

Gerhard Öhlmann

Ausgewählte, innovative Effizienztechnologien auf Basis von Methan und Kohlenstoffdioxid

1 Einleitung

Weltweit wurden im Jahre 2009 ca. 68 Mrd. t an Rohstoffen eingesetzt. Das sind etwa zwei Drittel mehr als im Jahr 1990. Angesichts der Prognosen über die Entwicklung der Weltbevölkerung von heute etwa sechs Milliarden Menschen auf voraussichtlich etwa zehn Milliarden im Jahre 2050 lässt sich eine weitere Zunahme des Verbrauchs von Rohstoffen auf mehr als 140 Mrd. t vorhersehen (vgl. BR 2012, S. 56; UBA 2015). Diese in vertretbarer Größe zu halten, verlangt aus ökonomischen, ökologischen und sozialen Gründen vor allem in der Nutzung der Rohstoffressourcen eine nachhaltige Entwicklung, die technologisch hocheffizient ist, in besserem Einklang mit der Natur steht, aber auch eine höhere Genügsamkeit im Rohstoffverbrauch anstrebt. Darüber hinaus ist eine Erweiterung der Rohstoffbasis unumgänglich, besonders hinsichtlich der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffträgern in Gestalt von Methan und CO₂ (vgl. BMBF 2015).

Im Mittelpunkt dieses Beitrages steht die nachhaltige Erweiterung der Rohstoffbasis für die chemische Stoffwandlung. Kurz- bis mittelfristig geht es dabei um die stoffliche Verwertung von Erdgas, langfristig aber auch um die zumindest partielle Rezyklisierung des Kohlendioxids. Die stoffliche Nutzung des CO₂ kann nach Aussage der „Europäischen Technologie Plattform für Nachhaltige Chemie“ für die Industrie der Schlüssel sein für eine Reduzierung der Nutzung fossiler Rohstoffe (insbesondere des Erdöls), für die Verminderung der Abhängigkeit der EU von Importen fossiler Rohstoffe (> 90% bei Rohöl) sowie für eine Verbesserung der Sicherheit der Versorgung der EU mit Kohlenstoffverbindungen (vgl. BMBF 2015). Die stoffliche Nutzung des CO₂ ist erstens möglich durch den Einsatz als Baustein für chemische Synthesen durch Reduktion mit Wasserstoff oder Methan, davon soll hier nur die Rede sein, und zweitens als Baustein unter Beibehaltung der C=O- bzw. COO-Funktionalität.

Erdgas, dessen Hauptkomponente das Methan ist, kann trotz seines fossilen Charakters mit innovativer Technologie Rohstoff von Wasserstoff sein, ohne dass, wie in der herkömmlichen Technologie der Fall, in der Reaktion selbst CO_2 entsteht. Mit Hilfe dieser Technologie ließe sich die Zeit überbrücken, bis regenerativer Wasserstoff ausreichend wirtschaftlich zur Verfügung steht (vgl. KIT 2015).

Bei dieser Erweiterung der Rohstoffbasis der chemischen Industrie kommt der Katalyse eine herausragende Rolle zu, deren Bedeutung von der chemischen Industrie (hier nicht zuletzt von der BASF) erkannt ist und zu wichtigen Schlussfolgerungen auf dem Gebiet der Katalysatorforschung geführt hat. So fand im Juli 2014 die Eröffnung des Gemeinschaftslabors BasCat des Exzellenzclusters UniCat der TU Berlin und der BASF SE statt (vgl. TUB 2014). Dabei handelt es sich um einen interdisziplinären Forschungsverbund, dessen zentrales Thema die Katalyse ist mit spezieller Ausrichtung auf die Erforschung der Grundlagen der heterogenen Katalyse für den Rohstoffwandel. Für die ersten fünf Jahre beträgt das finanzielle Gesamtvolumen des Gemeinschaftslabors 13 Mio. Euro, wovon ca. 50% von der BASF beigesteuert werden. Etwa 45 Arbeitsgruppen, die drei verschiedenen Forschungs-Areas zugeordnet sind, teilen sich diese Summe. Die Leitung wird von der BASF und der TU Berlin gemeinsam wahrgenommen (vgl. BASF 2014). Die BASF hat auch im gleichen Jahr den Vertrag mit der Universität Heidelberg über den Betrieb des „Catalysis Research Laboratory“ bis zum Jahr 2017 verlängert. Die Aufgabe dieses Labors ist vor allem auf die homogene Katalyse fokussiert (Oxosynthese, C-H Bindungsaktivierung, phosgenfreier Weg zu Isocyanaten u.a.; vgl. BASF 2015).

2 Herkömmliche Wasserstoffproduktion

Gegenwärtig ist die Dampf-Methan-Reformierung das am meisten genutzte Verfahren zur Produktion von Wasserstoff (etwa 48% des weltweit produzierten Wasserstoffs; vgl. Abánades 2012). Mit einem Preis von 1,5 US\$/kg H_2 gehört es in großvolumigen Anlagen ($\geq 10.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) zugleich auch zu den Verfahren, die den Wasserstoff am billigsten produzieren, sofern das anfallende CO_2 nicht abgeschieden und unterirdisch deponiert wird (CCS-Verfahren).

Als Aktivphase der Katalysatoren kommt aus Kostengründen Nickel zur Anwendung. Edelmetalle der VIII. Gruppe sind deutlich aktiver, aber zu teuer. Im Wesentlichen sind es die folgenden drei reversiblen Reaktionen, durch die der Prozess charakterisiert ist, wobei die Reaktion (3) auch ohne die intermediäre CO-Bildung, also direkt, verläuft:



Die Reaktionen (1) und (3) sind sehr stark endotherm und ihr Verlauf verlangt daher sehr hohe Temperaturen (800 bis 1.000°C). Die Reaktion (2), bekannt als Wassergas-Shift-Reaktion, ist in geringem Maße exotherm. Ihr Gleichgewicht wird daher bei tieferen Temperaturen zugunsten der Wasserstoffbildung verschoben. Um möglichst hohe CO-Umsätze zu erreichen, werden im Anschluss an den Reformer (ein bis zwei) CO-Konvertierungsreaktoren niedriger Reaktionstemperatur angeschlossen (400 bis 200°C), in dem die CO-Konzentration im Gas in den Bereich von zehntel Prozenten (und darunter) herabgesetzt wird, vor allem um die Katalysatorvergiftung durch CO in den Folgeprozessen zu vermeiden. Aus Gründen der kompakteren Gestaltung des Reaktors wird der Prozess trotz der mit ihm verbundenen Zunahme des Gasvolumens bei höheren Drucken realisiert (30 bis 40 bar). Günstig auf den Umsatz des Methans wirkt sich eine Erhöhung des Dampf/Methan-Verhältnisses aus. Wegen des erhöhten Energieverbrauchs zur Verdampfung des Wassers wird aber in der Regel bei einem Verhältnis von Dampf/Methan nicht höher als drei gearbeitet (vgl. Beurden 2004).

