

Verfahrensübersicht zur Erzeugung von Wasserstoff durch Erdgas-Pyrolyse

Stefan Schneider^{1,*}, Siegfried Bajohr¹, Frank Graf^{1,2} und Thomas Kolb^{1,2}

DOI: 10.1002/cite.202000021

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Fossiles Erdgas muss mittelfristig zunehmend durch klimaneutrale Gase substituiert werden, um einen wesentlichen Beitrag zur Minderung der CO₂-Emissionen im Energiesystem der Zukunft zu leisten. Die Pyrolyse von Erdgas zur Erzeugung von Kohlenstoff (Thermo-Ruß) ist ein seit Jahrzehnten bekannter Prozess, der in mehreren Verfahren technisch realisiert wurde. In den letzten Jahren ist die Erzeugung von Wasserstoff als Zielprodukt aus diesem Prozess in das Interesse der Forschung gerückt. Bei einer stofflichen Nutzung oder Sequestrierung des dann als Nebenprodukt gebildeten, festen Kohlenstoffs kann Wasserstoff mit geringem CO₂-Fußabdruck aus einem fossilen Energieträger gewonnen werden. Dieser Artikel berichtet den aus der Literatur bekannten Stand der Verfahren und Forschungsansätze zur Erdgas-Pyrolyse und versucht eine Bewertung der Technologiereife.

Schlagerwörter: Erdgas-Pyrolyse, Methan-Pyrolyse, Technologiereife, Wasserstoff aus Erdgas

Eingegangen: 14. Februar 2020; *revidiert:* 22. April 2020; *akzeptiert:* 25. Mai 2020

State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas

Natural gas from fossil sources has to be substituted by climate neutral gases to contribute to CO₂-reduction in our future energy system. Pyrolysis of natural gas is a well-known technical process to produce carbon. Production of hydrogen from natural gas pyrolysis has gained interest in research and energy technology in the near past. If the carbon by-product of this process can be used for material production or can be sequestered, the produced hydrogen has a minimum carbon footprint. This article is a literature review on the state of the art of methane / natural gas pyrolysis process developments.

Keywords: Hydrogen from natural gas, Methane pyrolysis, Natural gas pyrolysis, Technology readiness level

1 Einleitung

Die Gasinfrastruktur in Deutschland und Europa kann aufgrund ihrer großen Energiespeicher- und Transportkapazitäten einen wesentlichen Beitrag zur erfolgreichen Umsetzung der Energiewende leisten. Zur Erreichung der CO₂-Emissionsminderungsziele muss fossiles Erdgas mittelfristig zunehmend durch klimaneutrale Gase substituiert werden. Neben Gasen aus erneuerbaren Quellen wie Biogas aus der Fermentation von Biomasse oder Wasserstoff und Methan (SNG) aus PtG-Prozessen wird derzeit auch die Bereitstellung von Wasserstoff über die Reformierung oder Pyrolyse von Erdgas diskutiert. Bei den beiden letztgenannten Optionen fällt der im Erdgas enthaltene Kohlenstoff in Form von CO₂ bzw. festem Kohlenstoff an. Um eine positive Wirkung bezüglich der Treibhausgasemissionen zu erzielen, muss daher der gebildete Kohlenstoff dauerhaft aus dem globalen Kohlenstoffkreislauf ausgeschleust oder stofflich genutzt werden. Während die Reformierung von Erdgas zur Was-

serstoffherzeugung als Stand der Technik vor allem in der chemischen Industrie und in der Petrochemie eingesetzt wird, wurde die Pyrolyse von Erdgas bisher noch nicht unter dem Gesichtspunkt der Wasserstoffherzeugung kommerzialisiert. Dieser Artikel berichtet den aus der Literatur bekannten Stand der Verfahren und Forschungsansätze zur Erdgas-Pyrolyse und versucht eine Bewertung der Technologiereife (TRL).

¹Stefan Schneider, Dr.-Ing. Siegfried Bajohr, Dr. Dipl.-Wirt.-Ing. Frank Graf, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb stefan.schneider@kit.edu

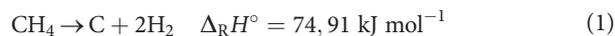
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Engler-Bunte-Institut (EBI), Teilinstitut Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie, Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

²Dr. Dipl.-Wirt.-Ing. Frank Graf, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

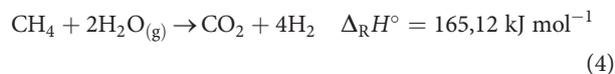
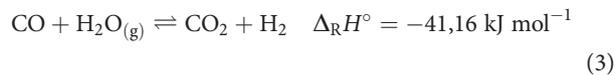
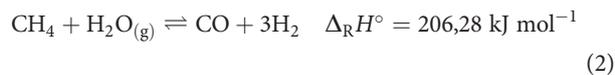
2 Grundlagen zur Methan-Pyrolyse

Unter Methan-Pyrolyse wird die thermische Spaltung von Methan unter Ausschluss oxidierender Reaktionspartner wie beispielsweise Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid verstanden. Bei einer durch den Einsatz von Nickel als Katalysator unterstützten Pyrolyse werden Methanumsätze im Prozentbereich ab ca. 500 °C beobachtet [1]. Ohne geeigneten Katalysator läuft die Zersetzungsreaktion erst bei Temperaturen über 700 °C ab [2]. Zur Erreichung technisch relevanter Reaktionsgeschwindigkeiten und Methanumsätze liegen die Temperaturen wesentlich höher, bei katalytischen Verfahren bei über 800 °C, bei rein thermischen Verfahren in der Regel über 1000 °C und unter Einsatz von Plasmaflammen bei bis zu 2000 °C [3].

Die Hauptreaktion der Methan-Pyrolyse ist endotherm und läuft idealerweise unter Bildung von festem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff gemäß folgender Reaktionsgleichung ab:



In den meisten Literaturquellen wird die Pyrolyse von Methan als Synonym für die Pyrolyse von Erdgas zur großtechnischen Wasserstofferzeugung ohne CO₂-Emissionen diskutiert [3,4]. Dabei wird die Methan-Pyrolyse stets im Vergleich zum Steam-Reforming bewertet, da dies der Stand der Technik zur Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas ist. Beim Steam-Reforming von Erdgas handelt es sich ebenfalls um einen endothermen Prozess, der bei Temperaturen von 750 °C bis 900 °C abläuft [5]. Die Reaktion erfolgt dabei an Ni-Katalysatoren bei Drücken oberhalb von 30 bar. Formal lässt sich das Steam-Reforming durch die folgenden Reaktionen (2) und (3) bzw. deren Summe (4) beschreiben:



Bei stofflicher Betrachtung geht aus den Reaktionsgleichungen (1) und (4) hervor, dass bei der Methan-Pyrolyse aus einem Methanmolekül zwei Moleküle Wasserstoff und ein Molekül Kohlenstoff entstehen. Beim Steam-Reforming wird durch die Umsetzung des Wasserdampfes die doppelte Menge Wasserstoff freigesetzt, allerdings auch ein gasförmiges CO₂-Molekül.

