

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Untersuchung des Betriebs einer Mikrowellen-Niedertemperatur-
Plasmacracking-Anlage zur Optimierung der maximalen
Wasserstoffausbeute

Bachelorarbeit

im Studiengang

B.Sc. Umwelttechnik

vorgelegt von

Nora von Hanxleden



Hamburg

15. Juli 2024

1. Prüfer:	Prof. Dr.-Ing.	Torsten Birth-Reichert	HAW Hamburg (CC4E)
2. Prüferin:	M.Sc.	Kirsten Esdohr	HAW Hamburg (CC4E)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	V
Abkürzungen.....	V
Formelzeichen.....	VI
Einheiten	VI
1. Einleitung	1
2. Problematik und Zielstellung	2
3. Stand der Technik und Forschung der Wasserstoffherstellung und Analysemethoden	3
3.1 Vorstellung des Forschungsprojekts.....	3
3.2 Wasserstoffherstellungsprozesse.....	4
3.3 Methanplasmalyse.....	7
3.3.1 Plasma.....	7
3.3.2 Stand der Technik der Methanplasmalyse	9
3.3.3 Plasmacrackinganlage bei MEDEA	10
3.3.4 Erdgas – Verwendung als Eduktgas beim Plasmacracking.....	12
3.3.5 Carbon Black – Herstellung, Anwendung und Umweltaspekte.....	12
3.3.6 Wasserstoff – Grundlagen und Anwendungsperspektiven.....	13
3.4 Gasanalysemethoden.....	15
3.4.2 Gaschromatographie	15
3.4.3 Optische Emissionsspektroskopie	16
4. Experimentelle Methodik und Versuchsplanung	17
4.1 Erwartete Unsicherheiten der Methodik	18
4.2 Thesen bezüglich der Einflüsse der Betriebsparameter auf die Wasserstoffausbeute.....	19
4.3 Erstellung des Versuchsplans	20
4.3.1 Erster Versuchsplan	20
4.3.2 Anpassung des Versuchsplans	22
4.4 Entwicklung der Probenentnahmestrategie des Produktgases	23
4.4.1 Ablauf der Probenentnahme	23
4.4.2 Stabilität der Probenbeutel.....	25
4.4.3 Reinigung der Probenbeutel	26
4.5 Methodisches Vorgehen bei der Messung mit dem Gaschromatographen.....	27

5.	Auswertung der Ergebnisse und Vergleich mit dem Stand der Technik.....	30
5.1	Ergebnisse und Auswertung der Gaschromatographie.....	30
5.1.1	Einfluss des Drucks	32
5.1.2	Einfluss der Leistung.....	34
5.1.3	Einfluss des Volumenstroms.....	35
5.1.4	Ermittlung operativer Grenzen und idealer Parameterkombination zur maximalen Wasserstoffausbeute	37
5.1.5	Reproduzierbarkeit	38
5.1.6	Stabilität des Prozesses.....	39
5.2	Auswertung der optischen Emissionsspektroskopie.....	39
5.3	Auswertung des Massenspektrometers	41
5.4	Wirkungsgrade der Plasmacrackinganlage bei MEDEA	42
5.4.1	Energetische Wasserstoffwirkungsgrade	42
5.4.2	Umwandlungsrate von Methan und Umwandlungseffizienz von Methan zu Wasserstoff und Carbon Black.....	45
5.4.3	Einfluss der Bildung von PAK auf den Wirkungsgrad	46
5.5	Kritische Betrachtung der Ergebnisse, Vergleich zum Stand der Technik und Optimierungsansätze für die Plasmacrackinganlage.....	48
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	51
6.1	Zusammenfassung.....	51
6.2	Ausblick.....	53
Literaturverzeichnis.....		55
Anhang.....		59
A)	Einfluss der Druck-, Leistungs- und Volumenstromerhöhung auf den Ethan-, Ethylen- und Acetylengehalt	59
B)	Ergebnisse der gaschromatographischen Auswertungen und Berechnungen.....	60
C)	Auszug aus dem Prüfbericht des eingespeisten Erdgases	64

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht einiger Wasserstoffherstellungsprozesse (eigene Darstellung, orientiert an Sterner et al. (2017), Reich et al. (2018), Synwoldt et al. (2023) und Frey (2023))	4
Abbildung 2: Wirkungsgrade verschiedener Wasserstoffherstellungsprozesse (eigene Darstellung, Werte aus Reich et al. (2018) und Klell et al. (2018)).....	5
Abbildung 3: Einteilung von Plasmen anhand der Temperatur (eigene Darstellung, in Anlehnung an Wolff (2004), S. 12).....	8
Abbildung 4: Ausschnitt einer technischen Zeichnung der Plasmacrackinganlage (erstellt von der iplas GmbH).....	11
Abbildung 5: Fließschema der Plasmacrackinganlage (erstellt von der iplas GmbH).....	11
Abbildung 6: Fließschema zum methodischen Vorgehen.....	17
Abbildung 7: HMI-Panel der Plasmacrackinganlage (eigene Aufnahme)	24
Abbildung 8: Vorbereitung der Probenbeutel für den Transport (eigene Aufnahme).....	24
Abbildung 9: Untersuchung der Stabilität der Probenbeutel, Wasserstoff- und Methangehalt von Messung 4 und Messung 7	25
Abbildung 10: Untersuchung der Stabilität der Probenbeutel, Verlauf weiterer Stoffe von Probe 4 ...	26
Abbildung 11: Aufbau der Beutelspülung (eigene Aufnahme)	26
Abbildung 12: Fließschema des GC bei der Plasmacracking Applikation [Joint Analytical Systems GmbH, 2024, S. 9].....	28
Abbildung 13: Messung des Produktgases am GC in Hamburg (eigene Aufnahme).....	29
Abbildung 14: Aufnahme der Probenentnahmestelle (eigene Aufnahme)	32
Abbildung 15: Erhöhung des Drucks, Methan und Wasserstoff.....	33
Abbildung 16: Umwandlungseffizienz und Massenstrom von Wasserstoff bei Erhöhung des Drucks	34
Abbildung 17: Erhöhung der Leistung: Methan und Wasserstoff	35
Abbildung 18: Umwandlungseffizienz und Massenstrom von Wasserstoff bei Erhöhung der Leistung	35
Abbildung 19: Erhöhung des Volumenstroms: Methan und Wasserstoff.....	37
Abbildung 20: Umwandlungseffizienz und Massenstrom von Wasserstoff bei Erhöhung des Volumenstroms.....	37
Abbildung 21: Untersuchung der Reproduzierbarkeit.....	38
Abbildung 22: Stabilität des Prozesses: Methan und Wasserstoff.....	39
Abbildung 23: Position des Sensors der optischen Emissionsspektroskopie (eigene Aufnahme)	40
Abbildung 24: Optisches Emissionsspektrum von Messung 6 mit einem Peak bei CN und H _α	40
Abbildung 25: Massenspektrum von Probe 22	41
Abbildung 26: Einfluss der Druckerhöhung: Ethan, Ethylen und Acetylen.....	59
Abbildung 27: Einfluss der Leistungserhöhung: Ethan, Ethylen und Acetylen	59
Abbildung 28: Einfluss der Volumenstromerhöhung: Ethan, Ethylen und Acetylen	59
Abbildung 29: Auszug aus dem Prüfbericht des Erdgases der Open Grid Europe GmbH.....	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Erster Versuchsplan	21
Tabelle 2: Zweiter Versuchsplan.....	22
Tabelle 3: Dritter Versuchsplan	23
Tabelle 4: Messergebnisse der Probenbeutelspülung in Mol%	27
Tabelle 5: Standardabweichungen, Variationskoeffizienten und Messunsicherheiten einer fünf Mal durchgeführten Messung	29
Tabelle 6: Normierung der Stoffmengenanteile zur Beseitigung des Einflusses der Luftverunreinigung	32
Tabelle 7: Untersuchung der Reproduzierbarkeit: Standardabweichung, Mittelwert und Varianzkoeffizient.....	39
Tabelle 8: Durch den GC ermittelten Stoffmengenanteile von Probe 22, sowie die molaren Massen..	41
Tabelle 9: Berechnung des Wasserstoffanteils in den PAK	47
Tabelle 10: Formeln zur Berechnung der quadratischen Fehlerfortpflanzung: x, y und z sind Eingangsgrößen, u_x , u_y , und u_z deren Unsicherheiten und a eine Konstante [Bornath et al., 2020, S. 9]	49
Tabelle 11: Übersicht der Berechnungs- und Messergebnisse	52
Tabelle 12: GC-Ergebnisse Erdgasproben direkt vom Bündel.....	60
Tabelle 13: Werte zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit	60
Tabelle 14: Ergebnisse der Stabilität der Probenbeutel	60
Tabelle 15: Legende zu den GC-Ergebnissen und Berechnungen.....	61
Tabelle 13: GC-Ergebnisse der relevanten Proben.....	62
Tabelle 14: Ergebnisse der Berechnungen der relevanten Proben.....	63

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AEL	Alkalische Elektrolyse
C	Kohlenstoff
CB	Carbon Black
CC4E	Competence Center für Erneuerbare Energien und Energieeffizienz
CH ₄	Methan
CN	Cyanid
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
FID	Flammen-Ionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie/Gaschromatograph
GNH	Gasnetz Hamburg GmbH
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HACA	Hydrogen Abstraction Acetylene Addition
HAW	Hochschule für Angewandte Wissenschaften
HID	Heliumionisationsdetektor
HTES	Hochtemperatur-Elektrolyse
HTP	High Temperature Plasma
LTP	Low Temperature Plasma
MEDEA	Methan-Dekarbonisierung mittels Mikrowellen Niedertemperatur Plasmacracking
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektroskopie
N ₂	Stickstoff
O und O ₂	Sauerstoff
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEMEL	Proton Exchange Membrane
Pt	Power to
PtC	Power to Chemicals
PtF	Power to Fuel
PtG	Power to Gas
PtL	Power to Liquid
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
SOEL	Solid Oxide Electrolysis
TDC	Thermal Conductivity Detector
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Formelzeichen

$\Delta_B H^0$	Molare Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R H^0$	Molare Standardreaktionsenthalpie
F	Faktor
H	Heizwert
k	Erweiterungsfaktor
\dot{m}	Massenstrom
M	Molare Masse
η	Wirkungsgrad
n	Stoffmenge
\dot{n}	Stoffmengenstrom
N	Anzahl der Messungen
P	Leistung
R^2	Bestimmtheitsmaß
s	Standardabweichung
u	Messunsicherheit
U	Erweiterte Messunsicherheit
\dot{V}	Volumenstrom
v	Variationskoeffizient
x	Stoffmengenanteil
x_i	Jeweiliger Messwert
\bar{x}	Mittelwert der Messung
\hat{y}	Erklärte Streuung
\bar{y}	Gesamtstreuung

Einheiten

GHz	Gigahertz
h	Stunde
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
m ³	Kubikmeter
mbar	Millibar
mol	Mol
Mol%	Molprozent
Pa	Pascal
TWh	Terrawattstunde
u	Atomare Masseneinheit
%	Prozent

1. Einleitung

Durch den steigenden Energiebedarf der Menschheit erhöht sich der Verbrauch von fossilen Energien, welcher starke, weitreichende Einflüsse auf Klima und Mensch hat [Frey, 2023, S. VI]. Die Verbrennung dieser fossilen Energieträger führt zur Entstehung von Luftschadstoffen, die negative lokale, regionale und globale Auswirkungen haben. Seit Beginn der Industrialisierung im späten 18. Jahrhundert wurde in einem vergleichsweise kurzen Zeitraum Kohlenstoff, der über Millionen von Jahren in fossilen Brennstoffen gebunden war, in Form von Kohlendioxid freigesetzt. Neben Methan, Distickstoffoxid, Schwefelhexafluorid und Fluorkohlenwasserstoffen zählt Kohlendioxid zu den anthropogenen Treibhausgasen und ist für über 60 % des anthropogenen Treibhauseffektes verantwortlich [Reich *et al.*, 2018, S. 2,10]. Diese Gase bleiben lange in der Atmosphäre und tragen in unterschiedlichem Maße negativ zu globalen klimatischen Veränderungen bei [Reich *et al.*, 2018, S. 10].

Die Umstellung auf eine kohlenstoffarme Wirtschaft ist dementsprechend eine der größten Herausforderungen unserer Ära. Dabei markieren lokale und dezentrale Energiesysteme sowie der verstärkte Ausbau erneuerbarer Energiequellen wesentliche Schritte auf dem Weg zu einer kohlenstoffarmen Zukunft. Im Unterschied zur Verbrennung fossiler Energieträger, die Kohlenstoffdioxid und Schwefeloxide freisetzen, entstehen bei der energetischen Nutzung von Wasserstoff lediglich unproblematische Wasserdampfemissionen [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 1].

Im Jahr 2023 stammte mit knapp 52 % erstmals über die Hälfte der Energie des deutschen Stromsektors aus erneuerbaren Energien [Umweltbundesamt, 2024]. Damit geht allerdings auch eine höhere Fluktuation einher, die durch Flexibilisierungsoptionen ausgeglichen werden soll [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 1]. Grüner Wasserstoff kann dabei als essenzielles Element eines nachhaltigen Energiesystems fungieren und gewinnt zunehmend an Bedeutung als Energiespeicher und -träger. Insbesondere für industrielle Prozesse und innovative Mobilitätslösungen leistet er einen unverzichtbaren Beitrag im Rahmen der Energiewende [Frey, 2023, S. VIII]. Aufgrund seiner Umweltverträglichkeit, seines hohen Brennwertes, seines geringen Gewichts, seiner ungiftigen Natur und seiner emissionsfreien Verbrennung ist er äußerst attraktiv. Folglich ist die Weiterentwicklung der Wasserstoffproduktionstechnologie von enormer Bedeutung [Wang und Zhu, 2022, S. 1].

2. Problematik und Zielstellung

Grüner Wasserstoff, der als nachhaltig produziert gilt, wird durch Elektrolyse hergestellt, indem Wasser durch Strom aus erneuerbaren Energien in Wasserstoff umgewandelt wird [Frey, 2023, S. 1]. Allerdings ist Bindungsenthalpie zwischen Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O) in Wasser (H_2O) im Vergleich zur Bindungsenthalpie zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff (C) in Methan (CH_4) deutlich höher. Daher wird bei der Wasserstoffherstellung durch Elektrolyse etwa das 7,6-fache an Energie benötigt [Schäfers, 2021, S. 3]. Die Umwandlung von Methan mittels Reformierung und Pyrolyse sind gängige Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus fossilen Brennstoffen. Insbesondere Methan, der Hauptbestandteil von Erdgas, bietet aufgrund seines hohen Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses und seiner weit verbreiteten Verfügbarkeit einzigartige Vorteile für die Wasserstoffproduktion [Wang und Zhu, 2022, S. 1]. Allerdings wird bei dem klassischen Wasserstoffherstellungsverfahren aus Methan, dem Steam Reforming, eine große Menge an CO_2 frei, und hohe Reaktionstemperaturen führen zu einem hohen Energieverbrauch [Schäfers, 2021, S. 3]. Zur Minimierung des Energieverbrauchs der Methanreformierung wird die plasmagestützte Methanreformierung als vielversprechende Alternative zur traditionellen thermischen Behandlung betrachtet. Die Plasmatechnologie ermöglicht eine Initiierung des Reformierungsprozesses bei Normaldruck und Normaltemperatur und schnelle Anlauf- und Abschaltvorgänge. Gleichzeitig aktivieren die energiereichen Elektronen des Plasmas das Methan effektiv [Wang und Zhu, 2022, S. 1].

Um in diesem Bereich einen Beitrag zur Forschung zu leisten, wurde von der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW), der Gasnetz Hamburg GmbH (GNH) und der Firma iplas GmbH das Forschungsprojekt MEDEA, kurz für „Methan-Dekarbonisierung mittels Mikrowellen-Niedertemperatur-Plasmacracking“, ins Leben gerufen. Ziel ist die Entwicklung eines neuartigen, CO_2 -neutralen Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff und Carbon Black (CB) aus Erdgas, welches hauptsächlich aus Methan besteht. Der innovative Prozess basiert auf der dissoziierenden Wirkung mikrowellenerzeugten Plasmas bei vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen von einigen hundert Grad Celsius. Es wurde eine Versuchsanlage im Labormaßstab beruhend auf dieser neuen Technologie realisiert, welche im Rahmen des Forschungsprojekts untersucht und weiterentwickelt werden soll. Mithilfe dieser Methanplasmalyse sollen die Nachteile der CO_2 -emissionsbelasteten Dampfreformierung und die Effizienzprobleme bekannter Methanpyrolyseprozesse überwunden werden [Schäfers, 2021, S. 5].

Zielstellung: Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie die Betriebsparameter der Plasmacrackinganlage optimal zur Maximierung der Wasserstoffausbeute unter Sicherstellung eines stabilen Prozesses eingestellt werden können. Als variierende Prozessparameter werden die Mikrowellenleistung, der Anlagendruck und der Eduktgasvolumenstrom betrachtet. Zur Untersuchung des Parameterraums wird ein Versuchsplan in Kapitel 4.2 entwickelt und durch einen Testbetrieb umgesetzt, der in Kapitel 4.4 beschrieben wird. Darüber hinaus wird eine Methodik zur Analyse von Gasproben aus dem Plasmacrackingprozess erarbeitet und in Kapitel 4.5 dargelegt. Hierfür erfolgt die Auswahl geeigneter Analysemethoden und der Vergleich verschiedener Messtechniken in Kapitel 3.4. Zu den in Betracht gezogenen Messverfahren zählen das in der Anlage verbaute optische Emissionsspektrometer (OES), ein Gaschromatograph (GC) der HAW sowie ein Massenspektrometer (MS) der Firma iplas. Aufbauend auf den Ergebnissen des GC werden in Kapitel 5.4.1 der energetische Wasserstoffwirkungsgrad und der Energiebedarf des erzeugten Wasserstoffs berechnet. Abschließend werden die Umwandlungsrate von Methan sowie die Umwandlungseffizienzen von Methan zu Wasserstoff und CB in Kapitel 5.4.2 bestimmt und in Kapitel 5.5 in den Stand der Technik eingeordnet.

3. Stand der Technik und Forschung der Wasserstoffherstellung und Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten technischen Grundlagen erläutert. Zunächst werden das Forschungsprojekt und die beteiligten Akteure vorgestellt. Anschließend folgt ein Überblick über verschiedene Wasserstoffherstellungsprozesse und Plasmen, einschließlich eines Vergleichs zum aktuellen Stand der Technik. Des Weiteren werden Grundlagen zu den Stoffen Erdgas, Wasserstoff und Carbon Black dargelegt. Letztlich werden verschiedene Methoden der Gasanalyse präsentiert, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen.

3.1 Vorstellung des Forschungsprojekts

Bei dem Forschungsprojekt handelt es sich um ein Teilprojekt im Rahmen des X-Energy-Projekts an der HAW Hamburg. Ziel des Projekts ist es, die Power to Gas- und Sektorkopplungskompetenzen der HAW Hamburg auszubauen. Der Schwerpunkt des Vorhabens liegt auf dem Aufbau, der Inbetriebnahme und der verfahrenstechnischen Bewertung einer innovativen Anlage zur energieeffizienten und CO₂-neutralen Wasserstoffherstellung aus Methan mittels Niedertemperatur-Plasmacracking durch Mikrowellenplasma. Das Verfahren könnte als neuartige Brückentechnologie zur Wasserstoffgewinnung aus Methan kurzfristig große Mengen CO₂-neutralen Wasserstoff kostengünstig bereitstellen. Zurzeit befindet sich die Anlage bei der iplas GmbH bei Köln, sie soll allerdings am Standort der Gasnetz Hamburg GmbH errichtet und dort getestet werden, um eine praxisnahe Erprobung zu ermöglichen und Unterstützung durch ein spezialisiertes Unternehmen der Gasbranche zu erhalten. Am Ende des Projekts soll die Anlage in das entstehende Demonstrationszentrum für Sektorkopplung in Hamburg Bergedorf integriert werden, um das Technologiezentrum des Energie-Campus der HAW Hamburg zu erweitern. Dort entsteht ein Anlageverbund aus Elektrolyseur, biologischer Methanisierung und Direct Air Carbon Capture (aus dem X-Energy-Projekt ClosedCarbonLoop) sowie zukünftigen weiteren Technologien.

Insgesamt lassen sich vier obergeordnete Projektziele ableiten. Zunächst umfasst dies die Errichtung und Inbetriebnahme der Niedertemperatur-Plasmacrackinganlage mit gefolgter Bewertung des Testbetriebs in Bezug auf Prozessstabilität, Energieeffizienz und Produktqualität. Außerdem soll die Eignung für den dynamischen Betrieb nachgewiesen werden und eine Durchführung einer CO₂ Bilanzierung unterschiedlicher Szenarien erfolgen. Zuletzt soll eine (volks-)wirtschaftliche Potentialanalyse mit Blick auf Unternehmen in der Region, die auf Wasserstoff angewiesen sind, durchgeführt werden [Schäfers, 2021, S. 3].

Zu dem Projektpartnern gehört das *Competence Center für Erneuerbare Energien und Energieeffizienz (CC4E)* der HAW Hamburg. Das CC4E ist eine wissenschaftliche Einrichtung der HAW Hamburg, die sich interdisziplinär den aktuellen und kommenden Herausforderungen der Energiewende widmet. Es werden praxisorientierte Lösungen für eine Vielzahl von technologischen, gesellschaftlichen, politischen und wirtschaftlichen Fragestellungen entwickelt – von der Konzeption bis zur praktischen Umsetzung. Dadurch trägt das CC4E zum effektiven Klima- und Umweltschutz bei [CC4E, 2024].

Weiterhin beteiligt ist die *Gasnetz Hamburg GmbH (GNH)*, ein Unternehmen der Stadt Hamburg, welches ein Erdgasnetz mit ca. 7.900 Kilometer Länge und rund 162.000 Hausanschlüssen betreibt. Die Rolle der GNH in dem MEDEA Projekt umfasst die Ermöglichung eines sicheren und zuverlässigen Betriebs der Anlage auf dem Betriebsgelände in Tiefstack in Hamburg. Dies schließt neben dem Standort die Bereitstellung und den Betrieb der Infrastruktur ein. Dazu zählen der Strom- und Kühlwasseranschluss sowie der Erdgasanschluss. Des Weiteren ist die GNH für die Abführung und

energetisch geeignete Nutzung des Wasserstoffs und der Lagerung und Abtransport des Carbon Blacks zuständig [Schäfers, 2021, S. 14].

Zuletzt ist die *iplas Innovative Plasma Systems GmbH* ein Projektpartner. Das Unternehmen wurde im Jahr 1997 gegründet und hat sich auf die Konstruktion und Fertigung von Plasmaquellen und -systemanlagen spezialisiert. Hier liegt der Fokus vor allem auf Plasmaprozessen im mittleren bzw. Atmosphären-Druckbereich. Bezüglich der Plasmachemie hat die Firma *iplas* besondere Kenntnisse bei der Synthesegaserzeugung aus Methan und Kohlendioxid, Methan und Wasser und bei der Umsetzung von Erdgas zu Acetylen. Bei dem MEDEA Projekt konstruiert und fertigt die *iplas GmbH* die Plasmacrackinganlage [Schäfers, 2021, S. 13].

3.2 Wasserstoffherstellungsprozesse

Im Jahr 2019 wurde in Deutschland ein Energieäquivalent von 57 TWh an Wasserstoff produziert. Die wichtigsten Ausgangsstoffe hierfür sind Erdgas (45 %) und Erdöl (33 %), gefolgt von Kohle (15 %). Die strombasierte Herstellung trägt lediglich 7 % bei [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 8]. Da sich diese Arbeit auf die Wasserstoffherstellung mittels einer Niedertemperatur-Plasmacracking-Anlage konzentriert, werden die gängigsten Verfahren zur Wasserstoffherzeugung und deren jeweilige Energiebedarfe lediglich kurz dargestellt. Eine Übersicht einiger Verfahren ist in Abbildung 1 gegeben. Grundsätzlich lassen sich die Verfahren in elektrochemische, thermochemische und biochemische Prozesse unterteilen. Letztere Verfahren wie die Biophotolyse, bei der Algen oder Bakterien mithilfe von Sonnenlicht Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff spalten, oder die Dunkle Fermentation, bei der Bakterien aus organischen Substraten wie Biomasse unter anaeroben Bedingungen Wasserstoff erzeugen, befinden sich zwar vielversprechend in der Entwicklung, sind jedoch für eine großtechnische Anwendung noch nicht ausgereift und hauptsächlich auf Labor- oder Pilotanlagen beschränkt [Reich *et al.*, 2018, S. 255].

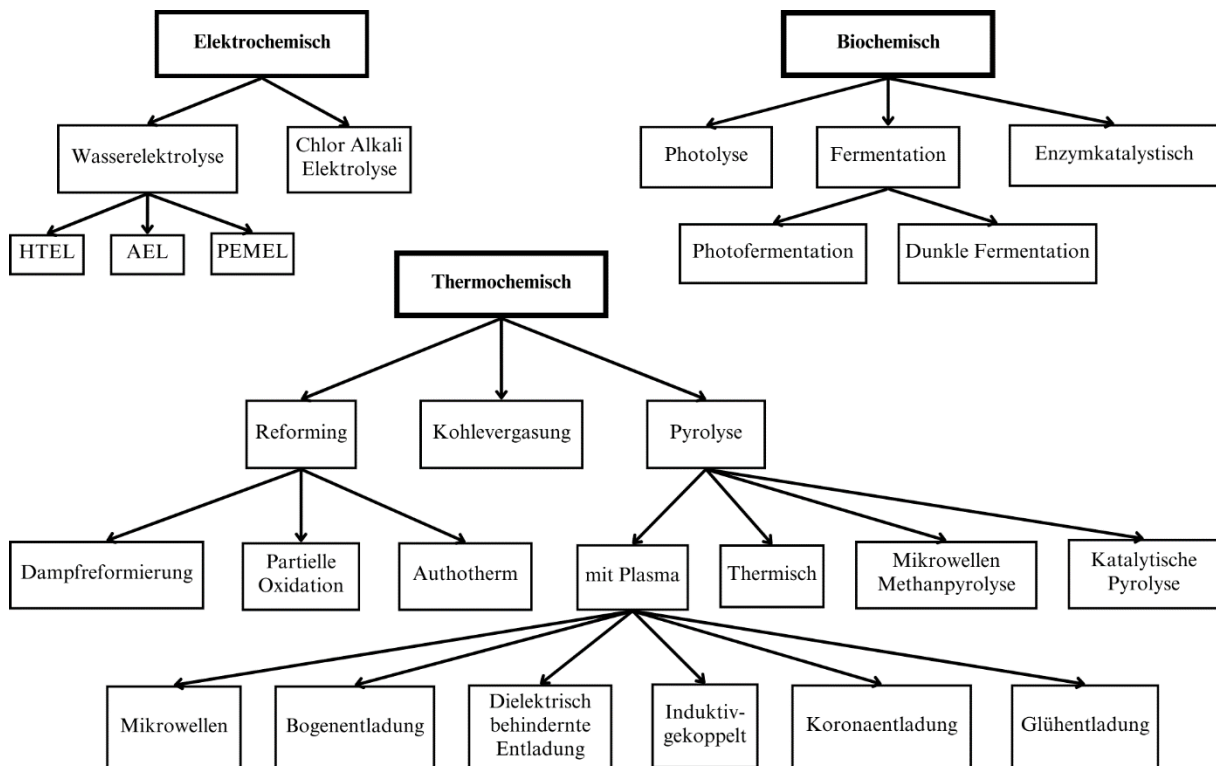


Abbildung 1: Übersicht einiger Wasserstoffherstellungsprozesse (eigene Darstellung, orientiert an Sterner *et al.* (2017), Reich *et al.* (2018), Synwoldt *et al.* (2023) und Frey (2023))

Um die verbrauchte oder freigesetzte Energie pro Formelumsatz zu beschreiben, wird im Folgenden jeweils die Standardreaktionsenthalpie der Herstellungsverfahren angegeben. Sie entspricht dabei der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Produkte und der Edukte (siehe Formel 3.1). Ist die Standardreaktionsenthalpie größer null, handelt es sich um eine *endotherme Reaktion*, das heißt, dass Energie während des Prozesses absorbiert wird. Ist sie kleiner null wird von einer *exothermen Reaktion* gesprochen, es wird also Energie während des Prozesses frei [Reich *et al.*, 2018, S. 199].

$$\Delta_R H^0 = \sum \Delta_B H^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_B H^0(\text{Edukte}) \quad [3.1]$$

In Abbildung 2 sind die Wirkungsgrade der unterschiedlichen Wasserstoffherstellungsprozesse dargestellt.

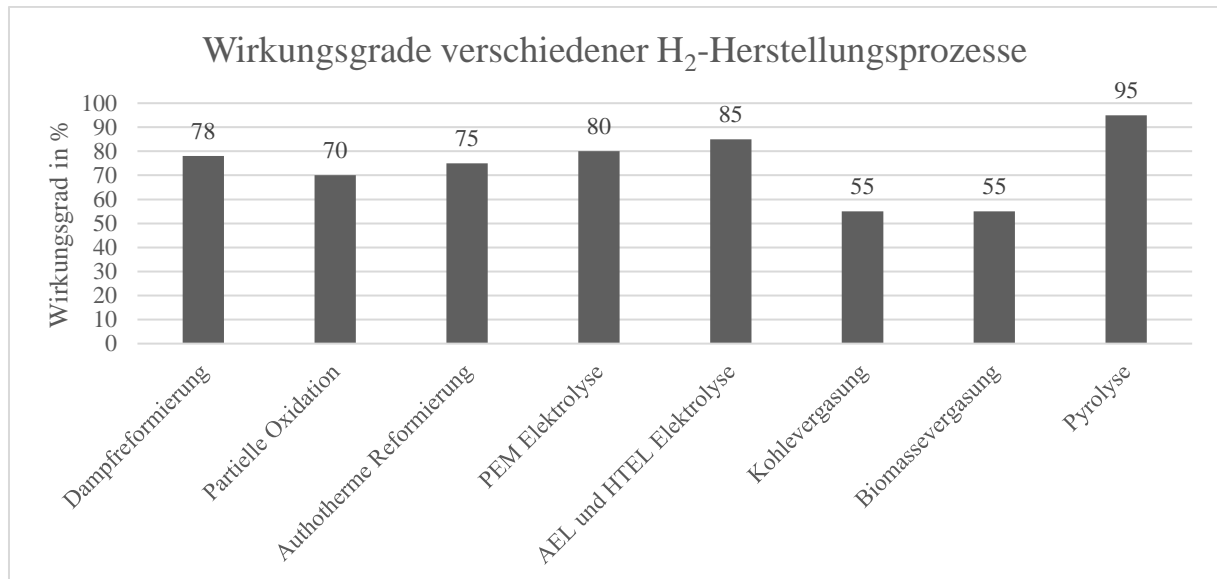
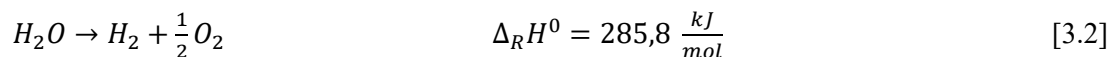


Abbildung 2: Wirkungsgrade verschiedener Wasserstoffherstellungsprozesse (eigene Darstellung, Werte aus Reich *et al.* (2018) und Klell *et al.* (2018))

Bei der **Elektrolyse** wird Wasser mithilfe elektrischen Stroms, der eine Redoxreaktion auslöst, in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Dies geschieht durch Anlegen einer Gleichspannung an zwei Elektroden, die sich in einem wässrigen Elektrolyten befinden [Frey, 2023, S. 2]. Dieser Prozess trägt lediglich 2 % zur weltweiten Wasserstoffproduktion bei [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 33]. Die häufigsten Verfahren zur Wasserelektrolyse sind die alkalische Elektrolyse (AEL), die Membran-Elektrolyse, auch als Proton Exchange Membrane Elektrolyse (PEMEL) bekannt, und die Hochtemperatur-Elektrolyse (HTES), die auch als Solid Oxide Electrolysis (SOEL) bezeichnet wird [Sternner *et al.*, 2017, S. 337]. Die Reaktionsgleichung und die Standardreaktionsenthalpie ergeben sich zu [Reich *et al.*, 2018, S. 253]:

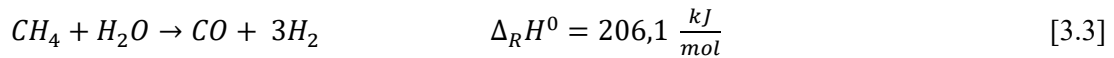


Bei der Elektrolyse werden hohe Reinheitsgrade des Wasserstoffs und Wirkungsgrade von 80% bei PEM und bis zu 85% bei AEL und HTEL erreicht [Klell *et al.*, 2018, S. 72].

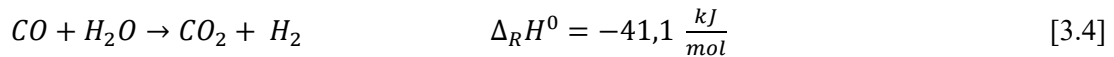
Reformierung beschreibt die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen mit Wasserdampf in Wasserstoff, wobei als Nebenprodukte Wasserdampf, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid entstehen [Reich *et al.*, 2018, S. 248].

Die **Dampfreformierung** von Erdgas ist mit 60% das am weitesten verbreitete Verfahren zur Wasserstoffherstellung, wobei auch andere Kohlenwasserstoffe wie Methanol, Naphta oder Flüssiggase wie Propan oder Butan als Rohstoff genutzt werden können [Reich *et al.*, 2018, S. 248; Synwoldt *et al.*,

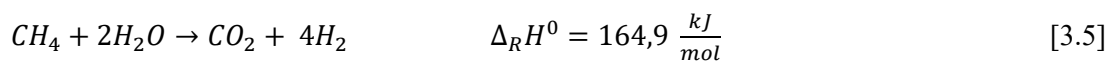
2023, S. 28]. Im ersten Schritt der Dampfreformierung wird aus Erdgas und Wasserdampf unter hohem Druck Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff erzeugt. Die Reaktionsgleichung und Standardenthalpie kann man erfassen zu [Reich *et al.*, 2018, S. 248]:



Im nächsten Schritt, der sogenannten **Shift Reaktion**, wird bei erneuter Zugabe von Wasserdampf das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 28]. Reaktionsgleichung und Standardreaktionsenthalpie werden beschrieben mit [Reich *et al.*, 2018, S. 249]:

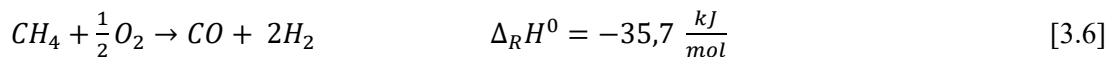


Damit ergibt sich folgende Gesamtreaktion und Standardreaktionsenthalpie [Reich *et al.*, 2018, S. 249]:



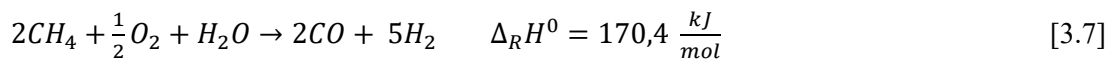
Der Gesamtwirkungsgrad einer Dampfreformierungsanlage wird mit 75-80% angegeben und bei dem Prozess werden 10 Tonnen CO₂-Äquivalent pro Tonne Wasserstoff freigesetzt [Klell *et al.*, 2018, S. 93; Fulcheri *et al.*, 2023, S. 2].