Der Hauptnachteil des Verfahrens besteht in dem hohen Zwangsanfall von 0,34 mol CO₂ pro Mol Wasserstoff (vgl. Abánades 2012) und gilt natürlich besonders, wenn der Wasserstoff für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid verwendet werden soll. Das bedeutet z.B., dass allein die weltweite Ammoniakindustrie durch diese Art der Wasserstoffgewinnung jährlich CO₂-Emissionen von etwa 200 Mio. t verursacht. Die in Deutschland insgesamt (d.h. nicht nur mit Verfahren der Dampfreformierung von Methan) produzierte Menge Wasserstoff liegt bei etwa 19 Mrd. Nm³/a, was einem Anteil von etwa 4% der weltweiten Wasserstoffproduktion entspricht. Das Energieäquivalent dieser Menge beträgt 216 PJ/a, das waren im Jahre 2001 1,5% des gesamten Energieverbrauchs in Deutschland.

3 Spaltung von Methan in seine Elemente – Herstellung von Wasserstoff zur Produktion von Synthesegas aus CO₂

Die Spaltung von Methan in seine Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff,



mitunter auch als Methan cracken oder Methan-Dekarbonisierung bezeichnet, ist ein seit längerem wissenschaftlich sowohl mit als auch ohne Kataly-

satoren, untersuchter Prozess, da die Reaktion selbst neben dem Wasserstoff nur *festen* Kohlenstoff liefert und infolgedessen CO₂ nur gebildet wird, sofern zur Erzeugung der notwendigen Prozesswärme für die endotherme Reaktion die Verbrennungswärme fossiler Energieträger verwendet wird (vgl. Steinberg 1996). Die CO₂-Emission wird mit 0,05 Mol/Mol H₂ angegeben (vgl. Abanades 2012).

Die Hauptschwierigkeit der technischen Realisierung des Prozesses besteht in der Bildung des festen Kohlenstoffs, die sowohl zu Verstopfungen im Reaktorsystem wie auch, bei Verwendung von Katalysatoren, zu deren schneller Deaktivierung führt. Die Lösung dieses Problems durch ein innovatives Reaktorkonzept sollte die Möglichkeit schaffen, über die endotherme, umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (Reverse Water Gas Shift, RWGS)



den in der Methanspaltung erzeugten Wasserstoff für die Gewinnung von Kohlenstoffmonoxid aus CO₂ zu nutzen und damit ein neues, zweistufiges Synthesegasverfahren auf Basis von CO₂ zu entwickeln.

Der Gedanke zur Verwendung einer Blasensäule mit flüssigem Zinn als Reaktor für die Methanspaltung geht zurück auf Meyer Steinberg, der in einem Bericht für das US Department of Energy vom August 1995 zum Thema „Der Carnol-Prozess für die CO₂-Verminderung von Kraftwerken und dem Transport-Sektor“ vorschlug, das Konzept des Carnol-Verfahrens durch die Umstellung auf einen solchen Reaktor zu verbessern (vgl. Steinberg 1995).

Bei Georg A. Olah findet sich der Hinweis, dass der Carnol-Prozess im Brookhaven National Laboratory entwickelt wurde und jahrelang nicht für die Wasserstoffproduktion, sondern für die Produktion von Ruß genutzt wurde (vgl. Olah et al. 2006). Auch Olah hält – wie ehemals Steinberg – das Koppelprodukt, den festen Kohlenstoff, für vorteilhaft im Vergleich zum CO₂-Zwangsanfall bei der Dampfreformierung von Methan, obwohl Walter Seifritz in seinen Bemerkungen zur angeblich leichteren Handhabung des festen Kohlenstoffs (z.B. durch Deponierung in künstlichen Kohlestollen) im Vergleich zum CO₂ bereits in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts kritisch feststellte, mit welchen riesigen Mengen festen Kohlenstoffs man es zu tun haben würde, wollte man die schon heute weltweit produzierte Wasserstoffmenge vorrangig über die Methanspaltung gewinnen (vgl. Seifritz 2014).

In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde es immer klarer, dass Methanhydrat offenbar in viel größerem Umfang in größerer Tiefe im Meeresboden vorhanden ist, als man zunächst annahm. Mit dieser Erkenntnis verband sich die Hoffnung, durch die Förderung dieses in Eis eingeschlossenen Methans durch thermische Spaltung in seine Elemente Wasserstoff zu gewinnen und durch dessen energetische Nutzung in (Gas-)Kraftwerken eine neue, klimaverträgliche Energieversorgung mit großer Reichweite zu erschließen. Der elementar anfallende Kohlenstoff sollte nach diesem Konzept in ehemaligen Bergwerken und/oder Braunkohlen-Tagebauen eingelagert werden. Man sprach von einem Kohlenstoff-Moratorium, da der Kohlenstoff ja nicht für immer verloren wäre (vgl. Kreysa 2008, 2009).

Kehren wir zunächst zurück zum Prozess der Methanspaltung selbst.

