

Methanpyrolyse in einem Flüssigmetall- Blasensäulenreaktor als Teil einer Prozesskette zur Produktion von Kohlenstoffmaterialien aus CO₂

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Neele Uhlenbruck

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2025

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Karlsruher Flüssigmetalllabor (KALLA) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zwischen Oktober 2019 und Februar 2024. An dieser Stelle möchte ich den vielen Menschen, die mich während dieser Zeit fachlich und persönlich unterstützt haben, meinen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzels, für seine Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Ich weiß die vielen Freiheiten, die mir zum Umsetzen eigener Ideen gelassen wurden und auch einen Forschungsaufenthalt im Ausland ermöglichten, sehr zu schätzen. Auch für viele fachliche und außerfachlichen Gespräche und sein Verständnis in schwierigen Situationen bedanke ich mich sehr herzlich bei ihm.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann vom Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) bedanke ich mich sehr herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Allen Mitwirkenden, die den Erfolg des Projekts NECOC möglich gemacht haben, möchte ich an dieser Stelle ebenfalls danken. Besonders danke ich Dr. Benjamin Dietrich vom Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) und Kurt Wittemann, Dr. Leonid Stoppel, Christoph Hofberger und Ralf Krumholz vom KALLA, die wesentlich zum Gelingen des Projekts beitrugen. Ohne die Unterstützung bei der Planung, dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Pyrolyseversuchsanlage sowie bei der Durchführung von Versuchen wäre der Projekterfolg nicht möglich gewesen. Auch bei Peter Miodek, Viktor Krieger, Olivier Batindek, Friedrich Wacker, Giovanni Maganuco und Herbert Freiberger bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Planung, Fertigung und Inbetriebnahme der Versuchsanlage. Bei Annika Uihlein, Michael Böhm, Hendrik von Heydebreck, Sanja Schmidt, Andre Großmann, Moritz Böhme und Tobias Blaszyk bedanke ich mich für die Beiträge zum Forschungs- und Projekterfolg, die sie durch ihre Mitarbeit und durch Abschlussarbeiten geleistet haben. Für die gute Zusammenarbeit und anregende Diskussionen bedanke ich mich bei den externen Projektpartnern, Adrian Stetter von Climeworks Deutschland GmbH und Aurélie Dolbeau, Siv Kinau, Antonio Saxler, Dr. Linus Schulz und Prof. Dr. Peter Pfeifer von INERATEC GmbH.

Vielen weiteren Kollegen und Kolleginnen vom KIT gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Analyse von Kohlenstoffproben. Dr. Elisabeth Schröder vom Institut für Thermische Energietechnik und Sicherheit (ITES) danke ich für viele anregende fachliche und außerfachliche Gespräche, ihre Unterstützung bei BET-Messungen und besonders auch für die kurzfristige gemeinsame Planung und Umsetzung von Versuchen zur Kohlenstoffreinigung. Bei Sabine Baur vom ITES bedanke ich mich für die Unterstützung bei Fragen zu Chemikalien,

Danksagung

Schadstoffen und Arbeitssicherheit und die freundliche Erlaubnis ihre Laborgerätschaften mitbenutzen zu dürfen. Stefan Heißler und Dr. Peter Weidler vom Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) danke ich für Raman- und XRD-Messungen sowie die stets sehr aufschlussreichen Diskussionen zu den Messtechniken und Analyseergebnissen. Bei Vanessa Trouillet vom Institut für Angewandte Materialien – Energiespeicher-systeme (IAM-ESS) und der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMFi) bedanke ich mich für XPS-Analysen sowie den interessanten Austausch zu den Messergebnissen und zur Messtechnik. Volker Zibat und Dr. Heike Störmer vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) danke ich für REM- und TEM-Analysen vieler Kohlenstoffproben und hilfreiche Gespräche zur Elektronenmikroskopie. Bei Dr. Britta Bergfeldt und Monika Schleinkofer vom Institut für Technische Chemie (ITC) und bei Dr. Thomas Bergfeldt vom Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) bedanke ich mich für die Durchführung von Elementaranalysen.

Für drei Monate durfte ich im Frühjahr 2023 während eines Forschungsaufenthalts zu Gast an der University of Birmingham in Großbritannien sein. Bei Dr. Miloud Ouadi und Prof. Dr. Emma Kendrick bedanke ich mich sehr herzlich dafür, dass sie mich in ihren Arbeitsgruppen an der University of Birmingham willkommen heißen haben. Besonders Giar Alsofi, Dr. Carl Reynolds, Reda Malakauskaite und Dr. Lin Chen aus der Energy Materials Gruppe von Prof. Kendrick möchte ich für die angenehme und interessante Zusammenarbeit sowie die vielen Einblicke in ihre Arbeit mit Natriumionenbatterien und Superkondensatoren danken. Bei Dr. Elisabeth Schröder und Prof. Dr. Andreas Hornung bedanke ich mich herzlich für die Unterstützung bei der Organisation des Forschungsaufenthaltes. Für die finanzielle Förderung des Auslandsaufenthaltes durch den Research Travel Grant bedanke ich mich beim Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS).

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen am KALLA, am ITES und am TVT bedanke ich mich für die angenehme Zusammenarbeit, den wissenschaftlichen Austausch, die gegenseitige Unterstützung und gemeinsame Aktivitäten, die mir in guter Erinnerung bleiben werden.

Abschließend danke ich meiner Familie sowie meinen Freunden und Freundinnen, die mir über viele Jahre mit Unterstützung und Motivation zur Seite standen.

Kurzfassung

Industriell verwendete Kohlenstoffmaterialien wie Carbon Black, Kohlenstofffasern oder Graphit werden derzeit in Prozessen hergestellt, die auf fossilen Ausgangsstoffen basieren. Da ihre Produktion außerdem mit erheblichen CO₂-Emissionen verbunden ist, werden Alternativen für eine nachhaltige Herstellung von Kohlenstoffmaterialien benötigt. Für die vorliegende Arbeit wurde die Methan-pyrolyse in einem Flüssigmetall-Blasensäulenreaktor in einen mehrstufigen CCU-Prozess eingebunden, mit dem Kohlenstoffmaterialien aus atmosphärischem CO₂ synthetisiert wurden. CO₂ wurde in einem ersten Schritt mittels Direct Air Capture aus der Umgebungsluft gewonnen und anschließend mit Wasserstoff katalytisch zu Methan und Wasser umgewandelt. Die Zielprodukte des CCU-Prozesses, feste Kohlenstoffmaterialien, entstanden bei der anschließenden thermischen Aufspaltung des synthetischen Methans im mit heißem Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor.

Das Ziel früherer Studien in vergleichbaren Pyrolysereaktoren war die Dekarbonisierung von Erdgas zur Erzeugung türkisen Wasserstoffs. Das Produktgas verließ den Reaktor dabei kontinuierlich, während sich der Kohlenstoff im Laufe mehrerer Versuche als feines Pulver im Bereich über der Metalloberfläche ansammelte. Die Zuordnung einzelner Kohlenstoffproben zu definierten Reaktionsbedingungen war somit nicht möglich. Auch systematische Kohlenstoffsynthesen und detaillierte Materialcharakterisierungen wurden bislang nicht vorgenommen. Daher fehlte bisher ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen, die zur Kohlenstoffbildung in einem mit Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor führen. Damit der im CCU-Prozess produzierte Kohlenstoff jedoch als Alternative für fossilbasierte Kohlenstoffmaterialien in Erwägung gezogen werden kann, müssen seine Eigenschaften bekannt sein. Ebenso ist es für ein gezieltes Produktdesign unerlässlich, die Einflüsse der Reaktionsparameter auf die Kohlenstoffqualität zu kennen. Die vorliegende Arbeit geht diesen offenen Fragen hinsichtlich der Kohlenstoffeigenschaften und -bildung daher sowohl experimentell als auch mit Hilfe numerischer Modellberechnungen nach.

Um die Kohlenstoffbildung zu untersuchen, wurde der Pyrolysereaktor so weiterentwickelt, dass sich der Kohlenstoff während des Pyrolysebetriebs aus dem Reaktor entfernen und in Partikelfiltern sammeln ließ. Für den kontinuierlichen Partikelaustrag wurde Argon als inertes Trägergas unmittelbar über der Zinnoberfläche in den Reaktor eingebracht. Dies führte gleichzeitig auch zum Quenching der Pyrolysereaktionen, sodass die Kohlenstoffbildung auf den unteren, mit Zinn gefüllten Reaktorabschnitt beschränkt wurde. Dieser kann aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit von Zinn als näherungsweise isotherm betrachtet werden. Durch die vorgenommenen Reaktoranpassungen konnten die produzierten Kohlenstoffproben ihren jeweiligen definierten Synthesebedingungen zugeordnet werden, was systematische Studien zur Kohlenstoffbildung ermöglichte.

Kurzfassung

Sowohl Methan aus Gasflaschen als auch synthetisches Methan wurde als Feedgas für die Pyrolyseversuche verwendet. Letzteres wurde während des gekoppelten Betriebs des CCU-Prozesses aus atmosphärischem CO₂ hergestellt und enthielt entweder H₂ oder CO₂ als Verunreinigung. Als wichtigste Einflussgrößen auf die Kohlenstoffqualität wurden die Reaktionstemperatur und die anfängliche Methankonzentration identifiziert. Die Parameterstudien wurden daher mit 80 – 87 vol. % CH₄ im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1100 °C durchgeführt. Bei 1050 °C wurde Methan zusätzlich mit Stickstoff auf 50 vol. % und 25 vol.% verdünnt. Die Auswahl der Temperatur- und Konzentrations-bereiche erfolgte basierend auf Modellierungsergebnissen zur Kohlenstoffbildung. Im Anschluss an die Pyrolyseversuche wurden die Kohlenstoffproben u.a. mittels Raman-Spektroskopie, XRD, XPS, REM- und TEM-Analysen umfangreich charakterisiert. Dabei wurden Rußaggregate, Kohlenstoff-nanozwiebeln und dünne Kohlenstoffflocken als vorherrschende Bestandteile des produzierten Kohlenstoffpulvers identifiziert. Die Flocken unterscheiden sich durch ihre ungeordnete, turbostratische Struktur von Graphen und wurden als Pyrolysekohlenstoff eingeordnet. Die Rückschlüsse, die sich hinsichtlich der verschiedenen Kohlenstoffbildungsmechanismen aus den Versuchen und Materialanalysen ergeben, werden ausführlich diskutiert. Außerdem wird die Verunreinigung des Kohlenstoffs mit Zinnpartikeln und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) thematisiert. Verschiedene Mechanismen, die vermutlich zur Bildung von Mikro- und Nanopartikeln aus Zinn führen, werden erläutert. Daraus wurden Maßnahmen zur Reduktion des Zinnanteils abgeleitet und z.T. während der Pyrolyseversuche umgesetzt. Da PAK gesundheits- und umweltschädlich sind, wurde der Kohlenstoff im Anschluss an die Pyrolyseversuche zur Entfernung der PAK mit Wasserdampf nachbehandelt, um ein unbedenkliches Produkt zu erhalten. Die Effekte der Reinigungstemperatur und -dauer auf die Produkteigenschaften und den Reinigungserfolg werden diskutiert. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit werden Anpassungen des CCU-Prozesses vorgeschlagen und vielversprechende Verwertungsoptionen für den Kohlenstoff aufgezeigt.

Abstract

Industrially used carbon materials, such as carbon black, carbon fibres or graphite, are currently produced in processes based on fossil feedstocks. Furthermore, their fabrication is related to significant CO₂ emissions. Therefore, alternative ways for the sustainable production of carbon materials are needed. For the present work, methane pyrolysis in a bubble column reactor filled with liquid metal was integrated into a multi-stage CCU process, which made it possible to synthesize carbon materials from atmospheric CO₂. In a first step, CO₂ was separated from the ambient air via Direct Air Capture, which was followed by the catalytic conversion of CO₂ and hydrogen to methane and water. Solid carbon materials, which are the target products of the CCU process, were subsequently obtained by thermally splitting up the synthetic methane in the hot, tin-filled bubble column reactor.

Previous studies with comparable pyrolysis reactors were conducted with the aim to produce turquoise hydrogen and to decarbonize natural gas. The product gas left the reactor continuously, whereas the fine carbon powder accumulated over the course of several experiments in the reactor section above the metal surface. Therefore, it has not been possible to match specific carbon samples to defined reaction conditions. Besides, no systematic carbon synthesis experiments have been conducted, nor has the carbon product been characterized in detail. A fundamental understanding of the mechanisms leading to carbon formation in a tin-filled bubble column reactor has been missing to date. However, the characteristics of the carbon must be known to consider it as an alternative to fossil-based carbon materials. In addition, it is vital to understand the effects of the reaction parameters on the carbon quality to design a specific product. Therefore, the present work investigates the open questions regarding carbon quality and formation by employing both experimental methods and numerical model calculations.

To analyse carbon formation, the pyrolysis reactor was enhanced so the carbon could be removed and collected in particle filters during pyrolysis operation. Argon was added as an inert carrier gas just above the tin surface to continuously transport the particles out of the reactor. At the same time, this resulted in the quenching of the pyrolysis reactions, thus limiting carbon formation to the lower, tin-filled reactor section. It can be considered approximately isothermal due to the good heat conductivity of tin. These adjustments made it possible to match the produced carbon samples to their respective synthesis conditions and to conduct systematic studies regarding carbon formation.

Both methane from gas bottles and synthetic methane were used as feedstock for pyrolysis experiments. The latter was produced during the coupled operation of the CCU process and

Abstract

contained either H₂ or CO₂ as an impurity. The reaction temperature and the initial methane concentration were identified as the most important factors influencing carbon quality. Therefore, parametric studies with 80 – 87 vol.% CH₄ were conducted within the temperature range from 1000 °C to 1100 °C. Additionally, tests at 1050 °C were run with 50 vol. % and 25 vol. % CH₄ with nitrogen as diluent. The temperature and concentration ranges were selected based on model calculations regarding carbon formation. Detailed characterizations of the carbon samples followed the pyrolysis experiments, which included Raman spectroscopy, XRD, XPS, SEM and TEM analyses among others. This identified soot aggregates, carbon nano-onions and thin carbon flakes as the prevalent components of the carbon powder. The flakes differ from graphene due to their disordered, turbostratic structure and were classified as pyrolytic carbon. The conclusions drawn from the experiments and material analyses regarding the various carbon formation mechanisms are discussed in detail. The contamination of the carbon with tin particles and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) is also addressed. Different mechanisms likely leading to the formation of tin micro- and nanoparticles are commented on. Measures to reduce the tin content were deduced and in part implemented during pyrolysis experiments. Following the pyrolysis experiments, the carbon was treated with steam to remove the hazardous PAH, thus yielding an unproblematic product. The effects of the treatment temperature and duration on the product quality and the cleaning success are discussed. Adaptations of the CCU process and promising carbon utilization options are suggested based on the insights gained from the present work.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Methanpyrolyse - Stand der Technik	7
2.1	Methanpyrolyse mit festen Katalysatoren	7
2.2	Plasmabasierte Methanpyrolyseprozesse	9
2.3	Prozesse mit geschmolzenen Medien	10
2.3.1	Reaktorkonzepte	10
2.3.2	Blasensäulenreaktoren mit Metallschmelzen	11
2.3.3	Blasensäulenreaktoren mit geschmolzenen Metalllegierungen	12
2.3.4	Blasensäulenreaktoren mit Salzschnelzen	13
2.3.5	Rolle des Reaktorkopfes in Blasensäulenreaktoren	14
2.3.6	Kohlenstoffeigenschaften und Kohlenstoffbildung in Blasensäulenreaktoren	15
3	Theoretische Grundlagen	21
3.1	Methanpyrolyse	21
3.2	Kohlenstoff	22
3.2.1	Ruß	22
3.2.2	Kohlenstoff-Nanozwiebeln	26
3.2.3	Pyrolysekohlenstoff	27
3.3	Blasendynamik	29
3.3.1	Blasenbildung	29
3.3.2	Blasenaufstieg	31
3.4	Pneumatische Förderung von Partikeln	34
3.4.1	Pneumatische Förderung	34
3.4.2	Partikelklassen nach Geldart	35
4	Experimentelles Vorgehen	38
4.1	Aufbau des CCU-Prozesses zur Synthese festen Kohlenstoffs aus CO ₂	38
4.2	Methanpyrolyse	40
4.2.1	Anlagenaufbau	40
4.2.2	Versuchsdurchführung	43
4.3	Kohlenstoffcharakterisierung	47
4.3.1	Elektronenmikroskopie (REM und TEM)	47
4.3.2	Raman-Spektroskopie	47
4.3.3	XRD	48
4.3.4	XPS	48

Inhaltsverzeichnis

4.3.5	Optische Mikroskopie.....	48
4.3.6	Elementaranalysen	49
4.3.7	PAK-Gehalt.....	49
4.4	Kohlenstoffreinigung.....	50
4.4.1	Zinnabtrennung über Sichtung mit Trägergas.....	50
4.4.2	PAK-Desorption	50
5	Reaktionstechnisches Modell des Pyrolysereaktors	55
5.1	Modellbeschreibung	55
5.1.1	Blasensäulenreaktor	57
5.1.2	Rohrreaktor	61
5.2	Modellannahmen	62
5.3	Validierung	66
5.3.1	Methan und Wasserstoff.....	67
5.3.2	Ethan, Ethen und Ethin.....	70
5.4	Modellbasierte Parameterstudien	73
5.4.1	Einfluss der Modellannahmen.....	73
5.4.2	Einfluss der Pyrolysetemperatur und der Methankonzentration auf die Rußbildung.....	75
5.5	Einfluss der Modellannahmen auf die Reaktormodellierung.....	77
6	Weiterentwicklung des Pyrolysereaktors	83
6.1	Definierte Kohlenstoffsynthesebedingungen	83
6.2	Kohlenstoffabtrennung	85
7	Ergebnisse	89
7.1	Kontinuierlicher Kohlenstoffaustrag mit Produktgasquenching	89
7.1.1	Kohlenstoffaustrag	89
7.1.2	Quenching.....	90
7.2	Methanpyrolyse als Teil des CCU-Prozesses	94
7.2.1	Thermodynamisches Gleichgewicht.....	94
7.2.2	Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten	97
7.3	Kohlenstoffcharakterisierung	106
7.3.1	Kohlenstoffflocken.....	107
7.3.2	Rußaggregate.....	114
7.3.3	Kohlenstoffnanozwiebeln	115
7.3.4	Weitere Kohlenstoffmodifikationen.....	117
7.4	Kohlenstoffbildungsmechanismen	119
7.4.1	Kohlenstoffflocken.....	120
7.4.2	Rußaggregate.....	122

7.4.3	Kohlenstoff-Nanozwiebeln	123
7.5	Einfluss der Synthesebedingungen auf die Eigenschaften des Kohlenstoffs	126
7.5.1	Temperatur und Methankonzentration	126
7.5.2	Abgleich der experimentellen Rußbildung mit Modellierungsergebnissen.....	129
7.6	Zinn-Partikel als Nebenprodukte des Methanpyrolyseprozesses	132
7.6.1	Mikropartikel	132
7.6.2	Nanopartikel	132
7.6.3	Reduktion des Zinnanteils im Kohlenstoffpulver.....	135
7.7	PAK als Nebenprodukte des Methanpyrolyseprozesses	137
7.7.1	Einfluss der Synthesebedingungen auf die Probenkontamination mit PAK	137
7.7.2	PAK-Entfernung	140
7.7.3	Gereinigte Kohlenstoffproben.....	143
7.8	Anpassung des CCU-Prozesses.....	147
8	Zusammenfassung und Ausblick	155
9	Literaturverzeichnis.....	165
10	Anhang	189
10.1	Stand der Technik.....	189
10.2	Theoretische Grundlagen.....	195
10.2.1	Bewertung des Vorkammervolumens	195
10.2.2	Korrelationen zur Berechnung des anfänglichen, äquivalenten Blasendurchmessers.....	195
10.2.3	Korrelationen zur Berechnung der Blasenauftiegs geschwindigkeit.....	198
10.2.4	Korrelationen zur Berechnung des Wandfaktors.....	200
10.2.5	Sinkgeschwindigkeit einer Partikel im freien Fall.....	200
10.3	Mess- und Regelungskomponenten	202
10.3.1	Temperaturmessung	202
10.3.2	Druckmessung.....	202
10.3.3	Druckregelung.....	202
10.3.4	Volumenstromregelung	202
10.4	Messunsicherheitsanalyse	204
10.4.1	GC-Messungen der Methanisierungs- und Pyrolyseproduktgase	204
10.4.2	Methanisierungsproduktgas	208
10.4.3	Prozesskenngößen	211
10.5	Zusammensetzung des Methanisierungsproduktgases.....	216
10.6	Experimentelles Vorgehen zur PAK-Desorption	217
10.7	Modellierung	219

Inhaltsverzeichnis

10.7.1	Konzentrationsverläufe C_2H_x	219
10.7.2	Gleichgewichtslage Nebenreaktionen	219
10.7.3	Reaktionsmechanismus und Mechanismusreduktion	220
10.7.4	Dichtekorrektur Cantera	221
10.7.5	Modellvalidierung - Experimentell bestimmte und berechnete Zusammensetzungen des Pyrolyseproduktgases.....	224
10.7.6	Modellbasierte Parameterstudien	229
10.8	Kohlenstoffschicht	232
10.9	Quenching	235
10.10	Kohlenstoffcharakterisierung	236
10.10.1	TEM- und REM-Analyse	236
10.10.2	XRD-Analyse	241
10.10.3	Raman-Analyse	241
10.10.4	CHNO-Elementaranalyse	242
10.10.5	XPS-Analysen	242
10.11	Einfluss der Synthesebedingungen	243
10.11.1	Umsätze, Ausbeuten, Selektivitäten	243
10.11.2	Elementarbilanzen	245
10.11.3	Berücksichtigung des Feedvolumenstroms und der Kohlenstoffschicht	247
10.11.4	Kohlenstoffmodifikationen	250
10.11.5	CO_2 und H_2 als Begleitkomponenten im Eduktgas	250
10.12	Zinn	252
10.12.1	Zinnaustrag	252
10.12.2	Zinnabscheidung	254
10.13	PAK-Kontamination des Kohlenstoffs	257
10.14	Gereinigte Kohlenstoffproben	259
10.14.1	REM-Analyse	259
10.14.2	XRD-Analyse	260
10.14.3	Raman-Analyse	261
10.14.4	XPS-Analyse	262

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A_{BET}	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
c_W	Widerstandskoeffizient der Strömung	-
d	Durchmesser	m
D	Unbenetzter Durchmesser	m
d_{SV}	Sauterdurchmesser	m
ds	Differentielles Element entlang der Reaktorhöhe	mm
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
f	Frequenz	s^{-1}
F	Kraft	N
g	Ortsfaktor der Fallbeschleunigung	m s^{-2}
G	Gibbs-Energie	J
H	(Gesamt)Höhe	m
h	Position entlang der (Reaktor)Höhe	m
ΔH_{R}^0	Standardreaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
I	Höhenintensität (Ramanspektrum)	-
K_p	Gleichgewichtskonstante	-
L_a	Kristallitgröße	nm
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg s^{-1}
\tilde{M}	Molare Masse	kg mol^{-1}
n	Anzahl	-
\dot{N}	Stoffstrom	mol s^{-1}
N_C	Kapazitätszahl	-
n_r	Reaktionsordnung	-
p	Druck	bar
p_V	Vordruck	bar
R_A	Atomare Abscheidungsrate	$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
R_K	Kühlrate	K s^{-1}
$S_{p,a}$	Selektivität einer Reaktion des Ausgangsstoffs a zum Produkt p	-
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ oder K
t	Zeit	s oder min
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}

Symbolverzeichnis

u_C	Kombinierte Unsicherheit eines Wertes	[Bezugswert]
u_{mf}	Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
v_m	Molares Gasvolumen	$\text{m}^3 \text{mol}$
WF	Wandfaktor	-
x	Massenanteil	-
X_a	Umsatz des Ausgangsstoffs a	-
y	Volumenanteil einer oder mehrerer Komponenten	-
\tilde{y}	Molarer Anteil einer oder mehrerer Komponenten	-
$Y_{p,a}$	Ausbeute des Produkts p aus einer Reaktion des Ausgangsstoffs a	-

Griechische Symbole

Δ	Differenz	-
ϵ	Volumenanteil einer Phase	-
η	Dynamische Viskosität	Pa s
θ	Kontaktwinkel	$^\circ$
λ	Verhältnis des Blasen- zum Reaktordurchmesser	-
λ_L	Wellenlänge des Raman-Lasers	nm
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
τ	Verweilzeit im Reaktormodell	s
Φ	Sphärizität	-

Indizes

a	außen
abs	absolut
B	Auf eine Blase bezogen, Blasen-
BR	Batchreaktor
C	<i>Carbon</i> , Kohlenstoff
Ch	Chamber, Vorkammer
D	D-Bande im Ramanspektrum
div	Diverse (alle nicht mittels IR detektierten Gaskomponenten)
eq	<i>Equivalent</i> , (volumen)äquivalent
exp	experimentell
G	Gas-, auf die Gasphase bezogen/ G-Bande im Ramanspektrum
GC	Gaschromatograph(ie)
GCKorr	Korrigierter GC-Messwert
ges	gesamt
GS(T)	Gasspeicher(tank)
hyd	hydrostatisch
i	innen
<i>i</i>	Laufvariable
int	integral
IR	Infrarot(analyse)
<i>j</i>	Laufvariable
<i>k</i>	Laufvariable
L	<i>Liquid</i> , Flüssigkeits-, auf die flüssige Phase bezogen
LM	<i>Liquid metal</i> , Flüssigmetall
LMO	Flüssigmetalloberfläche
m	modelliert
max	maximal
min	Mindest-, minimal
MPG	Methanisierungsproduktgas
N	Norm-, physikalischer Normzustand
O	Düsenöffnung
out	Reaktoraustritt
P	Partikel

Symbolverzeichnis

PFG	Pyrolysefeedgas
PFR	Rohrreaktor
PPG	Pyrolyseproduktgas
Prod	Produkt, Produktion
R	Reaktor
Re	Reinigung
Reak	Reaktion
ref	Referenz
rel	relativ
s	statisch
S	<i>Solid</i> , Feststoff
Sn	Zinn
StdA	Standardabweichung
T	Transport
W	Widerstand
zert	Zertifiziert, mit Bezug auf ein Kalibrierzertifikat
0	Anfänglicher Zustand, örtlicher Bezug auf den Reaktorboden
2D	2D-Bande im Ramanspektrum

Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett, Teller – Nachnamen der Entwickler des BET-Modells
BR	Batchreaktor
CCU	<i>Carbon Capture and Utilization</i> , Abscheidung und Nutzung von CO ₂
CFR	<i>Constant frequency regime</i> , Blasenbildungsregime mit volumenstromunabhängiger, konstanter Blasenbildungsfrequenz
CNO	<i>Carbon nano-onions</i> , Kohlenstoffnanozwiebeln
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> , Kohlenstoffnanoröhren
cps	<i>Counts per second</i> , Zählimpulse pro Sekunde bei einer Messung
CSTR	<i>Continuous stirred tank reactor</i> , (durchströmter) Rührkesselreaktor
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
CVR	<i>Constant volume regime</i> , Blasenbildungsregime mit volumenstromunabhängigem, konstantem Blasenvolumen
DAC	<i>Direct Air Capture</i> , Gewinnung von CO ₂ aus der Umgebungsluft
DRM	<i>Dry reforming of methane</i> , Trockene Reformierung von Methan
DL	<i>Dark laminar</i> , eine Strukturform von Pyrolysekohlenstoff
EPA	<i>Environmental protection agency</i> , Umweltschutzbehörde der USA
ESB	Eindeutige Synthesebedingungen
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> , volle Breite auf halber Höhe eines Peaks
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
GGW	Gleichgewicht
GS(T)	Gasspeicher(tank)
HACA	Hydrogen Activation/ Carbon Addition - Molekülwachstumsmechanismus
HOPG	hochorientierter pyrolytischer Graphit
HR(TEM)	High resolution, hochauflösend (in Bezug auf TEM)
ICP-OES	Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy, optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IFM	Intermediate frequency (phonon) modes, mittlerer Frequenzbereich von Ramanspektren
IPCC	International Panel on Climate Change, Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen
IR	Infrarot
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LM	Liquid metal, flüssiges Metall

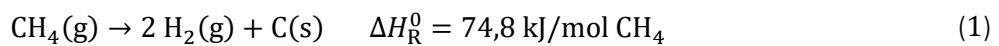
Symbolverzeichnis

LoD	Limit of detection, Nachweisgrenze
LS	Liquid salt, flüssiges Salz
MFC	Mass flow controller, Massendurchflussregler
MPG	Methanisierungsproduktgas
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PFG	Pyrolysefeedgas
PFR	Plug flow reactor, Rohrreaktor
PPG	Pyrolyseproduktgas
PSA	Pressure swing adsorption, Druckwechseladsorption
PSD	Particle size distribution, Partikelgrößenverteilung
ReL	Regenerative laminar, eine Strukturform von Pyrolysekohlenstoff
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RL	Rough laminar, eine Strukturform von Pyrolysekohlenstoff
rWGS	Reversed water-gas shift (reaction), umgekehrte Wassergas-Shift(-Reaktion)
SAED	Selected area electron diffraction, Elektronenbeugung an einem Probenausschnitt
SMR	Steam methane reforming, Dampfreformierung von Methan
TE	Thermoelement(e)
TE/ TEF	toxicity equivalent/ equivalence factor, Toxizitäts-Äquivalent/ Toxizitäts- Äquivalenzfaktor der PAK
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
VD	Verdünnung
VWZ	Verweilzeit
WGS	Wassergas-Shift(-Reaktion)
WÜT	Wärmeübertrager
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung

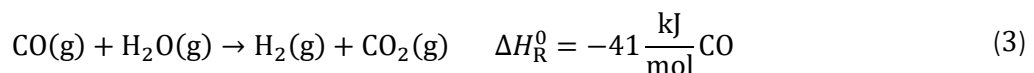
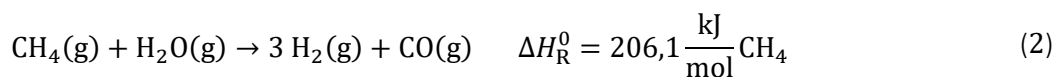
1 Einleitung und Motivation

Zur Begrenzung der Erderwärmung auf höchstens 1,5 °C gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter müssen die globalen Emissionen in den nächsten Jahren rapide reduziert werden. Der jüngste Bericht des International Panel on Climate Change (IPCC) sieht außerdem in allen Szenarien, die dieses Ziel noch erreichen könnten, den Einsatz von Technologien zur Erzeugung negativer Emissionen vor, also die aktive Entfernung von Treibhausgasen aus der Erdatmosphäre [1].

Die Pyrolyse von Methan bietet die Möglichkeit den fossilen Energieträger Erdgas übergangsweise zu dekarbonisieren und so, wie vereinfacht in Gleichung (1) dargestellt, ohne die direkte Produktion von CO₂ sogenannten „türkisen“ Wasserstoff herzustellen. Stattdessen wird der im Methan enthaltene Kohlenstoff als Feststoff gebunden.



Durch die Vermeidung direkter CO₂-Emissionen unterscheidet sich die Methanpyrolyse von der heute weit verbreiteten Synthese von „grauem“ Wasserstoff mittels Dampfreformierung und Wassergas-Shift-Reaktion (WGS), bei der nach Gleichung (2) und Gleichung (3) sowohl CO₂ als auch Wasserstoff als Reaktionsprodukte entstehen.



Bei der Produktion von türkischem Wasserstoff zielt die Bindung des im Gas enthaltenen Kohlenstoffs als Feststoff (z.B. Carbon Black, Graphit) darauf ab, fossile Emissionen zu vermeiden. Dies ist jedoch nur bei der permanenten Einlagerung des Kohlenstoffs oder seiner Verwendung in sehr langlebigen Anwendungen gegeben. Laut einer 2024 veröffentlichten Studie von Brunner et al. [2] zur CO₂-Entfernung aus der Atmosphäre ist für einen klimawirksamen Effekt eine Speicherdauer von 1000 Jahren erforderlich. Wenn statt Erdgas hingegen Methan aus Biogas als Ausgangsstoff verwendet wird, können mittels Methanpyrolyse negative Emissionen erzeugt werden. Diab et al. [3] kamen bei einer Analyse zur plasmabasierten Methanpyrolyse der amerikanischen Firma Monolith zu dem Schluss, dass die Emissionen der Methanpyrolyse bereits ab einem Biomethananteil von etwa 15 % neutral und für höhere Anteile negativ wären.

Außer zur Erzeugung negativer Emissionen könnten Methanpyrolysetechnologien auch eingesetzt werden, um aus synthetischem Methan oder Biomethan nachhaltige Kohlenstoffmaterialien zu produzieren und so zum Aufbau einer Kreislaufwirtschaft beizutragen. Forschungsaktivitäten zur Etablierung einer Kreislaufwirtschaft konzentrieren sich bislang v.a. auf die Herstellung (kurzlebiger) synthetischer Kraftstoffe und Chemikalien [4], [5], [6]. Ansätze zur Herstellung (potenziell langlebiger) fester Kohlenstoffmaterialien aus CO₂ und erneuerbarer Energie werden hingegen kaum verfolgt. Diesbezüglich erfährt die Elektrolyse von Carbonatsalzschnmelzen die meiste Aufmerksamkeit [7], [8], [9], [10], [11], [12]. Die Carbonatelektrolyse lässt sich allerdings bislang aufgrund der gebildeten Kohlenstoffablagerungen nicht kontinuierlich betreiben. Aktuell werden jedoch viele wichtige industrielle Kohlenstoffmaterialien wie Carbon Black [13], Graphit [14], aus dem u.a. Graphen produziert wird [15], Hard Carbon [16] und Kohlenstofffasern [17] aus fossilen Ausgangsstoffen hergestellt. Die Produktion dieser Materialien ist derzeit oft mit erheblichen CO₂-Emissionen verbunden [14], [16], [18]. Aktivitäten zum Aufbau einer Kreislaufwirtschaft sollten somit auch auf Kohlenstoffmaterialien ausgeweitet werden. Aus einer nachhaltigen (Methan)Quelle synthetisierter Kohlenstoff müsste nicht über Jahrhunderte eingelagert werden, sondern könnte auch für kurzlebige Anwendungen genutzt werden. So würden zwar ggf. keine negativen Emissionen erzeugt, fossile Emissionen könnten in einer Kreislaufwirtschaft mit regenerativen Stromquellen jedoch vermieden werden. Vor diesem Hintergrund wurde die Methanpyrolyse in der vorliegenden Arbeit mit einer Direct Air Capture (DAC) Anlage und einer anschließenden Methanisierung zu einem CCU-Prozess (*carbon capture and utilization*) gekoppelt. Das nach Gleichung (4) aus atmosphärischem CO₂ und Wasserstoff synthetisierte Methan wurde im nachfolgenden Schritt als Ausgangsstoff für die Methanpyrolyse zur Herstellung fester Kohlenstoffmaterialien verwendet.



Der für die Methanisierung benötigte Wasserstoff lässt sich im Idealfall zur Hälfte aus der nachfolgenden Methanpyrolyse gewinnen und zurückführen. Außerdem muss das als Nebenprodukt der Methanisierung anfallende Wasser mittels Elektrolyse aufgespalten werden, um den Wasserstoffkreislauf, wie in Abbildung 1 dargestellt, zu schließen und letztlich CO₂ in seine elementaren Bestandteile Kohlenstoff und Sauerstoff aufzuspalten. Eine detaillierte Beschreibung des gekoppelten Prozesses ist in Kapitel 4.1 gegeben.

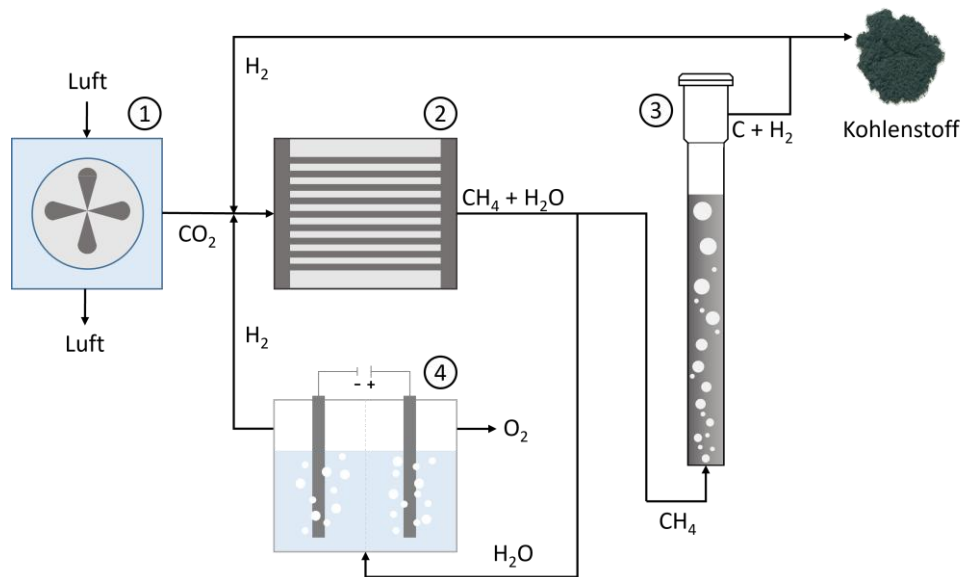


Abbildung 1. Vereinfachte Darstellung des gekoppelten CCU-Prozesses zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien aus atmosphärischem CO₂. 1 – Direct Air Capture (DAC), 2- Methanisierung, 3 – Methanpyrolyse, 4 – Wasserelektrolyse.

Die Bildung festen Kohlenstoffs stellt eine Herausforderung für die kontinuierliche Pyrolyse von Methan dar. Bei der Verwendung von Rohrreaktoren oder katalytischen Festbettreaktoren setzt der Kohlenstoff sich auf den Reaktor- und Katalysatoroberflächen ab. Die Kohlenstoffbildung kann so nicht nur zur Deaktivierung von Katalysatorpartikeln führen [19], sondern auch nach kurzer Zeit den ganzen Pyrolysereaktor verstopfen [20]. Am Karlsruher Flüssigmetalllabor wurde daher ein mit flüssigem Zinn gefüllter Blasensäulenreaktor entwickelt, in den Methan von unten über eine Einzellochblende zugeführt wird [21], [22], [23]. Beim Aufstieg der Blasen im heißen Flüssigmetall (*liquid metal*, LM) laufen die Pyrolysereaktionen ab, die schließlich zur Kohlenstoffbildung im Blaseninneren führen. Der Kohlenstoff wird mit den Blasen an die Metalloberfläche transportiert und schwimmt dort aufgrund seiner geringeren Dichte als feines Pulver auf. Auf diese Weise lässt sich das Verblocken des Reaktors verhindern [21]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methanpyrolyseversuchsanlage wird in Kapitel 4.2 detailliert beschrieben.

Unabhängig davon, ob die Methanpyrolyse für die Herstellung von türkischem Wasserstoff aus Erdgas oder für die nachhaltige Produktion von Kohlenstoffmaterialien genutzt werden soll, spielt die Qualität des Kohlenstoffprodukts eine wichtige Rolle. In letzterem Fall stellt der Kohlenstoff das Zielprodukt dar und sollte Eigenschaften aufweisen, durch die er zum Ersatz für derzeit verwendete, fossilbasierte Kohlenstoffmaterialien werden könnte. Mehrere techno-ökonomische Analysen [24], [25], [26] zur Produktion von türkischem Wasserstoff zeigten, dass auch die Wirtschaftlichkeit dieser Prozesse maßgeblich vom Wert des Kohlenstoffprodukts und der CO₂-Bepreisung beeinflusst wird. Somit muss der Kohlenstoff, auch wenn er als Nebenprodukt bei der Herstellung von türkischem Wasserstoff entsteht, Eigenschaften aufweisen, die einen positiven Effekt auf Anwendungen mit

langem Speicherpotenzial hätten. Für die permanente Deponierung müsste hingegen sichergestellt sein, dass die Einlagerung mit keinen negativen Auswirkungen auf die Umwelt einherginge.

In Kapitel 2.3 wird der Stand der Technik für Methanpyrolysekonzepte in Blasensäulenreaktoren mit geschmolzenen Medien ausführlich dargelegt. Hieraus geht hervor, dass die Kohlenstoffbildung und die Einflüsse der Syntheseparameter auf die Kohlenstoffeigenschaften bislang nur unzureichend untersucht und verstanden wurden. Die meisten der verwendeten Reaktorsysteme erfüllen nicht einmal die Voraussetzung für gezielte Parameterstudien hinsichtlich der Kohlenstoffqualität, da der Kohlenstoff seinen Synthesebedingungen nur selten eindeutig zugeordnet werden kann. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Fokus der meisten Studien auf der Wasserstoffproduktion lag. Die vorliegende Arbeit hat daher zum Ziel, ein besseres Verständnis hinsichtlich der Kohlenstoffbildung während der Methanpyrolyse in einem mit Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor zu schaffen. Konkret geht es um die Beantwortung der folgenden Fragen:

- Welche Kohlenstoffsorten lassen sich in einem mit Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor mittels Methanpyrolyse herstellen?
- Wie wird das Kohlenstoffprodukt durch die Pyrolysetemperatur und die anfängliche Methankonzentration in den Gasblasen beeinflusst?
- Lassen sich einzelne Kohlenstoffsorten selektiv durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter herstellen?
- Welche Mechanismen führen zur Kohlenstoffbildung im Pyrolysereaktor?
- Wie lassen sich unerwünschte Komponenten (Zinnpartikel, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) im Kohlenstoffprodukt der Pyrolyse reduzieren oder aus dem Kohlenstoff entfernen?

Dafür wurde zunächst der Pyrolysereaktor so weiterentwickelt, dass definierte Pyrolysebedingungen vorliegen und die produzierten Kohlenstoffproben diesen auch zugeordnet werden können (s. Kapitel 6). Der Erfolg dieser Anpassungsmaßnahmen, der sowohl experimentell als auch modellbasiert überprüft wurde, wird in Kapitel 7.1 dargelegt. Das hierfür verwendete numerische Reaktormodell wird in Kapitel 5 ausführlich beschrieben und mit Hilfe von Messdaten einer vorherigen Arbeit [21] validiert. Die erfolgreiche Zuordnung einzelner Kohlenstoffproben zu ihren jeweiligen Synthesebedingungen bildet die Grundlage für gezielte Parameterstudien. Für diese wurde die Pyrolysetemperatur zwischen 1000 °C und 1100 °C und die Methankonzentration im Feedgas zwischen 25 vol. % und 87 vol. % variiert. Die Auswahl der Parameterbereiche erfolgte basierend auf Modellberechnungen unter Berücksichtigung der vermuteten Kohlenstoffbildungsmechanismen, wie in Kapitel 7.5.2 näher erläutert wird. Im Rahmen dieser Parametervariationen

wurden Kohlenstoffproben sowohl mit Flaschengasen ($\text{CH}_4\text{-N}_2$ -Mischungen) als auch mit synthetischem Methan aus dem zuvor beschriebenen mehrstufigen, gekoppelten Prozess hergestellt. Im letzteren Fall wurden Gasmischungen pyrolysiert, die neben Methan auch geringe Anteile H_2 und/oder CO_2 enthielten, da bei der Methanisierung kein Vollumsatz erreicht wurde. Außerdem enthielt das CO_2 aus der DAC-Anlage geringe Mengen Stickstoff und Argon, die sich ebenfalls als Verunreinigungen im Produktgas der Methanisierung wiederfanden [27]. In Kapitel 7.2 wird analysiert ob, und ggf. wie, sich diese Verunreinigungen auf die Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der Methanpyrolyse auswirken. Auch der Einfluss der Temperatur und der Methankonzentration auf die Prozesskenngrößen wird in diesem Kapitel beschrieben und mit Ergebnissen einer anderen Arbeit verglichen.

Die Parametervariationen lassen in Kombination mit umfangreichen Analysen der Kohlenstoffproben Rückschlüsse auf verschiedene Kohlenstoffbildungsmechanismen zu, die in den aufsteigenden Gasblasen ablaufen. Diese Mechanismen werden in Kapitel 7.4 für die drei Kohlenstoffmodifikationen dargelegt, die sich im Rahmen der Probencharakterisierung in Kapitel 7.3 als am wichtigsten herausstellten. Des Weiteren lassen sich aus den Parameterstudien die Einflüsse der Pyrolysetemperatur und der Methankonzentration auf die Eigenschaften des Kohlenstoffs ableiten, welche in Kapitel 7.5 erläutert und mit Modellberechnungen verglichen werden. Als unbeabsichtigte Nebenprodukte wurden bei der Probencharakterisierung Mikro- und Nanopartikel aus Zinn sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) identifiziert. Kapitel 7.6 geht auf die Eigenschaften der Zinnpartikel ein und zeigt auf, wie der Zinnanteil durch eine Anpassung von Prozessparametern reduziert werden kann. Der Einfluss von Temperatur und Methankonzentration auf die PAK-Kontamination der Proben wird in Kapitel 7.7.1 beschrieben. Die Ergebnisse einer Reinigungsprozedur, die in Kapitel 4.4.2 erläutert wird, und ihre Auswirkungen auf den Kohlenstoff werden in Kapitel 7.7.2 und Kapitel 7.7.3 dargestellt. Abschließend werden in Kapitel 7.8 Vorschläge für die Anpassung des in Abbildung 1 dargestellten Prozesses präsentiert, um den Prozess basierend auf den Erkenntnissen aus der vorliegenden Arbeit zu verbessern. In Kapitel 8 wird ein Ausblick auf vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für den Kohlenstoff gegeben.

2 Methanpyrolyse - Stand der Technik

Die Methanpyrolyse als Alternative zur Dampfreformierung (SMR, *steam methane reforming*) zur Herstellung von Wasserstoff aus Erdgas ist in den vergangenen Jahren auf zunehmendes Interesse gestoßen. Nicht nur die Anzahl an wissenschaftlichen Studien hat deutlich zugenommen (Vgl. Abbildung 38 im Anhang). Weltweit wurden in den vergangenen Jahren auch zahlreiche neue Unternehmen gegründet, die türkisen Wasserstoff vermarkten wollen (z.B. Hazer [28], Graforce [29], C-Zero [30], Monolith [31]). Der bei der Pyrolyse ebenfalls entstehende Kohlenstoff soll, je nach Unternehmensphilosophie, entweder permanent eingelagert [32] oder als Produkt verkauft werden [28], [29], [31]. Der weit verbreitete SMR-Prozess ist mit hohen CO₂-Emissionen verbunden [33] und der synthetisierte Wasserstoff wird als „grauer Wasserstoff“ bezeichnet. Eine Analyse von Diab et al. [3] ergab, dass die Emissionen der Wasserstoffproduktion durch einen plasmabasierten Pyrolyseprozess zur Herstellung von türkisem Wasserstoff um etwa 90 % reduziert werden könnten. Ab einem Anteil von etwa 15 % Methan aus Biogas wäre dieser Prozess sogar CO₂-neutral. Höhere Biogasanteile würden somit negative Emissionen erzeugen [3]. Zusätzlich zum Potential der Emissionsreduktion wurde das Interesse an der Methanpyrolyse durch mehrere techno-ökonomische Analysen befeuert, die verschiedene Szenarien aufzeigten, in denen wettbewerbsfähige Preise für türkisen Wasserstoff erzielt werden könnten. Entscheidende Einflussfaktoren in diesen Szenarien sind sowohl der CO₂-Preis als auch der Marktwert des festen Kohlenstoffs, der bei der Methanpyrolyse entsteht [24], [25], [26].

Bei der technischen Durchführung der Methanpyrolyse bestehen die größten Herausforderungen in dem Management der hohen Temperaturen, die für den Prozess erforderlich sind, und der Entstehung festen Kohlenstoffs. Ohne ein gutes Konzept zur Kontrolle des Kohlenstoffwachstums kommt es innerhalb kürzester Zeit zum Verblocken des Pyrolysereaktors [20]. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, haben sich sehr unterschiedliche Ansätze herauskristallisiert, die überwiegend auf festen Katalysatoren, Plasmatechnologie und geschmolzenen Medien basieren. Diese werden im Folgenden näher beleuchtet. Der Fokus liegt dabei auf den Ansätzen, die geschmolzene Medien verwenden, da das Reaktorkonzept der vorliegenden Arbeit ebenfalls in diese Kategorie fällt.

2.1 Methanpyrolyse mit festen Katalysatoren

Als Katalysatoren für die Methanpyrolyse werden sowohl Metalle [34], [35], [36] (z.B. Fe, Ni, Co) als auch verschiedene Kohlenstoffsorten [35], [36], [37] (z.B. Carbon Black, Aktivkohle) untersucht. Durch den Einsatz von Katalysatoren können auch bei Pyrolysetemperaturen unter 1000 °C signifikante Methanumsätze erzielt werden. Wenn die Reaktorwände selbst nicht katalytisch aktiv

sind, wächst Kohlenstoff bei diesen Temperaturen nur sehr langsam auf den Wänden auf. Die Pyrolyseprozesse und die Kohlenstoffbildung laufen somit überwiegend an den Katalysatorpartikeln ab. Abhängig vom verwendeten Katalysator und den Synthesebedingungen können dabei sehr unterschiedliche Kohlenstoffformen entstehen [36], [38]. Den Prozessen mit festen Katalysatoren gemeinsam ist die Problematik, dass die katalytische Aktivität mit der Zeit durch die Ablagerung von Kohlenstoff in Poren und auf der Katalysatoroberfläche nachlässt. Die Katalysatoren müssen somit regelmäßig mit Luft, Wasserdampf oder CO_2 regeneriert werden. Durch die Reaktion der Kohlenstoffablagerungen mit dem Regenerationsmedium wird jedoch CO_2 freigesetzt [19], [35], [39]. Die zuvor genannten Vorteile der Methanpyrolyse, dass CO_2 -Emissionen vermieden werden und neben Wasserstoff auch fester Kohlenstoff entsteht und genutzt werden könnte, werden somit zunichte gemacht. Daher zielen einige Ansätze darauf ab, Katalysatoren zu verwenden, die nicht regeneriert werden. Hierfür müssen in großen Mengen vorhandene, kostengünstige Materialien genutzt werden. Die Hazer Group verwendet beispielsweise Eisenerzpartikel [28]. Diese kommen auch in einer Studie von Zhou et al. [40] zum Einsatz. Auch Sand wurde als günstiges und weit verfügbares Katalysatormaterial getestet, wobei auch hier die beobachtete Aktivität dem Eisenanteil zugeschrieben wurde [41]. Strategien für den Umgang mit abnehmenden Katalysatoraktivitäten bestehen darin, die Partikel aus dem Reaktor auszutragen, sobald die gewünschte Menge Kohlenstoff auf ihnen aufgewachsen ist. Dies kann beispielsweise über die Verweilzeit (VWZ) der Partikel in einem Wanderbettreaktor reguliert werden, wie er von der BASF für die Herstellung von türkischem Wasserstoff erforscht wird. Dabei werden für das Wanderbett Kohlenstoffpartikel verwendet. Hierbei stehen statt der katalytischen Eigenschaften der Kohlenstoffpartikel ein reines Kohlenstoffprodukt ohne Metallrückstände, die elektrische Beheizung des Wanderbetts und ein effizienter Wärmeübergang von den heißen Kohlenstoffpartikeln an das eintretende, kalte Feedgas im Gegenstrom im Vordergrund [42]. Obwohl die katalytische Aktivität der Kohlenstoffpartikel bei den hohen Reaktionstemperaturen, die von der BASF für den Pyrolyseprozess angestrebt werden, eine eher untergeordnete Rolle spielt, stellten Lott et al. [43] im Rahmen eines Verbundprojekts mit der BASF selbst bei 1400 °C noch einen positiven Effekt von Kohlenstoff auf den Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute bei der Methanpyrolyse fest. Die Hazer Group verfolgt hingegen den Ansatz, dass metallische Katalysatorpartikel aus einem Wirbelbettreaktor entfernt werden, sobald die mittlere Partikeldichte durch das Aufwachsen einer ausreichend dicken Kohlenstoffschicht so weit reduziert wurde, dass die Partikel mit dem Gasstrom ausgetragen werden [28]. Sofern ein metallischer Katalysator für die Pyrolyse verwendet wurde, finden sich oft Katalysatorrückstände als Verunreinigung im Kohlenstoffprodukt. Aus diesem Grund besteht Interesse am Einsatz von

Kohlenstoffkatalysatoren, obwohl deren Aktivität niedriger ist als die von metallischen Katalysatoren.