Die **partielle Oxidation** beschreibt eine weitere weit verbreitete Methode zur Wasserstoffherstellung und ähnelt der Dampfreformierung. Allerdings wird hier Sauerstoff anstatt Wasserdampf genutzt, um das Methan umzusetzen. Da Kohlenstoff eine höhere Bindungsstärke zu Sauerstoff aufweist, entstehen Kohlenmonoxid und freier Wasserstoff. Anschließend wird eine Shift-Reaktion nachgeschaltet. Die Reaktionsgleichung und Standardenthalpie sind folgendermaßen [Reich *et al.*, 2018, S. 249]:



Es werden Wirkungsgrade von etwa 70% erzielt [Klell *et al.*, 2018, S. 94].

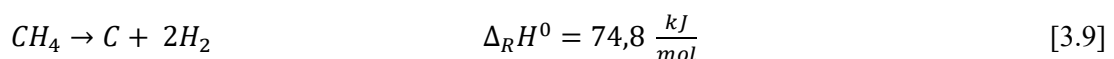
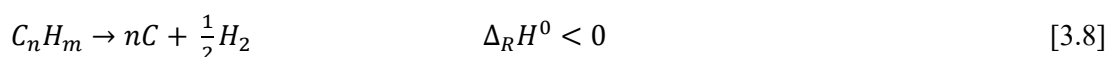
Die **autotherme Reaktion** stellt eine Kombination der Dampfreformierung und partiellen Oxidation dar [Reich *et al.*, 2018, S. 250]. Hierbei werden jeweils die Vorteile der beiden Verfahren genutzt, nämlich die höhere Wasserstoffausbeute der Dampfreformierung sowie die Freisetzung von Wärmeenergie durch die partielle Oxidation [Klell *et al.*, 2018, S. 95]. Damit ergeben sich die Reaktionsgleichung und Standardenthalpie zu [Reich *et al.*, 2018, S. 250]:



Der Wirkungsgrad ist dabei höher als bei der partiellen Oxidation, allerdings geringer als bei der Dampfreformierung [Reich *et al.*, 2018, S. 250].

Bei der **Pyrolyse** werden bei hohen Temperaturen Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen ohne Sauerstoff in ein Gemisch aus Methan, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und weiteren Nebenprodukten gespalten. Anschließend kann mit einer Dampfreformierung das entstandene Methan und andere Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff umgewandelt werden [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 31].

Die allgemeine Reaktionsgleichung und Standardreaktionsenthalpie lauten [Reich *et al.*, 2018, S. 250; Synwoldt *et al.*, 2023, S. 31]:



Innerhalb der Pyrolyse gibt es zwei verschiedene Verfahren, die thermische Pyrolyse und die Plasmapyrolyse. Sie unterscheiden sich lediglich in der Zugabe der Reaktionsenergie [Dögnitz, 2022, S. 20]. Bei der thermischen Pyrolyse wird die Energie entweder durch elektrisches Beheizen oder durch eine anteilige Verbrennung des Eduktgases zur Verfügung gestellt [Dögnitz, 2022, S. 18]. Bei der Plasmalyse hingegen wird die Energie über ein erzeugtes Plasma eingetragen [Dögnitz, 2022, S. 20]. Die in dieser Arbeit untersuchte Plasmalyseanlage nutzt Erdgas, dessen Hauptbestandteil Methan ist, als Ausgangsstoff für die Wasserstoffgewinnung. In der entsprechenden Fachliteratur hat sich daher die Bezeichnung Methanplasmalyse für diesen spezifischen Prozess der Wasserstoffherzeugung etabliert. Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden detailliert auf die grundlegenden Mechanismen und Rahmenbedingungen der Methanplasmalyse eingegangen.

3.3 Methanplasmalyse

Bei der Methanplasmalyse wird Methan durch eine Plasmaflamme entweder bei extrem hohen Temperaturen von bis zu 2000 °C oder durch nicht-thermisches Plasma bei Raumtemperatur in seine Bestandteile Wasserstoff und festen Kohlenstoff gespalten. Plasmalyse kann auch unter Verwendung von Metallkatalysatoren durchgeführt werden [Dögnitz, 2022, S. 20]. Das in dieser Arbeit angewendete Verfahren wird als Plasmacracking bezeichnet und umfasst die Spaltung von Methan mithilfe eines Niedertemperatur-Mikrowellenplasmas. Es folgt zunächst ein Überblick zu Plasmen und dem Stand der Technik der Methanplasmalyse. Daraufhin wird auf das Plasmacracking detailliert eingegangen und eine Einführung in das Thema Erdgas, Carbon Black und Wasserstoff gegeben.

3.3.1 Plasma

Plasma beschreibt einen vierten Aggregatzustand, der aus einer Vielzahl von Teilchen wie Ionen, freien Elektronen, Radikalen, neutralen Atomen und Molekülen besteht. Das Verhältnis dieser Teilchen variiert je nach zugeführter Energie. Im Universum existieren 99,9 % der vorkommenden Masse als Plasma. Obwohl das Gemisch insgesamt elektrisch neutral ist, bestimmen die zahlreichen freien elektrischen Ladungen die Systemeigenschaften durch elektromagnetische Wechselwirkungen [Oberreuther, 2004, S. 15]. Ein wichtiger Faktor für das Verhalten eines Plasmas ist der Ionisierungsgrad, welcher angibt, wie stark ein Plasma ionisiert ist. Der Ionisierungsgrad kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei ein höherer Wert für einen höheren Anteil an ionisierten als nicht-ionisierten Teilchen steht [Wolff, 2004, S. 6].

Einteilung von Plasmen

In der Regel können Plasmen, wie in Abbildung 3 zu sehen, über die Temperatur in verschiedene Typen eingeteilt werden. Es gibt zunächst Niedrigtemperaturplasmen (LTP) und Hochtemperaturplasmen (HTP), wobei ab einer Gesamtgastemperatur von 10.000.000 Kelvin von einem Hochtemperaturplasma gesprochen wird. Eine weitere Einteilung erfolgt anschließend in Gleichgewichtsplasmen und Nichtgleichgewichtsplasmen [Wolff, 2004, S. 12]. Dies bezieht sich auf das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Elektronen- und Iontemperaturen [Oberreuther, 2004, S. 19]. Hochtemperaturplasmen sind in dieser Arbeit nicht relevant und werden daher nicht weiter behandelt. Es folgt eine nähere Erläuterung der Niedertemperaturplasmen.

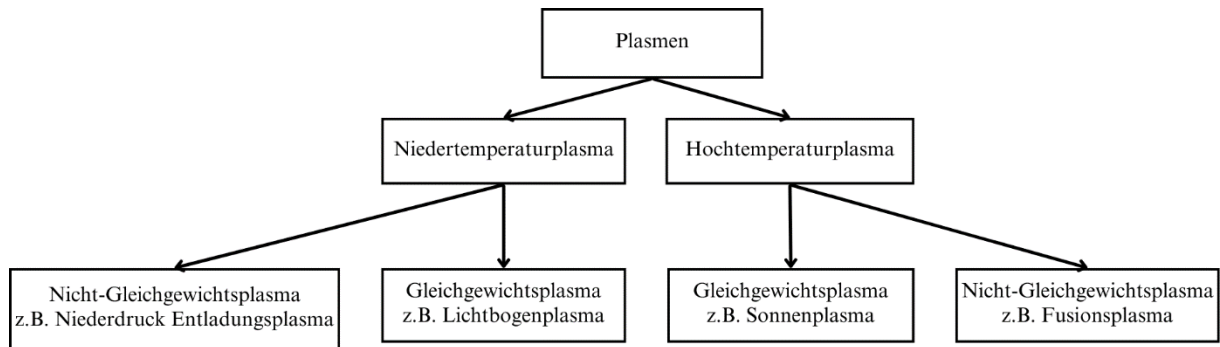


Abbildung 3: Einteilung von Plasmen anhand der Temperatur (eigene Darstellung, in Anlehnung an Wolff (2004), S. 12)

Bei **Gleichgewichtsplasmen** stellt sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem Elektronen-, Ionen- und Neutralgas ein. Das bedeutet, dass die Temperatur in allen Phasen gleich hoch ist und dabei unter 20.000 Kelvin liegt. Sie werden daher auch thermische Niedertemperaturplasmen genannt [Wolff, 2004, S. 12]. Dieses Plasma hat einen hohen Ionisierungsgrad und es sind mehrfach ionisierte Moleküle und Atome zu finden. Allerdings gelten diese Plasmen auch als wenig energieeffizient, da die hohen Temperaturen viel Energie benötigen. Sie kommen beim Schneiden metallischer Formen (Plasmabrennen), dem Verbinden zweier metallischer Stoffe (Plasmaschweißen) und bei der Synthesechemie zum Einsatz [Wolff, 2004, S. 13, 14].

Nichtgleichgewichtsplasmen lassen sich durch ein thermisches Ungleichgewicht zwischen den Phasen charakterisieren und werden daher auch nicht-thermische Plasmen genannt. Die Ionen- und Neutronentemperatur liegt bei ca. 300 Kelvin, wobei die Elektronentemperatur bis zu 100.000 Kelvin erreichen kann. Das lässt sich dadurch begründen, dass sich die Energieaufnahme bei Nichtgleichgewichtsplasmen stark auf die Elektronen beschränkt [Oberreuther, 2004, S. 19]. Die Vorteile des Nichtgleichgewichtsplasmas gegenüber des Gleichgewichtsplasmas umfassen den geringen Energiebedarf, sowie die Fähigkeit, bei geringen Temperaturen chemische und physikalische Reaktionen in Gasen hervorzurufen [Oberreuther, 2004, S. 21].

Die **Entstehung von Plasmen** kann auf natürlichem Weg durch Blitze oder interstellare Phänomene geschehen, oder auch künstlich in Laboren und im technischen Einsatz [Oberreuther, 2004, S. 16]. Zur künstlichen Erzeugung des Plasmas muss dem System zunächst Energie hinzugeführt werden [Oberreuther, 2004, S. 21]. Dadurch kommt es zu Stößen zwischen Teilchen, die eine Anregung bewirken [Wolff, 2004, S. 7]. Die Wahrscheinlichkeit, dass es zu Stößen kommt, hängt hauptsächlich vom Druck und der Größe der Teilchen ab. Je größer ein Teilchen ist, desto höher ist die Stoßwahrscheinlichkeit [Oberreuther, 2004, S. 15]. Es gibt erhebliche Unterschiede bei der Art der Stöße, wobei in elastische und inelastische Stöße eingeteilt wird [Oberreuther, 2004, S. 22; Wolff, 2004, S. 8]. Bei *elastischen* Stößen wird lediglich kinetische Energie übertragen. Diese Stöße können zwischen Elektronen und Molekülen, sowie geladenen Teilchen auftreten [Oberreuther, 2004, S. 22]. Bei einem *inelastischen* Stoß wird die Energie der Teilchen übertragen und es kommt, abhängig von der Energie des Teilchens, zur Anregung oder Dissoziation der Teilchen [Oberreuther, 2004, S. 22, 23]. Ein inelastischer Stoß zwischen einem Elektron und einem Molekül kann zu einer Ionisierung führen, da das getroffene Molekül ein Elektron abgeben kann. Auf diese Weise kann ein stabiles Plasma erzeugt werden, da die freigesetzten Elektronen wichtig für weitere Reaktionen im Plasma sind [Wolff, 2004, S. 8].

Die unterschiedlichen Arten Plasmen zu erzeugen basieren alle direkt oder indirekt auf der Nutzung elektrischer Energie [Wolff, 2004, S. 19].

Zu den bedeutendsten Methoden der elektrischen Erzeugung gehören die Bogenentladung, Glimmentladung, Koronaentladung und dielektrische Barrierentladung. Diese Verfahren erzeugen Niedertemperatur-Nicht-Gleichgewichtsplasmen. Laut Wolff (2004) eignet sich die Glimmentladung aufgrund des hohen Plasmavolumens hauptsächlich für Niederdruckanwendungen. Die dielektrische Barrierentladung und Koronaentladung sind besser für Anwendungen bei höheren Drücken und größeren Volumina geeignet. Allerdings stößt die Koronaentladung beim Upscaling auf technische Grenzen [Wolff, 2004, S. 19, 20].

Neben der elektrischen Erzeugung gibt es Methoden zur Plasmaerzeugung durch Mikro- oder Radiowellen. Bei der Mikrowellen-Plasmaerzeugung erfolgt der Energieübertrag fast ausschließlich auf die Elektronen im Plasma, wodurch Energieverluste minimiert werden. Aufgrund ihrer Massenträgheit können die Ionen bei Hochfrequenzentladungen der schnellen Oszillation des elektrischen Feldes nicht folgen, während die leichteren Elektronen in der Lage sind, die Energie aufzunehmen. Dabei gilt, dass je kürzer die Wellenlänge ist, desto stärker können gebundene Elektronen angeregt werden [Oberreuther, 2004, S. 29]. Zur Erzeugung von Mikrowellen wird ein Mikrowellengenerator, auch Magnetron genannt, ein Reaktor, ein Zirkulator und ggf. ein Wellenrührer benötigt [Wolff, 2004, S. 21].

3.3.2 Stand der Technik der Methanplasmalyse

Ein bekanntes Beispiel für ein plasmagestütztes Pyrolyseverfahren ist das Kværner-Verfahren, das in den 1980er Jahren von der Firma Kværner entwickelt wurde. Bei diesem Verfahren werden Kohlenwasserstoffe in einem Plasmabrenner bei 1600°C in festen Kohlenstoff und Wasserstoff getrennt [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 31]. Hier kommt ein Lichtbogenplasma zum Einsatz [Reich *et al.*, 2018, S. 250]. Bei einer Pilotanlage in Kanada wurden Wirkungsgrade von nahezu 100% erreicht, unter der Voraussetzung, dass die Abwärme zusätzlich vollständig genutzt wird [Frey, 2023, S. 46]. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch der hohe Energiebedarf, der etwa 1,8-mal so hoch ist wie der theoretische Bedarf [Reich *et al.*, 2018, S. 250; Schäfers, 2021, S. 9].

Eine weitere bedeutende Anlage zur Methanplasmalyse wird von der Firma Monolith Materials in Kalifornien betrieben. Diese Anlage ist die erste und bisher einzige kommerzielle Methanplasmalyseanlage weltweit. Sie benötigt lediglich 25 kWh pro Kilogramm erzeugtem Wasserstoff, was etwa 42 % der Energie entspricht, die bei der Elektrolyse benötigt wird [Fulcheri *et al.*, 2023, S. 7]. Mit verbesserter Wärmerückgewinnung und Energieoptimierung soll diese Menge noch auf 18-20 kWh reduziert werden [Fulcheri *et al.*, 2023, S. 2]. Bei dem eingesetzten Plasma handelt es sich um eine Gleichgewichtsbogenentladung mit einer Temperatur von etwa 2.000 Grad Celsius. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Qualität des produzierten Carbon Blacks [Fulcheri *et al.*, 2023, S. 7].

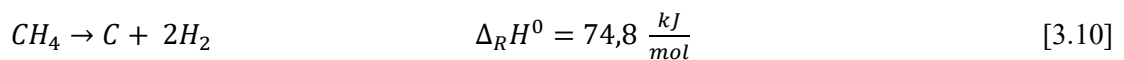
In Deutschland hat die Firma Graforce ein thermisches, modulares Plasmalyseverfahren entwickelt. Die 3 MW Methanplasmalyse-Referenzanlage bietet eine Kapazität von 290 kg Wasserstoff pro Stunde bei einem Energieverbrauch von 3.000 kW [Graforce GmbH, 2024]. Die britische Firma Hiroc hat ebenfalls eine thermische Plasmalyseanlage entwickelt und betont, dass sie bei höheren Drücken als andere Anbieter arbeitet. Ihre Pilotanlage soll 400 kg Wasserstoff pro Tag bei einem Jahresverbrauch von 5 GWh produzieren [Dögnitz, 2022, S. 20].

Neben diesen bereits weiter entwickelten Verfahren gibt es vielversprechende Anlagen, die bis jetzt nur im Labor getestet wurden. In einem Gleitlichtbogenverfahren von Zhu *et al.* (2019) wurde bei der Dampfreformierung von Methan zur Wasserstoffproduktion eine Umwandlungsrate von 90 % für Methan erreicht [Zhu *et al.*, 2019]. Xu *et al.* (2021) untersuchten die Wasserstoffproduktion aus Dampf und Methan unter Verwendung einer dielektrischen Barriereentladung, wobei eine

Methanumwandlungsrate von 47,45 % und eine Wasserstoffausbeute von 21,33 % erreicht wurden [Xu *et al.*, 2021]. Gao *et al.* (2018) erforschten die Spaltung von CH₄ zur H₂-Produktion mittels Mikrosekunden- und Nanosekundenentladungsplasmen, wobei die höchste Umwandlungsrate für CH₄ 91,2 % und die H₂-Ausbeute 38,4 % betragen [Gao *et al.*, 2018]. Fulcheri *et al.* (2023) haben eine Anlage im Labormaßstab entwickelt, bei der eine Umwandlung von Methan von über 99 % erzielt wurde. Dabei wurde pro Kilogramm erzeugtem Wasserstoff 100 und 86 kWh benötigt, wobei die meiste Energie in Wasserkühlkreisläufen verloren ging. Hier wurde entsprechend der Anlage der Firma Monolith Materials ein thermisches Gleichgewichtsplasma genutzt [Fulcheri *et al.*, 2023, S. 7]. Budhreja *et al.* (2023) verglichen verschiedene Mikrowellenplasmen und stellten vor, dass Czyłkowski *et al.* eine Wasserstoffausbeute von 28 % und Wang *et al.* von 74 % erzielten [Budhreja *et al.*, 2023, S. 2476].

3.3.3 Plasmacrackinganlage bei MEDEA

Im Rahmen des MEDEA-Projekts wird eine Plasmacrackinganlage der iplas GmbH eingesetzt. Diese Anlage nutzt ein Niedertemperatur-Nicht-Gleichgewichtsplasma, das von einer Industriemikrowelle mit 2,45 GHz (*continuous wave*) induziert wird. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben, wird die Leistung bei dem Mikrowellenverfahren ausschließlich durch die Elektronen übertragen, was zu geringeren thermischen Verlusten und einer niedrigen Prozesstemperatur von wenigen hundert Grad Celsius führt. Aufgrund der niedrigen Temperatur können die Effizienzprobleme herkömmlicher Methanpyrolyseverfahren umgangen werden [Schäfers, 2021, S. 10]. Die Anlage zeichnet sich zudem durch ihr großvolumiges, homogenes Plasma und die Multiantenneneinkopplung aus [Schäfers, 2021, S. 13]. Die Reaktionsgleichung und die Standardreaktionsenthalpie entsprechen der Methanpyrolyse und lauten wie folgt [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 31]:



Im Folgenden wird kurz die Funktionsweise der Anlage erläutert. Abbildung 4 zeigt die technische Zeichnung der Versuchsanlage, deren schematischer Aufbau in Abbildung 5 dargestellt ist. Die Anlagensteuerung und -überwachung erfolgt über ein Human-Machine-Interface (HMI) Panel. Als Eduktgas kommt Erdgas zum Einsatz, welches durch einen Masseflussregler (MFC) in den Plasmaraum geleitet wird. Dort erfolgt durch Einwirkung von Mikrowellenleistung, induziert von einem Magnetron, die Überführung in den Plasmazustand. Der Prozess der Plasmaerzeugung wurde bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Aufspaltung der Erdgasmoleküle geschieht durch eine Energieübertragung von Elektronen. Die Elektronen werden durch das elektrische Feld beschleunigt, welches durch den Mikrowellengenerator erzeugt wird. Je nachdem wie hoch die Energie des Elektrons ist kommt es, wie bei der Entstehung von Plasmen beschrieben, entweder zu einem elastischen oder inelastischen Stoß. Ist die Energie des Elektrons gering, gibt das Elektron seine Energie nicht an das getroffene Molekül ab, da seine Atome eine größere Masse und Bindungsenergie aufweisen. Stattdessen kommt es zunächst zu elastischen Streuprozessen, bei denen die kinetische Energie vor und nach dem Stoß unverändert bleibt. Wenn ein Elektron hingegen eine hohe Energie besitzt, kommt es zu einem inelastischen Stoß. Hier überträgt das Elektron seine Energie in die Molekülbindungen des Teilchens. Die Akkumulation dieser Energie in den Bindungen führt schließlich zur Aufspaltung der Moleküle in ihre Bestandteile. Im Anschluss finden Sekundärprozesse wie beispielsweise die Rekombination atomaren Wasserstoffs statt, wobei die freigesetzte Bindungsenergie als Abwärme abgeführt wird. Dadurch kommt es zu den Prozesstemperaturen von wenigen hundert Grad Celsius [Dr. R. Spitzl, persönliche Kommunikation, 12.06.2024]. Für das Wärmemanagement ist ein geschlossener Kühlwasserkreislauf in die Anlage integriert. Dieser dient der aktiven Kühlung der Plasmakammer und ermöglicht gleichzeitig die Rückgewinnung der bei der Plasmaerzeugung anfallenden Abwärme. Die so gewonnene Wärmeenergie

wird zur Vorwärmung des Eduktgases auf eine Temperatur nahe der Umgebungstemperatur genutzt. Nach dem Plasmacrackingprozess passiert das Produktgasgemisch einen Kerzenfilter zur Abscheidung des entstandenen Feststoffs Carbon Black von der Gasphase. Zur Aufrechterhaltung des für die Plasmaanregung notwendigen Unterdrucks ist eine Vakuumpumpe nachgeschaltet. Unmittelbar vor dem Gasauslass befindet sich eine Probenahmestelle zur Entnahme von Gasproben.

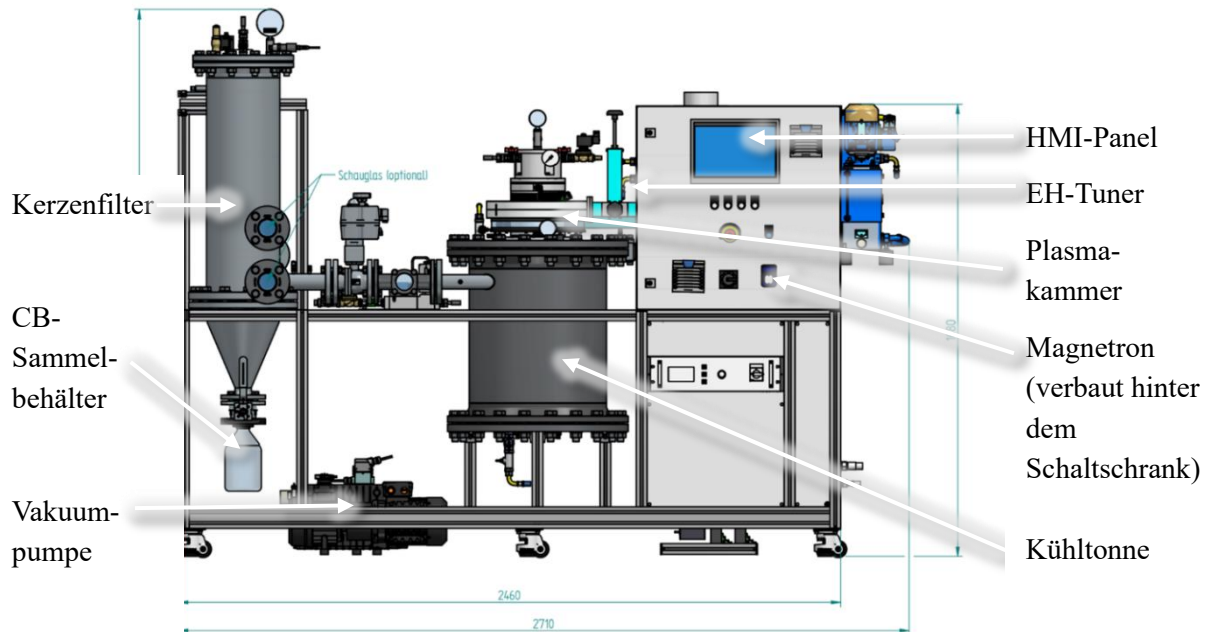


Abbildung 4: Ausschnitt einer technischen Zeichnung der Plasmacrackinganlage (erstellt von der iplas GmbH)

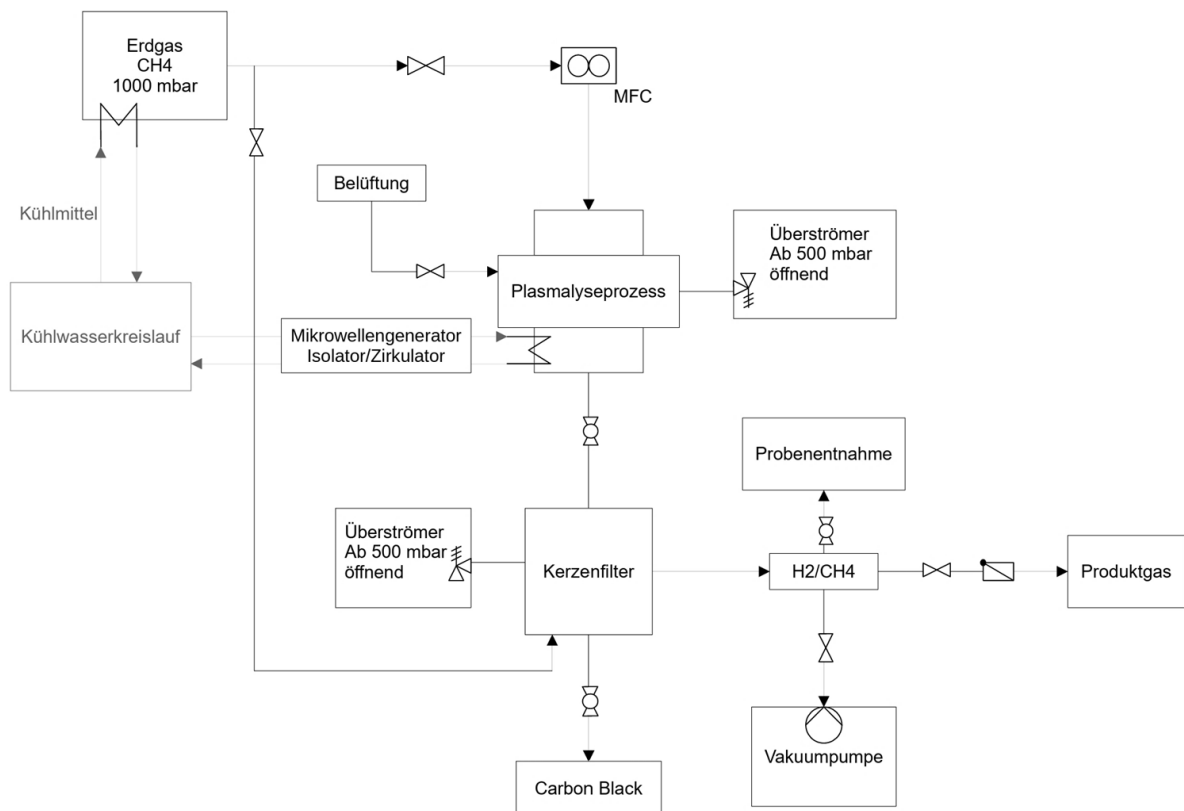


Abbildung 5: Fließschema der Plasmacrackinganlage (erstellt von der iplas GmbH)

3.3.4 Erdgas – Verwendung als Eduktgas beim Plasmacracking

Da Erdgas als Eduktgas in der Plasmacrackinganlage verwendet wird, bietet dieser Abschnitt einen grundlegenden Überblick über seine Eigenschaften und die Gründe für seine Verwendung.

Erdgas ist ein fossiler Energieträger, dessen Entstehung auf der Umwandlung organischer Stoffe unter Abwesenheit von Sauerstoff und hohem Druck im Erdinneren beruht. Als Naturprodukt schwankt seine Zusammensetzung, wobei Methan mit einem Anteil von 75 bis 98 % den Hauptbestandteil bildet. Weitere Bestandteile sind größtenteils Stickstoff, Kohlendioxid und Ethan [Basshuysen *et al.*, 2023, S. 166]. Erdgas ist ein brennbares, geruchs- und farbloses Gasgemisch. Aus Sicherheitsgründen wird es mit geringen Konzentrationen von Thioethern versetzt, um es für den Menschen erkennbar zu machen [Basshuysen *et al.*, 2023, S. 170]. Es wird geschätzt, dass die statistische Reichweite von konventionell förderbaren Gasvorkommen, einschließlich Ressourcen, 165 Jahre beträgt, während unkonventionelle Gasvorkommen zusätzliche 246 Jahre bieten [Basshuysen *et al.*, 2023, S. 167].

Die Wahl von Erdgas als Eduktgas in der Plasmacrackinganlage basiert auf mehreren Faktoren. Erstens ist die Infrastruktur für Erdgas weltweit sehr gut ausgebaut, und es ist allgemein bekannt und weit verbreitet verfügbar [Basshuysen *et al.*, 2023, S. VII]. Zusätzlich bietet Erdgas aufgrund seines hohen Methananteils besonders vorteilhafte Eigenschaften in Bezug auf den spezifischen Energiegehalt, da Methan das Kohlenwasserstoffmolekül mit den meisten C-H-Bindungen pro Kohlenstoffatom ist [Basshuysen *et al.*, 2023, S. 168]. Außerdem ist die Spaltung von Methan energetisch günstiger als die Spaltung von Wasser, wie sie bei der Elektrolyse zum Einsatz kommt, da die Bindungsenthalpie zwischen Wasserstoff und Methan geringer ist [Schäfers, 2021, S. 1].

3.3.5 Carbon Black – Herstellung, Anwendung und Umweltaspekte

Carbon Black (CB), auch als Ruß bekannt, ist ein Industrieprodukt, das seit über einem Jahrhundert im Handel erhältlich ist. Es handelt sich um ein feines schwarzes Pulver aus nahezu reinem elementarem Kohlenstoff und findet zahlreiche Anwendungen in einer Vielzahl von Handels- und Verbraucherprodukten. Am häufigsten wird es als Verstärkungsmittel in Autoreifen und Gummiprodukten für die Automobilindustrie verwendet, aber auch Tinten, Farben, Kunststoffe und Beschichtungen sind häufige CB-haltige Alltagsprodukte [Long *et al.*, 2013, S. 1]. Eine weitere mögliche Anwendung ist aufgrund der Ähnlichkeit zu Biokohle die Bindung im Boden durch die Bildung von Humus zur Verbesserung der Bodenqualität. Allerdings ist hier noch nicht bekannt, wie gut sich das aus Plasma- oder Pyrolyse gewonnene CB für die Humusbildung eignet [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 33].

Im Jahr 2023 wurden weltweit etwa 15 Millionen Tonnen CB hergestellt, und es wird erwartet, dass diese Produktion in den nächsten neun Jahren um mehr als 66 % zunehmen wird. Die in der Literatur angegebenen Kohlendioxid-Emissionsfaktoren für die CB-Herstellung reichen von 1,90 bis 5,25 kg CO₂ pro kg CB. Zusätzlich zur Kohlendioxidintensität der Rußproduktion ergeben sich bei der Herstellung von CB auch andere Luftschadstoffe. Während der unvollständigen Verbrennung entstehen Kohlenmonoxidemissionen sowie flüchtige organische Verbindungen. Die Oxidation von Schwefel und Stickstoff aus dem Rohmaterial führt zu Schwefel- und Stickoxiden, während eine unvollständige Produktrückgewinnung Partikelemissionen verursacht, einen sogenannten Kohlenstoff-Durchschlupf [Rosner *et al.*, 2024, S. 2]. Angesichts des erwarteten Wachstums des CB-Bedarfs ist daher die Forschung an Methoden zur CO₂-freien bzw. -ärmeren CB-Herstellung von großer Bedeutung [Rosner *et al.*, 2024, S. 2].

Momentan erfolgen über 95 % der globalen Carbon Black Herstellung durch den modernen Furnace-Black-Prozess [Rosner *et al.*, 2024, S. 1]. Der genaue Ablauf der Bildung von CB ist allerdings nach wie vor noch nicht vollständig bekannt. Es wird davon ausgegangen, dass der Prozess in sechs Teilschritte aufgeteilt werden kann. Im ersten Schritt kommt es zu der Bildung molekularer Vorläuferverbindungen [Wolf, 2013, S. 6]. Hier ist die Wasserstoffabstraktion/Acetylenaddition (HACA-Route) einer der bekanntesten und am weitesten verbreiteten Mechanismen. Sie beinhaltet eine konsekutive Wasserstoffabstraktion und anschließende Acetylenaddition, die zunächst zur Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) Molekülen und anschließend zu einem Massenwachstum führt. Die Wechselwirkung zwischen den großen PAK-Strukturen führt zur Bildung von primären Rußpartikeln [Sánchez *et al.*, 2013, S. 127]. Wolf (2013) beschreibt in seiner Arbeit zudem die Bildung des Acetylens und stellt klar, dass es weiter zu Butadiin dimerisieren kann [Wolf, 2013, S. 7]. Die nächsten Schritte der Rußentstehung sind die Rußkern- bzw. Rußpartikelbildung, die weitere Massenzunahme und Koagulation, die Karbonisierung und Agglomeration sowie abschließend die Oxidation [Wolf, 2013, S. 6].

Die Bildung der PAK während der Herstellung von CB ist folglich kein unbekannter Prozess. Es ist jedoch zu beachten, dass viele PAK krebserregend, erbgutverändernd und fortpflanzungsgefährdend für Menschen und andere Organismen wirken können. Außerdem werden die meisten PAK als persistent, bioakkumulierend und toxisch eingestuft [Umweltbundesamt, 2016, S. 6]. Donnet *et al.* (1993) untersuchten Lösungsmittel-Extrakte von Carbon Black und stellten auch hier tierische Mutagene und Karzinogene fest. Allerdings wird auch betont, dass PAK eine starke Wechselwirkung mit der Kohlenstoffoberfläche eingehen und nicht ohne weiteres bioverfügbar sind, wenn sie an Ruß adsorbiert sind [Donnet *et al.*, 1993, S. 424].

Im Anhang XVII der EU-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) ist die „Beschränkungen der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe, Gemische und Erzeugnisse“ auch hinsichtlich PAK als 50. Punkt festgelegt. Für Reifen oder deren Bestandteile wurde dabei eine maximale Menge von 1 mg Benzo(a)pyren/kg Reifen und ein Gesamtgehalt aller aufgeführten PAK zusammen von mehr als 10 mg/kg festgelegt. Außerdem ist für Erzeugnisse, mit denen ein unmittelbarer, längerer oder wiederholter kurzer Kontakt eine Grenze von 1 mg/kg eines der aufgeführten PAK beschrieben. Für das Carbon Black selbst gibt es keine maximalen PAK-Gehaltsgrenzen. Lediglich das Erzeugnis muss die PAK-Obergrenzen einhalten.

Die häufigsten Methoden zur Entfernung der PAK aus dem Carbon Black sind die thermische Behandlung unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre bei Temperaturen über 300°C und die Lösungsmittelextraktion. Hier kommt entweder ein Soxhlet-Extraktor oder organische Lösungsmittel wie Hexan oder Toluol zum Einsatz [European Chemicals Agency, 2020, S. 31].