Energetisch entspricht die Reaktionsenthalpie für die Wasserstofferzeugung durch Methan-Pyrolyse ($\Delta_{\text{R}}H^\circ = 37 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$) etwa der des Steam-Reforming ($\Delta_{\text{R}}H^\circ = 41 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$), wenn die Energie für die Bereitstellung des

Wasserdampfes nicht mitberücksichtigt wird. Wird die Verdampfung des Wassers ($\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 44 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) mitberücksichtigt, so müssen in Summe $\Delta_{\text{R}}H^\circ = 63 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ beim Steam-Reforming aufgebracht werden, der Prozess ist also energetisch deutlich ungünstiger. Es ist aber zu beachten, dass alle in der Literatur beschriebenen Pyrolyseverfahren im derzeitigen Entwicklungsstand unter atmosphärischen Bedingungen betrieben werden.

In allen Fällen müssen für die Bewertung des energetischen Wirkungsgrades die verfahrensspezifischen Verlustwärmeströme sowie der bei allen Verfahren erforderliche Aufwand für die Kompression des Wasserstoffs berücksichtigt werden. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Reaktionsgleichung (1) der Methan-Pyrolyse nur den Hauptreaktionspfad beschreibt. Durch Nebenreaktionen entstehen neben den eigentlichen Zielprodukten Wasserstoff und elementarem Kohlenstoff weitere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe bis hin zu großen (poly-)cyclischen Aromaten, die in allen drei Aggregatzuständen vorkommen können [6–8]. Das Produktgas der Methan-Pyrolyse muss daher in der Regel durch eine entsprechende Gasreinigung weiter konditioniert werden, wenn technisch reiner Wasserstoff als Feedstock für die chemische Industrie oder die Petrochemie erzeugt werden soll. Bei einer Nutzung des Wasserstoffs als chemischer Energieträger (z. B. als Ersatz oder Beimischung zu Erdgas), ist eine deutlich geringere Reinheit des Wasserstoffs gefordert und damit die Aufbereitung mit deutlich weniger Aufwand verbunden.

In technischen Verfahren wird Erdgas und nicht Methan als Edukt eingesetzt; es muss deshalb bei der Bewertung der Technologiereife der verschiedenen in der Literatur beschriebenen Verfahren unterschieden werden zwischen Methan- und Erdgas-Pyrolyse. Theoretische Betrachtungen und Laborexperimente erfolgen meist mit dem Edukt Methan und ohne Berücksichtigung weiterer Reaktionspartner. Reale Erdgase aber enthalten neben Methan üblicherweise noch eine Vielzahl an weiteren Verbindungen (CO₂, H₂O, höhere Kohlenwasserstoffe, Schwefelverbindungen etc.) [9], die unter den Bedingungen der Pyrolyse ebenfalls reagieren und dadurch Selektivitäten, Produkte und Umsätze maßgeblich beeinflussen. Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Methan-Pyrolyse sind daher nur eingeschränkt auf Erdgas übertragbar. Dies gilt insbesondere bzgl. der Produktgasqualität, der Katalysatorstandzeiten und der Feststoffablagerungen im Reaktor.

Wie in Gl. (1) gezeigt, werden bei der Pyrolyse von Methan theoretisch 1 mol Kohlenstoff und 2 mol Wasserstoff pro mol Methan gebildet. Eine einfache Bilanzierung von Masse und Energie (Heizwert-bezogen) liefert folgende Werte:



Unter dem Aspekt der Massenbilanz ist also Kohlenstoff das Hauptprodukt der Methan-Pyrolyse, dieser sollte zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens ebenfalls verwertet werden. Diese Nutzung muss CO₂-neutral erfolgen, wenn der durch den Pyrolyseprozess erzeugte Wasserstoff als CO₂-neutral bewertet werden soll. Abhängig vom Pyrolyseverfahren liegt der Produkt-Kohlenstoff, oft auch als „Thermalruß“ bezeichnet, in Form von großen Primärpartikeln mit hoher Dichte und Reinheit vor und kann ein wertvolles Industrieprodukt darstellen [10]. Seine Nutzung als Substitut für Kohle- oder Rohölprodukte wird ebenfalls diskutiert [11], ist allerdings hinsichtlich der Vermeidung von CO₂-Emissionen bei der Wasserstoffherzeugung nicht relevant. Wird eine Sequestrierung des Kohlenstoffs angestrebt, ist der feste Kohlenstoff aus der Methan-Pyrolyse gegenüber gasförmigem CO₂ aus dem Steam-Reforming vorteilhaft, da der Feststoff beispielsweise in alten Kohlelagerstätten deponiert werden könnte. Energetisch betrachtet reduziert sich der Heizwert des Produktgases im Vergleich zum eingesetzten Erdgas auf ca. 60 % aufgrund des Ausschleusens von festem Kohlenstoff.

Großtechnisch wurde die Erdgas-Pyrolyse erstmals ab ca. 1930 beim Thermalruß-Verfahren genutzt [12]. Es handelt sich dabei um ein bis heute noch vereinzelt eingesetztes Verfahren zur Erzeugung hochwertiger Rußprodukte, sog. Carbon Black. Die Ausbeute an festem Kohlenstoff beträgt ca. 40 %, der entstehende Wasserstoff und die gasförmigen Nebenprodukte werden zur Beheizung der diskontinuierlich betriebenen Reaktoren verfeuert. Das Verfahren wurde in den letzten Jahrzehnten zunehmend abgelöst durch das Furnace-Ruß-Verfahren; Einsatzstoffe sind hierbei meist minderwertige Raffinerie-Nebenprodukte. Bei diesem Verfahren lassen sich die Ruß-Eigenschaften durch Variation entsprechender Betriebsparameter besser steuern als beim Thermalruß-Verfahren [13].