2.2 Plasmabasierte Methanpyrolyseprozesse

Für die Methanpyrolyse kommen verschiedene Arten der Plasmaerzeugung zum Einsatz, wie beispielsweise elektrische Lichtbögen und Mikrowellen-Plasmaprozesse. Die Temperaturen in Lichtbögen betragen mehrere Tausend Grad, sodass diese Prozesse ohne die Verwendung von Katalysatoren sehr hohe Methanumsätze erzielen können [44]. Mehrere Firmen, die angeben neben türkischem Wasserstoff auch Carbon Black herzustellen, nutzen diese Technologie (z.B. Graforce [29], Monolith [31]). Neben Carbon Black lassen sich mit plasmabasierten Methanpyrolyseprozessen auch andere Kohlenstoffmaterialien, z.B. Graphen [44], [45] oder, in Kombination mit Katalysatoren, auch Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes*, CNT) [46], [47], synthetisieren. Die Graphensynthese mittels Mikrowellenplasma wird beispielsweise von dem britischen Unternehmen Levidian [48] betrieben. Der Vorteil der Plasmaprozesse ist, dass die Energie durch die Mikrowellen oder den Lichtbogen direkt in das Gas eingetragen wird und nicht über heiße Reaktorwände übertragen werden muss. Z.T. werden sogar aktiv gekühlte Reaktorwände eingesetzt [45]. Die Pyrolysereaktionen, die zur Bildung von Wasserstoff und festem Kohlenstoff führen, laufen somit bevorzugt im Plasma-/Gasvolumen ab. Das Aufwachsen einer festen Kohlenstoffschicht auf den Reaktorwänden, wofür eine hohe Wandtemperatur erforderlich ist, soll so vermieden werden. Wnukowski [49] fasst die Entwicklung plasmabasierter Methanpyrolyseprozesse in den letzten zwei Jahrzehnten in einem aktuellen Review zusammen. Dabei stellt er neben einer Zunahme der Forschungsaktivitäten in den letzten fünf bis sieben Jahren auch eine Verschiebung der Zielsetzung fest. Während der Fokus bei der Entwicklung neuer, plasmabasierter Pyrolyseprozesse in den 1990ern auf der Produktion von Acetylen lag, spielte zuletzt die Wasserstofferzeugung eine erhebliche Rolle. Diesbezüglich zeigen Lichtbogenprozesse die höchste technologische Reife und können relativ energieeffizient betrieben werden. Wegen des begrenzten Kohlenstoffmarkts sieht Wnukowski [49] jedoch auch großes Potential für die Weiterentwicklung von Prozessen, die sich anderer Plasmaformen bedienen, um mittels nicht-oxidativer Methankopplung Olefine (v.a. Ethen) herzustellen. Hierbei läuft die Reaktionskette der Methanpyrolyse nicht bis zu ihren Endprodukten Wasserstoff und Kohlenstoff ab, sodass neben C₂-Molekülen nur geringe Mengen Wasserstoff produziert werden und die Kohlenstoffbildung vermieden werden soll, um ein Verblocken des Reaktors zu vermeiden. Auf diese Weise könnte die derzeit rohölbasierte Olefinproduktion ersetzt und ein im Vergleich zum Kohlenstoffmarkt deutlich größerer Markt bedient werden.

2.3 Prozesse mit geschmolzenen Medien

2.3.1 Reaktorkonzepte

Weitere Ansätze und Reaktorkonzepte umfassen den Einsatz heißer, geschmolzener Medien. Zur Durchführung der Pyrolyse wurden Kapillarreaktoren [50], [51], Sprühnebelreaktoren [52], [53], [54] und Blasensäulenreaktoren (s.u.) vorgeschlagen. Den Ansätzen gemeinsam ist die Idee, dass die Kohlenstoffbildung statt auf den Reaktorwänden an den Gas-Flüssig-Grenzflächen stattfindet, die sich in diesen Reaktoren ständig erneuern. Das geschmolzene Medium soll in Blasensäulenreaktoren und Kapillarreaktoren eine Barriere zwischen der reaktiven Gasphase und den Reaktorwänden bilden. Von den genannten Reaktorausführungen ist die Verwendung eines Blasensäulenreaktors das mit Abstand am häufigsten vorgeschlagene und untersuchte Reaktorkonzept, welches im Folgenden näher erläutert wird. Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchsanlagen handelt es sich um Laboranlagen im kleinen Maßstab, in denen meist weniger als 500 ml_N/min Methan pyrolysiert werden. Zuletzt wurden Scale-Up Studien durchgeführt [55], [56] und der Feedgasvolumenstrom liegt in einigen Arbeiten im Bereich von wenigen l_N/min [56], [57], [58], [59]. Ein Industrieunternehmen, das derzeit aktiv an der Kommerzialisierung der Methanpyrolyse in einem Blasensäulenreaktor im großen Maßstab arbeitet, ist der Autorin der vorliegenden Arbeit nicht bekannt.

Bei den in Blasensäulenreaktoren eingesetzten geschmolzenen Medien handelt es sich um Metalle oder Metalllegierungen (*liquid metal*, LM; s. Tabelle 8 im Anhang), Salze oder Salzmischungen (*liquid salt*, LS; s. Tabelle 9 im Anhang) sowie Mischformen, bei denen sowohl Salze und Metalle oder Salze und feste Katalysatorpartikel verwendet werden (s. Tabelle 10 im Anhang). Das Feedgas wird am unteren Ende der Blasensäulenreaktoren aufgegeben. Die Gaszufuhr in den im Anhang aufgeführten Studien erfolgt hierbei durch eine [22], [23] oder mehrere [56], [60] Lochblenden am Reaktorboden, eine poröse Bodenplatte [25] oder ein Tauchrohr. Bei letzterer Variante wird z.T. ein poröser Dispergieraufsatz verwendet [61], [62], überwiegend kommen jedoch Tauchrohre ohne Aufsatz zum Einsatz (z.B. [57], [58], [63], [64]). Während die Methanblasen im geschmolzenen, heißen Medium aufsteigen, laufen die Pyrolysereaktionen, die zur Bildung von Wasserstoff und Kohlenstoff führen, im Reaktor ab. Da die verwendeten LM eine höhere Dichte haben als fester Kohlenstoff, schwimmt dieser auf der Metalloberfläche auf, was seine Abtrennung erleichtert. Im Gegensatz dazu kann es bei der Verwendung von LS, die im Vergleich zu LM eine geringere Dichte haben, abhängig von der LS-Zusammensetzung zu den drei Szenarien kommen, dass der Kohlenstoff aufschwimmt, im Salz dispergiert wird oder aber zum Reaktorboden absinkt [65]. Neben der Dichte beeinflusst auch die Benetzbarkeit des Kohlenstoffs mit dem jeweiligen Salz, welches der drei Szenarien eintritt [66], [67].

2.3.2 Blasensäulenreaktoren mit Metallschmelzen

Die Idee, Methanblasen in geschmolzenem Metall (in diesem Fall Eisen) zu pyrolysieren, geht auf ein Patent von Tyrer [68] aus dem Jahr 1929 zurück. 1996 griff Steinberg [69] die Idee wieder auf, wobei er statt Eisen jedoch den Einsatz von Zinn als Wärmeübertragungsmedium vorsah. Eine erste experimentelle Studie folgte jedoch erst in den frühen 2000er Jahren, als Serban et al. [62] Zinn und Blei in einem Blasensäulenreaktor einsetzten und verschiedene Optionen für die Gasdispersion im LM testeten. Hierbei konnten sie einen inversen Zusammenhang zwischen dem Methanumsatz und der Blasengröße feststellen. Andere Autoren [25], [70] schreiben die erstaunlich hohen Methanumsätze von Serban et al. [62] (bis zu 70 % bei 800 °C) den kleinen Gasblasen zu. Spätere Versuche mit Zinn als Wärmeübertragungsmedium erzielten selbst bei erheblich höheren Temperaturen deutlich niedrigere Umsätze [22], [23], wobei die gebildeten Gasblasen in diesen Versuchen vermutlich größer waren als in einigen Versuchen von Serban et al. [62]. Bei diesen werden jedoch gleich mehrere Aspekte außer Acht gelassen, die sich neben einer effektiveren Wärmeübertragung und möglicherweise längeren VWZ kleiner Blasen im LM vermutlich ebenfalls positiv auf die von Serban et al. [62] gemessenen Methanumsätze auswirkten. Zum einen bestand das verwendete Feedgas nur zu 95 vol. % aus Methan und enthielt zudem auch 5 vol. % C_2H_6 [62]. Hofberger et al. [71] zeigten in einer aktuellen Studie, dass 5 vol.% C_2H_6 , insbesondere bei eher tiefen Pyrolysetemperaturen, den Methanumsatz in flüssigem Zinn deutlich erhöhen können. Sie begründen dies damit, dass die Aktivierungsenergie für den ersten radikalbildenden Reaktionsschritt bei der Pyrolyse höherer Kohlenwasserstoffe deutlich unterhalb der Aktivierungsenergie bei der Methanpyrolyse liegt. Radikale, die durch die schneller einsetzende Pyrolyse höherer Kohlenwasserstoffe entstehen, könnten dann auch Methanmoleküle angreifen und die Methanpyrolyse auf diese Weise beschleunigen. Der zweite Aspekt, der bei einem Vergleich jüngerer Arbeiten mit der Studie von Serban et al. [62] oft nicht berücksichtigt wird, ist das Reaktormaterial. Serban et al. [62] führten ihre Versuche in einem Edelstahlreaktor durch und fanden später bei der Analyse des gebildeten Kohlenstoffs sowohl Rückstände von Zinn als auch von Edelstahlelementen (Fe, Cr, Ni). Fe und Ni sind bekannte Katalysatoren für die Methanpyrolyse [35], [36], sodass diese Edelstahlelemente vermutlich zu erhöhten Methanumsätzen beitrugen. Ihr Vorliegen im Kohlenstoffprodukt deutet auf Korrosion des Reaktors hin, wodurch katalytische Elemente im Zinn gelöst wurden. Die korrosive Wirkung von Zinn auf eisen- und nickelhaltige Materialien ist bekannt [56], weshalb in späteren Studien (Vgl. Tabelle 8 im Anhang) Quarzglas- oder Keramikreaktoren verwendet wurden. Wie aus Tabelle 8 im Anhang hervorgeht, ist Zinn dennoch das Metall, das bislang mit Abstand am häufigsten für Methanpyrolysestudien in Blasensäulenreaktoren verwendet wurde. Hofberger et al. [56] fassen die Vorteile von Zinn gegenüber anderen (nicht-radioaktiven) Metallen darin zusammen, dass Zinn weder brennbar noch

toxisch und auch nicht als Gefahrstoff eingestuft ist. Als weiteren vorteilhaften Aspekt führen sie auf, dass Zinn durch seinen niedrigen Schmelzpunkt von 232 °C und hohen Siedepunkt von 2620 °C im Vergleich zu anderen Metallen und auch Salzen in einem äußerst großen Temperaturbereich flüssig vorliegt. Da die katalytische Aktivität von Zinn sehr gering ist [72], sind für die Methanpyrolyse in Zinn (und anderen nicht- oder nur schwach katalytischen Medien) Temperaturen von über 1000 °C erforderlich, um nennenswerte Umsätze zu erzielen. Im Vergleich zu vielen anderen LM und LS mit niedrigeren Siedepunkten ist der Dampfdruck von Zinn im Temperaturbereich, der für die Pyrolyse relevant ist, niedrig, sodass nur geringe Metallmengen verdampfen. Tellur wurde beispielsweise trotz seiner guten katalytischen Eigenschaften aufgrund der geringen Siedetemperatur von 980 °C und entsprechend hoher Dampfdrücke im relevanten Temperaturbereich von $T \geq 900$ °C als ungeeignet eingestuft [73]. Neben Tellur wurden in einzelnen Studien auch Aluminium [64], Kupfer [59], Gallium [25] und Magnesium [74] als LM in Blasensäulenreaktoren untersucht.

2.3.3 Blasensäulenreaktoren mit geschmolzenen Metalllegierungen

Zur Absenkung der Reaktionstemperatur und zur Erhöhung des Methanumsatzes, der Wasserstoffausbeute und der Wasserstoffselektivität wurden in den vergangenen Jahren außerdem zunehmend Metalllegierungen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität getestet. Der Einsatz katalytisch aktiver Metalllegierungen für die Methanpyrolyse in LM wurde bereits 1929 von Tyrer [68] patentiert. Er nannte beispielsweise das Lösen von Mangan oder Nickel in Eisen als Möglichkeit zur Prozessverbesserung. Ein systematischer Test verschiedener Legierungen hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften wurde jedoch erst 2017 von Upham et al. [72] durchgeführt. Hierzu teilten sie Metalle in zwei Kategorien ein, die sie miteinander kombinierten. Der einen Kategorie wurden niedrigschmelzende, jedoch nicht- oder nur gering katalytische Metalle (Sn, Pb, Ga, In, Bi) zugeteilt. Die andere Kategorie stellten Metalle mit hohen Schmelzpunkten dar, die jedoch als Feststoffe für ihre katalytischen Eigenschaften bekannt sind (Ni, Pt, Pd). Von den getesteten binären Legierungen stellte sich eine NiBi-Mischung im molaren Verhältnis von 27:73 als am katalytisch aktivsten heraus. Upham et al. [72] zeigten mit Simulationen, dass die katalytisch aktiven Elemente in den binären Schmelzen negativ geladen und atomar dispergiert waren. In zahlreichen nachfolgenden Studien wurden verschiedene Legierungen als Metallschmelzen getestet (Vgl. Tabelle 8 im Anhang). Hervorzuheben ist die Erkenntnis von Palmer et al. [75], dass die Kombination zweier jeweils für sich genommen kaum katalytisch aktiver Metalle (Cu, Bi) eine Legierung ergeben kann, die katalytisch äußerst aktiv ist. Gemessen an der von Palmer et al. [75] ermittelten Aktivierungsenergie E_A der katalysierten Methanpyrolysereaktion übertraf die katalytische Aktivität der CuBi-Mischung im molaren Verhältnis von 45:55 sogar die Aktivität der

NiBi-Mischung aus der Studie von Upham et al. [72], die bis dahin als bester LM-Katalysator für die Methanpyrolyse galt. Palmer et al. [75] erklärten dieses Ergebnis mit einer Ladungsübertragung von Bi- auf Cu-Atome (bzw. auf Ni-Atome in NiBi-Schmelzen), wodurch die chemischen Eigenschaften der Bi-Atome grundlegend verändert würden. Sie halten es daher für wahrscheinlich, dass es sich bei Bi-Atomen mit Elektronendefizit um die katalytisch aktive Spezies handelt. Durch eine gezielte Manipulation der Metallatominteraktionen fanden Chen et al. [76] 2023 mit NiMoBi eine ternäre LM-Mischung, deren Aktivierungsenergie mit lediglich $E_A \approx 81,2$ kJ/mol so niedrig wie typische Aktivierungsenergien von metallischen Feststoffkatalysatoren ist. Sie postulierten, dass die von Upham et al. [72] gemessene Aktivierungsenergie der Pyrolyse in einer NiBi-Schmelze mit $E_A \approx 208$ kJ/mol deutlich über der typischen Aktivierungsenergie von Ni-Katalysatoren liege, da die Ni-Atome in der LM-Mischung durch Bi-Atome teilweise abgeschirmt würden. Durch die zusätzliche Beimischung von Mo und die Interaktion von Mo und Ni konnten Chen et al. [76] den „Käfigeffekt“ der Bi-Atome reduzieren und so die Ni-Atome für reaktive Gasspezies besser zugänglich machen. Der Erfolg dieses Ansatzes zeigte sich nicht nur in der geringen Aktivierungsenergie, sondern auch in einer etwa 37-fach höheren Wasserstofferzeugungsrate bei 800 °C, verglichen mit dem binären NiBi-Katalysator aus der Studie von Upham et al. [72].

2.3.4 Blasensäulenreaktoren mit Salzschnmelzen

Obwohl die Kohlenstoffabtrennung wie zuvor in Abschnitt 2.3.1 beschrieben bei der Pyrolyse in LS durch die Dispersion des Kohlenstoffs im LS schwieriger sein kann als bei der Pyrolyse in LM, wird als Argument für den Einsatz von LS angeführt, dass sich Salzschnstände einfacher, z.B. durch das Lösen in Wasser oder durch das Verdampfen des Salzes, aus dem Kohlenstoffprodukt entfernen ließen als Metallschnstände [77]. Selbst mit verschiedenen Nachbehandlungsmethoden wurde jedoch in keiner der in Kapitel 10.1 im Anhang aufgeführten Studien ein Kohlenstoffprodukt erhalten, dass komplett frei von Salz- oder Metallschnständen war. Auch eine möglicherweise bessere Umweltverträglichkeit oder weniger negative Effekte von Salzschnständen in Kohlenstoffanwendungen [63] sowie geringere Kosten [66], [78] werden als Argumente für den Einsatz von LS angeführt. Dem halten Hofberger et al. [56] die im Vergleich zu LM niedrigere Wärmeleitfähigkeit, niedrigere katalytische Aktivität und die stark begrenzte Einsatztemperaturspanne entgegen. Pauschale Aussagen lassen sich hier jedoch nicht treffen. Wenn sich die verwendeten LS/LM auch zukünftig nicht rückschnstandslos entfernen lassen sollten, stellt sich abgesehen von den Kosten, die durch den Verlust von LM/LS entstehen, die Frage, welche Verunreinigungen bei der Kohlenstoffverwertung tolerierbar wären oder eventuell sogar positive Effekte zeigen könnten. Im Bereich der Batterieanwendungen wird beispielsweise aktiv an der Synthese von zinnhaltigen Kohlenstoffnanostrukturen geforscht, um die Batteriekapazität zu

erhöhen [79], während Salzurückstände sich negativ auf die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff als Leitadditiv auswirkten [80]. In anderen Anwendungen könnten sich hingegen auch Metallrückstände als nachteilig oder Salzreste als vorteilhaft erweisen.

Wie aus Tabelle 9 im Anhang hervorgeht, wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Studien zur Methanpyrolyse in Blasensäulenreaktoren mit LS durchgeführt, wofür sehr häufig Alkalihalogenide (KCl, KBr, NaCl, NaBr) verwendet wurden. Wie auch bei der Methanpyrolyse in LM, wurden auch bei der Pyrolyse in LS verschiedene Salzmischungen getestet, um die katalytische Aktivität des geschmolzenen Mediums zu erhöhen. In Analogie zu den Ergebnissen von Palmer et al. [75] mit CuBi als LM-Katalysator (s.o.), konnten Kang et al. [65] auch für zwei Salze, die für sich genommen keine guten LS-Katalysatoren sind, zeigen, dass durch die Kombination dieser Salze (KCl, MnCl_2) eine Salzschieme mit deutlich erhöhter katalytischer Aktivität entsteht. Da LS jedoch überwiegend nur geringfügig katalytisch wirken, wurden in mehreren Studien zusätzlich katalytisch aktive Feststoffpartikel mit dem LS gemischt, um einen dreiphasigen Slurry-Pyrolysereaktor zu erhalten (Vgl. Tabelle 10 im Anhang). Ein anderer Ansatz bestand darin, die Vorteile von LM und LS zu kombinieren. Hierfür untersuchten Rahimi et al. [67] einen zweischichtigen Blasensäulenreaktor, in dem Methan zunächst in einer NiBi-Schicht katalytisch zersetzt wird. Die Gasblasen treten anschließend aus dem LM aus und in eine zweite Flüssigkeitsschicht, bestehend aus LS, ein. Rahimi et al. [67] erklären, dass diese eine reinigende Funktion übernehme, da der dünne Metallfilm, der die Blase umgibt, im LS zerfällt und die dabei entstehenden LM-Tröpfchen zurück in die LM-Schicht absinken können. Das Kohlenstoffprodukt enthielt mit diesem Ansatz kaum noch Metallverunreinigungen. Abhängig davon, welches LS Rahimi et al. [67] für die obere Schicht verwendeten, konnten sie die Salzurückstände durch mehrfaches Waschen mit Wasser und einer Wärmebehandlung unter Vakuum auf < 2 wt. % reduzieren und der Anteil der Metallrückstände lag sogar unter 0,1 wt. %. Darauf aufbauend stellten Seo et al. [81] in einem ähnlichen zweischichtigen Blasensäulenreaktor fest, dass die aufsteigenden Blasen durch den Übergang von der LM- in die LS-Schicht verlangsamt wurden. Dieser Effekt war umso ausgeprägter, je höher die Oberflächenspannung des LS war. Dadurch erhöhte sich die VWZ der Blasen in der katalytischen LM-Schicht und der Methanumsatz stieg [81].

2.3.5 Rolle des Reaktorkopfes in Blasensäulenreaktoren

Der überwiegende Teil der Studien zur Methanpyrolyse in geschmolzenen Medien hat gemeinsam, dass der Fokus auf Wasserstoff als Produkt der Pyrolyse liegt. Methanumsätze, Wasserstoffausbeuten und Wasserstoffselektivitäten sind für die meisten LM- und LS-Pyrolysesysteme gut dokumentiert. Häufig wurde der Einfluss einer oder mehrerer Prozessgrößen (z.B. die Pyrolysetemperatur und/oder die Methankonzentration) auf die genannten Kenngrößen

untersucht. Letztere werden meist für den gesamten Pyrolysereaktor angegeben und bilden somit das kombinierte Reaktionsergebnis der Pyrolyse in der Schmelze und im darüberliegenden Reaktorkopf (ohne Schmelze) ab. In mehreren Studien wird explizit darauf hingewiesen, dass auch im Reaktorkopf noch Pyrolysereaktionen ablaufen (können) [82], [67] oder es wird sogar davon ausgegangen, dass der Methanumsatz überwiegend dort erfolgte [83]. Vielen weiteren Forschern ist dies ebenfalls bewusst, weshalb sie oberhalb der LM-/LS-Oberfläche einen zusätzlichen Inertgasstrom zugeben, um das Pyrolysegas abzukühlen und Pyrolysereaktionen im Reaktorkopf zu reduzieren. Hierfür wurde oft ein inerter Volumenstrom gewählt, der etwa doppelt so groß wie der Feedgasstrom war [78], [81], [84], [85], [86]. Inwieweit mit diesem Vorgehen Reaktionen im Reaktorkopf verhindert werden konnten, bleibt jedoch offen, da keine Temperaturprofile mit und ohne zusätzlichen Inertgasstrom veröffentlicht wurden. Auch eine vergleichende Analyse der Produktgaszusammensetzung fehlt in vielen Studien. Die Rolle des Reaktorkopfes in Blasensäulenreaktoren bleibt somit unklar und Pyrolysereaktionen außerhalb des LM/LS können nicht ausgeschlossen werden. Die Reaktionsbedingungen in diesem Reaktorabschnitt sind im Gegensatz zum mit LS oder LM gefüllten unteren Reaktorabschnitt i.d.R. gar nicht oder nur unzureichend definiert. Neben der unbekannten Temperaturverteilung bleibt außerdem die Frage nach einer möglichen Rückvermischung des Gases im Reaktorkopf. Im Gegensatz zu den in anderen Studien veröffentlichten Ergebnissen geben Hofberger et al. [55] und Geißler [21] zumindest axiale Temperaturprofile für den oberen Reaktorabschnitt an. Der radiale Temperaturverlauf wurde jedoch auch in diesen Studien nicht gemessen. Aufgrund der deutlich schlechteren Wärmeleitfähigkeit von Gasen im Vergleich zu LM ist jedoch sowohl von einem axialen als auch von einem radialen Temperaturverlauf im Reaktorkopf auszugehen. Die von Hofberger et al. [55] und Geißler [21] dokumentierten axialen Temperaturabnahmen sind auf Wärmeverluste an die Umgebung zurückzuführen. Daher ist zu erwarten, dass die Gastemperatur in radialer Richtung zu den Reaktorwänden hin ebenfalls abnimmt.

2.3.6 Kohlenstoffeigenschaften und Kohlenstoffbildung in Blasensäulenreaktoren

Der Kohlenstoff, der als „Nebenprodukt“ der Pyrolyse anfällt, wurde im Gegensatz zum Produktgas und den damit verbundenen Prozesskenngrößen meist nur sehr oberflächlich oder z.T. gar nicht analysiert. Aggregate aus sphärischen Partikeln und Kohlenstoffflocken werden am häufigsten als Kohlenstoffformen genannt (Vgl. Tabelle 8, Tabelle 9 und Tabelle 10 im Anhang). Die Studienautoren [59], [60], [63], [65], [86], [87], die Kohlenstoffbildungsmechanismen diskutieren, sind sich dabei einig, dass die Kohlenstoffflocken auf Gas-Flüssig-Grenzflächen entstehen und die eher sphärischen Partikel(aggregate) auf Reaktionen in der Gasphase zurückzuführen sind. Insbesondere bei der Flockenbildung können sich die vorgeschlagenen Kohlenstoffbildungs-

mechanismen abhängig vom verwendeten LS/LM jedoch erheblich voneinander unterscheiden. Sobald die Schmelze eine nicht zu vernachlässigende Kohlenstofflöslichkeit aufweist, muss neben dem Kohlenstoffwachstum auf der Phasengrenzfläche auch das Lösen von Kohlenstoff im LM/LS berücksichtigt werden. Hinzu kommen in diesem Fall auch Diffusion und das Ausfallen von Kohlenstoff an anderen Grenzflächen, z.B. der Oberfläche der Flüssigkeitssäule [63], [72], [59]. Auch wird davon ausgegangen, dass die katalytische Wirkung einiger LS [65], [86] und LM [75] den Reaktionsmechanismus beeinflusst. Eine Rolle von Metallcarbiden als Intermediäre der Kohlenstoffbildung wurde ebenfalls diskutiert [74]. Doch auch die in der Gasphase ablaufenden Reaktionen könnten durch das verwendete LM oder LS beeinflusst werden. Kang et al. [65] erwähnen, dass sie eine katalytische Rolle der Dämpfe im Blaseninneren nicht ausschließen können, die sich während des Blasenanstiegs in einer KCl-MnCl₂-Schmelze bildeten. Die katalytische Wirkung von Tellur auf die Methanpyrolyse konnte von Zeng et al. [73] sowohl für geschmolzenes Tellur als auch für Tellurdampf experimentell nachgewiesen werden.

Eine systematische Analyse des Einflusses verschiedener Syntheseparameter auf den gebildeten Kohlenstoff fehlt jedoch meist. Oft wurde der Kohlenstoff nur für eine einzelne Synthesebedingung, die z.B. zu besonders hohen Methanumsätzen führte, oberflächlich analysiert, sodass sich keine Rückschlüsse auf den Einfluss einzelner Reaktionsparameter ziehen lassen (Vgl. Kapitel 10.1 im Anhang). Auch die Ansammlung des Kohlenstoffs im gasgefüllten Reaktorraum oberhalb der LM-/LS-Oberfläche oder als Dispersion im LS erschwert die Analyse des Einflusses einzelner Parameter. In mehreren Studien (z.B. [23], [65], [88]) wurde zunächst die Synthesetemperatur variiert, um den Temperatureinfluss auf die Produktgaszusammensetzung zu untersuchen. Der bei den verschiedenen Temperaturen gebildete Kohlenstoff sammelte sich derweil an und wurde erst nach dem Abschluss der Temperaturvariation aus dem Reaktor entfernt. Selbst wenn letzteres vermieden wird, indem die Pyrolyse bei konstanten Bedingungen durchgeführt wird, stellt die Kohlenstoffansammlung im Reaktor eine Ungenauigkeit dar. Um für die Kohlenstoffcharakterisierung ausreichende Probenmengen zu generieren, muss die Methanpyrolyse in Laborreaktoren meist über längere Zeiträume, oft mehrere Stunden [64], [89], [90], durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass die einzelnen Partikel im Kohlenstoffpulver keine einheitliche Vergangenheit besitzen. Zu Versuchsbeginn gebildeter Kohlenstoff verbleibt anschließend über einen langen Zeitraum im Pyrolysereaktor, in dem weiterhin hohe Temperaturen vorherrschen. Falls der Kohlenstoff auf dem LM/LS aufschwimmt, wird er zudem durchgehend von reaktivem Gas durchströmt und Pyrolysereaktionen auf der Kohlenstoffoberfläche können nicht ausgeschlossen werden. Mehrfach wurde ein autokatalytischer Effekt während Methanpyrolyseversuchen beobachtet, der dem gebildeten Kohlenstoff zugeschrieben wurde [58], [91], [92]. Insbesondere

Kohlenstoff mit einer hohen Defektdichte ist ein bekannter Katalysator für die Methanpyrolyse [37]. Dies macht den Ablauf pyrolytischer Reaktionen und ggf. auch die weitere Kohlenstoffbildung auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel, die sich auf dem LS/LM ansammeln, umso wahrscheinlicher (s. auch Kapitel 10.8 im Anhang). Kohlenstoff, der erst gegen Ende eines Versuchs gebildet wird, ist diesen Bedingungen hingegen nur sehr kurz ausgesetzt. Wird diese Ungenauigkeit bezüglich der analysierten Kohlenstoffproben akzeptiert, so finden sich einige – überwiegend LS-basierte – Studien, die den Einfluss der Temperatur, der Feedgaszusammensetzung und des geschmolzenen Mediums auf den Kohlenstoff untersuchen und eine Zuordnung des Kohlenstoffs zu seinen Synthesebedingungen zulassen.

Einfluss der Schmelze

Dem Einfluss unterschiedlicher geschmolzener Medien auf den Kohlenstoff wurde hierbei die größte Aufmerksamkeit geschenkt. Palmer et al. [78] und Parkinson et al. [66] konnten beim Vergleich des Kohlenstoffs, der in verschiedenen Alkalihalogeniden gebildet wurde, kaum Unterschiede feststellen. Bae et al. [77] beschreiben hingegen einen merklichen Effekt der LS-Zusammensetzung (KCl , MnCl_2 , $\text{KCl}+\text{MnCl}_2$) auf die Partikelmorphologie und den graphitischen Anteil des Kohlenstoffs. Insbesondere die Mischung der beiden Salze konnte die Kristallinität der Kohlenstoffprobe in ihren Versuchen erhöhen. Einen ähnlichen Effekt hatte die Zugabe von FeCl_3 zu einer Mischung aus KCl und NaCl in einer Studie von Kang et al. [86]. Während die binäre LS-Mischung zur Bildung amorpher Aggregate aus sphärischen Partikeln führte, entstanden durch die FeCl_3 -Beimischung zusätzlich dünne Kohlenstoffflocken und die Kristallinität der Probe nahm deutlich zu. Auch bei der Verwendung verschiedener LM konnte ein deutlicher Einfluss auf die Kohlenstoffeigenschaften festgestellt werden. Scheiblehner et al. [92] beschreiben, dass mit CuSn und CuNi als LM faserartiger Kohlenstoff gebildet wurde. Möglicherweise handelt es sich bei den Fasern auch um aufgerollte Flocken (eigene Einschätzung). Durch eine Erhöhung des Zinnanteils in einer CuSn -Schmelze konnten sie größere Partikel synthetisieren. Verwendeten sie für die Pyrolyse hingegen in CuBi oder CuGa als LM, schienen die gebildeten Kohlenstoffpartikel deutlich feiner zu sein. Obwohl sich basierend auf der REM-Analyse von Scheiblehner et al. [92] deutliche Unterschiede der Kohlenstoffprodukte erkennen lassen, wurde von den Autoren keine weitergehende Charakterisierung des Kohlenstoffs publiziert. Insgesamt lässt sich aus diesen Studien ableiten, dass das verwendete geschmolzene Medium, sowohl in LS- als auch in LM-Blasensäulenreaktoren, einen merklichen Einfluss auf den bei der Methanpyrolyse gebildeten Kohlenstoff haben kann.

Einfluss der Temperatur und der Feedgaszusammensetzung

Bezüglich des Temperatureinflusses in einem mit KCl gefüllten Reaktor beschreiben Palmer et al. [78] für eine Temperaturerhöhung von 950 °C auf ≥ 1050 °C den Übergang von großen, blumenkohlartigen Aggregaten hin zu dünnen Kohlenstoffflocken. Bei der Pyrolyse reinen Methans in Zinn bei 900 °C erhielten Patlolla et al. [64] eine Mischung aus sphärischen Partikeln und faserigem Kohlenstoff. Der Faseranteil wurde bei einer Temperaturerhöhung um 50 K reduziert und bei einer Synthesetemperatur von 1000 °C lagen nur noch sphärische Partikel mit sehr unterschiedlichen Durchmessern vor. Basierend auf Raman-Analysen wiesen alle Kohlenstoffproben eine hohe Defektdichte auf. Im Gegensatz dazu synthetisierten Qiao et al. [60], ebenfalls in Zinn, kristalline Graphen- und Graphitflocken mit ca. 11-15 Lagen. Neben der deutlich höheren Synthesetemperatur von 1250 °C bestand ein weiterer Unterschied zu den Versuchen von Patlolla et al. [64] in der starken Verdünnung des Methans mit N₂ auf lediglich 4 vol.% [60]. Tang et al. [59] fassen zusammen, dass vergangene Studien zur Graphensynthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) zeigten, dass die Temperatur und der Methananteil im Feed den größten Einfluss auf die Graphenqualität hätten. Dies konnten die Autoren mit ihren eigenen Versuchen in einem mit geschmolzenem Kupfer gefüllten Blasensäulenreaktor bestätigen. Sie stellten fest, dass die Kristallinität des Kohlenstoffs mit steigender Synthesetemperatur oder abnehmendem Methananteil zunahm. Die Anzahl der Graphenlagen stieg hingegen sowohl bei einer Temperaturerhöhung als auch bei zunehmender Methankonzentration im Feed. Den Einfluss der Feedgaszusammensetzung auf den Kohlenstoff untersuchten auch Patlolla et al. [89]. Hierbei verdünnten sie Methan jedoch nicht mit Inertgas, sondern verglichen die Kohlenstoffprodukte, die bei der Pyrolyse verschiedener reiner Kohlenwasserstoffe und Erdgas in geschmolzenem Aluminium bei 1000 °C entstanden. Während aus Methan sphärische Partikel mit breiter Partikelgrößenverteilung (*particle size distribution*, PSD) gebildet wurden, waren die aus Ethan gebildeten sphärischen Partikel kleiner und wiesen eine einheitlichere Größe auf. Die Pyrolyse von Propan führte hingegen zu einer Mischung aus sphärischen Partikeln und CNT [89]. Auch Palmer et al. [84] konnten einen deutlichen Einfluss von Propan auf die Kohlenstoffmorphologie beobachten. Die Pyrolyse reinen Methans in KCl bei 1000 °C bildete inhomogene Aggregate aus sphärischen Partikeln, die die Autoren an Blumenkohl erinnerten. Durch die Mischung des Methans mit Propan (5 vol. %) änderte sich die Morphologie grundlegend und statt großer „Blumenkohlaggregate“ entstanden überwiegend Kohlenstoffflocken und einige feine Partikelaggregate [84].

Blasensäulenreaktoren mit Zinnschmelzen

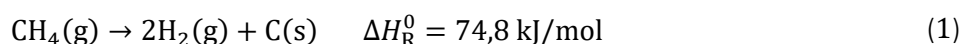
Im Bereich der Methanpyrolyse in Blasensäulenreaktoren mit geschmolzenen Salzen oder Metallen wurden in den vergangenen Jahren große Fortschritte durch die Entwicklung katalytischer Schmelzen erzielt. Dabei stand überwiegend die Produktion von (türkischem) Wasserstoff im Fokus, während Kohlenstoff als Nebenprodukt der Pyrolyse weniger Aufmerksamkeit zukam. Zusammenfassend wurde in den Studien, die sich eingehender mit dem synthetisierten Kohlenstoff beschäftigten, ein großer Einfluss der Synthesetemperatur und der Feedgaszusammensetzung auf die Kohlenstoffbildung in Blasensäulenreaktoren mit geschmolzenen Medien festgestellt. Da jedoch außerdem merkliche Effekte der verwendeten geschmolzenen Medien selbst beschrieben wurden, lassen sich die Erkenntnisse bezüglich des Temperatur- und Feedgaseinflusses nicht ohne weiteres von einem Medium auf ein anderes übertragen. Der Einfluss der Synthesetemperatur in mit Zinn gefüllten Blasensäulenreaktoren wurde von Patlolla et al. [64] für reines Methan im Bereich von 900-1000 °C untersucht. Qiao et al. [60] synthetisierten bei 1250 °C in flüssigem Zinn Graphen, wofür Methan mit Stickstoff auf 4 vol. % verdünnt wurde. Obwohl zahlreiche weitere Studien die Methanpyrolyse in flüssigem Zinn adressieren (Vgl. Tabelle 8 im Anhang), wurde der gebildete Kohlenstoff in diesen Arbeiten gar nicht oder nur oberflächlich charakterisiert. Eine eindeutige Zuordnung des Kohlenstoffs zu seinen Synthesebedingungen (Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung, VWZ) ist aufgrund des experimentellen Vorgehens in diesen Studien nicht möglich. Die Rolle des Reaktorkopfes, der den Reaktorabschnitt oberhalb der Schmelzoberfläche in Blasensäulenreaktoren darstellt, ist außerdem schlecht verstanden. Die (Reaktions)Bedingungen in diesem Reaktorabschnitt, z.B. Temperaturprofile und Verweilzeitverteilungen, sind i.d.R. nicht bekannt, obwohl die mittlere VWZ des Pyrolysegases in diesem Abschnitt oft (deutlich) länger ist als die VWZ im LM oder LS. Dies gilt auch für die zuvor genannte Studie von Patlolla et al. [64], in der der Blasensäulenreaktor (1000 mm Länge) nur zu etwa 36 % (280 mm) mit flüssigem Zinn gefüllt war. Daher ist fraglich, ob der von Patlolla et al. [64] beschriebene Effekt der Temperaturerhöhung auf die Kohlenstoffmorphologie auf Reaktionen im flüssigen Zinn oder in der Gasphase zurückzuführen ist. Somit lässt sich zusammenfassen, dass für die Methanpyrolyse in einem mit flüssigem Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor bislang kaum belastbare Studien zur Kohlenstoffqualität durchgeführt wurden. Eine systematische Analyse der Einflüsse von Temperatur und Methankonzentration auf den in flüssigem Zinn gebildeten Kohlenstoff ist in der wissenschaftlichen Literatur nicht zu finden. Techno-ökonomische Studien zur Methanpyrolyse zeigen jedoch, dass die wirtschaftliche Durchführbarkeit u.a. auf den Eigenschaften und der Nutzbarkeit des Kohlenstoffs beruht [24], [25], [26]. Eine detaillierte Kohlenstoffcharakterisierung

und ein besseres Verständnis darüber, wie sich die Produktqualität durch die Wahl der Prozessbedingungen einstellen lässt, sind daher dringend erforderlich.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Methanpyrolyse

Bei der Methanpyrolyse wird Methan (CH_4) thermisch in seine elementaren Bestandteile Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoff (C) aufgespalten. Die Reaktion verläuft endotherm und lässt sich in Summe durch die bereits in der Einleitung dieser Arbeit eingeführte Gleichung (1) darstellen.



Die Kohlenstoffbildung erfolgt jedoch nicht - oder nur in sehr geringem Ausmaß - direkt vom Methanmolekül aus [93]. Stattdessen verläuft der Pyrolysereaktionsmechanismus über viele konsekutive und parallele Reaktionsschritte, die vereinfacht als schrittweise Dehydrierung verstanden werden können. Die gebildeten Intermediäre nehmen dabei tendenziell mit fortschreitender Reaktion an Größe zu, während das H/C-Verhältnis der Moleküle durch Wasserstoffabspaltung abnimmt. Der erste Reaktionsschritt bei der Methanpyrolyse ist die Abspaltung des ersten Wasserstoffradikals vom Methanmolekül, wodurch ein Methylradikal (CH_3) gebildet wird [66], [93]. Anschließend verläuft die Dehydrierung über die C_2 -Spezies Ethan, Ethen und Ethin. Für die Bildung des ersten aromatischen Rings, Benzol, wird sowohl Ethin als auch dem Propargylradikal (C_3H_3) eine wichtige Rolle zugeschrieben. Bei niedrigen und mittleren Temperaturen scheint das schrittweise Molekülwachstum durch Ethinaddition vorzuherrschen. Hierbei wird zunächst ein C_4 -Radikal gebildet, das im Anschluss mit einem weiteren Ethinmolekül zu Benzol reagieren kann. Bei hohen Temperaturen wird hingegen angenommen, dass Benzol hauptsächlich durch die Reaktion zweier Propargylradikale entsteht. Ausgehend von Benzol als kleinstem Aromaten werden im weiteren Verlauf der Pyrolysereaktionen größere aromatische Moleküle, sogenannte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gebildet [94].

Eine detaillierte Beschreibung des Wachstums aromatischer Moleküle ist in Abschnitt 3.2.1 gegeben. Mehrere Kohlenstoffbildungsmechanismen werden im nachfolgenden Kapitel 3.2 in den jeweiligen Abschnitten zu verschiedenen Kohlenstoffsorten beschrieben. Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts der Methanpyrolyse wird, auch vor dem Hintergrund einer Verunreinigung des Eduktgases mit CO_2 und/oder H_2 , in Kapitel 7.2.1 erläutert.

3.2 Kohlenstoff

Kohlenstoff kann vielfältige Modifikationen mit jeweils sehr unterschiedlichen Eigenschaften annehmen. Kohlenstoffatome gehen dabei zu ihren Nachbarn je nach Material unterschiedliche Bindungen ein, die von Ferrari und Robertson [95] zusammengefasst werden. Diamant stellt den Extremfall eines kristallinen 3D-Kohlenstoffgitters dar, in dem jedes Kohlenstoffatom in Form eines Tetraeders mit je vier benachbarten Kohlenstoffatomen durch eine kovalente σ -Bindung (sp^3 -Hybridisierung) verbunden ist. Ein weiterer Extremfall ist Graphen als 2D-Kohlenstoffmodifikation, bzw. Graphit, wenn viele parallel gestapelte Graphenlagen vorliegen. Die Kohlenstoffatome von graphitischen Materialien sind planar in hexagonalen Strukturen angeordnet. Ein Kohlenstoffatom geht zum einen kovalente σ -Bindungen mit drei benachbarten Kohlenstoffatomen ein (sp^2 -Hybridisierung), zum anderen werden in sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zwischen mehreren Kohlenstoffatomen π -Bindungen mit delokalisierten π -Elektronen ausgebildet. Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen in Feststoffen (sp -Hybridisierung) treten nur selten auf, können jedoch manchmal neben sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Atomen beispielsweise in amorphem Kohlenstoff gefunden werden [95]. Im Folgenden wird näher auf die Eigenschaften und Entstehungsmechanismen ausgewählter Kohlenstoffmodifikationen eingegangen.

3.2.1 Ruß

Bei Verbrennungsprozessen ungewollt entstehende Kohlenstoffpartikel werden als Ruß bezeichnet. Werden solche Partikel hingegen industriell gezielt hergestellt, so werden sie als Carbon Black vermarktet. Rußpartikel sind typischerweise aus mehreren sphärischen Primärpartikeln mit Durchmessern von etwa 10 nm bis 500 nm aufgebaut, die Aggregatketten bilden. In industriellen Prozessen lassen sich die Größe der Primärpartikel, die Länge und der Verzweigungsgrad der Aggregatketten durch die Wahl des Ausgangsmaterials und der Synthesebedingungen einstellen. Die Produkteigenschaften von Carbon Black, beispielsweise der Farbton oder die Veränderung der Eigenschaften von Gummi- oder Polymerprodukten durch die Zugabe von Carbon Black als Additiv, hängen eng mit der Aggregatstruktur zusammen.

Das heute am weitesten verbreitete industrielle Verfahren zur Herstellung von Carbon Black ist der Furnace Black Prozess. Bei diesem Prozess wird Schweröl mit hohem Aromatenanteil als Ausgangsmaterial genutzt. Ein Teil der erforderlichen Reaktionswärme wird durch die Verbrennung von Erdgas bereitgestellt. Exotherme Verbrennungsreaktionen des Schweröls mit Luftsauerstoff produzieren weitere Wärme für die endothermen Pyrolysereaktionen, die zur Carbon Black Bildung führen. Die Carbon Black Produktion geht somit mit hohen CO_2 -Emissionen einher, von denen im Furnace Black Prozess etwa 19 % auf die Verbrennung von Erdgas zurückzuführen sind [18]. Neben

dem Furnace Black Prozess werden jedoch auch andere, weniger verbreitete Prozesse für die Carbon Black Herstellung eingesetzt. Hierzu zählt auch die Pyrolyse von Methan im sogenannten Thermal Black Prozess. In diesem zyklischen Prozess wird der Reaktor zunächst durch Erdgasverbrennung aufgeheizt, bevor die Luftzufuhr unterbunden wird. Dadurch erfolgt die pyrolytische Spaltung des Gases mit Hilfe der in den Reaktorwänden gespeicherten Wärme [13].

Die komplexe Umwandlung kleiner Brennstoffmoleküle in feste Rußpartikel lässt sich in mehrere Phasen unterteilen [94], [96]:

1. Bildung großer Moleküle in der Gasphase
2. Entstehung erster Rußpartikel
3. Oberflächenwachstum und Aggregatbildung
4. Karbonisation unter Wasserstoffabspaltung

Diese Phasen der Rußbildung werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Für detaillierte Darstellungen und Erläuterungen wird insbesondere auf die Reviews von Richter und Howard [96] und von Martin et al. [94] verwiesen. Darin berücksichtigen die Autoren sowohl Erkenntnisse aus Studien zur Rußbildung unter Pyrolysebedingungen (vollständiger Sauerstoffausschluss) als auch zur Rußbildung bei der unvollständigen Verbrennung (Sauerstoffdefizit). In der wissenschaftlichen Literatur wird Rußbildung oft als unerwünschtes Phänomen bei Verbrennungsprozessen untersucht. Frenklach et al. [97] stellten jedoch fest, dass die für die Rußbildung relevanten Vorgänge bei der Verbrennung mit den Abläufen unter Pyrolysebedingungen vergleichbar sind, wobei sie einen Temperaturbereich von 1379 bis 3490 K und einen Druckbereich von 0,2 bis 3,14 bar analysierten.

Bildung großer Moleküle in der Gasphase

Der Entstehung erster Rußpartikel geht das Wachstum der anfänglich kleinen Gasphasenspezies hin zu schwereren PAK voraus. Während Einigkeit darüber besteht, dass PAK die molekularen Precursor für die Rußbildung darstellen [98], gibt es weiterhin ungeklärte Fragen bezüglich der Mechanismen, die zum PAK-Wachstum und schließlich zur Rußbildung führen. Es wird angenommen, dass für das Molekülwachstum radikalische Additions- und Rekombinationsreaktionen eine wichtige Rolle spielen, wobei insbesondere Ethin als wichtiger Baustein für das Molekülwachstum angesehen wird [96]. Zum einen ist es bei den für die Rußbildung typischen Temperaturen thermisch stabil. Zum anderen kann es leicht in radikalische Additionsreaktionen eingebunden werden [98]. Während dieser ersten Phase der Rußbildung beeinflusst der Ausgangsstoff die dominanten Reaktionsmechanismen wesentlich. Während aromatische Brennstoffe wie Benzol zunächst

teilweise in mehrere kleinere Moleküle wie Ethin zerfallen, die anschließend das PAK-Wachstum fördern, geht der Bildung erster PAK bei aliphatischen Brennstoffen eine Reihe von Elementarreaktionen voraus (s. Kapitel 3.1). Diese reaktionsmechanistischen Unterschiede vor der eigentlichen Rußbildung können erklären, wieso aromatische Ausgangsstoffe eher zur Rußbildung neigen als aliphatische [96]. Trotz der unterschiedlichen Neigung verschiedener Brennstoffe zur Rußbildung stellten Frenklach et al. [99] fest, dass die eduktbedingten reaktionsmechanistischen Unterschiede nur den Beginn des Reaktionsmechanismus betreffen. Unabhängig vom Ausgangsstoff konnten sie nach einer kurzen, anfänglich unterschiedlichen Reaktionsphase den HACA-Mechanismus als anschließend vorherrschend identifizieren [99] (HACA (ursprünglich): *Hydrogen Abstraction/ Carbon Addition*, Frenklach et al. [98] schlagen aufgrund neuer Erkenntnisse *Hydrogen Activation/ Carbon Addition* vor). Dieser beschreibt den Wechsel zwischen Radikalbildung durch Abspaltung, Addition oder auch Migration eines Wasserstoffatoms und dem Molekülwachstum durch Addition einer Kohlenwasserstoffspezies, i.d.R. Ethin [98]. Es wird angenommen, dass neben Wasserstoffradikalen auch weitere Radikalspezies, wie beispielsweise das Methylradikal, einen wichtigen Beitrag zur Wasserstoffabspaltung vom wachsenden Molekül leisten [96]. Der HACA-Mechanismus allein kann jedoch nicht die experimentell nachgewiesenen Konzentrationen großer PAK erklären. Daher wird versucht weitere mechanistische Pfade für das Entstehen dieser Spezies zu finden, wie z.B. Reaktionen zwischen kleineren PAK. Hierfür hat sich der Begriff der "Aromere" für größere Moleküle etabliert, die durch die Vernetzung kleinerer PAK mit anschließender Abspaltung von vier bis acht Wasserstoffatomen gebildet werden [94]. Frenklach et al. [98] weisen insbesondere bezüglich des Übergangs von 2- und 3-Ringstrukturen hin zu größeren PAKs auf die wichtige Rolle von Fünfringstrukturen hin, die zur Vernetzung in Form einer stabilen doppelten Ethylenbrücke führen könnten.

Entstehung erster Nanopartikel

Die Bildung erster Nanopartikel mit Durchmessern von bis zu 3 nm stellt den Übergang von der molekularen zur partikulären Ebene dar. Diese ersten Nanopartikel können entweder als Feststoff oder als Flüssigkeit vorliegen. Die anfänglichen Nanopartikel weisen einen hohen Wasserstoffanteil auf, was sich in einem elementaren H/C-Verhältnis von etwa 0,7 bis 0,4 zeigt. Dies ist vergleichbar mit den typischen H/C-Verhältnissen größerer PAK, wie z.B. Benzo[a]pyren und Benzo[ghi]perylen. Ein weiterer Hinweis darauf, dass die ersten Nanopartikel noch aus eher kleinen aromatischen Spezies mit nur wenigen Ringen bestehen, ist die fehlende Absorption sichtbaren Lichts [94].