3.3.6 Wasserstoff – Grundlagen und Anwendungsperspektiven

Wasserstoff ist das am weitesten verbreitete Element im Universum und gehört zu den zehn häufigsten Elementen in der Erdkruste. Bezogen auf die Stoffmenge bestehen auch der menschliche Körper, sowie alle anderen Lebewesen zum Großteil aus Wasserstoff. Allerdings kommt Wasserstoff nicht in elementarer Form vor, sondern ist in Verbindungen wie Wasser oder Biomasse gebunden. Um ihn technisch zu nutzen, muss er daher zunächst aus diesen Verbindungen herausgetrennt werden [Synwoldt *et al.*, 2023, S. 5]. Wasserstoff hat einige vorteilhafte energetische und stoffliche Eigenschaften. Zum Beispiel hat er eine geringe Dichte von 89,9 g/m³ bei atmosphärischem Druck, was zu einer hohen massenbezogenen Energiedichte führt, aber auch große Volumina zur Speicherung erfordert [Synwoldt

et al., 2023, S. 6]. Aufgrund seiner niedrigen Siedetemperatur von $-252,76\text{ °C}$ bei atmosphärischem Druck ist der Energieaufwand für die Herstellung, Speicherung und Verteilung von flüssigem Wasserstoff sehr hoch. Allerdings erhöht sich die Dichte bei flüssigem Wasserstoff um den Faktor 788, wodurch der Energiegehalt pro Volumen erheblich gesteigert wird, was insbesondere beim Transport vorteilhaft ist [Synwoldt et al., 2023, S. 7]. Zuletzt sollte gesagt werden, dass Wasserstoff wegen seiner geringen Molekülgröße schnell in andere Werkstoffe, einschließlich Metall diffundieren und dort Versprödung verursachen kann. Diese Eigenschaft muss bei der Auswahl der Materialien von Infrastruktur, Armaturen, Messeinrichtungen etc. berücksichtigt werden [Synwoldt et al., 2023, S. 7]. Dem Effekt kann durch Sperrschichten und besondere Materialien wie Edelstahl entgegengewirkt werden [Synwoldt et al., 2023, S. 8].

Anwendungsgebiete

Der Hauptanwendungsbereich für Wasserstoff in Deutschland ist derzeit die stoffliche Nutzung, wobei die Mineralölverarbeitung mit einem Anteil von 40 % am bedeutendsten ist. Dicht dahinter folgt die Ammoniaksynthese, bei der jährlich 2,4 Millionen Tonnen Ammoniak in Deutschland hergestellt werden. Ammoniak zählt mengenmäßig zu den wichtigsten Grundchemikalien und findet breite Anwendung in der Düngemittelproduktion sowie in der Herstellung von Kunstfasern, Gummi und Arzneimitteln. Zudem wird Wasserstoff in der chemischen Industrie verwendet, insbesondere bei der Produktion von Methanol, welches als Ausgangsmaterial für Ethansäure, Formaldehyd und andere organische Verbindungen dient. Aufgrund seiner hohen spezifischen Wärmekapazität wird Wasserstoff auch in Großkraftwerken zur Kühlung von Generatoren eingesetzt [Synwoldt et al., 2023, S. 9].

Im Kontext des Ausgleichs von Perioden mit Über- und Unterdeckung im Stromnetz spielt die Herstellung und Nutzung von Wasserstoff eine technologisch wichtige Rolle. Neben der vorherrschenden stofflichen Nutzung wird Wasserstoff und den darauf basierenden synthetischen Energieträgern zukünftig auch die Rolle eines Sekundärenergieträgers zugeschrieben. Wasserstoff und seine Derivate dienen als Energiespeicher, die die Erzeugung des Energieträgers von dessen Nutzung zeitlich entkoppeln. Die potenziellen Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff umfassen sämtliche wichtigen Verbrauchssektoren sowie die Grundstoffindustrie. Beispiele hierfür sind die Stromerzeugung durch Brennstoffzellen oder Gasturbinen, Mobilität durch Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren, Wärmeerzeugung über Heizungsanlagen oder Restwärme von Brennstoffzellen, synthetische Kohlenwasserstoffe für die energetische und stoffliche Nutzung sowie die Verwendung als Reduktionsmittel in der Stahlindustrie [Synwoldt et al., 2023, S. 13].

Im Zuge der Wasserstoffnutzung haben sich Neologismen mit dem Präfix “Power to ...” (Pt) entwickelt. “Power to Gas” (PtG) beschreibt die Nutzung von Strom zur Herstellung von Wasserstoff oder daraus hergestellter gasförmiger Energieträger wie synthetisches Methan. Weiterhin gibt es “Power to Liquid” (PtL) oder “Power to Fuel” (PtF), die die Herstellung flüssiger Energieträger wie Methanol auf Basis von zum Beispiel Elektrolysewasserstoff meinen. Zuletzt hat sich der Begriff “Power to Chemicals” (PtC) etabliert, welcher den durch Elektrolyse hergestellten Wasserstoff für die stoffliche Nutzung in der Industrie, beispielsweise für die Ammoniaksynthese, beschreibt [Synwoldt et al., 2023, S. 14].

Farbenlehre

Wasserstoff wird je nach Herstellungsverfahren in Farben eingeteilt. *Grauer Wasserstoff* beschreibt Wasserstoff, der mit herkömmlichen Verfahren, wie der Dampfreformierung, hergestellt wurde. Bei blauem Wasserstoff werden die gleichen Herstellungsprozesse wie bei grauem Wasserstoff angewendet, allerdings wird das anfallende CO_2 gebunden und gelangt nicht in die Atmosphäre. *Türkiser Wasserstoff* wird durch die thermische Methanspaltung gewonnen, wobei die benötigte Wärmeenergie aus

erneuerbaren Quellen stammt. Dabei entsteht anstelle von CO₂ fester Kohlenstoff, der nicht verbrannt sondern dauerhaft gebunden wird. *Grüner Wasserstoff* wird durch Elektrolyse von Wasser unter Verwendung von erneuerbaren Energien erzeugt. *Roter Wasserstoff* beschreibt die Herstellung durch Elektrolyse mit aus Kernenergie stammenden Strom. Bei gelbem Wasserstoff erfolgt die Gewinnung ebenfalls durch Elektrolyse, allerdings wird der Strom aus dem Stromnetz bezogen und setzt sich daher aus dem aktuellen Strommix zusammen. *Weißer Wasserstoff* entsteht als Nebenprodukt bei chemischen Prozessen, deren primäres Ziel nicht die Herstellung von Wasserstoff ist [Frey, 2023, S. 1].

3.4 Gasanalysemethoden

Dieses Kapitel gibt zunächst einen kurzen Überblick über verschiedene Messmethoden von Wasserstoff in Gasen. Die relevanten Messmethoden im Rahmen dieser Arbeit sind die Massenspektrometrie, die Gaschromatographie und die optische Emissionsspektroskopie, weshalb diese in den folgenden Unterkapiteln genauer vorgestellt werden.

Als weitere Technologie zur Wasserstoffmessung untersucht das Fraunhofer IPM derzeit die **Raman Spektroskopie** und hat dabei vielversprechende Ergebnisse erzielt [Bolwien, 2022]. Im Rahmen des Projekts „Gas-Effizienz – Schnelle Messtechnik zur effizienten Nutzung regenerativ erzeugter Gase“ wurde vom Fraunhofer IPM außerdem ein **spektroskopischer Gasanalysator** entwickelt, bei dem unter anderem Wasserstoff in einem Erdgasgemisch gut erkannt werden konnte. Das System beruht auf einem Infrarot-Spektrometer, in welchem ein Wärmeleitfähigkeitssensor in die Probezelle integriert wurde, zur Messung von Wasserstoff [Bolwien und Wenzel, 2021].

3.4.1 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie gilt in der analytischen Chemie als wichtige Methode zur qualitativen und quantitativen Identifizierung von Gemischen [Maximilian Härtl, 2007, S. 46]. Das Prinzip beruht auf der Trennung der Moleküle nach ihrer Masse. Dafür wird die Probe im ersten Schritt in einem Hochvakuum ionisiert. Die Ionen werden anschließend in einem elektrostatischen Feld beschleunigt und durch elektromagnetische Kräfte nach ihrer Masse aufgeteilt. Die elektrische Ladung der Ionen werden an den Auffänger übertragen, wobei der Stromfluss proportional zur Menge der Ionen ist [Maximilian Härtl, 2007, S. 47].

3.4.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ebenfalls ein bewährtes Verfahren zur quantitativen Messung von Stoffen in einem Gemisch. Die Stofftrennung basiert auf verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Substanzen in einer mobilen Phase, die die Analyten enthält, und einer stationären Phase, die meist ein Feststoff ist. Die Trennung erfolgt je nach Stärke der Wechselwirkung der einzelnen Analyten mit der stationären Phase, wobei die Polarität den größten Einfluss hat. Die Analyten werden für eine bestimmte Zeit an die Oberfläche der stationären Phase adsorbiert und je nach Stärke der Wechselwirkung nach einer gewissen Zeit von der stationären Phase wieder desorbiert [Ritgen, 2019, S. 128]. Die mobile Phase besteht aus einem Trägergas, das typischerweise Helium, Stickstoff oder Wasserstoff ist. Dabei ist es essenziell, dass die zu untersuchenden Analyten nicht mit dem Trägergas reagieren und nicht verändert werden. Die stationäre Phase befindet sich an der Innenwand der Säule, die von der mobilen Phase durchströmt wird. Das Säulenmaterial besteht aus Quarz, das zusätzlich mit einem weiteren Feststoff wie Aktivkohle, Alumosilikaten oder Cyclodextrinen beschichtet ist [Ritgen, 2019, S. 156]. Am Ende der Säule befindet sich ein Detektor, der auf verschiedenen Messprinzipien beruht. Mittlerweile ist beispielsweise die Kopplung mit der Massenspektrometrie weit verbreitet [Ritgen, 2019, S. 159].

Ein anderer Detektor ist der **Wärmeleitfähigkeitsdetektor** (WLD) oder auf Englisch *Thermal Conductivity Detector* (TDC). Hier ist ein temperaturabhängiges Messelement in eine Detektorzelle verbaut, welches auf eine bestimmte Temperatur durch den Trägerstrom erwärmt wird. Enthält das Trägergas nun eine bestimmte Substanz, verändert sich die Wärmeleitfähigkeit, und es stellt sich eine neue Temperatur ein. Diese kann durch Messung des elektrischen Widerstands bestimmt werden und ist proportional zur Konzentration der eluierten Substanz [Maximilian Härtl, 2007, S. 44].

Zu den empfindlichsten Detektoren der Gaschromatographie gehört der **Flammen-Ionisationsdetektor** (FID) [Maximilian Härtl, 2007, S. 44]. Hier werden Kohlenstoffatome des Analyten nachgewiesen. Das Prinzip beruht auf der thermischen Umsetzung des Gemisches aus Trägergas und Analyt mit Wasserstoff und Luftsauerstoff. Dies funktioniert, indem Kohlenstoffatome, die nicht bereits Teil einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung im Analyten waren, zu CH-Radikalen umgewandelt werden. Diese Radikale reagieren mit dem Luftsauerstoff zu Radikalkationen und freien Elektronen. Diese freien Elektronen erzeugen einen Stromfluss, der nachgewiesen wird. Obwohl nur etwa jedes zehntausendste Kohlenstoffatom tatsächlich nachweisbare Elektronen freisetzt, wodurch die Empfindlichkeit dieser Methode stark verringert wird, ist der resultierende Strom proportional zur Analyt-Masse [Ritgen, 2019, S. 159].

Ein weiterer Detektor ist der **Heliumionisationsdetektor** (HID). Dabei fungiert Helium als Ionisator und gelangt über eine separate Gaszuleitung entgegen der Fließrichtung des Trägergases in die Ionisationskammer. Durch Entladungselektroden wird das Helium in einen erregten Zustand gebracht. Aus diesem angeregten Niveau fällt das Helium unter Aussendung von Photonen einer bestimmten Ionisierungsenergie in seinen Grundzustand zurück. Analyten, die von der chromatographischen Trennsäule eluieren und deren Ionisierungsenergie unterhalb der Energie der emittierten Helium-Photonen liegt, treffen entgegen der Fließrichtung auf diesen Photonenfluss. Die Wechselwirkung der Analyten mit den Photonen führt zur Ionisation der Moleküle. Die dabei entstandenen geladenen Teilchen werden auf eine Elektrode gelenkt, wodurch ein Strom resultiert, der detektiert und als Messsignal aufgezeichnet wird. Im Vergleich zum FID ist die Empfindlichkeit um den Faktor 12 bis 100 höher [Maximilian Härtl, 2007, S. 46].

Die genaue Konfiguration des in dieser Arbeit genutzten Gaschromatographen wird in Kapitel 3.4 dargestellt.

3.4.3 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie dient in dieser Arbeit lediglich der qualitativen Auswertung der aktivierten Spezies im Plasma. Das Prinzip basiert auf Emissionen elektromagnetischer Strahlung. Wenn Atome, Ionen, Moleküle und Radikale durch Elektronen in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt werden, erfolgt bei der Abregung die Emission eines Lichtquants [Wolff, 2004, S. 58]. Durch diese Lichtemission können die vorhandenen Elemente mittels optischer Emissionsspektroskopie analysiert werden, da jede Spezies eine spezifische Wellenlänge emittiert [Oberreuther, 2004, S. 50].

4. Experimentelle Methodik und Versuchsplanung

Abbildung 6 zeigt ein Fließschema des methodischen Vorgehens. Zu Beginn wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, um ein grundlegendes Verständnis der Thematik zu erlangen und Erwartungen an die Ergebnisse formulieren zu können. Anschließend wurde eine Strategie für die Probenentnahme, Analyse und Auswertung entwickelt, wobei auch potenzielle Unsicherheitsquellen identifiziert wurden. Sofern vermeidbare Unsicherheiten festgestellt wurden, erfolgte eine Anpassung der Strategie. Nachdem keine vermeidbaren Unsicherheiten mehr bestanden, wurde ein detaillierter Versuchsplan erstellt. Die experimentelle Phase umfasste die Probenentnahme, bei der außerdem das optische Emissionsspektrum und zum Teil das Massenspektrum aufgenommen wurden. Im nächsten Schritt erfolgten die Analyse der Proben mittels GC in Hamburg und deren Auswertung durch Microsoft Excel. Falls fehlerhafte Messungen identifiziert wurden oder zusätzliche Informationen zur Anlage erforderlich waren, wurden auf Basis dieser neuen Erkenntnisse zusätzliche Versuche geplant und ein neuer Versuchsplan erstellt. Die Probenentnahme und Auswertungen wurden dementsprechend wiederholt. Nachdem alle erforderlichen Versuche mit ausreichender Sicherheit abgeschlossen waren, erfolgten die Bestimmung der Wirkungsgrade und weiteren Berechnungen durch Microsoft Excel. Abschließend wurden die Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus der Literaturrecherche verglichen und diskutiert. Dieses iterative Vorgehen ermöglichte eine Verbesserung der Versuchsplanung und -durchführung auf Basis neu gewonnener Erkenntnisse.

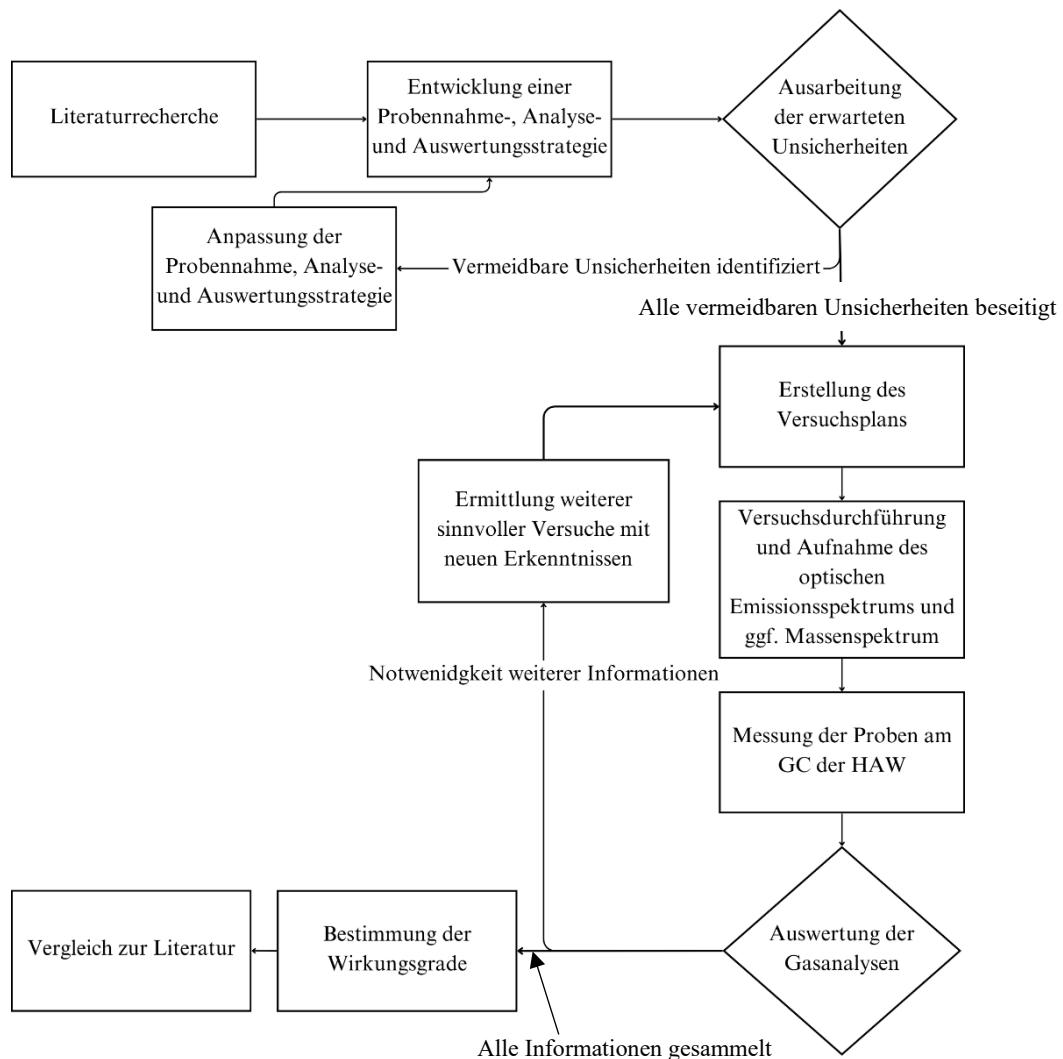


Abbildung 6: Fließschema zum methodischen Vorgehen

4.1 Erwartete Unsicherheiten der Methodik

In diesem Abschnitt werden die Unsicherheiten des Versuchsplans, der Probenentnahme und der Messung mit dem GC detailliert dargestellt. Dazu zählen unter anderem Fehlerquellen bei der Probenentnahme und der Auswertung mit dem GC sowie die Kalibrierung der Geräte. Diese Unsicherheiten werden anschließend in den folgenden Kapiteln berücksichtigt.

Eine Unsicherheit des **Versuchsplans** besteht darin, ob alle Parametereinstellungen tatsächlich wie geplant durchführbar sind, beispielsweise aufgrund von unzureichenden Volumenströmen bei zu hoher Leistung, wodurch es zu Graphitablagerungen am Quarzglas kommen kann, die zu einer Reaktion mit dem Siliziumoxid des Quarzglases führen und die Absorption von Mikrowellenstrahlung erhöhen. Dies kann eine lokale Überhitzung und mögliche Beschädigung des Glases zur Folge haben. Zugleich ist unklar, ob die zeitlichen Kapazitäten ausreichen. Bedingt durch den Anlagenstandort außerhalb Hamburgs müssen die Vor-Ort-Termine mit ausreichendem Vorlauf geplant und mit der iplas GmbH abgestimmt werden. Da die Besuche aufgrund der Reise- und Aufenthaltskosten kostenintensiv sind, ist der zeitliche Rahmen vor Ort begrenzt. Die begrenzte Anzahl der verfügbaren Probenbeutel schränkt zusätzlich die Menge der möglichen Messungen ein. Darüber hinaus kann es auch aus anderen Gründen zu Verzögerungen kommen, etwa durch fehlerhafte Messungen oder falsche Bedienung der Anlage.

Während der **Probenentnahme** können verschiedene Unsicherheiten auftreten. Die Minimierung der Kontaminationen während des Prozesses ist dabei von großer Bedeutung. Zum Beispiel besteht die Möglichkeit, dass Luft in den Beutel gelangt, wenn sich noch Restluft im Probenhals befindet oder der Beutel nicht schnell genug nach dem Öffnen mit dem Produktgas gefüllt wird. Eine Aufnahme des Beutels ist in Abbildung 11 zu sehen. Zusätzlich können die Probenbeutel selbst verunreinigt sein, sei es bei Erstbenutzung oder bei unzureichendem Spülen vor der Wiederverwendung. Außerdem könnte es Undichtigkeiten an der Probenahmestelle oder generell an der Anlage geben.

Ein weiterer zu beachtender Punkt ist der Zeitpunkt der Probenentnahme. Wird die Probe zu früh entnommen, könnten sich noch Restgase aus vorherigen Durchläufen in den Leitungen der Anlage befinden. Es ist ebenfalls wichtig sicherzustellen, dass der Prozess stabil läuft und ein konstantes Plasma vorhanden ist, damit die Verbindungen im Eduktgas aufgespalten werden können.

Als Unsicherheit bei der **Gaschromatographie** sollte beachtet werden, dass das Gas händisch in den GC gedrückt wurde, wodurch zunächst nicht davon ausgegangen werden kann, dass ein konstanter Fluss generiert wurde.

Außerdem kann die Kalibrierung des GC als eine Unsicherheit betrachtet werden. Regelmäßige Kalibrierungen sind notwendig, da es über die Zeit zu einem Gerätedrift kommen kann, wodurch sich die Messergebnisse ändern können. Hinzu kommt hier die Peak Identifizierung. Wenn die Retentionszeiten nicht korrekt eingetragen sind, kann es zu fehlerhaften Identifizierungen kommen, die händisch korrigiert werden müssen.

Des Weiteren ist die Ungenauigkeit der GC-Auswertungsergebnisse zu beachten, welche mithilfe der Standardabweichung ermittelt werden können. Sie gibt an, wie zuverlässig ein Mittelwert die Verteilung repräsentiert, indem berechnet wird, wie weit die einzelnen Messwerte von ihrem gemeinsamen Mittelwert entfernt liegen. Die Standardabweichung s berechnet sich folgendermaßen, wobei N die Anzahl der Messungen, x_i der jeweilige Messwert und \bar{x} der Mittelwert der Messungen ist [Schäfer, 2016, S. 64]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad [4.1]$$

Um die Stärke der Abweichung unabhängig von der Größenordnung untereinander gut vergleichen zu können, wird anschließend der Variationskoeffizient v in Prozent mit folgender Formel berechnet [Kohn *et al.*, 2022, S. 72]:

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad [4.2]$$

Zur Bestimmung des Messbereichs in dem sich ein Messwert befindet, wird die Messunsicherheit u mit der Formel [4.3], sowie die erweiterte Messunsicherheit U mit der Formel [4.4] bestimmt. Die erweiterte Messunsicherheit gibt an, mit welcher Überdeckungswahrscheinlichkeit ein Wert in einem bestimmten Bereich liegt. Dabei hängt die Größe des Bereichs vom Erweiterungsfaktor k ab. Bei einem Wert von $k = 2$ liegt der Überdeckungsbereich bei 95 % [Bornath *et al.*, 2020, S. 5].

$$u = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad [4.3]$$

$$U = u \cdot k \quad [4.4]$$

4.2 Thesen bezüglich der Einflüsse der Betriebsparameter auf die Wasserstoffausbeute

Das Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Parametereinstellung zur Erreichung des maximalen Wasserstoffgehalts. Tiwari *et al.* (2020) beschreiben in seiner Arbeit, dass die Umwandlung von Methan durch Reaktordruck, Leistung und Durchflussmenge beeinflusst wird [Tiwari *et al.*, 2020, S. 5,6]. Durch die Literaturrecherche konnten folgende Thesen bezüglich der Einflüsse entwickelt werden.

Eine Erhöhung des **Drucks** führt gemäß Wolff (2004) zu einer Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Teilchen im Plasma [Wolff, 2004, S. 7]. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, kann es durch Elektronenstöße zu Dissoziation der Moleküle kommen. Daher wird bei steigendem Druck eine Erhöhung der Umsetzung des Eduktgases und folglich der Wasserstoffausbeute erwartet.

Bei einer Steigerung der **Mikrowellenleistung** wurde von Budhrajia *et al.* (2003), Zhao *et al.* (2023) und Wang *et al.* (2022) eine Erhöhung der Wasserstoffproduktion bzw. Wasserstoffselektivität ermittelt [Wang und Zhu, 2022, S. 4; Budhrajia *et al.*, 2023, S. 2477; Zhao *et al.*, 2023, S. 15267]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Ionisationsgrad mit zunehmender Eingangsleistung steigt [Wang *et al.*, 2009, S. 220]. Da bei einem höheren Ionisierungsgrad, wie in Kapitel 3.3.1 erklärt, mehr Teilchen ionisiert sind, sind folglich auch mehr freie Elektronen vorhanden. Dabei ist das Verhältnis zwischen Ionen und Elektronen im Plasma immer gleich groß. Es steigt allerdings nicht die Dichte an Ionen und Elektronen im Plasma, sondern das Volumen des Plasmas wird größer. Es entsteht also eine größere Reaktionsfläche und es kann daher mehr Eduktgas umgesetzt werden. Hinzu kommt, dass je größer das Volumen des Plasmas, desto kleiner ist die Lücke zwischen dem Quarzglas in der Plasmakammer und dem Plasma. Folglich strömt weniger Eduktgas an dem Plasma vorbei, ohne damit in Berührung zu kommen und somit nicht umgesetzt zu werden. [Dr. R. Spitzl, persönliche Kommunikation, 12.06.2024]. Folglich wird bei einer erhöhten Mikrowellenleistung mit einer höheren Wasserstoffzeugung gerechnet.

Jasiński *et al.* (2008) haben festgestellt, dass eine Verdopplung des **Eduktgasvolumenstroms** eine Halbierung der Umsetzung des Eduktgases herbeigeführt hat [Jasiński *et al.*, 2008, S. 1336]. Laut Dr. Spitzl liegt dies daran, bei erhöhtem Volumenstrom ein größerer Teil des Eduktgases an dem Plasma vorbeiströmt, da sich das Strömungsprofil durch den höheren Volumenstrom verändert. Wie bereits beschrieben, wird das Eduktgas nur umgesetzt, wenn es durch das Plasma hindurchströmt. Wird nun der Volumenstrom erhöht, verändert sich das Strömungsprofil, da die Plasmaflamme durch die Strömung zur Seite gedrückt wird und weniger Eduktgas mit dem Plasma reagieren kann. Folglich wird das

Produktgas mit nicht umgesetzten Frischgasanteilen „verdünnt“, wodurch ein geringerer Stoffmengenanteil im Produktgas vorzufinden ist [Dr. R. Spitzl, persönliche Kommunikation, 12.06.2024]. Wang *et al.* (2009) begründen die Abnahme der Eduktgasumsetzung bei Volumenstromerhöhung mit der geringeren Verweilzeit des Gases im Reaktor [Wang *et al.*, 2009, S. 218, 221]. Allerdings laufen die Reaktionen im Plasma laut Dr. Spitzl im Mikrosekundenbereich ab, wodurch sich unmittelbar ein stationärer Prozess in der Plasmakammer einstellt. Infolgedessen habe die Verweilzeit keinen nennenswerten Einfluss auf die Umsatzraten [Dr. R. Spitzl, persönliche Kommunikation, 12.06.2024]. Des Weiteren heben Wang *et al.* (2005) bei dem Zusammenhang zwischen Erhöhung des Volumenstroms und Mikrowellenleistung hervor, dass die spezifische Energie, also die Energie pro Eduktgasvolumenstrom in kWh/m³, einen Einfluss auf die Umwandlungsrate hat. Eine höhere spezifische Energie führt zu einer höheren Umwandlungsrate. Dies lässt sich damit begründen, dass dem Plasma ausreichend Energie zugeführt werden muss, um die Ionisierung, und folglich das Plasma, aufrecht zu erhalten. Die Variation der spezifischen Energie erfolgt entweder durch Veränderung des Volumenstroms oder der zugeführten Leistung [Wang *et al.*, 2005, S. 213]. Es ist auch anzumerken, dass bei einer Erhöhung des Volumenstroms eine insgesamt größere Gasmenge durch den Plasmaraum fließt und somit auch potentiell mehr Teilchen durch die Plasmaflamme. Dementsprechend könnte eine Steigerung des Volumenstroms auch zu einer insgesamt höheren Wasserstoffausbeute führen. Das Optimierungspotenzial liegt darin, einen Betriebspunkt zu finden, der das Verhältnis zwischen der Anzahl der effektiv durch das Plasmavolumen strömenden Teilchen und dem Gesamtpartikeldurchsatz maximiert [Dr. R. Spitzl, persönliche Kommunikation, 12.06.2024]. Dementsprechend wird erwartet, dass mit steigendem Volumenstrom der Wasserstoffmengenanteil im Produktgas abnimmt. Trotz dieses Rückgangs wird angenommen, dass die absolute Wasserstoffproduktionsrate pro Zeiteinheit zunächst zunimmt und bei einem bestimmten Volumenstrom ein Maximum erreicht.

4.3 Erstellung des Versuchsplans

Im Verlauf der Bearbeitungszeit dieser Arbeit fanden insgesamt drei zweitägige Projekttreffen bei der iplas GmbH statt. Angesichts der zeitlichen Limitationen vor Ort war eine effiziente Nutzung der verfügbaren Ressourcen von zentraler Bedeutung. Zu diesem Zweck wurde vor jedem Treffen ein detaillierter Versuchsplan erstellt, der eine klare Zielsetzung definierte und die systematische Überprüfung der aufgestellten Thesen vorsah. Dies ermöglichte eine gute Vorbereitung der Datenanalyse, da die Vollständigkeit der erforderlichen Messpunkte sichergestellt wurde. Außerdem diente der Versuchsplan gleichzeitig als Dokumentationsgrundlage, in der sowohl Zeitangaben als auch relevante Beobachtungen und Kommentare festgehalten wurden. Dadurch wurde die Nachvollziehbarkeit des experimentellen Ablaufs bei der späteren Auswertung und Interpretation der Ergebnisse erleichtert. Neben der Durchführung des Versuchsplans dienten die Projekttreffen der Erörterung organisatorischer Aspekte und dem generellen wissenschaftlichen Austausch.

4.3.1 Erster Versuchsplan

Für die Erstellung des ersten Versuchsplans wurde zunächst der Rahmen der möglichen Betriebseinstellungen abgesteckt. Die Anlage erlaubt die Einstellung eines Druckbereichs von 50 mbar bis 500 mbar Überdruck, einer Mikrowellenleistung zwischen 4 und 10 kW sowie eines Volumenstroms im Bereich von 4 m³/h bis 20 m³/h. Würden alle möglichen Kombinationen dieser Betriebsparameter untersucht werden, so würden sich bei 5 Druckstufen, 7 Leistungsstufen und 17 Volumenströmen insgesamt 595 verschiedene Versuchspunkte ergeben. Um den experimentellen Aufwand zu reduzieren, wurden einige Vorüberlegungen getroffen. Zunächst wurde die Annahme zugrunde gelegt, dass jeder

Betriebsparameter schrittweise erhöht und bei Vorliegen eines linearen Verlaufs die Anzahl der Messpunkte reduziert werden kann. Da der einstellbare Druckbereich am kleinsten ist, sollte dieser zuerst untersucht werden. Der zu untersuchende Bereich von 50 mbar bis 500 mbar Überdruck wurde in vier Schritten von 150 mbar variiert. Basierend auf der Annahme eines linearen Verlaufs wurden die anderen Betriebsparameter zunächst bei niedrigem und anschließend bei hohem Druck analysiert. Als nächstes sollte die Leistung durch sieben Messungen im Bereich von 4 kW bis 10 kW in 1 kW-Schritten gesteigert werden. Da anfänglich von einem linearen Verlauf ausgegangen wurde, sollte die Leistung bei den weiteren Versuchen zur Überprüfung des Volumenstromeinflusses lediglich noch bei 5, 7 und 10 kW variiert werden. Hinsichtlich des Volumenstroms zeigten Voruntersuchungen, dass pro 1 kW Mikrowellenleistung lediglich knapp 1 m³/h Eduktgas umgesetzt werden kann. Aus diesem Grund wurde der Volumenstrom von 4 m³/h bis maximal 15 m³/h gesteigert. Basierend auf diesen Vorüberlegungen ergab sich ein Versuchsplan mit insgesamt 40 Versuchsdurchläufen, der in Tabelle 1 dargestellt ist.

Tabelle 1: Erster Versuchsplan

Versuch Nr.	Leistung [kW]	Volumenstrom [m ³ /h]	Druck [mbar Überdruck]	
1	7	8	50	Analyse Druck
2	7	8	200	
3	7	8	350	
4	7	8	500	
5	4	5	50	Analyse Leistung
6	5	5	50	
7	6	5	50	
8	7	5	50	
9	8	5	50	
10	9	5	50	
11	10	5	50	
12	4	6	50	Analyse Volumenstrom mit Veränderung der Leistung
13	7	6	50	
14	10	6	50	
15	4	7	50	
16	7	7	50	
17	10	7	50	
18	7	8	50	
19	10	8	50	
20	7	9	50	
21	10	9	50	
22	7	10	50	
23	10	10	50	
24	7	11	50	
25	10	11	50	
26	7	12	50	
27	10	12	50	
28	7	13	50	
29	10	13	50	
30	10	14	50	
31	10	15	50	
32	4	5	500	Einfluss der Druckerhöhung prüfen
33	7	5	500	
34	10	5	500	
35	4	7	500	
36	7	7	500	
37	10	7	500	
38	7	10	500	
39	10	10	500	
40	10	15	500	

4.3.2 Anpassung des Versuchsplans

Bei der ersten Probenentnahme hat sich ergeben, dass bei bestimmten Parameterkombinationen keine stabile Plasmaentladung aufrechterhalten werden konnte, sodass keine Messungen in diesen Betriebspunkten möglich waren. Beispielsweise erlosch das Plasma bei den Bedingungen 4 kW Mikrowellenleistung, 10 m³/h Volumenstrom und 500 mbar Überdruck nach kurzer Zeit und ließ sich trotz mehrfacher Versuche nicht wieder zünden. Ein analoges Verhalten zeigte sich bei 4 kW, 8 m³/h und 500 mbar Überdruck. Diese Instabilitäten lassen sich auf zwei mögliche Ursachen zurückführen. Zum einen könnte es an der zu geringen Energiedichte liegen, die zuvor erläutert wurde. Unterschreitet die Energiedichte einen kritischen Wert, reicht die Elektronenstoßionisation nicht mehr aus, um das Plasma aufrechtzuerhalten. Zum anderen könnte das Erlöschen mit einer übermäßigen Gasströmung begründet werden. Ein sehr hoher Durchfluss kann zur Folge haben, dass die Plasmaflamme durch die starke Strömung destabilisiert und gewissermaßen "ausgeblasen" wird.