Die BASF, Linde, Thyssenkrupp, die BASF Tochtergesellschaft HTE sowie die Wissenschaftspartner VDEh-Betriebsforschungsinstitut in Düsseldorf und die Technische Universität Dortmund erklärten im Juli 2013, gemeinsam den Prozess der Methanspaltung zu entwickeln.¹ Der Entscheidung zur Aufnahme dieser Arbeiten ging eine ökonomisch/ökologische Betrachtung voraus (vgl. Machhammer et al. 2015), die unter den gewählten Randbedingungen bei ähnlichen Kosten selbst für einen Strommix, wie er für 2030 erwartet wird, im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren (Methan-Dampf-Reformierung, Kohlevergasung) einen deutlich geringeren CO₂-footprint (kg CO₂/kg H₂) ausweist (vgl. BMBF 2014, S. 65). Allein für die Herstellung des Wasserstoffs nach diesem Verfahren wird im Vergleich mit den herkömmlichen Technologien mit einer um ca. 50% niedrigeren CO₂-Emission gerechnet. Unter dem Titel „Feste und fluide Produkte aus Gas (FfPaG)“ wurde das Projekt in die BMBF-Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂“ einbezogen und beginnend im 2. Halbjahr 2013 für drei Jahre mit insgesamt 9,2 Mio. Euro gefördert. Das Ziel des Projekts besteht in der Entwicklung eines Konzepts für ein Pilotssystem, das ein neues Verfahren zur Herstellung von flüssigen und festen Produkten aus einem Gas ermöglicht (vgl. BMBF 2014). Neben den bereits genannten Vorteilen spricht für dieses Verfahren, dass Erdgas noch viele Jahre in großen Mengen verfügbar sein wird, der Prozess rein thermischer Natur ist, also weder Sauerstoff- noch Wasserzusätze erfordert und neben dem Wasserstoff nur festen Kohlenstoff produziert, der Steinkohlenkoks potenziell zumindest

1 Vgl. <http://www.chemanager-online.com/news-opinions/nachrichten/basf-linde-und-thyssenkrupp-entwickeln-neuen-synthesegas-prozess>.

partiell in der Stahlindustrie substituieren kann. Da der Prozess bei hohen Temperaturen abläuft, lässt sich die Abwärme mit hohem Wirkungsgrad direkt in den Prozess zurückführen (vgl. BASF 2013). Ob diese Vorzüge in der industriellen Praxis wirksam werden, hängt vor allem von der Konstruktion und der Funktionsweise des Reaktors ab. Der Kohlenstoff darf sich nicht an den Reaktor- und Rohrwänden absetzen und zu Verstopfungen führen.

In den ersten Vorstellungen des Teams der branchenübergreifenden Forschungskooperation sollte analog dem in Norwegen entwickelten Kvaerner-Verfahren (Lichtbogenverfahren) die Methanpyrolyse in einem Plasmabrenner vorgenommen werden. Wegen des hohen Energieverbrauchs und der sehr hohen Temperaturen sind aber auch andere Reaktoren untersucht worden (vgl. Agar 2016). Dazu gehört das Konzept eines fluiden Wand-Strömungs-Reaktors, bei dem ein inertes Heizmedium (Ar, He oder N₂) aus einem beheizten zylindrischem Gefäß durch eine poröse keramische, röhrenförmige Membran in das Innere dieses von Erdgas durchströmten Membran-Rohrs (der eigentliche Reaktor) eindringt und die auf diese Weise transportierte Wärmeenergie das Erdgas in homogener Gasphase spaltet und den festen Kohlenstoff mit dem Gas aus dem Reaktor hinaus trägt.

Eine weitere Reaktorvariante ist ein mit geschmolzenem Metall gefüllter Kapillar-Reaktor, durch den in kleinen Bläschen Erdgas strömt. In diesen aufsteigenden, feinen Bläschen wird das Methan gespalten. Die Bewegung der Gase bewirkt eine ständige Erneuerung der Oberfläche der Bläschen und die Austragung des gebildeten Kohlenstoffs aus dem flüssigen Metall. Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Reaktor-Variante zeigen, dass die Anwendung geschmolzenen Metalls in dem Kapillar-Reaktor beherrschbar und machbar ist. Erste Experimente mit Methan bei 1.100°C und einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,122 ms⁻¹ belegen die Spaltung des Methans mit mittleren Umsätzen von 32% ohne Kohlenstoffablagerungen (vgl. Schulz/Agar 2015).

Die Untersuchungs-Ergebnisse an dem fluiden Wand-Strömungsreaktor zeigten bei Änderung von Temperatur, Verweilzeit und dem Verhältnis von Methan zu Inertgas, dass hohe Temperaturen (1.100°C) und relativ hohe Verweilzeiten unbedingt nötig sind. Eine weitere Möglichkeit zur Umsatzsteigerung besteht in der Erhöhung des Verhältnisses von Methan zu Inertgas. Bei einer Verweilzeit von 1,2 s und einem CH₄ : N₂-Verhältnis von 1 : 4 wurde ein Umsatz von 14% und bei einem Verhältnis von 1 : 10 ein Umsatz von 33% erreicht. Offenbar verdankt sich diese Umsatzsteigerung dem erhöhten konvektiven Wärmeeintrag durch das Inertgas. Allerdings wird der

entstehende Kohlenstoff im Reaktorsystem abgelagert (vgl. Agar 2016). Somit hat der fluide Wandströmungs-Reaktor bisher noch nicht in vollem Umfang die gewünschte Wirkung, und weitere Untersuchungen zur Vermeidung der Kohlenstoffablagerungen sind notwendig. Die Ursache für ihre Bildung besteht offensichtlich in der Diffusion des Methans aus dem eigentlichen Reaktor in das beheizte Gefäß des Inertgases, in dem es dann reagiert, allerdings unter Ablagerung von Kohlenstoff. Die Untersuchung des Einflusses dieser Methandiffusion und seines Ausmaßes erklärt den beobachteten sinkenden Umsatz des Methans von etwa 50% auf unter 10% (vgl. Schulz/Agar 2015).