Bedingt durch das Bestreben zur Senkung der CO₂-Emissionen aus der Umwandlung und Nutzung fossiler Energieträger rückt zunehmend die Produktion von Wasserstoff in den Fokus. Verfügbarkeit an günstigem Erdgas vorausgesetzt, wird in Pyrolyseverfahren das Potenzial gesehen, Wasserstoff zu moderatem Preis und mit niedrigem CO₂-Fußabdruck produzieren zu können, wenn die Bereitstellung der für die Pyrolyse notwendigen Reaktionsenthalpie CO₂-frei erfolgen kann. Von Machhammer et al. wurden 2016 Produktkosten von 2600 bis 3200 € t⁻¹ Wasserstoff (abhängig von prognostizierten Erlösen für den als Nebenprodukt entstehenden Kohlenstoff) aufgeführt, die mit 2000 € t⁻¹ Wasserstoff aus dem Steam-Reforming zu vergleichen sind [4]. Die technischen Herausforderungen bei allen Erdgas-Pyrolyseverfahren sind die für den wirtschaftlichen Betrieb eines Verfahrens notwendigen hohen Umsätze und die damit einhergehenden hohen Prozesstemperaturen, die Produktgasreinheit sowie der Umgang mit aus der Gasphase entstehenden Feststoffen, die zu Ablagerungen bis hin zu Verblockungen führen können.

3 Verfahrensübersicht zur Methan-Pyrolyse

Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Methan-Pyrolyse lassen sich in drei Kategorien unterteilen (s. Abb. 1).

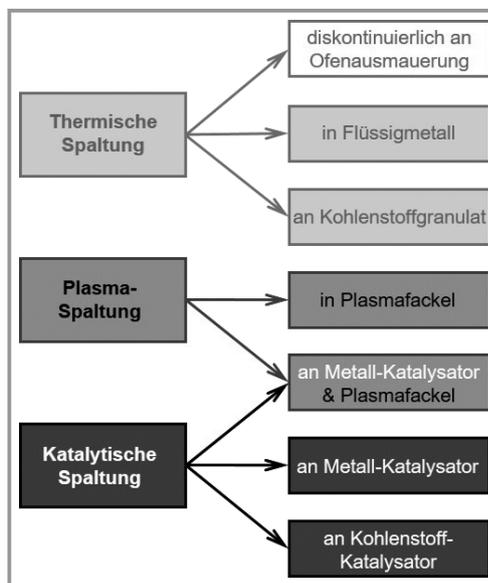


Abbildung 1. Kategorisierung von Methan-Pyrolyseverfahren.

Für die thermische Spaltung von Methan sind Reaktionstemperaturen von deutlich über 1000 °C nötig [1]. Wird die Prozesswärme über die Reaktorwände eingebracht, so besteht zudem das Risiko von Rußablagerungen an heißen Oberflächen, die durch permanentes Aufwachsen zu Betriebsstörungen und einer Verschlechterung des Wärmeübergangs führen können [14].

Bei der Plasma-Spaltung werden mittels einer Plasmafackel lokal hohe Energiedichten und Temperaturen von bis zu 2000 °C erzeugt. Dabei werden in der Regel große Gasvolumenströme rezirkuliert, um das Plasma zu stabilisieren. Im Bereich der eigentlichen Plasmafackel zählen Kühlung, Elektrodenverschleiß und Kohlenstoffablagerungen zu den größten technischen Herausforderungen.

Die katalytische Spaltung von Methan kann bereits bei Temperaturen von deutlich unter 1000 °C ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze aufweisen. Allerdings wird die aktive Katalysatoroberfläche in der Regel bereits nach kurzer Zeit durch den an ihr entstehenden festen Kohlenstoff deaktiviert und es kann durch Einlagerung von Kohlenstoff in den Katalysator zur mechanischen Zerstörung des Trägers kommen.

Tab.1 gibt einen Überblick über die im Folgenden beschriebenen und entsprechend der drei Kategorien eingeteilten Pyrolyseverfahren. Es werden nur Verfahren dargestellt, die mindestens einen Technologie-Reifegrad TRL 3 erreicht haben [15]. Zahlreiche Grundlagenuntersuchungen zur Methan-Pyrolyse, vor allem hinsichtlich der Reaktionskinetik und weiterer möglicher Katalysatoren, finden sich unter anderem in [8, 16–18].

Tabelle 1. Übersicht Methan-/Erdgas-Pyrolyseverfahren.

Prinzip	Verfahrensgeber, Anlage	Zielprodukt	Zeitraum	Kurzbeschreibung	Entwicklungsstand	TRL
Thermisch	BASF	H ₂	2012–	Kohlenstoffgranulat im Wanderbett	Technikum, F&E-Projekt für Scale-up	4
Thermisch	KIT / IASS	H ₂	2013–	Blasensäule mit flüssigem Zinn	Labor, F&E-Projekt für Verfahrensverbesserung	3
Plasma	Kvaerner	Industrie-Ruß	1992–2003	Plasmafackel	Pilot, mit anschließendem Scale-up (Karbomont Plant)	6
Plasma	Kvaerner, Karbomont Plant	Industrie-Ruß	1997–2003	Plasmafackel	Industrieanlage (stillgelegt und rückgebaut),	8
Plasma	Monolith Materials, Seaport Plant	Industrieruß	2014–2018	Plasmafackel (ähnlich Kvaerner)	Pilot (rückgebaut), mit anschließendem Scale-up	6
Plasma	Monolith Materials, Olive Creek Plant	Industrieruß	2016–	Plasmafackel (ähnlich Kvaerner)	Industrieanlage, IBN für 2020 geplant	8
Plasma	Atlantic Hydrogen, Carbonsaver	Mischung H ₂ / Erdgas	2005–2015	Plasmafackel	Pilot (nicht in Betrieb gegangen), Entwicklung wegen Konkurs beendet	5
Kat. / Plasma	Tomsker Universitäten/ TOMSK-GAZPROM	H ₂	2008–	Mikrowelle, Ni-Katalysatorbett + Plasmafackel	Labor, keine weitere Information zu Scale-up	3
Katalytisch	UOP, Hypro-Prozess	H ₂	1963	2-stufige Wirbelschicht mit Ni-Katalysator	Technikum, Entwicklung wurde abgebrochen	4
Katalytisch	Florida Solar Energy Center	H ₂	2003–2005	2-stufige Wirbelschicht mit C-Katalysator	Labor, keine Information zur Weiterentwicklung	3
Katalytisch	Hazer Group	H ₂	2010–	3-stufige Wirbelschicht mit Fe-Katalysator	Labor, Bau einer Pilot-Anlage bis 2021 geplant	3