Da es bezüglich des genauen Bildungsmechanismus weiterhin viele offene Fragen gibt, wird empfohlen neutral von der Entstehung (*inception*) erster Nanopartikel zu sprechen, statt von

Keimbildung oder Polymerisation, da diese Begriffe einen physikalischen, bzw. chemischen Mechanismus implizieren [94]. Martin et al. [94] kommen nach einer ausführlichen Gegenüberstellung und Analyse verschiedener Ansätze für physikalische und chemische Mechanismen zu dem Schluss, dass weder einer der rein chemischen noch einer der rein physikalischen Ansätze die experimentell beobachtete Entstehung erster Nanopartikel in ausreichendem Maße wiedergeben kann. Stattdessen gehen sie von einer Kombination verschiedener physikalischer und chemischer Mechanismen aus, was sie wie folgt begründen. Während physikalische Mechanismen zwar schnell genug ablaufen, um experimentellen Beobachtungen zu entsprechen, sind die dabei auftretenden Bindungskräfte zu schwach, um Nanopartikel zusammenzuhalten. Hinzu kommt, dass ein großer Teil der in der Gasphase identifizierten Moleküle nicht groß genug ist, um bei typischen Flammen- und Pyrolyse-temperaturen mittels physikalischer Keimbildung Nanopartikel zu bilden. Einige der in der Literatur vorgeschlagenen chemischen Mechanismen führen hingegen zu ausreichend starken Bindungen. Die dafür erforderlichen Reaktionen laufen jedoch nicht schnell genug ab, um experimentell bestimmte Bildungsraten von Rußnanopartikeln wiederzugeben [94].

Partikelwachstum und Aggregatbildung

Auf der Oberfläche junger Rußpartikel finden verschiedene Prozesse statt, die zum Wachstum der Partikel beitragen. Frenklach et al. [98] nehmen an, dass sowohl die physikalische Kondensation von PAK auf der Partikeloberfläche als auch chemische Vernetzungsreaktionen eine Rolle beim Partikelwachstum spielen. Auch Polarisierungseffekte durch die Oberflächenkrümmung größerer PAK, die neben aromatischen Sechsringen auch einen Fünfring enthalten, könnten zum Oberflächenwachstum junger Rußpartikel beitragen [98]. Neben dem Oberflächenwachstum kommt es auch durch Koagulation der anfänglichen Nanopartikel zur Bildung von Primärpartikeln mit einem Durchmesser von mehr als 10 nm [94]. Ruß liegt typischerweise in Form von Aggregaten vor, die aus näherungsweise sphärischen Primärpartikeln aufgebaut sind. Da die Aggregatbildung gleichzeitig zum Oberflächenwachstum der Partikel abläuft, sind diese schließlich fest miteinander verbunden [100].

Karbonisation/Alterung

Wenn Rußpartikel ausreichend hohen Temperaturen und ausreichend langen Verweilzeiten ausgesetzt sind, verlieren sie nach und nach Wasserstoff, wodurch das atomare H/C-Verhältnis während der Alterung von Ruß abnimmt. Unmittelbar nach der Partikelbildung liegt das H/C-Verhältnis noch im Bereich zwischen 0,4 und 0,7 [101]. Alfè et al. [102] beobachteten für zunehmende Verweilzeiten von Rußpartikeln in Methanflammen mit unterschiedlichen

Temperaturen eine Verringerung des H/C-Verhältnisses von etwa 0,35 auf 0,2 bzw. von etwa 0,2 auf 0,1. Eine höhere Flammentemperatur führte in ihren Versuchen zu insgesamt niedrigeren H/C-Verhältnissen. Auch Michelsen et al. [101] geben für gealterte Rußpartikel ein H/C-Verhältnis von etwa 0,05-0,1 an.

Junge Rußpartikel weisen zunächst eine amorphe Kohlenstoffstruktur aus kleinen, oft deutlich gekrümmten Graphenfragmenten, bzw. großen PAK, auf. Diese geht während des Karbonisationsprozesses in eine geordnetere, zwiebelähnliche Struktur über, während die Graphitisierung des Rußes voranschreitet. Dies äußert sich in der zunehmenden Größe der Graphenfragmente, aus denen Rußpartikel aufgebaut sind, sowie der steigenden Anzahl gestapelter Graphenlagen. Die zunehmend graphitische Struktur der alternden Rußpartikel führt zu einer Verringerung ihrer Reaktivität [102], [103].

3.2.2 Kohlenstoff-Nanozwiebeln

Bei "Kohlenstoffzwiebeln" (*carbon nano-onions*, CNO) handelt es sich um Kohlenstoff(nano)partikel aus konzentrisch angeordneten, näherungsweise sphärischen Graphenlagen. Als Kern einer bis ins Zentrum schichtartig strukturierten Kohlenstoffzwiebel kann das Buckminster-Fulleren (C_{60}) als kleinste geschlossene sphärische Kohlenstoffstruktur betrachtet werden [104]. Der mehrlagige Aufbau der Zwiebeln und die daraus resultierenden Wechselwirkungen zwischen den Lagen wirken laut Berechnungen stabilisierend [105], [106]. Neben sphärischen CNO treten auch polyedrische Partikel auf [107]. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Kohlenstoffpartikel mit (nahezu) geschlossenen, sphärischen Graphenlagen als CNO bezeichnet. Im Gegensatz dazu finden sich in der Literatur auch viele Verweise auf Kohlenstoffzwiebeln oder zwiebelartigen Kohlenstoff [108], [109], [110], die nach der hier getroffenen Kategorisierung eher als Rußpartikel mit einem etwas höheren Graphitisierungsgrad bezeichnet werden sollten. Die "Zwiebelschichten" dieser Partikel sind klein und deutlich fragmentiert, wie in Rußpartikeln. Zwiebelartig ist die Gesamtstruktur der Partikel lediglich durch die näherungsweise konzentrische Anordnung dieser Fragmente. Ungeordnete Rußpartikel können durch ein- bis zweistündiges Tempern bei 1700 bis 2400 °C unter Vakuum in geordnete CNO mit durchgehenden Lagen überführt werden [111]. Daher könnten diese zwiebelartigen (Ruß)Partikel eventuell Übergangsspezies zwischen ungeordneten Rußpartikeln und Kohlenstoffzwiebeln darstellen.

CNO werden oft über die Pyrolyse von Nanodiamanten bei Temperaturen zwischen ca. 1000 °C und 1800 °C hergestellt [104], [107], [112], [113], [114], [115], [116], [117]. Außerdem werden die Lichtbogenentladung mit Graphitelektroden [118], [119], [120], [121] sowie die chemische Gasphasenabscheidung von Kohlenwasserstoffen unter Zuhilfenahme metallischer Katalysatoren

[122], [123], [124], [125] oft angewendet, um CNO zu produzieren. Bei letzterem Vorgehen werden meist CNO mit metallischem Kern gebildet, dessen Geometrie die äußere Form der CNO beeinflusst. Verdampft oder sublimiert dieser Kern, entstehen hohle CNO [122]. García-Martin et al. [126] stellten außerdem bei der Verbrennung von Propan mit einem understöchiometrischen Anteil an Sauerstoff die Bildung von CNO fest. Die genannten Syntheserouten resultieren überwiegend in CNO mit Durchmessern zwischen 5 und 90 nm [104], [122], [123], [126], [127]. Nur vereinzelt wird von größeren Kohlenstoffzwiebeln berichtet, deren Durchmesser mehrere Hundert Nanometer (Pyrolyse entsprechend großer Diamanten [114]) bis hin zu Mikrometern (starke Elektronenbestrahlung von Rußpartikeln [128]) erreichen. Bezüglich des letzteren Vorgehens ist anzumerken, dass die Probe zwanzig Minuten lang mit einer 10- bis 20-fach höheren Dosis an Elektronen beschossen wurde als für normale Bildaufnahmen üblich [128]. Weitere Synthesewege werden z.B. von Dhand et al. [127] und von Zeiger et al. [129] zusammengefasst. Das breite Spektrum an Synthesewegen führt zu einer Vielzahl an diskutierten Bildungsmechanismen, die in den für die verschiedenen Synthesewege angeführten Studien diskutiert werden. In Kapitel 7.4.3 werden die Mechanismen und Phänomene beschrieben, die für die Bildung von CNO in einem mit Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor während der Methanpyrolyse vermutet werden.

3.2.3 Pyrolysekohlenstoff

Filme aus Pyrolysekohlenstoff werden durch die Pyrolyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von mindestens 1000 °C durch CVD-Prozesse auf Substraten aufgebracht [130]. Es werden verschiedene Untergruppen von Pyrolysekohlenstoff beschrieben, deren Eigenschaften und Synthesebedingungen sich deutlich unterscheiden. So kann beispielsweise die Dichte dieser Materialien von nur 1 kg/dm³ bis 2,2 kg/dm³ variieren [131]. Im unteren CVD-Temperaturbereich von etwa 1000 °C weisen die Kohlenstofffilme eine nanokristalline, graphitische Struktur mit hohem amorphem Anteil auf. Dies zeigt sich durch eine ausgeprägte D-, breite G- und kaum vorhandene 2D-Bande im Raman-Spektrum. Der amorphe Anteil nimmt mit zunehmender Synthesetemperatur immer weiter ab, während die Kristallinität des Materials zunimmt. Bei mehr als 2000 °C entsteht hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) [130]. Das Wachstum eines Films aus Pyrolysekohlenstoff wird nicht nur von Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Verweilzeit beeinflusst, sondern auch vom Substrat und dem darauf bereits gebildeten Kohlenstoff [132].

Im Folgenden wird, unter Beibehaltung der in der Literatur verwendeten englischen Bezeichnungen, die von Bourrat et al. [131] zusammengefasste Unterteilung von Pyrolysekohlenstoff dargestellt. Die verschiedenen Untergruppen von Pyrolysekohlenstoff unterscheiden sich in ihrer Struktur, Dichte und weiteren Eigenschaften. Als größten Einflussfaktor auf die gebildete Struktur nennen Bourrat et al. [131] den Reifegrad der Gasphase, also wie weit die in der

Gasphase ablaufenden Pyrolysereaktionen fortgeschritten sind. Kleine kohlenstoffbildende Precursormoleküle, zu denen bei der Methanpyrolyse bereits C₁- und C₂-Spezies zählen [93], und kurze Verweilzeiten führen laut Bourrat et al. [131] zu einer Kohlenstoffstruktur aus kurzen, glatten und defektarmen Lagen (*rough laminar*, RL). Diese unterscheidet sich von den Strukturen, die aus mittelgroßen (*dark laminar*, DL) oder sehr großen Molekülen (*regenerative laminar*, ReL) entstehen. Die Graphenschichten in DL-Pyrolysekohlenstoff, die ebenfalls über einen heterogenen Wachstumsmechanismus entstehen, sind länger als die des RL-Kohlenstoffs und durch den Einschluss von Ringen aus fünf oder sieben Kohlenstoffatomen oft stark gekrümmt. Durch das verzerrte Kohlenstoffgitter ist DL-Pyrolysekohlenstoff weniger anisotrop als RL- oder ReL-Pyrolysekohlenstoff und zeichnet sich durch eine geringere Dichte aus. Obwohl ReL-Pyrolysekohlenstoff wie RL-Kohlenstoff sehr anisotrope Eigenschaften aufweist, unterscheidet sich der Aufbau und die Bildung der Kohlenstofflagen deutlich. Die einzelnen Lagen sind in ReL-Pyrolysekohlenstoff zwar ebenfalls geordnet, gleichzeitig jedoch größer als bei RL-Kohlenstoff. Sie weisen außerdem viele Defekte auf, die sich in Form einer breiten D-Bande im Raman-Spektrum zeigen [131].

Bourrat et al. [131] führen die Unterschiede zwischen ReL- und RL-Pyrolysekohlenstoff auf verschiedene Wachstumsmechanismen zurück. Für kleine und mittelgroße Precursormoleküle, die RL-Pyrolysekohlenstoff bilden, beschreiben sie das Kohlenstoffwachstum als heterogenen Mechanismus. In diesen Fällen findet zunächst die Chemisorption der Gasphasenmoleküle an der Substratoberfläche statt, gefolgt von einer Dehydrierung. Große PAK, die erst bei längeren Verweilzeiten entstehen, führen hingegen über einen Wachstumsmechanismus, bei dem sie auf der Substratoberfläche physisorbieren, zur Entstehung von ReL-Pyrolysekohlenstoff. Durch die eingeschränkte Diffusivität und Reaktivität der großen Moleküle werden bei dieser Art des Kohlenstoffwachstums viele Defektstellen eingeschlossen. Bourrat et al. [131] erläutern, dass demnach mit zunehmender Reaktionszeit (und fortschreitenden Pyrolysereaktionen in der Gasphase) auf einem Substrat zunächst RL-Pyrolysekohlenstofffilme gebildet werden, gefolgt von DL- und schließlich ReL-Pyrolysekohlenstoff. Neben den drei genannten Untergruppen von Pyrolysekohlenstoff, denen jeweils nur ein Wachstumsmechanismus zugeordnet wird, treten weitere Untergruppen (*granular*, *smooth laminar*) auf, die vermutlich durch Übergänge zwischen den Wachstumsmechanismen entstehen [131].

3.3 Blasendynamik

3.3.1 Blasenbildung

Die nachfolgende Beschreibung der Blasenbildung in Blasensäulen ist auf das Wachstum von Blasen an einer einzelnen Düse/Lochblende beschränkt. Außerdem wird nur der Fall betrachtet, dass das Vorkammervolumen der Blasensäule nach der von Sano und Mori [133] getroffenen Einteilung (Vgl. Kapitel 10.2.1 im Anhang) als klein betrachtet werden kann, da der für die Pyrolyseversuche verwendete Reaktor lediglich mit einer einzelnen Lochblende ohne Vorkammer ausgestattet war. Andere Fälle, wie große Vorkammervolumina oder die Blasenbildung an Lochplatten, sind für die vorliegende Arbeit nicht relevant. Erläuterungen zur Blasenbildung in den nicht betrachteten Szenarien können an anderer Stelle [133], [134], [135] gefunden werden. Da Blasen in Abhängigkeit von ihrem Volumen, ihrer Aufstiegs geschwindigkeit und dem gewählten Stoffsystem unterschiedliche Formen annehmen können, die z.T. erheblich von der sphärischen Form abweichen [136], wird sich im Folgenden auf den (volumen)äquivalenten Blasendurchmesser d_B bezogen, der sich für eine ideal sphärische Blase ergeben würde.

Am unteren Ende einer Flüssigkeitssäule mit der Flüssigkeitsdichte ρ_L und der Höhe H_L wirkt der hydrostatische Druck p_{hyd} . Damit sich dort an einer einzelnen Düse oder Lochblende eine Blase bilden kann, muss der Vordruck p_V vor der Düse die Summe des hydrostatischen Drucks der Flüssigkeitssäule und des Blaseninnendrucks $p_{B,i}$ übersteigen. Letzterer nimmt mit zunehmendem Blasendurchmesser ab und ist somit zu Beginn der Blasenbildung am höchsten. Zu diesem Zeitpunkt gleicht der Blasendurchmesser d_B dem Innendurchmesser der Düsenöffnung $d_{O,i}$, womit sich folgender Zusammenhang für die Blasenbildung ergibt [134].

$$p_V > p_{hyd} + p_{B,i} = \rho_L g H_L + \frac{4\sigma_L}{d_{O,i}} \quad (5)$$

Dabei ist g der Ortsfaktor der Fallbeschleunigung und σ_L die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Durch die Zunahme des Blasenvolumens beim Blasenwachstum sinkt der Blaseninnendruck. Dies führt bei kleinen Vorkammervolumina zu Druckschwankungen, während der in die wachsende Blase fließende Volumenstrom jedoch konstant bleibt [134].

Abhängig vom Gasvolumenstrom dominieren verschiedene Kräfte die Blasenbildung. Bei äußerst geringen Gasströmen mit der Dichte ρ_G haben die Auftriebskraft und Oberflächenkräfte den größten Einfluss auf das Wachstum der Blase. Das Ablösen der gebildeten Blase mit dem anfänglichen Durchmesser $d_{B,0}$ findet schließlich beim Erreichen des Kräftegleichgewichts statt. Die sich daraus ergebende Gleichung (6) zur Berechnung von $d_{B,0}$ ist als das Gesetz von Tate bekannt [134].

$$d_{B,0} = \sqrt[3]{\frac{6d_{O,i}\sigma_L}{g(\rho_L - \rho_G)}} \quad (6)$$

Mit zunehmenden Gasvolumenströmen steigt jedoch die Bedeutung von Trägheitskräften und die Blasenbildung lässt sich in verschiedene Regime einteilen, die von Irons und Guthrie [137] wie folgt beschrieben werden. Zunächst ist das Blasenvolumen $V_{B,0}$ unabhängig vom Gasstrom \dot{V}_G (*constant volume regime*, CVR). Mit zunehmendem \dot{V}_G erhöht sich daher im CVR die Blasenfrequenz f_B , die das Verhältnis des Gasvolumenstroms \dot{V}_G zum anfänglichen Blasenvolumen $V_{B,0}$ darstellt. Sobald letztere ihr Maximum erreicht, findet der Wechsel vom CVR zum CFR (*constant frequency regime*) statt, in dem f_B unabhängig von \dot{V}_G ist. Das Blasenvolumen $V_{B,0}$ nimmt jedoch im CFR für steigende \dot{V}_G zu. Im CFR steigen die Blasen i.d.R. mit gleichmäßigem Abstand zueinander auf. Vereinzelt wurde jedoch auch die Bildung von Blasenpaaren oder „Dubletts“ beobachtet, u.a. in geschmolzenem Eisen. Die anfänglichen Blasendurchmesser solcher Blasenpaare weichen vom Durchmesser einzeln gebildeter Blasen ab und es kommt häufiger zur Blasenkoaleszenz [137]. Verschiedene Korrelationen aus der Literatur zur Berechnung des anfänglichen Blasendurchmessers im CVR und CFR sind im Anhang in Abschnitt 10.2.2 aufgeführt. Die nach diesen Korrelationen von Uhlenbruck et al. [138] für Methanblasen in einer heißen Zinssäule ($H_{Sn} = 1$ m, $T_{Sn,1} = 1000$ °C und $T_{Sn,2} = 1200$ °C) berechneten äquivalenten Blasendurchmesser $d_{B,0}$ sind in Abbildung 2 a in Abhängigkeit des Methanvolumenstroms $\dot{V}_{G,0}$ dargestellt.

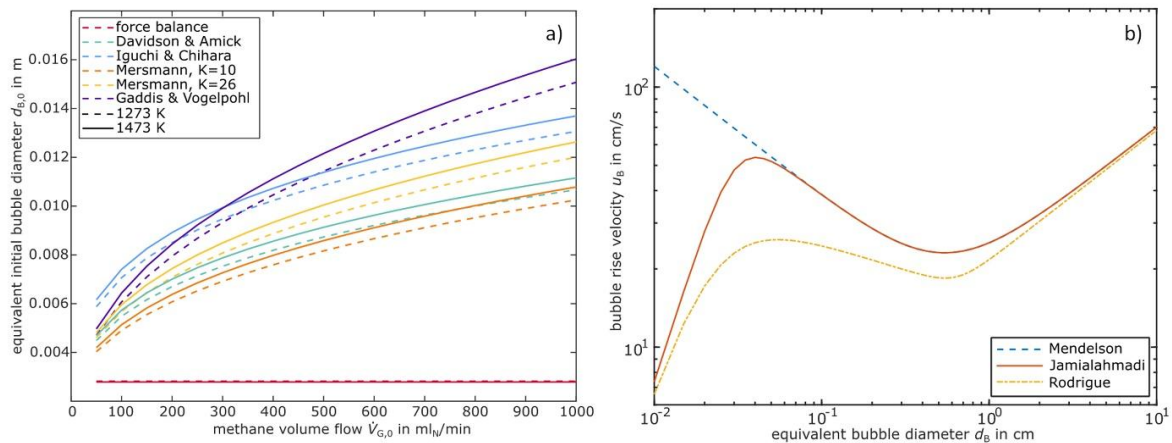


Abbildung 2. a) Vergleich der Korrelationen von Davidson und Amick [139], Iguchi und Chihara [140], Mersmann [141] und Gaddis und Vogelpohl [142] für den volumenstromabhängigen äquivalenten Durchmesser $d_{B,0}$ von Blasen, die an einer Einzellochblende ($d_{O,i} = 0,5$ mm) in flüssigem Zinn gebildet werden. b) Vergleich der Korrelationen von Mendelson [143], Jamialahmadi et al. [144] und Rodrigue [145] für die Aufstiegs geschwindigkeit u_B von Blasen in flüssigem Zinn ($T_{Sn} = 1373$ K) in Abhängigkeit vom äquivalenten Blasendurchmesser d_B . Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] unter einer CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz [146] übernommen.

Je nach Korrelation nimmt $d_{B,0}$ im Volumenstrombereich von 50 ml_N/min bis 1000 ml_N/min unterschiedlich stark zu. Auch eine Erhöhung der Zinntemperatur hat größere Blasen zur Folge, was sich auf die Zunahme des tatsächlichen Gasvolumenstroms mit steigender Temperatur

zurückführen lässt. Bei konstantem tatsächlichen Volumenstrom hätte die temperaturabhängige Änderung der Zinnstoffwerte, sofern sie in den analysierten Korrelationen enthalten sind, hingegen eine geringfügige Abnahme des Blasendurchmessers zur Folge. Der in Gleichung 6 gegebene Zusammenhang, nachdem sich $d_{B,0}$ auf Basis einer Kräftebilanz (*force balance* in Abbildung 2 a) für sehr kleine Volumenströme berechnen lässt, kann den Anstieg von $d_{B,0}$ im analysierten Volumenstrombereich, wie ebenfalls in Abbildung 2 a dargestellt, nicht wiedergeben.

Andreini et al. [147] stellten fest, dass die auf den Lochblendendurchmesser bezogene Reynoldszahl Re_0 ungeeignet ist, um den Übergang zwischen dem CVR und dem CFR in flüssigen Metallen zu charakterisieren. Daher schlugen sie als ein stoffsystemunabhängiges Übergangskriterium den Grenzwert von 0,44 für die auf den Düsendurchmesser d_0 bezogene Weberzahl $We_0 = \frac{d_0 u_0^2 \rho_G}{\sigma_L}$ vor. We_0 stellt bei der Blasenbildung das Verhältnis der Trägheitskraft zur stabilisierenden Oberflächenkraft dar. Überschreitet We_0 den Grenzwert von 0,44, erfolgt laut Andreini et al. [147] der Übergang zum CFR. Bei einem weiteren Anstieg von \dot{V}_G gehen die einzelnen Blasen des CFR schließlich in einen Gasstrahl (*jetting regime*) über, der sich erst in einigem Abstand zur Düse in Blasen auflöst [148].

3.3.2 Blasenauftstieg

Zunächst wird in diesem Abschnitt das Aufstiegsverhalten einer einzelnen Blase in einer unendlich ausgedehnten, niedrigviskosen Newtonschen Flüssigkeit betrachtet. Anschließend werden Blasen-Wand-Interaktionen und die Wechselwirkungen mehrerer Blasen untereinander beschrieben.

Aufstieg einer einzelnen Blase

Der Aufstieg einer einzelnen Blase wird von ihrer Größe und Form, Temperatur, Druck und den Eigenschaften des verwendeten Stoffsystems beeinflusst [149]. Abschnitt 10.2.3 im Anhang beschreibt drei Korrelationen, mit denen sich die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit u_B in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften und dem äquivalenten Blasendurchmesser d_B berechnen lässt. Für Methan in heißem Zinn ($T_{Sn} = 1100 \text{ °C}$) sind die sich daraus ergebenden, durchmesserabhängigen Verläufe von u_B in Abbildung 2 b dargestellt.

Mendelson [143] unterteilt den typischen Verlauf der Blasenauftstiegsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Blasendurchmessers basierend auf experimentellen Daten aus der Literatur in vier Regionen. Die ersten beiden Regionen liegen dabei links des lokalen Maximums, das in Abbildung 2 b für die Korrelationen von Rodrigue [145] und Jamialahmadi et al. [144] erkennbar ist. In den ersten beiden Regionen stellt der Strömungswiderstand die beherrschende Größe dar und die Blasen haben eine sphärische Form. In Region 1 beschreibt die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit

nach Stokes die Bewegung der kleinsten Blasen betreffend. Die Abgrenzung zu Region 2 beruht auf dem Einsetzen einer Zirkulationsströmung innerhalb der Blasen, sobald diese eine kritische Größe erreichen. Dadurch bedingt liegt die tatsächliche Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen hier etwas oberhalb der Geschwindigkeit, die sich nach dem Gesetz von Stokes ergäbe. Die dritte Region befindet sich zwischen dem lokalen Maximum und dem lokalen Minimum für noch größere Blasendurchmesser. Die Blasen verlieren in dieser Region die sphärische Form kleinerer Blasen [143]. Elliptische Blasen durchlaufen bei ihrem Aufstieg gewöhnlich periodische Verzerrungen und Oszillationen [136]. Zudem steigen sie in Zickzack- oder Helix-Trajektorien auf. Region 4, in der die Blasen in der Form von Kappen aufsteigen, schließt sich an das lokale Minimum an und umfasst die größten äquivalenten Blasendurchmesser [143]. Mendelson [143] weist darauf hin, dass seine Korrelation nur für den Verlauf der Aufstiegsgeschwindigkeit von Blasen in Region 3 und Region 4 gilt.

Wandeffekte

In Blasensäulen mit kleinen inneren Durchmessern kommt es zur Wechselwirkung der Blasen mit der Reaktorwand, wodurch die Blasen abgebremst werden. Neben dem Verhältnis λ des Blasendurchmessers d_B zum Reaktordurchmesser d_R ist auch die Blasengröße selbst relevant. Diese lässt sich mit Hilfe der Eötvös-Zahl $Eu = \frac{\Delta \rho g d_B^2}{\sigma_L}$ bewerten [136]. Krishna et al. [150] analysierten den Einfluss der Reaktorwände auf den Blasenanstieg und kamen zu dem Schluss, dass er für große Blasen ($Eu > 40$) durch die Korrelation von Collins [151] (zitiert nach Krishna et al. [150]) gut wiedergegeben wird. Für kleine Blasen ($Eu < 40$) empfehlen sie hingegen die Korrelation von Clift [136]. Die Korrelationen von Collins [151] (zitiert nach Krishna et al. [150]) und Clift [136] zur Berechnung der sogenannten Wandfaktoren (WF) sind im Anhang in Tabelle 11 aufgeführt. Zur Berücksichtigung der bremsenden Wirkung der Reaktorwände bei der Berechnung der Blasenanstiegsgeschwindigkeit wird der WF mit der Aufstiegsgeschwindigkeit multipliziert, die sich in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit ergäbe.

Wechselwirkungen zwischen Blasen

Beim Aufstieg von Blasenschwärmen können bremsende und beschleunigende Effekte auftreten, die vom Gasanteil ϵ_G in der Blasensäule und der Blasengröße d_B abhängen. Simonnet et al. [152] beschreiben, dass Blasen ($d_B > 7$ mm) sich in ihrem Aufstieg bis zu einem Gasanteil von etwa 15 % behindern und gegenseitig verlangsamen. Übersteigt ϵ_G diesen Wert, beschleunigen sie sich durch Nachlaufeffekte hingegen. Krishna et al. [153] bemerkten, dass die beschleunigende Wirkung des Strömungsnachlaufs auf eine nachfolgende Blase in einem Schwarm sphärischer Kappenblasen mit

abnehmender Entfernung zwischen den Blasen linear zunimmt. Ein Anstieg der Flüssigkeitsviskosität schwächt die beschleunigenden Nachlaufeffekte den Autoren zufolge hingegen ab. Kolev [154] erklärt, dass es infolge der Beschleunigung von Blasen im Nachlauf anderer Blasen zur Deformation der Blasen kommen kann. Hierdurch auftretende Instabilitäten können zum Zerschlagen von Blasen führen. Wenn in der flüssigen Phase der Blasensäule makroskopische Zirkulationsströmungen auftreten, kann die Wechselwirkung von Blasen mit diesen Strömungen ebenfalls den Zerfall der Blasen in kleinere Blasen zur Folge haben [155]. Durch die Kollision mehrerer Blasen kann es außerdem zu ihrer Koaleszenz kommen. Damit Blasen koaleszieren, muss die Flüssigkeit, die nach einer Kollision als Film zwischen den in Kontakt stehenden Phasengrenzflächen verbleibt, schnell genug verdrängt werden. Wenn die Dicke des Flüssigkeitsfilms einen kritischen Wert unterschreitet, reißt dieser und es kommt zur Koaleszenz [156], [157]. Die Blasen können sich nach einer Kollision jedoch auch wieder voneinander trennen, falls der Flüssigkeitsfilm zwischen ihnen nicht schnell genug auf eine kritische Dicke reduziert wird [154]. Wie häufig Blasen in einer Blasensäule zerschlagen oder koaleszieren hängt u.a. mit der vorherrschenden Blasengröße zusammen [158]. Bei der Verwendung von lediglich einer Düse scheint sich außerdem das Blasenbildungsregime auf die Häufigkeit der Blasenkoaleszenz auszuwirken. Davidson und Amick [139] beobachteten ab dem Übergangsbereich zwischen CVR und CFR vermehrte Blasenkoaleszenz kurz nach der Blasenbildung. Nach dem Erreichen des CFR wurden in ihren Versuchen fast ausschließlich Blasendoublets an einer einzelnen Düse gebildet, die kurz nach ihrem Entstehen koaleszierten.

3.4 Pneumatische Förderung von Partikeln

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Pyrolysereaktor so weiterentwickelt, dass die gebildeten Kohlenstoffpartikel während des Pyrolysebetriebs mit Hilfe eines zusätzlichen Trägergasstroms kontinuierlich aus dem Reaktorkopf entfernt werden konnten. Die vorgenommenen Reaktoradaptierungen (Vgl. Kapitel 6) und Überlegungen bezüglich zukünftiger Änderungen am Pyrolyseprozess (Vgl. Kapitel 7.8) beruhen z.T. auf den im Folgenden zusammengefassten Grundlagen der pneumatischen Förderung und der Partikelklassifizierung nach Geldart.

3.4.1 Pneumatische Förderung

Unter pneumatischer Förderung versteht man den Transport eines Schüttguts innerhalb von Rohrleitungen mit Hilfe eines Trägergases. Gegenüber anderen mechanischen Fördermöglichkeiten bietet die pneumatische Förderung mehrere Vorteile. Zum einen ermöglicht sie eine flexiblere Streckenführung und die Schüttgutförderung ohne den Einsatz bewegter mechanischer Komponenten. Außerdem lässt sich das Fördergut von der Umgebung isoliert transportieren. So kann zum einen keine Luft in Kontakt mit empfindlichen Schüttgütern kommen, zum anderen wird auch der staubfreie Transport ohne Kontamination der Umwelt durch das Fördergut ermöglicht. Diese Vorteile gehen jedoch mit einem erhöhten Rohrverschleiß durch den Partikeltransport und einem hohen Leistungsbedarf für Gebläse und Verdichter einher [159].

Damit eine einzelne Partikel mit dem Durchmesser d_p von einem Gasstrom transportiert werden kann, muss die Gasgeschwindigkeit u_G mindestens der Endgeschwindigkeit u_p einer Partikel im freien Fall entsprechen. Daraus ergibt sich mit der Herleitung in Kapitel 10.2.1 im Anhang folgende Gleichung (7) für die minimale Transportgeschwindigkeit $u_{T,min}$.

$$u_{T,min} = \sqrt{\frac{4d_p(\rho_S - \rho_G)g}{3c_W\rho_G}} \quad (7)$$

Dabei sind ρ_S und ρ_G die Dichten des Feststoffs und des Trägergases und c_W der Widerstandskoeffizient.

Letzterer lässt sich, wie in Gleichung (8) gegeben, nach Haider und Levenspiel [160] mit der Partikelreynoldszahl Re_p und der Sphärizität Φ der betrachteten Partikel berechnen.

$$c_W = \frac{24}{Re_p} \left[1 + (8,1716 e^{-4,0655\Phi}) Re_p^{0,0964+0,5565\Phi} \right] + \frac{73,69 Re_p e^{-5,0748\Phi}}{Re_p + 5,378 e^{6,2122\Phi}} \quad (8)$$

Die Partikelreynoldszahl Re_P wird dabei nach Gleichung 9 mit der Relativgeschwindigkeit u_{rel} zwischen Partikel und Gas, dem volumenäquivalenten Partikeldurchmesser $d_{P,eq}$, der Gasdichte ρ_G und der dynamischen Viskosität η des Gases berechnet [160].

$$Re_P = \frac{u_{rel} d_{P,eq} \rho_G}{\eta} \quad (9)$$

Die Sphärizität Φ einer Partikel gibt an, wie sehr die Partikelgeometrie von einer idealen sphärischen Form abweicht und wird als das Verhältnis der Oberfläche einer volumenäquivalenten Kugel zur tatsächlichen Partikeloberfläche berechnet.

Die nach Gleichung 7 berechnete minimale Transportgeschwindigkeit $u_{T,min}$ gilt nur für den pneumatischen Transport von Einzelpartikeln, die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Hilgraf [159] erläutert, dass hiervon ausgegangen werden kann, wenn die Feststoffvolumenkonzentration $\epsilon_S = \frac{V_S}{V_G}$, die das Verhältnis aus Feststoffvolumen(strom) V_S und Gasvolumen(strom) V_G darstellt, weniger als 0,25 % beträgt. Übersteigt die Feststoffvolumenkonzentration hingegen etwa 3-4 %, wird der pneumatische Transport als Dichtstromförderung bezeichnet. Durch letztere lässt sich für geeignete Partikelsysteme der Energiebedarf für die Förderung erheblich absenken. Nicht alle Schüttgüter sind jedoch für die Dichtstromförderung geeignet [159]. Die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene Partikelklassifizierung nach Geldart [161] lässt Rückschlüsse auf das Fluidisierungs- und Förderverhalten verschiedener Partikel zu.

3.4.2 Partikelklassen nach Geldart

Derek Geldart [161] bemerkte, dass sich das Fluidisierungsverhalten von Schüttgütern in vier Gruppen (A, B, C, D) unterteilen lässt. Als wesentliche Einflussfaktoren auf das Fluidisierungsverhalten identifizierte er den Partikeldurchmesser d_P und die Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_S - \rho_G$ zwischen dem Feststoff und dem Gas, das zur Fluidisierung verwendet wird. Abbildung 3 zeigt die von Geldart [161] getroffene Eingruppierung im sogenannten Geldart-Diagramm. Als Fluidisierungsmedium verwendete er Luft. Wenn ein Schüttgut mit einer ausreichend hohen Gasgeschwindigkeit, der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} , durchströmt wird, findet der Übergang von einem Festbett in eine Wirbelschicht statt. Geldart [161] beschreibt, dass Wirbelschichten abhängig von den Partikeleigenschaften und der Gasgeschwindigkeit unterschiedliche Ausprägungsformen (z.B. homogen oder blasenbildend) annehmen können. Die Eigenschaften der Wirbelschicht und das Gashaltevermögen der Partikel nach dem Abschalten der Gaszufuhr im Anschluss an die Fluidisierung sind charakteristische Größen für die Partikelklassifikation nach Geldart [161].

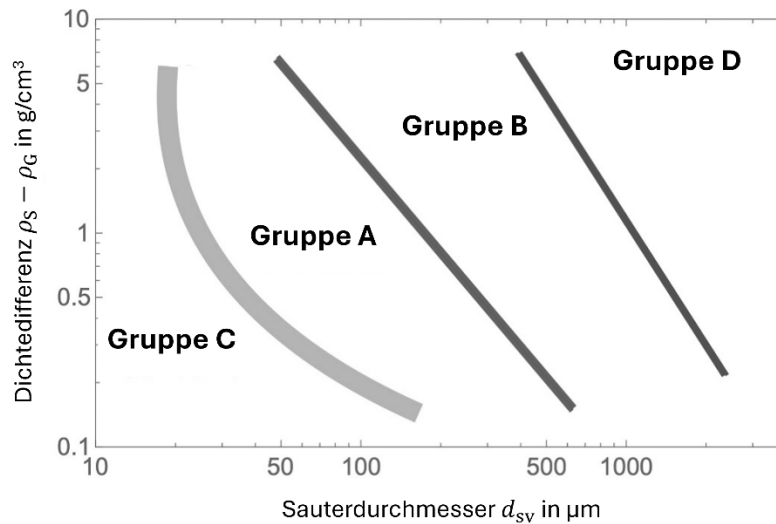


Abbildung 3. Eingruppierung von Partikeln bezüglich ihrer Fluidisierungseigenschaften nach Geldart [161]. Die Abbildung aus einer Veröffentlichung von Cocco und Chew [162] wurde unter einer internationalen CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Die Fluidisierungseigenschaften sehr feiner, kohäsiver Pulver, die von Geldart [161] der Gruppe C zugeordnet wurden, sind durch starke interpartikuläre Kräfte geprägt. Werden sie mit Gas durchströmt, kommt es häufig zur Ausbildung von Kanälen oder Pfropfen. Obwohl hohe Gasgeschwindigkeiten zur Ausbildung einer Wirbelschicht führen können [159], sind Partikel der Geldart-Klasse C ohne Hilfsmittel (z.B. Gasstöße [162], Beimischen von größeren oder kleineren Partikeln [161] [164], mechanische Rührer [161]) kaum fluidisierbar. Da das Fluidisierungsgas nach dem Abschalten der Gaszufuhr schnell durch die gebildeten Kanäle abfließen kann, ist das Gashaltevermögen dieser Pulver gering. Die pneumatische Förderung von Klasse C Schüttgütern wird durch die Bildung von Agglomeraten und Wandschichten erschwert. Um die Haftkräfte zu überwinden und ein Verblocken der Förderleitung zu vermeiden, werden für den Transport von Gruppe C-Partikeln Gasgeschwindigkeiten $u_G \geq 10 \text{ m/s}$ empfohlen [159].

Im Gegensatz dazu sind Partikel der Klasse A sehr gut fluidisierbar und weisen ein großes Gashaltevermögen auf. Bei der Fluidisierung kommt es in einem weiten Gasgeschwindigkeitsbereich oberhalb von u_{mf} zu einer homogenen Expansion des Wirbelbetts. Erst deutlich oberhalb der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} setzt schließlich Blasenbildung ein [161]. Die Durchmesser der Blasen sind dabei durch den Zerfall großer Blasen begrenzt [159].

Partikel der Klasse B bilden im Unterschied zu Schüttgütern der Klasse A unmittelbar nach ihrer Fluidisierung eine blasenbildende Wirbelschicht aus. Die Blasengröße nimmt durch Koaleszenz beim Blasenanstieg zu und wird allein durch die Abmaße der Apparatur begrenzt. Die Fluidisierung ist mit einer im Vergleich zu Partikeln der Geldart-Klasse A kleinen Bettexpansion verbunden und das Gashaltevermögen ist deutlich geringer [161].

Die größten Partikel werden der Geldart-Klasse D zugeordnet und lassen sich aufgrund ihrer großen Partikelmassen nur mit Hilfe sehr hoher Gasgeschwindigkeiten fluidisieren [161]. Unmittelbar oberhalb von u_{mf} bilden sie, so wie Partikel der Klasse B, blasenbildende Wirbelschichten aus, die in stoßende Wirbelschichten übergehen können. Sie weisen aufgrund ihrer guten Gasdurchlässigkeit nur ein geringes Gashaltevermögen auf [159].

Die Übergänge zwischen den verschiedenen Partikelklassen nach Geldart sind fließend, wobei der Übergangsbereich zwischen den Geldart-Klassen C und A besonders ausgeprägt ist. Außerdem ist an dieser Stelle zu betonen, dass die Klassifizierung von Geldart [161] mit Luft bei Umgebungsbedingungen vorgenommen wurde. Davon abweichende Bedingungen können das Fluidisierungsverhalten eines Schüttguts maßgeblich beeinflussen. Durch eine Erhöhung der Gasviskosität (anderes Gas oder Temperaturerhöhung) konnten Cocco und Chew [162] das Fluidisierungsverhalten von Schüttgütern der Klasse C in ein für die Geldart-Klasse A typisches Verhalten überführen. Auch durch eine Veränderung des Drucks erreichten sie Verschiebungen bei der Einordnung des Fluidisierungsverhaltens.

Hilgraf [159] erläutert, dass die Einordnung eines Schüttguts im Geldart-Diagramm häufig Rückschlüsse auf das Verhalten des Schüttguts in anderen Prozessen zulässt, in denen es fluidisiert vorliegt, z.B. bei der pneumatischen Förderung. Da das Geldart-Diagramm jedoch die Einflüsse breiter Partikelgrößenverteilungen oder Kornformen, die von der idealen Kugelform abweichen, auf das Fluidisierungsverhalten nicht ausreichend berücksichtigt, weist er darauf hin, dass die Klassifizierung ggf. experimentell erfolgen sollte. Allein die Kombination aus Sauterdurchmesser d_{sv} und Partikeldichte seien in diesen Fällen oft keine ausreichenden Kriterien für die Eingruppierung des Schüttguts. So könnten kleine Partikel bei einer breiten PSD beispielsweise die Hohlräume zwischen größeren Partikeln ausfüllen. Dies bewirke eine Abnahme der Gasdurchlässigkeit und einen Anstieg des Gashaltevermögens [159].

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Aufbau des CCU-Prozesses zur Synthese festen Kohlenstoffs aus CO_2

Der in Abbildung 4 vereinfacht dargestellte, mehrstufige CCU-Prozess nutzt mehrere Schritte, um CO_2 nach der Abtrennung aus der Umgebungsluft in seine elementaren Bestandteile Sauerstoff und Kohlenstoff aufzutrennen.

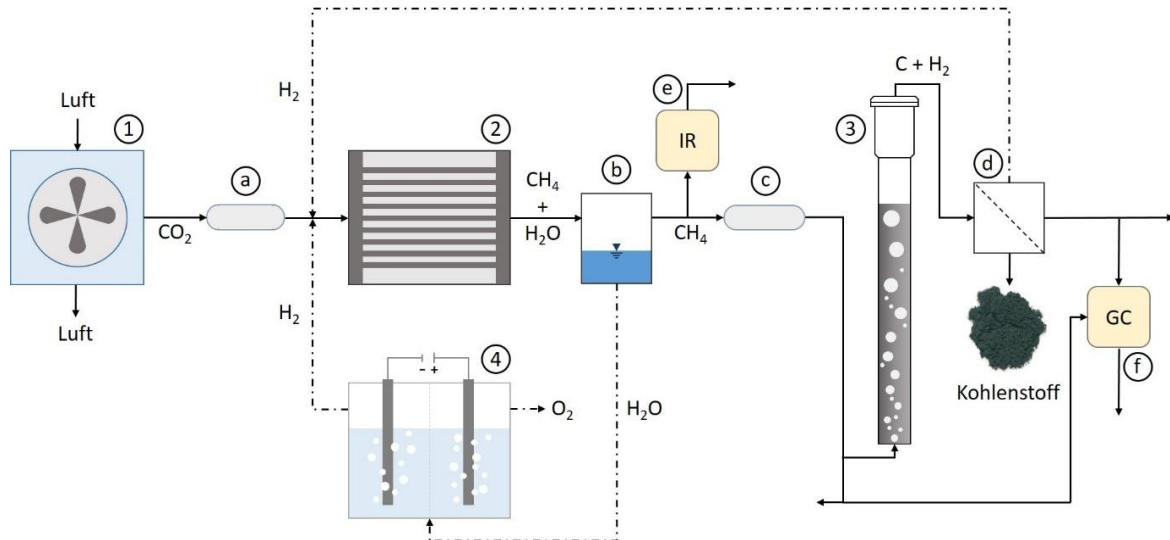


Abbildung 4. Aufbau des Verbundprozesses. Hauptkomponenten: 1) Direct Air Capture (DAC), 2) Katalytische Methanisierung, 3) Methanpyrolyse, 4) Wasserelektrolyse. Nebenkomponenten: a) CO_2 -Speicher, b) Wasserabscheider, c) CH_4 -Gasspeicher, d) Kohlenstofffilter, e) Infrarot-Gasanalysator (IR), f) Gaschromatograph (GC). Stoffströme sind durch Pfeile dargestellt (durchgezogene Linie – tatsächlich umgesetzt, gestrichelte Linie – theoretisch für geschlossenen H_2 -Kreislauf erforderlich).

Im Folgenden werden zunächst die experimentell tatsächlich umgesetzten Prozessschritte DAC, Methanisierung und Methanpyrolyse beschrieben, die in Abbildung 4 durch Pfeile mit durchgezogenen Linien verbunden sind. Für die vollständige Aufspaltung von CO_2 wäre zusätzlich ein Elektrolyseur erforderlich, der der Vollständigkeit halber ebenfalls in Abbildung 4 dargestellt ist. Auch die Rückführung des bei der Pyrolyse und der Elektrolyse produzierten Wasserstoffs wäre im vollständigen Prozess vorgesehen. Im Rahmen der nachfolgend beschriebenen Versuche wurde jedoch weder die Elektrolyse noch die Wasserstoffrückführung umgesetzt, weshalb sie in Abbildung 4 durch gestrichelte Pfeile eingebunden sind. Als Ersatz für den Elektrolyseur und die Wasserstoffrückführung aus der Pyrolyse wurde die Methanisierung mit Wasserstoff aus Gasflaschen mit einer Reinheit von 99,9 % betrieben [27].

Im ersten Schritt (1) des Gesamtprozesses wurde ein CO_2 -reiches Gasgemisch mittels DAC aus der Umgebungsluft gewonnen. Die von der Firma Climeworks entwickelte und betriebene DAC-Anlage wechselte zwischen Ad- und Desorptionszyklen, wobei überwiegend CO_2 aus der Luft abgetrennt wurde. Zunächst wurde ein Sorptionsmittel von Luft überströmt. Sobald eine ausreichende

Beladung mit CO₂ erreicht war, wurde die Luftzufuhr unterbrochen. Die Desorption der sorbierten Gase erfolgte durch eine Erwärmung auf ca. 100 °C [165]. Neben der Hauptkomponente CO₂ waren im Produktgas der DAC-Anlage weitere Komponenten der Luft (Stickstoff und Argon) in geringen Mengen enthalten [27]. Das Gas wurde anschließend komprimiert und in einem Behälter (a) gespeichert, bevor es im nächsten Schritt (2) mit Wasserstoff gemischt und katalytisch zu Methan und Wasser umgesetzt wurde. Hierfür wurde ein von der Firma INERATEC GmbH entwickelter und betriebener zweistufiger, mikrostrukturierter Methanisierungsreaktor verwendet. Im Anschluss wurde das bei der Methanisierung entstehende Wasser in einer Kühlfalle (b) bei 5 °C und 8 bar(a) auskondensiert, um nahezu trockene Produktgase mit einer Restfeuchte von ca. 0,1 vol.% zu erhalten [27]. Da der synthetisierte Produktgasstrom der Methanisierung den für die Pyrolyse erforderlichen Eduktgasstrom überstieg, wurde permanent ein Teil des Gases während des Verbundbetriebs über den von INERATEC für die kontinuierliche Produktgasanalyse verwendeten Infrarot (IR)-Gasanalysator (e) abgelassen. Der andere Teil des Methanisierungsproduktgases (MPG) wurde in einem weiteren Behälter (c) zwischengespeichert, bevor er mittels eines Hinterdruckreglers auf 5 bar(g) entspannt wurde. Eine weitere Entspannung des Gases auf den für die Pyrolyse erforderlichen Reaktoreingangsdruck erfolgte durch einen nachgeschalteten Massendurchflussregler (*mass flow controller*, MFC).

Nach der (teilweisen) Aufspaltung des Methans in festen Kohlenstoff und Wasserstoff im Pyrolysereaktor (3) wurde das Kohlenstoffpulver zusammen mit dem Pyrolyseproduktgas aus dem Reaktor ausgetragen. Hierfür war die Zugabe eines zusätzlichen Argonstroms im oberen Abschnitt des Pyrolysereaktors erforderlich, der aus Übersichtlichkeitsgründen nicht in Abbildung 4 dargestellt ist. Auf diesen sowie alle anderen Einzelkomponenten des Pyrolyseabschnitts wird im folgenden Abschnitt 4.2 näher eingegangen. Der Kohlenstoff wurde mittels Filtration (d) vom Pyrolyseproduktgas abgetrennt. Ein Teil des Gasstroms wurde anschließend zur Analyse zu einem Gaschromatographen (GC) geleitet. Über eine zusätzliche Leitung mit eigenem MFC konnte außerdem auch MPG aus dem CH₄-Gasspeicher (c) dem GC zugeführt werden, um das Gasgemisch im Speicherbehälter zu analysieren. Statt zum GC ließ sich ein definierter Teil des Gasgemischs aus dem Gasspeicher (c) über diesen MFC auch ins Abgas leiten. Dies wurde genutzt, um den Druck im Gasspeicher durch manuelle Anpassungen des MFC-Sollwerts näherungsweise konstant auf 6 bar(g) zu halten, da sich der über das IR-Messgerät (e) abgelassene Gasstrom nicht genau genug einstellen ließ. Außerdem kam es, abhängig von den Betriebsbedingungen, zu unterschiedlich stark ausgeprägten Schwankungen der Zusammensetzung des MPG und des MPG-Volumenstroms. Letztere wurden durch das beschriebene Vorgehen ausgeglichen. Auf die Ursache der Schwankungen wird näher im Anhang in Abschnitt 10.4.2 eingegangen.

4.2 Methanpyrolyse

4.2.1 Anlagenaufbau

Die Pyrolyseanlage wurde in Anlehnung an die Pyrolyseanlage einer vorherigen Arbeit [21] ausgelegt und aufgebaut. Dabei wurden Erweiterungen vorgenommen, um die Anlage auf die Anforderungen der vorliegenden Arbeit anzupassen, auf die im Folgenden eingegangen wird. Abbildung 5 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der Pyrolyseanlage.

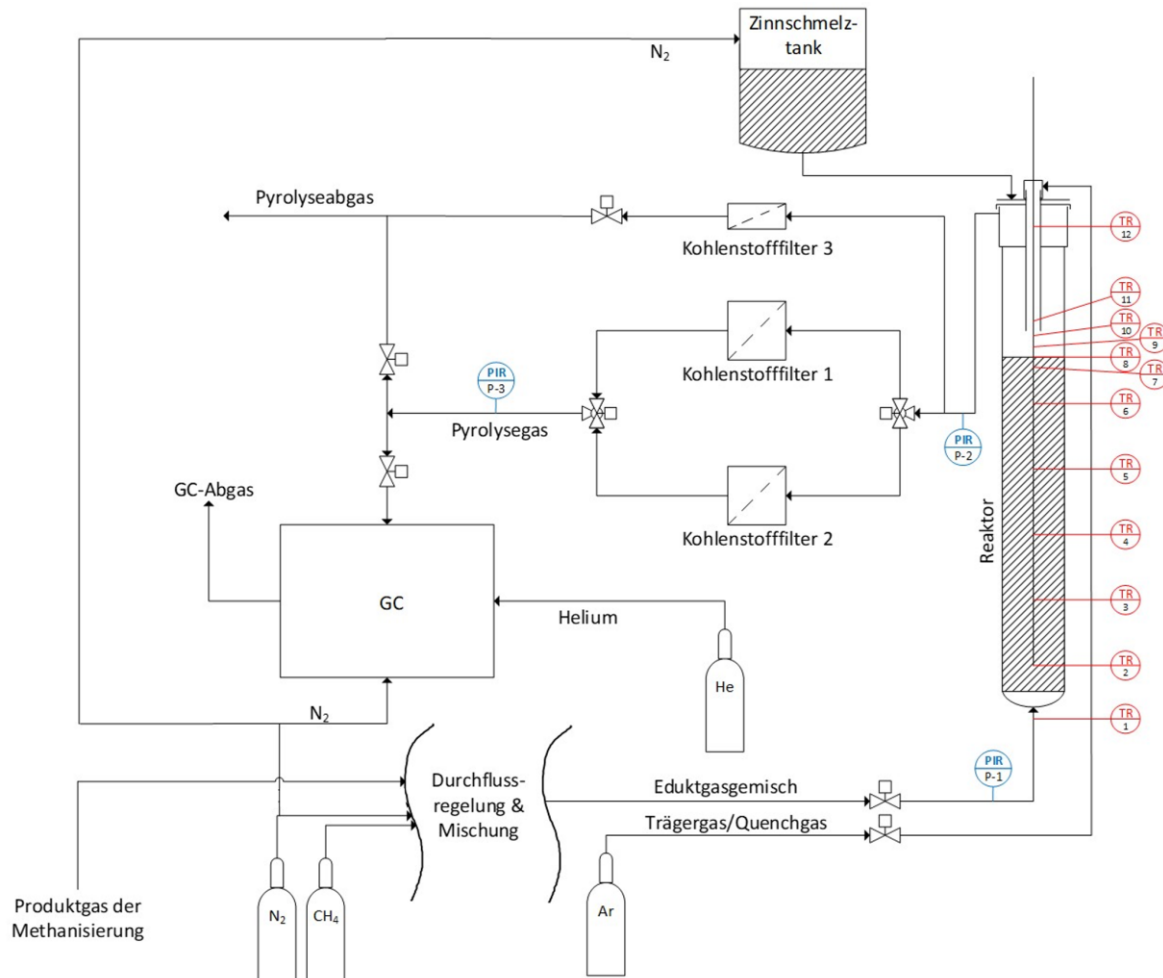


Abbildung 5. Vereinfachtes Fließbild der Methanpyrolyseanlage.