Die Verwendung des bei der Methanpyrolyse gebildeten Kohlenstoffs als potenzielles, zumindest partiell, Substitut für Steinkohlenkoks in der Eisenverhüttung setzt die Tauglichkeit des Kohlenstoffs für den Hochofenbetrieb voraus. Untersuchungen hierzu wurden und werden im VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (BFI), Düsseldorf, durchgeführt:

„Die wesentlichsten Aufgaben des BFI in diesem Verbundprojekt sind die Spezifikation des Kohlenstoffs, die Formulierung und das Handling der festen Produkte sowie die Entwicklung eines neuartigen Heizungskonzeptes für den Pyrolysereaktor.“ (Hensmann 2013/14, S. 56)

Konkrete Ergebnisse hierzu sind bisher aber noch nicht veröffentlicht, es sei denn, sie haben Eingang gefunden in den Hauptvortrag des Projektkoordinators Dr.-Ing. Andreas Bode, den dieser laut Programm auf der 1. Jahrestagung der Fachgruppe Chemie und Energie Anfang Oktober in Jena gehalten haben müsste.² Es sei daran erinnert, dass die Wirtschaftlichkeit der Methanpyrolyse stark abhängig ist von dem Marktwert des Kohlenstoffs. Die eindeutige Beantwortung der Frage nach der Tauglichkeit desselben im Hochofenprozess ist daher von großer Bedeutung.

Der durch die Methanpyrolyse mit deutlich geringerer CO₂-Emission herstellbare Wasserstoff dient im Rahmen dieses Projektes der Aktivierung des in der Stahlindustrie anfallenden Kohlendioxids zur Herstellung von Synthesegas in der reversen Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS). Allein die Menge des in der deutschen Eisen- und Stahlindustrie anfallenden Kohlendioxids betrug im Jahr 2012 57,8 Mio. t.

Die Reduktion des Kohlendioxids mit Wasserstoff (RWGS)



$$\Delta H_{298\text{K}} = 41,2\text{kJ/mol}$$

² Vgl. www.gdch.de/energie2016.

ist endotherm und verläuft erst bei Temperaturen oberhalb 700°C ohne die Bildung von Methan als Nebenprodukt. Da sich der bei der Methanpyrolyse entstehende Wasserstoff etwa auf diesem Temperatur-Niveau befindet, reicht seine Wärmeenergie aus, um genügend hohe Umsätze des Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid zu ermöglichen. Eine weitere Wärmezufuhr ist nicht erforderlich. Allerdings kann der für die konventionelle Tieftemperatur-Konvertierung industriell eingesetzte Cu/Zn-Katalysator in diesem Temperaturbereich nicht verwendet werden, da er nicht temperaturstabil genug ist (vgl. Schwab et al. 2015).

Bereits 2008 hatten chinesischen Autoren einen durch gemeinsame Fällung hergestellten Nickel/Cer-Katalysator beschrieben (2% Ni-CeO₂), der den Autoren zufolge exzellente katalytische Leistung hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Stabilität besitzen soll (vgl. Wang et al. 2008). Untersuchungen dergleichen Autoren erbrachten 2013 den Nachweis, dass die Methode der Herstellung des Ni-CeO₂ durch gemeinsame Fällung die besten Ergebnisse liefert. Anfang dieses Jahres gelang den Autoren die Herstellung eines mesoporösen Ni-CeO₂-Katalysators, der eine feste Lösung von Ni in CeO₂ ist und eine noch höhere Stabilität aufweist (vgl. Liu et al. 2016).

4 Spaltung von Methan in seine Elemente in einer Flüssigmetall-Blasensäule

Offenbar weitgehend parallel und unabhängig von dem im Abschnitt 3 beschriebenen Projekt entwickelten das 2009 in Potsdam gegründete Institut für fortgeschrittene Nachhaltigkeitsstudien (IASS) und das Karlsruher Flüssigmetall-Labor (KALLA) im Karlsruher Institut für Technologie (KIT) gemeinsam die Grundlagen einer Technologie der rein thermischen Methanspaltung zur Erzeugung von Wasserstoff mit möglichst geringem Anfall von Kohlendioxid (vgl. gas for energy online 2015), denn der Übergang zur umfangreichen Nutzung CO₂-freier Energiequellen wie die erneuerbaren Energien wird noch einige Zeit in Anspruch nehmen (vgl. Abánades 2012; Abánades et al. 2012). Die Arbeiten wurden in den Jahren 2011/2012 begonnen und fanden im Dezember 2015 ihren Abschluss als Laboruntersuchungen (vgl. Abánades et al. 2016). Ähnlich wie in Abschnitt 3 beschrieben, fällt auch hier CO₂ nur an aus der Wärmezuführung zur Aufheizung des Reaktors, und das auch nur dann, wenn Methan als Heizgas verwendet wurde, was hier der Fall war (ca. 10% des Methandurchsatzes). Zur Anwendung kam ein neuer Reaktor auf Basis einer Flüssigmetall-Technologie, eine Blasensäule mit flüssigem Zinn. Dabei wird Methan am Boden eines

zylindrischen Reaktors von 120 cm Länge durch ein einzelnes kleines (Durchmesser 1 mm) Loch in feinen Blasen in das flüssige Zinn eingeführt. Die Spaltung des Methans erfolgt in den Bläschen, während sie zur Oberfläche des flüssigen Metalls aufsteigen, wo sich der gebildete Kohlenstoff abscheidet, sobald die Bläschen platzen (vgl. gas for energy online 2015; Plevan et al. 2015). In den jüngsten Experimenten arbeitete der Labor-Reaktor ohne Unterbrechung zwei Wochen lang und produzierte Wasserstoff mit einem Umsatz des Methans von 78% bei 1.200°C.

Am 2. und 3. Dezember 2015 fand das abschließende Treffen zum Projekt „Experiment Design for the Application of Liquid Metal Technology to Methane Cracking“ am KIT statt.

„Das Verfahren soll in einem neuen Konsortium unter maßgeblicher Beteiligung des KIT sowie der bisherigen wissenschaftlichen Partner mit dem Ziel weiterentwickelt werden, eine Skalierung bis hin zum Industrieprozesses zu ermöglichen.“³

Nach Einschätzung der Autoren hat das Verfahren wichtige Vorteile im Vergleich zur Dampfreformierung von Methan. Es ist als Einstufen-Prozess einfacher, benötigt keine Wasserdampfkonvertierung, wodurch die energetisch aufwändige Gasreinigung vereinfacht wird, der Anfall von CO₂ ist deutlich geringer, auch wenn die Heizung mit Methan erfolgt. Denkbar ist das Verfahren als Brückentechnologie bis zu höherer Reife der Wasserelektrolyse und größerer Anteile regenerativen Stroms. Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren eine frühere Einbeziehung des CO₂ als Rohstoff.