Bei der Probenentnahme wurde außerdem in Rücksprache mit der Firma iplas die Leistung nicht bei 5 m³/h, sondern 8 m³/h Durchfluss analysiert. Des Weiteren wurden aufgrund von mangelnder Zeit die Volumenströme bei der ersten Probenentnahme nicht kleinschrittig verändert, weshalb diese Untersuchung zu einem essenziellen Teil des zweiten Versuchsplans wurde. Dabei sollten vor allem auch geringere Volumenströme getestet werden, da diese bei der ersten Probenentnahme ebenfalls aus Zeitgründen nicht untersucht wurden. Zudem hat sich bei der Analyse der ersten Proben herausgestellt, dass einige Ergebnisse nicht den Erwarteten entsprachen. Daher wurde entschieden, diese Parametereinstellungen zu wiederholen. Bei der Erstellung des zweiten Versuchsplans war außerdem zu berücksichtigen, dass bei der Auswertung der Daten des ersten Projekttreffens festgestellt wurde, dass der Druck keinen ausschlaggebenden Einfluss auf das Ergebnis hat. Da dies, der Erwartung widersprach, sollte eine zweite Versuchsreihe zur Untersuchung des Drucks beim nächsten Versuchsplan implementiert werden. Letztlich sollten einige Messungen der ersten Probenentnahme wiederholt werden, um die Reproduzierbarkeit des Produktgases zu überprüfen. Anhand dieser Umstände hat sich folgender Plan ergeben:

Tabelle 2: Zweiter Versuchsplan

Versuch Nr.	Leistung [kW]	Volumenstrom [m ³ /h]	Druck [mbar Überdruck]	
1	6	4	200	Analyse Volumenstrom
2	6	5	200	
3	6	6	200	
4	6	7	200	
5	6	8	200	
6	6	9	200	
7	6	10	200	
8	6	11	200	
9	6	12	200	
10	6	13	200	
11	6	14	200	
12	6	15	200	
13	10	15	200	Wiederholen wegen unerwarteter Ergebnisse
14	8	15	200	
15	9	15	200	
16	10	8	500	Wiederholen zur Prüfung der Reproduzierbarkeit
17	10	8	200	
18	5	8	500	
19	7	8	200	Analyse Druck
20	6	6	200	
21	6	6	300	
22	6	6	400	
23	6	6	500	

Bei dem zweiten Projekttreffen konnten aus zeitlichen Gründen die höheren Volumenströme bei einer Leistung von 6 kW nicht untersucht werden. Außerdem hat sich bei der Auswertung ergeben, dass ein weiterer Punkt bei einer Versuchsreihe fehlt und daher im dritten Versuchsplan ergänzt werden musste. Des Weiteren haben sich bei zwei Proben unerwartete Ergebnisse ergeben, die bei dem nächsten Versuch wiederholt werden sollten. Zusätzlich sollte die Reproduzierbarkeit erneut geprüft werden, um mit drei Proben pro Betriebspunkt eine aussagekräftige Auswertung ziehen zu können. Für das dritte Projekttreffen wurde außerdem beschlossen, dass der Volumenstrom bei einer hohen Leistung untersucht werden soll. Der daraus resultierende Versuchsplan ist in Tabelle 3 dargestellt. Während des dritten Treffens sollte außerdem ein Betriebspunkt länger angesteuert werden und dabei mehrfach Proben genommen werden. Dadurch soll untersucht werden, ob sich die Produktgaszusammensetzung mit der Zeit ändert und oder ob sich der Prozess erst nach einer gewissen Zeit stabilisiert.

Tabelle 3: Dritter Versuchsplan

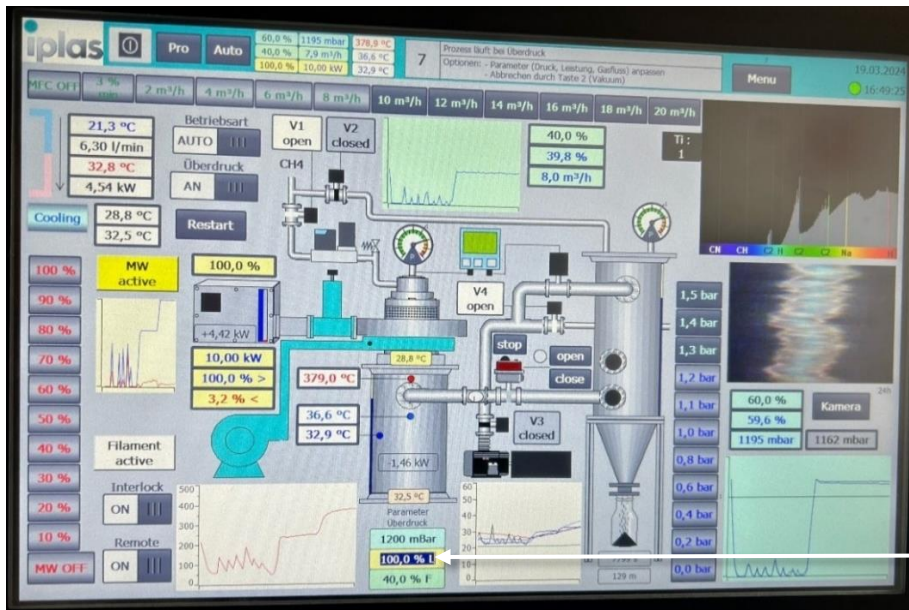
Versuch Nr.	Leistung [kW]	Volumenstrom [m ³ /h]	Druck [mbar Überdruck]	
1	10	4	200	Erhöhung Volumenstrom bei hoher Leistung.
2	10	5	200	
3	10	6	200	
4	10	7	200	
5	10	9	200	
6	10	10	200	
7	10	12	200	
8	7	8	200	Wiederholen zur Prüfung der Reproduzierbarkeit
9	5	8	500	
10	10	15	200	
11	10	8	200	Versuchsreihe ergänzen
12	10	8	500	
13	6	12	200	
14	6	15	200	
15	7	15	200	Wiederholen weil unerwartete Ergebnisse
16	6	5	200	
17	6	6	200	

4.4 Entwicklung der Probenentnahmestrategie des Produktgases

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die Probenentnahme durchgeführt wurde, der Transport der Proben organisiert war, welche Maßnahmen zur Minimierung von Verunreinigungen der Proben ergriffen wurden und wie hoch die Stabilität der verwendeten Probenbeutel ist.

4.4.1 Ablauf der Probenentnahme

Zur Durchführung der Probenentnahme wurden die Betriebsparameter Druck, Mikrowellenleistung und Volumenstrom mittels HMI-Panel eingestellt (siehe Abbildung 7). Um potentielle Kontaminationen durch Gasrückstände aus vorherigen Messungen zu minimieren und stabile Betriebsbedingungen zu gewährleisten, wurde nach jeder Parameteränderung eine Spülzeit von zwei bis drei Minuten eingehalten. Diese Wartezeit diente der vollständigen Durchströmung des Systems mit dem Eduktgas unter den neu eingestellten Bedingungen.



Einstellen der Betriebsparameter

Abbildung 7: HMI-Panel der Plasmacrackinganlage (eigene Aufnahme)

Nach Erreichen stabiler Betriebsbedingungen wurde eine Momentaufnahme des optischen Emissionsspektrums genommen. An einem spezifischen Versuchstag, an dem ein Massenspektrometer von der Firma iplas als Leihgabe zur Verfügung stand, wurden zusätzlich Screenshots der Massenspektren für jede Parametereinstellung erfasst. Daraufhin erfolgte die Probenentnahme durch manuelles Öffnen des Kugelhahns an der dafür vorgesehenen Entnahmestelle. Das Produktgas wurde in Multi-Folienbeutel mit Polypropylen-Füllung der Firma Medisense gefüllt. Um Kontaminationen zu minimieren, wurde jeder Beutel zunächst zweimal mit dem jeweiligen Produktgas gespült. Zusätzlich wurde der Hals des Probenbeutels mit Produktgas ausgeblasen, bevor die eigentliche Probe entnommen wurde. Die Gasproben wurden anschließend zur gaschromatographischen Analyse nach Hamburg transportiert. Dafür wurden die Probenbeutel zunächst in einen Plastiksack platziert, der anschließend in einem Pappkarton untergebracht wurde. Diese Maßnahme diente dem Schutz der Beutel vor Beschädigungen durch spitze oder scharfe Gegenstände. Um die Sicherheit während des Bahntransports weiter zu erhöhen, wurde der Karton in einem Trolley verstaut (siehe Abbildung 8).



Abbildung 8: Vorbereitung der Probenbeutel für den Transport (eigene Aufnahme)

4.4.2 Stabilität der Probenbeutel

Gemäß Angaben des Herstellers der Probenbeutel bieten die Probenbeutel eine Stabilität bis zu fünf Tagen [Medisense, o. D.]. Die Auswertung der Proben durch den GC erfolgte stets innerhalb von vier Tagen nach der Probenentnahme.

Um die Zuverlässigkeit der Probenbeutel hinsichtlich der Gasstabilität zu überprüfen, wurden zwei Gasproben (Proben Nummer 4 und 7), die willkürlich ausgesucht wurden, über 24 Tage hinweg mit dem GC analysiert. Diese Ergebnisse sind in Anhang B) dargestellt. Der GC ist für die Stoffe C6+, Methan, Ethan, Ethylen, Propan, iso-Butane, Acetylen, 1,3-Butadien, Argon/O₂, Stickstoff und Wasserstoff kalibriert. Abbildung 9 zeigt den Verlauf des Wasserstoff- und Methanstoffmengenanteils dieser beiden Messreihen. Es ist erkennbar, dass die Stoffgehalte geringfügigen Schwankungen unterliegen, was möglicherweise auf die Messungenauigkeit des GC zurückzuführen ist. Insgesamt zeigt sich ein leichter Abnahmetrend der Stoffmengenanteile über die Zeit.

In Abbildung 10 sind die Stoffmengenanteile weiterer Stoffe von Probe 4 dargestellt, wobei auf die Darstellung von C6+ und iso-Butane verzichtet wurde, da sich die Stoffmengenanteile nicht verändert haben und unter 0,04 Mol% lagen. Hier wird deutlich, dass der Stoffmengenanteil der Gase, mit Ausnahme von Stickstoff und Sauerstoff, konstant geblieben ist. Der stetige Anstieg der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen deutet darauf hin, dass im Laufe der Zeit Luft in die Probenbeutel eindrang, da Luft zu rund 99 % aus diesen Gasen besteht. Dies könnte während der Probenentnahme für die GC-Analysen, bei der die Probenbeutel geöffnet wurden, oder im Laufe der Lagerungszeit aufgrund einer Undichtigkeit der Beutel geschehen sein.

Insgesamt ist die größte Veränderung der Stoffmengenanteile über den gesamten Beobachtungszeitraum der 24 Tage beim Stickstoff von Probe 4 aufgetreten, mit einer Zunahme von knapp 4 Mol%. Der Wasserstoffgehalt hat sich bei Probe 4 um 3 Mol% reduziert und bei Probe 7 um lediglich 0,2 Mol%.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Probenbeutel die Gaszusammensetzung über den Zeitraum weitgehend stabil halten konnten. Allerdings kann der Eintrag von Luft bei längeren Lagerzeiten zu einer Verfälschung der Gaszusammensetzung führen. Daher ist für eine verlässliche Analyse der Produktgaszusammensetzung eine zügige Auswertung der Proben empfehlenswert.

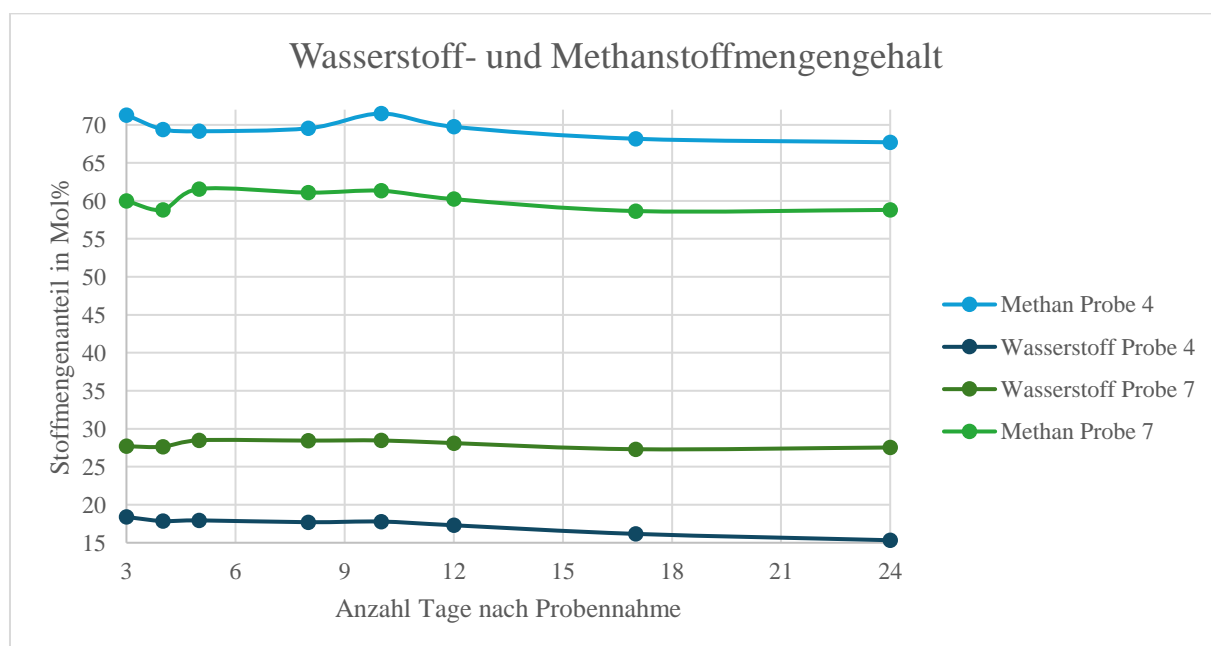


Abbildung 9: Untersuchung der Stabilität der Probenbeutel, Wasserstoff- und Methangehalt von Messung 4 und Messung 7

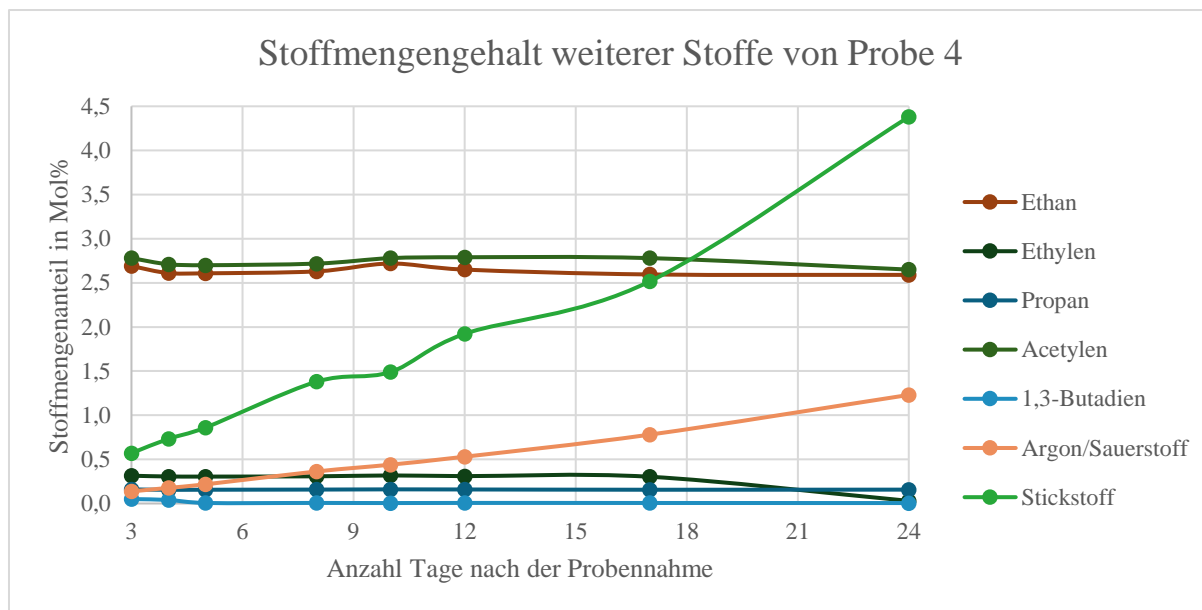


Abbildung 10: Untersuchung der Stabilität der Probenbeutel, Verlauf weiterer Stoffe von Probe 4

4.4.3 Reinigung der Probenbeutel

Um die Probenbeutel nach einer Messung wiederverwenden zu können, müssen sie von Rückständen der vorherigen Gasproben befreit werden. Dies erfolgt durch ein Spülverfahren mit Inertgas. Um die erforderliche Anzahl an Spülungen zur vollständigen Reinigung der Probenbeutel zu ermitteln, wurde ein Beutel mehrfach mit Stickstoff (N_2) gespült und nach jeder Spülung mittels GC analysiert. Die Wahl von N_2 als Spülgas erfolgte aus mehreren Gründen: Zum einen ist N_2 chemisch inert und weist aufgrund seines geringen Dipolmoments nur eine geringe Affinität zu Oberflächen auf. Da er zudem als Trägergas im GC verwendet wird, ist der GC bereits für die Erfassung von N_2 kalibriert. Darüber hinaus ist Stickstoff kostengünstig und leicht verfügbar. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau zur Beutelspülung. Der Probenbeutel wird über einen Druckminderer und einen Kugelhahn an die Stickstoffgasflasche angeschlossen. Zur Spülung wird kurz der Hals des Beutels angeblasen, um die enthaltene Luft zu verdrängen. Anschließend wird der Beutel mit N_2 befüllt, am GC vermessen und schließlich wieder entleert.

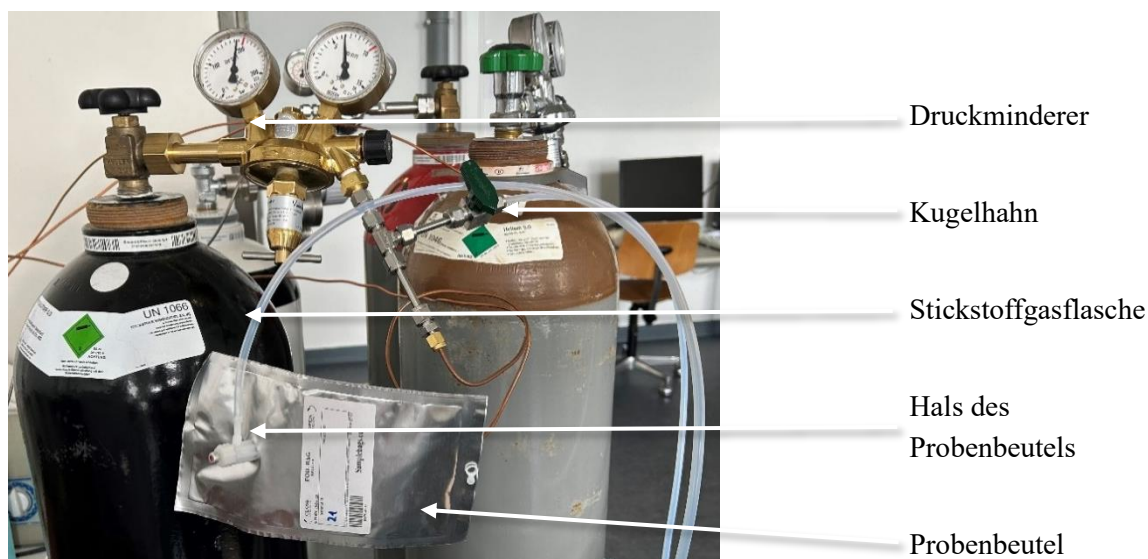


Abbildung 11: Aufbau der Beutelspülung (eigene Aufnahme)

In Tabelle 4 sind die Messergebnisse der Spülung der Probenbeutel dargestellt. Die ersten beiden Zeilen geben die Zusammensetzung des im Beutel ursprünglich enthaltenen Gases wieder. Die darauffolgenden Zeilen zeigen die Analysenergebnisse nach jeder weiteren Spülung mit Stickstoff. Bereits nach der zweiten Spülung werden die meisten Komponenten nicht mehr detektiert. Der verbleibende Sauerstoffgehalt lässt sich auf einen geringen Lufteintrag beim Anschluss des Beutels an das GC-System zurückführen. Die Tatsache, dass der Stickstoffgehalt nicht exakt 100 % beträgt, ist mit der Kalibrierung des GC zu erklären. Da derart hohe Stickstoffkonzentrationen im regulären Analysebetrieb nicht zu erwarten sind, ist der GC für den genauen Nachweis niedriger Stickstoffkonzentrationen ausgelegt. In der Tabelle 4 ist zu sehen, dass der Stickstoffanteil bis zur dritten Spülung deutlich steigt, danach aber relativ konstant ist. Basierend auf dieser Beobachtung wurde entschieden, die Probenbeutel zur Gewährleistung einer ausreichenden Reinigung dreimal mit Stickstoff zu spülen.

Tabelle 4: Messergebnisse der Probenbeutelspülung in Mol%

Messung	C6+	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	iso-Butane	Acetylen	1,3-Butadien	Argon/Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
Probeninhalt 1	0,04	49,08	1,99			0,02	3,07	0,06	6,25	26,88	7,22
Probeninhalt 2	0,04	49,30	2,00			0,02	3,08	0,06	6,30	27,14	7,19
1. Spülung	0,01	0,41	0,02	0,01	0,04				0,60	93,92	
2. Spülung	0,01								0,30	94,46	
3. Spülung	0,01								0,18	94,72	
4. Spülung									0,17	94,83	
5. Spülung									0,15	94,72	

4.5 Methodisches Vorgehen bei der Messung mit dem Gaschromatographen

In diesem Abschnitt werden die Konfiguration des Gaschromatographen, der Ablauf der Messungen sowie die dabei berücksichtigten Aspekte beschrieben.

Bei dem in dieser Arbeit verwendete Gaschromatograph handelt es sich um den Agilent Model 8890 der Joint Analytical Systems GmbH. Abbildung 12 zeigt das Fließschema des GC für die Applikation des Plasmacrackings. Es sind ein FID, ein HID und zwei TCDs installiert. Dabei ist der eine TCD für die Messung von Argon, Stickstoff, CH₄ und Kohlenstoffmonoxid (CO) zuständig und der andere TCD für H₂. Der FID detektiert alle Kohlenwasserstoffe ab C₆ als Summe und C₁-C₅, während der HID für die Messung von Cyanwasserstoff eingesetzt wird [Joint Analytical Systems GmbH, 2024, S. 9].

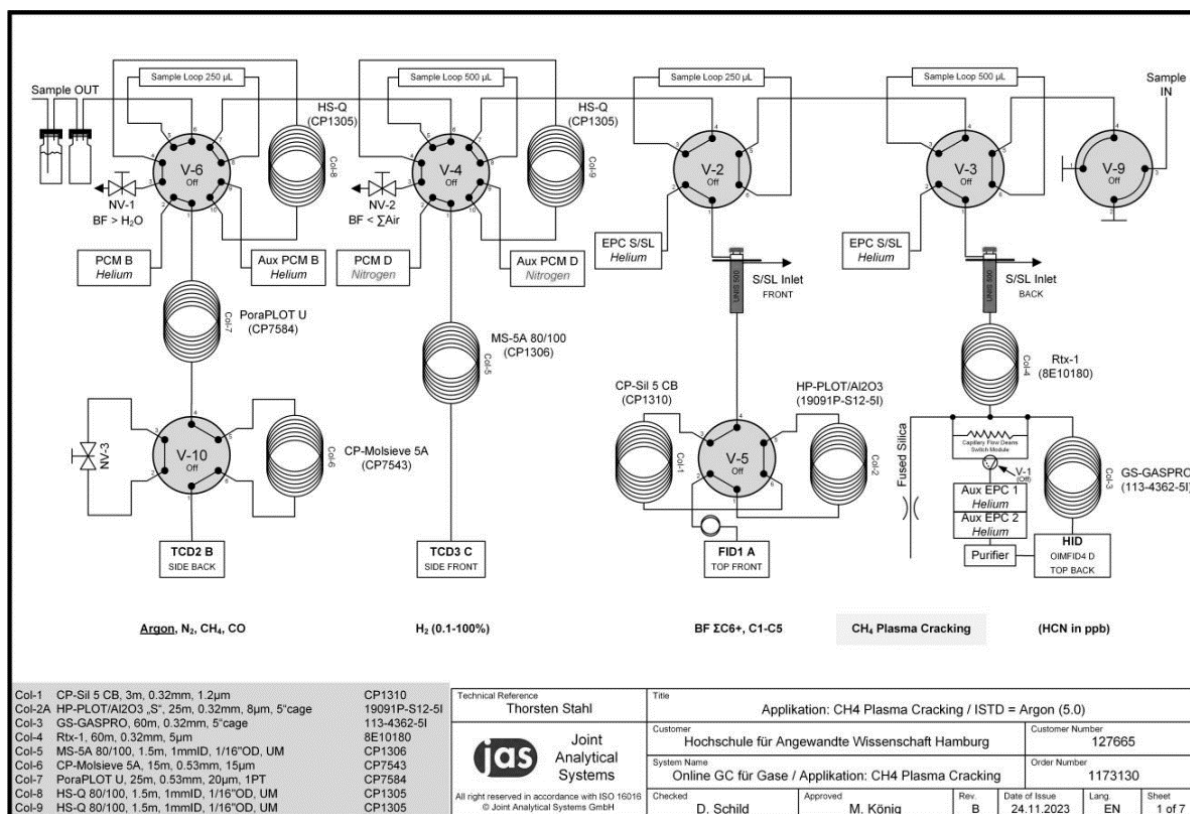


Abbildung 12: Fließschema des GC bei der Plasmacracking Applikation [Joint Analytical Systems GmbH, 2024, S. 9]

Zur Validierung der Messungen des Methangehalts wurden zunächst fünf Messungen mit einem Prüfgas bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Das Prüfgas wies einen Methangehalt von 50 % auf, wobei eine Standardabweichung von 0,97 zu den 50 % festgestellt wurde. Dies wurde mit der Formel [4.1] berechnet, die in Kapitel 4.1 vorgestellt wurde. Der Mittelwert der Messungen betrug 49,11 % mit einer Standardabweichung von 0,38. Da die Abweichungen als gering eingestuft wurden, konnte davon ausgegangen werden, dass der GC grundsätzlich in der Lage ist, Methan präzise zu detektieren.

Zur analytischen Bestätigung der Wasserstoffkonzentrationen war ebenfalls eine Überprüfung durch ein zertifiziertes Prüfgas geplant. Trotz rechtzeitiger Bestellung konnte aufgrund verlängerter Lieferzeiten des Prüfgases die Lieferung nicht mehr vor Abschluss dieser Arbeit erfolgen. Eine nachträgliche Validierung bzw. Kalibrierung auf Basis der Prüfgasmessungen ist jedoch möglich. Sollten bei der Untersuchung mit dem GC signifikante Abweichungen zu der tatsächlich enthaltenen Stoffmenge auftreten, können Korrekturen der bisher gemessenen Wasserstoffkonzentrationen erfolgen. Eine solche Anpassung ist jederzeit problemlos umsetzbar mittels der GC-Software.

Um die Messunsicherheit des GC zu bestimmen, wurde eine Produktgasprobe fünf Mal vermessen. In Tabelle 5 sind die Messergebnisse, der Mittelwert, die Standardabweichung, der Variationskoeffizient, die Messunsicherheit und die erweiterte Messunsicherheit der fünf durchgeführten Messungen dargestellt. Es zeigt sich, dass für C6+, Ethylen, Propan, iso-Butane und 1,3-Butadien keine Abweichungen festgestellt wurden, während bei Argon/O₂ der maximale Variationskoeffizient mit 2,32 % ermittelt wurde. Für die restlichen Stoffe lagen die Variationskoeffizienten zwischen 0,17 % und 0,28 %. Diese Zahlen wurden mit den Formeln [4.1] und [4.2] berechnet. Aufgrund der geringen Abweichungen und um möglichst zeiteffizient vorzugehen wurde beschlossen, im weiteren Verlauf die Proben jeweils nur zweifach mit dem GC zu analysieren. Bei der Auswertung der zweiten Probenentnahme wurden zwei Proben doppelt vermessen, und die übrigen Proben aufgrund der als ausreichend gering eingestuften Messabweichung jeweils nur ein Mal. Um bestimmen zu können, in

welchem Bereich die gemessenen Werte mit einer Sicherheit von 95 % liegen, wurde die erweiterte Messunsicherheit mit der Formel [4.4] mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ berechnet.

Tabelle 5: Standardabweichungen, Variationskoeffizienten und Messunsicherheiten einer fünf Mal durchgeführten Messung

Messnummer	Einheit	C6+	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	iso-Butane	Acetylen	1,3-Butadien	Argon/Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
1	Mol%	0,05	64,39	2,29	0,65	0,13	0,02	3,70	0,11	0,48	2,24	25,24
2	Mol%	0,05	64,26	2,28	0,65	0,13	0,02	3,70	0,11	0,50	2,30	25,20
3	Mol%	0,05	64,03	2,27	0,65	0,13	0,02	3,69	0,11	0,51	2,32	25,23
4	Mol%	0,05	64,04	2,28	0,65	0,13	0,02	3,69	0,11	0,51	2,34	25,12
5	Mol%	0,05	64,17	2,28	0,65	0,13	0,02	3,70	0,11	0,51	2,35	25,08
Mittelwert	Mol%	0,05	64,18	2,28	0,65	0,13	0,02	3,70	0,11	0,50	2,31	25,17
Standardabweichung		0,00	0,14	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,06
Variationskoeffizient	%	0,00	0,21	0,28	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	2,32	1,68	0,25
Messunsicherheit		0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03
Erweiterte Messunsicherheit		0,00	0,12	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06

In Abbildung 13 ist eine Aufnahme der Vermessung der Proben am GC zu sehen. Die Probenbeutel werden dabei über einen Schlauch mit dem Einlass des GC verbunden. Wie in Kapitel 4.1 hervorgehoben, wird das Gas manuell in das Messsystem eingeleitet, wodurch kein konstanter Gasstrom erzeugt werden kann. Da die ermittelten Messabweichungen jedoch gering ausfielen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Methode für die vorliegenden Analysen hinreichend genaue Ergebnisse liefert.



Abbildung 13: Messung des Produktgases am GC in Hamburg (eigene Aufnahme)

5. Auswertung der Ergebnisse und Vergleich mit dem Stand der Technik

In diesem Abschnitt erfolgt zunächst die Auswertung der Ergebnisse der GC-, MS- und OES-Messungen. Bei der Auswertung der GC-Ergebnisse wird dabei detailliert auf den Einfluss der Betriebsparameter, die operativen Grenzen, die ideale Betriebseinstellung, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Stabilität des Prozesses eingegangen. Die Auswertungen werden direkt im Anschluss diskutiert, um eine schnelle Einordnung zu ermöglichen. Darauf aufbauend folgen die Berechnungen der energetischen Wasserstoffwirkungsgrade und des Energiebedarfs des erzeugten Wasserstoffs. Als nächstes wird die Umwandlungsrate von Methan sowie die Umwandlungseffizienzen von Methan zu Wasserstoff und Carbon Black bestimmt. Anschließend wird der Einfluss der PAK auf die Wasserstoffausbeute erörtert. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Ergebnisse mit den in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Stand der Technik.

5.1 Ergebnisse und Auswertung der Gaschromatographie

Gemäß der Beschreibung in Kapitel 4.2 wurden der Druck, der Volumenfluss des Eduktgases sowie die Mikrowellenleistung als veränderbare Prozessparameter identifiziert. Um deren Einfluss systematisch zu untersuchen, wurden jeweils zwei Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurde einer der Parameter variiert, während die beiden anderen konstant gehalten wurden. Dieses Vorgehen der gezielten Veränderung eines Parameters bei gleichzeitiger Konstanthaltung der übrigen Prozessgrößen ermöglicht es, den Einfluss jedes Parameters isoliert zu betrachten und Wechselwirkungen auszuschließen. Die GC-Ergebnisse der relevanten Proben sind dem Anhang B) zu entnehmen. In diesem Kapitel wird zur Vereinfachung der Eduktgasvolumenstrom mit "Volumenstrom" oder „Durchfluss“ und die Mikrowellenleistung mit "Leistung" bezeichnet. Es ist außerdem zu beachten, dass für die Stoffmengenanteile der jeweilige Bereich der erweiterten Messunsicherheit gilt, der in Kapitel 4.5 ermittelt und in Tabelle 5 dargestellt wurde.

Für die Analyse der GC-Ergebnisse wurden mehrere Graphiken erstellt, die in den Kapiteln 5.1.1, 5.1.2 und 5.1.3 vorgestellt werden und nun kurz beschrieben werden. Die Graphen, die den Einfluss auf die Stoffmengenveränderung darstellen, zeigen auf der Y-Achse der Stoffmengenanteil in Mol% und auf der X-Achse den untersuchten Betriebsparameter. Des Weiteren sind Graphen abgebildet, die den Wasserstoffmassenstrom und die Wasserstoffumwandlungseffizienz darstellen, welche jeweils in Kapitel 5.4.1 und Kapitel 5.4.2 berechnet werden. Dabei ist auf der Primärachse die Umwandlungseffizienz in %, auf der Sekundärachse der Wasserstoffmassenstrom in kg/h und auf der X-Achse der jeweilige Betriebsparameter zu sehen. Der Massenstrom stellt eine interessante Kenngröße dar, da er die Produktionsrate des Wasserstoffs quantifiziert und eine Einschätzung der maximal erzielbaren Wasserstoffmenge innerhalb eines definierten Zeitintervalls ermöglicht. Darüber hinaus bietet die Analyse des Massenstroms die Möglichkeit, den optimalen Volumenstrom zu identifizieren. Ein erhöhter Volumenstrom führt erwartungsgemäß, wie in Kapitel 4.2 erörtert, zu einer Verringerung der Umsatzrate. Gleichzeitig steigt jedoch die absolute Menge an potenziell umsetzbaren Teilchen pro Zeiteinheit, da insgesamt eine größere Gasmenge durch den Plasmaraum fließt.

Wasserstoff und Methan werden in einer Grafik dargestellt, da diese Stoffe die höchsten Stoffmengenanteile im Produktgas aufweisen und Wasserstoff primär aus Methan gewonnen wird. Das lässt sich aus den großen Differenzen zwischen Edukt- und Produktstoffmengenanteilen ableiten. Darüber hinaus spaltet sich Ethan, während Ethylen und Acetylen als weitere Produkte gebildet werden.

Da die Stoffmengenanteile dieser Stoffe allerdings gering sind (maximal 5 Mol% im Acetylen) und dementsprechend keinen wesentlichen Einfluss auf die Wasserstoffausbeute haben, sind die Graphen dieser Stoffe in Anhang A) dargestellt. Des Weiteren wurden Propan, iso-Butane und 1,3-Butadien aufgrund ihres sehr geringen Stoffmengenanteils (<0,2 Mol%) und minimaler Stoffmengenveränderung zwischen Edukt- und Produktgas in der Darstellung vollständig vernachlässigt.

Die Anteile von Stickstoff und Sauerstoff wurden in der Auswertung ebenfalls nicht dargestellt, da in den meisten Proben signifikant erhöhte Konzentrationen dieser Gase festgestellt wurden. Exemplarisch sei Probe 11 genannt, bei der ein Stickstoffgehalt von 5,65 Mol% und ein Sauerstoffgehalt von 1,45 Mol% gemessen wurde. Laut Prüfbericht des Erdgaslieferanten (siehe Anhang C) sollte das eingeleitete Erdgas keinen Sauerstoff und nur einen geringen Anteil Stickstoff enthalten. Da während des Plasmacrackingprozesses keine Bildung von Sauerstoff und Stickstoff zu erwarten ist, wird die Hypothese aufgestellt, dass es sich um Luftverunreinigungen handelt.