Die für alle Versuche verwendeten Pyrolysereaktoren glichen in ihren Abmaßen den in einer vorherigen Arbeit [21] verwendeten Reaktoren mit einer Gesamtlänge von 1300 mm. Der innere Durchmesser d_i im unteren Bereich betrug 40 mm. Im oberen Abschnitt weitete sich d_i über eine Länge von 50 mm auf 50 mm auf. Nach weiteren 50 mm mit konstantem Innendurchmesser von 50 mm wurde der Reaktor über eine KF50-Flanschverbindung mit dem Reaktordeckel verbunden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pyrolyseversuche wurde das Reaktorrohr bis zu einer Höhe von $H_{Sn} \approx 1000$ mm mit Zinn befüllt. An den in Tabelle 1 aufgeführten Positionen $h_{R,i}$ entlang der Reaktorhöhe befanden sich zentral elf Thermoelemente (TE) des Typs K (TR2-TR12), um die

Zinn-, bzw. Gastemperatur zu erfassen. Diese wurden durch ein einseitig geschlossenes Rohr aus Aluminiumoxid vor dem korrosiven, heißen Zinn geschützt. Zusätzlich war ein Typ K-TE (TR1) direkt unterhalb des Reaktorbodens ($h_{R,0} = 0$ mm) im Glasstutzen positioniert, durch den das Eduktgas dem Reaktor zugeführt wurde. Die Temperatur des Produktgases am Reaktorauslass wurde über ein Typ K-TE (TR13) abgeschätzt, das an der Außenseite des Reaktordeckels angeschweißt war.

Der Reaktoreingangsdruck P-1, der Druck unmittelbar nach dem Reaktorauslass P-2 und der Druck nach den Kohlenstofffiltern P-3 wurden als Absolutdrücke über Rosemount Druckmessumformer erfasst. Die Zufuhr des Eduktgasgemischs erfolgte über eine einzelne zentrale Lochblende mit einem Innendurchmesser von $0,5 \pm 0,05$ mm am Boden des Reaktors.

Tabelle 1. Entlang der Reaktorachse positionierte Thermoelemente (TE) und ihre jeweilige Höhe $h_{R,i}$ ober-, bzw. unterhalb des Reaktorbodens ($h_{R,0} = 0$ mm). TEs innerhalb der Argonzuleitung sind mit einem * markiert.

TE	$h_{R,i} / \text{mm}$	TE	$h_{R,i} / \text{mm}$	TE	$h_{R,i} / \text{mm}$	TE	$h_{R,i} / \text{mm}$
TR1	-4	TR5	800	TR9	1020	TR13	1310
TR2	50	TR6	950	TR10(*)	1050		
TR3	200	TR7	980	TR11*	1080		
TR4	500	TR8	1000	TR12*	1200		

Als Eduktgasgemisch wurde entweder das Produktgas aus der vorgeschalteten und im vorherigen Abschnitt 4.1 beschriebenen Methanisierungsanlage oder eine Mischung aus Flaschengasen (Methan (CH_4 4.5), Stickstoff (N_2 5.0)) verwendet. Die Dosierung der Gase erfolgte über MFCs der Fa. Bronkhorst High-Tech B.V., mit denen sich das CH_4 : N_2 -Verhältnis im Falle der Gasbereitstellung aus Gasflaschen einstellen ließ.

Während der Anfahrphase der Anlage wurde zunächst 7,882 kg Zinngranulat (99,99 %, HMW Hauner GmbH & Co. KG) in einem separaten Schmelztank verflüssigt. Das geschmolzene Metall wurde anschließend langsam in den vorgeheizten und mit Stickstoff durchspülten Reaktor gegeben. Das aus dem Schmelztank abgelassene Zinnvolumen wurde dabei kontinuierlich über eine Ausgleichsleitung mit Relativdruckregler mit Stickstoff ersetzt, um die Bildung eines Unterdrucks im Schmelztank zu verhindern. Die nominale Zinnfüllhöhe von $H_{\text{Sn}} = 1000$ mm wurde basierend auf der temperaturabhängigen Dichte des Metalls ρ_{Sn} [166] bei 1100 °C und der eingewogenen Zinnmasse für eine Zinnsäule ohne Gasanteil berechnet. Da Zinnrückstände nach dem Befüllen des Reaktors im Schmelzbehälter verbleiben, wäre jedoch eine geringfügig niedrigere Füllhöhe zu erwarten. Dies gilt auch für niedrigere Zinntemperaturen, für die ρ_{Sn} ansteigt. Durch die aufsteigenden Blasen, also den Gasanteil ϵ_G in der Blasensäule, nimmt die effektive Zinnhöhe während des Betriebs des Blasensäulenreaktors jedoch zu. Die tatsächliche Zinnhöhe lässt sich aufgrund dieser gegenläufigen Effekte rechnerisch nur abschätzen. Deshalb wurden TEs mit geringen Abständen im Bereich der vermuteten Zinnoberfläche positioniert (TR7-TR9/10), um die

Füllhöhe, ähnlich wie von Geißler [21] vorgeschlagen, anhand des Temperaturprofils abzuschätzen. Im Gegensatz zum Versuchsaufbau von Geißler [21] bildet das oberhalb der Zinnoberfläche gemessene Temperaturprofil jedoch überwiegend die Temperaturzunahme des im Gegenstrom eingeleiteten Argons ab, wie im Folgenden näher erläutert wird.

Für die Analyse des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Kohlenstoffprodukte ist es essenziell, den produzierten Kohlenstoff den jeweiligen Synthesebedingungen zuordnen zu können. Da sich der Kohlenstoff in den Versuchsaufbauten von Geißler et al. [22] [23] und Hofberger et al. [55] [71] im Reaktorkopf sammelte und vermischte, war eine solche Zuordnung bislang nicht möglich. Daher wurde der Reaktordeckel modifiziert, um den produzierten Kohlenstoff während des Pyrolysebetriebs kontinuierlich aus dem Reaktor zu entfernen. Da der geringe Volumenstrom des Pyrolyseproduktgases keinen vollständigen Austrag der Kohlenstoffpartikel ermöglicht, wurde dem Reaktor ein zusätzlicher Argonstrom oberhalb der Zinnoberfläche zugeführt. Hierzu wurde ein Aluminiumoxidrohr mit einem Innendurchmesser von 9 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm, das das Schutzrohr der Thermoelemente umschloss, zentral in den Reaktordeckel integriert. Durch den so entstehenden Ringspalt wurde dem Reaktor inertes Trägergas zugeführt, um den Kohlenstoff vollständig auszutragen. Der Auslass für das Trägergas befand sich dabei ca. 1055 mm oberhalb des Reaktorbodens, also etwa 55 mm über der nominellen Zinnoberfläche. Die axialen Temperaturprofile ließen jedoch eine tatsächliche Zinnhöhe von ≥ 1020 mm (TR 9) vermuten. Der Abstand $\Delta h_{\text{Ar-Sn}}$ zur Zinnoberfläche betrug demnach vermutlich ≤ 35 mm. Eine ausführliche Begründung für die im Rahmen dieser Arbeit getroffene Wahl des pneumatischen Partikelaustrags mit Argon als Trägergas erfolgt in Kapitel 6 (Weiterentwicklung des Pyrolysereaktors).

Dem Reaktor folgte ein Anlagenabschnitt zur Abtrennung der Kohlenstoffpartikel. Die Haupteinheit bestand aus zwei „BigBlue“-Filtern der Firma Pentec (Kohlenstofffilter 1 und 2 in Abbildung 5), deren Filterbeutel eine Perforation von 1 μm aufwiesen und sich unkompliziert austauschen ließen. Über pneumatisch gesteuerte Dreiwegekugelhähne wurde die Gasführung zwischen den beiden Filtern umgeschaltet, um die Filterbeutel zu wechseln, ohne die Abgasleitung zu blockieren. Alternativ zu diesen beiden Hauptfiltern bestand die Möglichkeit, den kohlenstoffhaltigen Gasstrom über einen Swagelok-Filter (Kohlenstofffilter 3) mit einer Perforation von 15 μm zu leiten. Die mit Filter 3 versehene Leitung war jedoch vorwiegend als kurzzeitige, zusätzliche Abgasleitung gedacht, um Druckstöße im Reaktor beim Umschalten zwischen den beiden Hauptfiltern zu vermeiden. Außerdem wurde das bei der Pyrolyse entstehende Kohlenstoffpulver im Rahmen einer studentischen Arbeit [167] in die Geldart-Pulverklasse C eingestuft (Vgl. Abschnitt 3.4). Diese kann bei der pneumatischen Förderung Störungen durch Pulverablagerungen an den Wänden der Förderleitungen oder durch Partikelaggregation hervorrufen [159]. Auch vor dem Hintergrund

eines solchen Szenarios war die alternative Abgasleitung vorgesehen, um ggf. Kohlenstoffblockaden vor den Hauptfiltern lösen zu können.

Nach der Kohlenstoffabtrennung wurde ein Teil des Pyrolysegases durch eine Bypassleitung über einen Gaschromatographen (ARNEL 6686 Model 4017 der Fa. PerkinElmer) mit vier Trennsäulen (HAYSEP N, HAYSEP T, Molsieb 13X, Molsieb 5A) und Argon und Helium als Trägergasen geleitet. Das restliche Gas verlies die Anlage als Abgas. Der Einsatz einer Bypassleitung für die Gasanalyse minimierte Druckschwankungen im Reaktorkopf. Mit einem Stickstoffstrom von 320 ml_N/min, der dem mit Zinn befüllten Reaktor über die Lochblende am Reaktorboden zugeführt wurde, ergaben sich über einen großen Trägergasstrombereich nur geringe Druckänderungen. Bei einer Erhöhung des Argonstroms von 0,5 l_N/min auf 12 l_N/min stieg der Druck P-2 am Reaktorauslass lediglich von 1,013 bar auf 1,084 bar. Das Abzweigen des Gasstroms für die Gasanalyse mittels GC resultierte in keiner messbaren Druckänderung. Mittels GC-Analyse wurden neben CH₄, H₂, N₂ und Ar auch CO sowie die höheren Kohlenwasserstoffe Ethan C₂H₆, Ethen C₂H₄ und Ethin C₂H₂ quantifiziert. Das Abgas der Gasanalyse wurde über eine vom Anlagenabgas getrennte Leitung geführt. Dies sollte den Druck am Auslass des Gaschromatographen möglichst konstant halten und Druckschwankungen durch Variationen des Abgasvolumenstroms der Pyrolyseanlage, die sich auf die GC-Messergebnisse ausgewirkt hätten, vermeiden.

Die genauen Spezifikationen, Messunsicherheiten und Regelgenauigkeiten der genannten Anlagenkomponenten sind im Anhang in Abschnitt 10.3 aufgeführt.

4.2.2 Versuchsdurchführung

Der Pyrolysereaktor wurde zu Beginn jeder Versuchsreihe wie im vorherigen Abschnitt beschrieben über eine Rohrleitung mit geschmolzenem Zinn aus einem Zinnschmelztank befüllt. Während des Befüllvorgangs wurde über die Einzellochblende Stickstoff (400 ml_N/min, N₂ 5.0) zugeführt, um ein Verblocken der Gaszuleitung zu verhindern. Zusätzlich wurde über den Deckel des Reaktors auch Argon (0,5 l_N/min, Ar 4.8) über die Trägergaszufuhrleitung in den Reaktor dosiert, um eine Blockade des Ringspalts durch Zinnspritzer zu vermeiden. Nach dem Abschluss des Befüllvorgangs wurde der Reaktor langsam auf die Zieltemperatur für den ersten Pyrolyseversuch aufgeheizt. Dabei blieben die Volumenströme von N₂ und Ar zunächst unverändert. Sobald die Temperaturmesswerte darauf hindeuteten, dass die Zinnoberfläche durch die temperaturbedingte Volumenzunahme das TE TR9 auf einer Höhe von 1020 mm erreicht hatte, welches das letzte TE unterhalb der Öffnung des Ringspalts für die Argonzufuhr darstellte, wurde der Stickstoffstrom \dot{V}_{N_2} auf 350 ml_N/min reduziert. Hierdurch konnte die Zinntemperatur bis auf den gewünschten Zielwert erhöht werden, ohne dass der Druck der Argonzufuhrleitung (Drucktransmitter nicht in Abbildung 5 dargestellt) darauf

hindeutete, dass die Zinnoberfläche mit dem Ringspalt in Kontakt kam. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wurde zunächst der Argonvolumenstrom \dot{V}_{Ar} im oberen Reaktorabschnitt schrittweise bis auf den jeweiligen Zielwert für den Versuch (s. Tabelle 3) erhöht. Im Anschluss daran wurde schrittweise (mit $\Delta\dot{V} = 10$ bis $20 \text{ ml}_N/\text{min}$) die Zusammensetzung des Eduktgasstroms angepasst. Dabei wurde N_2 nach und nach durch CH_4 oder das MPG ausgetauscht, bis die Zielzusammensetzung erreicht war. Die finalen Eduktgaszusammensetzungen sind in Tabelle 2 für den Verbundbetrieb des CCU-Prozesses und in Tabelle 3 für weitere Pyrolyseversuche mit Flaschengasen (CH_4 4.5 und N_2 5.0) angegeben. Bei Versuch #4 wurde der Argonvolumenstrom auf lediglich $\dot{V}_{Ar, \#4} = 0,5 \text{ l}_N/\text{min}$ eingestellt, um den Effekt des Volumenstroms auf den Zinnanteil im Kohlenstoffprodukt zu analysieren. Bei dem niedrigen Argonstrom war unklar, ob der Kohlenstoff bereits im Versuch vollständig ausgetragen wurde. Daher wurde nach dem Ende der Kohlenstoffsynthese in Versuch #4 und dem anschließenden Wechsel auf N_2 als Reaktorspülgas die Abgasführung zunächst auf den zweiten Kohlenstofffilter umgestellt. Anschließend wurde der Argonvolumenstrom innerhalb von 32 min langsam auf $12 \text{ l}_N/\text{min}$ erhöht und anschließend für 9 min bei diesem Wert belassen, um ggf. im Reaktor verbliebenen Kohlenstoff vor dem Beginn des nächsten Synthesversuchs zu entfernen. Kohlenstoffanalysen des Versuchs #4 in Kapitel 7.3 beziehen sich auf die Probe aus dem ersten Filter, die mit $0,5 \text{ l}_N/\text{min}$ Argon ausgetragen wurde.

Die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen des MPG stellen über die Versuchsdauer gemittelte Werte und ihre jeweiligen kombinierten Unsicherheiten u_C dar. Das Vorgehen von Uhlenbruck et al. [27] bei der Unsicherheitsanalyse wird detailliert im Anhang in Abschnitt 10.4 erläutert.

Tabelle 2. Gemittelte molare Anteile des MPG, das in den Verbundversuchen #1-#5 als Feedgas für die Methanpyrolyse diente. Die Versuchsbezeichnungen #1-#5 entsprechen den Bezeichnungen in Tabelle 3. Die Tabelle aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Versuch	$\tilde{y}_{CH_4} / \%$	$\tilde{y}_{H_2} / \%$	$\tilde{y}_{CO_2} / \%$	$\tilde{y}_{CO} / \%$	$\tilde{y}_{div} / \%$
#1	82,46 $\pm 6,85$	10,07 $\pm 5,77$	0,06 $\pm 0,16$	0,01 $\pm 0,08$	7,40 $\pm 12,86$
#2	87,01 $\pm 0,29$	1,18 $\pm 0,22$	4,31 $\pm 0,59$	0,01 $\pm 0,08$	7,49 $\pm 1,21$
#3	86,85 $\pm 0,34$	1,18 $\pm 0,29$	4,03 $\pm 0,81$	0,01 $\pm 0,08$	7,93 $\pm 1,55$
#4	86,53 $\pm 0,14$	1,09 $\pm 0,09$	3,43 $\pm 0,17$	0,01 $\pm 0,08$	8,94 $\pm 1,39$
#5	87,49 $\pm 0,62$	0,97 $\pm 0,35$	5,56 $\pm 1,56$	0,02 $\pm 0,09$	5,96 $\pm 2,62$

Die Werte basieren u.a. auf einem Abgleich der vom Projektpartner INERATEC kontinuierlich mittels IR-Analyse gemessenen Gaszusammensetzung mit Mehrfachbestimmungen der Gaszusammensetzung im MPG-Gasspeicher mittels GC. Mehrfachbestimmungen der Speichergaszusammen-

setzung erfolgten jedoch nur zwischen den einzelnen Pyrolyseversuchen, da der GC während der Versuche durchgehend für die Analyse des Pyrolyseproduktgases eingesetzt wurde. Der in Tabelle 2 angegebene molare Gasanteil \tilde{y}_{div} umfasst die Gase, die bei der IR-Analyse des MPG nicht direkt gemessen wurden. Der Anteil entspricht somit der Differenz zu 100 %. Ein Abgleich mit GC-Analysen des MPG legt nahe, dass es sich hierbei um überwiegend N_2 und Ar handelt (Vgl. Kapitel 10.5 im Anhang) [27].

Die Methanisierung wurde im Verbundbetrieb überstöchiometrisch betrieben. Dabei konnte entweder CO_2 oder H_2 im Überschuss vorliegen. Durch einen erhöhten H_2 -Anteil (Versuch #1) konnte CO, was ein bekanntes Katalysatorgift ist, im Produktgas eliminiert werden. Ob sich CO negativ auf die Methanpyrolyse im mit flüssigem Zinn gefüllten Reaktor auswirkt, war zum Zeitpunkt der Versuche unbekannt. Zum Vergleich wurde auch mit einem CO_2 -Überschuss Methan synthetisiert (Versuche #2-#5), wobei der Methananteil des MPG für alle Versuche möglichst vergleichbar sein sollte. Somit ergaben sich zwei MPG-Mischungen, die als Eduktgemisch für die Pyrolyse bei etwa 1100 °C verwendet wurden: eine mit Wasserstoff als anteilig größter Nebenkomponekte (durch H_2 -Überschuss) und eine mit CO_2 (durch CO_2 -Überschuss). Letztere Gasmischung wurde außerdem auch bei ca. 1050 °C pyrolysiert.

Als dritter Parameter wurde der zum Kohlenstoffaustrag verwendete Argonvolumenstrom \dot{V}_{Ar} im oberen Abschnitt des Pyrolysereaktors variiert, um den Einfluss des Trägergasvolumenstroms auf die Eigenschaften des Kohlenstoffpulvers (Zinngehalt, PAK-Gehalt, Kohlenstoffmodifikationen) zu untersuchen. Die Parameterkombinationen der einzelnen Pyrolyseversuche sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt. Der Pyrolysereaktor wurde zwischen den einzelnen Pyrolyseversuchen mit Stickstoff 5.0 aus Gasflaschen gespült.

Die Versuche #1-#5 wurden im Verbund mit den beiden Projektpartnern INERATEC (Methanisierungsanlage) und Climeworks (DAC-Anlage) durchgeführt. Für die anderen Versuche wurden CH_4 und N_2 aus Gasflaschen verwendet und über MFCs in den angegebenen volumetrischen Verhältnissen gemischt. Die Versuche #6 und #7 waren Teil einer Versuchsreihe, bei der die Argonzufuhr im Gegensatz zu allen anderen Versuchen über ein Stahlrohr erfolgte. Der Abstand der Ringspaltöffnung zur Zinnoberfläche war größer als in den anderen Versuchen, um die Korrosion des Stahlrohrs durch Kontakt mit flüssigem Zinn zu verhindern. Dies scheiterte jedoch an heißen Zinnspritzern, die trotz des größeren Abstands zu erheblichen Korrosionserscheinungen führten. Die GC-Analysen des Produktgases von Versuch #6 und #7 (Wiederholung von #6) zeigten keine Unregelmäßigkeiten und ihre Wiederholbarkeit ist gegeben. Daher wurden diese beiden Versuche bei der Auswertung der Prozesskenngrößen (Kapitel 7.1) und der Kohlenstoffcharakterisierung

(Kapitel 7.3) berücksichtigt. Im Gegensatz dazu war die Korrosion des Stahlrohrs am Folgetag, als weitere Versuche durchgeführt wurden, vermutlich schon sehr weit fortgeschritten, sodass es zu Unregelmäßigkeiten kam. Die GC-Messungen deuteten darauf hin, dass über den gesamten Zeitraum dieser weiteren Versuche kein stationärer Betrieb erreicht wurde. Diese Versuche wurden daher nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 3. Mittelwerte und kombinierte Unsicherheiten u_c der Betriebsparameter der Methanpyrolyseversuche. Die Versuchsbezeichnungen #1-#5 entsprechen den Bezeichnungen in Tabelle 2. Die Tabelle aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Versuch	$\bar{T}_{LM} /$ °C	P-2 / bar(a)	$\dot{V}_{\text{Edukt}} /$ ml _N min ⁻¹	$\dot{V}_{\text{Ar}} /$ l _N min ⁻¹	$\Delta h_{\text{Ar-Sn}} /$ mm	Feedanteile/ vol. %
#1	1098,0 ±11,9	1,015 ±0,030	364,0 ±25,6	9,000 ±0,047	≤ 35	s. Tabelle 2
#2	1096,6 ±14,0	1,083 ±0,021	354,9 ±6,9	9,000 ±0,047	≤ 35	s. Tabelle 2
#3	1096,2 ±9,6	1,089 ±0,011	358,0 ±10,1	9,000 ±0,047	≤ 35	s. Tabelle 2
#4	1103,0 ±9,8	1,010 ±0,008	355,6 ±7,6	0,500 ±0,003	≤ 35	s. Tabelle 2
#5	1045,6 ±10,1	1,085 ±0,009	353,5 ±5,4	9,000 ±0,047	≤ 35	s. Tabelle 2
#6	995,6 ±15,8	1,084 ±0,008	200,0 ±1,0	12,000 ±0,06	≤ 140	CH ₄ :N ₂ – 80:20
#7	995,7 ±8,6	1,083 ±0,008	200,0 ±1,0	12,000 ±0,06	≤ 140	CH ₄ :N ₂ – 80:20
#8	1048,2 ±9,5	1,075 ±0,008	350,0 ±1,8	9,000 ±0,046	≤ 35	CH ₄ :N ₂ – 25:75
#9	1048,5 ±9,4	1,075 ±0,008	350,0 ±1,9	9,000 ±0,046	≤ 35	CH ₄ :N ₂ – 50:50

4.3 Kohlenstoffcharakterisierung

4.3.1 Elektronenmikroskopie (REM und TEM)

Bilder des Kohlenstoffs wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit einem LEO 1530 Gemini Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen. Für die Analyse des Kohlenstoffs mittels (hochauflösender, *high resolution*) Transmissionselektronenmikroskopie ((HR)TEM) wurde ein Philips CM200 FEG Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Für die Präparation der Probenträger (mit einem „lacey“ Kohlenstofffilm beschichtete kupferne TEM-Probenträger) wurde von jeder synthetisierten Kohlenstoffprobe eine zufällige Stichprobe genommen und in Isopropanol dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend vernebelt, um die Probe auf den Probenträger zu übertragen. Die TEM-Probenträger mit den Kohlenstoffstichproben wurden sowohl für REM- als auch für TEM-Analysen verwendet. Alle elektronenmikroskopischen Analysen wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Die mittels Elektronenmikroskopie erhaltenen Bilder wurden mit der Software ImageJ 1.52v ausgewertet.

4.3.2 Raman-Spektroskopie

Die Ramanspektren der Kohlenstoffproben wurden am Institut für funktionale Grenzflächen (IFG) des KIT mit einem Bruker Senterra 2 Ramanspektrometer aufgenommen. Dafür wurde die Leistung des als Anregungsquelle verwendeten Lasers ($\lambda_L = 532 \text{ nm}$) auf 6,25 mW eingestellt und jeweils eine Probenfläche mit einem Durchmesser von 5 μm bestrahlt. Die Gesamtintegrationszeit pro Spektrum betrug 20 s und setzte sich aus je vier Koadditionen (4x5 s) zusammen. Die aufgenommenen Ramanspektren wurden anschließend für jede Probe gemittelt. Die Spektren erster Ordnung wurden mit zwei Lorentz-Kurven gefittet, wofür die Software OriginPro verwendet wurde. Nur für die Proben C#6 und C#7 (1000 °C, 8:2 CH₄:N₂) wurde das von Sadezky et al. [168] beschriebene Vorgehen für ungeordneten Kohlenstoff gewählt, bei dem für den Fit des Spektrums erster Ordnung fünf Peaks verwendet werden. Als Fit-Vorgabe für die Peakpositionen wurden dabei die von Sadezky et al. [168] beschriebenen Bereiche angegeben. Das aufwändigere Vorgehen für die Proben C#6 und C#7 ist darin begründet, dass dies die einzigen Proben waren, bei denen mittels TEM-Analyse ausschließlich Kohlenstoffflocken gefunden wurden. Eine genauere Dekonvolution der Spektren dieser Proben ermöglicht somit Aussagen bezüglich der Flockeneigenschaften. Außerdem ist in den Spektren erster Ordnung der beiden Proben C#6 und C#7 eine niederfrequente Schulter des D-Peaks zu erkennen, die mit nur zwei Lorentz-Kurven nicht adäquat gefittet werden konnte. Die Ramanspektren zweiter Ordnung wurden unabhängig von den Spektren erster Ordnung mit drei Lorentz-Kurven gefittet.

Im Gegensatz dazu sind die Spektren der anderen Proben als eine Überlagerung von Ramanspektren zu verstehen, die von den verschiedenen in den Proben vorhandenen Kohlenstoffmodifikationen erzeugt werden. Eine Zuordnung von Struktureigenschaften auf Basis dieser überlagerten Spektren ist somit nicht möglich. Da in den Spektren der anderen Proben zudem keine niederfrequente Schulter des D-Peaks erkennbar war, konnten diese Spektren mit zwei Lorentz-Kurven ausreichend genau gefittet werden, um sie untereinander vergleichen zu können.

4.3.3 XRD

Die Analyse der Kohlenstoffproben mittels Röntgenbeugung (*X-Ray diffraction*, XRD) erfolgte am Institut für funktionale Grenzflächen (IFG) des KIT mit einem Bruker D8 Diffraktometer (Röntgenquelle: $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ 0,154060 nm). Die Diffraktogramme wurden mit einem positionsempfindlichen Lynxeye-Detektor für 2θ -Werte zwischen 5° und 95° und 2 s pro Schritt aufgenommen. Die Datenauswertung erfolgte mit der Bruker Software DIFFRAC.EVA V5.2 und TOPAS V6 [169].

4.3.4 XPS

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) wurde mit einem K-Alpha+ XPS-Spektrometer von ThermoFisher Scientific am Institut für angewandte Materialien (IAM-ESS) des KIT durchgeführt. Die Datenerfassung und Datenverarbeitung erfolgte mit der Software Thermo Advantage. Eine mikrofokussierte ($400\text{ }\mu\text{m}$ Punktgröße), monochromatische $\text{Al K}\alpha$ -Röntgenquelle wurde zur Bestrahlung der Proben verwendet. Während der Messungen wurde das Ladungskompensationssystem des K-Alpha+ XPS-Spektrometers eingesetzt, um die lokale Ansammlung von Ladungen zu verhindern. Hierfür wurden die Proben zusätzlich zur Röntgenstrahlung mit Elektronen (8 eV) und niedrigerenergetischen Argonionen beschossen. Die XPS-Spektren wurden mit Voigt-Kurvenprofilen gefittet (Unsicherheit von $\pm 0,2$ eV) und anschließend unter Verwendung der Scofield-Sensitivitätsfaktoren [170] quantitativ ausgewertet. Zur Vergleichbarkeit der Spektren wurden diese auf den graphitischen $\text{sp}^2\text{ C } 1\text{s}$ Peak von Kohlenstoff mit einer Bindungsenergie von 284,4 eV bezogen.

4.3.5 Optische Mikroskopie

Die Analyse von Kohlenstoffproben und der darin enthaltenen Mikropartikel aus Zinn mittels optischer Mikroskopie erfolgte mit einem digitalen Lichtmikroskop (Keyence VHX-7000, 20- bis 6000-fache Vergrößerung). Eine geringe Menge Kohlenstoff wurde dafür in eine gläserne Petrischale gegeben und mit Auflichtbeleuchtung analysiert.

4.3.6 Elementaranalysen

Die Massenanteile von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) aller synthetisierten Proben wurden mit einem Mikroelementaranalysator (LECO Truspec CHN Micro) am Institut für Technische Chemie (ITC) des KIT bestimmt. Je Analyse wurden ca. 2 mg Probe eingewogen. Der Zinnanteil der Proben wurde basierend auf den Ergebnissen der CHN-Analysen als Differenz zu 100 % berechnet. Dieses Vorgehen wurde für zwei Proben durch ICP-OES Analysen (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, iCAP 7000 Series – Thermo Scientific) am Institut für angewandte Materialien (IAM-AWP) des KIT überprüft, mit denen der Metallgehalt der Proben direkt quantifiziert wurde.

4.3.7 PAK-Gehalt

Die Belastung der Kohlenstoffproben mit PAK wurde nach DIN ISO 18287:2006-05 [171] vom Institut Alpha GmbH & Co. KG bestimmt. Bei dem standardisierten Vorgehen wird die Menge von 16 PAK ermittelt, die von der amerikanischen *Environmental Protection Agency* (EPA) als besonders besorgniserregende Substanzen für Gesundheit und Umwelt eingestuft werden. Zunächst wird eine Extraktion mit Cyclohexan durchgeführt, gefolgt von einer Analyse mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) [171]. Eine Abweichung von der Norm ergab sich bezüglich der eingewogenen Probenmassen, da die Dichte von Kohlenstoff deutlich niedriger ist als die Dichte von Bodenproben, für die die Norm ursprünglich entstand. Aufgrund der begrenzten volumetrischen Kapazität des Probenbehälters konnte somit nur jeweils ca. 1 g Kohlenstoff analysiert werden, während laut Norm zehn bis 25 g Probe eingewogen werden sollen [171]. Durch die erheblich reduzierte Probenmasse erhöhte sich die Detektionsgrenze für jede der 16 analysierten Substanzen auf 2 mg/kg.

4.4 Kohlenstoffreinigung

4.4.1 Zinnabtrennung über Sichtung mit Trägergas

Ein Ansatz zur Entfernung von Zinn aus den Kohlenstoffproben bestand in der Variation des Trägergasstroms (Argon), um Zinnpartikel mittels Schwerkraftsichtung direkt im Reaktor vom Kohlenstoff abzutrennen. Die Variation des Argonstroms \dot{V}_{Ar} im Rahmen verschiedener Versuche ist in Tabelle 3 des Abschnitts 4.2.2 aufgeführt, in dem das Vorgehen bei den Pyrolyseversuchen detailliert beschrieben wird.

4.4.2 PAK-Desorption

Zur Reinigung des Kohlenstoffs sollten die Schadstoffe über Desorption bzw. Vergasung mit Wasserdampf entfernt werden. Hierfür wurden pro Versuch ca. 1,5 g des in Versuch #3 (s. Tabelle 3 in Abschnitt 4.2.2) synthetisierten Kohlenstoffs in einen Edelstahltiegel eingewogen (s. Tabelle 17 im Anhang für Einwaagen). Das untere Ende des Tiegels wurde vor dem Befüllen mit einer porösen Stahlsinterplatte, auf der zusätzlich ein temperatur- und feuchtigkeitsbeständiges „Papier“ lag, gasdurchlässig verschlossen. Da es sich bei dem „Papier“ um einen Restbestand aus einem früheren Projekt handelte und die Originalverpackung fehlte, sind die genaue Zusammensetzung und Bezeichnung sowie der Hersteller unbekannt. Nach dem Befüllen des Tiegels wurde dieser auch am oberen Ende mit einer Stahlsinterplatte verschlossen, wobei ein kreuzförmiger Stahleinsatz als Auflage für die obere Platte diente (s. Abbildung 42 im Anhang). Nach dem Wiegen der Probe mit einer Feinwaage (Sartorius ME414S mit einer Genauigkeit von 0,1 mg) wurde der Tiegel mit dem Rohr für die Gaszufuhr verbunden. In letzterem befand sich ein Typ K Thermoelement, das zentral etwa 1 mm oberhalb der zweiten Sinterplatte positioniert war, wie in Abbildung 6 b dargestellt.

Das Rohr für die Gaszufuhr und der daran befestigte Probentiegel wurden fünf Minuten lang mit N_2 gespült, um Luft aus dem System zu entfernen. Unter einem anhaltenden N_2 -Strom wurde der Tiegel anschließend in ein vorgeheiztes, unten verschlossenes Stahlrohr eingelassen, das von außen mit einem elektrischen Rohrofen beheizt wurde. Abbildung 6 a zeigt den Gesamtaufbau der Versuchsanlage. Für die Gaszufuhr konnte manuell zwischen N_2 oder Wasserdampf aus einem elektrischen Labordampferzeuger (MG Dampftechnik, Typ MG2-004 W) als Reinigungsmedium gewechselt werden. Die Kohlenstoffprobe im Tiegel wurde von oben durchströmt und das Gas verließ die beheizte Zone anschließend im Gegenstrom durch den Ringspalt zwischen den beiden Stahlrohren. Dadurch wurde das eintretende Gas vorgewärmt. Der Wasserdampf und möglicherweise darin enthaltene organische Komponenten wurden anschließend in einer mit Eiswasser gekühlten Kühlfalle bei ca. 12 °C auskondensiert. Eine Kombination aus Aktivkohlefilter und Ölbindgranulat nach der Kühlfalle sollte die Schadstoffbelastung des Abgases zusätzlich

reduzieren. Ein Messgerät zur Gasanalyse stand an der verwendeten Versuchsanlage nicht zur Verfügung.

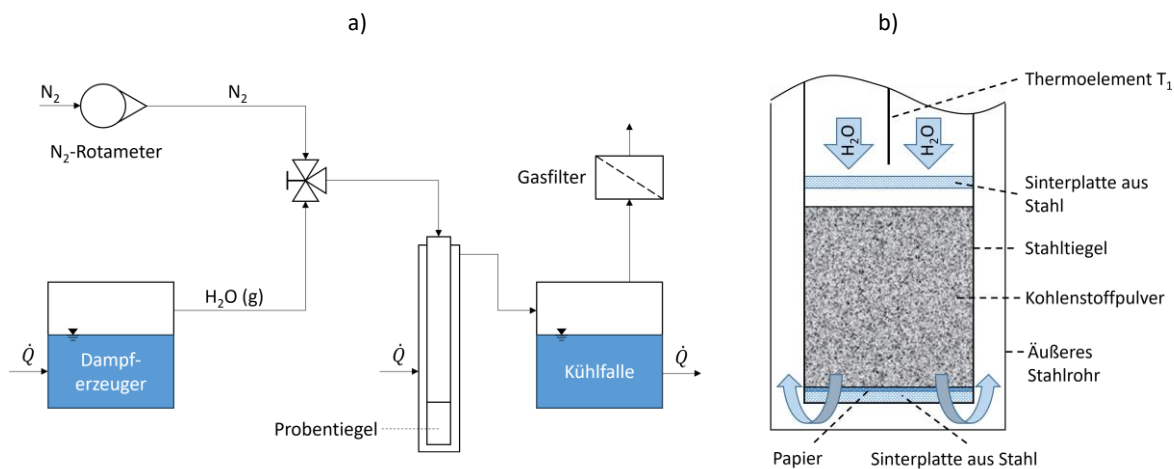


Abbildung 6. Fließbild der Versuchsanlage für die PAK-Entfernung von Kohlenstoffproben mittels Desorption (a) und detaillierte Darstellung des eingebauten und befüllten Probenziegels (b).

Während der Einbau des Tiegels in den Ofen immer unter Stickstoffatmosphäre stattfand, wurde das Gas in den Versuchen R#1 – R#6 anschließend für die Reinigung der Probe langsam von Hand auf H_2O umgestellt, sobald die Zieltemperatur T_{soll} erreicht war. Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, variierte die Zieltemperatur T_{soll} bei der Behandlung mit Wasserdampf zwischen 600 °C und 700 °C (R#4 – R#6).

Tabelle 4. Übersicht der Nachbehandlungsparameter zur PAK-Entfernung von Kohlenstoffproben mittels Desorption. Die unbehandelte Probe C#3 wurde im Versuch #3 mit den in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsparametern synthetisiert.

Probe	Reinigungszeit t_{Re}	Mittlere Temperatur \bar{T}_1	T_{soll}	Medium	Volumenstrom bei T_{soll}
C#3 – unbehandelte Probe					
R#1	6,3 min	$604,5 \pm 4,1$ °C	600 °C	H_2O	282 ml/s
R#2	12,0 min	$598,1 \pm 3,0$ °C	600 °C	H_2O	282 ml/s
R#3	17,3 min	$599,2 \pm 3,6$ °C	600 °C	H_2O	282 ml/s
R#4	25,0 min	$604,8 \pm 10,1$ °C	600 °C	H_2O	282 ml/s
R#5	24,4 min	$654,7 \pm 6,8$ °C	650 °C	H_2O	298 ml/s
R#6	27,7 min	$698,7 \pm 18,2$ °C	700 °C	H_2O	314 ml/s
R#7	15,9 min	$602,9 \pm 2,9$ °C	600 °C	N_2	44 ml/s

600 °C wurde als niedrigste Temperatur für die Nachbehandlung gewählt, da die Siedepunkte zweier äußerst gesundheitsschädlicher PAK, Benzo(a)pyren und Dibenzo(a,h)anthracen, bei 496 °C und 524 °C liegen [172]. Bei mindestens 600 °C ist daher mit der Desorption und Verdampfung dieser Substanzen zu rechnen. Höhere Temperaturen wurden ebenfalls getestet, um die Entfernung der PAK zu beschleunigen und ggf. zu verbessern, da mit einer Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Sorptionsgleichgewichts hin zur Desorption stattfindet. Als Obergrenze wurden

700 °C festgelegt, da ab ungefähr dieser Temperatur mit dem Einsetzen von Vergasungsreaktionen zwischen Kohlenstoff und Wasserdampf zu rechnen ist [173], [174].

Bei einer Zieltemperatur von 600 °C wurden zudem verschiedene Reinigungszeiten t_{Re} untersucht (R#1 – R#4). Zum Vergleich mit der Dampfnachbehandlung der Proben wurde außerdem ein Versuch (R#7) bei 600 °C mit N₂ durchgeführt, wie in Tabelle 4 angegeben. Die Temperaturverläufe aller Versuche sind im Anhang in Abbildung 43 dargestellt. Mit dem Umstellen von N₂ auf Wasserdampf geht ein Wechsel der spezifischen Wärmekapazität des Mediums einher. Deshalb kam es bei den Versuchen R#4 – R#6 zunächst zu einem merklichen Temperatureinbruch, wie in den Temperaturverläufen in Abbildung 43 erkennbar ist. Nach einer solchen Temperaturabnahme wurde die Stoppuhr für die Zielzeit $t_{\text{Timer}} = 20$ min erst nach dem erneuten Erreichen der Zieltemperatur T_{soll} gestellt, wodurch sich in Summe die in Tabelle 4 angegebenen längeren Reinigungszeiten t_{Re} ergaben, während derer die Proben dem heißen Dampf ausgesetzt waren. Bei den anderen Versuchen erfolgte die Umstellung des Handventils noch langsamer als bei den Versuchen R#4 - R#6, wodurch nur eine geringfügige Temperaturabnahme beobachtet wurde. Bei diesen Versuchen begann die Zeitmessung bis zum Erreichen von t_{Timer} (5, 10 oder 15 min) nachdem das Handventil vollständig auf Wasserdampf umgestellt war. Die in Tabelle 4 angegebenen Reinigungszeiten t_{Re} beinhalten die für die langsame Ventulumstellung benötigte Zeit ab dem Punkt, an dem eine Temperaturänderung den Beginn der Dampfzufuhr signalisierte. Die der Umstellung auf Dampf vorausgehenden Aufheizzeiten t_{heiz} , nach der T_{soll} erstmalig nach dem Einbau des Proben Tiegels erreicht wurde, können Tabelle 17 im Anhang entnommen werden. Nach dem Ablauf der Zeit t_{Timer} wurde in den Versuchen R#1-R#6 zunächst wieder von Wasserdampf auf N₂ umgestellt, bevor das Gaszufuhrrohr zusammen mit dem Tiegel zum Abkühlen unter N₂-Atmosphäre aus dem Ofen entfernt wurde. Nach dem Erreichen von $T_1 \approx 70$ °C wurde der Proben Tiegel vom Gaszufuhrrohr gelöst und zur Bestimmung der Probenmasse erneut gewogen (s. Tabelle 17 im Anhang).

Der H₂O-Massenstrom wurde in einem separaten Versuch bei einer Reaktortemperatur von ca. 600 °C ohne Kohlenstoffprobe durch die Kondensation des Dampfes in einer dem Reaktor nachgeschalteten Kühlfalle näherungsweise bestimmt. Während der N₂-Volumenstrom über ein Rotameter auf etwa 50 l_N/h geregelt wurde, verfügten der verwendete Dampfgenerator und die Dampfzuleitung über keine Vorrichtung zum Bestimmen des Durchflusses. Die Kühlfalle wurde von außen mit Eiswasser gekühlt, das nach der Versuchszeit von 51 Minuten eine Temperatur von 26 °C hatte. Der angegebene Dampfstrom konnte somit nur näherungsweise aus der kondensierten Wassermasse von 214,3 g bestimmt werden, da der Dampf nicht vollständig auskondensierte. Die

in Tabelle 4 angegebenen Dampfvolumenströme wurden mit der Dichte von Wasserdampf bei der jeweiligen Solltemperatur und 1 bar aus dem VDI-Wärmeatlas [175] berechnet.

5 Reaktionstechnisches Modell des Pyrolysereaktors

Im den folgenden Unterkapiteln 5.1 bis 5.3 wird das numerische Modell zur Beschreibung des mit flüssigem Zinn gefüllten Blasensäulenreaktors aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] erläutert. Der experimentell verwendete Blasensäulenreaktor, auf den sich das Modell bezieht, wurde zuvor in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Zunächst wird der Aufbau des numerischen Reaktormodells in Abschnitt 5.1 dargelegt. Daran schließt sich in Abschnitt 5.2 eine Beschreibung und Diskussion der zur Modellerstellung getroffenen Annahmen an. In Abschnitt 5.3 dieses Kapitels erfolgt die Validierung des Modells durch einen Abgleich mit experimentellen Daten einer vorherigen Arbeit [21]. Abschließend wird im Abschnitt 5.4 das Vorgehen für modellbasierte Parameterstudien vorgestellt, die kein Bestandteil der Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] waren. Das Ziel der in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Studien ist es, den Einfluss der in Abschnitt 5.2 getroffenen Modellannahmen auf die Modellierungsergebnisse zu analysieren. Die Ergebnisse dieser Analyse werden in Kapitel 5.5 diskutiert. Außerdem wird modellbasiert der Einfluss der Pyrolysetemperatur und der anfänglichen Methankonzentration auf die Kohlenstoffbildung untersucht. Das Vorgehen hierfür wird in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, während die Ergebnisse in Kapitel 7.5.2 präsentiert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Die Planung der experimentellen Parameterstudien erfolgte basierend auf den zuvor durchgeführten Modellberechnungen zur Kohlenstoffbildung. Auch die in Kapitel 7.1.2 erläuterte Überprüfung des Quenchings oberhalb der Zinnoberfläche anhand der C_2H_x -Komponenten im Pyrolyseproduktgas erfolgte basierend auf vorab durchgeführten Modellrechnungen. Da diese einen deutlichen Effekt des Quenchings auf die Ethan- und Ethinanteile nahelegten, wurde der Trägergasstrom in den Versuchen so gewählt, dass eine Analyse dieser Komponenten mittels GC auch nach der starken Verdünnung im Reaktorkopf noch möglich war.

5.1 Modellbeschreibung

Das hier verwendete Modell kombiniert die Blasenbildung an einer einzelnen Lochblende und den Blasenauftstieg in flüssigem Zinn mit dem CRECK-Reaktionsmechanismus [176], [177], [178], [179] für die Verbrennung von Erdgas, der neben Reaktionen in der Gasphase auch die Bildung von Rußpartikeln umfasst. Das numerische Reaktormodell ist in Abbildung 7 dargestellt und wurde in Python Cantera 2.5.1 [180] implementiert. Wie auch der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Versuchsreaktor ist das numerische Modell des Pyrolysereaktors in zwei Abschnitte unterteilt. Im folgenden Abschnitt 5.1.1 wird zunächst die Modelldarstellung des mit Zinn gefüllten unteren Reaktorabschnitts erläutert. Anschließend beschreibt Abschnitt 5.1.2 das Vorgehen bei der Modellierung des oberen Reaktorabschnitts, der vom Produktgas und den durch die Pyrolyse

gebildeten Kohlenstoffpartikeln durchströmt wird. Zwei Anpassungen, die am CRECK-Reaktionsmechanismus vorgenommen wurden, werden im Anhang in den Abschnitten 10.7.3 und 10.7.4 näher erläutert. Zum einen wurde die Anzahl der berücksichtigten Reaktionen, von denen jede eine zu lösende Differentialgleichung darstellt, deutlich verringert. Hierbei wurden Verbrennungsreaktionen mit Sauerstoff, die im CRECK-Reaktionsmechanismus [176], [177], [178], [179] zwar enthalten aber für die reine Methanpyrolyse nicht relevant sind, ausgeschlossen. Die zweite Anpassung betrifft die mittlere Dichte, die in Cantera alle vorliegenden Spezies mit einbezieht, also auch Rußpartikel. Zur Berechnung der Verweilzeiten war jedoch die Dichte der Gasphase ohne Feststoffpartikel erforderlich.

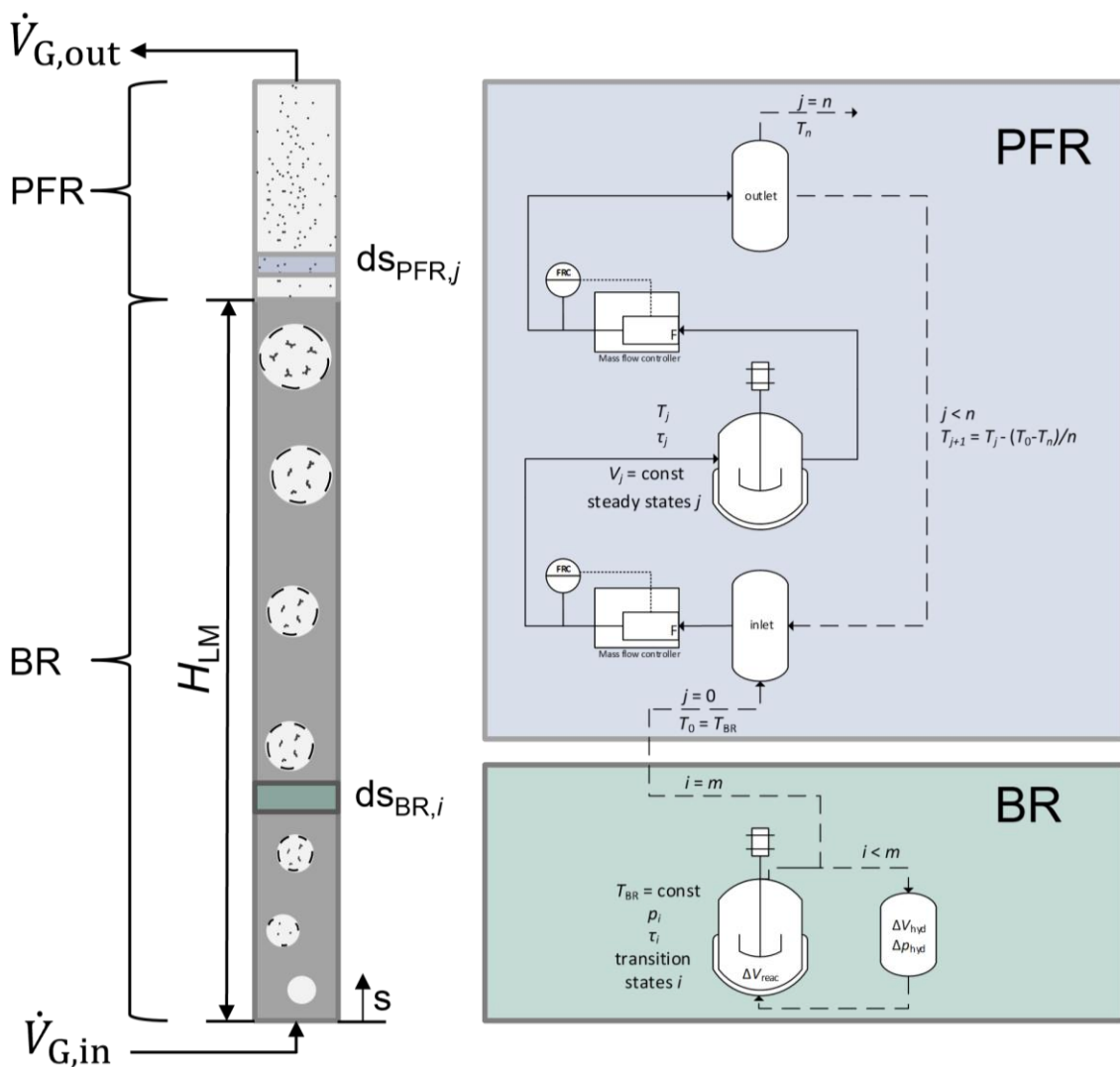


Abbildung 7. Schematische Darstellung des Blasensäulenreaktors und der Diskretisierung der zwei Reaktorabschnitte. Eine Blase, die im unteren Bereich im flüssigen Zinn aufsteigt, wird durch einen ideal durchmischten Batchreaktor (BR) repräsentiert. Der obere Reaktorabschnitt wird als Rohrreaktor (PFR) modelliert. Die Abbildung aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] wurde unter einer CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz [146] verwendet.