Die bereits begonnene Arbeit im Zusammenhang mit der Maßstabsvergrößerung ist auf die weitere Verbesserung der Reaktorkonstruktion sowie die Optimierung der Arbeitsbedingungen gerichtet, die vor allem die Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zum Ziel hat (vgl. Abánades et al. 2016).

5 Hüttengase als Ressource für Chemieprodukte.

Deutschland ist der größte Stahlproduzent der Europäischen Union (2015: 42,7 Mio. t) und steht an siebenter Stelle in der Welt. Hauptmitbewerber auf dem Weltmarkt ist seit einigen Jahren China. Unter den Megatrends, die von großem Einfluss auf den Druck zu innovativen Veränderungen in der Stahlindustrie sind, verlangen vor allem die Rechtsnormen zum Schutze des Klimas und der Umwelt sowie der indirekte Zwang zur Verminderung der

3 Vgl. www.kit.edu/b3/english/16206.php.

CO₂-Emissionen eine ständige Weiterentwicklung der Materialien und Verfahren.⁴

Im Rahmen der Strategiedebatte um die „Positionierung von Thyssenkrupp als diversifizierter Industriekonzern“ ging es auch um die stoffliche Nutzung der Hüttengase, die bisher zur Erzeugung von Strom zur Deckung des Bedarfs der eigenen Produktionsanlagen genutzt wurden, die im Ergebnis ihrer Verbrennung aber zur Erhöhung der CO₂-Emission der Eisen- und Stahlproduktion beitragen.

Thyssenkrupp initiierte zu diesem Zweck das Projekt Carbon2Chem, dessen Ziel es ist, Prozessgase aus der Stahlproduktion in chemische Grundstoffe umzuwandeln. Das BMBF beteiligt sich mit 60 Mio. Euro Fördermitteln. Das Projekt ist langfristig angelegt und zunächst für zehn Jahre geplant. Weitere 16 Partner aus Forschung und Entwicklung, einschließlich der Grundlagenforschung, sowie Partner aus verschiedenen Industriebranchen beteiligen sich daran. Alle Partner stehen vor großen Aufgaben, deren Lösung aber durch die enge Zusammenarbeit von Experten der verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Disziplinen begünstigt wird (vgl. Schlögl 2016).

Die Schwierigkeiten beginnen schon bei der Analyse der Gaszusammensetzung, die sich qualitativ und quantitativ im Anlagenbetrieb ändern kann. Insbesondere gilt das für die Spurenkomponenten, die eine besondere Gefahr für die Katalysatoren der nachgelagerten Prozesse darstellen können (siehe Tab. 1).

Die Reinigung der Gase und die Mischung der Gasströme im notwendigen Verhältnis ist deshalb eine Aufgabe, die nicht von konstanten Bedingungen ausgehen kann, sondern sich der Dynamik der Prozesse anpassen

Tab. 1: Bestandteile der unterschiedlichen Hüttengase im Stahlwerk

	Kokereigas	Hochofengas	Konvertergas
Stickstoff (N ₂)	5 %	49 %	14 %
Wasserstoff (H ₂)	61 %	4 %	4 %
Kohlenmonoxid (CO)	6 %	25 %	65 %
Kohlendioxid (CO ₂)	2 %	23 %	17 %
Sonstiges (auch Spurenelemente)	26 %	> 0	>0

Quelle: BMBF 2016 (nach Angaben der Thyssenkrupp AG)

4 Vgl. www.boersen-zeitung.de/ajax/bzpro_artikel.php?objt_id=201.

muss. Die für die Synthesegasherstellung wichtigen Komponenten sind Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff, der aber nicht ausreicht und deshalb zusätzlich auf gesondertem Wege erzeugt und dem Synthesegas im notwendigen Verhältnis zugemischt werden muss. Für die kurz- bis mittelfristige Lösung der Wasserstoffproduktion, die, wie wir im Abschnitt 3 bereits sahen, zumindest CO₂-emissionsarm sein muss, wäre das Verfahren der Methanpyrolyse geeignet, wenn es denn rechtzeitig entwickelt sein wird und technisch realisiert werden kann.

In diesem Fall aber geht es um eine langfristige, *nachhaltige*, von der Nutzung fossiler Energieträger unabhängigen Lösung, also kann der Wasserstoff nur elektrolytisch aus Wasser gewonnen werden. Der Strom für die Elektrolyse muss also aus erneuerbaren Quellen stammen. Besonders vorteilhaft wäre es, wenn sich dafür der Stromüberschuss verwenden ließe, der immer dann anfällt, wenn die Bedingungen für die Entstehung des Stroms aus Wind- und Photovoltaik-Anlagen besonders günstig sind (vgl. BMBF 2016). Um das zu ermöglichen, benötigt man Elektrolyseanlagen, die sich schnell dem veränderlichen Stromangebot anpassen können, oder aber man muss bei Überangebot den Strom speichern. Offenbar sollen beide Wege innerhalb des Projektes untersucht werden. Für den Weg der Strom-Speicherung arbeitet Thyssenkrupp an der Weiterentwicklung der Redox-Flow-Batterien (vgl. Thyssenkrupp 2016). Entwickelt wird außerdem ein Elektrolyse-System, dessen Kapitalkosten 3,5- bis 6-mal geringer sein sollen als bei anderen Lösungen.⁵ Über die Art der aus den gereinigten Hüttengasen zu produzierenden Basischemikalien gibt es offenbar noch keine endgültigen Entscheidungen. Zunächst ist an Methanol und ausgehend davon an höhere Alkohole gedacht und nicht zuletzt auch an den synthetischen Kraftstoff OME1 (Oxymethylenether; als ungiftiger und flüssiger C1-Dieselmotorkraftstoff; vgl. Maus et al. 2014). Auch die Herstellung von Kunststoffen und Düngemitteln liegt im Bereich der Möglichkeiten. Obwohl für die genannten Basisprodukte Verfahren im industriellen Maßstab bekannt sind, besteht erheblicher Forschungsbedarf durch die Spezifik der Kopplung der chemischen Prozesse mit den Prozessen der Hütten- und Stahlindustrie und der Wasserstoffherzeugung sowie die Nutzung erneuerbaren Stroms. Dies gilt insbesondere für die Katalysatoren dieser Prozesse. Auch andere, bisher nicht industriell genutzte Reaktionspfade sind zu berücksichtigen.