Zur Ermittlung des tatsächlichen Stickstoff- und Sauerstoffgehalts im Erdgas wurden fünf Proben direkt aus dem Erdgasbündel entnommen und mittels GC analysiert. Unter der Annahme, dass das Erdgas 0 Mol% Sauerstoff enthält und die gemessenen Sauerstoff- und Stickstoffgehalte durch Lufteintrag verfälscht wurden, wurde folgende Korrektur vorgenommen: Der gemessene Sauerstoffanteil, multipliziert mit dem Verhältnis von Stickstoff (78%) zu Sauerstoff (21%) in Luft, wurde vom gemessenen Stickstoffanteil subtrahiert. Der Mittelwert der so korrigierten Stickstoffwerte ergab sich zu 0,25 Mol%. Die Hypothese der Luftverunreinigung in den Produktgasproben wurde durch die Analyse des Verhältnisses zwischen korrigiertem Stickstoff (abzüglich der ermittelten 0,25 Mol% aus dem Erdgas) und Sauerstoff bestätigt. In den meisten Proben betrug dieses Verhältnis etwa 3,71:1, was dem typischen Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis von 78:21 in der Atmosphäre entspricht. Dies legt eine Luftkontamination nahe. Die genaue Ursache dieser Verunreinigung bedarf weiterer Untersuchungen. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick möglicher Kontaminationsquellen gegeben.

Eine Undichtigkeit der Probenbeutel kann weitgehend ausgeschlossen werden, da bei der Untersuchung der Stabilität der Probenbeutel in Kapitel 4.4.2 der Stickstoff- und Sauerstoffstoffmengenanteil insgesamt um maximal 1,22 Mol% innerhalb rund einer Woche anstieg.

Eine Vermutung ist, dass die Verunreinigung nach der Reinigung des Quarzglases in der Plasmakammer auftritt. Dieses muss regelmäßig von Ablagerungen bereinigt werden, indem ein Luftventil an der Plasmakammer geöffnet und ein Luftplasma erzeugt wird. Dabei können Rückstände von Umgebungsluft in der Kammer verbleiben und zu Verunreinigungen führen.

Eine weitere Quelle könnte ein nicht geschlossenes Ventil sein. Um das Plasma für den Plasmacrackingbetrieb zu zünden, wird ein Vakuum erzeugt. Falls in dieser Phase das manuelle Absperrventil an der Probenentnahmestelle nicht geschlossen ist, kann Umgebungsluft in den Plasmareaktor gesaugt werden. Wenn der Plasmacrackingprozess nicht lange genug vor der nächsten Probenentnahme lief, könnten sich noch Lufrückstände in der Anlage befinden.

Außerdem liegt die Vermutung nahe, dass der Lufteintrag während der Probenentnahme erfolgte. Die Probenentnahmestelle ist in Abbildung 14 markiert und, wie zu sehen, durch mehrere Ventile und Klemmringverschraubungen zur Integration weiterer Messtechnik der Firma iplas geprägt. Diese Verbindungselemente könnten potenziell undicht sein und somit zur Kontamination der Proben mit der Umgebungsluft führen. Um derartige Verunreinigungen in zukünftigen Messungen zu vermeiden, wird empfohlen, die Probenentnahme direkt hinter dem Kerzenfilter durchzuführen.



Abbildung 14: Aufnahme der Probenentnahmestelle (eigene Aufnahme)

Um den Einfluss der Luftverunreinigung bei der Auswertung der Ergebnisse zu minimieren, werden für die nachfolgenden Analysen und Berechnungen die Stoffmengenanteile der Gaskomponenten außer Stickstoff und Sauerstoff normiert. Das Vorgehen wird im Folgenden am Beispiel der Probe 11 erläutert, dessen Stoffmengenanteile in Tabelle 6 dargestellt sind. Zunächst wird die Summe der Produktgaskomponenten ohne Stickstoff und Sauerstoff gebildet, zu sehen in der vorletzten Spalte von Tabelle 6. Anschließend wird der angenommene Stickstoffstoffmengenanteil von 0,25 Mol% des Erdgases zu dieser Summe addiert, da sich dieser durch das Plasmacracking nicht verändern sollte. Die neu gebildete Summe ist der letzten Spalte zu entnehmen. Zuletzt werden die einzelnen Gaskomponenten jeweils durch die so erhaltenen Gesamtsumme geteilt und mit 100 multipliziert. Die neuen Stoffmengenanteile sind in der untersten Zeile von Tabelle 6 zu sehen. Anhand dieses Vorgehens können repräsentative Stoffmengenanteile ohne Luftverunreinigungen ermittelt werden.

Tabelle 6: Normierung der Stoffmengenanteile zur Beseitigung des Einflusses der Luftverunreinigung

	C6+	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	iso-Butane	Acetylen	1,3-Butadien	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Summe ohne O ₂ und N ₂	Summe mit O ₂ und N ₂ aus Erdgas
Stoffmenge [Mol%]	0,03	70,55	2,73	0,40	0,16	0,03	2,69	0,05	14,90	1,45	5,65	91,54	91,79
Normierte Stoffmenge [Mol%]	0,03	76,86	2,97	0,43	0,18	0,03	2,93	0,06	16,23				

Zur qualitativen Bewertung des Einflusses der Betriebsparameter auf die Wasserstoffausbeute, sind in den folgenden Graphiken die Trendgeraden des Wasserstoffgehalts sowie deren Bestimmtheitsmaße R^2 angegeben. Diese beschreiben das Verhältnis zwischen der durch die Regressionsgerade erklärten Streuung \hat{y} und der Gesamtstreuung der Daten \bar{y} . Das Bestimmtheitsmaß ist ein Gütemaß für die Anpassung der Trendgeraden an die Datenpunkte. Es kann dabei Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei ein Wert nahe 1 auf eine gute Anpassung der Trendgeraden hindeutet. Die Formel zur Berechnung lautet wie folgt [Kohn *et al.*, 2022, S. 149]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad 0 \leq R^2 \leq 1 \quad [5.1]$$

5.1.1 Einfluss des Drucks

Gemäß dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchsplan wurde zunächst eine Messreihe zur Untersuchung des Druckeinflusses durchgeführt, dargestellt in Abbildung 15. Bei der ersten Versuchsreihe wurde der Druck in 100 mbar Schritten von 100 mbar Überdruck bis 500 mbar Überdruck

erhöht, während der Volumenfluss konstant bei 6 m³/h und die Leistung unverändert bei 6 kW gehalten wurden. Es ist zu erkennen, dass sich der Wasserstoffgehalt nur geringfügig ändert. Dies wird durch die Trendgerade mit einer flachen Steigerung von 0,0035 Mol%/100 mbar bei einem Bestimmtheitsmaß (R²) von 0,13 bestätigt. Das niedrige Bestimmtheitsmaß kann auf die geringe Streuung der Wasserstoffstoffmengenanteile zurückgeführt werden. Dies deutet darauf hin, dass der Druck im untersuchten Bereich einen nahezu vernachlässigbaren Effekt auf die Wasserstoffausbeute hat.

Da ursprünglich, wie in Kapitel 4.2 festgehalten, ein Zusammenhang zwischen Druck und Umsatzrate vermutet wurde, erfolgte zur Überprüfung dieses unerwarteten Ergebnisses eine Wiederholung der Messreihe. In der zweiten Versuchsreihe, ebenfalls durchgeführt bei 6 m³/h Durchfluss und einer Leistung von 6 kW, bestätigte sich der marginale Einfluss des Drucks auf die Wasserstoffausbeute mit einer Steigerung der Trendgeraden von 0,26 Mol%/100 mbar und einem R² von 0,11 (siehe Abbildung 15).

Abbildung 16 zeigt die Umwandlungseffizienz und den Massenstrom von Wasserstoff bei Erhöhung des Drucks der beiden Versuchsreihen. Es lässt sich ein leicht parabolischer Verlauf erkennen, allerdings sind die maximalen Differenzen zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Punkt mit lediglich 2,06 % bei der Umwandlungseffizienz und 0,02 kg/h bei dem Massenstrom derart gering, dass von keinem nennenswerten Einfluss gesprochen werden kann.

Diese Ergebnisse widersprechen der theoretischen Annahme, dass bei höheren Drücken aufgrund der erhöhten Zahl an Teilchenstößen eine gesteigerte Umsatzrate und folglich eine höhere Wasserstoffausbeute zu erwarten ist. Eine mögliche Erklärung für die festgestellte geringe Druckabhängigkeit der Wasserstoffausbeute könnte die begrenzte Variation des Drucks innerhalb des untersuchten Bereichs sein. Möglicherweise wäre eine Erweiterung des einstellbaren Druckbereichs erforderlich, um einen signifikanten Einfluss des Drucks auf die Umsatzrate zu beobachten. Eine weitere Hypothese ist, dass der untersuchte Druckbereich zwischen 100 mbar und 500 mbar Überdruck in einer Region liegt, in der der Druck tatsächlich keinen maßgeblichen Effekt hat. Es könnte jedoch jenseits dieses Bereichs, bei höheren oder niedrigeren Drücken, eine stärkere Abhängigkeit der Wasserstoffausbeute vom Druck vorliegen. Um diese Hypothesen zu überprüfen, wären zusätzliche Versuchsreihen mit einer größeren Variation des Drucks, insbesondere auch in Bereichen unterhalb von 100 mbar und oberhalb von 500 mbar Überdruck, erforderlich.

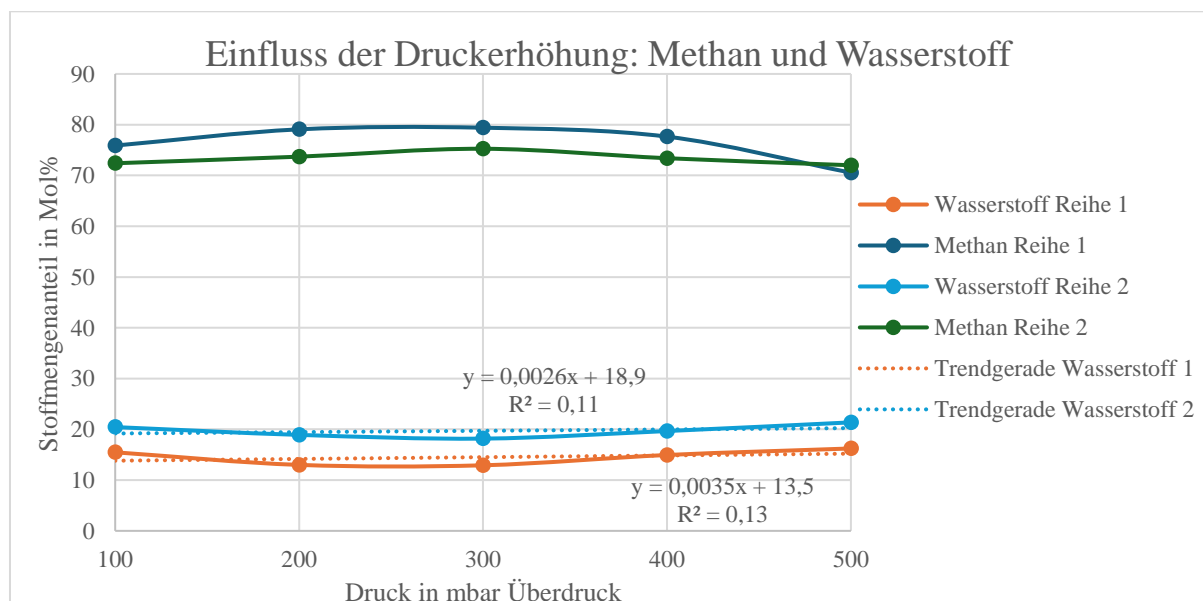


Abbildung 15: Erhöhung des Drucks, Methan und Wasserstoff

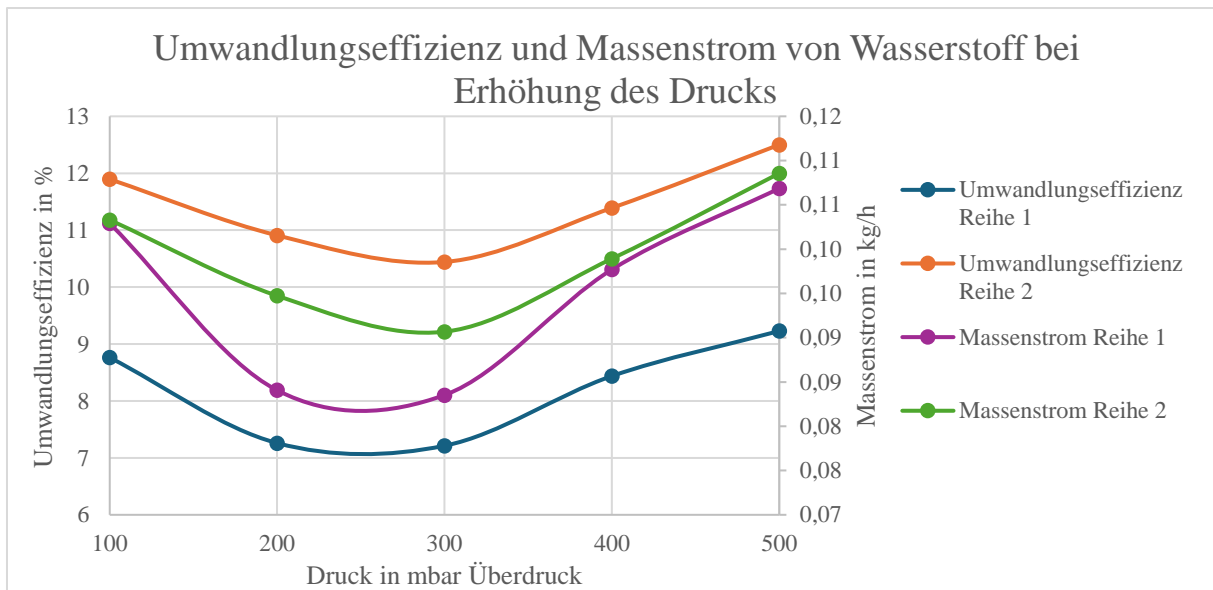


Abbildung 16: Umwandlungseffizienz und Massenstrom von Wasserstoff bei Erhöhung des Drucks

5.1.2 Einfluss der Leistung

Wie in Kapitel 4.2 dargelegt, wurde angenommen, dass der Wasserstoffenertrag mit zunehmender Mikrowellenleistung steigt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, dargestellt in Abbildung 17.

Die erste Versuchsreihe untersucht die Auswirkungen einer Leistungserhöhung bei einem konstanten Volumenstrom von 8 m³/h und 500 mbar Überdruck. Die Ergebnisse zeigen eine inverse Korrelation zwischen dem Methanstoffmengenanteil und der zugeführten Leistung, während der Wasserstoffstoffmengenanteil mit steigender Leistung zunimmt. Die lineare Regression des Wasserstoffanteils weist eine Steigerung von 3,27 Mol%/kW mit einem R² von 0,95 auf.

In der zweiten Versuchsreihe, durchgeführt bei einem Volumenstrom von 15 m³/h und 200 mbar Überdruck, beträgt die Steigerung der Trendgeraden 1,61 Mol%/kW mit einem R² von 0,90. Der Vergleich der Steigerungen beider Versuchsreihen legt nahe, dass der Einfluss der Leistung auf die Wasserstoffproduktion bei geringeren Volumenströmen ausgeprägter ist.

Abbildung 18 illustriert die Umwandlungseffizienz und den Massenstrom von Wasserstoff in Abhängigkeit von der zugeführten Leistung. Es wird ersichtlich, dass sowohl die Massenströme als auch die Umwandlungseffizienz mit steigender Leistung zunehmen. Der Massenstrom der zweiten Versuchsreihe weist eine geringere Steigung auf, was die Hypothese unterstützt, dass bei höheren Volumenströmen der Einfluss der Leistung auf die Wasserstoffproduktion weniger ausgeprägt ist.

Insgesamt deuten diese Ergebnisse auf eine starke positive Korrelation zwischen der Mikrowellenleistung und dem Wasserstoffenertrag hin und bestätigen somit die aufgestellte Hypothese. Mit zunehmender Leistung steigt der Wasserstoffenertrag signifikant an, wobei dieser Effekt bei niedrigeren Volumenströmen verstärkt auftreten kann. Die hohen Bestimmtheitsmaße der Wasserstofftrendlinie von über 0,90 in beiden Versuchsreihen weisen darauf hin, dass die Trendgeraden die Daten gut beschreiben und der beobachtete Zusammenhang zwischen Leistung und Wasserstoffenertrag einer linearen Beziehung folgt. Die Umwandlungseffizienzen und Massenströme steigen ebenfalls linear an und weisen ein Maximum bei der höchsten Leistung auf.

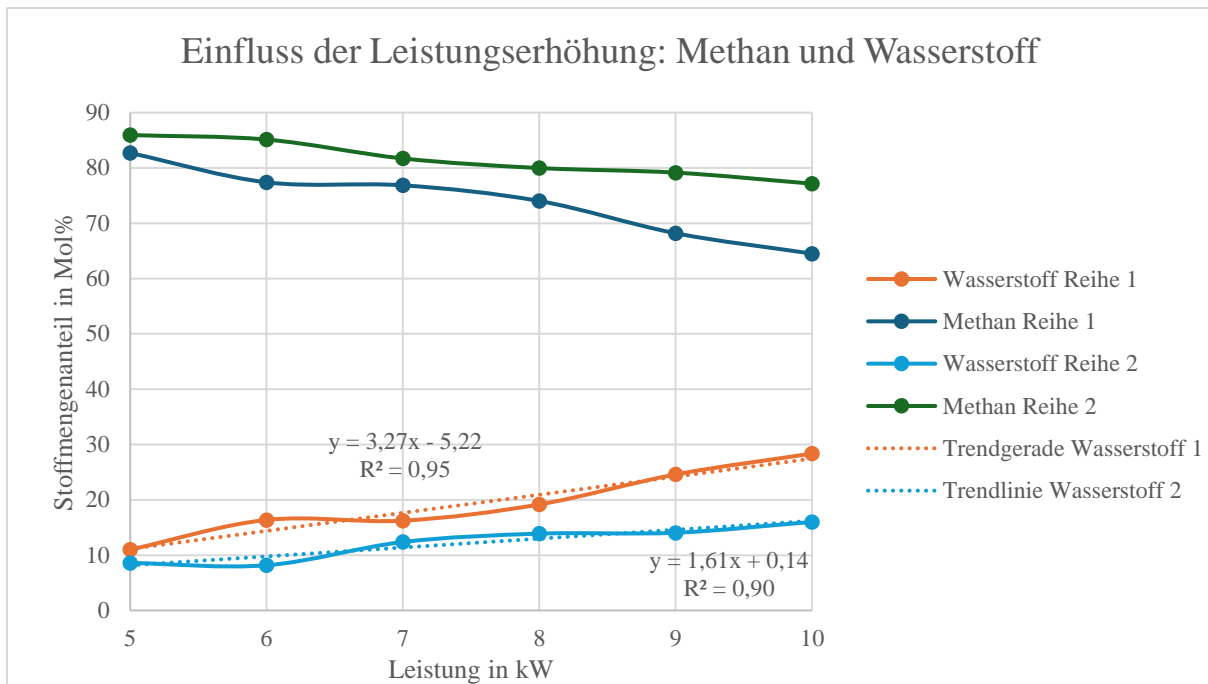


Abbildung 17: Erhöhung der Leistung: Methan und Wasserstoff

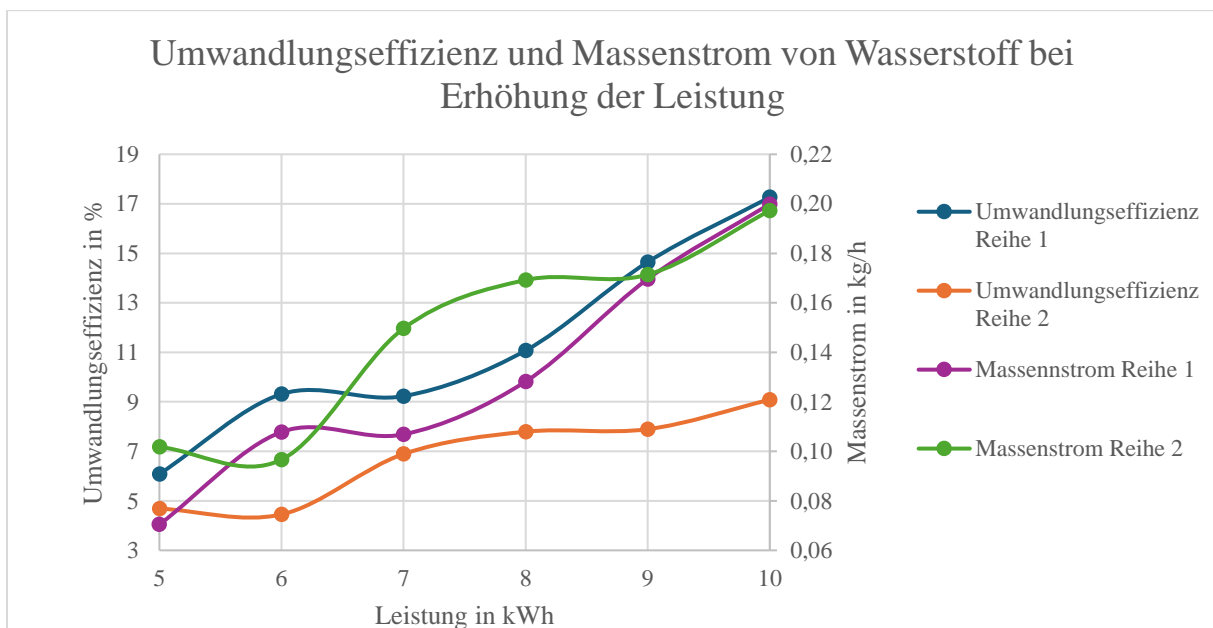


Abbildung 18: Umwandlungseffizienz und Massenstrom von Wasserstoff bei Erhöhung der Leistung

5.1.3 Einfluss des Volumenstroms

In Bezug auf den Volumenstrom wurde gemäß der Erläuterung in Kapitel 3.2 erwartet, dass bei höherem Durchfluss ein niedrigerer Wasserstoffstoffmengengehalt und geringere Umwandlungseffizienzen erzielt werden. Bei dem Massenstrom hingegen, wird nicht zwingend mit einer Abnahme gerechnet. In der ersten Versuchsreihe wurde der Volumenstrom von 4 m³/h bis 15 m³/h bei einer konstanten Leistung von 6 kW und 200 mbar Überdruck variiert. Aus zeitlichen Gründen und aufgrund der Erwartung geringer Wasserstoffausbeuten bei hohen Volumenströmen wurden keine Proben bei 11, 13 und 14 m³/h entnommen.

In Abbildung 16 lässt sich erkennen, dass der Methangehalt mit zunehmenden Volumenstrom ansteigt und der Wasserstoffgehalt entsprechend abnimmt. Die lineare Regression ergibt eine Abnahme von -1,77 Mol%/m³/h mit einem R² von 0,88.

In der zweiten Versuchsreihe wurde der Volumenstrom zwischen 5 m³/h und 15 m³/h bei einer Leistung von 10 kW und 200 mbar Überdruck gesteigert. Bei 4 m³/h Durchfluss war keine Probenentnahme möglich, da das Plasma bereits bei einem Volumenstrom von 5 m³/h instabil war, geflackert hat und zur Beschmutzung des Quarzglasgefäßes geführt hat, weshalb die Leistung nicht weiter reduziert wurde. Im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe wurde eine zusätzliche Probe bei 14 m³/h Durchfluss genommen. Analog zur ersten Versuchsreihe steigt bei der zweiten Versuchsreihe der Methananteil im Produktgas und der Wasserstoffgehalt nimmt bei steigendem Volumenstrom ab. Die Trendgerade des Wasserstoffs weist eine Abnahme von -1,65 Mol%/m³/h mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,77 auf.

Abbildung 20 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Steigerung des Volumenstroms und den resultierenden Umwandlungseffizienzen sowie den Wasserstoffmassenströmen. Mit zunehmendem Volumenstrom ist eine generelle Abnahme der Umwandlungseffizienz zu beobachten, was den theoretischen Erwartungen entspricht, trotz geringfügiger Fluktuationen in den Messwerten. In der ersten Reihe bleibt der Massenstrom wengleich einiger Schwankungen weitgehend konstant. Im Gegensatz dazu weist die zweite Reihe bei sehr hohen Volumenströmen (ab 14 m³/h) einen Anstieg auf, obwohl die Wasserstoffstoffmengenanteile gering sind. Dies lässt sich damit erklären, dass eine Erhöhung des Volumenstroms einerseits zu einer partiellen Verdrängung der Plasmaflamme führt, wodurch ein größerer Anteil des Eduktgases unbehandelt vorbeiströmt. Andererseits bewirkt der erhöhte Gesamtdurchsatz, dass pro Zeiteinheit eine größere Gasmenge durch die Plasmaflamme geleitet wird. Diese gegenläufigen Effekte resultieren in einer nicht-linearen Beziehung zwischen Wasserstoffstoffmengenanteil und Wasserstoffmassenstrom. Der maximale Massenstrom wird in der ersten Versuchsreihe bei einem Volumenstrom von 8 m³/h erreicht, während er in der zweiten Reihe bei 15 m³/h liegt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Erhöhung des Volumenstroms zu einem geringeren Wasserstoffstoffmengenanteil führt und somit auch zu einer geringeren Umwandlungseffizienz. Die konstanten bzw. steigenden Massenströme verdeutlichen, dass die absolute Wasserstoffproduktion mit steigendem Volumenstrom nicht abnimmt, sondern konstant bleibt oder sogar zunimmt. Die hohen Bestimmtheitsmaße der Trendgeraden von 0,77 und 0,88 weisen darauf hin, dass sie den beschriebenen Zusammenhang gut beschreiben. Außerdem legt der lineare Verlauf der Trendgeraden nahe, dass zwischen der Veränderung des Volumenstroms und dem Wasserstoffstoffmengenanteil ein linearer Zusammenhang besteht.

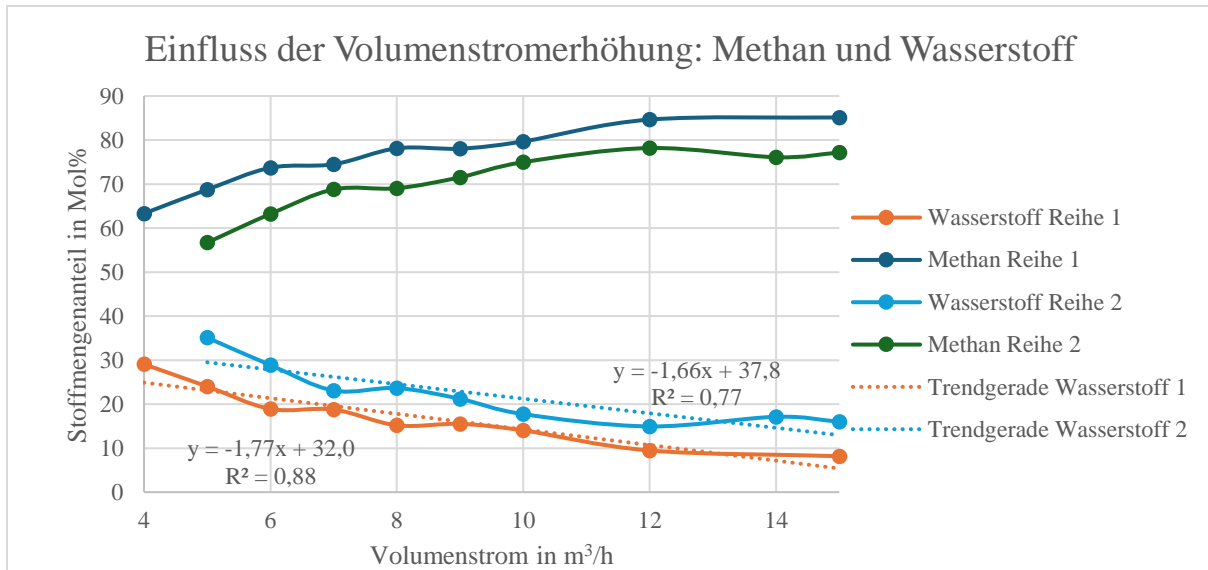


Abbildung 19: Erhöhung des Volumenstroms: Methan und Wasserstoff

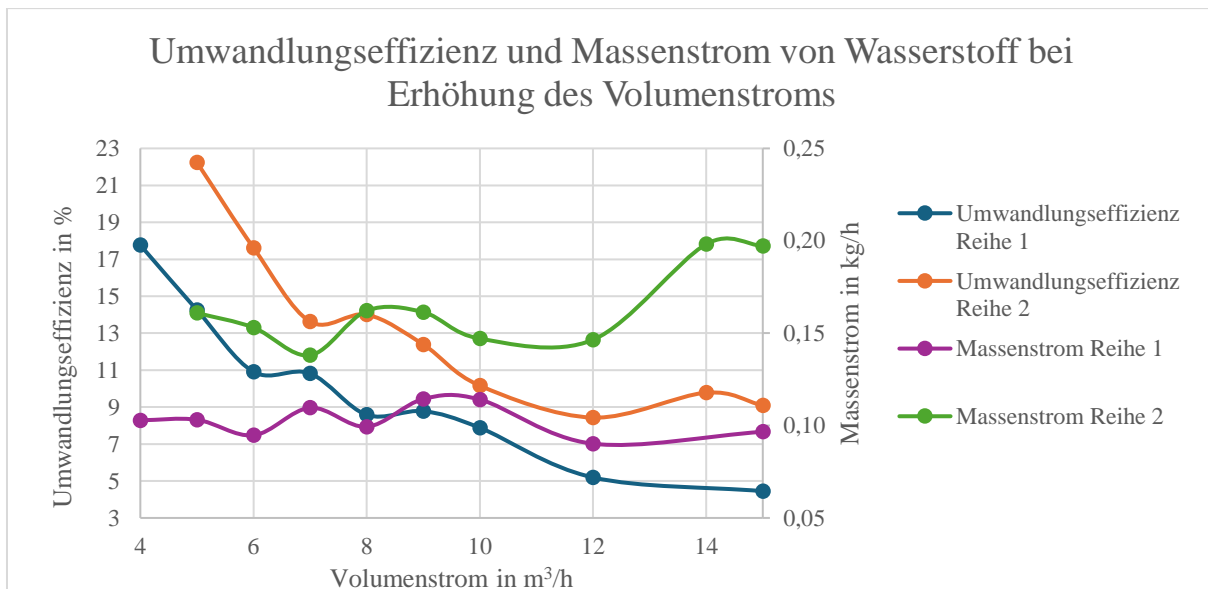


Abbildung 20: Umwandlungseffizienz und Massenstrom von Wasserstoff bei Erhöhung des Volumenstroms

5.1.4 Ermittlung operativer Grenzen und idealer Parameterkombination zur maximalen Wasserstoffausbeute

Die Untersuchung der Betriebsparameterkombinationen offenbarte sowohl die Grenzen als auch die optimalen Bedingungen für die Wasserstoffproduktion. Bei einer Leistung von 10 kW und einem Volumenstrom von 5 m³/h traten Stabilitätsprobleme auf, die sich durch Plasmaflackern und Quarzglasverschmutzung äußerten. Diese Beobachtung legte eine untere Grenze von 5 m³/h für den Volumenstrom bei maximaler Leistung von 10 kW fest. Ab einem Volumenstrom von 6 m³/h konnte generell ein stabiles Plasma generiert werden, während geringere Volumenströme insgesamt eine erhöhte Überwachung erforderten.

Weitere kritische Punkte wurden bei 4 kW Leistung und 10 m³/h Volumenstrom und 5 kW Leistung und 8 m³/h Volumenstrom identifiziert. Bei beiden erlosch das Plasma und ließ sich nur schwer neu initiieren, wobei bei letzterer Einstellung eine Wiederherstellung nach mehreren Versuchen gelang. Der Grund hierfür wurde bereits in Kapitel 4.3.2 detailliert dargelegt.

Die maximal mögliche Leistung bei einem minimalen Volumenstrom von 4 m³/h wurde nicht untersucht und sollte somit Teil weiterer Versuche werden.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass bei der maximalen Leistung von 10 kW ein Mindestvolumenstrom von 5 m³/h erforderlich ist, während bei einem minimalen Volumenstrom von 4 m³/h die maximale Leistung noch untersucht werden sollte. Der Druck erwies sich im untersuchten Bereich nicht als limitierender Faktor für die Parametereinstellungen.

Die höchste Wasserstoffkonzentration von 35,10 Mol% im Produktgas wurde, den Erwartungen entsprechend, bei 10 kW Leistung, 5 m³/h Volumenstrom und 200 mbar Überdruck erreicht. Diese Ergebnisse deuten auf die allgemeine Tendenz hin, dass hohe Wasserstoffkonzentrationen bei niedrigen Volumenströmen in Kombination mit Leistungen ab 6 kW erzielt werden.

5.1.5 Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden einige Betriebsparameterkombinationen mehrfach eingestellt, Proben genommen und mittels GC analysiert. Abbildung 21 präsentiert die Ergebnisse, wobei die benachbarten Balken jeweils die gleichen Einstellungen zeigen. In Tabelle 7 sind für jede Messreihe die Standardabweichung, der Mittelwert und der Variationskoeffizient angegeben.

Der Variationskoeffizient variiert zwischen 3,49 % und 12,54 %. Obwohl vor allem letztere eine beachtliche Abweichung darstellt, befinden sich sämtliche Einzelmesswerte derselben Einstellungen in der gleichen Größenordnung, was auf eine grundsätzliche Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hindeutet.

Für die festgestellten Abweichungen kommen mehrere potenzielle Ursachen in Betracht. Diese umfassen Probenentnahmefehler, Instabilitäten im Plasma sowie nicht vollständig erreichte Betriebstemperaturen der Anlagenkomponenten (Rohre, Reaktor etc.) zum Zeitpunkt der Probenentnahme. Hinzu kommt eine suboptimale Einstellung des EH-Tuners. Dieser wird manuell für eine spezifische Leistung ausgerichtet. Während der Probenentnahme wird jedoch die Leistung variiert, ohne dass der EH-Tuner bei jeder Einstellung nachjustiert wird. Dies kann zu einer erhöhten reflektierten Leistung führen, was sich negativ auf die Wasserstoffausbeute und die Reproduzierbarkeit auswirkt, da diese Leistung nicht mehr dem Plasma zur Verfügung steht. Die tatsächliche für den Prozess verfügbare Leistung kann somit schwanken, obwohl nominell die gleiche Leistungsmenge zugeführt wird.

Durch Optimierung der Versuchsdurchführung, einer möglichen Automatisierung des EH-Tuners und Erhöhung der Stichprobengröße könnten die Abweichungen weiter reduziert werden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse jedoch, dass das Verfahren eine ausreichende Reproduzierbarkeit gewährleistet.