3.1 Thermische Spaltung

Ein Konsortium um BASF SE hat im Rahmen eines BMBF-Forschungsprojekts ein thermisches Pyrolyseverfahren für Erdgas entwickelt [11, 19–21]. Primäres Ziel des Verfahrens ist die Herstellung von Wasserstoff, der als Nebenprodukt anfallende Pyrolyse-Kohlenstoff soll kommerziell genutzt werden. Bei diesem Verfahren wird Kohlenstoff-Granulat in einem Wanderbett-Reaktor bei Temperaturen von bis zu 1400 °C im Gegenstrom zur Gasphase geführt (s. Abb. 2). Dabei wird der kalte Gasstrom durch das den Reaktor verlassende heiße Granulat vorgewärmt. In der Reaktionszone wird das Kohlenstoff-Bett mittels Elektroden direkt elektrisch beheizt. Es wird postuliert, dass die Pyrolyse-Reaktion vornehmlich an der Granulat-Oberfläche stattfindet. Diese Annahme wird durch das beobachtete Anwachsen der Kohlenstoffgranulat-Partikel beim Durchlaufen des Reaktors gestützt. Das den Reaktor verlassende heiße Produktgas erwärmt schließlich das eintretende kalte Kohlenstoff-Granulat. Abhängig von der gewünschten Wasserstoff-Qualität wird die Aufbereitung des Produktgases mittels Druckwechsel-Adsorption (PSA) vorgeschlagen. Von den Autoren wird darauf hingewiesen, dass es bei der Abkühlung des Produktgases zur Wärmerückgewinnung auch zur Kondensa-

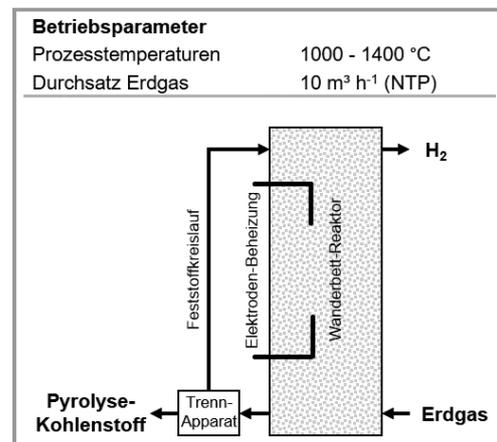


Abbildung 2. Betriebsparameter und schematische Darstellung des direkt elektrisch beheizten Wanderbett-Reaktors, nach [11, 23].

tion von Nebenprodukten kommen kann. In einem laufenden Forschungsprojekt wird das Scale-up des Verfahrens ausgearbeitet [22].

Eine Forschungsgruppe am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelte zusammen mit dem Institute for

Advanced Sustainability Studies e. V. (IASS) einen Prozess zur Methan-Pyrolyse in Flüssigmetall zur Erzeugung von Wasserstoff [24–27]. Bei diesem Verfahren wird Methan beim Durchlaufen einer mit flüssigem Zinn gefüllten Blasensäule bei Temperaturen von bis zu 1200 °C thermisch gespalten (Abb. 3). In vorangegangenen Versuchskampagnen wurde nach mehrtägigem Versuchsbetrieb festgestellt, dass sich eine geringe Menge Kohlenstoff an der beheizten Wand abgelagerte (ca. 10 µm Schichtdicke). Idealerweise schwimmt der Großteil des entstehenden festen Kohlenstoffs pulverförmig auf dem flüssigen Zinn auf und kann dort abgetrennt werden. Die Laboranlage wird mit einem Methan-Volumenstrom von 0,012 m³h⁻¹ (NTP) betrieben. Das Verfahren wird mit der vorhandenen Apparatur nicht vollständig abgebildet, da keine kontinuierliche Ruß-Abtrennung vorhanden ist und Versuche bisher nur im Batchbetrieb bzgl. des Zinninventars erfolgen können. Eine Skalierung ist derzeit noch nicht absehbar [28], es wurden aber zwei Forschungsprojekte zur Verfahrensentwicklung gestartet [29].

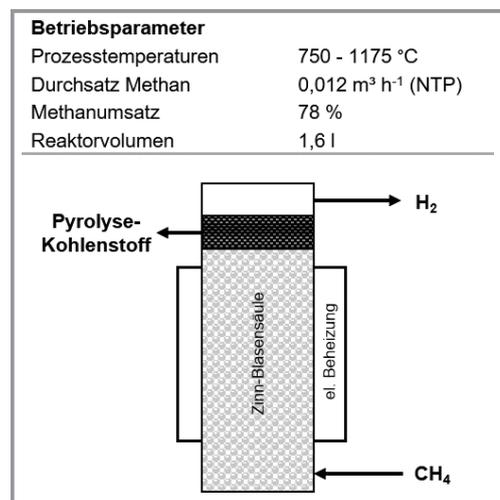


Abbildung 3. Betriebsparameter und schematische Darstellung der Laborapparatur am KIT nach [28].

3.2 Plasma-Spaltung

In den 90er Jahren patentierte die norwegische Firma Kvaerner eine Plasmafackel zur Industrieruß-Erzeugung durch Pyrolyse von Erdgas und höheren Kohlenwasserstoffen [30–33]. Bei diesem Verfahren wird Erdgas einer Plasmafackel zugeführt, die mit rezirkuliertem Produkt-Wasserstoff und elektrischem Strom betrieben wird. Nach erfolgreichem Betrieb einer Demonstrationsanlage mit einer Plasmaleistung von 3 MW, wurde in Kanada 1997 die Karbomont-Anlage mit einer jährlichen Thermalruß-Produktion von 20 000 t errichtet [34]. Die Anlage wurde 2003 stillgelegt und rückgebaut. Als Gründe wurden u. a. die unzureichende Qualität des Thermalrußes genannt [35].

2012 begann die US-Firma Monolith Materials auf Basis der Kvaerner-Technologie und der Arbeit von Fulcheri et al.

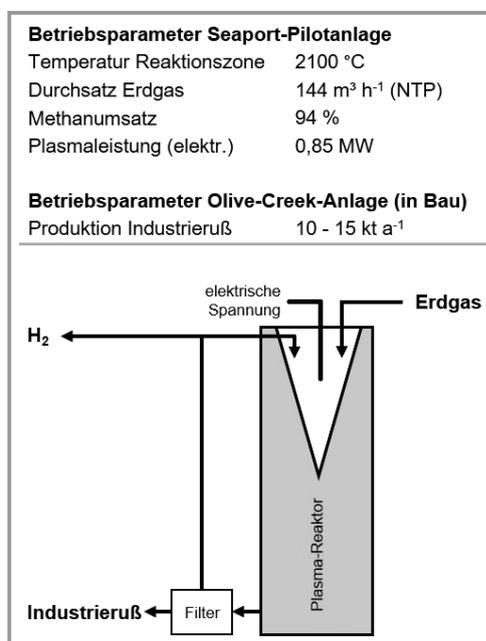


Abbildung 4. Betriebsparameter und schematische Darstellung des Monolith-Prozesses nach [40, 41].

an der MINES ParisTech die Entwicklung eines Plasma-Prozesses (s. Abb. 4) mit dem primären Zielprodukt Industrieruß [36, 37]. Der Betrieb einer Pilotanlage (Seaport-Plant) verlief erfolgreich, die Anlage wurde jedoch 2018 ohne Angabe von Gründen rückgebaut [38]. Parallel zu diesem Projekt begann 2016 der Bau der Olive-Creek-Anlage in Nebraska mit einer geplanten Rußproduktion von 10–15 kt a⁻¹. Die Inbetriebnahme war 2018 geplant [3], nach aktuellem Stand wird die mechanische Fertigstellung jedoch erst in 2020 erfolgen [39]. Bei dieser Anlage wird der Wasserstoff in der ersten Ausbaustufe zunächst abgefackelt. Später soll dieser aber einer energetischen Nutzung in einem nahegelegenen Kraftwerk zugeführt werden [40].