Aber selbst wenn es gelingt, das Stromangebot aus erneuerbaren Quellen von natürlichen Schwankungen unabhängig zu machen, bleibt dennoch

5 Vgl. <https://www.thyssenkrupp.com/de/unternehmen/innovation/technologien-fuer-die-energieumwandelnde-wasserelektrolyse.html>.

das für die industrielle Katalyse grundsätzliche Problem, die Formierung der katalytisch aktiven Oberfläche unter Einwirkung des Reaktionsmediums zu verstehen und die Dynamik dieses Prozesses für den katalytischen Prozess und Veränderungen des Reaktionsmediums nutzbar zu machen. Eine nicht zu unterschätzende Anzahl von zu lösenden Problemen, zum Teil von grundsätzlicher Bedeutung, wartet also auf alle Partner dieses Projektes und die mit ihm verbundenen Risiken sind nicht gering.

Für die deutsche Eisen- und Stahlindustrie ist die Lösung des Problems der deutlichen Verminderung der CO₂-Emissionen auch ein Problem ihrer Wettbewerbsfähigkeit auf den internationalen Märkten. Umso sorgfältiger ist zu prüfen, ob die von der EU geplanten Gebührenerhöhungen für die Emissionszertifikate von CO₂ dieses konkrete Projekt nicht grundsätzlich gefährden könnten (vgl. Hiesinger 2016).

6 Ethylen aus Methan – katalytische, oxidative Methan-Kupplung (OCM)

Ethylen ist eines der bedeutendsten, großvolumigen chemischen Zwischenprodukte. Global werden jährlich mehr als 140 Millionen Tonnen Ethylen produziert, überwiegend durch Pyrolyse von Leichtbenzin. Die Rohstoffbasis seiner industriellen Produktion effizient zu erweitern ist deshalb ein Anliegen von großer wirtschaftlicher Relevanz.

Dies gelingt auf Basis von Methan und ist eine der Reaktionen von dessen direkter Aktivierung. Die Methankupplung zu Ethylen erfolgt prinzipiell unter Zugabe von Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktion ist exotherm und wird seit den frühen achtziger Jahren untersucht (vgl. Keller/Bhasin 1982). Die verwendeten Katalysatoren hatten aber leider eine viel zu kurze Lebensdauer. Charakteristisch waren hohe Selektivitäten bei geringen Methanumsätzen und geringe Selektivitäten bei hohen Umsätzen. An eine technische Anwendung war also zunächst nicht zu denken. Die Ursache dieses Verhaltens wurde letztlich in der zu hohen Reaktionstemperatur (> 800°C) gesehen. Bei diesen Temperaturen verläuft die Reaktion als heterogen-homogener Prozess, wobei der überwiegend homogene Reaktionsanteil in der sehr schnell ablaufenden Totaloxidation der primär heterogen gebildeten Methylradikale besteht. Das Ziel der weiteren Katalysator-Entwicklung bestand deshalb vor allem in der Senkung der Reaktionstemperatur bei möglichst erhöhter katalytischer Aktivität. Darüber hin-

aus wurde die Reaktion bei geringem (2 bar) Überdruck durchgeführt, möglicherweise um die bimolekulare Rekombination der Methyldradikale zu begünstigen.

Vor einigen Jahren gelang der US-Firma Siluria Technologies die Entwicklung eines unikalen Katalysators auf Basis von Nanodrähten. Bei der Firma handelt es sich um ein relativ junges Unternehmen mit Sitz in San Francisco, das auf die Produktion von Kraftstoffen und anderen Chemieprodukten spezialisiert ist. Die Firma hat in den Jahren 2013 bis 2015 umfassende Patente zur Herstellung und Anwendung dieser Nanokatalysatoren angemeldet und erteilt bekommen (vgl. ST 2013, 2015). Nach umfassender Prüfung der Pilotergebnisse der Siluria Technologies entschloss sich die Linde AG im Juni 2014 zur Gründung einer Ethylentechnologie-Partnerschaft mit der Siluria Technologies (vgl. Linde 2014). Anfang April 2015 erfolgte dann die Inbetriebnahme einer Demonstrationsanlage am Standort der Fa. Braskem in La Porte, Texas, USA, die nun schon ein Jahr erfolgreich arbeitet und bisher 18 Testfahrten absolvierte, deren Ziel in der Reproduktion kundenspezifischer kommerzieller Betriebsbedingungen bestand. Untersucht wurden verschiedene Temperaturen, Drücke, Strömungsgeschwindigkeiten und Zusammensetzungen des Einsatzproduktes.⁶ Linde Engineering und Siluria Technologies arbeiten mit vereinten Kräften, um diese Durchbruchstechnologie auf den Markt zu bringen. Die Siluria hat neben dem OM-Prozess auch den Prozess der Umwandlung des Ethylens in flüssige Kohlenwasserstoffe (Kraftstoffe) entwickelt und denkt daran, beide Verfahren auch gemeinsam zu vermarkten.