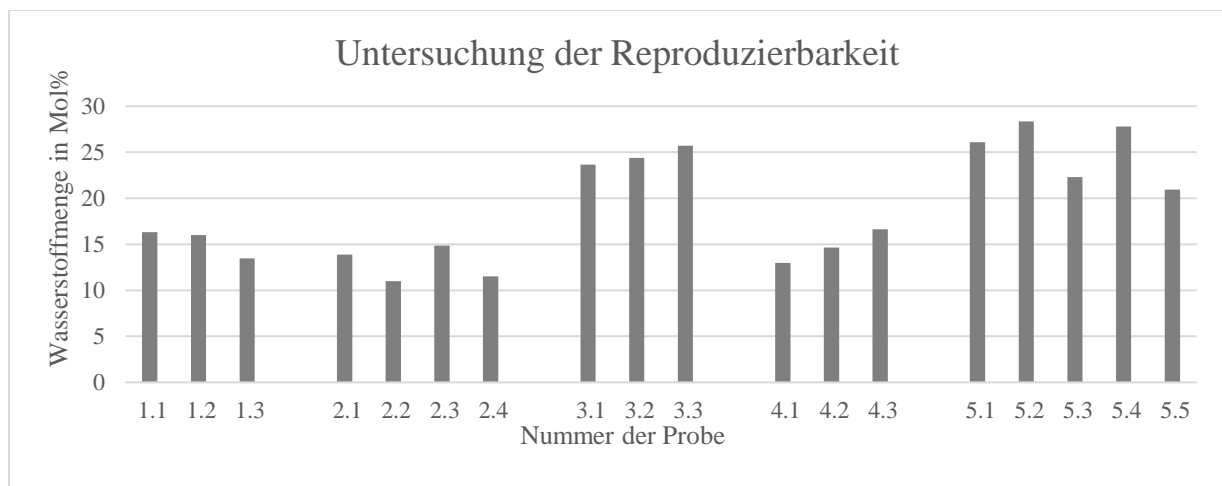


Abbildung 21: Untersuchung der Reproduzierbarkeit

Tabelle 7: Untersuchung der Reproduzierbarkeit: Standardabweichung, Mittelwert und Varianzkoeffizient

	1	2	3	4	5
Standardabweichung	1,28	1,61	0,86	1,48	2,96
Mittelwert in Mol%	15,25	12,82	24,57	14,75	25,1
Varianzkoeffizient in %	8,39	12,54	3,49	10,03	11,81

5.1.6 Stabilität des Prozesses

Um die Stabilität des Prozesses und mögliche zeitabhängige Veränderungen in der Produktgaszusammensetzung zu untersuchen, wurde eine einstündige Messung unter konstanten Betriebsparametern durchgeführt. Dabei wurden in 12-Minuten-Intervallen Proben entnommen. Die resultierenden Stoffmengenanteile in Mol% von Methan und Wasserstoff sind in Abbildung 22 als Funktion der Prozessdauer in Minuten dargestellt.

Die Analyse der Daten zeigt, dass die Konzentrationen aller untersuchten Gase zwar Schwankungen unterliegen, aber generell ein konstantes Niveau aufweisen. Die Variationskoeffizienten betragen für Wasserstoff 11,45 % und für Methan 2,24 %.

Obwohl die Schwankungen, insbesondere bei Wasserstoff, beträchtlich erscheinen, liegen sie innerhalb der Grenzen der bei dem Reproduzierbarkeitstest beobachteten Abweichungen. Dies deutet darauf hin, dass die beobachteten Variationen eher auf natürliche Schwankungen zurückzuführen sind, bedingt durch den Prozess selbst und die Messmethode. Diese Ergebnisse legen nahe, dass sich ein relativ stabiler Prozess einstellt, wobei die Zusammensetzung des Produktgases über die Dauer der Untersuchung keine signifikanten systematischen Änderungen aufweist.

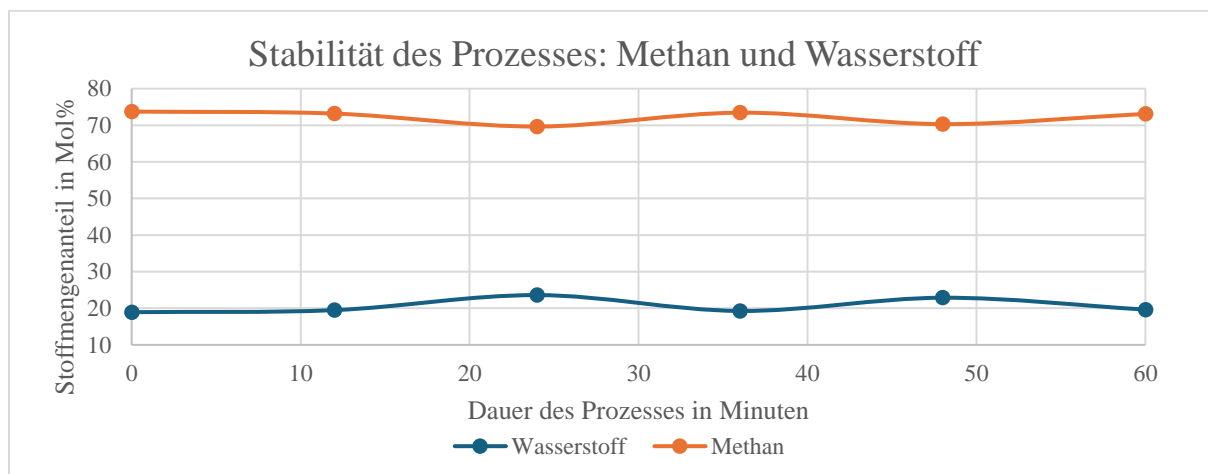


Abbildung 22: Stabilität des Prozesses: Methan und Wasserstoff

5.2 Auswertung der optischen Emissionsspektroskopie

In der Anlage ist ein optisches Emissionsspektrometer der Firma Avantes eingebaut, mit der Produktbezeichnung Avantes OES mini spectrometer Avaspec-Mini 2048 CL. Es ist mit einem CMOS Detektor ausgestattet und mit einer ULS (Ultra Low Straylight)-Symmetrische Czerny-Turner optischen Bank versehen [Avantes, o. D.]. Am Kopf des schwarzen Kabels, welches durch eine Bohrung des Resonators geführt und auf das Plasma ausgerichtet wird, und in Abbildung 23 gekennzeichnet ist, befindet sich das optische Emissionsspektrometer.



Position des Sensors der optischen Emissionsspektroskopie

Abbildung 23: Position des Sensors der optischen Emissionsspektroskopie (eigene Aufnahme)

Wie in der Literatur von Oberreuther (2004) beschrieben ist es nicht möglich, quantitative Aussagen über die Konzentration der aktivierten Spezies zu treffen, aufgrund der nicht vorhandenen Kalibriermöglichkeiten [Oberreuther, 2004, S. 56]. Man kann lediglich feststellen, welche Spezies aktiviert worden sind, um die Reaktionsarten zu identifizieren [Wolff, 2004, S. 11]. Die Intensität der Linien kann zur Bestimmung der Häufigkeit der aktivierten Spezies genutzt werden, allerdings sind absolute Vergleiche zwischen den Wellenlängen nicht gestattet [Oberreuther, 2004, S. 56].

In Abbildung 24 ist das optische Emissionsspektrum von Probe 6 zu sehen, das bei 9 kW Mikrowellenleistung, 15 m³/h Durchfluss und 200 mbar Überdruck aufgenommen wurde. Die meisten aufgenommenen Spektren weisen diesen Verlauf auf. Der in Abbildung 24 markierte H_α-Peak deutet auf die Anwesenheit von angeregtem Wasserstoff hin. Dieser wurde wahrscheinlich durch die Dissoziation von Methan oder Ethan erzeugt und führt zur Bildung von Wasserstoffspezies wie H₂.

Anhand der OES lassen sich zusätzlich Undichtigkeiten erkennen, da sich das Spektrum verändert, wenn andere Stoffe, wie Stickstoff oder Sauerstoff, in dem Eduktgas enthalten sind. Bei dem Spektrum kann man einen Cyanid (CN)-Peak erkennen, welches durch den linken Pfeil markiert wurde. Bei der Auswertung am Gaschromatographen hat sich außerdem gezeigt, dass ein extrem hoher Stickstoffanteil von 30 Mol% vorliegt. Daraus lässt sich schließen, dass sich wahrscheinlich Luft in der Plasmakammer befunden hat. Mögliche Ursachen dafür wurden in Kapitel 5.1 dargelegt.

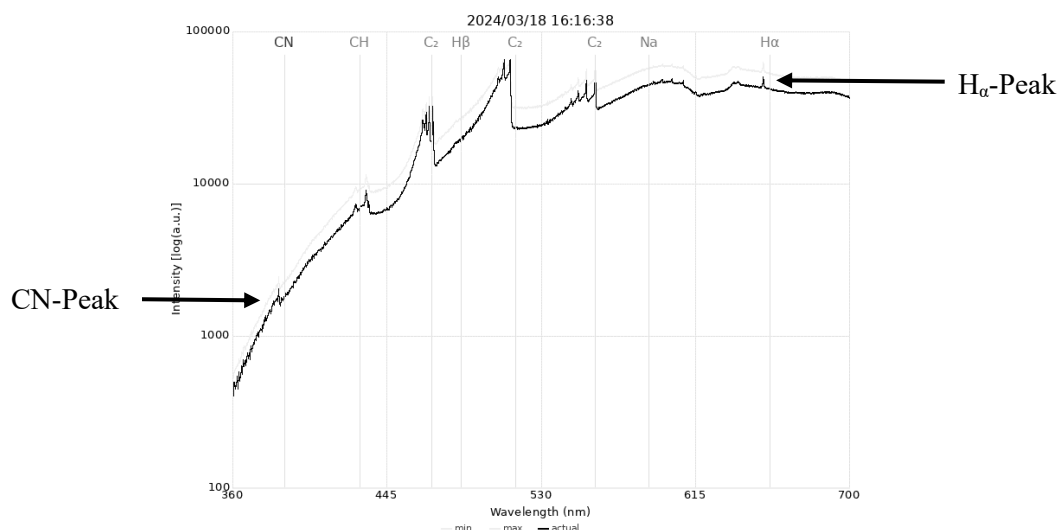


Abbildung 24: Optisches Emissionsspektrum von Messung 6 mit einem Peak bei CN und H_α

5.3 Auswertung des Massenspektrometers

Die Ergebnisse des Massenspektrometers konnten aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des Geräts, welches nur für einen Tag als Leihgabe der Firma iplas zur Verfügung stand, lediglich quantitativ ausgewertet werden, da keine Kalibrierung durchgeführt werden konnte. Dennoch ermöglicht das Massenspektrometer relevante Einblicke in die Gaszusammensetzung, da es im Vergleich zur Gaschromatographie nicht für bestimmte Stoffe kalibriert werden muss. Das verwendete Massenspektrometer hat einen Massenbereich von 1 u bis 100 u und ist von der Pfeiffer Vacuum GmbH.

Zur Analyse des Massenspektrums werden im Folgenden die Stoffmengenanteile der Probe 22, die vom GC gemessen wurden, mit dem zugehörigen Massenspektrum verglichen. Der GC der HAW wurde im Vorhinein für die ersten zehn Stoffe in Tabelle 8 kalibriert, da davon ausgegangen wurde, dass sich diese Verbindungen im Produktgas befinden werden. Durch das Massenspektrometer kann durch die molaren Massen direkt auf Verbindungen geschlossen werden. Dabei ist anzumerken, dass verschiedene Verbindungen die gleiche molare Masse besitzen können und daher nur vermutet werden kann, um welche Stoffe es sich bei den Spitzen handelt. Abbildung 25 zeigt beispielhaft das Massenspektrum der Probe 22, während Tabelle 8 die zugehörigen Stoffmengenanteile in Mol% sowie die molaren Massen in g/Mol, entnommen Latscha *et al.* (2016), darstellt [Latscha *et al.*, 2016]. Im Massenspektrum sind auf der X-Achse die molaren Massen in g/Mol und auf der Y-Achse die Stromintensität in Ampere aufgetragen. Die relevanten Stoffe sind entsprechend beschriftet. Zu diesen Stoffen zählen die Hauptkomponenten des Gases, welche auch vom GC qualitativ erfasst wurden: Wasserstoff, Methan, Acetylen, Stickstoff, Ethan und Propan. Die Stoffe iso-Butane und 1,3-Butadien wurden vermutlich wegen ihrer geringen Stoffmengenanteile (< 0,06 Mol%) nicht vom Massenspektrometer detektiert. Allerdings konnten durch die Analyse Hinweise auf die in Kapitel 3.3.5 beschriebene Bildung von PAK gefunden werden. Die Spitzen bei 50 g/Mol und 52 g/Mol deuten auf die Anwesenheit von 1,3-Butadiin und 1-Buten-3-yn hin, welche als Vorläuferverbindungen von PAK gelten [Wolf, 2013, S. 7; Abbasi, 2019, S. 63]. Des Weiteren lässt die Spitze bei 78 g/Mol auf Cyclohexan schließen, das laut Abbasi (2019) ebenfalls mit der Bildung von PAK in Verbindung steht [Abbasi, 2019, S. IV–V]. Um hier weitere Erkenntnisse zu erhalten, sollte der GC in Hamburg für die Stoffe 1,3-Butadiin, 1-Buten-3-yn und Cyclohexan kalibriert werden. Dies ist notwendig, um die Identität dieser Stoffe zu bestätigen und ihre Mengen präzise zu bestimmen.

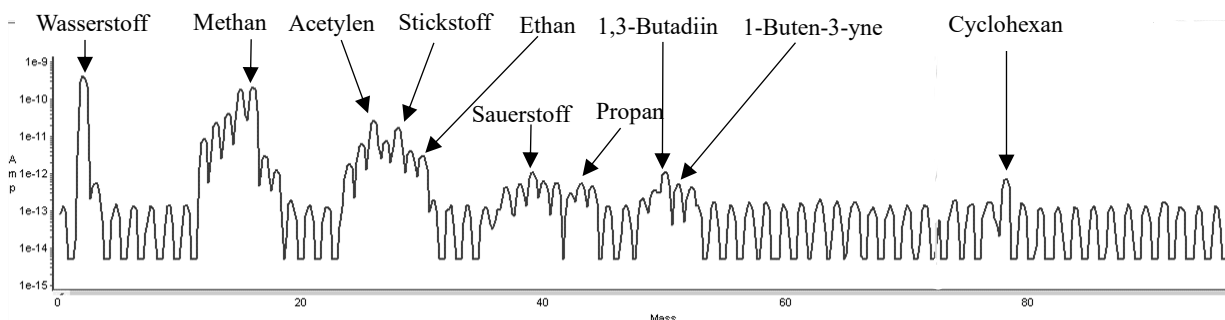


Abbildung 25: Massenspektrum von Probe 22

Tabelle 8: Durch den GC ermittelten Stoffmengenanteile von Probe 22, sowie die molaren Massen

	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	iso-Butane	Acetylen	1,3-Butadien	Argon/Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff	1,3-Butadiin	1-Buten-3-yn	Cyclohexan
Molare Massen [g/mol]	16	30	28	44	58	26	54	36	28	2	50	52	78
Stoffmengenanteile Probe 22 [mol%]	63,76	2,34	0,39	0,13	0,02	3,54	0,06	0,39	1,75	21,83			

5.4 Wirkungsgrade der Plasmacrackinganlage bei MEDEA

Die Effizienz spielt eine entscheidende Rolle, wenn Sekundärenergieträger wie Wasserstoff eingesetzt werden. Sie wird durch den Wirkungsgrad gemessen, der das Verhältnis von Energieertrag zu Energieaufwand beschreibt. Ein niedriger Wirkungsgrad bedeutet, dass mehr Energie für die Herstellung des Sekundärenergieträgers benötigt wird als die tatsächlich genutzte Energiemenge [Hrycak *et al.*, 2019, S. 6].

Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst in Kapitel 5.4.1 der gesamte energetische Wasserstoffwirkungsgrad und der energetische Wirkungsgrad von Wasserstoff berechnet, wenn nur die Leistung des Magnetrons betrachtet wird. Außerdem wird der Energiebedarf pro erzeugtes Kilogramm Wasserstoff bestimmt. In Kapitel 5.4.2 erfolgt die Darlegung der Wasserstoff- und Carbon Black-Umwandlungseffizienzen, sowie der Umwandlungsrate von Methan. Den Berechnungen liegen die normierten, vom GC gemessenen Stoffmengenanteile zugrunde und die Ergebnisse der relevanten Proben sind in Anhang B) dargestellt.

5.4.1 Energetische Wasserstoffwirkungsgrade

Im Folgenden wird das Produktgas mit dem Index „P“ und das Eduktgas mit dem Index „E“ gekennzeichnet. Zur Ermittlung des energetischen Wasserstoffwirkungsgrads wird die abgeführte durch die zugeführte Energie geteilt. Bei der zugeführten Energie handelt es sich um die eingespeiste Leistung P_{el} und die im Eduktgasstrom enthaltene Energie, also der Massenstrom des Eduktgases \dot{m}_E multipliziert mit dem Heizwert des Eduktgases H_E . Die abgeführte Leistung wird durch den Massenstrom des Wasserstoffs \dot{m}_{H_2} multipliziert mit dem Heizwert des Wasserstoffs H_{H_2} ausgedrückt. Dadurch ergibt sich folgende Formel [Marquardt, 2022, S. 91]:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{H_2}}{P_{el} + \dot{m}_E \cdot H_E} \quad [5.2]$$

Zur Veranschaulichung der Berechnung wird beispielhaft der maximale energetische Wasserstoffwirkungsgrad berechnet. Dieser wurde bei den Einstellungen 10 kW Mikrowellenleistung, 5 m³/h Eduktgasvolumenstrom und 200 mbar Überdruck festgestellt. Um den Massenstrom des Eduktgases \dot{m}_E zu ermitteln, wird der Eduktgasvolumenstrom V_E mit seiner Dichte ρ_E multipliziert (siehe Formel [5.4]) [Wiegleb, 2022, S. 622]. Für die Bestimmung der Dichte werden die Stoffmengenanteile $x_{E,i}$ der fünf Erdgasproben jeweils mit ihren Dichten $\rho_{E,i}$ multipliziert und addiert, zu sehen in Formel [5.3] [Hillebrand, 2009, S. 391]. Die Dichten der einzelnen Gase wurden einer Webseite der Linde Gas and Equipment Inc. entnommen [Linde Gas and Equipment Inc., 2024]. Für Stickstoff wurde, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, der Wert 0,25 Mol% und für Sauerstoff 0 Mol% angenommen. Anschließend wird der Mittelwert gebildet, welcher sich zu 0,70 kg/m³ ergeben hat:

$$\rho_E = \sum_i \rho_{E,i} \cdot x_{E,i} = 0,70 \frac{kg}{m^3} \quad [5.3]$$

$$\dot{m}_E = \rho_E \cdot V_E = 0,70 \frac{kg}{m^3} \cdot 5 \frac{m^3}{h} = 3,48 \frac{kg}{h} \quad [5.4]$$

Im nächsten Schritt wird der Heizwert des Eduktgases mit der Formel [5.5] berechnet. Dafür werden die Heizwerte der einzelnen Gaskomponenten mit ihren Stoffmengenanteilen multipliziert und addiert [Stephan *et al.*, 2017, S. 402]. Die Heizwerte der einzelnen Stoffe wurden Stephan (2017) entnommen [Stephan *et al.*, 2017].

$$H_E = \sum_i H_{E,i} \cdot x_{E,i} = 13,85 \frac{kWh}{kg} \quad [5.5]$$

Um den Massenstrom des Wasserstoffs zu berechnen müssen einige Annahmen getroffen werden, da zu der eindeutigen Bestimmung entweder der Volumenstrom oder der Massenstrom des Produktgases bekannt sein muss [Wiegleb, 2022, S. 621]. Aufgrund von beschädigter Messtechnik war diese Messung allerdings nicht möglich. Für die weiteren Berechnungen muss zunächst der Stoffmengenstrom des Produktgases bestimmt werden. Dafür werden zwei Annahmen getroffen. Einerseits wird angenommen, dass sich der Produktstoffmengenstrom im Vergleich zum Eduktstoffmengenstrom lediglich durch die Bildung von Wasserstoff verändert. Andererseits wird davon ausgegangen, dass sich Wasserstoff nur aus Methan bildet. Diese Annahme beruht darauf, dass eine große Differenz zwischen den Stoffmengenanteilen von Methan im Edukt- und Produktgas besteht, mit bis zu 39,00 Mol%. Die Differenzen der anderen sich im Edukt- und Produktgas befindenden Stoffe sind deutlich geringer mit maximal 2,16 Mol% bei Ethan.

Für die Berechnung der Veränderung des Stoffmengenstroms wird die Stoffmengenbilanz zwischen Methan, Kohlenstoff und Wasserstoff aufgestellt, wobei deutlich wird, dass aus einem Mol Methan zwei Mol Wasserstoff und ein Mol Kohlenstoff entstehen (siehe Formel [5.6]). Da das Carbon Black, also der Kohlenstoff, jedoch in dem Kerzenfilter abgeschieden wird, wird nur die Molerhöhung im Produktgas durch den Wasserstoff betrachtet.



Darauf beruhend wird angenommen, dass der Eduktstoffmengenstrom \dot{n}_E um die Hälfte des gemessenen Stoffmengenanteils des Wasserstoffs x_{H_2} im Produktgas kleiner ist als der Produktstoffmengenstrom \dot{n}_P . Aufgrund dieser Überlegungen hat sich folgende Formel ergeben:

$$\dot{n}_E = \dot{n}_P - \dot{n}_P \cdot \frac{x_{H_2}}{2} \quad [5.7]$$

Durch Auflösung zum Produktstoffmengenstrom erhält man folgende Formel:

$$\dot{n}_P = \frac{\dot{n}_E}{1 - \frac{x_{H_2}}{2}} \quad [5.8]$$

Für die Berechnung des Eduktstoffmengenstroms wird der Eduktmassenstrom durch die molare Masse des Eduktgases M_E dividiert, zu sehen in Formel [5.10] [Hillebrand, 2009, S. 45]. Die Berechnung der molaren Masse des Eduktes erfolgt durch die Multiplikation und anschließende Addition der Stoffmengenanteile aller Gaskomponenten mit ihrer molaren Massen (siehe Formel [5.9]) [Stephan *et al.*, 2017, S. 11]. Dies wird für die fünf Erdgasproben durchgeführt und anschließend der Mittelwert der spezifischen molaren Massen gebildet. Es ergibt sich ein Wert von 18,54 g/Mol für die molare Masse und ein Eduktgasstoffmengenstrom von 187 Mol/h bei dem maximalen energetischen Wasserstoffwirkungsgrad.

$$M_E = \sum_i M_{E,i} \cdot x_{E,i} = 18,54 \frac{g}{Mol} \quad [5.9]$$

$$\dot{n}_E = \frac{\dot{m}_E}{M_E} = \frac{3,48 \frac{kg}{h}}{\frac{18,54 \frac{g}{Mol}}{1000 \frac{g}{kg}}} = 187,56 \frac{Mol}{h} \quad [5.10]$$

Nun kann mit der Formel [5.8] der Produktstoffmengenstrom und im nächsten Schritt der Wasserstoffstoffmengenstrom \dot{n}_{H_2} mit der Formel [5.11] ermittelt werden [Hillebrand, 2009, S. 390].

$$\dot{n}_P = \frac{\dot{n}_E}{1 - \frac{x_{H_2}}{2}} = \frac{187,56 \frac{Mol}{h}}{1 - \frac{35,10 Mol\%}{2}} = 227,49 \frac{Mol}{h}$$

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_P \cdot x_{H_2} = 227,49 \frac{Mol}{h} \cdot 35,10 Mol\% = 79,85 \frac{Mol}{h} \quad [5.11]$$

Somit kann der Wasserstoffmassenstrom mit der molaren Masse von Wasserstoff M_{H_2} bestimmt werden [Hillebrand, 2009, S. 45]:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} \cdot M_{H_2} = 79,85 \frac{Mol}{h} \cdot \frac{2,02 \frac{g}{Mol}}{1000 \frac{g}{kg}} = 0,16 \frac{kg}{h} \quad [5.12]$$

Zuletzt wird für die Berechnung des Wasserstoffwirkungsgrads die eingespeiste Leistung P_{el} benötigt. Diese setzt sich zusammen aus der Leistung für das Magnetron P_{Mag} und allen sonstigen Verbrauchern. Diese umfassen die Steuerung, den Lüfter, Ventile, die Vakuumpumpe und den Wärmetauscher und ergeben sich insgesamt zu rund 1,8 kW. Dieser Wert wurde durch überschlägige Berechnungen und Datenblätter ermittelt und durch eine Messung der insgesamt eingespeisten Leistung verifiziert. Der Wirkungsgrad des Magnetrons wurde zu 66 % berechnet, indem die maximale Mikrowellenleistung $P_{Mag,max}$ durch die maximale Netzleistung des Magnetrons $P_{Netzl. Mag,max}$ aus dem Datenblatt geteilt wurde [Muegge GmbH, o.D., S. 20]. Somit konnten folgende Gleichungen aufgestellt werden:

$$\eta_{Mag} = \frac{P_{Mag,max}}{P_{Netzl. Mag,max}} = \frac{10.000 W}{15.100 W} = 0,66 \quad [5.13]$$

$$P_{el} = \frac{P_{Mag}}{0,66} + 1,8 kW = \frac{10 kW}{0,66} + 1,8 kW = 16,90 kW \quad [5.14]$$

Werden die ermittelten Werte, sowie der Heizwert von Wasserstoff aus Stephan (2017), in Formel [5.2] eingesetzt, erhält man einen maximalen energetischen Wasserstoffwirkungsgrad von 8,25% [Stephan *et al.*, 2017]:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{H_2}}{P_{el} + \dot{m}_E \cdot H_E} = \frac{0,16 \frac{kg}{h} \cdot 33,33 \frac{kWh}{kg}}{16,90 kW + 3,48 \frac{kg}{h} \cdot 13,85 \frac{kWh}{kg}} = 8,25 \%$$

Auch wenn der ermittelte energetische Wirkungsgrad für die Wasserstoffproduktion auf den ersten Blick gering erscheint, ist zu berücksichtigen, dass das Produktgasgemisch einen relativ hohen Anteil (> 70 Mol%) wasserstoffhaltiger, energetisch nutzbarer Gase wie Methan und Ethan aufweist. Würde man diese Massenströme multipliziert mit ihren Heizwerten auch in die Berechnung im Zähler der Formel [5.2] mit einbeziehen, wäre der energetische Wirkungsgrad deutlich höher.

Die nächste ermittelte Kenngröße ist der energetische Wasserstoffwirkungsgrad, wenn nur die elektrisch eingespeiste Energie betrachtet wird, ohne die Energie, die in dem Eduktgas enthalten ist. Diese Kenngröße ist von Bedeutung, da sie aussagt wie viel der eingespeisten Energie gespeichert werden kann. Der maximale Wert wurde bei einer Mikrowellenleistung von 8 kW, einem Durchfluss von 15 m³/h und einem Überdruck von 200 mbar festgestellt:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{H_2}}{P_{Mag}} = \frac{0,17 \frac{kg}{h} \cdot 33,33 \frac{kWh}{kg}}{13,88 kW} \cdot 100 = 40,63 \% \quad [5.15]$$

Eine weitere Kenngröße, die bestimmt wurde, ist der Energiebedarf pro erzeugtes Kilogramm Wasserstoff. Dafür wird die eingespeiste Leistung durch den Wasserstoffmassenstrom geteilt. Das beste Verhältnis zwischen Einsatz elektrischer Leistung und Wasserstoffmassenstrom wurde erneut bei der Mikrowellenleistung von 8 kW, dem Durchfluss von 15 m³/h und dem Druck von 200 mbar Überdruck zu 82,03 kWh/kg H₂ ermittelt:

$$P_{H_2} = \frac{P_{el}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{13,88 kW}{0,17 \frac{kg H_2}{h}} = 82,03 \frac{kWh}{kg H_2} \quad [5.16]$$

5.4.2 Umwandlungsrate von Methan und Umwandlungseffizienz von Methan zu Wasserstoff und Carbon Black

Zunächst wird die Umwandlungsrate von Methan bestimmt. Dies erfolgt durch die Division der umgesetzten Methanmenge mit der in die Anlage eingespeiste Methanmenge [Jasiński *et al.*, 2013, S. 11479]. Die höchste Methanumwandlungsrate hat sich bei einer Mikrowellenleistung von 10 kW, einem Durchfluss von 5 m³/h und einem Überdruck von 200 mbar zu 40,75 % ergeben.

$$\text{Umwandlungsrate}_{CH_4} = \frac{x_{CH_4,E} - x_{CH_4,P}}{x_{CH_4,E}} \cdot 100 = \frac{95,71 \text{ Mol\%} - 56,71 \text{ Mol\%}}{95,71 \text{ Mol\%}} \cdot 100 = 40,75 \% \quad [5.17]$$

Des Weiteren wird die Umwandlungseffizienz von Methan zu Wasserstoff und Carbon Black über das Verhältnis der tatsächlichen Ausbeute zur theoretisch maximalen durch folgende Formel ermittelt [Hillebrand, 2009, S. 58]:

$$\eta_{\text{Umwandlung}} = \frac{\text{tatsächliche Menge}}{\text{theoretisch maximale Menge}} \quad [5.18]$$

Hierbei werden jeweils die Massenströme herangezogen. Da die Berechnung für die Wasserstoff- und CB-Umwandlung analog erfolgt, wird im Folgenden jeder Schritt für beide Stoffe erläutert und dabei jeweils beispielhaft die höchste Umwandlungseffizienz berechnet. Bei Wasserstoff wurde diese bei den Betriebseinstellungen 10 kW Mikrowellenleistung, 5 m³/h Durchfluss und einem Überdruck von 200 mbar und bei CB bei 10 kW Mikrowellenleistung, 8 m³/h Durchfluss und 200 mbar Überdruck berechnet.

Der Wasserstoffmassenstrom \dot{m}_{H_2} wird mit der Formel [5.12] ermittelt:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} \cdot M_{H_2} = 79,85 \frac{\text{Mol}}{\text{h}} \cdot \frac{2,02 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}}{1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}}} = 0,16 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Zur Berechnung der Umwandlungseffizienz von Carbon Black muss der CB Massenstrom \dot{m}_{CB} ebenfalls zunächst berechnet werden, da er nicht gemessen werden konnte. Das liegt daran, dass sich Carbon Black in den Rohren oder im Kerzenfilter der Anlage sammelt und daher die Menge an CB, die in dem CB-Auffangbehälter gesammelt wird, nicht eindeutig einer bestimmten Betriebsparametereinstellung zugeordnet werden kann. Zusätzlich lässt sich aufgrund der begrenzten Betriebszeiten je Einstellung das gesammelte CB nicht einem spezifischen Durchlauf zuweisen. Stattdessen erfolgt die Quantifizierung indirekt über eine Massenbilanzierung, indem die Massenströme des Edukt- und Produktgas voneinander subtrahiert werden, da davon ausgegangen wird, dass die Differenz der Massenströme aus dem Abscheiden des Kohlenstoffs resultiert.

$$\dot{m}_{CB} = \dot{m}_E - \dot{m}_P \quad [5.19]$$

Für die Berechnung des Produktmassenstroms wird der Stoffmengenstrom mit seiner molaren Masse multipliziert (siehe Formel [5.21]) [Hillebrand, 2009, S. 45]. Die molare Masse des Produktgases wird analog zur molaren Masse des Eduktgases mithilfe der Formel [5.20] bestimmt [Stephan *et al.*, 2017, S. 11]. Der Eduktmassenstrom wird mit der Formel [5.4] berechnet.

$$M_P = \sum_i M_{P,i} \cdot x_{P,i} = 13,09 \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \quad [5.20]$$

$$\dot{m}_P = \dot{n}_P \cdot M_P = 344,37 \frac{\text{Mol}}{\text{h}} \cdot 13,09 \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} = 4,51 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad [5.21]$$

$$\dot{m}_E = \rho_E \cdot V_E = 0,70 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 8 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 5,56 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad [5.4]$$

Setzt man nun die beiden Massenströme in Formel [5.21] ein, ergibt sich ein CB-Massenstrom von $1,06 \frac{kg}{h}$.

$$\dot{m}_{CB} = \dot{m}_E - \dot{m}_P = 5,56 \frac{kg}{h} - 4,51 \frac{kg}{h} = 1,06 \frac{kg}{h}$$

Zur Bestimmung der theoretisch maximalen Wasserstoff- und Carbon Black-Ausbeuten muss zunächst der Gehalt dieser Stoffe im Eduktgasstrom bestimmt werden, damit festgestellt werden kann, wie viel theoretisch zur Umwandlung zur Verfügung steht. Hierfür wird erneut nur der Massenstrom des Methans betrachtet, da davon ausgegangen wird, dass sich CB und Wasserstoff nur aus Methan bilden. Der jeweilige Methanmassenstrom wird nach Formel [5.22] und [5.23] berechnet, wobei für \dot{n}_E jeweils der Stoffmengenstromen mit der Formel [5.10] berechnet wurde.

$$\dot{m}_{CH_4,E,CB} = \dot{n}_E \cdot x_{CH_4,E} \cdot M_{CH_4} = 300,09 \frac{Mol}{h} \cdot 95,71 Mol\% \cdot \frac{16,04 \frac{g}{Mol}}{1000 \frac{g}{kg}} = 4,16 \frac{kg}{h} \quad [5.22]$$

$$\dot{m}_{CH_4,E,H_2} = \dot{n}_E \cdot x_{CH_4,E} \cdot M_{CH_4} = 187,56 \frac{Mol}{h} \cdot 95,71 Mol\% \cdot \frac{16,04 \frac{g}{Mol}}{1000 \frac{g}{kg}} = 3,19 \frac{kg}{h} \quad [5.23]$$

Zur Bestimmung der enthaltenden Mengen an Wasserstoff und CB in den jeweiligen Methanmassenströmen werden stöchiometrische Massenverhältnisse herangezogen, die in Formel [5.6] beschrieben wurden [Hillebrand, 2009, S. 68]:

$$Massenverhältnis_{H_2 \text{ zu } CH_4} = \frac{2 \cdot n_{H_2}}{n_{CH_4}} \quad [5.24]$$

Durch dieses Massenverhältnis ergibt sich unter Verwendung der molaren Massen ein Faktor F_{H_2/CH_4} von 0,25. Das bedeutet, dass maximal ein Viertel der Masse des Methans zu Wasserstoff umgesetzt werden kann:

$$F_{H_2/CH_4} = \frac{2 \cdot M_{H_2}}{M_{CH_4}} = \frac{2 \cdot 2,02 \frac{g}{mol}}{16,04 \frac{g}{mol}} = 0,25 \quad [5.25]$$

Analog ergibt sich für CB ein Faktor von 0,75.

Durch die obigen Überlegungen ergeben sich die Formeln [5.26] und [5.27], wobei sich für Wasserstoff eine maximale Umwandlungseffizienz von 22,25 % und für CB 30,59 % einstellt.

$$\eta_{Umwandlung,H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{F_{H_2} \cdot \dot{m}_{CH_4,E}} = \frac{0,16 \frac{kg}{h}}{0,25 \cdot 4,16 \frac{kg}{h}} \cdot 100 = 22,25 \% \quad [5.26]$$

$$\eta_{Umwandlung,CB} = \frac{\dot{m}_{CB}}{F_{CB} \cdot \dot{m}_{CH_4,E}} = \frac{1,06 \frac{kg}{h}}{0,75 \cdot 3,19 \frac{kg}{h}} \cdot 100 = 30,59 \% \quad [5.27]$$

Um eine höhere Ausbeute zu erzielen, könnte ein Rezirkulieren des Gases nach Abscheidung des Wasserstoffs erfolgen.