5.1.1 Blasensäulenreaktor

Uhlenbruck et al. [138] modellierten eine einzelne Gasblase, die im mit flüssigem Zinn gefüllten unteren Abschnitt des Pyrolysereaktors aufsteigt, durch einen ideal durchmischten, isothermen Batchreaktor (BR). Das anfängliche Reaktorvolumen $V_{B,0}$ wurde dabei mit der Annahme einer sphärischen Blase und dem nach der Korrelation von Gaddis und Vogelpohl [142] berechneten Blasendurchmesser $d_{B,0}$ erhalten.

$$d_{B,0} = \left[\left\{ \frac{6d_0\sigma_L}{\rho_L g} \right\}^{\frac{4}{3}} + \left\{ \frac{81v_L\dot{V}_G}{\pi g} \right\} + \left\{ \frac{135\dot{V}_G^2}{4\pi^2 g} \right\}^{\frac{4}{5}} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (10)$$

Somit wurden neben den temperaturabhängigen Stoffeigenschaften des flüssigen Zinns (Dichte ρ_{Sn} nach [166], Oberflächenspannung σ_{Sn} nach [181] und kinematische Viskosität ν_{Sn} nach [166]) auch der dem Reaktor zugeführte Eduktgasvolumenstrom \dot{V}_G und der Durchmesser der Einzellochblende d_0 berücksichtigt. Für letzteren verwendeten Uhlenbruck et al. [138] im Modell in Übereinstimmung mit dem physischen Pyrolysereaktor 0,5 mm.

Die anfänglichen Blasendurchmesser $d_{B,0}$, die sich mit verschiedenen Korrelationen aus der Literatur ergeben (Vgl. Kapitel 10.2.2 im Anhang), wurden zuvor in Abbildung 2 a in Kapitel 3.3.1 in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms und der Temperatur dargestellt. Ein Vergleich dieser Korrelationen hinsichtlich ihrer Eignung, die Blasenbildung in heißem Zinn zu beschreiben, wurde als Teil der Masterarbeit von Neele Uhlenbruck [182] durchgeführt. Die Auswahl der oben in Gleichung (10) genannten Korrelation von Gaddis und Vogelpohl [142] erfolgte aufgrund dieses Vergleichs und weiterführender Analysen. Die nachfolgend beschriebenen Gründe legen nahe, dass diese Korrelation die Blasenbildung im Pyrolysereaktor am besten wiedergibt. Zum einen schließt der Gültigkeitsbereich der Korrelation die zum Validieren des Modells herangezogenen Experimente ein. Bei den in Abbildung 2 a dargestellten Korrelationen von Davidson und Amick [139] sowie Iguchi und Chihara [140] liegen die experimentellen Eduktgasvolumenströme hingegen am äußeren Rand des Gültigkeitsbereichs der Korrelationen (Vgl. Kapitel 10.2.2 im Anhang). Die Berechnung der Blasengröße mit Hilfe einer einfachen Kräftebilanz ist hingegen nur für sehr kleine Gasströme zulässig, die unterhalb des Volumenstrombereichs liegen, der für die Modellvalidierung relevant war. Die Korrelation von Davidson und Amick [139] basiert zudem auf empirischen Beobachtungen von Luftblasen in Wasser und Öl und beinhaltet weder die Dichte ρ_L noch die Oberflächenspannung σ_L der Flüssigkeit. Beides sind jedoch Stoffeigenschaften, in denen sich flüssiges Zinn deutlich von Wasser unterscheidet [166], [175], [181]. Für beide Eigenschaften wird außerdem ein Einfluss auf die Blasenbildung beschrieben [183], [149], weshalb die Übertragbarkeit

der Korrelation von Davidson und Amick [139] auf die Blasenbildung in flüssigem Zinn zweifelhaft ist. Darüber hinaus stellten Uhlenbruck et al. [138] fest, dass die Unsicherheit bezüglich des Fitparameters K , der in der Korrelation von Mersmann [141] enthalten ist, gegen die Verwendung der Korrelation spricht. Mersmann [141] weist K Werte von 10 bis 26 zu, wobei jedoch unklar ist, welchen Wert K für das System Methan-Zinn annehmen würde. Aus Abbildung 2 a wird ersichtlich, dass K einen großen Einfluss auf die berechnete Blasengröße hat. Des Weiteren ist die Viskosität der flüssigen Phase ν_L in Mersmanns Korrelation [141] nicht enthalten. Mit Hinblick auf ein modellbasiertes Scale-Up des Pyrolysereaktors und größere Gasvolumenströme sollte die Viskosität jedoch berücksichtigt werden [183]. Diesbezüglich ist ein weiteres Argument für die Korrelation von Gaddis und Vogelpohl [142], dass Sarrafi et al. [184] mit ihr die beste Übereinstimmung zwischen Korrelation und experimentellen Werten erhielten. Hierfür führten sie sowohl Versuche zur Blasenbildung an einer einzelnen als auch an mehreren Lochblenden durch. Die Anwendbarkeit der Korrelation von Gaddis und Vogelpohl [142] auf Flüssigmetallsysteme wurde von Keplinger et al. [185] für Gasvolumenströme zwischen 10 und 1200 ml_N min⁻¹ demonstriert. Dies deckt den für diese Arbeit relevanten Bereich von 50 bis 350 ml_N min⁻¹ gut ab.

Uhlenbruck et al. [138] unterteilten den Modellreaktor entlang der Höhe der Zinnsäule ($H_{Sn} = 1050$ mm) in insgesamt $m = 105$ Diskretisierungselemente mit einer Höhe von $ds_{BR} = 10$ mm. Das Reaktor-, bzw. Blasenvolumen $V_{B,i}$ im i -ten differentiellen Abschnitte entlang der Zinnsäule wurde jeweils neu berechnet. Dabei wurde die Abnahme des hydrostatischen Drucks der Zinnsäule Δp_{hyd} beim Aufstieg einer Blase und die damit verbundene Gasvolumenzunahme ΔV_{hyd} berücksichtigt. Hierfür wurde ein konstanter Absolutdruck $p_{LMO} = 1,1$ bar an der LM-Oberfläche angenommen. Der lokale Absolutdruck p_i im differentiellen Reaktorabschnitt i ergibt sich nach Gleichung (11) aus der Summe des lokalen hydrostatischen Drucks $p_{hyd,i}$ und p_{LMO} .

$$p_i = p_{LMO} + p_{hyd,i} \quad (11)$$

Außerdem floss die durch den Reaktionsfortschritt bedingte Volumenänderung ΔV_{Reak} in die Berechnung des Blasenvolumens im jeweils nächsten differentiellen Reaktorabschnitt ein.

Für jedes differentielle Element der Blasensäule wurde die Blasenauftiegs geschwindigkeit $u_{B,i}$ in Abhängigkeit von der lokalen Blasengröße und den Stoffeigenschaften des flüssigen Zinns bestimmt. Aus dem Quotienten der differentiellen Höhe ds_{BR} und $u_{B,i}$ ergab sich die jeweilige Verweilzeit τ_i , über die die Differentialgleichungen der Reaktionskinetik integriert wurden. Die so erhaltene neue Gaszusammensetzung wurde anschließend zur Berechnung der neuen Blasengröße verwendet.

In Abschnitt 10.2.3 im Anhang sind verschiedene Korrelationen für die Berechnung der Blasenauftiegs geschwindigkeit aufgeführt. Für die Modellierung des Blasenauftiegs wurde die durch die Gleichungen (12) – (14) gegebene empirische Korrelation von Rodrigue [145] verwendet.

$$u_B = V \left(\frac{\sigma_L \eta_L}{\rho_L^2 d_B^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

$$V = \frac{F}{12} \left[\frac{\left(1 + 1,31 \times 10^{-5} M^{\frac{11}{20}} F^{\frac{73}{33}} \right)^{\frac{21}{176}}}{\left(1 + 0,020 F^{\frac{10}{11}} \right)^{\frac{10}{11}}} \right] \quad (13)$$

$$F = g \left[\frac{\rho_L^5 d_B^8}{\sigma_L \eta_L^4} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Wie aus Abbildung 2 b in Kapitel 3.3 ersichtlich wird, liegt die so berechnete Blasenauftiegs geschwindigkeit u_B unterhalb der Geschwindigkeit, die sich mit den Korrelationen von Mendelson [143] oder Jamialahmadi [144] ergibt. Letztere ist als Erweiterung der Korrelation von Mendelson für kleine äquivalente Blasendurchmesser zu sehen. Ein Abgleich mit den in Abbildung 2 a in Kapitel 3.3 dargestellten volumenstromabhängigen äquivalenten Blasendurchmessern zeigt, dass nach der Korrelation von Gaddis und Vogelpohl [142] im relevanten Volumenstrombereich ($\geq 50 \text{ ml}_N/\text{min}$) alle gebildeten Blasen einen Durchmesser von 5-6 mm oder mehr aufweisen. Dies fällt in den Bereich des (lokalen) Minimums von u_B , sodass für die Modellierung vereinfachend angenommen werden kann, dass eine Zunahme des Blasendurchmessers mit einer höheren Aufstiegs geschwindigkeit im flüssigen Zinn verbunden ist. Für die hier relevanten Blasendurchmesser entspricht die Korrelation von Jamialahmadi [144] der Korrelation von Mendelson [143], sodass beide Korrelationen im Folgenden zusammengefasst betrachtet werden können. Mit zunehmenden Blasendurchmessern sinkt der Unterschied in der Aufstiegs geschwindigkeit, die sich mit den verschiedenen Korrelationen ergibt. Für Werte von d_B zwischen 5 und 10 mm, die nach Gaddis und Vogelpohl [142] als anfängliche Blasendurchmesser im Rahmen dieser Arbeit zu erwarten sind, sind die nach Rodrigue [145] berechneten Blasenauftiegs geschwindigkeiten jedoch deutlich niedriger als die nach Mendelson [143] erhaltenen Werte für u_B . Die Wahl der Korrelation von Rodrigue [145] für die Modellierung des Blasenauftiegs begründen Uhlenbruck et al. [138], basierend auf einer Analyse aus der Masterarbeit von Neele Uhlenbruck [182], wie folgt.

Da weder Mendelson [143] noch Jamialahmadi et al. [144] einen Gültigkeitsbereich für ihre Korrelationen angeben, ist unklar, ob sich die Korrelationen auf den Blasenaufstieg in flüssigem Zinn übertragen lassen. Im Gegensatz dazu schließen die Versuchsdaten, die Rodrigue [145] zum Finden der empirischen Korrelation analysierte, auch Experimente mit flüssigen Metallen ein. Der angegebene Gültigkeitsbereich basiert auf Wertebereichen für zwei dimensionslose Zahlen, die aufgrund der vielfältigen betrachteten Stoffsysteme mehrere Größenordnungen umspannen. Die Reynoldszahlen Re_B , die sich für Methanblasen in flüssigem Zinn ergeben, liegen durchgehend im von Rodrigue [145] angegebenen Gültigkeitsbereich ($Re \leq 2 \times 10^5$). Selbst für ein Mehrfaches ($d_B = 38 \text{ mm}$) der nach Gaddis und Vogelpohl [142] berechneten Blasendurchmesser liegt die Reynolds-Zahl bei $T_{Sn} = 1100 \text{ °C}$ mit $Re_B = 1,38 \times 10^5$ noch im Gültigkeitsbereich der Korrelation. Für die Mortonzahl ergibt sich hingegen bei $T_{Sn} = 1100 \text{ °C}$ ein Wert von $M \approx 4,7 \times 10^{-15}$. Dieser liegt eine Größenordnung unterhalb des Bereichs von $3,62 \times 10^{-14} < M < 9,4 \times 10^{-4}$, den Rodrigues Korrelation [145] umfasst. Eine Abweichung von lediglich einer Größenordnung bei einem Geltungsbereich von 18 Größenordnungen ist jedoch gering, weshalb die Korrelation für die Modellierung des Pyrolysereaktors extrapoliert wurde.

Da der modellierte und experimentelle Reaktorinnendurchmesser nur 40 mm beträgt, ist von Wechselwirkungen zwischen den aufsteigenden Blasen und der Reaktorwand auszugehen [136], [186]. Clift et al. [136] führten einen „Wandfaktor“ WF ein, der mit u_B multipliziert wird, um die Auswirkung der Interaktion auf die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit mathematisch zu beschreiben (Vgl. Kapitel 3.3.2). Mit der vereinfachenden Annahme, dass eine einzelne Blase betrachtet wird und keine Koaleszenz stattfindet, liegt die Blasen-Eötvös-Zahl EO_B über die gesamte Länge des Pyrolysereaktors unterhalb von 40 und das Verhältnis λ des äquivalenten Blasendurchmessers d_B zum Reaktordurchmesser d_R beträgt weniger als 0,6 [138]. Laut Clift et al. [136] kann unter diesen Voraussetzungen WF nach Gleichung (15) berechnet werden.

$$WF = [1 - \lambda^2]^{1,5} \quad (15)$$

Uhlenbruck et al. [138] analysierten, dass für die modellierten Betriebsbedingungen eine Abnahme der Aufstiegsgeschwindigkeit u_B von etwa 3,3 % – 7,0 % aus der Berücksichtigung des Wandfaktors resultiert. Dabei stellten sie für höhere Temperaturen und nahe der Zinnoberfläche einen ausgeprägteren Wandeinfluss fest, da die verstärkte reaktionsbedingte Volumenzunahme der Blasen und/oder der verminderte hydrostatische Druck der Zinnsäule in diesen Fällen zu insgesamt größeren Blasendurchmessern führen. Diese wiederum haben größere Werte für λ , bzw. niedrigere WF , zur Folge.

5.1.2 Rohrreaktor

Der Abschnitt des Pyrolysereaktors oberhalb der Zinnoberfläche wurde von Uhlenbruck et al. [138] als idealer Rohrreaktor (*plug flow reactor*, PFR) modelliert, also ohne Verwirbelungen und Rückvermischung. Die Implementierung in Cantera [180] erfolgte als eine Kaskade von $n_{\text{PFR}} = 100$ idealen, stationären Rührkesselreaktoren (*continuous stirred tank reactor*, CSTR). Jeder dieser Reaktoren war dabei isotherm und das Reaktorvolumen entsprach einem PFR-Diskretisierungselement mit einer Höhe von $ds_{\text{PFR}} = 2 \text{ mm}$. Abweichend von der Geometrie des Versuchsreaktors wurde im Modell keine Aufweitung des Reaktordurchmessers im oberen Abschnitt berücksichtigt. Über die gesamte Reaktorlänge wurde im Modell ein innerer Durchmesser von $d_i = 40 \text{ mm}$ verwendet. Um den in anderen Arbeiten [21], [55] experimentell gemessenen, näherungsweise linearen Temperaturabfall in axialer Richtung des oberen Reaktorabschnitts im Modell nachzubilden, erfolgte von einem CSTR-Reaktor zum nächsten eine schrittweise Temperaturabsenkung um ΔT_{PFR} . Die Flüssigmetalltemperatur T_{LM} und die in Anlehnung an Messdaten von Geißler [21] festgelegte Reaktorauslasstemperatur $T_{\text{G,out}} = 373 \text{ K}$ wurden dabei als Randpunkte für den Temperaturgradienten gewählt, sodass die Temperatur des ersten CSTR bereits um ΔT_{PFR} unterhalb von T_{LM} lag. Die Temperatur T_j des j -ten CSTR ergibt sich aus Gleichung (16).

$$T_j = T_{j-1} - \Delta T_{\text{PFR}} = T_{j-1} - \frac{T_{\text{LM}} - T_{\text{G,out}}}{n_{\text{PFR}}} \quad (16)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit $u_{\text{G},j}$ und die daraus jeweils resultierende Verweilzeit τ_j wurden für jeden diskreten PFR-Abschnitt basierend auf der lokalen Reaktortemperatur und der Gaszusammensetzung am Austritt (wegen CSTR-Modellannahme) berechnet [138].

5.2 Modellannahmen

Zur Modellierung des Pyrolysereaktors wurden die folgenden vereinfachenden Annahmen getroffen. Die Blasen im Zinn wurden als isotherm und ideal durchmischt betrachtet. Die Annahme der Isothermie basiert auf einer rechnerischen Abschätzung von Geißler et al. [22], die von Uhlenbruck et al. [138] jedoch noch differenzierter betrachtet wurde. Geißler et al. [22] berechneten unter Berücksichtigung der Wärmeleitung das Temperaturprofil in Blasen verschiedener Durchmesser, die von heißem, flüssigem Zinn umgeben waren. Dabei kamen sie zu dem Schluss, dass die Kerntemperatur von Blasen mit einem Durchmesser von 10 mm nach 0,3 s die Temperatur des sie umgebenden Zinns T_{Sn} annimmt, wenn letztere 900 °C beträgt. Bei dieser Temperatur laufen die endothermen Pyrolysereaktionen nur langsam ab und stellen somit eine geringe Wärmesenke dar. Bei einer Zinntemperatur von $T_{\text{Sn}} = 1100$ °C stellten Geißler et al. [22] hingegen eine signifikante Verzögerung beim Aufheizen einer Blase fest. Diese führten sie auf die Beschleunigung der Pyrolysereaktionen durch die höhere Reaktionstemperatur zurück. Uhlenbruck et al. [138] kamen jedoch zu dem Schluss, dass die von Geißler et al. [22] berechnete Zeit bis zum Erreichen der Zinntemperatur im Blaseninneren als Worst-Case-Betrachtung verstanden werden sollte, da die anfängliche Gastemperatur für die Abschätzung auf lediglich 25 °C festgelegt wurde. Experimentelle Daten zeigen jedoch, dass das Eduktgas im Glasrohr unmittelbar vor der Einzellochblende bereits Temperaturen zwischen 570 °C und 1000 °C annimmt [21], [55]. Außerdem wurde in der Abschätzung von Geißler et al. [22] Wärmeleitung als einziger Mechanismus der Wärmeübertragung ins Blasenzentrum berücksichtigt. Dagegen kann es während des Blasenaufstiegs jedoch auch zur Gaszirkulation im Blaseninneren kommen [143], [187], was sich als zusätzlicher konvektiver Beitrag begünstigend auf die Erwärmung des Blaseninneren auswirken sollte. Gerade bei hohen Temperaturen und somit schnellen Reaktionsraten, die sich in der Analyse von Geißler et al. [22] nachteilig auf die Erwärmung des Blasenzentrums auswirkten, trägt vermutlich auch Wärmestrahlung zum Aufheizen des Blaseninneren bei. Diesbezüglich könnten v.a. dunkle Kohlenstoffpartikel eine wichtige Rolle spielen, sobald sie durch Pyrolysereaktionen gebildet wurden. Mit Hilfe des beschriebenen Modells schätzten Uhlenbruck et al. [138] ab, dass mit reinem Methan als Eduktgas bei 1100 °C schon nach etwa 0,13 s Rußpartikel entstehen. Basierend auf den aufgeführten Aspekten, die sich alle begünstigend auf eine schnelle Angleichung der Blasentemperatur an die Zinntemperatur auswirken sollten, wurde für das Gas in den Blasen eine isotherme Temperaturverteilung angenommen. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit von Zinn [188] wurde auch für das flüssige Metall, in dem die Blasen aufsteigen, die Annahme der Isothermie getroffen. Die Zinn- und die Gastemperatur in den Blasen wurden daher gleichgesetzt.

Obwohl auch während der Blasenbildung an der Einzellochblende schon Pyrolysereaktionen ablaufen können, wurden Reaktionen im Modell erst im Anschluss an das Blasenwachstum an der Lochblende betrachtet. Diese Vereinfachung beruht auf der Abschätzung von Uhlenbruck et al. [138], dass unter den gegebenen Bedingungen die für die Blasenbildung erforderliche Zeit τ_B vernachlässigbar klein im Vergleich zur Verweilzeit τ_{Sn} einer Blase im Zinn ist. τ_B wurde für diese Analyse nach Gleichung (17) berechnet.

$$\tau_B = \frac{V_{B,0}}{\dot{V}_{G,0}} = \frac{\pi}{6} \frac{d_{B,0}^3}{\dot{V}_{G,0}} \quad (17)$$

Die Verweilzeit einer Blase im heißen Zinn ergibt sich aus der Summe der differentiellen Verweilzeiten $d\tau_{Sn,i}$. Diese wiederum stellen den Quotienten aus der Höhe eines differentiellen Reaktorelements $ds_{BR,i}$ und der nach den Gleichungen (12) – (14) ermittelten lokalen Blasenaufstiegsgeschwindigkeit $u_{B,i}$ dar. Das von Uhlenbruck et al. [138] berechnete Verhältnis τ_B/τ_{Sn} beträgt demnach weniger als 0,004.

Es wurde außerdem vereinfachend angenommen, dass der Druck innerhalb der Gasblasen dem lokalen Druck in der Zinssäule entspricht. Die Druckerhöhung $\Delta p_{B,i}$ im Blaseninneren nach der Young-Laplace-Gleichung (Gleichung (18), mit σ_{Sn} nach [181]) wurde somit nicht berücksichtigt.

$$\Delta p_{B,i} = \frac{4 \sigma_{Sn}}{d_{B,0}} = 3,7 \text{ mbar} \quad (18)$$

Der Blaseninnendruck erreicht zu Beginn der Blasenbildung sein Maximum, wenn der Blasendurchmesser dem Innendurchmesser der Lochblende entspricht [134]. Da der Prozess der Blasenbildung, wie zuvor erläutert, jedoch im Modell nicht betrachtet wird, ergibt sich für den nach Gleichung 10 berechneten anfänglichen Blasendurchmesser der höchste Blaseninnendruck. Aus Abbildung 2 a wird ersichtlich, dass $d_{B,0}$ nach der Korrelation von Gaddis und Vogelpohl [142] im für diese Arbeit relevanten Volumenstrombereich mindestens 5 mm beträgt. Dieser Minstdurchmesser resultiert in flüssigem Zinn bei 1100 °C in einem Druckanstieg im Blaseninneren $\Delta p_{B,i}$ um weniger als 4 mbar. Dieser Druckunterschied ist verglichen mit dem Absolutdruck am unteren Ende der Blasensäule (ca. 1,6 bar) vernachlässigbar gering.

Für das Aufstiegsverhalten der Blasen wurden mögliche Interaktionen mit der Keramiklanze, die entlang der Reaktorachse positionierte Thermoelemente enthält, vernachlässigt. Somit wird im Folgenden der Blasenaufstieg in einem Rohr statt in einem Ringspalt betrachtet. Zusätzlich wurden beim Blasenaufstieg die Koaleszenz und auch das Zerbrechen von Blasen nicht berücksichtigt. Änderungen der Blasengröße sind im Modell lediglich auf Reaktionen und Druckänderungen

zurückzuführen. Weiterhin wurde vereinfachend von einer einzelnen, sphärischen Blase ausgegangen, die senkrecht im Reaktor aufsteigt. Davon möglicherweise abweichende Blasentrajektorien, Oszillationen und Wechselwirkungen zwischen Blasen sind keine Modellbestandteile.

Auch ein möglicherweise bremsender Partikeleinfluss wurde bei der Modellierung des Blasenaufstiegs nicht berücksichtigt. Während des Aufstiegs der Methanblasen im heißen Zinn finden Pyrolysereaktionen statt, die zur Bildung fester Kohlenstoffpartikel führen. Wie in Kapitel 7.4 diskutiert wird, bildet sich eine Kohlenstoffschicht auf der Phasengrenzfläche. Zusätzlich könnten Kohlenstoffpartikel, die im Gasvolumen entstehen, zur Phasengrenzfläche transportiert werden, wie von Hozumi et al. [187] beschrieben. Somit ist davon auszugehen, dass die Phasengrenzfläche zumindest zeitweise während des Blasenaufstiegs im heißen Zinn (teilweise) mit festen Kohlenstoffpartikeln bedeckt ist. Für Partikel, die an der Außenseite einer Blase hafteten, beobachteten Wang et al. [189] eine Reduktion der Blasenauftiegschwindigkeit verglichen mit gleich großen Blasen ohne anhaftende Partikel. Dies führten sie auf eine durch die Partikel hervorgerufene Stabilisierung der Phasengrenzfläche zurück, wodurch Oszillationen der Blasen vermindert wurden. Eine höhere Anzahl Partikel verstärkte die beschriebenen Effekte [189]. Die Kohlenstoffpartikel könnten im Pyrolysereaktor eine ähnliche Auswirkung auf den Blasenauftieg haben. Dies konnte wegen fehlender experimenteller Daten jedoch nur vermutet und in keiner Weise quantifiziert werden, wodurch auch eine Berücksichtigung des möglichen Partikeinflusses im Reaktormodell nicht möglich war.

Abweichend von vorherigen Pyrolyseversuchen von Geißler [21], deren Gasanalysen zur Validierung des Modells herangezogen wurden, wurde im Modell keine Schicht aus Kohlenstoffpulver auf der Flüssigmetalloberfläche berücksichtigt. Stattdessen wurde ein kontinuierlicher Austrag des gebildeten, festen Kohlenstoffs mit dem Produktgas auch ohne die Zugabe eines Trägergases angenommen.

Bezüglich der Kohlenstoffbildung berücksichtigt der im Modell verwendete kinetische Ansatz aus der Verbrennungstechnik nur die Bildung und das Wachstum von Rußpartikeln und -aggregaten [177]. Das Entstehen anderer Kohlenstoffsorten und die damit verbundenen möglichen Auswirkungen auf die chemischen Reaktionen und resultierenden Gaszusammensetzungen ist kein Bestandteil des verwendeten Reaktionsmechanismus. Somit wurde das CVD-Wachstum einer Kohlenstoffschicht auf der Phasengrenzfläche nicht durch das Modell abgebildet.

Auch ein möglicher katalytischer Effekt des flüssigen Metalls wurde vernachlässigt, sodass die Phasengrenzfläche im Modell als inert betrachtet werden konnte. Solange ein mit flüssigem Zinn

gefüllter Blasensäulenreaktor modelliert wird, ist die Vernachlässigung der katalytischen Aktivität des Metalls gerechtfertigt. Upham et al. [72] verglichen verschiedene geschmolzene Metalle in Bezug auf ihre katalytische Aktivität bei der Methanpyrolyse und stellten nur eine äußerst geringe katalytische Wirkung von Zinn fest. Für die Übertragung des Modells auf einen Blasensäulenreaktor, der mit einem anderen geschmolzenen Medium (Salz oder Metall) gefüllt ist, sollte die Zulässigkeit dieser Annahme jedoch zunächst geprüft und das Modell ggf. um eine katalytische Oberfläche erweitert werden. Das gleiche gilt in Bezug auf die Löslichkeit von Kohlenstoff in der flüssigen Phase, welche für Zinn äußerst gering ist [190] und somit vernachlässigt werden kann. Qiao et al. [60] zeigten experimentell, dass die Kohlenstoffbildung bei der Methanpyrolyse in flüssigem Zinn auf die Gasblasen beschränkt ist. Sie konnten keine Hinweise auf Diffusion von Kohlenstoff in Zinn feststellen.

Zwischen der Flüssigmetalloberfläche und dem Gasauslass am Reaktordeckel wurde eine lineare Temperaturabnahme in axialer Richtung im Modell implementiert. Es wird jedoch vermutet, dass im realen Reaktor während der Versuchsdurchführung auch radiale Temperaturgradienten im Reaktorkopf auftraten. Der von Geißler [21] gemessene Temperaturabfall ist auf Wärmeverluste an die Umgebung zurückzuführen, da dieser Reaktorabschnitt überwiegend außerhalb der Heizzonen des elektrischen Rohrofens lag. Es liegen jedoch nur Messdaten zum axialen Temperaturprofil vor, welche von Uhlenbruck et al. [138] im Modell berücksichtigt wurden. Dadurch wurde die mittlere Gastemperatur über den Querschnitt im oberen Reaktorabschnitt möglicherweise überschätzt. Ergebnisse einer modellbasierten Analyse zur Temperaturverteilung im oberen Reaktorabschnitt, die von der Annahme einer linearen Temperaturabnahme abweicht, werden in Kapitel 5.5 diskutiert.

Die Modellierung des oberen, gasgefüllten Reaktorabschnitts als idealer PFR beruht auf der vereinfachenden Annahme, dass dort keine Rückvermischung stattfindet. Aufgrund des geringen Drucks und der hohen Temperaturen im Reaktor wurde für alle modellierten Gasgemische sowohl in den Blasen als auch im oberen, nicht mit flüssigem Zinn gefüllten Reaktorabschnitt, ideales Gasverhalten angenommen.

5.3 Validierung

Die folgenden beiden Abschnitte legen dar, inwieweit die mit dem Reaktormodell berechneten molaren Anteile \tilde{y}_i am Reaktorauslass mit experimentellen Messdaten für die jeweilige Gasspezies i übereinstimmen. Für die Validierung wählten Uhlenbruck et al. [138] als Vorgaben für die Modellierung die bekannten Feedgasströme (50 bis 200 ml_N/min, 10 bis 100 % CH₄ in N₂) und Flüssigmetalltemperaturen von insgesamt 64 experimentellen Betriebsbedingungen einer vorherigen Arbeit [21]. Die Temperatur am Reaktorauslass wurde ebenfalls basierend auf diesen Messdaten auf 100 °C festgelegt. In Abschnitt 5.3.1 werden zunächst die experimentell bestimmten Anteile von Wasserstoff und Methan mit den Modellierungsergebnissen verglichen. Anschließend wird in Abschnitt 5.3.2 auf die C₂H_x-Nebenkomponenten (mit $x = 2, 4, 6$) eingegangen.

Für die Modellvalidierung wurden unter der Annahme idealen Gasverhaltens modellierte molare Anteile mit den Gasvolumenanteilen des Produktgases verglichen, die von Geißler [21] mittels GC bestimmt wurden. Ein Abgleich der Methanumsätze X_{CH_4} und Wasserstoffausbeuten $Y_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ ist nur eingeschränkt ohne die Vernachlässigung von Nebenproduktbildung möglich. Sofern Methan mit Stickstoff verdünnt wurde, kann der bekannte und als inert angenommene N₂-Volumenstrom als Referenz herangezogen werden. Bei den Versuchen mit 100 % CH₄ im Eduktgas ist dies hingegen nicht möglich, sodass Geißler [21] für diese Fälle X_{CH_4} allein über die gemessenen Volumenanteile y_{CH_4} von CH₄ im Produktgas berechnete. Dies setzt jedoch vereinfachend eine Wasserstoffselektivität $S_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ von 100 % voraus, also dass keine Nebenprodukte entstehen und die Pyrolyse vollständig nach Gleichung (1) abläuft. Der folgende Abschnitt zeigt jedoch, dass diese Annahme für viele Pyrolysebedingungen nicht gerechtfertigt ist [138]. Daher wählten Uhlenbruck et al. [144] für die Validierung des Modells den direkten Abgleich der berechneten molaren Anteile mit den GC-Messwerten. Sowohl die Modellierungsergebnisse als auch die Messwerte sind für CH₄, H₂, C₂H₆, C₂H₄ und C₂H₂ im Anhang in Abschnitt 10.7.5 tabellarisch aufgeführt.

Um den experimentellen Einfluss der Kohlenstoffschicht beim Abgleich mit den Modellierungsergebnissen (ohne Kohlenstoffschicht) möglichst gering zu halten, wurden für den Vergleich der Produktgaszusammensetzungen nach Möglichkeit Gasanalysedaten verwendet, die von Geißler [21] zu Beginn einer Versuchskampagne erhoben wurden. Wurde eine Pyrolysetemperatur beispielsweise am ersten und am siebten Versuchstag angefahren, so wurden die gemessenen Produktgaszusammensetzungen des ersten Tages für die Validierung verwendet. Wie im Anhang in Abschnitt 10.8 näher erläutert wird, gibt eine Analyse der Messdaten von Geißler [21] Hinweise darauf, dass die Kohlenstoffschicht, die sich im Laufe der mehrtägigen Versuche auf der Zinnoberfläche bildete, die Ergebnisse insbesondere bei tieferen Temperaturen merklich

beeinflusste. Dies könnte neben einem möglichen katalytischen Effekt auch durch die „Nachpyrolyse“ des Kohlenstoffs und darauf haftender PAKs geschehen sein.

5.3.1 Methan und Wasserstoff

Abbildung 8 zeigt, dass die modellierten Anteile von Wasserstoff und Methan als Hauptkomponenten des Pyrolyseproduktgases eine insgesamt sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messwerten aufweisen. Uhlenbruck et al. [138] geben für Methan die größte absolute Abweichung mit $\Delta \tilde{y}_{\text{CH}_4} = 3,53 \%$ an. Diese ergab sich für die Pyrolyse reinen Methans bei 1100 °C und einen Eduktvolumenstrom von 50 ml_N/min. Wie aus Abbildung 8 a ersichtlich wird, liegen die größten relativen Abweichungen für Methan hingegen bei der höchsten Pyrolysetemperatur von 1175 °C vor. Da die absoluten Methananteile hier niedrig sind, fällt bei dieser Temperatur im relativen Vergleich besonders deutlich auf, dass das Modell die Methananteile im Produktgas systematisch leicht überschätzt. Dies zeigt sich auch bei einer Betrachtung der Methanumsätze X_{CH_4} für Eduktgasgemischungen mit 50 % CH₄, die in Abbildung 9 a dargestellt sind. Die von Uhlenbruck et al. [138] modellierten Umsätze liegen hier durchgehend etwas unterhalb der experimentellen Umsätze. Eine Ursache für diese Abweichung könnte die möglicherweise katalytische Schicht aus Kohlenstoffpulver sein, die sich im Laufe der Versuche von Geißler [21] auf der Flüssigmetalloberfläche ansammelte (Vgl. Abschnitt 10.8 im Anhang). Katalytische Effekte von Kohlenstoff im Zusammenhang mit Methanpyrolyseversuchen wurden mehrfach in anderen Studien beobachtet, wie zuvor in Kapitel 2.1 beschrieben. Durch das Abkühlen des Pyrolysegases im oberen Reaktorabschnitt bis auf ca. 100 °C könnten selbst bei hohen Zinntemperaturen noch katalytische Effekte bemerkbar sein. Eine nennenswerte heterogene Katalyse der Methanpyrolyse wäre v.a. für Temperaturen unterhalb von 1000 °C zu erwarten, wenn homogene Gasphasenreaktionen nur sehr langsam ablaufen. Eine katalytische Kohlenstoffschicht könnte somit den für Pyrolysereaktionen relevanten Bereich des Reaktors erweitert und experimentell zu höheren Umsätzen geführt haben als im Modell berechnet. Letzteres umfasst zwar ggf. auch Rußpartikel im Produktgasstrom, diese würden jedoch bezüglich ihrer Masse und Oberfläche nur einen Bruchteil der tatsächlich gebildeten Kohlenstoffschicht darstellen. Statt sich im Reaktorkopf anzusammeln, werden Rußpartikel im Modell kontinuierlich mit dem Produktgasstrom ausgetragen.

Uhlenbruck et al. [138] geben als möglichen weiteren Grund für die Abweichung an, dass der für die Modellierung verwendete Reaktionsmechanismus ausschließlich Rußpartikel als Kohlenstoffmodifikation beinhaltet. Tatsächlich wurden jedoch in allen analysierten Proben, die auch Kohlenstoff aus den Versuchen von Geißler [21] umfassten (s. Abbildung 19 in Kapitel 7.3), sehr dünne pyrolytische Kohlenstoffflocken vorgefunden (s. Kapitel 7.3.1). Diese Kohlenstoffflocken

entstanden vermutlich durch die Abscheidung von Kohlenstoffspezies aus der Gasphase auf den Phasengrenzflächen. Wie in Kapitel 3.2.3 erläutert wurde, sind an solchen CVD-Prozessen bereits kleine C_1 - und C_2 -Gasphasenspezies beteiligt [93]. Im Modell wurde eine im Zinn aufsteigende Gasblase jedoch durch einen Batchreaktor mit inerten Wänden repräsentiert.

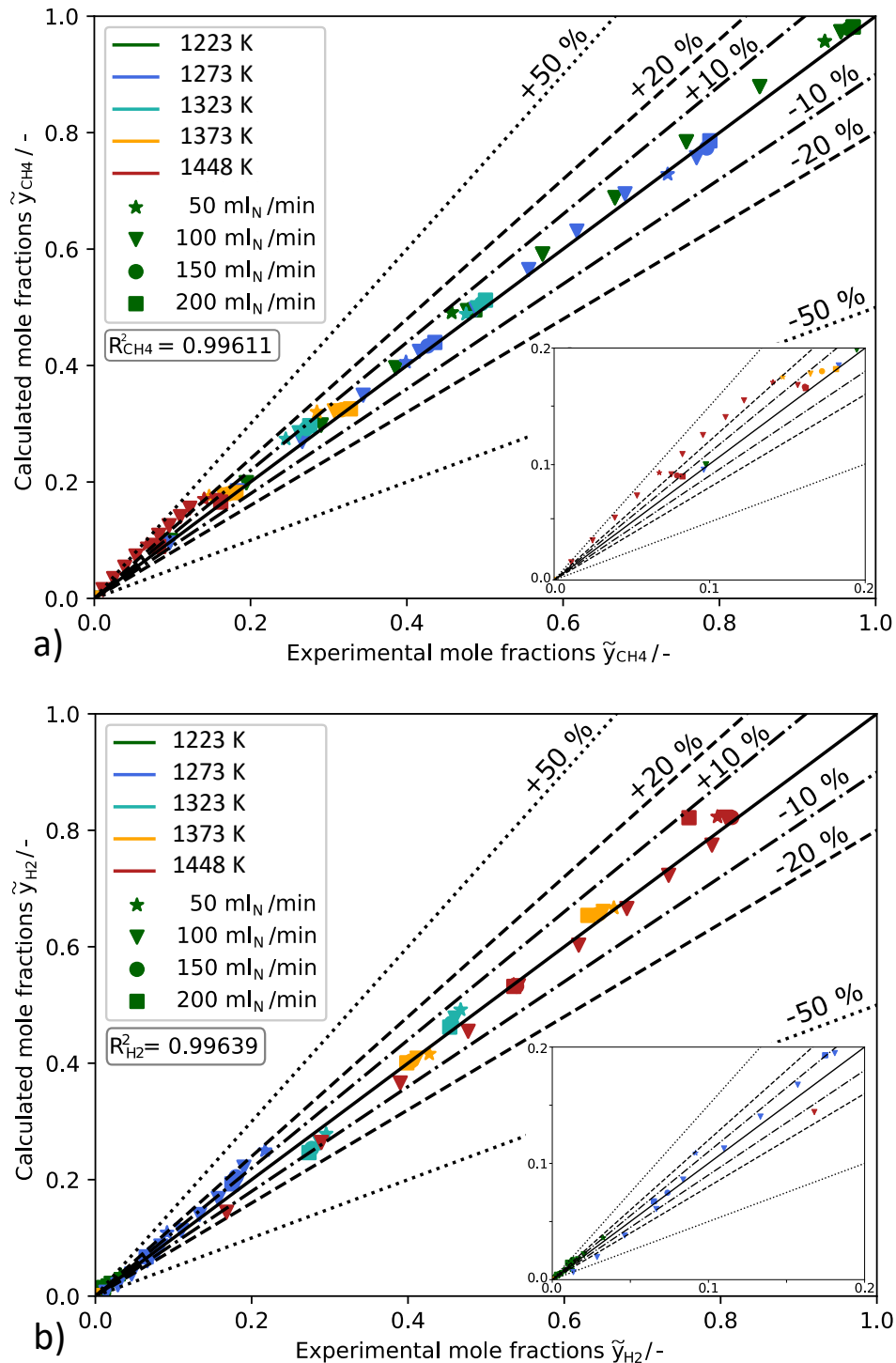


Abbildung 8. Vergleich der experimentellen und der modellierten molaren Anteile von Methan \tilde{y}_{CH_4} (a) und Wasserstoff \tilde{y}_{H_2} (b) am Reaktorauslass. Die Feedgaszusammensetzung variiert zwischen 10 % und 100 % CH_4 in N_2 . Die Volumenströme wurden in Schritten von 50 ml_N/min von 50 ml_N/min bis 200 ml_N/min erhöht. Die Flüssigmetalltemperatur T_{LM} reichte von 950 °C (1223 K) bis 1175 °C (1448 K). Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] wurde unter einer CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz [146] verwendet.

Uhlenbruck et al. [138] weisen daher darauf hin, dass bei der Modellierung eine Kohlenstoffsenske fehlt. Das Flockenwachstum würde während der Pyrolyseversuche vermutlich schon früh in das Reaktionsnetzwerk der Methanpyrolyse eingreifen. Insbesondere bei tiefen Pyrolysetemperaturen und/oder starker Verdünnung des Methans, wenn es zu keiner oder nur geringer Bildung von Rußpartikeln kommt (s. Kapitel 7.5), könnte der Methanumsatz somit vom Modell unterschätzt werden. Eben dies ist beim Vergleich der Umsätze in Abbildung 9 a zu beobachten.

Im Gegensatz dazu stimmen die modellierten und experimentellen Wasserstoffausbeuten Y_{H_2,CH_4} , die in Abbildung 9 b gezeigt sind, für alle Temperaturen sehr gut überein. Zusätzlich sind dort auch die Wasserstoffausbeuten („theoretical“) dargestellt, die sich unter der vereinfachenden Annahme einer Selektivität von 100 % mit der Summenformel der Methanpyrolyse (Gleichung (1)) aus den experimentell bestimmten Methanumsätzen ergeben. Wie jedoch aus Abbildung 9 c ersichtlich wird, liegen sowohl die modellierten als auch die experimentellen Wasserstoffselektivitäten, insbesondere bei tiefen Pyrolysetemperaturen, deutlich unterhalb von 100 %. Daher übersteigen die nach Gleichung (1) berechneten Werte für Y_{H_2,CH_4} die aus den GC-Messwerten bestimmten Ausbeuten merklich.

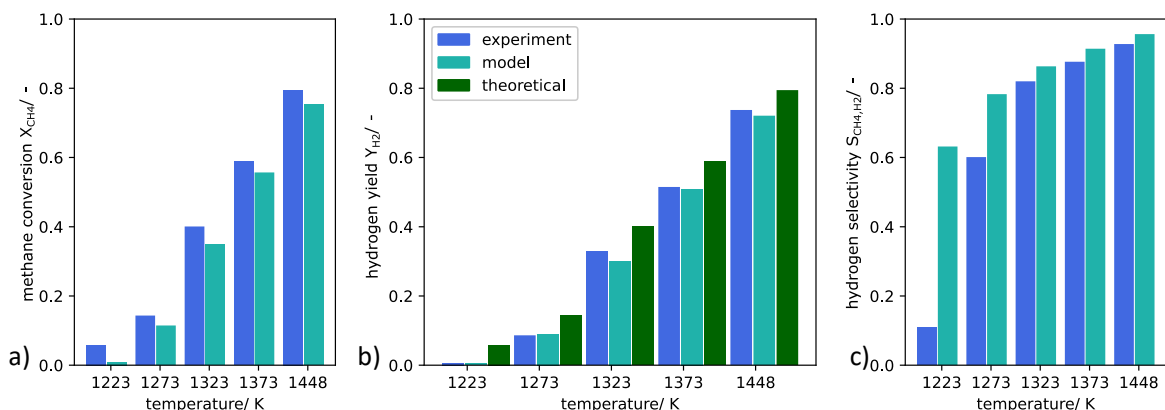
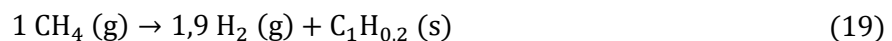


Abbildung 9. Mit dem Modell berechnete und experimentell bestimmte Methanumsätze X_{CH_4} (a), Wasserstoffausbeuten Y_{H_2,CH_4} (b) und Wasserstoffselektivitäten S_{H_2,CH_4} (c) für verschiedene Flüssigmetalltemperaturen. Der Eduktgasstrom bestand aus 50 % CH_4 in N_2 und betrug in Summe $\dot{V}_{G,0} = 100$ ml_N/min. Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] wurde unter einer CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz [146] verwendet.

Da die in Abbildung 9 c dargestellten Wasserstoffselektivitäten S_{H_2,CH_4} den Quotienten aus der Wasserstoffausbeute Y_{H_2,CH_4} und dem Methanumsatz X_{CH_4} wiedergeben, liegen die experimentellen Selektivitäten invers zu den Methanumsätzen bei niedrigeren Werten als die modellierten Selektivitäten. Dies fällt v.a. bei der tiefsten Zinntemperatur von 950 °C (1223 K) ins Auge, bei der die Selektivität, die mit dem Modell berechnet wurde, die experimentelle Wasserstoffselektivität um etwa das Vierfache übersteigt. Die Analyse der nach Gleichung (1) berechneten Wasserstoffausbeuten und der Wasserstoffselektivitäten zeigt, dass die Vernachlässigung von

Nebenprodukten der Pyrolyse zu großen Ungenauigkeiten in der Auswertung von Messdaten und bei der Modellierung führen kann. Insbesondere bei den beiden tiefsten Pyrolysetemperaturen 950 °C und 1000 °C liegen die Wasserstoffselektivitäten weit unter 100 %, sodass hier von starker Nebenproduktbildung ausgegangen werden muss. Kinetische Ansätze, die die Abreaktion von Methan bei der Pyrolyse treffend beschreiben, sollten daher nicht ohne Weiteres genutzt werden, um Aussagen über die Wasserstoffausbeute oder -selektivität zu treffen. In dieser Hinsicht können komplexe kinetische Reaktionsnetzwerke, wie z.B. der hier verwendete CRECK-Mechanismus [176], [177], [178], [179], genauere Ergebnisse erzielen, da sie die Nebenproduktbildung berücksichtigen.

Uhlenbruck et al. [138] weisen außerdem darauf hin, dass zusätzlich zu wasserstoffhaltigen Nebenprodukten, wie z.B. PAK, auch die mittels Pyrolyse synthetisierten Kohlenstoffmaterialien i.d.R. Wasserstoff enthalten. Für Rußpartikel ist aus der Verbrennungstechnik bekannt, dass das atomare H/C-Verhältnis in Rußpartikeln mehr als 0,3 betragen kann und während des Alterungsprozesses von Ruß auf etwa 0,1-0,2 absinkt [102] (Vgl. Kapitel 3.2.1). Somit ist davon auszugehen, dass bei der Methanpyrolyse ein Teil des Wasserstoffs in der Struktur der Kohlenstoffmaterialien verbleiben und dazu beitragen kann, dass die Wasserstoffselektivität selbst für hohe Pyrolysetemperaturen bei weniger als 100 % liegt. Uhlenbruck et al. [138] berechneten für ein H/C-Verhältnis des Kohlenstoffs von 0,2 die maximal zu erwartende Wasserstoffselektivität. Hierfür änderten sie die Pyrolysesummenformel (Gleichung (1)) ab, um den Wasserstoffanteil des Kohlenstoffs in Form einer fiktiven Kohlenstoffspezies $C_1H_{0,2}$ zu berücksichtigen. Die so angepasste Summenformel ist durch Gleichung (19) gegeben.



Hieraus ergibt sich eine maximale Wasserstoffselektivität $S_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ von 95 %, die sehr nah am experimentellen Wert von 92,8 % für die höchste hier analysierte Pyrolysetemperatur liegt. Auch bezüglich des modellierten Wertes von 95,7 % stellten Uhlenbruck et al. [138] eine sehr gute Übereinstimmung mit der abgeschätzten maximalen Wasserstoffselektivität fest.

5.3.2 Ethan, Ethen und Ethin

Die Modellberechnungen von Uhlenbruck et al. [138] ergaben in Übereinstimmung mit den GC-Messwerten für die drei höchsten Pyrolysetemperaturen molare Ethinanteile von $\ll 0,1$ %. Auch bei den beiden tieferen Temperaturen liegen die modellierten Werte für $\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ unterhalb der Quantifizierungsgrenze (0,1 vol.%) des von Geißler genutzten GCs. Lediglich bei zwei Eduktgasvolumenströmen $\dot{V}_{\text{G},0}$ mit 50 % CH_4 in N_2 wurden bei einer Zinntemperatur von 1000 °C

Ethinanteile berechnet, die geringfügig höher liegen. Für $\dot{V}_{G,0} = 150 \text{ ml}_N/\text{min}$ lag der modellierte Ethinanteil im Produktgas bei 0,136 % und für $\dot{V}_{G,0} = 200 \text{ ml}_N/\text{min}$ bei 0,160 % [138].

Uhlenbruck et al. [27] zeigten, dass die Übereinstimmung der Modellierung mit den Messwerten hinsichtlich des Fehlens von Ethin im Produktgas durch die Berücksichtigung des oberen Reaktorabschnitts und die dort stattfindende Abkühlung des Produktgases erreicht wurde. Die im Anhang in Abbildung 44 dargestellten modellierten Verläufe der Nebenproduktkonzentrationen entlang der Reaktorhöhe veranschaulichen, dass die molaren Anteile von Ethen und Ethin bis zur Zinnoberfläche den Ethananteil deutlich übersteigen. Erst durch das langsame Abkühlen des Produktgases bis zum Reaktorauslass verschieben sich die Konzentrationsverhältnisse der drei Gasspezies. Während der C_2H_2 -Anteil drastisch fällt, steigt der Anteil an C_2H_6 merklich an. Nur durch die Berücksichtigung der Temperaturabnahme im Reaktorkopf stimmt die berechnete Nebenproduktverteilung am Reaktorauslass mit den GC-Analysen von Geißler [21] überein.

Die folgende Abbildung 10 a zeigt, dass der experimentell beobachtete Temperatureinfluss auf die molaren Anteile von Ethan $\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ und Ethen $\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ von den Modellierungsergebnissen qualitativ gut wiedergegeben wird. Bei der Verwendung von 100 ml_N/min reinem Methan als Eduktvolumenstrom ergibt sich für Ethan bei $T_{LM} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (1323 K) ein maximaler Anteil am Produktgas, während ein solches Maximum für Ethen schon bei 1000 $^\circ\text{C}$ (1273 K) auftritt.

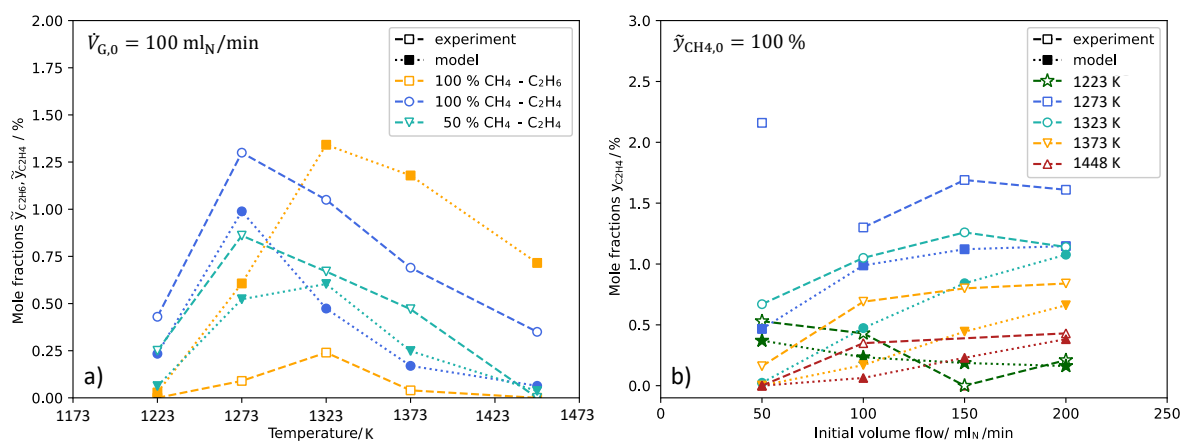


Abbildung 10. Vergleich des experimentellen und modellierten Einflusses der Temperatur (a) und des Volumenstroms (b) auf die molaren Anteile von Ethan und Ethen ($\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ bzw. $\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4}$) im Pyrolyseproduktgas am Reaktoraustritt. Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] wurde unter einer CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz [146] verwendet.

Da die Versuche und Berechnungen bis 1100 $^\circ\text{C}$ in Temperaturschritten von 50 K durchgeführt wurden, liegt das tatsächliche temperaturabhängige Maximum für diese beiden NebenkompONENTEN des Produktgases möglicherweise bei etwas höheren oder tieferen Temperaturen. Dies könnte zu der Verschiebung des Maximums von $\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ um 50 K geführt haben, die sich bei nur 50 % CH_4 im Eduktgas zwischen den modellierten und gemessenen Werten zeigt.