Schlüssel zum Erfolg ist vor allem die neuartige Templat-Technologie für Nanodraht-Strukturen. Leider ist die genaue Zusammensetzung der Nanodraht-Katalysatoren nicht bekannt (internes Firmenwissen). Manches lässt sich aber aus dem Patent der Siluria über die Herstellung der Nanodrähte verstehen: Zu einer Lösung eines polymeren Templats werden mindestens ein Metallion und mindestens ein Anion zugegeben. Dies geschieht unter Bedingungen, die Keimbildung und Keimwachstum von Nanodrähten, bestehend aus Metallsalzen ($M_mX_nZ_p$), auf dem Templat ermöglichen. Wahlweise können diese Nanodrähte in Metalloxid-Nanodrähte (M_xO_y), Metalloxy-Hydroxide ($M_xO_yOH_z$), Metall-Oxycarbonate ($M_xO_y(CO_3)_z$), Metallcarbonate ($M_x(CO_3)_y$) oder einer Kombination beider umgewandelt werden. Es bedeuten: M metallisches Element der 1. bis 7. Gruppe sowie Lanthaniden und Actiniden, X z.B. Hydroxid, Karbonat, Bikarbonat, Phos-

6 Vgl. <http://www.printthis.clickability.com/pt/cpt?expire=&title=Siluria+A>.

phat, Hydrogenphosphat, Sulfat, Nitrat oder Oxalat, Z ist Sauerstoff, m, n, x und y sind Zahlen zwischen 1 und 100 (p ist eine Zahl zwischen 0 und 100). Als Polymer-Template können z.B. Polyvinylpyrrolidon, Polycaprolacton oder Polyethylenglykol und andere mehr eingesetzt werden. Als Beispiele für die nach dieser Methode hergestellten Nanodraht-Katalysatoren und deren Leistungsvermögen seien hier Katalysatoren genannt, die aus La_2O_3 , Nd_2O_3 oder La_3NdO_6 mit 1 bis 4 Dotierungselementen aus der Reihe Eu, Na, Sr, Tm, Zr, Ca, Mg, Sm, W, La, K, Ba, Zn und Li bestehen. Ihre katalytische Leistung in der OCM-Reaktion ergab für jeden von ihnen mehr als 10% C_2 -Ausbeute bei einer Selektivität von mehr als 50% und CH_4 -Umsätzen von mehr als 20% bei Temperaturen von $\leq 650^\circ\text{C}$ und Drücken zwischen 1 und 10 bar. Es kann davon ausgegangen werden, dass das nicht die optimalen Leistungsparameter sind.

7 Schlussbemerkungen

Die chemische Industrie beginnt sich dem Problem des beginnenden Rohstoffwandels zu stellen. Unbedingte Voraussetzung für das Gelingen dieses Wandels ist die enge, branchenübergreifende Zusammenarbeit der Unternehmen des produzierenden Gewerbes unter Einbeziehung von Einrichtungen der angewandten Forschung bis hin zur Grundlagenforschung. In diesem Sinne vorbildlich erscheint dem Autor die Initiative der deutschen Stahlindustrie, auf die im Beitrag eingegangen wurde.

Langfristig gesehen kann die allmähliche Schließung des Kohlenstoffkreislaufs durch die zunehmende Rezyklisierung des Kohlendioxids sich günstig auf das Klima auswirken. Die Verbreiterung der Rohstoffbasis für die stoffwandelnde Industrie um Methan und Kohlendioxid stellt hohe Anforderungen an die Katalyse auch wegen der großen Stabilität beider Verbindungen, die höhere Reaktionstemperaturen erforderlich macht. Neue Methoden der Synthese, der Charakterisierung, der Modellierung und Berechnung von Katalysatoren ermöglichen der Katalyse eine Schlüsselrolle in der erfolgreichen Lösung der damit verbundenen Probleme.

Literatur

Abánades A.; Rubbia, C.; Salmieri, D. (2012): Technological Challenges for Industrial Development of Hydrogen Production based on Methane Cracking. In: *Energy*, Vol. 46, Issue 1, pp. 359–363

- Abánades, A. (2012): The Challenge of Hydrogen Production for the Transition to a CO₂-free Economy. In: *Agronomy Research*, Vol. 10, Special Issue 1, pp. 11–16
- Abánades, A.; Rathnam, R. K.; Geißler, T.; Heinzel, A.; Mehravarán, K.; Müller, G.; Plevan, M.; Rubbia, C.; Salmieri, D.; Stoppel, L.; Stückrad, St.; Weisenburger, A.; Wenninger, H.; Wetzel, Th. (2016): Development of Methane Decarbonisation Based on Liquid Metal Technology for CO₂-free Production of Hydrogen. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, Issue 19, pp. 8159–8167
- Agar, D. W. (2016): Abschlussbericht zum Förderprojekt Methanpyrolyse zur Wasserstoffherzeugung ohne CO₂-Emissionen. Projektantrag DFG 2016. TU Dortmund
- BASF (2013): News Release „Research Cooperation Develops Innovative Technology for Environmentally Sustainable Syngas Production from Carbon Dioxide and Hydrogen“. 02. July. – URL: <https://www.basf.com/en/company/news-and-media/news-releases/2013/07/p-13-351.html>
- BASF (2014): Eröffnung des neuen BasCat-Labors an der TU Berlin. 09. Juli. – URL: <http://www.chemanager-online.com/news-opinions/unternehmen/basf>
- BASF (2015): BASF und Universität Heidelberg verlängern Forschungs Kooperation. – URL: <http://www.chemanager-online.com>
- Beurden, P. van (2004): On the Catalytic Aspects of Steam-methane Reforming. A Literature Survey. In: ECN Report ECN-1--04-003
- BMBF – Bundesministerium für Bildung und Forschung (2014): Broschüre zur 4th Status Conference „Technologies for Sustainability and Climate Protection – Chemical Processes and Use of CO₂“. Vortrag Bode „FfPaG – Gas to Liquids and Solids“, S. 65. – URL: www.chemieundco2.de
- BMBF – Bundesministerium für Bildung und Forschung (2015): Bekanntmachung des BMBF Richtlinie zur Förderung von „CO₂Plus – Stoffliche Nutzung von CO₂ zur Verbreiterung der Rohstoffbasis“. – URL: <https://www.bmbf.de/foerderungen/bekanntmachung.php?B=1055>
- BMBF – Bundesministerium für Bildung und Forschung (2016): Was macht die Forschung? – URL: <https://www.google.de/search?q=BMBF%2C+Herausforderung+%2C+Carbon2Chem%2C+Wasmacht+die+Forschung%3F&ie=utf8>
- BR – Bundesregierung (2012): Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRes). Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen. – URL: http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Pools/Broschueren/progress_broschuere_de_bf.pdf
- Gas for energy online (2015): Trade and Industry, 27.11.2015, Technology to produce hydrogen from methane without carbon dioxide emissions
- Hensmann, M. (2013/14): Innovative Technologie zur umweltschonenden Herstellung von Synthesegas aus Kohlendioxid und Wasserstoff. In: Tätigkeitsbericht VDEh Betriebs-Forschungszentrum GmbH. Düsseldorf, S. 55–56. – URL: <http://www.bfi.de/de/Aktuelles/BFI-TB2014.pdf>
- Hiesinger, H. (2016): Grußwort „Carbon2Chem: Branchenübergreifende Innovation für Klimaschutz und Energiewende“. Gehalten am 27. Juni 2016 anlässlich des Projektstarts von Carbon2Chem. – URL: https://www.thyssenkrupp.com/media/c2c/presse/27_06_16_state_ment_hiesinger.pdf