5.4.3 Einfluss der Bildung von PAK auf den Wirkungsgrad

Wie in Kapitel 3.3.5 erläutert, können bei der Herstellung von CB PAK als Nebenprodukte entstehen. Im Rahmen des MEDEA-Projekts wurde nachgewiesen, dass sich auch im vorliegenden Prozess PAK bilden und an das CB adsorbieren. Da PAK Wasserstoff enthalten, führt ihre Bildung zu einer Reduktion der Wasserstoffausbeute. Das Ausmaß dieser Reduktion wird im Folgenden untersucht.

Tabelle 9 zeigt die in der CB-Probe identifizierten PAK mit den jeweilig gefundenen Mengen. Die Ergebnisse der nachfolgenden Berechnungen sind ebenfalls in der Tabelle dargestellt. Für die

Berechnung der in den PAK enthaltenen Wasserstoffmenge wird zunächst aus den Molmengen und den molaren Massen von H₂ und C die molare Masse der PAK M_{PAK} nach folgender Formel berechnet:

$$M_{PAK} = n_{H_2} \cdot M_{H_2} + n_C \cdot M_C \quad [5.28]$$

Anschließend wird ein Massenverhältnis zwischen dem Wasserstoff und dem PAK mit folgender Formel aufgestellt:

$$\text{Massenverhältnis}_{H_2 \text{ zu } PAK} = \frac{n_{H_2} \cdot M_{H_2}}{M_{PAK}} \quad [5.29]$$

Mithilfe dieses Massenverhältnisses lässt sich die Masse des Wasserstoffs ermitteln, die sich in einem Kilogramm CB befindet $m_{H_2 \text{ pro kg CB}}$. Dafür wird das Ergebnis der Untersuchung mit dem Massenverhältnis multipliziert:

$$m_{H_2 \text{ pro kg CB}} = \text{Massenverhältnis}_{H_2 \text{ zu } PAK} \cdot \text{Ergebnis Untersuchung} \quad [5.30]$$

Zur Ermittlung, wie hoch der durch PAK-reduzierte Wasserstoffmassenstrom $\dot{m}_{H_2 \text{ red. PAK}}$ ist, wird die Wasserstoffmasse pro kg CB mit dem CB-Massenstrom \dot{m}_{CB} multipliziert, der in Kapitel 5.4.2 ermittelt wurde:

$$\dot{m}_{H_2 \text{ red. PAK}} = m_{H_2 \text{ pro kg CB}} \cdot \dot{m}_{CB} \quad [5.31]$$

Die vorletzte Spalte zeigt den durch PAK-reduzierten Wasserstoffmassenstrom für den maximalen CB-Massenstrom (1,54 kg/h) und die letzte Spalte für minimalen CB-Massenstrom (0,11 kg/h). Dabei ergaben sich maximal 0,13 g H₂/h und minimal 1,81 g H₂/h.

Tabelle 9: Berechnung des Wasserstoffanteils in den PAK

PAK	Ergebnis der Untersuchung [mg/kg CB]	PAK Summenformel	Molare Masse des PAK [g/mol]	Massenverhältnis zwischen H ₂ und PAK	Masse H ₂ [mg/kg CB]	Massenstrom H ₂ red. PAK bei max. CB-Ausbeute [g/h]	Massenstrom H ₂ red. PAK bei min. CB-Ausbeute [g/h]
Naphthalene	2930,00	C ₁₀ H ₈	128,17	0,06	184,31	0,02	0,28
Acenaphthylene	6390,00	C ₁₂ H ₈	152,19	0,05	338,52	0,04	0,52
Acenaphthene	67,70	C ₁₂ H ₁₀	154,21	0,07	4,42	0,00	0,01
Fluorene	1190,00	C ₁₃ H ₁₀	166,22	0,06	72,15	0,01	0,11
Phenanthrene	2580,00	C ₁₄ H ₁₀	178,23	0,06	145,89	0,02	0,22
Anthracene	281,00	C ₁₄ H ₁₀	178,23	0,06	15,89	0,00	0,02
Fluoranthene	1830,00	C ₁₆ H ₁₀	202,25	0,05	91,19	0,01	0,14
Pyrene	2810,00	C ₁₆ H ₁₀	202,25	0,05	140,02	0,02	0,22
Benzo[ghi]fluoranthene	619,00	C ₁₈ H ₁₀	226,28	0,04	27,57	0,00	0,04
Benzo[a]anthracene	99,60	C ₁₈ H ₁₂	228,29	0,05	5,28	0,00	0,01
Cyclopenta[cd]pyrene	1330,00	C ₁₈ H ₁₀	226,28	0,04	59,24	0,01	0,09
Chrysene	93,50	C ₁₈ H ₁₂	228,29	0,05	4,95	0,00	0,01
Benzo[b]fluoranthene	150,00	C ₂₀ H ₁₂	252,31	0,05	7,19	0,00	0,01
Perylene	46,00	C ₂₀ H ₁₂	252,31	0,05	2,20	0,00	0,00
Benzo[a]pyrene	333,00	C ₂₀ H ₁₂	252,31	0,05	15,96	0,00	0,02
Perylene	46,00	C ₂₀ H ₁₂	252,31	0,05	2,20	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylene	675,00	C ₂₂ H ₁₂	276,34	0,04	29,54	0,00	0,05
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	299,00	C ₂₂ H ₁₂	276,34	0,04	13,09	0,00	0,02
Anthanthrene	210,00	C ₂₂ H ₁₂	276,34	0,04	9,19	0,00	0,01
Coronene	276,00	C ₂₄ H ₁₂	300,36	0,04	11,11	0,00	0,02
Summe	22.255,80		4.409,53		1.179,93	0,13	1,81

Zur Berechnung der prozentualen Reduktion der Wasserstoffausbeute wurde Formel [5.32] aufgestellt. Bei der Probe mit dem maximalen CB-Massenstrom wurde ein H₂-Massenstrom von 0,20 kg/h ermittelt. Daher ergibt sich eine Reduktion des Wasserstoffmassenstroms um 0,89 %:

$$H_{2, \text{Verlust durch PAK}} = \frac{\dot{m}_{H_2 \text{ red. PAK}}}{\dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{H_2 \text{ red. PAK}}} = \frac{1,81 \frac{g}{h}}{0,20 \frac{kg}{h} + 1,81 \frac{g}{h}} \cdot 100 = 0,89 \% \quad [5.32]$$

Da dieser Wert als gering betrachtet wird, lässt sich schlussfolgern, dass der Einfluss der PAK auf die Wasserstoffausbeute vernachlässigbar klein ist. Dennoch sollten aufgrund der gesundheitsschädlichen Eigenschaften der PAK und der Einschränkung der Weiterverarbeitungsmöglichkeiten des CBs aufgrund der Grenzwerte für PAK in Erzeugnissen, Maßnahmen zur Minimierung der Bildung und zur Abscheidung der PAK vom CB untersucht werden. Zudem sollte analysiert werden, wie hoch der PAK-Gehalt in den Erzeugnissen wäre, wenn das durch die untersuchte Plasmacrackinganlage produzierte CB genutzt werden würde.

5.5 Kritische Betrachtung der Ergebnisse, Vergleich zum Stand der Technik und Optimierungsansätze für die Plasmacrackinganlage

In diesem Abschnitt erfolgt eine kritische Betrachtung der Ergebnisse und ein Vergleich zum in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Stand der Technik bezüglich der Methanumwandlung, der Wasserstoffausbeute und dem spezifischen Energiebedarf der Wasserstoffproduktion. Dabei erfolgt eine Diskussion und abschließend die Darlegung einiger Optimierungsansätze.

Bei der Interpretation der in Kapitel 5.4 präsentierten Berechnungsergebnisse sind mehrere Unsicherheitsfaktoren zu berücksichtigen. Primär ist anzumerken, dass die Annahmen, dass Wasserstoff und Carbon Black ausschließlich aus Methan gewonnen werden und dass der Produktstoffmengenstrom lediglich durch die Entstehung von Wasserstoff zunimmt, nicht der Realität entsprechen. Anhand der veränderten Edukt- und Produktstoffmengenansammlungen kann geschlossen werden, dass ebenso Ethan, Propan und iso-Butane aufgespalten und Ethylen, Acetylen und 1,3 Butadien gebildet werden. Hier ist auch anzumerken, dass sich alle Gase aufspalten können und es nicht möglich ist eindeutig zu sagen, welche Stoffe sich aus welchen bilden. Die Stoffmengenanteile von Ethan, Propan, iso-Butane, Ethylen, Acetylen und 1,3 Butadien sind im Vergleich zu den Wasserstoff- und Methanmengenanteile zwar gering, können jedoch dennoch einen Einfluss auf den Produktstoffmengenstrom und dementsprechend auf die darauf basierenden Berechnungen haben. Hinzu kommt, dass die Normierung der Stoffmengenanteile eine Unsicherheit mit sich bringt. Zum einen haben die Stoffmengenanteile auch in Summe mit den Stickstoff und Sauerstoffwerte nicht exakt 100% ergeben, sondern lagen meist etwas darunter. Das ist wahrscheinlich auf die Kalibrierung des GC zurückzuführen, da einerseits die Stoffmengenanteile nicht korrekt hochskaliert sein könnten und andererseits eventuell andere Stoffe enthalten sind, für die der GC nicht kalibriert ist, wie die Analyse des Massenspektrums vermuten lässt. Zum anderen wurde bei der Normierung zum Ausgleich der Luftverunreinigung der Sauerstoffstoffmengenanteil angenommen und der Stickstoffstoffmengenanteil berechnet, was erneut zu einer Unsicherheit führt.

Des Weiteren sind die Stoffmengenanteile, wie in Kapitel 5.1.5 erörtert, mit einem Variationskoeffizienten von bis zu 12,54 % behaftet. Zusätzlich trägt die Messunsicherheit des GC zur Gesamtunsicherheit bei. Wie in Kapitel 4.5 dargelegt, unterliegt jedes analysierte Gas einer spezifischen Messunsicherheit. Grundsätzlich wäre hier die Anwendung des quadratischen Fehlerfortpflanzungsgesetzes, dargestellt in Tabelle 10, angebracht. Jedoch basieren die berechneten Unsicherheiten auf lediglich fünf Messungen, was für eine statistisch robuste Auswertung als unzureichend erachtet wird. Zudem wurden die Unsicherheiten der Gasproben an sich und der Berechnungsmethode als beträchtlich eingeschätzt. Aufgrund dieser Einschränkungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit von einer detaillierten Berechnung der Unsicherheiten für die

Wirkungsgrade und Umwandlungseffizienzen abgesehen. Es ist jedoch von zentraler Bedeutung, diese Unsicherheitsfaktoren bei der Interpretation und Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Tabelle 10: Formeln zur Berechnung der quadratischen Fehlerfortpflanzung: x , y und z sind Eingangsgrößen, u_x , u_y , und u_z deren Unsicherheiten und a eine Konstante [Bornath et al., 2020, S. 9]

Funktion	Rechenregel zur quadratischen Fehlerfortpflanzung
$F = x \pm y$	$u^2(F) = u_x^2 + u_y^2$
$F = a \cdot \frac{x \cdot y}{z}$	$\left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 = \left(\frac{u_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{u_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{u_z}{z}\right)^2$

Bezüglich des Vergleichs zum Stand der Technik berichten Jasinski *et al.* (2013) von einer **Methanumwandlungsrate** von 43 % [Jasiński *et al.*, 2013, S. 11479]. Xu *et al.* (2021) untersuchten eine dielektrische Barriereentladung und erzielten dabei 47,45 % Methanumwandlung und Zhu *et al.* (2019) erreichten im Gleitlichtbogenverfahren eine Methanumwandlungsrate von 90 % [Zhu *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2021]. Zuletzt geben Gao *et al.* (2018) für Mikro- und Nanosekundenentladungsplasmen Spitzenwerte für die Methanumwandlung von 91,2 % an [Gao *et al.*, 2018]. Für die in dieser Arbeit betrachtete Plasmacrackinganlage im MEDEA-Projekt wurde eine maximale Methanumwandlungsrate von **40,75 %** erreicht (vgl. Kapitel 5.4.2). Damit befindet sich die Umwandlungsrate der untersuchten Plasmacrackinganlage knapp unterhalb den bisher erreichten Methanumwandlungsraten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass in den genannten Forschungsarbeiten als Eduktgas reines Methan und nicht Erdgas zum Einsatz kam und sich die niedrigere Umwandlungsrate teilweise durch den geringeren Methananteil im Eduktgas erklären lässt.

Bezüglich der **Wasserstoffausbeute** berichten Gao *et al.* (2018) von 38,4 %, Xu *et al.* (2021) von 21,33 % und Budhraja *et al.* (2023) von 28 % und 74 % [Gao *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2021; Budhraja *et al.*, 2023, S. 2476]. Die Plasmacrackinganlage von MEDEA erreichte eine maximale Wasserstoffausbeute von **35,10 %**, womit sie sich teilweise über den in der Literatur berichteten Werten befindet.

Bei dem Vergleich des **Energiebedarfs** zur Wasserstoffproduktion wird unterschieden zwischen größeren kommerzielleren Anlagen und Anlagen, die sich im Labormaßstab befinden. Die bis jetzt größte Anlage für Methanplasmalyse ist von der Firma Monolith, welche angibt 25 kWh/kg erzeugtem Wasserstoff zu benötigen [Fulcheri *et al.*, 2023, S. 7]. Die Firma Graforce spricht bei ihrer 3 MW-Referenzanlage von einer Produktionsleistung von 290 kg H₂/h, was 10,34 kWh/kg H₂ entspricht [Graforce GmbH, 2024]. Hiiroc gibt an, eine Wasserstoffproduktion von 400 kg/d bei einem Jahresverbrauch von 5 GWh generieren zu können, was 34,72 kWh/kg H₂ entsprechen würde [Dögnitz, 2022, S. 20]. Bei kleineren Laboranlagen ist der spezifische Energiebedarf erwartungsgemäß höher. So berichten Fulcheri *et al.* (2013) von 100 bzw. 86 kWh/kg H₂ für eine Pilotanlage. Für die in dieser Arbeit betrachtete Plasmacrackinganlage im MEDEA-Projekt wurde ein Mindestwert von **82,03 kWh/kg H₂** ermittelt (vgl. Kapitel 5.4.1). Somit liegt der Energieverbrauch der hier untersuchten Anlage zwar über den Werten hochskalierter, kommerzieller Großanlagen, jedoch unter den Laboranlagen von Fulcheri *et al.* (2013). Dies entspricht dem zu erwartenden Trend einer Verbesserung der Energieeffizienz mit zunehmender Anlagengröße und Technologiereife.

Die Ergebnisse zeigen, dass das untersuchte Plasmacrackingverfahren bezüglich der Methanumwandlungsrate noch unter den bisher in der Literatur erreichten Werten befindet. Dies lässt sich teilweise durch ein anderes Eduktgas erklären. Bei der Wasserstoffausbeute hingegen zeigt sich die

untersuchte Technologie durchaus als kompetitiv mit anderen Plasmatechnologien. Der ermittelte Energiebedarf bewegt sich ebenfalls insgesamt in einer wettbewerbsfähigen Größenordnung.

Durch weitere **Optimierungen** besteht Potenzial für zusätzliche Effizienzsteigerungen hinsichtlich Wasserstoffausbeuten und Umwandlungsraten. Wie in Kapitel 4.2 erläutert, wird ein Teil des Eduktgases nicht umgesetzt, da es zwischen Plasma und Quarzglas durchströmt. Eine Vergrößerung des Plasmavolumens durch Erhöhung der Leistung könnte die Umsatzrate steigern, da der Kontakt zwischen Eduktgas und Plasma intensiviert wird. Die iplas GmbH verfolgt bereits Ansätze zur Verkleinerung des Reaktorraums, um den Anteil des vorbeiströmenden Gases zu reduzieren. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass ein direkter Kontakt zwischen Plasma und Quarzglas vermieden werden muss, um unerwünschte Nebenreaktionen und Materialschäden zu verhindern. Bei Kontakt zwischen Plasma und Quarzglas können sich Graphitablagerungen bilden, die, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, zu einer Reaktion mit dem Siliziumoxid des Quarzglases führen und die Absorption von Mikrowellenstrahlung erhöhen. Dadurch können lokale Überhitzungen und mögliche Beschädigungen des Glases hervorgerufen werden. Zudem verstärkt sich dieser Effekt mit zunehmender Temperatur, was zu einem sich selbst verstärkenden Prozess führen kann. Die erhöhte Absorption durch das Quarzglas reduziert auch die dem Plasma zur Verfügung stehende Energie und kann somit die Molekülaufspaltung vermindern. Neben der Verkleinerung des Reaktorraums könnte eine Optimierung der Strömungsführung des Eduktgases zu einer erhöhten Durchflussrate durch das Plasma und somit zu einer verbesserten Umsetzung führen [Dr. R. Spitzl, persönliche Kommunikation, 03.07.2024].

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit stellt die Implementierung einer digitalen Anzeige und Automatisierung des EH-Tuners dar. Das gegenwärtige manuelle Einstellverfahren mittels eines Rädchens und einer einfachen Markierung für die optimale Einstellung bei 6 kW Mikrowellenleistung birgt Ungenauigkeiten. Die Einstellungen für andere Leistungsstufen werden derzeit durch Zählen der Umdrehungen ermittelt. Neben einer präziseren digitalen Anzeige könnte eine Automatisierung des EH-Tuners zur Erzeugung eines stabileren Plasmas beitragen. Der aktuelle Prozess weist mehrere Schwachstellen auf: Erstens wird der Tuner für eine spezifische Zielleistung eingestellt, während die Anlage bei niedrigerer Leistung angefahren und schrittweise gesteigert werden muss, was zu suboptimalen Einstellungen während der Anlaufphase führt. Zweitens erfolgt während der Probenentnahme nicht immer eine Nachjustierung des EH-Tuners bei veränderten Leistungseinstellungen, sodass er effektiv nur für eine Leistungsstufe optimal eingestellt ist. Diese Faktoren resultieren in potenziell erhöhter reflektierter Leistung und können Plasmainstabilitäten induzieren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel fasst die wesentlichen Aspekte der vorliegenden Arbeit zusammen. Einleitend werden die zentrale Problemstellung und die daraus abgeleiteten Ziele knapp dargestellt. Es folgt eine Beschreibung der angewandten Methodik, die den wissenschaftlichen Ansatz und das experimentelle Vorgehen erläutern. Der Schwerpunkt liegt auf der Zusammenführung und Diskussion der wichtigsten Ergebnisse, wobei deren Bedeutung im Rahmen der ursprünglichen Forschungsfragen hervorgehoben wird. Zum Abschluss wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Forschungsrichtungen und offene Fragen gegeben, die sich aus dieser Arbeit ergeben.

6.1 Zusammenfassung

Wasserstoff spielt eine zentrale Rolle als Energieträger in verschiedenen Sektoren und dient als Puffer zwischen fluktuierender erneuerbarer Energieerzeugung und Nachfrage. Angesichts des prognostizierten Anstiegs des Wasserstoffbedarfs und der hohen Treibhausgasemissionen konventioneller Herstellungsverfahren, wie der Dampfreformierung, fokussiert sich die Forschung auf emissionsarme oder -freie Produktionsmethoden. In diesem Zusammenhang wurde das von der iplas GmbH entwickelte Plasmacracking-Verfahren im Rahmen des Forschungsprojekts MEDEA mit den weiteren Projektbeteiligten, der Gasnetz Hamburg GmbH und der HAW Hamburg, untersucht.

Das Hauptziel dieser Arbeit lag in der Analyse des Einflusses der Betriebsparameter Mikrowellenleistung, Druck und Gasvolumenstrom auf die Wasserstoffausbeute in der Plasmacrackinganlage. Zur Untersuchung dieser Einflussgrößen wurden praktische Versuche an der Anlage durchgeführt, wobei für jeden der drei Parameter zwei separate Versuchsreihen mit einem variierenden Parameter aufgestellt wurden. Die qualitative Analyse der Produktgasproben erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie und Massenspektrometrie. Für die quantitative Auswertung des Wasserstoffgehalts kam die Gaschromatographie zum Einsatz. Für die Auswertung der Ergebnisse der Gaschromatographie wurde Microsoft Excel genutzt. Für die Analyse wurden Berechnungen der in Tabelle 11 aufgelisteten Kenngrößen durchgeführt.

Die gewonnenen Erkenntnisse liefern relevante Anhaltspunkte für die Optimierung der Anlageneinstellung zur effizienten Wasserstoffproduktion. Die Untersuchungen zur Optimierung der Betriebsparameter ergaben folgende Erkenntnisse:

In zwei separaten Messreihen konnte keine signifikante Korrelation zwischen **Druckvariation** und Wasserstoffgehalt nachgewiesen werden, was sich auch in dem nahezu konstanten Massenstrom und Umwandlungseffizienzen widerspiegelte. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur ursprünglichen Hypothese, die bei höherem Druck aufgrund vermehrter Elektronenstöße eine gesteigerte Umsatzrate postulierte. Eine abschließende Erklärung für dieses Phänomen steht noch aus, jedoch könnte der begrenzte Variationsbereich des untersuchten Drucks (100-500 mbar Überdruck) eine mögliche Ursache sein. Es ist denkbar, dass signifikante Effekte erst außerhalb dieses Bereichs auftreten.

Im Gegensatz dazu zeigte die **Mikrowellenleistung** einen deutlichen Einfluss auf den Wasserstoffgehalt. Mit zunehmender Leistung wurde ein Anstieg des Wasserstoffgehalts im Produktgas beobachtet, was sich in erhöhten Wasserstoffmassenströmen und Umwandlungseffizienzen niederschlug. Dieser Effekt war bei niedrigeren Volumenströmen ausgeprägter, was auf eine effizientere Umwandlung bei geringeren Durchflussraten hindeutet. Diese Beobachtungen korrespondieren mit der theoretischen Erwartung, da eine höhere Mikrowellenleistung zu einer verstärkten Anregung und Ionisierung der Gasmoleküle führt, resultierend in einer größeren Plasmaflamme. Folglich ist eine

größere Reaktionsfläche vorhanden und das Vorbeiströmen des Eduktgases an der Plasmaflamme wird minimiert.

Der **Volumenstrom** des Eduktgases erwies sich ebenfalls als signifikanter Einflussfaktor. In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen sanken mit steigendem Volumenstrom die Umwandlungseffizienzen und Stoffmengenanteile des Wasserstoffs. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass sich bei höheren Volumenströmen das Strömungsprofil verändert, wodurch die Plasmaflamme zur Seite gedrückt wird und folglich mehr Eduktgas an dem Plasma vorbeiströmt. Der Wasserstoffmassenstrom wiederum ist bei einer niedrigeren Mikrowellenleistung von 6 kW bei zunehmenden Volumenstrom konstant geblieben, wohingegen bei einer hohen Mikrowellenleistung von 10 kW der Wasserstoffmassenstrom anstieg. Dies lässt sich damit erklären, dass eine Erhöhung des Volumenstroms einerseits zu einer partiellen Verdrängung der Plasmaflamme führt, wodurch ein größerer Anteil des Eduktgases unbehandelt vorbeiströmt. Andererseits bewirkt der erhöhte Gesamtdurchsatz, dass pro Zeiteinheit eine größere Gasmenge auch durch die Plasmaflamme geleitet wird und somit insgesamt mehr Wasserstoff produziert werden kann.

Bei der Untersuchung der Betriebsparametergrenzen wurde festgestellt, dass bei einer Mikrowellenleistung von 10 kW ein Mindestvolumenstrom von 5 m³/h erforderlich ist, um ein stabiles Plasma zu erzeugen und Quarzglasverschmutzungen zu vermeiden. Für einen minimalen Volumenstrom von 4 m³/h muss die Mindestleistung noch ermittelt werden. Der Druck erwies sich im untersuchten Bereich nicht als limitierender Faktor.

Die maximalen Werte der Ergebnisse und die zugehörigen Betriebsparameter sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Im Vergleich zur Literatur liegt die Plasmacrackinganlage hinsichtlich der Methanumwandlungsrate noch unter der Literatur dokumentierten Anlagen. Diese Diskrepanz lässt sich teilweise durch die Verwendung eines abweichenden Eduktgases erklären. In Bezug auf die Wasserstoffausbeute zeigt sich die analysierte Technologie jedoch als durchaus konkurrenzfähig. Der ermittelte Energiebedarf für die Wasserstoffproduktion bewegt sich ebenfalls in einer wettbewerbsfähigen Größenordnung, was das Potenzial dieser Technologie unterstreicht.

Tabelle 11: Übersicht der Berechnungs- und Messergebnisse

	Maximaler Wert	Mikrowellenleistung in kW	Durchfluss in m³/h	Druck in mbar Überdruck
Wasserstoffausbeute in Mol%	35,10	10	5	200
Wasserstoffmassenstrom in kg/m³	0,20	10	15	200
Umwandlungseffizienz H₂ in %	22,24	10	5	200
Umwandlungseffizienz CB in %	30,59	10	8	200
Umwandlungsrate CH₄ in %	40,75	10	5	200
Verlust der H₂-Ausbeute durch PAK in %	0,89	10	15	200
Gesamter energetischer H₂-Wirkungsgrad in %	8,25	10	5	200
Energetischer H₂-Wirkungsgrad nur mit elektr. Leistung in %	40,63	8	15	200
Energieverbrauch der H₂-Erzeugung in kWh/kg H₂	82,03	8	15	200

Eine Untersuchung zur Stabilität der Probenbeutel ergab eine maximale Wasserstoffabnahme von etwa 3 Mol% innerhalb von 21 Tagen, wobei in der ersten Woche eine maximale Abnahme von 0,6 Mol% verzeichnet wurde.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass die untersuchte Plasmacrackinganlage, obwohl noch in der Optimierungsphase, bereits vielversprechende Resultate im Vergleich zum aktuellen Stand der Technik liefert. Hervorzuheben ist außerdem der Beitrag des MEDEA-Projekts zur Grundlagenforschung im Bereich des Niedertemperatur-Plasmacrackings. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden eine solide Basis für zukünftige Forschungsansätze und technologische Weiterentwicklungen. Die vorgestellte Technologie zeigt großes Potenzial für eine CO₂-neutrale Wasserstoffproduktion und könnte somit einen signifikanten Beitrag zur Energiewende leisten.

6.2 Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit haben sich diverse Aspekte und weiterführende Fragestellungen herauskristallisiert, die weitere Untersuchungen und Analysen erfordern.

Primär sollten bei den nächsten Versuchen der Produktvolumen- oder Produktmassenstrom gemessen werden, um eine genaue Berechnung der Wasserstoff- und CB-Massenströme, energetischen Wirkungsgraden und Umwandlungseffizienzen durchzuführen.

Parallel dazu sollte die Genauigkeit der gaschromatographischen Analyse, insbesondere für Wasserstoff, mittels eines zertifizierten Prüfgases validiert und gegebenenfalls angepasst werden.

Außerdem ist eine eingehendere Untersuchung des geringen Druckeinflusses durch eine Erweiterung des Druckbereichs anzustreben. In einem Testbetrieb wurde die Anlage bereits bei einem Überdruck von 1000 mbar betrieben. Die Durchführung weiterer Versuche erfordert sowohl eine Dichtheitsprüfung als auch eine Überprüfung der Druckbeständigkeit einzelner Komponenten, wie zum Beispiel des Carbon Black Auffangbehälters und der Messgeräte.

Eine zentrale Herausforderung stellt die nachhaltige und umweltverträgliche Verwertung des produzierten CB dar. Eine Pelletierung zur Verbesserung der Handhabung sollte in Erwägung gezogen werden, wobei zunächst die Eignung des produzierten CB für diesen Prozess zu evaluieren ist. Dienstleister wie die Neuman und Esser Process Technology GmbH bieten Analysen zur Pelletierungseignung und weiteren Verwertungsmöglichkeiten an. Im Kontext der CB-Verwertung ist eine Untersuchung des finalen PAK-Gehalts in Erzeugnissen durchzuführen, um die Konformität mit den in der REACH-Verordnung festgelegten Grenzwerten zu gewährleisten. Angesichts der potenziellen Gesundheitsrisiken sollte die Minimierung der Entstehung der PAK adressiert werden. Hierfür sollten längere Testversuche mit verschiedenen Betriebsparametereinstellungen und anschließender PAK-Analytik durchgeführt werden, um deren Einfluss zu ermitteln. Wenn eine Minimierung der PAK nicht möglich ist, sollte eine Entfernung vorgenommen werden. Mögliche Ansätze hierfür umfassen thermische Behandlungen oder Lösemittelextraktionen. Um weitere Erkenntnisse bezüglich der Bildung der PAK zu erhalten, sollte der GC der HAW für die Stoffe 1,3-Butadiin, 1-Buten-3-yn und Cyclohexan kalibriert werden. Diese Stoffe wurden durch die Massenspektrometrie in dem Produktgas vermutet. Die Kalibrierung des GC ist notwendig, um die Identität dieser Stoffe zu bestätigen und ihre Mengen präzise zu bestimmen.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt sollte die Analyse und Optimierung der Leistungsnutzung, insbesondere im Bereich der Mikrowellenleistung, sein. Dabei steht die detaillierte Erfassung und Quantifizierung der Leistungsverteilung sowie des spezifischen Energieverbrauchs einzelner Komponenten im Vordergrund. In diesem Zusammenhang könnte die Automatisierung und

Implementierung einer digitalen Anzeige des EH-Tuners, wie in Kapitel 5.5 erläutert, zu einer verbesserten Leistungsnutzung und folglich zu höheren Umsatzzraten führen.

Um eine höhere Umsatzrate erzielen zu können, sollte zudem das Vorbeiströmen des Eduktgases in der Plasmakammer minimiert werden. Hierzu könnte der Ansatz der iplas GmbH verfolgt werden, die Plasmakammer zu verkleinern, oder eine optimierte Strömungsführung des Eduktgases vorgenommen werden.

Darüber hinaus sollte die maximal mögliche Leistung bei einem minimalen Volumenstrom von $4 \text{ m}^3/\text{h}$ untersucht werden.

Obwohl es sich primär um ein Forschungsprojekt handelt, ist die Durchführung einer Wirtschaftlichkeitsberechnung für eine potenzielle industrielle Skalierung von großer Bedeutung.

Abschließend sollten Konzepte für die Nutzung des Produktgasgemischs erarbeitet werden, wobei neben der Abtrennung des Wasserstoffanteils auch Optionen zur energetischen Verwertung oder Rezirkulation der restlichen Gase in Betracht zu ziehen sind.

Literaturverzeichnis

- Abbasi, M. (2019) „Kinetic modelling of cyclohexane oxidation with the PAH precursor formation“. Universität Stuttgart. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.18419/OPUS-10717>.
- Basshuysen, R. van und Flierl, R. [Hrsg.] (2023) *Erdgas, erneuerbares Methan und E-Kraftstoffe für den Fahrzeugantrieb: monovalente und gemischte Verbrennung von gasförmigen und flüssigen Kraftstoffen - Wege zu einer breiten klimaneutralen Mobilität*. 2., aktualisierte und ergänzte Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg [Der Fahrzeugantrieb].
- Bolwien (2022) „Hydrogen detection Using Raman spectroscopy“. Fraunhofer IPM. Verfügbar unter: <https://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/en/PDFs/product-information/GP/SPA/Hydrogen-detection-raman-spectroscopy.pdf> [Zugegriffen: 24. April 2024].
- Bolwien und Wenzel (2021) „Künstliche Intelligenz in der Wasserwirtschaft“, [72]. Verfügbar unter: https://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/Artikel/Bolwien_ewp_02-2021_22-27_Fraunhofer_IPM.pdf [Zugegriffen: 24. April 2024].
- Bornath, T. und Walter, G. (2020) *Messunsicherheiten – Anwendungen: Für das Physikalische Praktikum*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden [essentials]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/978-3-658-30565-9>.
- Budhreja, N., Pal, A. und Mishra, R.S. (2023) „Plasma reforming for hydrogen production: Pathways, reactors and storage“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48[7], S. 2467–2482. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.143>.
- CC4E (2024) *Competence Center für Erneuerbare Energien und EnergieEffizienz (CC4E)*. Verfügbar unter: <https://www.haw-hamburg.de/cc4e/> [Zugegriffen: 25. März 2024].
- Dögnitz, N. (2022) *Wasserstoff aus Biomasse*. DBFZ 46. Leipzig: Deutsches Biomasseforschungszentrum, S. 152.
- Donnet, J.-B., Bansal, R.C. und Wang, M.-J. [Hrsg.] (1993) *Carbon black: science and technology*. 2nd ed., rev.expanded. New York: Dekker.
- Dr. Spitzl (2024) „Dissoziation durch Plasma“.
- European Chemicals Agency (2020) *Investigation of the available analytical methods to measure content and migration of polycyclic aromatic hydrocarbons, limit values in rubber and plastic articles in paragraphs 5 and 6 of Entry 50 of Annex XVII to REACH, and alternative low-PAH raw materials*. Helsinki. Verfügbar unter: https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/rest_pah_investigation_en.pdf/53877b6e-239b-fcb8-6560-e86f5b27349b [Zugegriffen: 11. Juli 2024].
- Frey, H. (2023) *Energieträger Wasserstoff*. Wiesbaden: Springer Vieweg, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH [Energie in Naturwissenschaft, Technik, Wirtschaft und Gesellschaft].
- Fulcheri, L. *et al.* (2023) „An energy-efficient plasma methane pyrolysis process for high yields of carbon black and hydrogen“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48[8], S. 2920–2928. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.144>.
- Gao, Y. *et al.* (2018) „Highly efficient conversion of methane using microsecond and nanosecond pulsed spark discharges“, *Applied Energy*, 226, S. 534–545. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.06.006>.

- Graforce GmbH (2024) *Gas Electrolysis*. Verfügbar unter: https://www.graforce.com/images/pdfs/Flyer_Graforce_Gas_Electrolysis_EN.pdf [Zugegriffen: 1. April 2024].
- Hillebrand, U. (2009) *Stöchiometrie: eine Einführung in die Grundlagen mit Beispielen und Übungsaufgaben*. 2., durchges. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer [Springer-Lehrbuch]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00460-5>.
- Hrycak, B. et al. (2019) „Hydrogen Production via Synthetic Biogas Reforming in Atmospheric-Pressure Microwave (915 MHz) Plasma at High Gas-Flow Output“, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 39[3], S. 695–711. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09962-z>.
- Jasiński und Dors (2008) „Hydrogen production via methane reforming using various microwave plasma sources“, [102], S. 1332–1337.
- Jasiński, M. et al. (2013) „Atmospheric pressure microwave plasma source for hydrogen production“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38[26], S. 11473–11483. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.105>.
- Joint Analytical Systems GmbH (2024) „Datenblatt: Gaschromatograph AGILENT Model 8890“.
- Klell, M., Eichlseder, H. und Trattner, A. (2018) *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung*. 4., aktualisierte und erweiterte Auflage. Wiesbaden [Heidelberg]: Springer Vieweg [ATZ/MTZ-Fachbuch].
- Kohn, W. und Öztürk, R. (2022) *Statistik für Ökonomen: Datenanalyse mit R und SPSS*. 4., überarbeitete und ergänzte Auflage. Berlin [Heidelberg]: Springer Gabler [Lehrbuch]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-64754-7>.
- Latscha, H.P. und Kazmaier, U. (2016) „Periodensystem der Elemente“, in Latscha, H. P. und Kazmaier, U., *Chemie für Biologen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 29–40. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1007/978-3-662-47784-7_3.
- Linde Gas and Equipment Inc. (2024) *Physical Properties of Gases*. Verfügbar unter: <https://www.lindedirect.com/resources/technical-information/physical-properties-of-gases> [Zugegriffen: 20. April 2024].
- Long, C.M., Nascarella, M.A. und Valberg, P.A. (2013) „Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions“, *Environmental Pollution*, 181, S. 271–286. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009>.
- Marquardt (2022) *Prozesskettenanalyse der Wasserstoffherzeugung mittels Methanpyrolyse und Festoxid-Wasserelektrolyse*. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- Maximilian Härtl (2007) *Entwicklung und Inbetriebnahme von Spurenanalytik zur Qualitätsbestimmung von Gärungskohlendioxid im Hinblick auf die Optimierung bestehender Rückgewinnungsanlagen*. Verfügbar unter: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/623196/623196.pdf> [Zugegriffen: 2. April 2024].
- Medisense (ohne Datum) *Multi-Foil Bags with Polypropylene Fitting*. Verfügbar unter: <https://www.smelltest.eu/en/product/multi-foil-bags-with-polypropylene-fitting/> [Zugegriffen: 25. April 2024].
- Muegge GmbH (ohne Datum) „Datenblatt: MW-Stromversorgung MX010KD-154KL_P“.