Während der temperaturabhängige Verlauf von Ethan und Ethen zwar qualitativ gut vom Modell wiedergegeben wird, treten insbesondere für Ethan deutliche quantitative Abweichungen auf. Außer bei 950 °C (1223 K) übersteigen die modellierten Werte von $\tilde{y}_{C_2H_6}$ die experimentellen Werte um ein Vielfaches. Für Ethen tritt ein gegenteiliger Effekt auf, sodass $\tilde{y}_{C_2H_4}$ bei der Modellierung durchgehend unterschätzt wird. Die absolute Abweichung ist für Ethen jedoch geringer als für Ethan.

Durch die gegenläufig abweichenden Modellierungsergebnisse dieser beiden Gasbestandteile kommt es bei den höheren Temperaturen zu einer qualitativen Abweichung bezüglich des Verhältnisses von Ethan zu Ethen. Während experimentell bei allen Pyrolysetemperaturen höhere Ethen- als Ethananteile gemessen wurden, kehrt sich das mit dem Modell berechnete Verhältnis ab einer Temperatur von 1050 °C (1323 K) um und die Ethankonzentrationen übersteigen die berechneten Anteile von Ethen. Eine mögliche Ursache für die Abweichungen zwischen Modell und Experiment bezüglich des Verhältnisses von Ethan und Ethen könnte in der Kohlenstoffschicht liegen, wie bereits im vorherigen Abschnitt zu Methan und Wasserstoff erläutert. Hinzu kommt, dass im oberen Reaktorabschnitt, basierend auf den Temperaturmesswerten von Geißler [21], eine lineare Temperaturabnahme implementiert wurde. Die Temperaturmessung erfolgte jedoch nur zentral entlang der Reaktorachse und lässt somit keine Rückschlüsse auf die höhenabhängigen radialen Temperaturprofile oberhalb der Zinnoberfläche zu. Letztere sind jedoch zu erwarten, da die gemessene Temperaturabnahme auf Wärmeverluste an die Umgebung zurückzuführen ist. In Kapitel 5.5 wird dargelegt, dass diese qualitative Abweichung der Nebenproduktverhältnisse durch eine Anpassung der Modellannahmen, die bezüglich des Temperaturprofils und der Rückvermischung im Reaktorkopf getroffen wurden, behoben werden konnte.

Abbildung 10 b zeigt den Einfluss des Volumenstroms auf den Ethenanteil, wenn 100 % CH₄ als Eduktgas verwendet wird. Da die gemessenen Volumenanteile von Ethan deutlich unterhalb der Ethenkonzentrationen lagen, konnte der Einfluss des Volumenstroms auf $\tilde{y}_{C_2H_6}$ nicht analysiert werden. Für Ethen zeigt sich für die modellierten Werte außer bei 950 °C (1223 K) der Trend, dass $\tilde{y}_{C_2H_4}$ mit zunehmendem Methanvolumenstrom ansteigt. Dies wird überwiegend auch aus den experimentellen Ergebnissen ersichtlich. Daher bewerteten Uhlenbruck et al. [138] den deutlich erhöhten Messwert für einen Eduktgasstrom von 50 ml_N/min bei 1000 °C (1273 K) als Ausreißer. Sie wiesen jedoch darauf hin, dass diese Annahme durch weitere Experimente überprüft werden sollte. Die im Vergleich zu den höheren Temperaturen gegenläufige Tendenz sinkender Ethenanteile bei 950 °C konnte ebenfalls sowohl im Experiment als auch bei der Modellierung beobachtet werden. Die experimentellen Beobachtungen bezüglich des Volumenstromeinflusses konnten somit qualitativ gut durch das Modell abgebildet werden.

5.4 Modellbasierte Parameterstudien

Die im Folgenden beschriebenen, modellbasierten Parameterstudien wurden durchgeführt, um verschiedene Effekte und Vorgänge im Pyrolysereaktor zu analysieren. Zum einen wurde untersucht, wie sehr sich die in Abschnitt 5.2 präsentierten vereinfachenden Modellannahmen auf die Modellierungsergebnisse auswirken. Das Vorgehen für die Überprüfung der Modellannahmen wird im nachfolgenden Abschnitt 5.4.1 beschrieben, während die dazugehörenden Ergebnisse in Kapitel 5.5 diskutiert werden. Ein besonderer Fokus liegt auf den Modellannahmen bezüglich des Reaktorkopfes, um ein besseres Verständnis bezüglich der Rolle dieses Reaktorabschnittes zu erlangen. Die Rückschlüsse bezüglich der Vorgänge im Reaktorkopf, die sich aus den Parameterstudien ergeben, werden ebenfalls in Kapitel 5.5 erläutert. Außerdem wurden modellbasierte Parametervariationen durchgeführt, um die Zeit bis zum Einsetzen der Rußpartikelbildung in den aufsteigenden Gasblasen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und der Eduktgaszusammensetzung zu berechnen. Das Vorgehen wird in Abschnitt 5.4.2 beschrieben. Die Ergebnisse dieser Parametervariationen bildeten die Grundlage für die experimentell durchgeführten Parametervariationen (Vgl. Kapitel 4.2.2), wie in Kapitel 7.5.2 näher erläutert wird. Die Modellberechnungen werden in Kapitel 7.5.2 außerdem mit den experimentellen Ergebnissen hinsichtlich der Rußbildung verglichen und diskutiert.

5.4.1 Einfluss der Modellannahmen

Mit Hilfe des numerischen Reaktormodells wurden verschiedene Szenarien mit einem Referenzszenario verglichen. Für letzteres wurde die Pyrolyse von 100 ml_N/min reinem Methan in heißem Zinn bei einer Temperatur von $T_{Sn} = 1100$ °C und einer Zinnhöhe von $H_{Sn} = 1050$ mm in einem Reaktor von insgesamt 1300 mm Länge gewählt. Die örtliche Diskretisierung erfolgte für den mit Zinn gefüllten Reaktorabschnitt in Schritten von 0,01 m, für den oberen Teil des Reaktors in Schritten von 0,002 m. Der Reaktorausgangsdruck wurde auf $p_{out} = 1,1$ bar festgelegt. Die Produktgastemperatur im oberen Reaktorabschnitt nimmt linear bis auf $T_{G,out} = 100$ °C ab. Zur Berechnung des anfänglichen Blasendurchmessers nach Gleichung (10) wurde gute Benetzbarkeit des Reaktorbodens mit Zinn angenommen, sodass der Innendurchmesser der Lochblende in die Gleichung eingesetzt wurde. Die folgenden Vergleichsszenarien wurden berechnet, um den möglichen Einfluss einzelner Modellannahmen zu analysieren:

- a) Koaleszenz von zwei, vier oder acht Blasen direkt nach der Blasenbildung. Hierfür wurde das aus Gleichung (10) abgeleitete anfängliche Blasenvolumen $V_{B,0}$ verdoppelt bzw. vervierfacht.
- b) Schlechte Benetzbarkeit der Lochblende. In diesem Fall kommt es zur Bildung größerer Blasen [191] und der Düsenaußendurchmesser sollte in Gleichung (10) eingesetzt werden

[133]. Da sich im Boden des Pyrolysereaktors jedoch eine Lochblende befindet, gibt es keinen klar definierten Außendurchmesser. Gnyloskurenko et al. [191] beobachteten, dass bei der Blasenbildung an einer schlecht benetzten Lochblende, also mit Kontaktwinkeln $\theta > 90^\circ$, ein „unbenetzter Durchmesser“ D entsteht, der größer als der eigentliche Durchmesser der Lochblende ist. Bereits in einer Studie von Fritz [192] aus dem Jahr 1935 (zit. nach Loimer et al. [134]) wurden „unbenetzte Durchmesser“ rund um eine Lochblende für die Blasenbildung in schlecht benetzenden Medien untersucht. In Abhängigkeit von den Flüssigkeitseigenschaften lässt sich D Fritz zufolge nach Gleichung 20 berechnen [192] (zit. nach Loimer et al. [134]). Für die Modellierung wurde auf Basis einer Studie von Amirfazli et al. [193] ein Kontaktwinkel von $\theta = 130^\circ$ für Zinn auf Quarzglas gewählt, dem Fritz [192] (zit. nach Loimer et al. [134]) einen Faktor von 2,8 zuordnete.

$$D = 2,8 \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}} \quad (20)$$

Die Stoffeigenschaften von Zinn wurden wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben über Korrelationen aus der Literatur berechnet.

- c) Variation der Zinnhöhe um 30 mm. Die von Geißler [21] auf Basis der gemessenen Temperaturprofile abgeschätzten Zinnhöhen H_{Sn} variieren zwischen 1027 mm und 1071 mm. Der Gasanteil in Blasensäulen hängt u.a. vom zugeführten Gasvolumenstrom ab [194] und bei der Methanpyrolyse kommt es zusätzlich zu einer reaktionsbedingten Volumenexpansion des Gases. Daher ist die Variation der Zinnhöhe im von Geißler [21] genannten Bereich plausibel.
- d) Variation der Zinntemperatur um 5 K. Zusätzlich zum oben beschriebenen Referenzfall wurde diese Analyse auch für 950 °C und 1175 °C als Referenztemperaturen durchgeführt.
- e) Veränderung des Temperaturprofils im oberen Reaktorabschnitt. Unter Berücksichtigung eines (unbekannten) radialen Temperaturprofils im oberen Reaktorabschnitt, das sich aus einem Verlustwärmestrom aus dem Reaktor an die Umgebung ergeben würde, wäre die über den Reaktorquerschnitt gemittelte Temperatur niedriger als die gemessene axiale Temperatur. Letztere würden das Temperaturmaximum des vermuteten radialen Temperaturprofils darstellen. Für die Modellierung eines insgesamt kälteren Temperaturprofils im oberen Reaktorabschnitt wurden zwei Varianten gewählt:
 - I. Ein Temperatursprung unmittelbar nach der Zinnoberfläche um entweder $\Delta T = 10$ K oder $\Delta T = 50$ K

- II. Ein parabolisch statt linear abfallendes Temperaturprofil, bei dem die Temperatur jedoch insgesamt unverändert von $T_{LM} = 1100\text{ °C}$ auf $T_{G,out} = 100\text{ °C}$ abnimmt.
- f) Außerdem wurde das Temperaturprofil des oberen Reaktorabschnitts auf die experimentelle Änderung der Wärmeisolation gegenüber der Umgebung angepasst. Auf etwa der halben Höhe des gasgefüllten Abschnitts endete bei den von Geißler [21] durchgeführten Pyrolyseversuchen das Ofengehäuse (s. Abbildung 12 in [21]), wodurch die Wärmeverluste an die Umgebung in der oberen Hälfte wahrscheinlich größer waren als im unteren Abschnitt. Um dies im Reaktormodell abzubilden, wurde die Temperatur in der unteren Hälfte linear auf 900 °C reduziert, bevor sie im nächsten Viertel linear auf 300 °C fällt und im letzten Viertel linear weiter auf 100 °C absinkt („Z-Profil“).
- g) Rückvermischung im oberen Reaktorabschnitt. Hierfür wurde
- I. die Anzahl der in Serie geschalteten CSTRs von 125 im Referenzszenario auf 10, 5 oder 2 vermindert. Die ursprüngliche lineare Temperaturabnahme erfolgt in diesem Szenario aufgrund der CSTR-Charakteristik stufenförmig in konstanten Temperaturschritten.
 - II. die Anzahl der in Serie geschalteten CSTRs von 125 im Referenzszenario auf 4 verringert und ein individuelles Temperaturprofil ($1000\text{ °C} \rightarrow 900\text{ °C} \rightarrow 300\text{ °C} \rightarrow 200\text{ °C}$) erstellt. Die Temperaturabnahme orientiert sich dabei an dem in Szenario f) vorgestellten Temperaturprofil, verläuft wegen der CSTR-Charakteristik statt linear jedoch stufenförmig. Erst nach der halben Länge des oberen Reaktorabschnitts erfolgt eine drastische Temperaturabnahme. Im Versuchsaufbau von Geißler [21] wurde ungefähr auf dieser Höhe das obere Ende des Ofengehäuses erreicht, sodass sich die Wärmeisolation gegenüber der Umgebung veränderte.

Abbildung 48 im Anhang veranschaulicht die in den verschiedenen Szenarien e) - g) vorgenommenen Änderungen des Temperaturprofils im Reaktorkopf.

5.4.2 Einfluss der Pyrolysetemperatur und der Methankonzentration auf die Rußbildung

Die TEM-Analyse einer Kohlenstoffprobe, die im Rahmen einer früheren Arbeit [21] hergestellt wurde, zeigte eine Mischung aus dünnen Kohlenstoffflocken, CNO und Rußpartikeln (s. Abbildung 19 in Kapitel 7.3). Der in dieser Probe enthaltene Kohlenstoff entstand unter vielen verschiedenen Synthesebedingungen ($950 - 1175\text{ °C}$, $10 - 100\text{ vol.}\% \text{ CH}_4$, ggf. verdünnt mit N_2) und vermischte sich im Kopf des Pyrolysereaktors, während er sich dort über mehrere Versuchstage ansammelte [21]. Rückschlüsse darauf, wie sich die Kohlenstoffeigenschaften durch die Wahl der Synthesebedingungen beeinflussen lassen, sind somit basierend auf der TEM-Analyse dieser Probe

nicht möglich. Vielmehr diene die Untersuchung der gemischten Probe dazu, einen Überblick über die zu erwartenden Kohlenstoffsorten zu erlangen.

Die Bildung von Rußpartikeln ist Bestandteil des Reaktionsmechanismus, der für das in Kapitel 5.1 beschriebene numerische Modell des Pyrolysereaktors verwendet wurde. Um ein besseres Verständnis für die Kohlenstoffbildungsmechanismen im Reaktor zu erlangen, wurde dieser Reaktionsmechanismus verwendet, um die Entstehung von Rußaggregaten näher zu untersuchen. Für die modellbasierte Analyse der Rußbildung wurde die Pyrolysetemperatur in Schritten von 50 K zwischen 950 °C und 1200 °C variiert. Für jedes Temperaturniveau wurde außerdem die anfängliche Methankonzentration von 5 vol. % bis auf 100 vol. % erhöht (mit $\Delta y_{\text{CH}_4,0} = 5 \text{ vol. \%}$). Als inertes Gas zur Verdünnung des Methans wurde Stickstoff gewählt. Für jede dieser Kombinationen i aus Temperatur und anfänglicher Gaszusammensetzung wurde der Massenanteil $x_{\text{Ruß},i}$ aller im Reaktionsmechanismus enthaltenen Rußspezies für Reaktionszeiten t zwischen 0 s und 10 s berechnet. Die Reaktionszeit wurde dabei in Inkrementen von 0,01 s erhöht. Als Kriterium für die Bildung von Rußaggregaten wurde gewählt, dass mindestens 1 % der Masse in einem mit reinem Methan gefüllten Reaktor mit Volumen $V_{\text{R},0}$ zu Ruß umgewandelt wurde. Dieser temperaturabhängige Wert diene für jede der analysierten Pyrolysetemperaturen auch als Referenz für die Fälle mit niedrigeren Methankonzentrationen, wie durch Gleichung (21) beschrieben.

$$x_{\text{Ruß},i}(t) V_{\text{R},0} \rho_{i,0} \geq 0,01 V_{\text{R},0} \rho_{\text{CH}_4,T} \quad (21)$$

Die berechnete Zeit, die bis zum Erreichen dieses Kriteriums benötigt wird, wurde als Zeit bis zum Einsetzen der Rußbildung definiert. Das Kriterium wurde mit der Absicht gewählt, die Rußbildung experimentell durch elektronenmikroskopische Analysen der Kohlenstoffproben überprüfen zu können, wofür eine detektierbare Rußmenge erforderlich ist. Bei der Methanpyrolyse in einem mit Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor werden neben Rußaggregaten auch andere Kohlenstoffformen gebildet (s. Kapitel 7.3). Basierend auf den in Kapitel 3.2 beschriebenen Kohlenstoffbildungsmechanismen wurde bei der Festlegung des Kriteriums angenommen, dass die Bildung der Kohlenstoffflocken früher einsetzt als die Rußbildung. Dies wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt (s. Kapitel 7.5.1). Ein niedrigerer Grenzwert hätte den Vergleich der Modellberechnungen mit den experimentellen Ergebnissen in Kapitel 7.5.2 somit erschwert, da dies das Auffinden zunehmend weniger Rußaggregate zwischen Kohlenstoffflocken erfordert hätte.

5.5 Einfluss der Modellannahmen auf die Reaktormodellierung

Alle Ergebnisse der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Parametervariationen sind im Anhang Tabelle 23 als relative Abweichungen vom Referenzfall und in Tabelle 24 als absolute Werte angegeben. Bezüglich der Hauptkomponenten CH_4 und H_2 lässt sich feststellen, dass die Modellierung stabile Ergebnisse liefert und sich bei der Variation der einzelnen Parameter relative Abweichungen von $< 5\%$ ergeben. In absoluten Werten entspricht dies einer Änderung der berechneten molaren Anteile beider Gase von je $< 3\%$. Eine Ausnahme bezüglich der relativen Abweichung stellt die Variation der Zinntemperatur mit $\bar{T}_{\text{LM}} = 950\text{ °C}$ als Referenz dar. Hier ergeben sich für H_2 große relative Abweichungen, da der Wasserstoffanteil sehr gering ist. Die absolute Änderung liegt jedoch bei $< 1\%$. Eine Variation der mittleren Temperatur des flüssigen Metalls \bar{T}_{LM} hat verglichen mit den anderen modellierten Parameteränderungen den größten Einfluss auf \tilde{y}_{CH_4} und \tilde{y}_{H_2} . Ein Temperaturunterschied von 5 K, was bei 1100 °C , bzw. 1373 K , einer relativen Temperaturänderung von weniger als $0,4\%$ entspricht, bewirkt eine relative Veränderung des CH_4 -Molenbruchs von mehr als 4% . Eine Reduktion der Verweilzeit im heißen Zinn um mehr als 12% durch die Koaleszenz von acht Blasen bewirkt bei 1100 °C hingegen nur einen relativen Anstieg des Methangehalts um etwa $3,5\%$. Die Berücksichtigung des Kontaktwinkels, falls die Lochblende nur schlecht von Zinn benetzt wird, oder eine Änderung der Zinnhöhe wirken sich sogar noch weniger auf die Produktgasanteile von CH_4 und H_2 aus. Auch Anpassungen des Temperaturprofils im oberen Reaktorabschnitt oder die Modellierung von unterschiedlich starker Gasrückvermischung beeinflussen die Ergebnisse für die beiden Hauptkomponenten des Produktgases nur geringfügig.

Anders verhält es sich hingegen in Bezug auf die Konzentrationen der C_2H_x -Nebenprodukte (mit $x = 2, 4, 6$). Auf diese nehmen die für den oberen Reaktorabschnitt getroffenen Annahmen einen merklichen Einfluss. Da die molaren Anteile von C_2H_4 und C_2H_6 sehr gering sind, führen erst relative Änderungen von etwa 20% zu einer merklichen Anpassung der absoluten Werte, die sich eventuell auch experimentell feststellen ließe. Da C_2H_2 im Referenzszenario nur in Spuren im Produktgas vorhanden ist, sind hier sogar relative Zunahmen von mehreren 100% erforderlich, um zumindest einen absoluten Anteil von $0,01\%$ im Produktgas zu erreichen. Ein parabolisches oder ein Z-Temperaturprofil erreichen ebendies und auch $\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ steigt in diesen Fällen um jeweils mehr als 100% . Während das parabolische Temperaturprofil sich kaum auf den berechneten Anteil von Ethan auswirkt, sinkt dieser um etwa 47% für das Z-Profil. Letzteres bewirkt somit ebenso wie die Berücksichtigung von Rückvermischung eine deutliche, gegenläufige Verschiebung für Ethan und die beiden anderen C_2 -Moleküle. Diese Verschiebung wird durch die Kombination aus Rückvermischung und einer großen Temperaturabnahme in der Mitte des oberen Reaktorabschnitts (Szenario g-II., Vgl. Abbildung 48 im Anhang) noch verstärkt. In diesem Fall führt

sie sogar dazu, dass die Ethenkonzentration die Ethankonzentration am Reaktorauslass deutlich übersteigt. Dies wird in keinem der anderen modellierten Szenarien erreicht, bei denen die Zinn-temperatur 1100 °C beträgt. Auch die Zinnhöhe zeigt einen deutlichen Einfluss auf $\tilde{y}_{C_2H_4}$ und $\tilde{y}_{C_2H_2}$ am Reaktorauslass. Allerdings lässt sich der beobachtete Effekt auch hier auf den Reaktorabschnitt oberhalb der Zinnoberfläche zurückführen. Die Länge des mit Gas gefüllten Teils des Reaktors variiert entgegengesetzt zur Zinnfüllhöhe. Dies wirkt sich nicht nur auf die Verweilzeit des Gases in diesem Reaktorabschnitt aus, sondern führt auch zu einem steileren oder flacheren linearen Temperaturprofil. Hieraus ergibt sich die deutliche Änderung der beiden Molenbrüche bei einer Variation der Zinnhöhe. Ein Vergleich der berechneten Gasanteile an der Zinnoberfläche zeigt bei einer Variation der Zinnhöhe lediglich relative Abweichungen von < 1,5 % für alle C_2H_x -Moleküle, was absolut etwa 0,01 % entspricht.

Das im Szenario g-II. erzielte Modellierungsergebnis mit einer Zunahme von $\tilde{y}_{C_2H_4}$ und einer gleichzeitigen Reduktion von $\tilde{y}_{C_2H_6}$ am Reaktorauslass ist im Anhang in Abbildung 44 den Konzentrationsverläufen des Referenzszenarios über die Reaktorlänge gegenübergestellt. Das Vorgehen aus Szenario g-II. wird im Folgenden weiterverwendet, um einen Schwachpunkt der Modellvalidierung näher zu analysieren. Wie im Abschnitt 5.3.2 diskutiert wurde, gibt die Reaktor-modellierung, wenn der obere Reaktorabschnitt durch einen PFR (Kaskade von 125 CSTRs) repräsentiert wird, den experimentell bestimmten, temperatur- und volumenstromabhängigen Verlauf der Nebenkomponten C_2H_6 und C_2H_4 qualitativ wieder [138]. Dabei werden die absoluten Ethananteile jedoch über- und die Ethenanteile unterschätzt. Dies ist auch in der nachfolgenden Abbildung 11 zu Vergleichszwecken dargestellt.

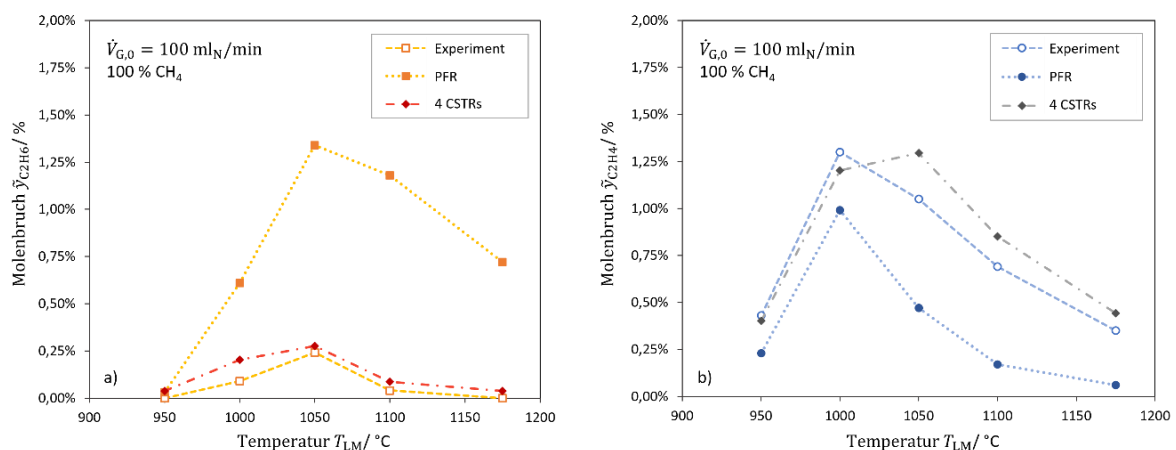


Abbildung 11. Vergleich der experimentell gemessenen [21] und modellierten molaren Anteile von Ethan (a) und Ethen (b). Die Modellierung des oberen Reaktorabschnitts als PFR mit linearer Temperaturabnahme von Uhlenbruck et al. [138] weist deutlich größere Abweichungen auf als die Modellierung mit vier CSTRs.

Die modellierten Konzentrationen von Ethan übersteigen die Ethenanteile, wenn der Reaktorkopf als PFR modelliert wird. Dies steht im Gegensatz zu den experimentellen Werten und bedeutet

somit eine qualitative Abweichung zwischen den Modellberechnungen und den experimentellen Ergebnissen. Eben diese Diskrepanz wird mit dem Ansatz von Szenario g-II. jedoch überwunden, indem Rückvermischung im oberen Reaktorabschnitt (nur vier CSTRs) mit einer nicht-linearen Temperaturabnahme kombiniert wird. Für das Temperaturprofil wurde angenommen, dass die untere Hälfte des Reaktorkopfes, die während der Pyrolyseversuche vom Ofengehäuse umschlossen wurde, besser isoliert war als die obere Hälfte. Um dies im Modell abzubilden, wurde beim Übergang zwischen diesen beiden Bereichen (CSTR2 \rightarrow CSTR3) eine starke Temperaturabnahme implementiert. Die Temperatur davor (CSTR1 \rightarrow CSTR2) und danach (CSTR3 \rightarrow CSTR4) wurde hingegen nur geringfügig reduziert. Dieser Ansatz aus der vorherigen Parameterstudie (mit $T_{LM} = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) wurde in einem nächsten Schritt auf die anderen Temperaturniveaus der Modellvalidierung (T_{LM} von $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1175 \text{ }^{\circ}\text{C}$) übertragen, um zu prüfen, ob das Verhältnis von Ethan zu Ethen auch dort durch die beschriebene Modellanpassung qualitativ passend wiedergegeben werden kann. Das Temperaturprofil der vier CSTRs wurde dabei nach dem Vorbild des Szenarios g-II. der Parameterstudie gewählt und an die jeweilige Temperatur des Zinns angepasst. Im Anhang in Tabelle 25 sind die angepassten CSTR-Temperaturen und die daraus resultierenden Produktgaszusammensetzungen aufgeführt. Die durch die Anpassung erhaltenen Verläufe der Konzentrationen von C_2H_6 und C_2H_4 sind in Abbildung 11 dargestellt. Sie wurden durch das Testen verschiedener Temperaturkombinationen erhalten, die den Anforderungen an das Temperaturprofil der CSTRs entsprachen. Dieses Vorgehen basiert nicht auf tatsächlichen Temperaturmesswerten. Es soll lediglich zeigen, dass die temperaturabhängigen experimentellen Verläufe der beiden Nebenkomponten durch eine andere Wahl von (plausiblen) Modellannahmen erheblich besser durch das Modell wiedergegeben werden können als mit den ursprünglich in Kapitel 5 getroffenen Annahmen.

Zum einen übersteigt der Anteil von Ethen nun bei allen Temperaturniveaus in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Geißler [21] den Ethananteil. Zum anderen konnte auch die absolute Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten für die beiden Nebenkomponten deutlich reduziert werden. Die experimentellen und numerischen Ergebnisse bezüglich der Wasserstoff- und Methananteile stimmen auch für die hier getroffenen Annahmen insgesamt gut überein (s. Abbildung 49 im Anhang). Eine größere relative Abweichung ergibt sich hingegen für Ethin, das in keiner der Gasanalysen detektiert wurde. Mit dem ursprünglichen PFR-Modell wurden zumindest für Zinntemperaturen ab $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nur noch Werte für $\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ berechnet, die unterhalb der Detektionsgrenze des GC liegen. Im Gegensatz dazu steigen die modellierten Ethinkonzentrationen im Produktgas für das CSTR-Modell auf $0,09 \text{ } \%$ bis $0,16 \text{ } \%$ (s. Tabelle 25 im Anhang). Diese liegen somit z.T. oberhalb der für Ethan berechneten Werte. Dies stellt eine

Abweichung von den experimentellen Gasanalysen von Geißler [21] dar, bei denen zwar Ethan, jedoch kein Ethin detektiert wurde. Obwohl die mit dem CSTR-Modell berechneten Werte von $\tilde{y}_{C_2H_2}$ weiterhin sehr niedrig sind, ergibt sich somit eine neue qualitative Abweichung von den experimentellen Werten. Es ist bekannt, dass C_2H_2 eine der Hauptkomponenten ist, die zum Kohlenstoffwachstum beitragen (s. Abschnitte 3.2.1 und 3.2.3). Daher wäre es möglich, dass C_2H_2 während der Pyrolyseversuche von Geißler [21] vollständig in der Kohlenstoffschicht abreagierte, die sich auf der Zinnoberfläche bildete. Das Fehlen einer solchen Kohlenstoffschicht im Modell könnte somit die Ursache für die beschriebene Abweichung hinsichtlich der Ethinkonzentration darstellen.

Die mit den hier getroffenen, veränderten Modellannahmen erzielte Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment lässt vermuten, dass es während der Versuche zu einer (teilweisen) Rückvermischung im Gasraum oberhalb des Flüssigmetalls kam. Auch die Annahme eines deutlich nicht-linear abfallenden Temperaturprofils trug erheblich dazu bei die Modellberechnungen für C_2H_6 und C_2H_4 zu verbessern. Dies deutet darauf hin, dass es in den Experimenten entgegen der näherungsweisen linearen Abnahme der axial gemessenen Temperaturen [21] möglicherweise eine deutlich nicht-lineare Abnahme der über den Reaktorquerschnitt gemittelten Temperatur gab. Dies könnte durch Unterschiede in der Reaktorisation für die obere und die untere Hälfte des gasgefüllten Reaktorkopfs hervorgerufen worden sein. Diese Theorie lässt sich jedoch derzeit nicht mit Messwerten belegen. Auf verschiedenen Reaktorhöhen in Wandnähe positionierte Thermoelemente könnten in zukünftigen Experimenten Aufschluss über den Verlauf des radialen Temperaturprofils geben. Sie könnten zeigen, ob es nach dem Ende der Ofenisolation tatsächlich zu einem deutlichen Abfall der über den Querschnitt gemittelten Gastemperatur kommt, so wie in Szenario g-II. angenommen.

Insgesamt demonstrieren die in diesem Kapitel durchgeführten Parameterstudien zum Einfluss verschiedener getroffener Modellannahmen, dass die numerischen Berechnungen für Methan und Wasserstoff robust sind. Sie werden nur geringfügig von Abweichungen oder Vereinfachungen in den hier überprüften Annahmen beeinflusst. Insbesondere die für den Reaktorkopf getroffenen Annahmen zeigen jedoch einen großen Einfluss auf die berechneten Konzentrationen der Nebenkomponten Ethan, Ethen und Ethin. Um bezüglich dieser Nebenkomponten zuverlässige Modellergebnisse zu erhalten, wäre eine nähere Charakterisierung des oberen Reaktorabschnitts hinsichtlich Gasrückvermischung, radialer Temperaturprofile und des möglichen Einflusses der Kohlenstoffschicht empfehlenswert. Eine Alternative hierzu könnte auch das Quenching der Pyrolysereaktionen oberhalb der Zinnoberfläche darstellen, um das Modell prädiktiv nutzen zu können. Auf diese Weise könnten die vielen Ungewissheiten, die mit dem oberen

Reaktorabschnitt verbunden sind, minimiert werden. Auf eine entsprechende Reaktorangepassung wird im nachfolgenden Kapitel 6 eingegangen. Die Ergebnisse der Anpassungsmaßnahmen werden anschließend im Kapitel 7.1 präsentiert.

6 Weiterentwicklung des Pyrolysereaktors

Ein Ziel dieser Arbeit war es den Pyrolysereaktor, der in einer vorherigen Arbeit von Geißler [21] verwendet wurde, hinsichtlich zweier Aspekte weiterzuentwickeln, um den mittels Methanpyrolyse synthetisierten Kohlenstoff aussagekräftig charakterisieren zu können.

1. Schaffung definierter Kohlenstoffsynthesebedingungen.
2. Rückstandslose Abtrennung des Kohlenstoffs aus dem oberen Reaktorabschnitt im laufenden Betrieb, sodass der produzierte Kohlenstoff den jeweiligen Synthesebedingungen zugeordnet werden kann.

6.1 Definierte Kohlenstoffsynthesebedingungen

Die Anforderung definierter Synthesebedingungen an die Reaktorweiterentwicklung beruht sowohl auf einer Neuauswertung einiger Messdaten von Geißler [21] (s. Abschnitt 10.8 im Anhang) als auch auf der Analyse dieser Messdaten mithilfe eines numerischen Reaktormodells (s. Kapitel 5.5). All diese Analysen deuten darauf hin, dass mit dem vorherigen Reaktordesign [21] die Reaktionsbedingungen im Reaktorabschnitt oberhalb der Zinnoberfläche bislang nur unzureichend charakterisiert wurden, während dieser Teil des Pyrolysereaktors jedoch noch wesentlich zum Reaktionsverlauf beiträgt. Geißler et al. [23] schätzten ab, dass die Verweilzeit des Gases im oberen Abschnitt des Reaktors die Verweilzeit der Gasblasen im flüssigen Zinn erheblich übersteigt. Somit entfällt ohne eine Anpassung des Reaktors ein Großteil der Gesamtverweilzeit auf eine Reaktionszone mit unzureichend definierten Reaktionsbedingungen, wie im Folgenden näher erläutert wird.

Die Neuauswertung der Messdaten legt die Vermutung nahe, dass die Kohlenstoffschicht, die sich im Laufe der Versuche auf der Zinnoberfläche ansammelte, eine katalytische Wirkung auf die Methanpyrolyse hatte. Außerdem zeigt die Neuauswertung, dass Zwischenprodukte der Pyrolyse, wie beispielsweise PAK, die wahrscheinlich auf der Partikeloberfläche in der Kohlenstoffschicht hafteten, im oberen Reaktorabschnitt möglicherweise weiter zersetzt wurden und so Wasserstoff freisetzen. Diese Interpretation der Messergebnisse steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Reznik et al. [195]. Sie stellten bei Versuchen zur chemischen Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff mit Ethen als Precursor experimentell fest, dass während der Abkühlung der pyrolytischen Kohlenstoffschicht bis zum Erreichen einer Temperatur von 600 - 800 °C noch Pyrolyseprozesse abliefen. Insbesondere konnte eine von der Kühlrate abhängige Wasserstoffabgabe der Kohlenstoffschicht beobachtet werden, welche für sinkende Kühlraten deutlich zunahm. Reznik et al. [195] schlossen daraus, dass die pyrolytische Kohlenstoffschicht am Ende des

Abscheidungsprozesses noch nicht vollständig dehydriert war und der Dehydrierungsprozess während des Abkühlens weiter ablief.

Die numerische Analyse des oberen Reaktorabschnitts im Abschnitt 5.5 demonstriert außerdem, dass sich die experimentell bestimmten Nebenproduktverhältnisse am besten durch das Reaktormodell wiedergeben lassen, wenn oberhalb der Zinnoberfläche eine teilweise Rückvermischung des Produktgases berücksichtigt wird. Die Modellierungsergebnisse legen weiterhin nahe, dass zusätzlich zum experimentell gemessenen axialen Temperaturgradienten [21] auch ortsabhängige radiale Temperaturgradienten aufgetreten sein könnten. Das über den Reaktorquerschnitt gemittelte Temperaturprofil könnte dadurch erhebliche Abweichungen von der gemessenen, nahezu linearen Temperaturabnahme im Reaktorzentrum aufgewiesen haben. Weder die Rückvermischung noch die radialen Temperaturprofile wurden bislang experimentell untersucht und stellen somit Unsicherheiten bei der Beschreibung der Reaktionsbedingungen im Reaktorkopf dar.

Um Kohlenstoffsynthesen unter definierten Reaktionsbedingungen durchführen zu können, wurden zwei Optionen identifiziert. Diese bestanden darin, den oberen Abschnitt des Reaktors reaktionstechnisch zu charakterisieren oder aber die Pyrolysereaktionen auf den unteren Teil des Reaktors zu beschränken, der mit flüssigem Zinn gefüllt ist. Die zweite Option wurde gewählt, da die Zinnsäule aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit von Zinn [188] als nahezu isotherm betrachtet und den Kohlenstoffproben somit eine definierte Synthesetemperatur zugeordnet werden kann. Eine Charakterisierung des oberen Reaktorabschnitts hätte die Bestimmung der radialen Temperaturprofile für mehrere axiale Positionen im Reaktorkopf bei verschiedenen Flüssigmetalltemperaturen nach sich gezogen. Eine Begrenzung der Reaktionen auf den näherungsweise isothermen Reaktorabschnitt vereinfacht somit die Analyse des Temperatureinflusses auf die Kohlenstoffbildung erheblich. Um die Reaktionen auf die Blasen im flüssigen Zinn zu beschränken, ist ein Quenching des Pyrolysegases, d. h. die abrupte Unterbrechung der Pyrolysereaktionen, unmittelbar über der Zinnoberfläche erforderlich. Dies kann über eine hohe Kühlrate und eine starke Verdünnung des Reaktionsgases erreicht werden und lässt sich in der Umsetzung gut mit dem im folgenden Abschnitt 6.2 beschriebenen Vorgehen zur (nahezu) rückstandslosen Kohlenstoffabtrennung kombinieren.

6.2 Kohlenstoffabtrennung

Zur Kohlenstoffcharakterisierung muss der bei der Methanpyrolyse gebildete Kohlenstoff möglichst rückstandslos abgetrennt werden, um ein Vermischen von Kohlenstoffproben, die bei verschiedenen Reaktionsbedingungen synthetisiert wurden, zu verhindern. Dies sollte auf eine Art und Weise geschehen, die kein Abkühlen des Pyrolysereaktors erfordert, da das An- und Abfahren der Versuchsanlage jeweils etwa einen Tag in Anspruch nimmt. Für den rückstandslosen und möglichst staubfreien Transport pulverförmiger Produkte bietet sich die pneumatische Förderung an [159] (s. Abschnitt 3.4). Die Kohlenstoffabtrennung aus dem Reaktor könnte dabei batchweise oder kontinuierlich erfolgen. Der folgende Vergleich der Vor- und Nachteile beider Betriebsweisen fiel angesichts der übergeordneten Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit zugunsten der kontinuierlichen Partikelabtrennung aus. Gegen einen batchweisen Austrag sprechen dabei gleich mehrere Gründe.

Zum einen lässt sich mit einer batchweisen Kohlenstoffabtrennung am Ende eines Syntheserversuchs die zu Beginn des Kapitels gestellte Forderung nach definierten Synthesebedingungen nicht erfüllen. Die sich bei diesem Vorgehen im Laufe eines Versuchs bildende Kohlenstoffschicht hätte wahrscheinlich einen Einfluss auf die Pyrolysereaktionen (vgl. Abschnitt 10.8 im Anhang). Daher würden sich die Reaktionsbedingungen zu Beginn einer Synthese von den Bedingungen gegen Ende der Synthese unterscheiden. Auch die „Historie“ der Kohlenstoffpartikel einer Probe wäre bei einer batchweisen Kohlenstoffentfernung nicht vergleichbar, da einige Partikel über deutlich längere Zeiten den hohen Temperaturen ausgesetzt wären als andere.

Zum anderen könnte ein batchweises Entfernen der Kohlenstoffschicht mittels pneumatischer Förderung zur Blockade der Förderleitung führen. Das feine Kohlenstoffpulver, das bei der Methanpyrolyse in einer mit heißem Zinn gefüllten Blasensäule entsteht, ist der Pulverklasse C nach Geldart [161] (Vgl. Kapitel 3.4.2) zuzuordnen [167]. Pulver dieser Kategorie neigen zur Bildung von Agglomeraten und Pfropfen in den Leitungen. Daher sollten pneumatische Förderanlagen für Pulver des Typs C im Bereich der Dünnstromförderung, also mit hohen Gasgeschwindigkeiten und einer niedrigen Partikelbeladung des Trägergases, betrieben werden [159]. Unter der Annahme eines identischen Trägergasvolumenstroms wäre die Partikelbeladung bei einem batchweisen Partikelaustrag innerhalb weniger Sekunden erheblich höher als bei einem kontinuierlichen Austrag derselben Gesamtpartikelmenge über die gesamte Versuchsdauer von ca. ein bis vier Stunden.

Der kontinuierliche Partikelaustrag lässt sich außerdem gut mit dem im vorherigen Abschnitt 6.1 geforderten Quenching des Pyrolysegases über der Zinnoberfläche kombinieren. Ein für den

Partikelaustrag eingebrachtes (und im Vergleich zum Pyrolysegas kaltes) Trägergas würde das Pyrolyseproduktgas gleichzeitig verdünnen und kühlen. Zusätzlich sank durch die Erhöhung des Gasvolumenstroms die Verweilzeit im vom Ofengehäuse umgebenen Reaktorabschnitt. Die für die zweite Hälfte des oberen Reaktorabschnitts außerhalb des Ofengehäuses vermuteten höheren Wärmeverluste an die Umgebung (s. Abschnitt 5.4.1) würden somit schon nach kürzerer Zeit für eine verstärkte Abkühlung des Gases sorgen.

Während die genannten Gründe für den kontinuierlichen Partikelaustrag sprechen, ergeben sich daraus auch zwei Nachteile gegenüber einem batchweisen Vorgehen. Eine starke Verdünnung des Pyrolysegases kann sich nachteilig auf die Messgenauigkeit der Gasanalysen auswirken. Bei einer zu hohen Verdünnung können Nebenprodukte möglicherweise nicht mehr detektiert oder quantifiziert werden. Diesbezüglich galt es somit einen Kompromiss zwischen Partikelaustrag mit Quenching und der Bestimmung der Produktgaszusammensetzungen zu finden.

Der zweite Nachteil wird bei der Betrachtung des Gesamtprozesses (Abbildung 4) ersichtlich. Sofern ein inertes Trägergas für den kontinuierlichen Partikelaustrag aus dem Pyrolysereaktor verwendet wird, wäre ein zusätzlicher Prozessschritt für die Gastrennung erforderlich. Erst dann könnte der bei der Pyrolyse erzeugte Wasserstoff zur Methanisierungseinheit zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu wäre ohne die Verdünnung mit Inertgas möglicherweise auch ohne Vollumsatz bei der Pyrolyse eine Rückführung des gesamten Produktgases möglich. Im Rahmen einer früheren Studie wurde der Betrieb der Methanisierungsanlage mit Biogas, das neben CO_2 auch CH_4 enthielt, bereits erfolgreich demonstriert. Die Gegenwart von CH_4 in der Eduktgasmischung wirkte sich dabei sogar vorteilhaft auf den Prozess aus [196]. Mit der batchweisen Kohlenstoffabtrennung ließe sich das Pyrolyseproduktgas bereits durch die Prozessführung vom Trägergas trennen. Hierfür müsste vor dem Zuschalten des inerten Trägergasstroms Methan in der Eduktgaszufuhr durch dasselbe inerte Gas ersetzt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine Gasrückführung von der Pyrolyse zur Methanisierung umgesetzt wurde und die Charakterisierung des synthetisierten Kohlenstoffs im Vordergrund stand, überwogen die zuvor beschriebenen Vorteile eines kontinuierlichen Kohlenstoffaustrags die Nachteile.

Für die konstruktive Umsetzung des kontinuierlichen Partikelaustrags mit gleichzeitigem Quenching wurde der Reaktordeckel umgebaut. Um eine möglichst gleichmäßige Gaszugabe und Vermischung mit dem Pyrolyseproduktgas zu erreichen, erfolgte die Trägergaszugabe zentral knapp oberhalb der Zinnoberfläche über ein zusätzliches Rohr, das die Keramiklanze der Thermoelemente umschloss, wie bereits in Kapitel 4.2.1 zum Aufbau der Versuchsanlage beschrieben.

Als Trägergas wurde aus verschiedenen Gründen Argon gewählt. Zum einen ist, wie in Kapitel 3.4 erläutert wurde, ein im Vergleich zu Stickstoff geringerer Argonstrom für den Partikelaustrag erforderlich, da sich die höhere Viskosität von Argon vorteilhaft auswirkt. Zum anderen wurde zur Vergleichbarkeit mit vorherigen Versuchen [21] Stickstoff als Inertgas für die Verdünnung von Methan in den Eduktgasmischungen verwendet. Durch den Einsatz verschiedener Inertgase für die Eduktgasverdünnung und den Partikelaustrag lassen diese sich im Anschluss an den Pyrolysereaktor getrennt mittels Gaschromatografie (GC) quantifizieren. Somit lässt sich Argon als interner Standard für die Quantifizierung der mittels GC detektierten Komponenten des Pyrolyseproduktgases nutzen. Dies wird in Kapitel 10.4.1 im Anhang näher beschrieben.

7 Ergebnisse

7.1 Kontinuierlicher Kohlenstoffaustrag mit Produktgasquenching

7.1.1 Kohlenstoffaustrag

Die folgende Abbildung 12 a zeigt den oberen Teil eines Pyrolysereaktors nach dem Ende einer Versuchsreihe, bei der zentral Argon über der Metalloberfläche in den Reaktor eingebracht wurde. Abgesehen von wenigen Kohlenstoffpartikeln, die an der Glaswand und am Deckel hafteten, befanden sich keine signifikanten Kohlenstoffmengen im Reaktor. In Abbildung 12 b ist ein frischer Filterbeutel zu sehen, während Abbildung 12 c denselben, nun mit Kohlenstoff gefüllten, Filterbeutel nach dem Ende eines Pyrolyseversuchs zeigt.

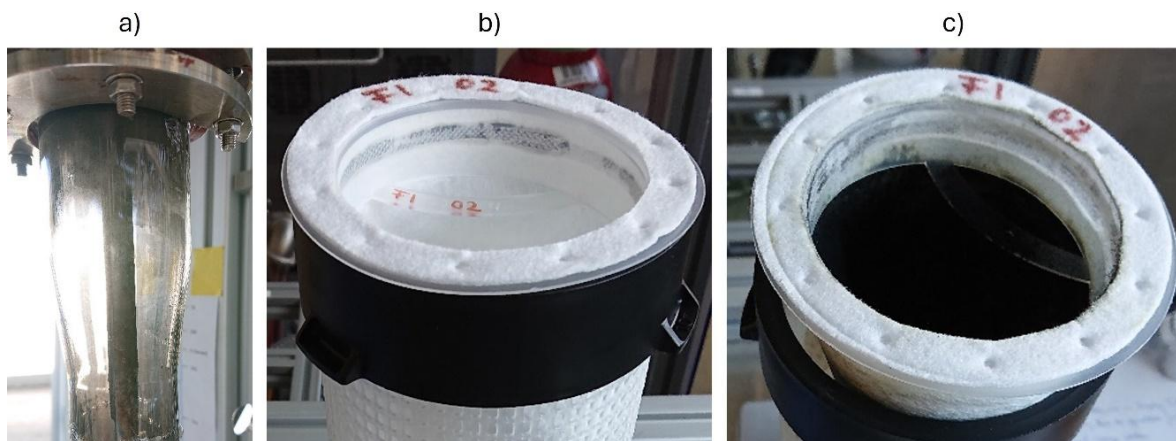


Abbildung 12. Oberer Reaktorabschnitt ohne Kohlenstoffansammlung nach dem Ende einer Versuchsreihe (a) sowie ein Filterbeutel, der für die Gas-Partikeltrennung verwendet wurde, vor (b) und nach (c) einem Pyrolyseversuch.

Sowohl mit 9 l_N/min als auch 12 l_N/min Argon als Trägergas gelang der kontinuierliche und nahezu rückstandslose Kohlenstoffaustrag aus dem Pyrolysereaktor während des laufenden Pyrolysebetriebs. Selbst mit nur 0,5 l_N/min Argon (Versuch #4) scheint ein Großteil des produzierten Kohlenstoffs bis in die Partikelfilter transportiert worden zu sein. Die nach Abzug des Zinn- und PAK-Gehalts pro Stunde produzierte Kohlenstoffmasse (s. Tabelle 32 im Anhang) ist für die Versuche #2, #3 und #4 vergleichbar. Für diesen Vergleich wurde für Versuch #4 jedoch nur die Probe berücksichtigt, die mit einem Argonstrom von 0,5 l_N/min aus dem Reaktor ausgetragen wurde (C#4-1). Der anschließend zur Reinigung des Reaktors eingesetzte Argonstrom von 12 l_N/min führte zu einem weiteren Probenaustrag. Die so in einem separaten Filterbeuten erhaltene zweite Probe des Versuchs #4 (C#4-2) wurde nicht im Rahmen der Kohlenstoffcharakterisierung (s. Kapitel 7.3) analysiert. Ihr Zinngehalt ist daher unbekannt und die Kohlenstoffmasse lässt sich nur abschätzen. Unter der Annahme eines identischen Zinnanteils wie in C#4-1 ergibt sich für Versuch #4 unter Berücksichtigung beider Proben eine um ca. 25 % erhöhte Kohlenstoffproduktionsrate. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Abschätzung eine Obergrenze darstellt. Da Probe C#4-2 im

Gegensatz zu Probe C#4-1 nicht mit 0,5 l_N/min Argon aus dem Reaktor entfernt werden konnte, ist eine insgesamt höhere Dichte der Partikel in C#4-2 zu erwarten. Diese ließe sich auf einen höheren Zinnanteil zurückführen. Eine im Vergleich zu den Versuchen #2 und #3 erhöhte Kohlenstoffproduktionsrate während des Versuchs #4 wäre jedoch plausibel. Aus Abbildung 50 im Anhang geht hervor, dass die Verweilzeit des Gases im Reaktorkopf bei der Zugabe von lediglich 0,5 l_N/min Argon die Verweilzeit der Gasblasen im Zinn überschreitet. Auch die Verdünnung des Produktgases ist deutlich geringer als bei Versuchen mit 9 l_N/min oder 12 l_N/min Argon. Der Ablauf weiterer kohlenstoffbildender Pyrolysereaktionen im Reaktorkopf kann für Versuch #4 mit 0,5 l_N/min Argon daher nicht ausgeschlossen werden.

7.1.2 Quenching

Zur Beurteilung, ob neben dem Kohlenstoffaustrag auch das Quenching erfolgreich war, wurden zum einen die axialen Temperaturprofile und zum anderen die Konzentrationen der C₂H_x-Nebenprodukte (mit x = 2; 4; 6) betrachtet. Letzteres war nur für die Versuche mit einem Argonvolumenstrom von $\dot{V}_{Ar} = 9$ l_N/min möglich, da die Verdünnung des Produktgases bei 12 l_N/min Argon zu hoch war, um neben Argon noch andere Gase als H₂, CH₄ und N₂ zu detektieren. Bei 0,5 l_N/min Argon war hingegen der Vordruck (P-3 in Abbildung 5) am Beginn der Bypass-Leitung zum GC zu niedrig, sodass während Versuch #4 keine Gasanalysen durchgeführt werden konnten. In zukünftigen Versuchen könnte letztere Einschränkung durch eine angepasste Druckregelung vermieden werden.

Abbildung 13 a zeigt die axialen Temperaturprofile der Versuche #3 ($\dot{V}_{Ar} = 9$ l_N/min) und #4 ($\dot{V}_{Ar} = 0,5$ l_N/min), die sich, abgesehen von geringen Unterschieden in der mittleren Zusammensetzung des Eduktgases, nur im für den Kohlenstoffaustrag zugeführten Argonvolumenstrom unterscheiden. Bis zur Zinnoberfläche bei ca. 1050 mm sind beide Temperaturverläufe identisch.