- Keller, G. E.; Bhasin, M. M. (1982): Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane. I. Determination of Active Catalysts. In: *Journal of Catalysis*, Vol. 73, pp. 9–19
- KIT – Karlsruher Institut für Technologie (2015): Press Release 139/2015, November „Crack it! Energy from a Fossil Fuel without Carbon Dioxide“, IASS and KIT Develop a Technology to Produce Hydrogen from Methane without Carbon Dioxid Emissions. In: *KIT News-Archiv 2015*. – URL: <http://www.kit.edu/b3/english/16206.php>
- Kreysa, G. (2008): Methan – Chance für eine klimaverträgliche Energieversorgung. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Nr. 7, S. 901–908
- Kreysa, G. (2009): Climate Protection by an Alternative Use of Methane – The Carbon Moratorium. In: *Chem Sus Chem*, Vol. 2, Issue 1 (January), pp. 49–55
- Linde AG (2014): Nachricht vom 02.06.2014, The Linde Group, Linde AG „Siluria Technologies und Linde gründen Ethylentechnologie-Partnerschaft“. – URL: <http://www.dgap.de/dgap/News/corporate/linde-siluria-technologies-und-linde...ID=804338>
- Liu, H.; Zhao, C.; Wang, L. (2016): Mesoporous Ni-CeO₂ Catalyst with Enhanced Selectivity and Stability for Reverse Water-Gas Shift Reaction. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 49, No. 2, pp. 161–165
- Machhammer, O.; Bode, A.; Hormuth, W. (2015): Ökonomisch/ökologische Betrachtung zur Herstellung von Wasserstoff in Großanlagen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 87, Nr. 4, S. 409–418
- Maus, W.; Jacob, E.; Härtl, M.; Seidenspinner, P.; Wachtmeister, G. (2014): Synthetische Kraftstoffe – OME1: Ein potenziell nachhaltig hergestellter Dieselmotorkraftstoff. In: 35. Internationales Wiener Motorensymposium. Düsseldorf, S. 325–347 (Fortschritts-Berichte VDI Reihe 12, Nr. 777, Bd. 1)
- Olah, G. A.; Goepfert, A.; Surya Prakash, G. K. (2006): *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Weinheim
- Plevan, M.; Geißler, T.; Abánades, A.; Mehravaran, K.; Rathnam, R. K.; Rubbia, C.; Salmieri, D.; Stoppel, L.; Stückrad, S.; Wetzel, Th. (2015): Thermal cracking of Methane in a Liquid Metal Bubble Column Reactor. Experiments and Kinetic Analysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, Issue 25, pp. 8020–8033
- Schlögl, R. (2016): Max-Planck-Direktor Robert Schlögl zum Start des Projektes Carbon2 Chem. Max-Planck-Gesellschaft, 27. Juni 2016. – URL: <https://www.mpg.de/carbon2chem?print=yes>
- Schulz, I.; Agar, D. W. (2015): Decarbonisation of Fossil Energy via Methane Pyrolysis Using Two Reactor Concepts: Fluid Wall Flow Reactor and Molten Metal Capillary Reactor. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, Issue 35, pp. 11422–11427
- Schwab, E.; Milanov, A.; Schunk, St. A.; Behrens, A.; Schödel, N. (2015): Dry Reforming and Reverse Water Gas Shift: Alternatives for Syngas Production? In: *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 87, Nr. 4, S. 347–353
- Seifritz, W. (2014): Letter to Editor, Comments on „Thermal cracking of methane into hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas“ by A. Abánades, C. Rubbia and D. Salmieri, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 8491–8496. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, Issue 1, p. 645
- ST – Siluria Technologies, Inc. (2013): San Francisco, CA (US), US 2013/0158322 A1, Nyce et al. „Polymer Templated Nanowire Catalysts“. June 20

- ST – Siluria Technologies, Inc. (2015): San Francisco, CA (US), US 8,962,517 B2, Zurcher et al. „Nanowire Catalysts and Methods for their use and Preparation“. February 24
- Steinberg, M. (1995): Informal Report. The Carnol Process for CO₂ Mitigation From Power Plants and the Transportation Sector. Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, p.7, December 1995. – URL: www.osti.gov/scitech/servlets/purl/219293
- Steinberg, M. (1996): Production of Hydrogen and Methanol from Natural Gas with reduced CO₂ Emission. In: Proceedings of the 11th World Energy Conference (WHEC), Vol. 1, pp. 499–510
- Thyssenkrupp AG (2016): Redox-Flow: Speicher für erneuerbare Energie. – URL: <https://www.thyssenkrupp.com/de/unternehmen/innovation/technologien-fuer-die-energieewende/redox-flow-batterien.html>
- TUB – Technische Universität Berlin (2014): Medieninformation Nr. 140/2014 vom 09.07. „Forschen für den Rohstoffwandel: BasCat Labor an der TU Berlin eröffnet“. – URL: http://www.pressestelle.tu-berlin.de/menue/tub_medien/publikationen/medieninformationen/2014/juli_2014/medieninformation_nr_1402014/UBA
- Umweltbundesamt (2015): Gesamtwirtschaftliche Ziele und Indikatoren zur Rohstoffinsprachnahme. Studie. Dessau-Roßlau
- Wang, L.; Zhang, S.; Liu, Y (2008): Reverse Water Gas shift Reaction over Co-precipitated Ni-CeO₂ Catalysts. In: Journal of Rare Earths. The Journal of the Chinese Society of Rare Earths, Vol. 26, Issue 1, pp. 66–70