- Oberreuther, T. (2004) *Plasmaaktivierte und katalysatorfreie Herstellung von Synthesegas aus Kohlendioxid und Erdgas*. Aachen: Shaker [Berichte aus der Verfahrenstechnik].
- Reich, G. und Reppich, M. (2018) *Regenerative Energietechnik: Überblick über ausgewählte Technologien zur nachhaltigen Energieversorgung*, 2. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg [Lehrbuch]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/978-3-658-20608-6>.
- Ritgen, U. (2019) *Analytische Chemie. 1*. Berlin [Heidelberg]: Springer Spektrum.
- Rosner, F. *et al.* (2024) „Techno-economic and carbon dioxide emission assessment of carbon black production“, *Journal of Cleaner Production*, 436, S. 140224. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140224>.
- Sánchez, N.E. *et al.* (2013) „Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), soot and light gases formed in the pyrolysis of acetylene at different temperatures: Effect of fuel concentration“, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, S. 126–133. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.027>.
- Schäfer, T. (2016) *Methodenlehre und Statistik: Einführung in Datenerhebung, deskriptive Statistik und Inferenzstatistik*. Wiesbaden: Springer [Basiswissen Psychologie].
- Schäfers (2021) „Teilvorhabenbeschreibung MEDEA“.
- Stephan, P. *et al.* (2017) *Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54439-6>.
- Sterner, M. und Stadler, I. [Hrsg.] (2017) *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration. 2.*, korrigierte und ergänzte Auflage. Berlin; [Heidelberg]: Springer Vieweg. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-48893-5>.
- Synwoldt, C. und Novak, D. (2023) *Wasserstoff: Technik - Projekte - Politik*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Tiwari, S. *et al.* (2020) „Microwave Plasma-Enhanced and Microwave Heated Chemical Reactions“, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40[1], S. 1–23. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/s11090-019-10040-7>.
- Umweltbundesamt (2016) *Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe*. Verfügbar unter: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/polyzyklische_ aromatische_kohlenwasserstoffe.pdf [Zugegriffen: 20. Mai 2024].
- Umweltbundesamt (2024) *Erneuerbare Energien in Zahlen*. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen> [Zugegriffen: 8. März 2024].
- Wang, Q. *et al.* (2009) „Investigation of Dry Reforming of Methane in a Dielectric Barrier Discharge Reactor“, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29[3], S. 217–228. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9173-3>.
- Wang und Zhu (2022) „Hydrogen production from methane via liquid phase microwave plasma: A deoxidation strategy“, *Applied Energy*[328]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120200>.
- Wang, Y.-F. *et al.* (2005) „Direct Conversion of Methane into Methanol and Formaldehyde in an RF Plasma Environment II: Effects of Experimental Parameters“, *Aerosol and Air Quality Research*, 5[2], S. 211–224. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2005.12.0007>.

Wiegleb, G. (2022) „Durchflussmesstechnik“, in Wiegleb, G., *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, S. 621–672. Verfügbar unter: https://doi.org/10.1007/978-3-658-35278-3_11.

Wolf (2013) *Nitro-PAH-Bildung in Dieselpartikelfiltern & Partikelanzahl-Messverfahren für Dieselabgas*. Technische Universität München.

Wolff, C. (2004) *Untersuchungen zum reaktionstechnischen Potenzial der plasmaaktivierten Reaktion von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen*. Aachen: Shaker [Berichte aus der Verfahrenstechnik].

Xu, F. *et al.* (2021) „Hydrogen production by the steam reforming and partial oxidation of methane under the dielectric barrier discharge“, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49[3], S. 367–373. Verfügbar unter: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60022-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60022-1).

Zhao, J. *et al.* (2023) „Microwave-enhanced hydrogen production: a review“, *RSC Advances*, 13[22], S. 15261–15273. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1039/D3RA01898A>.

Zhu, X. *et al.* (2019) „Plasma catalytic steam methane reforming for distributed hydrogen production“, *Catalysis Today*, 337, S. 69–75. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.015>.

Anhang

A) Einfluss der Druck-, Leistungs- und Volumenstromerhöhung auf den Ethan-, Ethylen- und Acetylengehalt

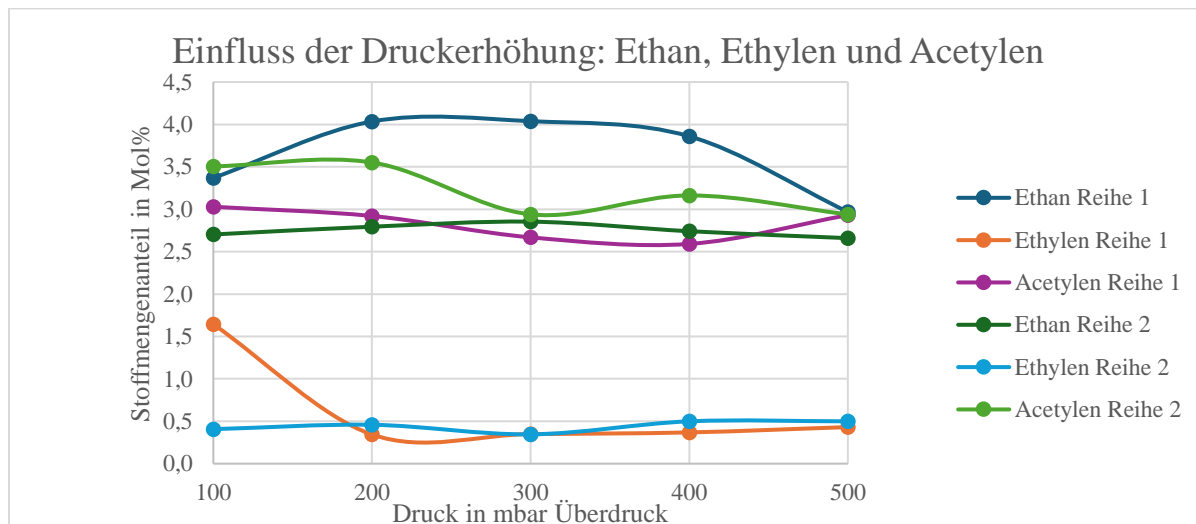


Abbildung 26: Einfluss der Druckerhöhung: Ethan, Ethylen und Acetylen

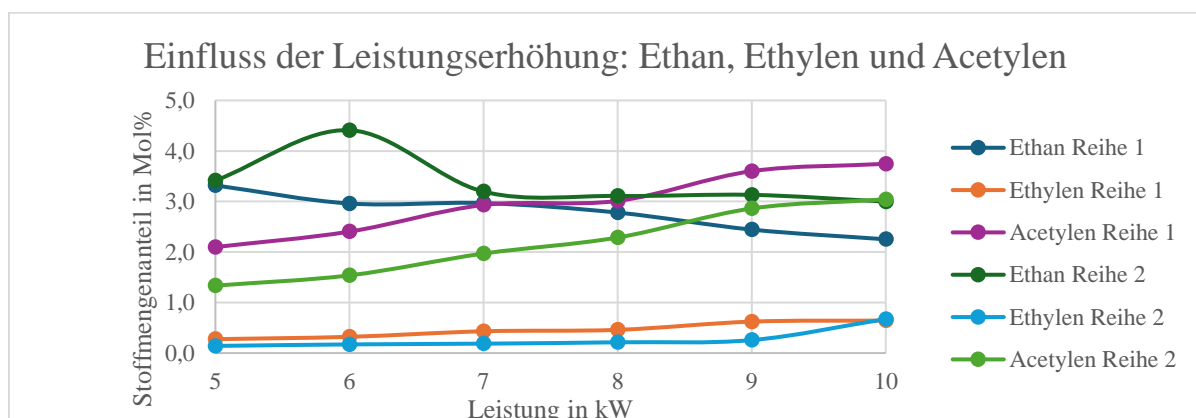


Abbildung 27: Einfluss der Leistungserhöhung: Ethan, Ethylen und Acetylen

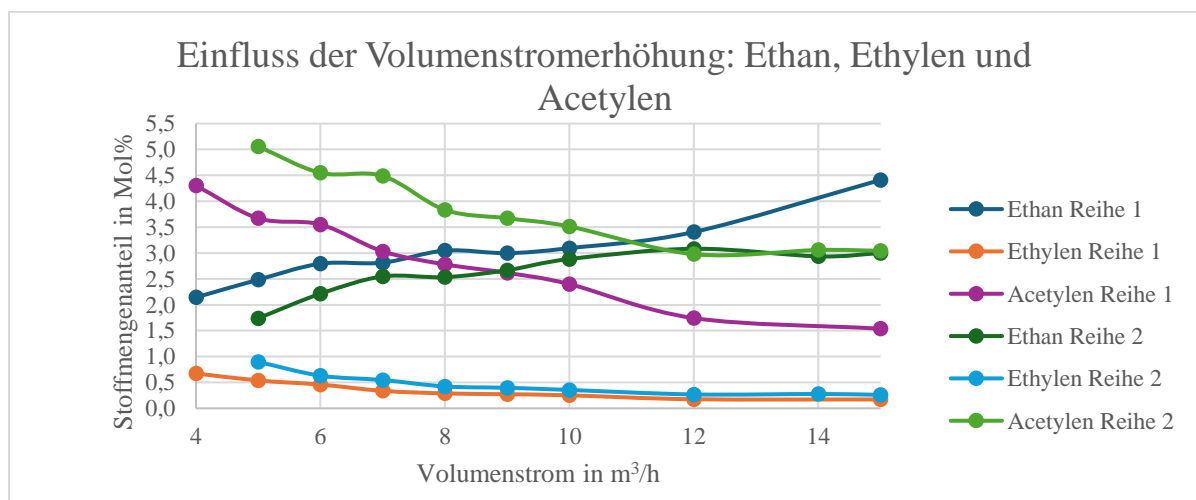


Abbildung 28: Einfluss der Volumenstromerhöhung: Ethan, Ethylen und Acetylen

B) Ergebnisse der gaschromatographischen Auswertungen und Berechnungen

Tabelle 12: GC-Ergebnisse Erdgasproben direkt vom Bündel

Probennummer	Methan	Methan normiert	Ethan	Ethan normiert	Propan	Propan normiert	iso-Butane	iso-Butane normiert	Sauerstoff	Stickstoff	Berechnung N ₂ -Anteil	Summe mit angen. O ₂ und N ₂	Molare Masse in g/Mol	Dichte in kg/m ³
E1	84,62	95,57	3,46	3,91	0,21	0,24			0,72	2,99	0,32	88,54	18,84	0,69
E2	85,53	95,81	3,49	3,91					0,46	2,11	0,40	89,27	18,61	0,69
E3	86,42	95,83	3,51	3,89					0,31	1,45	0,30	90,18	18,42	0,69
E4	85,21	95,51	3,50	3,92	0,21	0,24	0,04	0,04	0,73	2,87	0,16	89,21	18,72	0,69
E5	87,95	95,84	3,56	3,88					0,09	0,43	0,10	91,76	18,10	0,69
Mittelwert E	85,95	95,71	3,50	3,90	0,21	0,24	0,04	0,04	0,46	1,97	0,25	90,21	18,54	0,70

Tabelle 13: Werte zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit

roben-nummer	Proben-bezeichnung	Wasserstoffgehalt in Mol%	Leistung in kW	Durchfluss in m ³ /h	Druck in mbar Überdruck	Standard-abweichung	Mittelwert in Mol%	Varianzkoeffizient in %
19	1.1	16,30	10	15	200	1,28	15,25	8,39
2p_27	1.2	16,00						
3p_11	1.3	13,45						
p6_2.1	2.1	13,89	5	8	500	1,61	12,82	12,54
12	2.2	11,00						
10	2.3	14,86						
2p6_2	2.4	11,51						
2p_22	3.1	23,64	10	8	200	0,86	24,57	3,49
2p_30	3.2	24,37						
21	3.3	25,71						
2	4.1	12,99	7	8	200	1,48	14,75	10,03
2p_19	4.2	14,64						
9	4.3	16,61						
18	5.1	26,07	10	8	500	2,96	25,10	11,81
2p_31	5.2	28,36						
3p_12	5.3	22,29						
3p_12.1	5.4	27,80						
17	5.5	20,95						

Tabelle 14: Ergebnisse der Stabilität der Probenbeutel

	Nummer des Tages nach Probenahme	C6+	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	iso-Butane	Acetylen	1,3-Butadien	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
Probe 4	3	0,04	71,30	2,69	0,32	0,16	0,03	2,78	0,05	0,14	0,57	18,39
	4	0,04	69,40	2,61	0,31	0,16	0,03	2,71	0,04	0,18	0,73	17,86
	5	0,04	69,16	2,61	0,31	0,16	0,03	2,70	0,01	0,217	0,86	17,9459
	8	0,04	69,55	2,63	0,31	0,16	0,03	2,72	0,01	0,36	1,38	17,71
	10	0,04	71,49	2,72	0,32	0,16	0,03	2,78	0,01	0,44	1,49	17,79
	12	0,04	69,75	2,65	0,31	0,16	0,03	2,79	0,01	0,53	1,92	17,30
	17	0,04	68,17	2,60	0,30	0,16	0,03	2,78	0,01	0,78	2,52	16,17
24	0,04	67,71	2,59	0,03	0,16	0,03	2,65	0,01	1,23	4,38	15,33	
Probe 7	3	0,05	59,99	2,02	0,63	0,12	0,02	3,81	0,02	0,11	0,46	27,70
	4	0,05	58,82	1,97	0,60	0,11	0,02	3,73	0,06	0,12	0,47	27,64
	5	0,05	59,70	2,01	0,63	0,12	0,02	3,78	0,01	0,14	0,51	27,82
	8	0,04	60,72	2,03	0,63	0,12	0,02	3,82	0,07	0,19	0,62	28,01
	10	0,04	61,33	2,05	0,64	0,12	0,02	3,83	0,03	0,22	0,66	28,47
	12	0,04	60,23	2,01	0,63	0,11	0,02	3,75	0,06	0,25	0,70	28,12
	17	0,04	58,66	1,93	0,61	0,11	0,02	3,63	0,02	0,34	0,90	27,31
	24	0,03	58,81	1,91	0,60	0,16	0,02	3,57	0,06	0,50	1,13	27,54

Tabelle 15: Legende zu den GC-Ergebnissen und Berechnungen

Legende	
2p	2. Probennahmebesuch
2p6	2. Probennahmebesuch mit 6 kW Magnetron
3p	3. Probennahmebesuch
x.1	Zwei Proben bei gleichen Einstellungen mit Zeitverzögerung von ca. 5 min genommen (außer bei 3p_8.1)
E	Eduktgas
P	Produktgas
n()	Stoffmengenstrom
m()	Massenstrom
V()	Volumenstrom

Tabelle 16: GC-Ergebnisse der relevanten Proben

Versuchsnr.	Mikrowellenleistung kW	Durchfluss m ³ /h	Druck mbar Überdruck	C6+	C6 normiert	Methan normiert	Ethan normiert	Ethylen normiert	Ethylen normiert	Propan normiert	iso-Butane normiert	iso-Butane normiert	Acetylen normiert	Acetylen normiert	1,3-Butadien normiert	1,3-Butadien normiert	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff	Wasserstoff normiert	
Druck Reihe 1																					
1	7	8	100	0.03	0.02	70.16	76.89	3.12	3.41	0.32	0.35	0.18	0.03	2.80	3.07	0.07	0.08	4.40	6.54	14.31	15.68
2	7	8	200	0.02	0.02	71.36	79.08	3.64	4.03	0.31	0.34	0.17	0.03	2.64	2.92	0.09	0.09	1.67	7.54	11.73	12.99
3	7	8	300	0.03	0.03	72.76	79.41	3.70	4.04	0.32	0.35	0.18	0.03	2.45	2.67	0.07	0.08	1.39	7.01	11.84	12.92
4	7	8	400	0.02	0.02	73.73	77.65	3.67	3.86	0.35	0.37	0.18	0.03	2.46	2.59	0.07	0.07	0.83	3.40	14.19	14.95
11	7	8	500	0.03	0.03	70.55	76.86	2.73	2.97	0.40	0.43	0.16	0.03	2.69	2.93	0.05	0.06	1.45	5.65	14.90	16.23
Druck Reihe 2																					
3p_16	6	6	100	0.05	0.06	64.04	72.41	2.39	2.70	0.36	0.41	0.14	0.02	3.10	3.50	0.01	0.01	0.90	3.66	18.08	20.44
2p_23	6	6	200	0.03	0.06	62.68	73.71	2.38	2.79	0.39	0.46	0.14	0.00	3.02	3.55	0.05	0.06	1.65	7.33	16.08	18.91
2p_11.1	6	6	300	0.03	0.03	70.08	75.26	2.66	2.85	0.32	0.35	0.16	0.03	2.62	2.81	0.05	0.05	0.38	1.67	16.92	18.17
2p_6_12	6	6	400	0.04	0.04	66.15	73.40	2.47	2.74	0.45	0.50	0.15	0.03	2.85	3.16	0.02	0.02	0.99	4.25	17.72	19.66
2p_6_14	6	6	500	0.04	0.04	66.34	72.01	2.45	2.66	0.46	0.50	0.15	0.03	2.71	2.94	0.01	0.01	0.45	2.04	19.69	21.37
Leistung Reihe 1																					
12	5	8	500	0.02	0.02	74.89	82.70	3.01	3.32	0.25	0.27	0.19	0.03	1.90	2.10	0.05	0.06	1.60	6.94	9.97	11.00
13	6	8	500	0.03	0.03	75.83	77.40	2.90	2.96	0.32	0.32	0.17	0.03	2.36	2.40	0.05	0.05	0.16	0.77	16.03	16.37
11	7	8	500	0.03	0.03	70.55	76.86	2.73	2.97	0.40	0.43	0.16	0.03	2.69	2.93	0.05	0.06	1.45	3.65	14.90	16.23
14	8	8	500	0.03	0.03	70.43	74.03	2.65	2.78	0.44	0.46	0.17	0.03	2.87	3.01	0.06	0.06	0.76	3.24	18.23	19.16
15	9	8	500	0.04	0.04	65.73	68.20	2.36	2.44	0.60	0.62	0.14	0.02	3.47	3.60	0.07	0.07	0.50	2.23	23.70	24.59
2p_31	10	8	500	0.05	0.05	60.80	64.51	2.12	2.25	0.61	0.64	0.12	0.03	3.53	3.75	0.01	0.01	0.14	0.61	26.73	28.36
Leistung Reihe 2																					
3p_14	5	15	200	0.03	0.03	77.26	85.94	3.07	3.42	0.13	0.14	0.19	0.03	1.20	1.33	0.02	0.02	0.54	2.06	7.72	8.59
7	6	15	200	0.01	0.01	79.42	85.13	4.12	4.41	0.16	0.17	0.20	0.03	1.44	1.54	0.04	0.04	0.64	4.82	7.63	8.17
3p_15	7	15	200	0.03	0.03	74.67	81.72	2.92	3.20	0.17	0.19	0.17	0.03	1.80	1.97	0.02	0.03	0.24	1.07	11.31	12.38
2p_28	8	15	200	0.02	0.02	74.84	79.98	2.91	3.11	0.20	0.21	0.18	0.03	2.14	2.29	0.01	0.01	0.32	1.46	12.99	13.88
2p_29	9	15	200	0.02	0.02	70.53	79.16	2.79	3.13	0.23	0.26	0.17	0.03	2.55	2.86	0.01	0.01	1.25	5.59	12.52	14.05
2p_27	10	15	200	0.03	0.03	69.74	77.16	2.71	3.00	0.24	0.26	0.17	0.03	2.75	3.04	0.01	0.02	0.87	3.11	14.46	16.00
Volumenstrom																					
6m ³ /h und 15m ³ /h bei anderen Reihen																					
2p_16	6	4	200	0.06	0.07	58.20	63.31	1.97	2.14	0.62	0.67	0.12	0.02	3.96	4.30	0.01	0.01	0.45	1.99	26.72	29.06
2p_6_6	6	5	200	0.04	0.04	63.85	68.74	2.31	2.48	0.50	0.54	0.14	0.02	3.41	3.67	0.06	0.06	0.58	2.46	22.30	24.01
2p_24	7	200	0.03	0.03	68.31	74.50	2.58	2.81	0.31	0.34	0.15	0.03	2.78	3.03	0.04	0.04	0.43	1.93	17.21	18.77	
2p_6_3	6	8	200	0.03	0.03	70.51	78.12	2.75	3.05	0.26	0.29	0.17	0.03	2.51	2.78	0.05	0.05	0.97	3.82	13.70	15.18
2p_25	6	9	200	0.04	0.04	71.59	78.05	2.75	3.00	0.25	0.27	0.17	0.03	2.40	2.62	0.03	0.03	0.46	1.95	14.22	15.50
2p_26	6	10	200	0.03	0.03	72.87	79.68	2.83	3.09	0.23	0.25	0.17	0.03	2.20	2.40	0.02	0.02	0.55	2.37	12.83	14.03
3p_13	6	12	200	0.03	0.03	74.30	84.64	2.99	3.41	0.15	0.18	0.18	0.03	1.53	1.74	0.00	0.00	1.18	5.23	8.31	9.47
Volumenstrom Reihe 2																					
3p_3	10	5	200	0.07	0.08	51.83	56.71	1.59	1.74	0.82	0.90	0.08	0.01	4.62	5.06	0.03	0.03	0.55	2.45	32.08	35.10
3p_4	10	6	200	0.07	0.08	57.12	63.21	2.00	2.21	0.57	0.63	0.12	0.02	4.11	4.55	0.01	0.01	0.71	3.11	26.08	28.86
3p_5	10	7	200	0.06	0.07	59.14	68.79	2.19	2.55	0.47	0.55	0.13	0.02	3.86	4.49	0.01	0.01	1.50	6.67	19.84	23.08
2p_22	10	8	200	0.03	0.03	63.76	69.04	2.34	2.53	0.39	0.42	0.14	0.02	3.54	3.83	0.06	0.06	0.39	1.75	21.83	23.64
3p_6	9	200	0.05	0.06	64.89	71.53	2.42	2.67	0.36	0.40	0.14	0.03	3.33	3.67	0.01	0.01	0.60	2.59	19.23	21.20	
3p_7	10	10	200	0.04	0.05	65.52	74.97	2.52	2.88	0.31	0.35	0.15	0.03	3.07	3.51	0.01	0.01	1.24	5.44	15.49	17.73
3p_8	10	12	200	0.03	0.04	66.96	78.18	2.64	3.08	0.23	0.27	0.16	0.03	2.55	2.98	0.00	0.00	1.41	6.31	12.79	14.93
3p_8.1	10	14	200	0.04	0.05	68.68	76.09	2.65	2.94	0.25	0.28	0.16	0.03	2.76	3.06	0.00	0.00	0.58	2.46	15.45	17.12
2p_27	10	15	200	0.03	0.03	69.74	77.16	2.71	3.00	0.24	0.26	0.17	0.03	2.75	3.04	0.01	0.02	0.87	3.11	14.46	16.00
Weitere Proben mit max. Werten																					
21	10	8	200	0.04	0.04	65.43	66.76	2.35	2.39	0.51	0.52	0.14	0.02	3.98	4.06	0.10	0.10	0.22	0.98	25.20	25.71
2p_28	8	15	200	0.02	0.02	74.84	79.98	2.91	3.11	0.20	0.21	0.18	0.03	2.14	2.29	0.01	0.01	0.32	1.46	12.99	13.88
19	10	15	200	0.03	0.03	75.77	77.08	2.95	3.00	0.23	0.23	0.18	0.03	2.77	2.82	0.07	0.07	0.13	0.60	16.03	16.30

Tabelle 17: Ergebnisse der Berechnungen der relevanten Proben

Versuchsbar.	Mikrowellenleistung kW	Durchfluss m³/h	Druck mbar Überdruck	Molare Masse des Gases in g/mol	Summe mit Annahme von O ₂ , N ₂ in Mol%	Dichte des Gases in kg/m ³	n(P) in Mol/h	m(P) in kg/h	m(H ₂) in kg/h	n(H ₂) in Mol/h	V(P) in m ³ /h	m(CB) in kg/h	n(E) in Mol/h	Energieverbrauch H ₂ in kWh/kg H ₂	Nur elektr. H ₂ -Wirkungsgrad in %	Ges. energ. H ₂ -Wirkungsgrad in %	Eingespeiste Leistung in kW	Umwandlungseffizienz H ₂ in %	Umwandlungseffizienz CB in %	Umwandlungsrate CH ₄ in %	
Druck Reihe 1																					
1	7	8	100	15,86	91,24	0,61	325,62	5,16	5,56	0,10	51,05	8,40	4,61	300,09	120,21	27,73	12,37	8,89	11,57	19,67	
2	7	8	200	16,61	90,23	0,63	320,95	5,33	5,56	0,08	41,71	8,41	0,23	300,09	147,15	22,65	12,37	7,26	6,79	17,37	
3	7	8	300	16,33	91,63	0,63	320,81	5,24	5,56	0,08	41,44	8,28	0,32	300,09	148,11	22,50	12,37	7,21	9,38	17,04	
4	7	8	400	15,39	94,95	0,62	324,33	4,99	5,56	0,10	48,47	8,05	0,57	300,09	126,61	26,33	12,37	8,44	16,63	18,87	
11	7	8	500	15,58	91,79	0,61	326,60	5,09	5,56	0,11	53,02	8,37	0,47	300,09	115,76	28,79	12,37	9,23	13,74	19,70	
Druck Reihe 2																					
3p_16	6	6	100	15,39	88,45	0,58	250,69	3,86	4,17	0,10	51,25	6,62	0,31	225,07	105,13	31,70	10,86	11,89	12,12	24,35	
2p_23	6	6	200	16,34	85,04	0,59	248,57	4,06	4,17	0,09	47,00	6,84	0,11	225,07	114,63	29,08	10,86	10,91	4,31	22,99	
2p6_11.1	6	6	300	14,99	93,11	0,60	247,56	3,71	4,17	0,09	44,99	6,23	0,46	225,07	119,77	27,83	10,86	10,44	17,90	21,37	
2p6_12	6	6	400	15,24	90,13	0,59	249,61	3,80	4,17	0,10	49,08	6,48	0,37	225,07	109,78	30,36	10,86	11,39	14,28	23,31	
2p6_14	6	6	500	14,57	92,13	0,58	252,00	3,67	4,17	0,11	53,86	6,38	0,50	225,07	100,03	33,32	10,86	12,50	19,38	24,76	
Leistung Reihe 1																					
12	5	8	500	16,68	90,55	0,64	317,57	5,30	5,56	0,07	34,95	8,31	0,27	300,09	132,73	25,11	9,35	6,08	7,76	13,59	
13	6	8	500	14,51	97,97	0,60	326,84	4,74	5,56	0,11	53,49	7,84	0,82	300,09	100,72	33,09	10,86	9,31	23,79	19,13	
11	7	8	500	15,58	91,79	0,61	326,60	5,09	5,56	0,11	53,02	8,37	0,47	300,09	115,76	28,79	12,37	9,23	13,74	19,70	
14	8	8	500	14,53	95,13	0,59	331,90	4,82	5,56	0,13	63,61	8,16	0,74	300,09	108,26	30,79	13,88	11,07	21,52	22,66	
15	8	8	500	13,46	96,38	0,56	342,17	4,61	5,56	0,17	84,14	8,23	0,96	300,09	90,74	36,73	16,12	15,39	14,65	27,76	
2p_31	10	8	500	13,08	94,25	0,54	349,68	4,57	5,56	0,20	99,17	8,53	0,99	300,09	84,54	39,42	16,90	17,26	28,67	32,60	
Leistung Reihe 2																					
3p_14	5	15	200	17,12	89,90	0,65	587,92	10,07	10,43	0,10	50,49	15,56	0,36	562,68	91,87	36,28	9,35	4,69	5,63	10,21	
7	6	15	200	16,77	93,29	0,66	586,65	9,84	10,43	0,10	47,95	14,97	0,60	562,68	112,37	29,66	10,86	4,45	9,23	11,06	
3p_15	7	15	200	16,22	91,38	0,63	599,80	9,73	10,43	0,15	74,24	15,53	0,70	562,68	82,66	40,32	12,37	6,89	10,88	14,62	
2p_28	8	15	200	15,60	93,57	0,62	604,65	9,43	10,43	0,17	83,94	15,25	1,00	562,68	82,03	3,56	13,88	7,79	15,42	16,43	
2p_29	9	15	200	16,43	89,10	0,62	605,20	9,94	10,43	0,17	85,04	16,03	0,49	562,68	89,79	37,12	15,39	7,90	7,57	17,30	
2p_27	10	15	200	15,85	90,38	0,61	611,61	9,69	10,43	0,20	97,86	15,92	0,74	562,68	85,68	38,90	16,90	9,09	11,43	19,38	
Volumenstrom Reihe 1																					
2p_16	6	4	200	13,33	91,92	0,53	175,56	2,34	2,78	0,10	51,02	4,38	0,44	2,30	150,05	105,59	31,57	10,86	17,76	25,58	
2p6_6	6	5	200	14,07	92,88	0,56	213,15	3,00	3,48	0,10	51,17	5,32	0,48	2,88	187,56	105,28	31,66	10,86	14,25	22,20	
2p_24	6	7	200	15,12	91,69	0,59	289,77	4,38	4,87	0,11	54,38	7,40	0,49	4,03	262,58	99,07	33,64	10,86	10,82	16,10	
2p6_3	6	8	200	16,01	90,26	0,61	324,74	5,20	5,56	0,10	49,29	8,48	0,36	3,00	109,50	109,30	30,49	10,86	10,54	18,38	
2p_25	6	9	200	15,66	91,72	0,61	365,98	5,73	6,26	0,11	56,74	9,39	0,53	3,18	337,61	94,96	35,10	10,86	8,78	13,58	
2p_26	6	10	200	15,95	91,45	0,62	403,42	6,44	6,95	0,11	56,59	10,41	0,52	3,76	375,12	95,20	35,01	10,86	7,88	12,02	
3p_13	6	12	200	17,42	87,78	0,64	472,51	8,23	8,35	0,09	44,73	12,79	0,12	6,91	450,14	120,45	27,67	2,38	5,19	2,24	
Volumenstrom Reihe 2																					
3p_3	10	5	200	12,39	91,39	0,50	227,49	2,82	3,48	0,16	79,85	5,64	0,66	2,88	187,56	105,00	31,74	16,90	22,24	30,52	
3p_4	10	6	200	13,63	90,35	0,54	263,03	3,59	4,17	0,15	75,92	6,69	0,59	3,46	225,07	110,43	30,18	16,90	17,62	22,68	
3p_5	10	7	200	15,45	85,98	0,57	296,83	4,59	4,87	0,14	68,50	8,02	0,28	4,03	262,58	122,40	27,23	16,90	13,63	9,36	
2p_22	10	8	200	14,22	92,35	0,57	340,32	4,84	5,56	0,16	80,45	8,55	0,72	4,61	300,09	104,72	31,98	16,90	14,00	20,99	
3p_6	10	9	200	14,89	90,71	0,58	377,63	5,62	6,26	0,16	80,06	9,71	0,64	5,18	337,61	104,23	31,82	16,90	12,39	25,26	
3p_7	10	10	200	16,11	87,39	0,60	411,60	6,63	6,95	0,15	72,96	11,05	0,32	5,76	375,12	114,92	29,00	16,90	10,16	7,53	
3p_8	10	12	200	16,92	85,65	0,62	486,47	8,23	8,35	0,15	72,65	13,39	0,11	6,91	450,14	115,41	28,88	16,90	8,43	2,18	
3p_8.1	10	14	200	15,64	90,26	0,60	574,32	8,98	9,74	0,20	98,31	14,94	0,75	8,06	525,17	85,28	39,08	16,90	9,78	12,47	
2p_27	10	15	200	15,85	90,38	0,61	611,61	9,69	10,43	0,20	97,86	15,92	0,74	8,64	562,68	85,68	38,90	16,90	9,09	11,43	
Weitere Proben mit max. Werten																					
21	10	8	200	13,09	98,00	0,55	344,37	4,51	5,56	0,18	88,55	8,13	1,06	4,61	300,09	94,69	35,20	16,90	15	31	
2p_28	8	15	200	15,60	93,57	0,62	604,65	9,43	10,43	0,17	83,94	15,25	1,00	8,64	562,68	82,03	40,63	13,88	8	15	
19	10	15	200	14,52	98,30	0,61	612,61	8,89	10,43	0,20	99,87	14,65	1,54	8,64	562,68	83,95	39,70	16,90	9	24	

C) Auszug aus dem Prüfbericht des eingespeisten Erdgases

Bestimmung der Gaszusammensetzung

Merkmale	Einheit	Wert	Methode	Messunsicherheit	Methode
Kohlenstoffdioxid	Mol%	<0,0250	DIN 6975		DIN 6974-2
Stickstoff	Mol%	0,0704	DIN 6975	0,0005	DIN 6974-2
Sauerstoff	Mol%	<0,0100	DIN 6975		DIN 6974-2
Helium	Mol%	<0,0030	DIN 6975		DIN 6974-2
Wasserstoff	Mol%	<0,0020	DIN 6975		DIN 6974-2
Methan	Mol%	94,8974	DIN 6975	0,0093	DIN 6974-2
Ethan	Mol%	4,5109	DIN 6975	0,0140	DIN 6974-2
Propan	Mol%	0,3527	DIN 6975	0,0022	DIN 6974-2
n-Butan	Mol%	0,0750	DIN 6975	0,0006	DIN 6974-2
i-Butan	Mol%	0,0866	DIN 6975	0,0006	DIN 6974-2
n-Pentan	Mol%	0,0010	DIN 6975	0,0001	DIN 6974-2
i-Pentan	Mol%	0,0036	DIN 6975	0,0001	DIN 6974-2
neo-Pentan	Mol%	0,0016	DIN 6975	0,0001	DIN 6974-2
Hexane	Mol%	0,0006	DIN 6975	0,0001	DIN 6974-2
Heptane	Mol%	0,0003	DIN 6975	0,0001	DIN 6974-2
Oktane	Mol%	<0,0001	DIN 6975		DIN 6974-2
Nonane	Mol%	<0,0001	DIN 6975		DIN 6974-2
Dekane+höhere KW	Mol%	<0,0001	DIN 6975		DIN 6974-2
Benzol	Mol%	<0,0001	DIN 6975		DIN 6974-2
Toluol	Mol%	<0,0001	DIN 6975		DIN 6974-2
Xylole	Mol%	<0,0001	DIN 6975		DIN 6974-2

Abbildung 29: Auszug aus dem Prüfbericht des Erdgases der Open Grid Europe GmbH