Die kanadische Firma Atlantic Hydrogen entwickelte ebenfalls ein Verfahren, bei dem Erdgas in einer Plasmafackel gespalten wird (Abb. 5). Ursprüngliches Ziel war die Wasserstoffanreicherung von Erdgas vor der anschließenden Verteilung im Gasnetz [42, 43]. Der Prototyp mit einem Eduktgasstrom von 50 m³h⁻¹ (NTP) bildete den Prozess vollständig ab und die Anlage wurde in einem industriellen Umfeld eingesetzt. Im Probetrieb wurde Erdgas mit bis zu 20 % Wasserstoff angereichert, des Weiteren wird von bis zu 4 % höheren Kohlenwasserstoffen im Produktgas berichtet. Während des Baus einer größeren Pilotanlage nahe der kanadischen Irving-Raffinerie im Jahr 2015 musste das Unternehmen Insolvenz anmelden und die Technologie wurde nicht weiterverfolgt [44, 45].

Im sibirischen Tomsk wurde 2008 von den dortigen Universitäten, in Kooperation mit der Firma TOMSK-GAZPROM, ein Verfahren patentiert (Abb. 6), das eine Plasmafackel mit einer Katalysatorstufe kombiniert [46–48]. Es wird beschrieben, dass der Prozess auf von

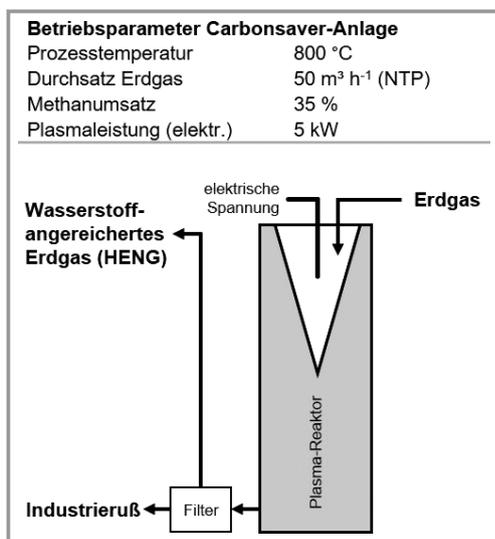


Abbildung 5. Betriebsparameter und schematische Darstellung der Atlantik Hydrogen Technikumsanlage nach [42].

Mikrowellenstrahlung induzierten Effekten basiert. Im Pyrolysereaktor wird ein metallisches Katalysatorbett durch Mikrowellen erhitzt und es kommt nach Aussage der Autoren zu Mikroentladungen zwischen den Katalysatorpartikeln, welche die Zersetzung des Erdgases unterstützen. Die weitere Umsetzung findet schließlich in einer nachgeschalteten Plasmafackel statt, die am Ende des Katalysatorbetts positioniert ist [49–51]. Es wurde bisher kein Ansatz zum Scale-up der Laborapparatur veröffentlicht. Zuletzt wurde 2018 ein Versuchsaufbau beschrieben, bei dem Erdgas ausschließlich ohne Einsatz von Katalysatoren in einer Plasmafackel gespalten wird [52].

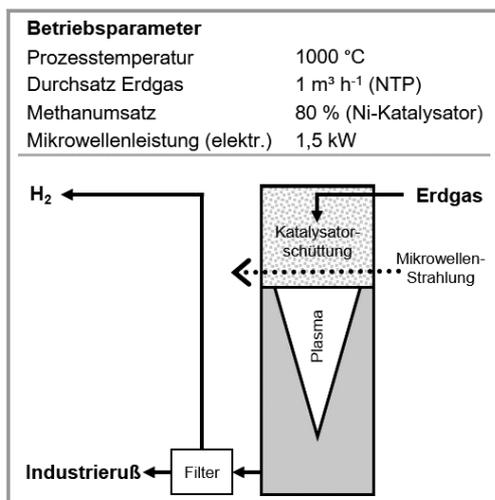


Abbildung 6. Betriebsparameter und schematische Darstellung der Laboranlagen in Tomsk nach [47, 49].

3.3 Katalytische Spaltung

In den 1960er Jahren wurde das Hypro-Verfahren von der Firma Universal Oil Products, UOP, entwickelt [53]. Ziel war die Bereitstellung von Wasserstoff für Raffinerieprozesse. Bei diesem Verfahren werden leichte Kohlenwasserstoffe, wie Methan, in einer Wirbelschicht an einem Nickel-Katalysator bei 800–1100 °C gespalten. Der Katalysator wird in einer zweiten Wirbelschicht kontinuierlich durch Verbrennung des entstehenden Rußes regeneriert. Dieses Verfahrenskonzept ist angelehnt an das FCC-Verfahren zum Cracken von flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Raffinerie. Aufgrund der Komplexität und der Kosten für den Feststoffumlauf des Katalysators konnte sich dieses Verfahren nicht gegen das etablierte Steam-Reforming durchsetzen. Außerdem wird beim Hypro-Verfahren der umgesetzte Kohlenstoff vollständig als CO₂ freigesetzt, was seine Anwendung für die CO₂-arme Erzeugung von Wasserstoff ausschließt, wenn keine anschließende CO₂-Sequestrierung erfolgt. Es wurde bisher nur eine Technikumsanlage mit einem Methandurchsatz von bis zu 7 m³h⁻¹ in Illinois (USA) gebaut, später wurde die Entwicklung eingestellt [54].