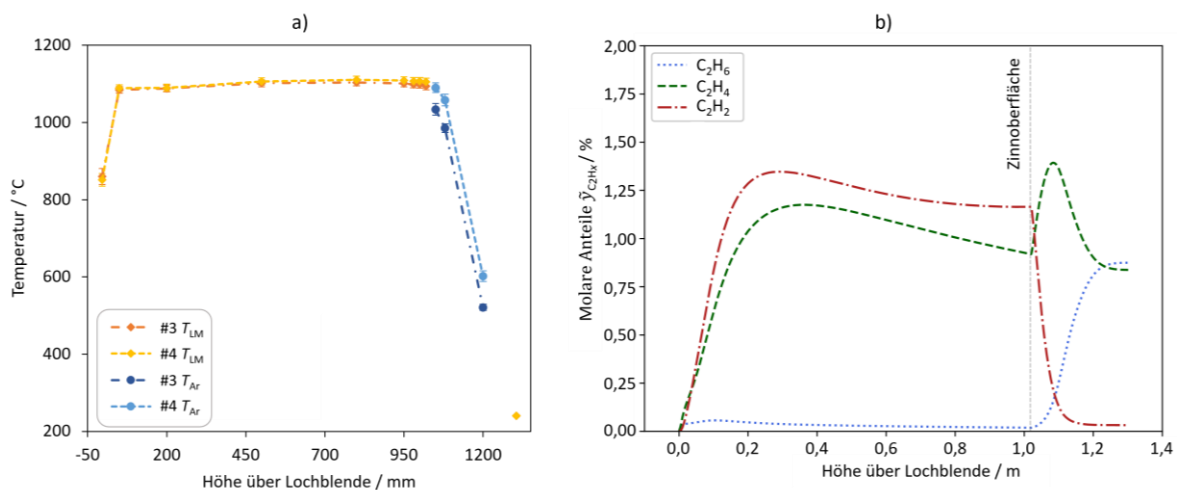


Abbildung 13. Zeitlich gemittelte, axiale Temperaturprofile der Pyrolyseversuche #3 ($\dot{V}_{Ar} = 9$ l_N/min) und #4 ($\dot{V}_{Ar} = 0,5$ l_N/min) (a) und mit der Eduktgaszusammensetzung aus Versuch #1 für $T_{Sn} = 1100$ °C modellierte Verläufe der molaren Anteile $\tilde{y}_{C_2H_x}$ (mit x = 2; 4; 6) entlang der Reaktorhöhe ohne Argonzugabe (b). Die Abbildung aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Die weiter oben im Reaktor positionierten TEs, deren zeitlich gemittelte Messwerte in Abbildung 13 a blau dargestellt sind, befanden sich innerhalb der Argonzuleitung. Sie geben somit die Erwärmung des Argons im Gegenstrom wieder und nicht die Temperatur des Gases, das in Richtung des Auslasses im Reaktordeckel strömte. Um das einströmende Argon, das nicht auf andere Art und Weise vorgewärmt wurde, bis knapp über der Zinnoberfläche zu erwärmen, muss die Temperatur des ausströmenden Gases in Rohrnähe jedoch zumindest geringfügig oberhalb der gemessenen Argontemperatur gelegen haben.

Während die Argontemperaturen mit $\dot{V}_{Ar} = 9 \text{ l}_N/\text{min}$ etwas niedriger als für $0,5 \text{ l}_N/\text{min}$ sind, weisen beide Temperaturprofile oberhalb der Zinnoberfläche eine näherungsweise lineare Temperaturabnahme auf, die den zuvor von Geißler [21] gemessenen Temperaturverläufen ähnelt. Allein aus den örtlichen Temperaturprofilen lässt sich somit noch keine Aussage bezüglich des erhofften Quenchings der Pyrolysereaktionen über der Zinnoberfläche treffen. Hierfür muss die gemessene Temperaturabnahme zusätzlich ins Verhältnis zur mittleren Gasverweilzeit τ_{PFR} gesetzt werden, um die Kühlrate R_K zu erhalten. Da keine Messwerte bezüglich der Verweilzeit vorliegen, wurde sie mit Hilfe des numerischen Modells unter der Annahme von PFR-Verhalten im oberen Reaktorabschnitt abgeschätzt. Dieses Vorgehen kann jedoch nur ungefähre Werte liefern, da es auch bei der Zugabe von Argon zu Rückvermischung kommen kann und die radialen Temperaturverläufe unbekannt sind. Im Modell wurden außerdem vereinfachend die Aufweitung des Reaktors auf 50 mm sowie die Querschnittsfläche des Rohrs für die Argonzuleitung vernachlässigt. Mit diesen Modellannahmen berechneten Uhlenbruck et al. [27], dass die Gastemperatur bei der Zugabe von $9 \text{ l}_N/\text{min}$ Argon nach $< 0,8 \text{ s}$ unter 500°C abfällt. Werden hingegen nur $0,5 \text{ l}_N/\text{min}$ Argon verwendet, dauert es $7,2 \text{ s}$ und ohne zusätzlichen Gasstrom $15,2 \text{ s}$, bis das Produktgas auf unter 500°C abkühlt. Dies entspricht Kühlraten R_K von ca. 750 K/s ($\dot{V}_{Ar} = 9 \text{ l}_N/\text{min}$), $83,3 \text{ K/s}$ ($\dot{V}_{Ar} = 0,5 \text{ l}_N/\text{min}$) bzw. $39,5 \text{ K/s}$ ($\dot{V}_{Ar} = 0 \text{ l}_N/\text{min}$). Somit konnte die Kühlrate durch den Argonvolumenstrom von $9 \text{ l}_N/\text{min}$ um etwa das 20-fache im Vergleich zu früheren Versuchen [21] erhöht werden, während das Pyrolyseproduktgas (PPG) gleichzeitig um etwa den Faktor 20 verdünnt wurde (mit $\dot{V}_{PPG, \#1} \approx 450 \text{ ml}_N/\text{min}$, s. Kapitel 10.9 im Anhang). Die Kühlrate von 750 K/s liegt jedoch noch etwa zwei Größenordnungen unterhalb der Kühlraten, die in anderen Prozessen, z.B. bei der Acetylenherstellung, beim Quenching erreicht werden [197], [198]. Die vergleichsweise niedrige Kühlrate stellt einen Kompromiss zwischen Quenching und Gasanalysen dar. Wie zu Beginn des Kapitels erläutert wurde, konnten Nebenprodukte bei einer stärkeren Verdünnung des Pyrolysegases mit Argon nicht mehr mittels GC-Analyse quantifiziert werden. Die im Folgenden beschriebene Analyse der Nebenproduktkonzentrationen bietet jedoch eine weitere, wichtige Möglichkeit zur Beurteilung des Quenchings, sodass dieser Kompromiss gerechtfertigt war.

Wie aus Abbildung 13 b ersichtlich wird, verschiebt sich die Zusammensetzung der Nebenprodukte ohne Quenching im oberen Reaktorabschnitt. Laut Modellierung liegen an der Zinnoberfläche Ethen und Ethin als Nebenprodukte vor. Durch das langsame Abkühlen des Pyrolysegases verschieben sich die vorherrschenden Nebenproduktkonzentrationen jedoch bis zum Erreichen des Reaktorauslasses. Daher wurden bei der anschließenden Gasanalyse in früheren Versuchen [21] Ethan und Ethen als Nebenprodukte detektiert. Basierend auf diesen Erkenntnissen der Modellierung sollte der Erfolg des Quenchings somit über die im Pyrolysegas enthaltenen Nebenprodukte beurteilt werden können. Für die Berechnung der in Abbildung 13 b dargestellten Konzentrationsverläufe der C_2H_x -Moleküle entlang der Höhe des Pyrolysereaktors wurde als Zinntemperatur $T_{sn} = 1100\text{ °C}$ vorgegeben. Die Eduktgaszusammensetzung für die Modellierung entsprach der zeitlich gemittelten Zusammensetzung aus Versuch #1 (s. Tabelle 2). Im oberen Reaktorabschnitt, der durch einen PFR mit linearer Temperaturabnahme bis auf 200 °C repräsentiert wurde, wurde keine Argonzugabe modelliert. Für die Reaktionsbedingungen von Versuch #1 wäre somit laut der Modellierung ohne Quenching eine Verschiebung von Ethin an der Zinnoberfläche hin zu Ethan am Reaktorausgang zu erwarten. Das Fehlen von Ethin und das Vorhandensein von Ethan im Produktgas entspricht qualitativ den C_2H_x -Konzentrationen, die in Kapitel 5.3.2 für die Methanpyrolyse ohne Quenching beschrieben wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit mit Argonzugabe durchgeführten Versuche weichen hiervon jedoch ab. Im Gegensatz zu früheren Versuchen [21] und Versuchen in größeren Pyrolysereaktoren [55], [71], bei denen kein Quenching stattfand, wurde während der Versuche mit Argonzugabe bei keiner der GC-Analysen des Produktgases Ethan detektiert (s. Abbildung 51 im Anhang). Stattdessen wurden Ethen und Ethin als Nebenprodukte im Pyrolyseproduktgas bestimmt, wie auf Basis der Modellierung bei einem erfolgreichen Quenching der Reaktionen zu erwarten war. Der während Versuch #1 experimentell gemessene Anteil von Ethin $\tilde{y}_{C_2H_2,exp} = 0,91 \pm 0,07\text{ vol. \%}$ stimmt zudem gut mit dem berechneten molaren Anteil $\tilde{y}_{C_2H_2,m} = 1,16\text{ vol. \%}$ überein. Für Ethen wird der gemessene Anteil $\tilde{y}_{C_2H_4,exp} = 0,40 \pm 0,03\text{ vol. \%}$ vom Modell hingegen überschätzt ($\tilde{y}_{C_2H_4,m} = 0,89\text{ \%}$). Qualitativ stimmen die GC-Messungen und die Modellierung darin überein, dass die Ethinkonzentration im Produktgas die Ethenkonzentration übersteigt.

Die vorliegenden Messdaten deuten darauf hin, dass das Quenching durch die Zugabe von $\dot{V}_{Ar} = 9\text{ l/min}$ über der Zinnoberfläche erfolgreich war. Der experimentelle Nachweis von Ethin und das Fehlen von Ethan im Produktgas zeigen eine gute Übereinstimmung mit Modellierungsdaten für die Gaszusammensetzung an der Zinnoberfläche. Es kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass einige Pyrolysereaktionen des komplexen Reaktionsnetzwerks auch nach der Argonzugabe noch weiter abliefen. Aufgrund der Verdünnung des Gases um einen Faktor von etwa

20 sowie der Erhöhung der Kühlrate auf ca. 750 K/s ist jedoch von einer erheblichen Verlangsamung des Reaktionsgeschehens auszugehen. In vorherigen Pyrolyseversuchen entfiel der Großteil der Gesamtverweilzeit auf den oberen Reaktorabschnitt ohne Zinn [23]. Im Gegensatz dazu überstieg die Verweilzeit der Blasen im Flüssigmetall die Verweilzeit des Gases im Reaktorkopf durch die Argonzugabe ($\dot{V}_{Ar} = 9 \text{ l}_N/\text{min}$) um ein Vielfaches (s. Abbildung 50 im Anhang). Bezüglich der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pyrolyseversuche (außer Versuch #4 mit $\dot{V}_{Ar} = 0,5 \text{ l}_N/\text{min}$) wird daher angenommen, dass die Pyrolysereaktionen und die Kohlenstoffbildung im näherungsweise isothermen, mit flüssigem Zinn gefüllten Abschnitt des Pyrolysereaktors stattfanden. Der erfolgreiche, kontinuierliche Kohlenstoffaustrag und das Quenching der Pyrolysereaktionen über der Zinnoberfläche bilden somit die Grundlage für die Kohlenstoffcharakterisierungen in Kapitel 7.3. Durch die vorgenommenen Anpassungen des Pyrolysereaktors lassen sich die Kohlenstoffproben, die in den verschiedenen Pyrolyseversuchen hergestellt wurden, ihren jeweiligen Synthesebedingungen zuordnen. Durch die Begrenzung der Pyrolysereaktionen auf den unteren, mit Zinn gefüllten Reaktorabschnitt, konnten die in Kapitel 6 beschriebenen Unsicherheiten bezüglich der Reaktionsbedingungen erheblich reduziert werden.

7.2 Methanpyrolyse als Teil des CCU-Prozesses

Dieses Kapitel analysiert, auf welche Weise die Methanpyrolyse durch die Einbindung in den CCU-Prozess, der in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, beeinflusst wird. Zunächst wird in Kapitel 7.2.1 der Effekt von Verunreinigungen im Methan auf die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts (GGW) erläutert. Anschließend stellt Kapitel 7.2.2 die Versuchsergebnisse hinsichtlich der Eduktumsätze und Produktausbeuten dar. Neben den Auswirkungen von Temperatur und Methankonzentration wird dabei auch der Einfluss von H_2 und CO_2 auf die Prozesskenngrößen beschrieben.

7.2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Während die Methanpyrolyse als Teil des gekoppelten CCU-Prozesses betrieben wurde, wurde als Pyrolyseeduktgas Methan verwendet, das aus atmosphärischem CO_2 synthetisiert wurde. Dieses enthielt neben CH_4 weitere Gaskomponenten. Als reaktive Gasspezies mit Volumenanteilen im Prozentbereich sind H_2 und CO_2 zu nennen (s. Tabelle 2 in Kapitel 4.2.2). Zusätzlich waren in Summe auch etwa vergleichbar viele inerte Begleitkomponenten (N_2 , Ar) Teil der Gasmischungen [27]. Für die folgende Analyse der thermodynamischen Gleichgewichtslage in Abhängigkeit der Temperatur und der Gaszusammensetzung wählten Uhlenbruck et al. [27] eine Mischung aus Methan und Stickstoff im Verhältnis 9:1 als Referenz. Damit verglichen sie zwei weitere Gasmischungen mit 90 vol.% Methan, wobei die Hälfte des Stickstoffs jedoch entweder durch CO_2 oder H_2 ersetzt wurde. Die in Abbildung 14 dargestellten Produktausbeuten Y_{i,CH_4} (mit $i = C$ und C_2H_x) und der Gleichgewichtsumsatz von Methan X_{CH_4} wurden mit der Software Aspen Plus® V10 [199] für die genannten Gaszusammensetzungen im Temperaturbereich von 300 bis 1300 °C (mit $\Delta T = 20$ K) berechnet. Hierfür wurde ein „RGibbs“-Reaktor verwendet, der die Gibbs-Energie G minimiert, um die Lage des thermodynamischen GGW zu bestimmen. Neben festem Kohlenstoff wurden die folgenden Gasphasenspezies bei der Berechnung berücksichtigt: CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_2O , CH_3OH .

Wie aus Abbildung 14 hervorgeht, werden die Produktausbeuten und der Methanumsatz wesentlich von der Temperatur beeinflusst. Die Zusammensetzung des Eduktgases wirkt sich hingegen für die hier analysierten Gasmischungen nur geringfügig auf die Gleichgewichtsverläufe aus. Der Methanumsatz steigt mit zunehmender Temperatur, wie für eine endotherme Reaktion zu erwarten. Ab ca. 900 °C flacht der Anstieg für alle drei Gasmischungen deutlich ab und nähert sich dem Vollumsatz. Unterschiede aufgrund der verschiedenen Begleitkomponenten zeigen sich hingegen mit zunehmend tiefer Temperatur ab etwa 600 °C. Während die Beimischung von 5 vol.% H_2 den ohnehin sehr niedrigen Methanumsatz bei 300 °C noch einmal etwa halbiert, steigt X_{CH_4} bei dieser Temperatur auf ungefähr das Doppelte, wenn das Eduktgas 5 vol.% CO_2 enthält. Den für die

H₂-haltige Mischung beobachteten Effekt erklären Uhlenbruck et al. [27] mit dem Prinzip von Le Chatelier und der Summengleichung (Gleichung (1)) der Methanpyrolyse. Da bei der Pyrolyse als gasförmiges Hauptprodukt Wasserstoff entsteht, resultiert die Zugabe von Wasserstoff zum Methan in einer Verschiebung des GGW in Richtung Methan. Bei tiefen Temperaturen mit niedrigen Wasserstoffanteilen, wenn das GGW ohnehin fast vollständig auf der Seite von Methan liegt, ist der Effekt einer geringen zusätzlichen Menge Wasserstoff umso ausgeprägter.

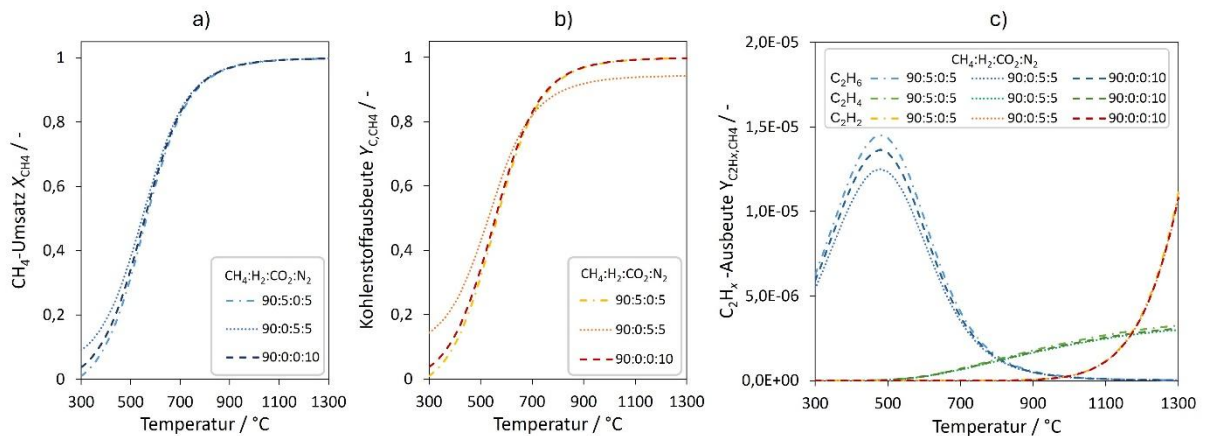
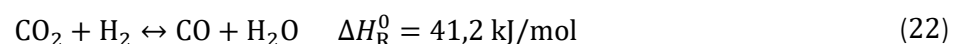


Abbildung 14. Einfluss der Temperatur und der Gaszusammensetzung auf a) den Gleichgewichtsmethanumsatz X_{CH_4} , b) die Kohlenstoffausbeute im Gleichgewicht Y_{C,CH_4} und c) die C₂H_x-Ausbeuten $Y_{C_2H_x,CH_4}$ (mit x = 2; 4; 6) im Gleichgewicht. Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] und den dazugehörigen ergänzenden Informationen wurden unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

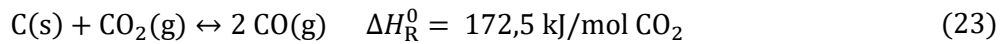
Der Anstieg des Gleichgewichtsumsatzes mit CO₂ im Eduktgas lässt sich auf den gegenteiligen Effekt zurückführen. Bei der umgekehrten (*reversed*) Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) reagiert CO₂ mit H₂ zu CO und H₂O, wie in Gleichung (22) angegeben.



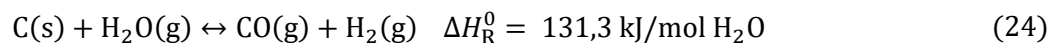
Durch die rWGS-Reaktion wird somit H₂ verbraucht, wenn CO₂ im Gasgemisch enthalten ist. Dadurch erfährt das Pyrolyse-GGW eine Verschiebung hin zu höheren Methanumsätzen. Die temperaturabhängigen Verläufe der Wasserstoffausbeute Y_{H_2,CH_4} unterscheiden sich kaum von den Methanumsätzen und sind daher nicht dargestellt. Im für die vorliegende Arbeit relevanten Bereich hoher Temperaturen sind die Einflüsse der Gaszusammensetzungen vernachlässigbar gering. Bei tiefen Temperaturen sinkt Y_{H_2,CH_4} analog zu X_{CH_4} , wenn das Eduktgas H₂ enthält. Da die rWGS-Reaktion eine H₂-Senke darstellt, unterscheiden sich die Verläufe der beiden Kenngrößen für CO₂ im Eduktgas. Im Gegensatz zur Zunahme von X_{CH_4} gleicht die Wasserstoffausbeute mit 5 vol.% CO₂ in der Ausgangsmischung dem Szenario mit 10 vol.% N₂ als einziger Begleitkomponente.

Ein geringer Wasserstoffanteil von 5 vol.% wirkt sich auf die Kohlenstoffausbeute Y_{C,CH_4} auf die gleiche Art und Weise aus, wie auch auf X_{CH_4} und Y_{H_2,CH_4} . Dies trifft hingegen nicht auf CO₂ im

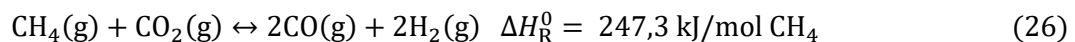
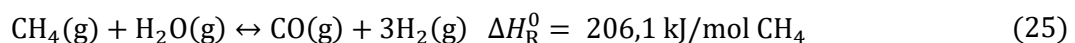
Eduktgas zu, wie in Abbildung 14 b dargestellt. Im Bereich tiefer Temperaturen erhöht sich die Kohlenstoffausbeute, was auf eine Kombination aus der rWGS-Reaktion mit der Boudouard-Reaktion, bei der fester Kohlenstoff gebildet wird, erklärt werden kann [27]. Letztere entspricht der Rückreaktion der Kohlenstoffvergasung mit CO₂, wie in Gleichung (23) dargestellt.



Bei hohen Reaktionstemperaturen kehrt sich die GGW-Lage dieser Reaktion jedoch um, wie im Anhang in Abbildung 45 aus dem Wechsel der GGW-Konstanten von $K_p < 1$ zu $K_p > 1$ bei etwa 700 °C ersichtlich wird. Uhlenbruck et al. [27] weisen darauf hin, dass sich im Temperaturbereich von 620 °C bis 830 °C auch die GGW-Lage verschiedener weiterer Nebenreaktionen ändert, die im Folgenden näher erläutert werden und ebenfalls in Abbildung 45 im Anhang dargestellt sind. Da durch die rWGS-Reaktion Wasser aus CO₂ gebildet wird, kann neben der Kohlenstoffvergasung mit CO₂ auch die in der folgenden Gleichung wiedergegebene Vergasungsreaktion mit H₂O ablaufen.



Bei hohen Temperaturen können CO₂ und H₂O zudem mit CH₄ zu H₂ und CO reagieren und treten somit in Konkurrenz zur Kohlenstoffbildung durch die Methanpyrolyse. Gleichung (25) gibt die SMR-Summenformel und Gleichung (26) die der trockenen Reformierung mit CO₂ (*dry reforming of methane*, DRM) wieder.



Die in Abbildung 14 b dargestellte, bei hohen Temperaturen verminderte Kohlenstoffausbeute $Y_{\text{C,CH}_4}$ für eine CO₂-haltige Eduktgasmischung lässt sich somit auf die vielen Nebenreaktionen zurückführen, die entweder Methan oder Kohlenstoff verbrauchen [27].

Auch bezüglich der Ausbeuten von Ethan, Ethen und Ethin lässt sich in Abbildung 14 c eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit erkennen, während die verschiedenen Gaszusammensetzungen nur bei der maximalen Ethanausbeute zu nennenswerten Änderungen führen. Die Ethanausbeute $Y_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4}$ nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu, bis sie bei etwa 480 °C ihr Maximum erreicht und für höhere Temperaturen wieder abnimmt. Durch das Austauschen von 5

vol.% N₂ gegen CO₂ erfährt dieses Maximum eine relative Abnahme um ca. 8,4 %, während 5 vol.% H₂ eine relative Zunahme um ca. 6,4 % im Vergleich zum Szenario mit 10 vol.% N₂ bewirken. Die Auswirkungen einer Beimischung von 5 vol.% H₂ oder CO₂ auf die Ausbeuten von Ethen und Ethin sind äußerst gering. Eine Temperaturerhöhung führt hingegen zum langsamen Anstieg der Ethenausbeute $Y_{C_2H_4,CH_4}$. Im Gegensatz dazu nimmt die Ethinausbeute $Y_{C_2H_2,CH_4}$, die bis etwa 900 °C vernachlässigbar niedrig ist, exponentiell zu. Bei ca. 1000 °C übersteigt $Y_{C_2H_2,CH_4}$ zunächst $Y_{C_2H_6,CH_4}$ und ab etwa 1180 °C auch $Y_{C_2H_4,CH_4}$.

Während eine Analyse der thermodynamischen GGW-Lagen hilfreich ist, um treibende Kräfte und die zu erwartenden Reaktionsrichtungen zu identifizieren, sind viele Reaktionen in der Praxis kinetisch gehemmt, sodass die berechnete Gleichgewichtslage nur sehr langsam oder gar nicht erreicht wird. Ein besseres Verständnis über den Reaktionsablauf lässt sich mit Hilfe kinetischer Modelle erreichen, wie z.B. dem zuvor in Kapitel 5 beschriebenen Reaktormodell. Dieses wurde daher beispielsweise im vorherigen Abschnitt 7.1.2 herangezogen, um die experimentellen Ergebnisse bei der Zugabe eines Argon-Quenchstroms von einem kinetischen Standpunkt aus zu analysieren.

7.2.2 Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten

Methanumsatz

Der Methanumsatz X_{CH_4} bei der Pyrolyse in heißem Zinn zeigt, wie in Abbildung 15 a dargestellt und zuvor bereits von Geißler [21] und Hofberger et al. [71] beschrieben, eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei einer mittleren Zinntemperatur \bar{T}_{Sn} von 996 °C und 80 vol.% CH₄ im Pyrolysefeedgas (PFG) wurden lediglich Umsätze von $5,9 \pm 4,8$ % bzw. $7,4 \pm 5,0$ % erzielt. Eine Erhöhung von \bar{T}_{Sn} um 50 K auf 1046 °C (ca. 87 vol.% CH₄ im PFG) steigerte X_{CH_4} bereits auf $21,0 \pm 6,7$ % und durch weitere 50 K (ca. 82-87 vol.% CH₄ im PFG) konnten Umsätze von etwa 43 % erreicht werden.

Neben der Pyrolysetemperatur wirkt sich auch der Methananteil $y_{CH_4,PFG}$ im PFG merklich auf den Methanumsatz aus, wie aus Abbildung 15 b hervorgeht. Eine Verdoppelung von $y_{CH_4,PFG}$ von 25 vol.% auf 50 vol.% bei 1050 °C resultierte in einer Umsatzabnahme von $42,3 \pm 6,3$ % auf $27,3 \pm 5,8$ %. Obwohl der berechnete mittlere Umsatz durch eine Erhöhung von $y_{CH_4,PFG}$ auf 87 vol. % auf $21,0 \pm 6,7$ % sinkt, ist aufgrund der Messunsicherheiten unklar, ob dies tatsächlich eine weitere Umsatzabnahme darstellt.

Während die Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes qualitativ mit den Ergebnissen von Geißler [21] übereinstimmt, konnten die von Geißler [21] mit 200 ml_N/min reinem CH₄ erzielten Umsätze (rote Kreuze in Abbildung 15) bei keiner Pyrolysetemperatur erreicht werden. Dies führen

Ergebnisse

Uhlenbruck et al. [27] auf die folgenden Faktoren zurück, hinsichtlich derer sich die Versuchsdurchführungen unterschieden. Durch das in Kapitel 7.1.2 beschriebene erfolgreiche Quenching des Pyrolysegases oberhalb der Zinnoberfläche wurde die für die Pyrolyse relevante Verweilzeit in der vorliegenden Arbeit auf die Aufstiegszeit der Blasen im flüssigen Metall begrenzt. Im Gegensatz dazu trug vermutlich zumindest ein Teil des Reaktorkopfes in den Versuchen von Geißler [21] zum Reaktionsverlauf bei, da das Produktgas nicht gequenchet wurde. Dadurch ergaben sich längere Verweilzeiten des Pyrolysegases in heißen Reaktorabschnitten. Dies könnte die höheren Umsätze in den Versuchen von Geißler [21] erklären.

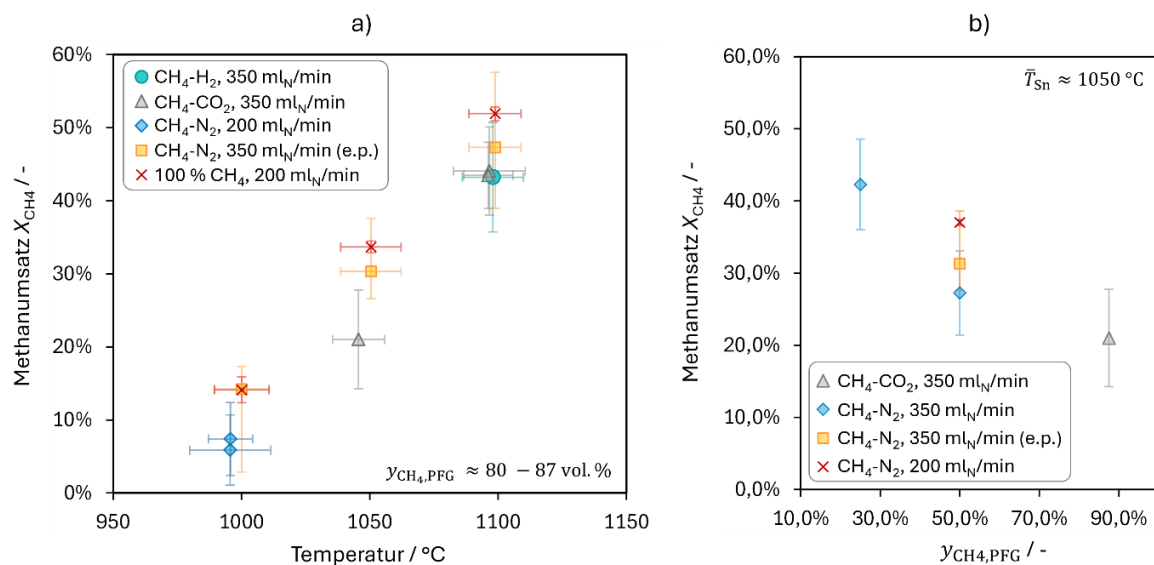


Abbildung 15. Methanumsatz X_{CH_4} bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen und Zusammensetzungen des Pyrolysefeedgases (PFG) (a) und Einfluss des Methananteils im PFG $y_{CH_4,PFG}$ auf den Methanumsatz bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 1050 °C (b). Die durch rote Kreuze dargestellten Methanumsätze basieren auf Messdaten von Geißler [21]. Gelbe Quadrate repräsentieren extrapolierte (e.p.) Werte, die den Einfluss der Kohlenstoffschicht und des Feedgasvolumenstroms berücksichtigen. Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Dieser Effekt wurde vermutlich noch dadurch verstärkt, dass das Kohlenstoffpulver von Geißler [21] nicht kontinuierlich entfernt wurde und sich stattdessen im Reaktorkopf ansammelte. Bezüglich des Einflusses des Kohlenstoffs zeigte eine Neuauswertung der Messdaten von Geißler [21] (Vgl. Abbildung 65 im Anhang) eine Zunahme des Methanumsatzes mit fortschreitender Versuchszeit. Dieser Effekt wurde für die Methanpyrolyse in einem Blasensäulenreaktor auch von Neuschitzer et al. [58] festgestellt. In weiteren Studien (Vgl. Kapitel 2.1) wird die katalytische Wirkung von Kohlenstoff auf die Methanpyrolyse ebenfalls beschrieben. Die zeitliche Abhängigkeit der Methanumsätze in den Messdaten von Geißler [21] führen Uhlenbruck et al. [27] daher auf die Kohlenstoffschicht zurück, die sich im Laufe der Versuche nach und nach im Reaktorkopf ansammelte. Weitere Unterschiede bestanden im Feedgasvolumenstrom, der in der vorliegenden Arbeit meist 350 ml_N/min betrug, und der Methankonzentration im Feedgas. Um diese

Unterschiede bei einem Vergleich der Messwerte zu berücksichtigen, extrapolierten Uhlenbruck et al. [27] die Ergebnisse von Geißler [21] (gelbe Quadrate in Abbildung 15 und Abbildung 16). Das Vorgehen hierfür wird im Anhang in Abschnitt 10.11.2 erläutert.

Am besten vergleichbar sind die mittleren Methanumsätze bei 1000 °C, die in Abbildung 15 a dargestellt sind. Der Feedgasvolumenstrom betrug hier einheitlich 200 ml_N/min. Neben dem Quenching und der kontinuierlichen Kohlenstoffentfernung bestand der einzige weitere Unterschied bei diesen Versuchen in der anfänglichen Methankonzentration. Uhlenbruck et al. [27] weisen jedoch darauf hin, dass die niedrigeren Umsätze nicht auf die 8:2 Verdünnung des Methans mit Stickstoff zurückgeführt werden können. Wie aus Abbildung 15 b ersichtlich wird, resultierte ein abnehmender Methananteil in steigenden Umsätzen. Somit ist der von Geißler [21] erzielte höhere Umsatz vermutlich der katalytischen Wirkung des Kohlenstoffs im Reaktorkopf zuzuschreiben. Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Arbeit durch den kontinuierlichen Kohlenstoffaustrag, die Produktgasverdünnung und die Reduktion der Verweilzeit im Reaktorkopf erheblich reduziert.

Bei den im Anlagenverbund mit 350 ml_N/min Feedgas durchgeführten Versuchen kommt die Verunreinigung des Methans mit H₂ oder CO₂ als weiterer möglicher Einflussfaktor hinzu. Um abzuschätzen, ob sich diese Begleitkomponenten auf die erzielbaren Umsätze auswirken, zogen Uhlenbruck et al. [27] die zuvor beschriebenen extrapolierten Umsätze bei 1050 °C und 1100 °C zum Vergleich heran. Diese liegen oberhalb der mittleren Umsätze, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden. Der bei der Extrapolation berücksichtigte Volumenstrom-einfluss ist jedoch als konservative Abschätzung zu sehen, da hierbei lediglich die Verweilzeit-abnahme im Reaktorkopf durch einen erhöhten Produktgasstrom einbezogen wird. Das Quenching mit Argon, das die Verweilzeit weiter reduziert und zusätzlich das Produktgas verdünnt, könnte den Methanumsatz noch stärker als durch die Extrapolation dargestellt reduziert haben.

Hinzu kommt, dass sich unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten der Ergebnisse dieser Arbeit und der Unsicherheiten, die sich für die extrapolierten Umsätze ergeben, kein eindeutiger Unterschied zwischen den Methanumsätzen erkennen lässt. Während die mittleren Umsätze der vorliegenden Arbeit zwar niedriger ausfallen als die extrapolierten Werte, überschneiden sich die Unsicherheitsbereiche. Daher lässt sich auf Basis der vorliegenden experimentellen Daten nicht beurteilen, ob H₂ und CO₂ den Methanumsatz zusätzlich zum Quenching und zur Kohlenstoffentfernung beeinflussten. Ein möglicher Effekt - sofern vorhanden - scheint für beide Begleitkomponenten vergleichbar zu sein. Zwischen den bei 1100 °C erzielten Methanumsätzen in

Abbildung 15 a lässt sich kein Unterschied zwischen dem Versuch mit H_2 und den Versuchen mit CO_2 feststellen [27].

Hinsichtlich des Einflusses der Methankonzentration im Feedgas stellten Uhlenbruck et al. [27], wie auch für die Temperaturabhängigkeit, eine qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Geißler [21] fest. Er beobachtete bei 1175 °C für CH_4 - N_2 -Gemische mit 10-100 vol.% CH_4 eine stetige Umsatzabnahme mit zunehmendem Methananteil. Diese war jedoch mit lediglich ca. 10 % über den gesamten Konzentrationsbereich [21] wesentlich geringer ausgeprägt als in der vorliegenden Arbeit (>20 % Abnahme im Bereich von 25-87 vol.% CH_4 [27]). Mit abnehmender Pyrolysetemperatur verringerte sich in den Versuchen von Geißler [21] außerdem der Konzentrationseinfluss, weshalb er den Effekt mit der reaktionsbedingten Volumenexpansion erklärte. Bei der hier analysierten mittleren Zinntemperatur von ca. 1050 °C sollte der Effekt demnach jedoch weniger statt stärker als von Geißler [21] beschrieben ausgeprägt sein. Möglicherweise wurde der Konzentrationseinfluss bei den von Geißler [21] durchgeführten Versuchen dadurch abgeschwächt, dass im oberen Reaktorabschnitt weiterhin Reaktionen abliefen und diese zusätzlich durch den angesammelten Kohlenstoff katalysiert wurden.

Wasserstoffausbeute

Wie der Methanumsatz zeigen auch die in Abbildung 16 a dargestellten Wasserstoffausbeuten Y_{H_2,CH_4} eine deutliche Temperaturabhängigkeit und nehmen von ca. 5,5 % bei 1000 °C bis auf ca. 42,5 % bei 1100 °C zu. Die Zunahme der Wasserstoffausbeuten mit steigender Temperatur entspricht den Beobachtungen von Geißler et al. [23] und Hofberger et al. [71]. Das Quenching und die kontinuierliche Kohlenstoffentfernung führen jedoch, wie im vorherigen Abschnitt ausführlich für den Methanumsatz diskutiert, zu niedrigeren Werten als in den Versuchen von Geißler [21]. Auch bezüglich der Wasserstoffausbeute stellten Uhlenbruck et al. [27] durch einen Vergleich der Ausbeuten, die analog zu den Methanumsätzen aus den Ergebnissen von Geißler [21] mittels Extrapolation ermittelt wurden, und der Ausbeuten aus den Verbundversuchen keinen Einfluss von CO_2 oder H_2 fest.

Der Einfluss der anfänglichen Methankonzentration im Feed unterscheidet sich jedoch von dem Effekt des Methananteils auf den Methanumsatz. Im Gegensatz zum Methanumsatz, der mit sinkenden anfänglichen Methankonzentrationen zunimmt, weist die Wasserstoffausbeute keinen Trend bezüglich des Methananteils im PFG auf (s. Abbildung 16 b). Bei 1050 °C liegen die mit 25 vol.% bis 87 vol.% CH_4 im Feed erzielten Wasserstoffausbeuten zwischen 19,5 % und 24,5 %, wobei sich die Unsicherheitsbereiche überschneiden. Die Absenkung des Methananteils von 50 vol. % auf 25 vol.% könnte möglicherweise zu einer Verringerung der Wasserstoffausbeute geführt haben

[27]. Letzteres sollte in zukünftigen Versuchen näher analysiert werden und würde möglicherweise im Gegensatz zu Ergebnissen von Geißler [21] stehen. Für eine Temperatur von 1175 °C beobachtete er analog zum Methanumsatz für anfängliche Methankonzentrationen zwischen 10 vol.% und 100 vol. % eine kontinuierliche Zunahme der Wasserstoffausbeute um ca. 10 % mit abnehmendem Methananteil. Auch bei 1050 °C lässt sich in seinen Ergebnissen eine sehr schwache Zunahme der mittleren Wasserstoffausbeute um etwa 2 % erahnen, wenn die Methankonzentration von 100 % auf 50 % sinkt [21]. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit sollte dies jedoch nicht als eindeutiger Anstieg gewertet werden. Da Geißler [21] bei dieser Temperatur keine niedrigeren Methananteile als 50 % untersuchte, bleibt außerdem offen, ob sich der möglicherweise vorhandene schwache Trend für geringere Methankonzentrationen auch bei 1050 °C fortgesetzt hätte. Somit lässt sich bei 1050 °C weder aus den Daten von Geißler [21] noch aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ein Einfluss der Methankonzentration auf die Wasserstoffausbeute ableiten.

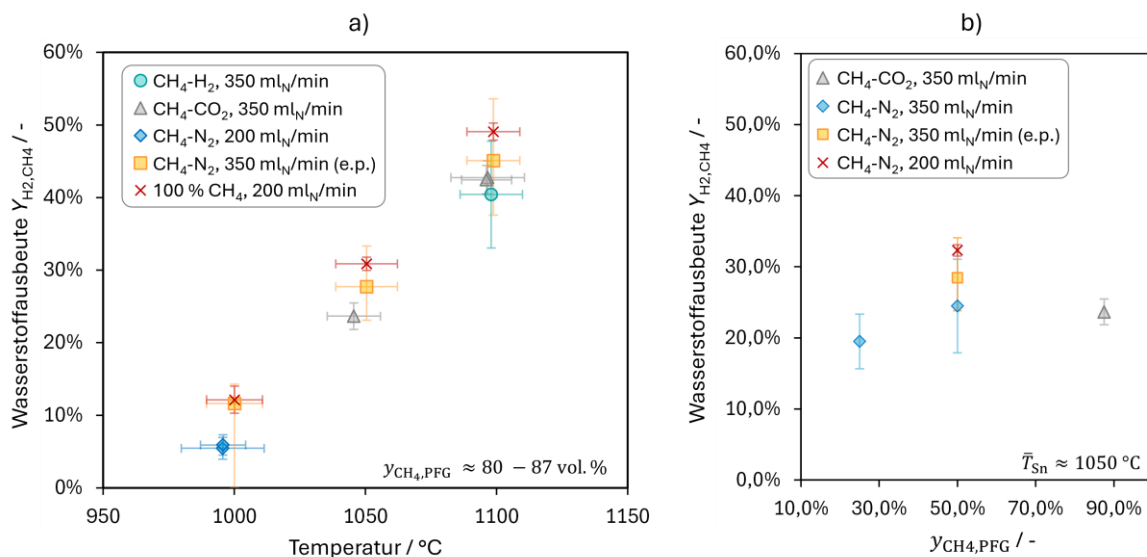


Abbildung 16. H_2 -Ausbeute Y_{H_2,CH_4} bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen und Zusammensetzungen des Pyrolysefeedgases (PFG) (a) und Einfluss des Methananteils im PFG $y_{CH_4,PFG}$ auf die H_2 -Ausbeute bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 1050 °C (b). Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Wasserstoffselektivität

Die Wasserstoffselektivitäten S_{H_2,CH_4} , die als Quotient aus Wasserstoffausbeute und Methanumsatz errechnet werden können, weisen selbst dann keinen Trend bezüglich der Pyrolysetemperatur auf (s. Abbildung 17 a), wenn die großen Unsicherheiten außer Acht gelassen werden. Für anfängliche Methankonzentrationen zwischen 80 und 87 vol.% liegen die berechneten Selektivitäten, ohne Berücksichtigung der Unsicherheiten, zwischen 80 und 98 %. Davon abweichend wurde nur bei 1050 °C eine mittlere Selektivität von mehr als 100 % berechnet. Mit CH_4 als einziger Wasserstoffquelle im PFG wäre dies nicht plausibel. Neben der großen Unsicherheit

des berechneten Wertes, die für S_{H_2,CH_4} bei dieser Temperatur einen Bereich bis $< 80\%$ aufspannt, könnte hier auch die Restfeuchte des PFG (Vgl. Kapitel 4.1) bemerkbar werden. Durch Reaktionen von Kohlenstoff (Gleichung (24)) und/oder CH_4 (Gleichung (25)) mit Wasserdampf würde der H_2 -Gehalt des PPG ansteigen. Ein weiterer Indikator für potenzielle Reaktionen mit H_2O ist die in Abbildung 63 c im Anhang dargestellte CO-Selektivität S_{CO,CO_2} von nahezu 300% bei 1046 °C . Sie deutet auf zusätzliche, von CO_2 abweichende, Sauerstoffquellen hin, die zur Bildung von CO beitragen. Die Unsicherheit dieses Wertes ist aufgrund der starken Verdünnung mit Argon und der geringen Anteile von CO und CO_2 jedoch so groß, dass er lediglich als vorsichtiger Hinweis auf eine mögliche Beteiligung von H_2O verstanden werden sollte. Reaktionen mit der im PFG enthaltenen Restfeuchte wären auch für die bei 1100 °C im Anlagenverbund durchgeführten Versuche zu erwarten. Aufgrund der höheren Methan- und CO_2 -Umsätze bei dieser Temperatur wären die Anteile des aus H_2O gebildeten H_2 und CO am gesamten H_2 bzw. CO jedoch geringer und würden daher bei der Berechnung von S_{H_2,CH_4} und S_{CO,CO_2} weniger ins Gewicht fallen. Es ist anzunehmen, dass die unter Vernachlässigung des nicht genau bekannten Wasseranteils berechneten Selektivitäten S_{H_2,CH_4} und S_{CO,CO_2} und Ausbeuten Y_{H_2,CH_4} und Y_{CO,CO_2} aller im Anlagenverbund durchgeführten Pyrolyseversuche etwas zu hoch sind.

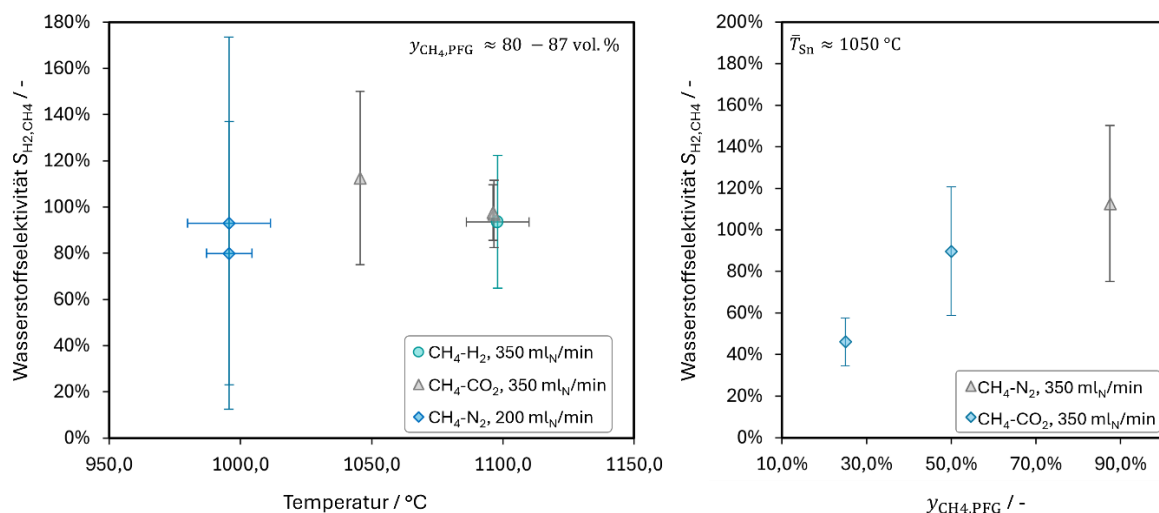


Abbildung 17. Wasserstoffselektivitäten S_{H_2,CH_4} bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen mit ca. 80-87 vol. % CH_4 im Pyrolysefeedgas (PFG) (a) und Einfluss des Methananteils im PFG $y_{CH_4,PFG}$ auf die Wasserstoffselektivität bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 1050 °C (b).

Da die Wasserstoffausbeute keinen konzentrationsabhängigen Trend aufweist und der Methanumsatz X_{CH_4} mit steigendem Methananteil $\tilde{y}_{CH_4,PFG}$ sinkt, nimmt die mittlere Selektivität proportional zu $1/X_{CH_4}$ mit zunehmender Methankonzentration von $46,1 \pm 11,4\%$ bis auf $112,6 \pm 37,6\%$ zu (s. Abbildung 17 b). Aufgrund der großen Unsicherheiten ist jedoch auch diesbezüglich nur eine vorsichtige Interpretation möglich. Eine Abnahme der Selektivität bei gleichzeitig steigendem Methanumsatz würde bedeuten, dass bei einer stärkeren Verdünnung des PFG zwar

anteilig mehr Methan umgesetzt wird, dieses jedoch zunehmend unvollständig zu Kohlenstoff und Wasserstoff aufgespalten wird. Die geringe Wasserstoffselektivität bei einer anfänglichen Methankonzentration von 25 vol.% lässt auf einen hohen Anteil gebildeter Nebenprodukte schließen, die nicht mittels GC erfasst werden konnten.

Kohlenstoffausbeute

Die in Abbildung 18 a dargestellte temperaturabhängige Kohlenstoffausbeute Y_{C,CH_4} steigt mit zunehmender Temperatur deutlich an, wie auch der Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute. Die Kohlenstoffausbeute fällt dabei jedoch insgesamt niedriger aus als die Wasserstoffausbeute.

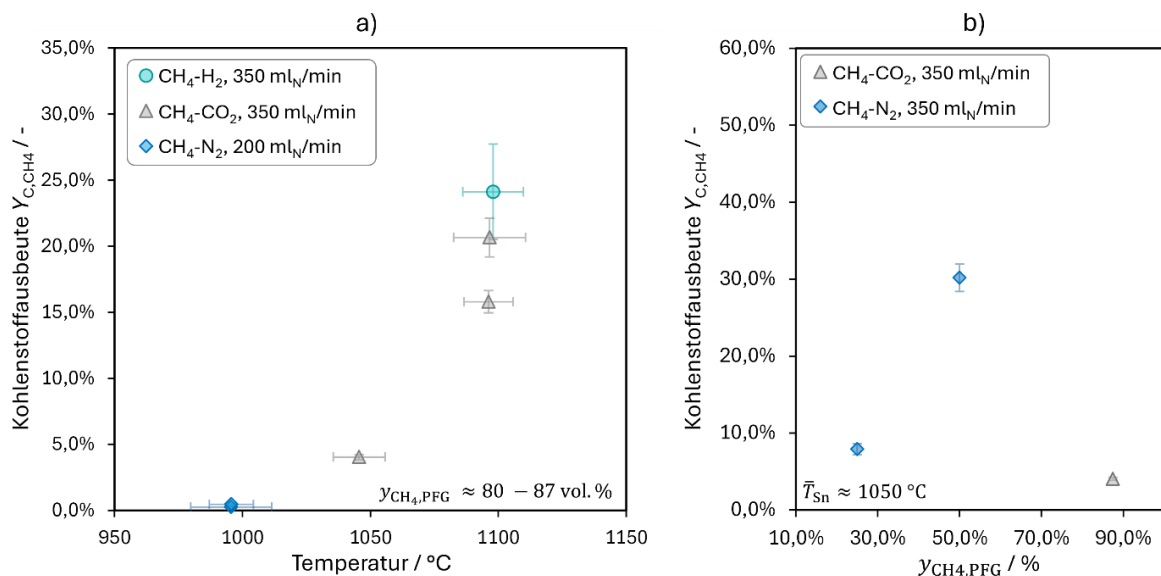


Abbildung 18. Kohlenstoffausbeute Y_C bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen und Zusammensetzungen des Pyrolysefeedgases (PFG) (a) und Einfluss des Methananteils im PFG $y_{CH_4,PFG}$ auf die Kohlenstoffausbeute bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 1050 °C (b). Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 1000 °C konnte lediglich eine Kohlenstoffausbeute von 0,3-0,5 % erreicht werden, während Y_{H_2,CH_4} ca. 6 % betrug [27]. Während die Wasserstoffausbeute bei 1000 °C etwa das Zwölffache der Kohlenstoffausbeute darstellt, nimmt dieser Unterschied mit zunehmender Reaktionstemperatur ab. Bei 1050 °C ist Y_{H_2,CH_4} nur noch sechsmal so hoch wie Y_{C,CH_4} und weitere 50 K reduzieren das Verhältnis bei 1100 °C auf das Zwei- bis Dreifache, wenn das PFG CO_2 enthält. Stellt hingegen H_2 die größte Begleitkomponente im Methan dar, ist die Wasserstoffausbeute sogar nur etwa 1,7-fach höher als die Kohlenstoffausbeute ($Y_{C,CH_4} = 24,1 \%$).