Ein am Florida Solar Energy Center 2003 vorgestelltes Forschungsprojekt basiert auf der katalytischen Wirkung von Kohlenstoff-Partikeln auf die Pyrolyse von Erdgas mit Wasserstoff als Zielprodukt [55]. Der in diesem Projekt von Muradov et al. vorgeschlagene und patentierte Prozess [56, 57] basiert wie der Hypro-Prozess auf zwei getrennten Wirbelschichten zur Durchführung der Pyrolyse sowie zur Wärmebereitstellung und Regeneration des Kohlenstoff-Katalysators. Wie in Abb. 7 dargestellt, wird dazu ein Teil der in der PSA abgetrennten Gase mit Luft verbrannt. Es wird postuliert, dass der dabei entstehende Wasserdampf und das CO₂ den Katalysator durch partielle Vergasung aktivieren. Die Durchsätze der beschriebenen Laborapparaturen sind sehr gering und liegen unterhalb von 0,3 m³h⁻¹ (NTP). Das Verfahren wird in der Laboranlage nicht vollständig abgebildet, da keine kontinuierliche Katalysator-Regeneration vorhanden ist. Die letzte Veröffentlichung stammt aus dem Jahr 2005 [56], es gibt keinen Hinweis darauf, dass diese Entwicklung fortgesetzt wurde.

Die australische Firma Hazer patentierte 2016 ein Wirbelschichtverfahren, bei dem Erdgas zur Herstellung von Wasserstoff an katalytisch aktivem Eisenerz (Fe₂O₃/Fe₃O₄) gespalten werden soll [58–60]. Laut Patentbeschreibung lassen sich die Wasserstoffausbeute, die Produktqualität des Pyrolyse-Kohlenstoffes sowie die Desaktivierung des Katalysatormaterials durch den Druck, die Temperatur und die Massenströme im Reaktor steuern. Neben weiteren Verschaltungen wurde die in Abb. 8 gezeigte dreistufige Gegenstrom-Wirbelschichtanlage mit verschiedenen Druckstufen im Labormaßstab umgesetzt. Der beschriebene Methanstrom ist mit 0,01 L min⁻¹ sehr gering. Laut Pressemitteilungen wurde die Laboranlage hinsichtlich des Durchsatzes ausgebaut, bis 2021 ist der Bau einer Pilotanlage geplant [61–64].

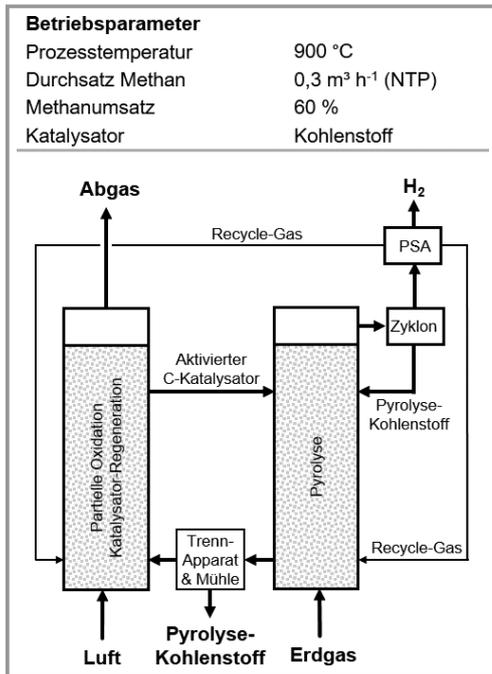


Abbildung 7. Schematische Darstellung des von Muradov et al. vorgeschlagenen Prozesses nach [56] und Betriebsparameter der Laboranlagen [55].

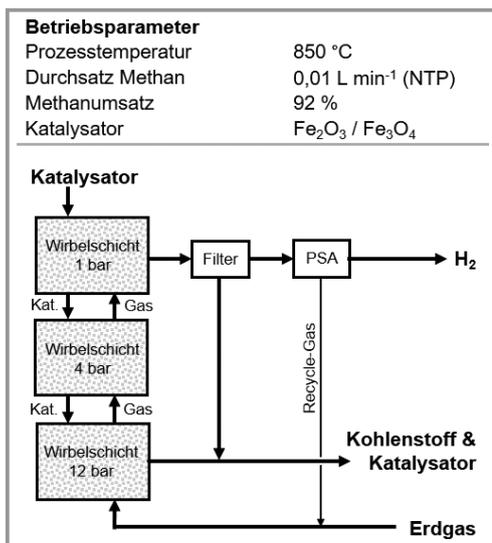


Abbildung 8. Betriebsparameter und schematische Darstellung des Hazer-Prozesses nach [58].

4 Zusammenfassung

Während die Dampf-Reformierung von Erdgas zur Wasserstoffherzeugung vor allem in der chemischen Industrie und in der Petrochemie als Stand der Technik eingesetzt wird, wurde die Pyrolyse von Erdgas bisher noch nicht unter dem Gesichtspunkt der Wasserstoffherzeugung kommerzialisiert. Dieser Artikel berichtet den aus der Literatur bekannten Stand der Forschungsansätze und Verfahrensentwicklungen zur Erdgas-Pyrolyse und versucht eine Bewertung deren Technologiereife.

Die Verfahrenskonzepte zur Methan-Pyrolyse lassen sich in drei Kategorien einteilen: (i) thermische Spaltung, (ii) Plasma-Spaltung und (iii) katalytische Spaltung. Die Verfahrensübersicht (s. Tab. 1) zeigt, dass Plasma-Verfahren zur Erzeugung von Industrie-Ruß aus Erdgas im industriellen Maßstab realisiert wurden (z. B. Kvaerner-Verfahren, Karbomont Plant, TRL 8) und auch noch weiterentwickelt werden (Olive Creek Plant, IBN 2020 geplant, TRL 8). Wasserstoff wird bei diesen Verfahren als Nebenprodukt energetisch genutzt. Eine Plasmafackel zur Anreicherung von Erdgas mit Wasserstoff wurde nach erfolgreichem Betrieb einer Pilotanlage (Carbonsaver-Verfahren, TRL 5) nicht weiterentwickelt. Verfahrensansätze zur thermischen Spaltung (KIT-Verfahren, TRL 3), zur Katalysator/Plasma-Spaltung (TOMSK-GAZPROM Konsortium, TRL 3) und zur katalytischen Spaltung (z. B. Hazer-Group, TRL 3) sind noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium. Einzig das thermische Verfahren der BASF (Kohlenstoff-Granulat im Wanderbett, TRL 4) wird bereits auf dem Niveau des Technikumsmaßstabs für ein Scale-up zur Erzeugung von Wasserstoff weiterentwickelt.

Die in der Literatur zu findenden Arbeiten beschränken sich oft auf die Pyrolyse von reinem Methan, die Besonderheiten beim Einsatz von Erdgas mit seinen Begleitkomponenten werden kaum behandelt. Die Qualität des erzeugten Produktgases sowie die erforderliche Aufbereitung für einen Einsatz als Chemierohstoff oder Erdgaszusatzstoff werden ebenfalls in der Literatur nur vereinzelt angegeben. Die für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wichtige Qualität und die Nutzung des Kohlenstoffs wird nicht belastbar adressiert.



Stefan Schneider arbeitete nach seinem Masterstudium Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) drei Jahre als Versuchsingenieur in der Industrie. 2018 wechselte er an das Teilinstitut Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie des Engler-Bunte-Instituts am KIT und ist dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig.



Siegfried Bajohr studierte Chemieingenieurwesen an der Universität Karlsruhe und ist seit seiner Promotion 2002 verantwortlich für das Arbeitsgebiet katalytisch-chemische Verfahren der Brennstoffwandlung am Teilinstitut Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie des Engler-Bunte-Instituts am KIT. Sein Schwerpunkt in Forschung und Lehre liegt auf dem Gebiet der katalytischen Synthese, Umwandlung und Nutzung fossiler und regenerativer chemischer Energieträger.



Frank Graf studierte Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe und Wirtschaftswissenschaften an der Fernuniversität Hagen und promovierte 2007 am Engler-Bunte-Institut. Er ist Bereichsleiter Gastechologie der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) und leitet das Arbeitsgebiet Physikalisch-chemische Verfahren der Brennstoffaufbereitung am Teilinstitut Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie des Engler-Bunte-Instituts. Seine Forschungsschwerpunkte liegen in der Erzeugung und Aufbereitung von Gasen aus erneuerbaren Quellen.



Thomas Kolb hat den Lehrstuhl für Verfahrenstechnik Chemischer Energieträger an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) inne. Er leitet das Teilinstitut Chemische Energieträger – Brennstofftechnologie des Engler-Bunte-Instituts (EBI ceb) des KIT sowie die Abteilung Vergasungstechnologie des Instituts für Technische Chemie (ITC vgt) des KIT. Prof. Kolb ist Leiter des Bereichs Gastechologie der Forschungsstelle des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs e.V. (DVGW-FS gt) am Engler-Bunte-Institut.

Formelzeichen

$\Delta_{\text{R}}H^{\circ}$	[kJ mol ⁻¹]	Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen
$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$	[kJ mol ⁻¹]	Verdampfungsenthalpie unter Standardbedingungen

Abkürzungen

FCC	<i>fluid catalytic cracking</i>
IBN	Inbetriebnahme
NTP	Normbedingungen
PSA	<i>pressure swing adsorption</i>
PtG	Power-to-Gas
SNG	<i>substitute natural gas</i>
TRL	<i>technology readiness level</i>

Literatur

- [1] N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, 30 (3), 225–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.033>
- [2] M. Steinberg, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, 24 (8), 771–777. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00128-1)
- [3] R. A. Dagle, V. Dagle, M. D. Bearden, J. D. Holladay, T. R. Krause, S. Ahmed, *An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products*, U.S. Department of Energy, Washington, DC **2017**. DOI: <https://doi.org/10.2172/1411934>
- [4] O. Machhammer, A. Bode, W. Hormuth, *Chem. Eng. Technol.* **2016**, 39 (6), 1185–1193. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201600023>
- [5] H. Hiller, R. Reimert, H.-M. Stöner, Gas Production, 1. Introduction, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*,

- Wiley-VCH, Weinheim **2011**. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a12_169.pub3
- [6] B. L. Crynes, W. H. Corcoran, L. F. Albright, *Pyrolysis, theory and industrial practice: Theory and industrial practice*, Academic Press, New York **1983**.
- [7] C. Guéret, M. Daroux, F. Billaud, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52* (5), 815–827. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00444-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00444-7)
- [8] G. Fau, N. Gascoin, P. Gillard, J. Steelant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.04.006>
- [9] G. Hammer, T. Lübcke, R. Kettner, M. R. Pillarella, H. Recknagel, A. Commichau, H.-J. Neumann, B. Paczynska-Lahme, Natural Gas, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a17_073.pub2
- [10] W. Klose, *Terminologie zur Beschreibung von Kohlenstoff als Feststoff*, Vol. 3, Kassel Univ. Press, Kassel **2009**.
- [11] A. Bode, C. Anderlohr, J. Bernnat, F. Flick, F. Glenk, D. Klingler, G. Kolios, F. Scheiff, A. Wechsung, M. Hensmann, S. Möhring, G. Stubbe, C. Lizandara, A. Lange de Oliveira, S. Schunk, V. Göke, J. Hunfeld, D. Mihailowitsch, S. Pleintinger, H. Posselt, M. C. Weikl, H.-J. Zander, N. Antweiler, K. Büker, M. Eckbauer, M. Krüger, P. Marek, K. Rosermund, U. Janhsen, H. Mittelstädt, C. Möllers, D. W. Agar, A. Munera-Parra, *Feste und fluide Produkte aus Gas – FfPaG*, Schlussbericht BMBF FKZ 033RC1301 A-G, März **2018**.
- [12] M. Voll, P. Kleinschmit, Carbon, 6. Carbon Black, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**.
- [13] E. M. Dannenberg, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1977**, *15* (10), 631–632. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1977.130151013>
- [14] A. Abánades, E. Ruiz, E. M. Ferruelo, F. Hernández, A. Cabanillas, J. M. Martínez-Val, J. A. Rubio, C. López, R. Gavela, G. Barrera, C. Rubbia, D. Salmieri, E. Rodilla, D. Gutiérrez, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (20), 12877–12886. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.081>
- [15] Europäische Kommission, *HORIZON 2020 WORK PROGRAMME 2016–2017, 20. General Annexes* **2017**.
- [16] U. P. M. Ashik, W. M. A. Wan Daud, J.-i. Hayashi, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *76*, 743–767. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.088>
- [17] H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (3), 1160–1190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>
- [18] N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (20), 14058–14088. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.101>
- [19] H.-J. Maaß et al., *Patent WO2013/004398 A3*, **2013**.
- [20] H.-J. Maaß et al., *Patent EP2729404 B1*, **2018**.
- [21] H.-J. Maaß et al., *Patent US9359200 B2*, **2016**.
- [22] A. Bode, *New process for clean hydrogen*, BASF Research Press Conference, Ludwigshafen, Januar **2019**.
- [23] J. Kellenbenz, D. Klingler, A. Bode, *Methan-Pyrolyse – Innovativer Prozess zur gekoppelten Herstellung von Wasserstoff und Kohlenstoff*, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Hochtemperaturtechnik, Frankfurt am Main, Januar **2017**.
- [24] T. Geißler, M. Plevan, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravarán, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (41), 14134–14146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.102>
- [25] T. Geißler, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravarán, G. Müller, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, *Chem. Eng. J.* **2016**, *299*, 192–200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.066>
- [26] A. Abánades, T. G. Geißler, T. Wetzel, *Patent EP3521241 A1*, **2019**.
- [27] A. Abánades, T. G. Geißler, T. Wetzel, *Patent WO2019/154732 A1*, **2019**.
- [28] T. Geißler, *Methan-Pyrolyse in einem Flüssigmetall-Blasensäulenreaktor*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie **2017**.
- [29] www.kit.edu/kit/pi_2019_wasserstoff-aus-erdgas-ohne-co2-emissionen.php (abgerufen am 22. April 2020)
- [30] B. Gaudernack, S. Lynum, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23* (12), 1087–1093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00004-4)
- [31] S. Lynum et al., *Patent WO93/20153*, **1993**.
- [32] S. Lynum et al., *Patent US6068827*, **2000**.
- [33] S. Lynum et al., *Patent EP0616599*, **1996**.
- [34] J. A. Bakken, R. Jensen, B. Monsen, O. Raanes, A. N. Wærnes, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70* (6), 1223–1228. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199870061223>
- [35] M. Gautier, V. Rohani, L. Fulcheri, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (47), 28140–28156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.021>
- [36] N. J. Hardman, *Reinf. Plast.* **2017**, *61* (3), 145–148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.repl.2017.02.002>
- [37] N. J. Hardman et al., *Patent US20170073522 A1*, **2017**.
- [38] www.monolithmaterials.com/pilot-plant (abgerufen am 22. April 2020)
- [39] www.monolithmaterials.com/olive-creek/project-update-details (abgerufen am 22. April 2020)
- [40] R. Hanson, *Special Use Permit Application For Construction And Operation Of A Carbon Black Manufacturing Plant By Monolith Nebraska, LLC*, Village of Hallam, NE **2018**. www.lincoln.ne.gov/cnty/clerk/agenda/2018sm/180927/hallamextraterritorialzoning%20.pdf
- [41] N. J. Hardman et al., *Patent WO2017048621 A1*, **2017**.
- [42] T. Boutot, J. Bullerwell, Z. Liu, W. Niu, T. K. Whidden, Y. Yang, *ECS Trans.* **2009**, *16* (50), 155. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3157945>
- [43] T. Boutot et al., *Patent WO2007019664 A1*, **2017**.
- [44] www.cheminst.ca/magazine/article/its-a-heat-wave 2014 (abgerufen am 22. April 2020)
- [45] www.businesswire.com/news/home/20150929006065/en/Atlantic-Hydrogen-Files-Bankruptcy (abgerufen am 22. April 2020)
- [46] Y. D. Korolev, O. B. Frants, N. V. Landl, V. G. Geyman, A. G. Zherlitsyn, V. P. Shiyán, Y. V. Medvedev, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2009**, *37* (12), 2298–2302. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2009.2032546>
- [47] S. I. Galanov, A. G. Zherlitsyn, Y. V. Medvedev, O. I. Sidorova, V. P. Shiyán, *Russ. J. Appl. Chem.* **2011**, *84* (6), 997–1002. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211060176>
- [48] A. G. Zherlitsyn, V. P. Shiyán, P. V. Demchenko, *Resour.-Effic. Technol.* **2016**, *2* (1), 11–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.04.001>
- [49] J. V. Medvedev et al., *Patent RU2317943 C2*, **2006**.
- [50] A. G. Zherlitsyn et al., *Patent RU2393988 C1*, **2006**.
- [51] A. G. Zherlitsyn et al., *Patent RU2522636 C1*, **2014**.
- [52] J. V. Medvedev, A. G. Levashkin, D. V. Sorochan, *Carbon And Hydrogen Production Technology From Natural Gas*, Staatliche Forschungsuniversität Tomsk, **2018**.
- [53] J. B. Pohlenz, N. H. Scott, *Patent US3284161*, **1966**.
- [54] A. Abánades, C. Rubbia, D. Salmieri, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (20), 8491–8496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.138>
- [55] N. Z. Muradov, *Thermocatalytic CO₂-Free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels*, Technical Report, No. DE-FC36-

- 99GO10456, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN **2004**.
DOI: <https://doi.org/10.2172/828215>
- [56] N. Z. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30* (10), 1149–1158.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.005>
- [57] N. Z. Muradov, *Patent US8002854 B2*, **2011**.
- [58] A. Cornejo, H. T. Chua, *Patent US2018/0065850 A1*, **2018**.
- [59] A. Cornejo, *Patent AU2016312962 B2*, **2016**.
- [60] A. Cornejo, *Patent WO2018/170543 A1*, **2018**.
- [61] www.smallcaps.com.au/pre-pilot-testing-improvements-hazer-groups-clean-process (abgerufen am 22. April 2020)
- [62] www.thewest.com.au/business/hazer-plots-cracking-hydrogen-revolution-in-kwinana-ng-b88958562z (abgerufen am 22. April 2020)
- [63] www.soundtelegraph.com.au/?news%2Fsound-southern-telegraph%2Fkwinana-move-a-big-step-for-hazer-ng-b881136994z&fbclid=IwAR2bQlfi9ZR_t0udyutn8QCPJP9agUYWaQv7rBwk06xYgNSk4OkMki8fMZM (abgerufen am 22. April 2020)
- [64] Hazer Group Limited, *Appendix 4C–31 December 2019*, Company Update & Quarterly Cashflow Report, Perth, WA **2019**.
www.hazergroup.com.au/wp/wp-content/uploads/2020/01/200131-Appendix-4C-Quarterly-Cashflow-for-31-Dec-2019-FINAL.pdf



Neugierig?



Erlebnis Wissenschaft



SB_Bodewi_175x125_Bw_Lb

KARIN BODEWITS, ANDREA HAUK, PHILIPP GRAMLICH

Karrierefürer für Naturwissenschaftlerinnen
Erfolgreich im Berufsleben

ISBN: 978-3-527-33839-9
Oktober 2015 328 S. mit 1 Tab.
Broschur € 29,90

In Deutschland schließen inzwischen ebenso viele Frauen wie Männer ein naturwissenschaftliches Studium ab. Welche Karrieremöglichkeiten stehen ihnen offen?

Die Autoren zeigen in diesem etwas anderen Karrierefürer, wie Naturwissenschaftlerinnen die Widrigkeiten des Berufseinstiegs meistern und schon während des Studiums die Weichen richtig stellen können, um im Berufsleben zu bestehen.

Der lockere und humorvolle Stil macht das Buch zu einem sympathischen Begleiter durch das Berufsleben, den man bzw. frau nicht mehr missen möchte.

NEU

www.wiley-vch.de/sachbuch



Auch als
E-Book unter:
www.wiley-vch.de/ebooks/

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2015.

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61 • D-69451 Weinheim
Tel. +49 (0)6201-606400 • e-mail: service@wiley-vch.de

WILEY-VCH