Die im Vergleich zu den Wasserstoffausbeuten niedrigeren Kohlenstoffausbeuten und die Abnahme dieses Unterschieds mit steigender Reaktionstemperatur stehen im Einklang mit dem Reaktionsmechanismus der Methanpyrolyse. Die Bildung von Methylradikalen (CH_3) aus Methan gilt als erster Reaktionsschritt [66], [93]. Daher ist bereits unmittelbar nach dem Einsetzen der

Reaktion ein Methanumsatz zu verzeichnen. Bei der anschließenden schrittweisen Dehydrierung und dem Wachstum der Moleküle in der Gasphase wird Wasserstoff freigesetzt (Vgl. Kapitel 3.1), sodass schon kurz nach dem Start der Pyrolysereaktionen eine Wasserstoffausbeute $Y_{\text{H}_2, \text{CH}_4} > 0$ vorliegt. Zur Bildung von Rußpartikeln müssen die Reaktionen hingegen erheblich weiter fortschreiten (s. Kapitel 3.2.1), wodurch eine Verzögerung zwischen dem Einsetzen der Wasserstoffbildung und dem Start der Rußbildung entsteht. Das Oberflächenwachstum von Kohlenstoffflocken (s. Kapitel 3.2.3 und 7.3.1) setzt zwar ähnlich früh wie die Wasserstoffbildung ein, ist im Gegensatz zu dieser jedoch auf die Phasengrenzfläche beschränkt. Die im Vergleich zu $Y_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ niedrigeren Kohlenstoffausbeuten $Y_{\text{C}, \text{CH}_4}$ spiegeln somit den Reaktionsablauf wider, bei dem die Kohlenstoffbildung später als die Wasserstoffbildung einsetzt. Bei vergleichbaren Verweilzeiten laufen die Pyrolysereaktionen mit sinkenden Temperaturen zunehmend unvollständig ab, wodurch der Unterschied zwischen den beiden Produktausbeuten verstärkt werden könnte. Die Analyse des Temperatureinflusses auf die gebildeten Kohlenstoffprodukte (Vgl. Kapitel 7.5.1) unterstützt die hier gegebene Erklärung, da bei 1000 °C keine Rußpartikel gefunden wurden. Die Kohlenstoffbildung war bei dieser Temperatur somit, wie zuvor beschrieben, auf die Phasengrenzfläche begrenzt. Dies stellt eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zum Wasserstoff zwölfmal niedrigere Kohlenstoffausbeute bei 1000 °C dar. Da sich $Y_{\text{C}, \text{CH}_4}$ mit steigender Reaktionstemperatur immer weiter $Y_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ annähert und die Gesamtreaktion somit vollständiger abläuft, ist gleichzeitig mit einem abnehmenden Anteil von Zwischenprodukten, wie z.B. PAK, zu rechnen. Auch dies konnte, wie in Kapitel 7.7.1 beschrieben wird, bestätigt werden.

Im Gegensatz zu den anderen Prozesskenngrößen X_{CH_4} , $Y_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ und $S_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$, bei denen sich kein Unterschied bezüglich eines möglichen Effekts der Begleitkomponenten CO_2 und H_2 feststellen ließ, scheint CO_2 im Vergleich zu H_2 die Kohlenstoffausbeute zu reduzieren. Dies erklärten Uhlenbruck et al. [27] u.a. mit der Vergasungsreaktion von Kohlenstoff mit CO_2 (Gleichung (24)) und der DRM-Reaktion (Gleichung (26)). Wenn CO_2 (und Restfeuchte) im PFG enthalten sind, können sowohl CO_2 , H_2O als auch OH-Radikale entweder schon gebildeten Kohlenstoff oder wichtige Reaktionsintermediäre aus der Gasphase, z.B. Ethin, angreifen. CO_2 -Umsätze X_{CO_2} und CO-Ausbeuten $Y_{\text{CO}, \text{CO}_2}$ von ca. 45 % bei 1100 °C (s. Abbildung 63 im Anhang) bestätigen den vermuteten Einfluss von CO-bildenden Nebenreaktionen. Auch die Analyse der thermodynamischen GGW-Lage dieser Reaktionen (s. Abbildung 45 im Anhang) zeigt, dass für Reaktionstemperaturen von mehr als 700 °C CO auf Kosten von festem Kohlenstoff gebildet wird [27].

Bezüglich der anfänglichen Methankonzentration $y_{\text{CH}_4, \text{PFG}}$ weist die Kohlenstoffausbeute ein Maximum im mittleren Konzentrationsbereich auf (s. Abbildung 18 b). Uhlenbruck et al. [27] vermuten, dass die mit 87 vol. % CH_4 bei 1050 °C erzielte niedrige Kohlenstoffausbeute von lediglich

4 % durch die Gegenwart von CO_2 im PFG beeinflusst wurde. Der negative Effekt von CO_2 auf die Kohlenstoffausbeute lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten jedoch für eine Reaktionstemperatur von 1050 °C nicht quantifizieren. Als weiteren möglichen Effekt nennen Uhlenbruck et al. [27] den in der Literatur beschriebene Effekt der Wasserstoffinhibierung [200], [201], der sich bei höheren Methananteilen auf die Kohlenstoffbildung ausgewirkt haben könnte. In Abbildung 18 a lässt sich ein solcher Effekt mangels eines Vergleichs mit einer $\text{CH}_4\text{-N}_2$ -Mischung bei 1100 °C jedoch nicht erkennen. Eine Betrachtung der Wasserstoffvolumenanteile $y_{\text{H}_2,\text{PFG}}$ im Pyrolyseproduktgas der bei 1050 °C mit verschiedenen Methankonzentrationen durchgeführten Versuche zeigt jedoch, dass der Wasserstoffanteil trotz sinkender Methanumsätze (Vgl. Abbildung 15 b) von etwa 10 vol. % (mit $y_{\text{CH}_4,\text{PFG}} = 25$ vol. %) bis auf ca. 35 vol. % (mit $y_{\text{CH}_4,\text{PFG}} = 87$ vol. %) zunahm. Der damit einhergehende zunehmende Wasserstoffpartialdruck könnte somit bei hohen anfänglichen Methankonzentrationen zu verstärkter Inhibierung der Kohlenstoffbildung geführt haben. Eine starke Verdünnung des Methans würde hingegen sowohl heterogene Oberflächenreaktionen (Flocken- und CNO-Bildung, s. Kapitel 7.4.1 und Kapitel 7.4.37.5) als auch die für die Rußbildung angenommene homogene Keimbildung (s. Kapitel 7.4.2) verlangsamen oder unterbinden. Diese beiden gegenläufigen Effekte könnten bei 1050 °C zur Ausbildung eines Maximums der Kohlenstoffausbeute im mittleren Konzentrationsbereich geführt haben.

Das Vorliegen des Maximums, bzw. seine deutliche Ausprägung, könnte jedoch auch einen Ausreißer darstellen und sollte künftig durch Versuchswiederholungen näher untersucht werden. Die Kohlenstoffelementarbilanz des Versuchs bei 1050 °C mit $y_{\text{CH}_4,\text{PFG}} = 50$ vol. % weist im Gegensatz zu den Elementarbilanzen der anderen Versuche mit Kohlenstoffdefiziten in den Elementarbilanzen die Auffälligkeit eines leichten Kohlenstoffüberschusses von 1,6 % auf. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine inhomogene Verteilung größerer Zinnpartikel in der Probe sein, wie im Anhang in Kapitel 10.11.2 zusammen mit den Elementarbilanzen der anderen Versuche ausführlicher diskutiert wird. Die Kohlenstoffausbeuten wurden aus der Gesamtprobenmasse im Partikelfilter und den Ergebnissen von CHN-Elementaranalysen berechnet. Bei Letzteren konnte jedoch nur eine Stichprobe untersucht werden, sodass inhomogen verteilte, größere Zinnpartikel möglicherweise nicht erfasst wurden, während sie jedoch zur Gesamtmasse der Probe im Filter beitrugen. In dem Fall hätte sich für die Probe im Filter ein zu hoher mittlerer Kohlenstoffgehalt ergeben und entsprechend eine zu hohe Kohlenstoffausbeute.

7.3 Kohlenstoffcharakterisierung

Die von Uhlenbruck et al. [202] durchgeführten Analysen der Kohlenstoffproben zeigten, dass bei der Methanpyrolyse in einem mit flüssigem Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor überwiegend drei Kohlenstoffmodifikationen gebildet werden. Zum einen finden sich sehr dünne Pyrolysekohlenstoffflocken in den Proben, die im folgenden Abschnitt 7.3.1 charakterisiert werden. Abhängig von den Synthesebedingungen entstehen außerdem auch Rußaggregate, auf die in Abschnitt 7.3.2 eingegangen wird, und/oder Kohlenstoffnanozwiebeln (*carbon nano-onions*, CNO), die in Abschnitt 7.3.3 thematisiert werden. Diese drei Kohlenstoffsorten, die in Abbildung 19 zu erkennen sind, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch bei der TEM-Analyse einer Probe identifiziert, die bei einer vorherigen Arbeit [21] als Nebenprodukt der Methanpyrolyse entstand.

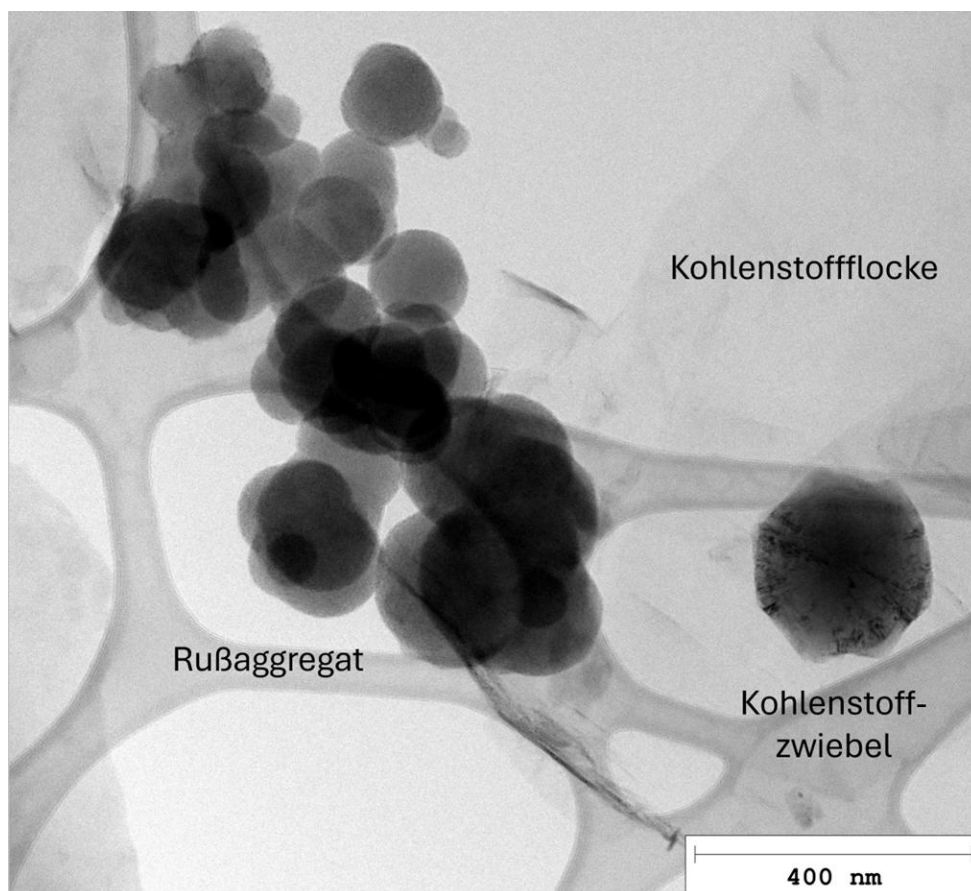


Abbildung 19. TEM-Bild einer Kohlenstoffprobe, die während einer früheren Studie [21] zur Herstellung von türkischem Wasserstoff entstand und im Rahmen der vorliegenden Arbeit analysiert wurde. Die Probe enthält Kohlenstoffflocken, Rußaggregate und Kohlenstoffnanozwiebeln.

Diese ältere Probe lässt sich jedoch keinen spezifischen Synthesebedingungen zuordnen, da sich der Kohlenstoff während einer mehrtägigen Versuchsreihe im Reaktorkopf ansammelte und vermischte. Erst im Anschluss an die Experimente mit Parametervariationen wurde er als gesammelte Probe abgetrennt. Das Vorliegen der drei wichtigsten Kohlenstoffmodifikationen in dieser Probe zeigt, dass die Kohlenstoffbildungsmechanismen, die in Abschnitt 7.4 erläutert

werden, durch die in Kapitel 6 beschriebenen Reaktoranpassungen nicht grundlegend verändert wurden. Die Reaktorweiterentwicklung ermöglichte es lediglich, einzelnen Kohlenstoffproben definierte Reaktionsbedingungen zuzuordnen. Abschnitt 7.3.4 beschreibt weitere Kohlenstoffsorten, die bei REM- und TEM-Analysen beobachtet wurden. Diese schienen jedoch weniger zahlreich als die zuvor genannten Hauptmodifikationen vorzuliegen. Auf welche Weise die Synthesebedingungen die Bildung der Flocken, Rußaggregate und CNO beeinflussen, wird in Kapitel 7.5 diskutiert.

7.3.1 Kohlenstoffflocken

Eines der Hauptprodukte der Methanpyrolyse in einem mit flüssigem Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor sind sehr dünne Kohlenstoffflocken. Die REM-Aufnahme in Abbildung 20 a zeigt eine aufgerollte Flocke. Durch die Betrachtung der aufgerollten Randbereiche lässt sich erkennen, dass die Flocken nur wenige Nanometer dick sind. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 20 b zeigt außerdem, dass die Dicke einer solchen Flocke mit glatter Oberfläche sehr gleichmäßig ist, da innerhalb einer Faltenlage keine Variationen des Grautons erkennbar sind. Bei der TEM-Analyse korreliert der Grauton mit der Dicke der Probe, wenn diese, so wie hier, nur aus einem einzigen Material besteht.

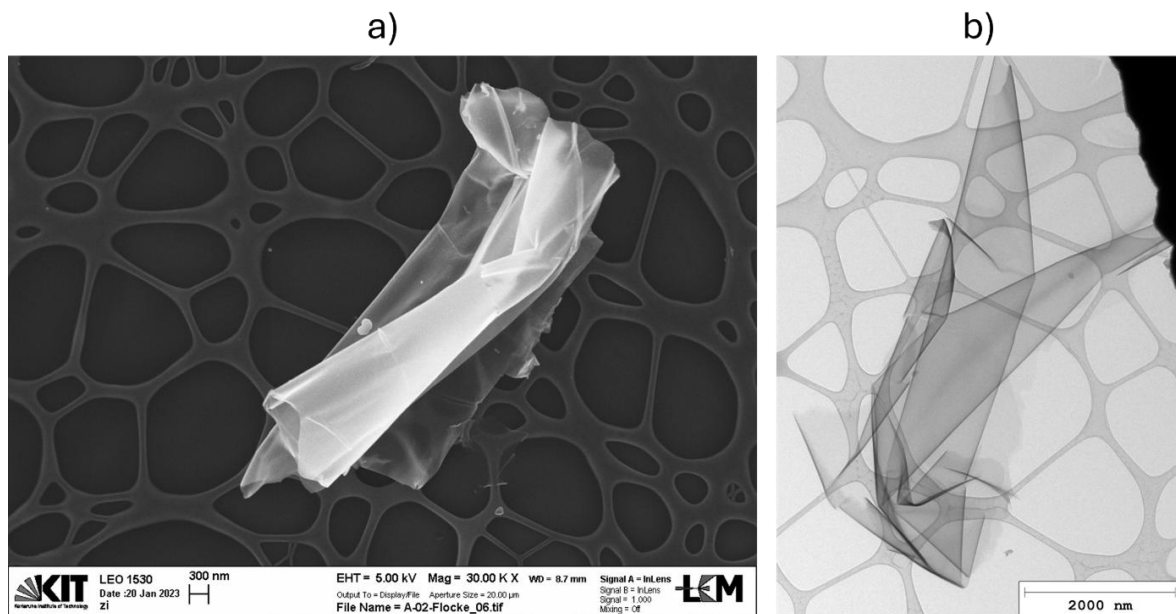


Abbildung 20. REM-Aufnahme einer dünnen, aufgerollten Kohlenstoffflocke mit glatter Oberfläche (a) und TEM-Aufnahme einer solchen Flocke (b).

Die lateralen Abmaße der Flocken liegen oft im zweistelligen Mikrometerbereich, wie im Anhang auf Abbildung 54 erkennbar ist. Obwohl die Flocken Graphen ähneln, folgerten Uhlenbruck et al. [202] aus der nachfolgenden Analyse, dass es sich bei den Flocken um Pyrolysekohlenstoff handelt, der sich in seinem Aufbau von der kristallinen Graphenstruktur unterscheidet. Pyrolysekohlenstoff kann ebenso wie Graphen über CVD-Prozesse als dünner Film auf Oberflächen abgeschieden

werden (s. Kapitel 3.2.3). Das Fehlen einer kristallinen Ordnung zeigt sich beispielsweise bei einer SAED-Analyse (*selected area electron diffraction*) der Flocken (Abbildung 21 b). Statt scharfer Beugungspunkte, die kristallines Graphen charakterisieren [203], zeigt sich nur ein schwacher, diffuser Beugungskreis.

Bei der TEM-Analyse der Kohlenstoffflocken fanden Uhlenbruck et al. [202] neben Flocken mit gleichmäßigen Grautönen, die auf glatte Oberflächen hinweisen (z.B. Abbildung 21 a), auch solche, die näherungsweise runde, dunklere Oberflächenstrukturen aufwiesen. Beispiele solcher Strukturen sind in Abbildung 21 d und e dargestellt. Bei diesen Flocken handelt es sich vermutlich um das Äquivalent von Flocken mit unebenen Oberflächen, die auf REM-Bildern zu erkennen sind (Vgl. Abbildung 53 im Anhang). Bei einem Abgleich der größten Durchmesser dieser Strukturen auf REM- und TEM-Bildern stellten Uhlenbruck et al. [202] ähnliche Größen fest (s. Abbildung 52, Abbildung 53 und Tabelle 27 im Anhang). Außerdem beobachteten sie auf HRTEM-Bildern zwiebelartige Lagen im äußeren Bereich der Strukturen, die sich auch auf TEM-Bildern mit geringerer Vergrößerung durch den Moiré-Effekt äußern (s. Abbildung 21 e). Vergleichbare Strukturen mit graphitischen Lagen wurden auch von De Pauw et al. [204] auf der Oberfläche von Pyrolysekohlenstoff bemerkt und von ihnen als „Kohlenstoffinseln“ bezeichnet. Die unebenen Flocken weisen aufgrund der beschriebenen, geschichteten Strukturen eine höhere (atomare) Ordnung auf als die glatten Flocken ohne Inseln. Dies zeigt sich u.a. an dem in Abbildung 21 c dargestellten, repräsentativen SAED-Beugungsmuster einer Flocke mit Inselstrukturen. Dieses weist deutlich scharfer konturierte Beugungsringe auf als das darüber abgebildete Beugungsmuster einer glatten Flocke.

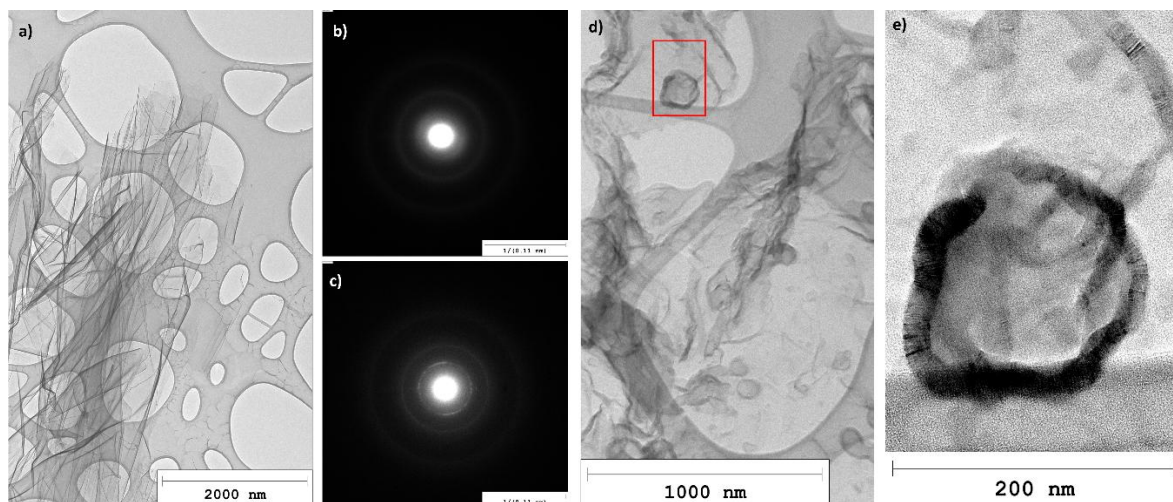


Abbildung 21. TEM-Aufnahme einer glatten Kohlenstoffflocke (a) und repräsentative SAED-Beugungsmuster einer glatten Flocke (b) und einer unebenen Flocke mit Inselstrukturen (c). TEM-Aufnahme einer unebenen Kohlenstoffflocke mit „Kohlenstoffinseln“ auf der Oberfläche (d) und Vergrößerung der Kohlenstoffinsel im roten Rechteck (e). Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Da sich die geordnete Lagenstruktur auf den dunklen Randbereich der Inselstrukturen beschränkt, vermuteten Uhlenbruck et al. [202], dass es sich um hohle Inseln handeln könnte. Zur näheren Charakterisierung der Inseln führten sie eine Analyse des Verlaufs des Grauwerts über den Durchmesser mehrerer Inseln durch (s. Abbildung 52 im Anhang). Hierbei zeigte sich, dass das Inselzentrum, das von der dunkleren, aus Schichten bestehenden Hülle umgeben ist, etwas dunkler als die Flockenoberfläche ist, die die Inseln umgibt. Dies deutet bei einer TEM-Analyse auf eine, im Vergleich zur umgebenden Flocke, erhöhte Gesamtdicke des Kohlenstoffs im Inselzentrum hin. Die Hypothese der hohlen Inseln wird dadurch unterstützt, dass der Grauwert zwischen den dunkleren Rändern über den Durchmesser näherungsweise konstant ist. Dies deutet auf eine gleichmäßige Schichtdicke hin. Bei massiven Halbkugelstrukturen würde die Kohlenstoffdicke zum Zentrum hin immer weiter anwachsen, was sich als zunehmende Verdunkelung auf TEM-Bildern zeigen würde (vgl. CNO und Rußpartikel in Abbildung 25 a).

Neben den großen, vermutlich hohlen Inseln fanden Uhlenbruck et al. [202] auf den REM- und TEM-Bildern (Abbildung 52 und Abbildung 53 im Anhang) auch viele kleinere Inselstrukturen. Diese weisen weder ausgeprägte Randbereiche noch den Moiré-Effekt auf, was auf eine fehlende Lagenstruktur schließen lässt [202]. Hierbei könnte es sich um eine zweite von De Pauw et al. [204] beschriebene Inselsorte handeln, die direkt aus der Flockenoberfläche herauswächst (Vgl. Abschnitt 7.4.1).

Das für Pyrolysekohlenstoff typische Wachstum von Inseln und die schwachen, diffusen SAED-Beugungskreise weisen darauf hin, dass es sich bei den dünnen Flocken nicht um Graphen oder Graphit handelt [202]. Die im Folgenden beschriebenen weiteren Analysen bestätigen, dass die Flocken als Pyrolysekohlenstoff einzuordnen sind, der keine geordnete Lagenstruktur als Fernordnung aufweist. Stattdessen finden sich viele kleine „Stapel“ aus kleinen Graphenfragmenten, die in verschiedenen Winkeln orientiert sein können. Dadurch ergibt sich im Gegensatz zu den geordneten, langen Graphenlagen, aus denen Graphit besteht, eine turbostratische Schichtung mit vielen kleinen, nanokristallinen Bereichen, die in Abbildung 22 und Abbildung 56 im Anhang erkennbar wird. Die laterale Ausdehnung (*fringe length*) der Graphenfragmente beziffern Uhlenbruck et al. [202] mit $1,3 \pm 0,6$ nm. Bei einer genauen Betrachtung der Kohlenstoffstruktur auf HRTEM-Aufnahmen fallen außerdem Gitterfehler wie Linien- oder Schraubenversetzungen auf (s. Abbildung 56 im Anhang), die auch in anderen Studien [205], [206] als mögliche Defekte der graphitischen Struktur von Kohlenstoff beschrieben werden. Da bei der Elektronenmikroskopie nur einzelne Flocken betrachtet werden, nutzten Uhlenbruck et al. [202] weitere Analysemethoden, um eine ganzheitliche Übersicht der Kohlenstoffeigenschaften zu erhalten. Zu diesem Zweck charakterisierten sie das Kohlenstoffpulver u.a. mittels Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie

(XRD). Die Ergebnisse dieser Analysen werden nachfolgend beschrieben. Die verschiedenen im Pulver enthaltenen Kohlenstoffmodifikationen wie Flocken, Rußaggregate und CNO tragen alle zum gemessenen Raman-Spektrum bei. Aussagen bezüglich der Flockeneigenschaften lassen sich somit nur ableiten, wenn die untersuchte Kohlenstoffprobe nur diese Art Kohlenstoff enthält. Basierend auf Modellvorhersagen, die in Kapitel 7.5.2 näher erläutert werden, wurden solche Proben in den Versuchen #6 und #7 bei 1000 °C erfolgreich synthetisiert.

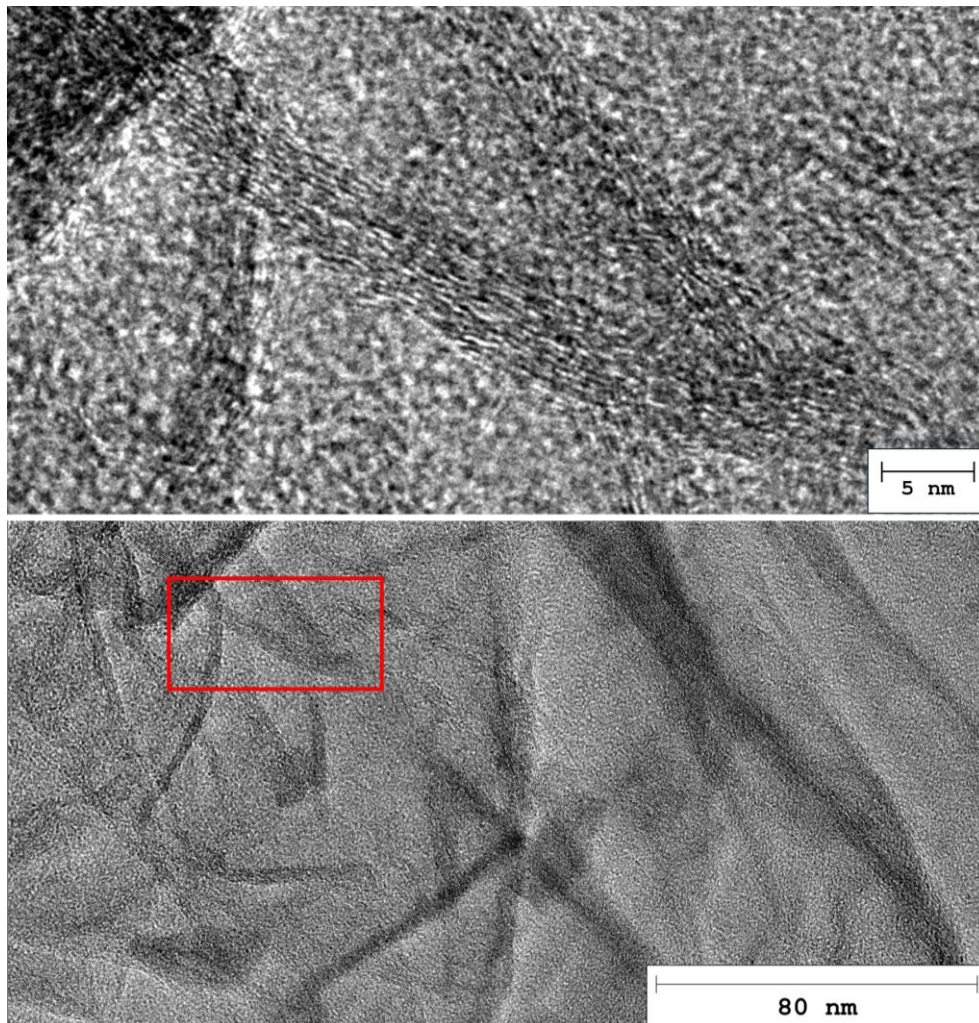


Abbildung 22. TEM-Aufnahme einer Flocke aus Pyrolysekohlenstoff (unten) und Vergrößerung des Bildausschnitts im roten Rechteck, die die turbostratische Struktur von Pyrolysekohlenstoff zeigt (oben). Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet.

Die TEM-Analysen dieser Proben zeigten weder CNO noch Rußaggregate. Auch andere Kohlenstoffmodifikationen, die in Abschnitt 7.3.4 beschrieben werden, wurden in diesen beiden Proben nicht gefunden (Vgl. Tabelle 34 im Anhang). Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben C#7 und C#3 (Abbildung 60 im Anhang) unterstützt den TEM-Befund. Da bei der XRD-Analyse eine erheblich größere Pulvermenge analysiert wird als bei der Elektronenmikroskopie, ermöglichen Röntgendiffraktogramme, ebenso wie Raman-Spektren, eine ganzheitlichere Betrachtung der Proben. In den Diffraktogrammen beider Proben sind deutliche Peaks zu erkennen,

die metallischem Zinn zugeordnet werden können. Bei Probe C#7 fallen einige zusätzliche, sehr kleine Peaks auf, die am besten zu Referenzen für Eisenverbindungen passen. Dies deutet auf die beginnende Korrosion des Stahlrohrs hin, das während der Versuche #6 und #7 für die Zufuhr des Trärgases verwendet wurde. Die GC-Analysen der Gasphase ließen jedoch für keinen der Versuche Auffälligkeiten erkennen. Da die Ergebnisse von Versuch #6 durch Versuch #7 wiederholt werden konnten, wird von einem vernachlässigbaren Einfluss der Rohrkorrosion ausgegangen [202].

Der einzige Bereich des Diffraktogramms von Probe C#7 (Vgl. Abbildung 60 im Anhang), der möglicherweise Kohlenstoff zugeordnet werden kann, ist ein schwacher Hügel bei $2\theta \approx 15^\circ$. Dieser könnte auf einen, im Vergleich zu Graphit, erhöhten Abstand zwischen den Lagen der Graphenfragmente in den Flocken hinweisen. Charakteristische graphitische Peaks [207] fehlen im Diffraktogramm von Probe C#7 hingegen. Dies bestärkt die vorherigen Analysen, die ebenfalls auf eine ungeordnete Kohlenstoffstruktur der Flocken hindeuteten. Im Gegensatz dazu weist das Diffraktogramm von Probe C#3 deutlich ausgeprägte, breite Hügel anstelle scharfer Peaks auf. Von vergleichbaren Diffraktogrammen wird in der Literatur bei der Charakterisierung von Carbon Black, also von Kohlenstoff mit niedriger Kristallinität, berichtet [208], [209]. Da das Diffraktogramm durch die Röntgenbeugung an allen in der Probe enthaltenen Kohlenstoffmodifikationen entsteht, lässt sich nicht zuordnen welche Kohlenstoffsorte in welchem Ausmaß zu den höheren Intensitäten im Diffraktogramm von Probe C#3 beiträgt. Bei TEM-Analysen von Probe C#3 wurden neben Flocken auch Rußaggregate, CNO und weitere Kohlenstoffsorten gefunden (s. Tabelle 34 im Anhang), die alle zur Ausbildung der drei Hügel im Röntgendiffraktogramm beigetragen haben könnten. Der Vergleich der beiden Diffraktogramme unterstützt jedoch die Beobachtung der TEM-Analyse, dass Probe C#7 keine (oder vernachlässigbar wenige) andere Kohlenstoffmodifikationen neben Flocken enthält. Die in Abbildung 23 dargestellten Raman-Spektren der Proben C#6 und C#7 können somit, basierend auf der hier vorgestellten Analyse, den Kohlenstoffflocken zugeordnet werden [202].

Die geringe atomare Ordnung der Flocken wird durch die gemittelten Raman-Spektren in Abbildung 23 und die zugehörigen Kennzahlen beider Proben in Tabelle 5 bestätigt. Die charakteristischen Kennzahlen wurden von Uhlenbruck et al. [202] durch das Fitten der Spektren mit fünf Peaks nach der Beschreibung von Sadezky et al. [168] ermittelt (s. Abbildung 61 im Anhang). Eine ausgeprägte D-Bande, die durch die Atmungsmode aromatischer Ringe in Randbereichen oder an Defektstellen hervorgerufen wird, weist auf eine hohe Defektdichte hin. Im Zentrum von defektfreiem Graphen oder Graphit ist die Atmungsmode hingegen nicht Raman-aktiv [95].

Tabelle 5. Charakteristische Werte der gemittelten Raman-Spektren der Proben C#6 und C#7. Die Tabelle aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Probe	Pos. D cm^{-1}	FWHM _D cm^{-1}	Pos. G cm^{-1}	FWHM _G cm^{-1}	Pos. 2D cm^{-1}	FWHM _{2D} cm^{-1}	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
C#6	1335	136	1569	64	2667	170	1.44	0.21
C#7	1339	133	1574	57	2675	130	1.15	0.22

Ferrari und Robertson [95] stellten einen „Amorphisierungsverlaufs“ von Kohlenstoff vor, der sich anhand von Raman-Spektren nachverfolgen lässt. Ihre Arbeit beschreibt die Übergänge von kristallinem Graphit zu amorphem Kohlenstoff mit nanokristallinem Graphit als Zwischenstadium. Die in Tabelle 5 gegebenen Kennzahlen (niedrige Position der G-Bande in Kombination mit I_D/I_G -Verhältnissen von >1 (Höhenintensitäten der D- und G-Banden)), die sich aus den Raman-Spektren der Flocken ergeben, ordneten Uhlenbruck et al. [202] in „Phase 2“ der Amorphisierung ein. Kohlenstoff, der in diesen Bereich fällt, besteht überwiegend aus nanokristallinem Graphit, kann jedoch auch amorphe Anteile aufweisen [95]. In Übereinstimmung damit mussten Uhlenbruck et al. [202] für einen guten Fit der Raman-Spektren eine Bande bei ca. 1500 cm^{-1} berücksichtigen (s. Abbildung 61 im Anhang), die mit amorphem Kohlenstoff in Verbindung gebracht wird [168], [95]. Die Flocken scheinen somit einen amorphen Anteil zu enthalten.

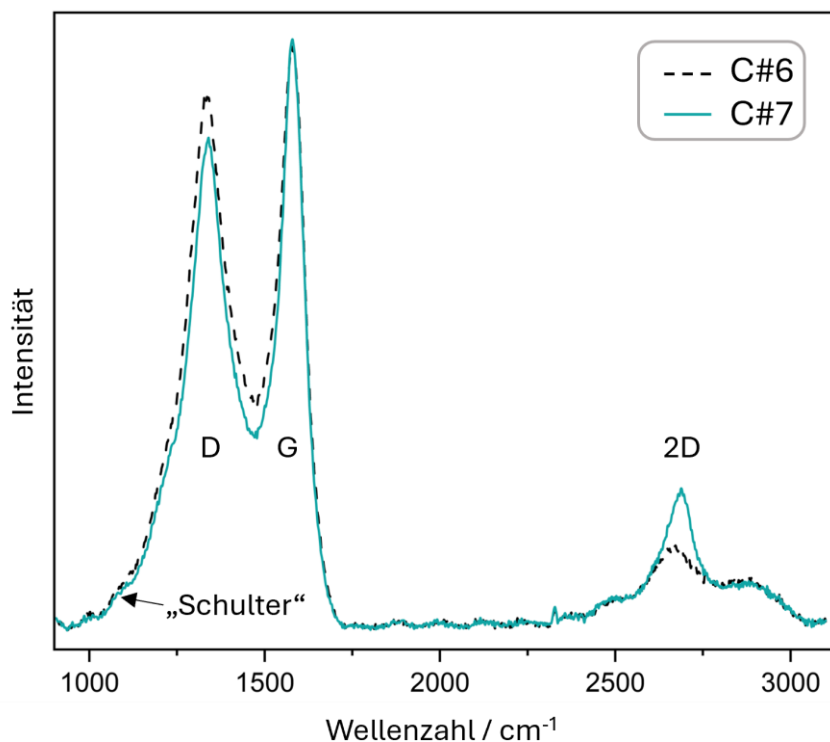


Abbildung 23. Auf die Höhenintensität der G-Bande normierte Raman-Spektren der Kohlenstoffproben C#6 und C#7. Die Abbildung aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Da die Korrelation von Tuinstra und Koenig [210], nach der sich die Kristallitgröße L_a aus dem I_D/I_G -Verhältnis abschätzen lässt, nur für $L_a \geq 2$ nm anwendbar ist, schlugen Ferrari und Robertson [95] eine ergänzende Korrelation für kleinere Werte von L_a vor. Mit dieser schätzten Uhlenbruck et al. [202] ab, dass L_a für die Flocken der beiden Proben zwischen 1,2 und 1,6 nm liegt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen, per HRTEM-Analyse bestimmten lateralen Abmaßen der Graphenfragmente. Ferrari und Robertson [95] weisen darauf hin, dass die Höhenintensität I_D der D-Bande Informationen über die größten Nanokristallite enthält. Aus einer breiten D-Bande, wie im vorliegenden Spektrum, lässt sich hingegen auf eine breite Größenverteilung aromatischer Cluster schließen [95]. Die Schulter der D-Bande, die sich in Abbildung 23 (und deutlicher in Abbildung 61 im Anhang) zeigt, ist ein weiterer Indikator für die ungeordnete Struktur des Kohlenstoffs und wird möglicherweise durch Kohlenstoffringe, die aus fünf oder sieben Atomen bestehen, hervorgerufen [211]. Ein geordneter Kohlenstoffanteil scheint jedoch auch in den beiden Proben vorzuliegen, da im Bereich der Obertöne die 2D-Bande schwach erkennbar ist und sich von den sie umgebenden weiteren Banden, z.B. D+G bei ca. 2900 cm^{-1} , abhebt.

Die Raman-Spektren der Proben C#6 und C#7 weisen deutliche Unterschiede zu typischen Raman-Spektren von Graphen oder Graphit auf, die von einer scharfen G-Bande und ausgeprägten 2D-Bande dominiert werden [212]. Somit bestätigt die Analyse der Kohlenstoffflocken mittels Raman-Spektroskopie die vorherigen Analysen darin, dass es sich bei den Flocken um Pyrolysekohlenstoff und nicht um Graphen handelt [202].

Eine Zuordnung der Kohlenstoffflocken zu den in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Untergruppen von Pyrolysekohlenstoff wurde nicht vorgenommen. Wie von Bourrat et al. [131] erläutert wurde, bestimmt die Zusammensetzung der Gasphase den vorherrschenden Wachstumsmechanismus und die Struktur des gebildeten Kohlenstoffs. In einem Rohrreaktor können Substrate durch eine Änderung der Position entlang der Strömungsrichtung gezielt verschiedenen Gaszusammensetzungen ausgesetzt werden, sodass sich strukturelle Unterschiede erkennen und zuordnen lassen. Die im Zinn aufsteigenden Blasen unterscheiden sich davon jedoch, da sie als Batch-Reaktoren betrachtet werden sollten. In ihnen ist dasselbe Substrat (Phasengrenzfläche und/oder schon gebildete Flocken) einer sich durchgehend verändernden Gasphasenzusammensetzung ausgesetzt. Daher ist davon auszugehen, dass innerhalb der Blasen die verschiedenen in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Wachstumsmechanismen sowie Übergangsstadien nacheinander durchlaufen werden und sich die neu wachsende Kohlenstoffstruktur während des Blasenaufstiegs verändert.

7.3.2 Rußaggregate

Neben Kohlenstoffflocken fanden sich in mehreren Proben Rußaggregate, die die in Abbildung 24 a erkennbare, typisch traubenförmige Anordnung von Primärpartikeln aufweisen. Abbildung 24 b zeigt eine HRTEM-Aufnahme einer Rußprimärpartikel, auf der die geringe Ordnung der für Ruß typischen Kohlenstoffstruktur erkennbar ist. Die Partikel ist aus vielen kurzen, oft gewellten Graphenfragmenten aufgebaut, die auf die Beteiligung großer PAK am Oberflächenwachstum von Rußpartikeln hinweisen (Vgl. Kapitel 3.2.1). Die geringe Ordnung der Rußstruktur wird außerdem aus den schwachen und diffusen SAED-Beugungskreisen ersichtlich, die in Abbildung 24 a dargestellt sind. Die gezeigten Rußaggregate unterscheiden sich erheblich bezüglich der Durchmesser ihrer Primärpartikel. Während drei Aggregate aus großen Partikeln bestehen, sind die Primärpartikel der zwei anderen Aggregate deutlich kleiner. Innerhalb der meisten mittels TEM analysierten Aggregate variieren die Primärpartikeldurchmesser kaum. Für die Gesamtheit der Rußprimärpartikel einer Probe ergeben sich durch die Unterschiede zwischen den Aggregaten jedoch breite Partikelgrößenverteilungen (PSD, *particle size distribution*). Dies wird aus den großen Differenzen zwischen den in Tabelle 6 angegebenen charakteristischen Durchmessern d_{10} und d_{90} erkennbar. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung gleichen sich die mittleren Durchmesser \bar{d} der verschiedenen Kohlenstoffproben.

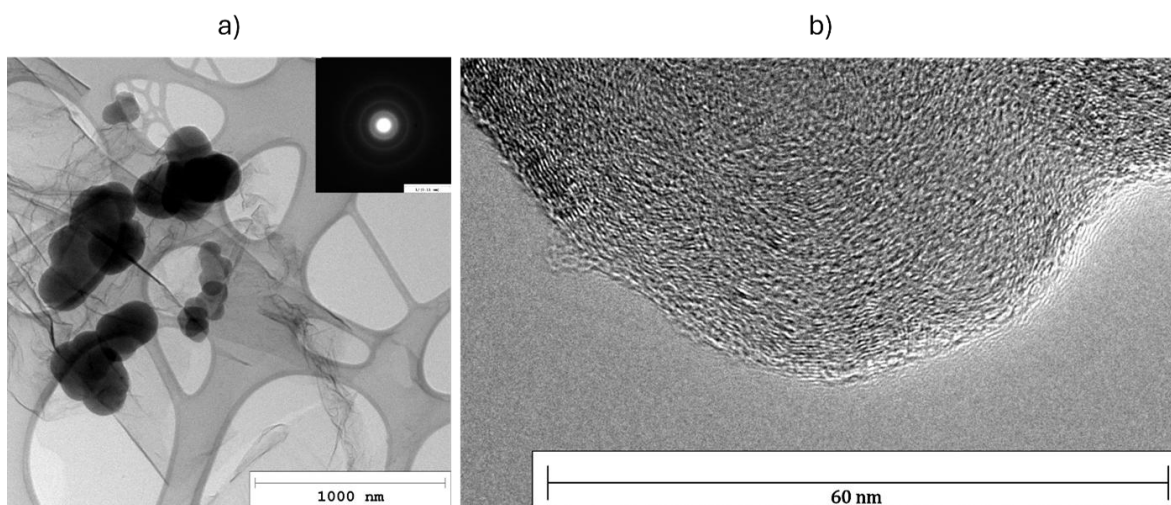


Abbildung 24. Typische Rußaggregate mit unterschiedlichen Primärpartikelgrößen und SAED-Beugungskreise eines Rußaggregats (a). HRTEM-Aufnahme einer Rußprimärpartikel, auf der kurze, überwiegend gewellte Graphenfragmente als Bausteine der Partikel erkennbar sind (b).

Im Vergleich mit Industrierußen (Carbon Black) ordneten Uhlenbruck et al. [202] die in Tabelle 6 angegebenen PSD im Bereich großer Carbon Black Varianten ein. Eine gute Übereinstimmung der PSD stellten sie mit der ehemals produzierten Carbon Black Sorte „fine thermal“ (120 bis 200 nm [13] oder 180 bis 200 nm [213]) fest. Diese wurde durch die Pyrolyse von Erdgas gewonnen, wobei das Erdgas mit Inertgas verdünnt wurde [13]. Neben den Partikeleigenschaften ähnelte somit auch

die Eduktzusammensetzung im Herstellungsprozess des „fine thermal“ Carbon Blacks den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gasmischungen.

Tabelle 6. Partikelgrößenverteilung der Rußprimärpartikel für die Proben C#1-C#5, in denen Rußaggregate gefunden wurden. n – Anzahl ausgewerteter Primärpartikel. Die Tabelle aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Probe	\bar{d} / nm	d_{10} / nm	d_{50} / nm	d_{90} / nm	n
C#1	142 ± 69	40	138	234	119
C#2	133 ± 30	96	131	170	94
C#3	169 ± 72	78	161	258	498
C#4	133 ± 45	83	129	191	95
C#5	159 ± 23	138	157	190	15

7.3.3 Kohlenstoffnanozwiebeln

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Kohlenstoffnanozwiebeln (CNO, *carbon nano-onions*) unterscheiden sich in ihrer atomaren Struktur grundlegend von der im vorherigen Abschnitt dargestellten Rußstruktur. Wie die Bezeichnung „Zwiebel“ bereits impliziert, sind CNOs aus vielen konzentrischen Lagen angeordnet und weisen somit eine deutlich geordnetere Struktur auf als Rußpartikel. Dies zeigt sich auch bei der SAED-Analyse durch deutliche Beugungskreise (s. Abbildung 26 a). Der strukturelle Unterschied lässt sich gut in der nachfolgenden Abbildung 25 c erkennen, die links unten geordnete „Zwiebellagen“ und rechts oben die ungeordnete Struktur aus kurzen Graphenfragmenten einer Rußpartikel zeigt.

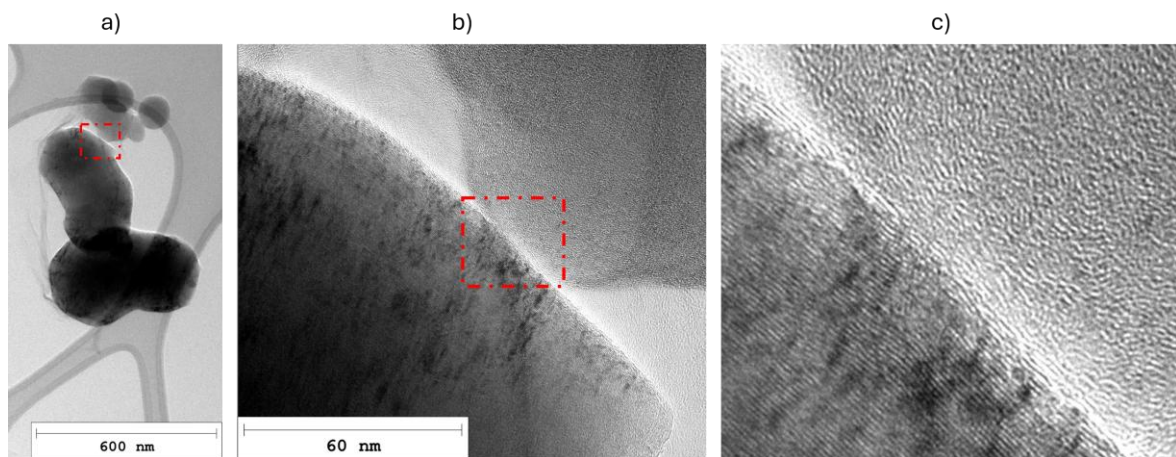


Abbildung 25. a) Aggregat aus Kohlenstoff-Nanozwiebeln (CNO, unten) und Rußaggregat (oben). b) Vergrößerung des in a) markierten Bereichs, in dem sich CNO und Rußpartikel berühren. c) Vergrößerung des in b) markierten Bereichs um den Faktor 4 zur Besseren Gegenüberstellung der geordneten CNO-Struktur und der ungeordneten Rußstruktur. Die Abbildungen aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] und wurden unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Auch ohne die hohe Vergrößerung lassen sich die beiden Kohlenstoffmodifikationen bei der TEM-Analyse unterscheiden. In Abbildung 25 a und b wird durch die geordneten, jedoch gekrümmten

und dadurch zueinander versetzten, Kohlenstofflagen der Moiré-Effekt hervorgerufen. Dieser zeigt sich in Form dunkler Punkte oder dunkler Strahlen, die ins Zentrum der CNO zu verlaufen scheinen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten CNO weisen im Vergleich zu CNO aus der Literatur sehr große Durchmesser auf, die mehrere Hundert Nanometer betragen können [202]. Für CNO, die durch die (katalytische) Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen gewonnen wurden, geben verschiedene Autoren Durchmesser von fünf bis 90 nm an [122], [123], [126], [127]. Uhlenbruck et al. [202] stellten fest, dass die CNO, wie in Abbildung 25 a dargestellt, als Aggregate oder aber auch als Einzelpartikel vorliegen können (s. Abbildung 26).

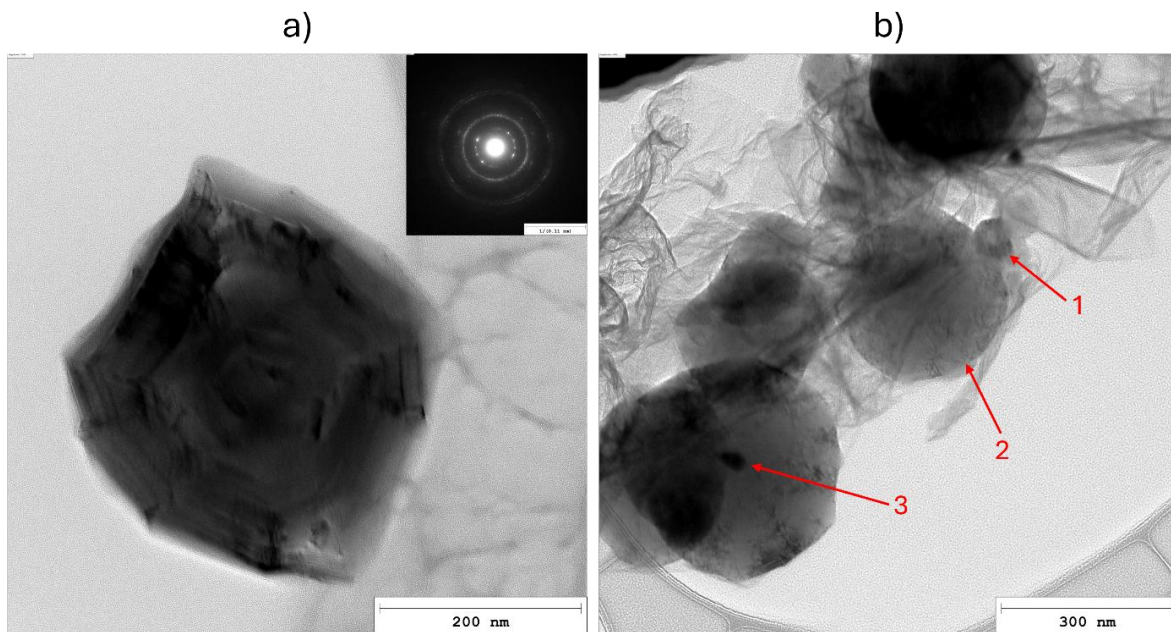


Abbildung 26. a) Polygonale CNO mit deutlichen SAED-Beugungsrings. b) Näherungsweise sphärische CNO unterschiedlicher Größen. Der Kern der CNOs kann entweder hohl (1), mit Kohlenstoff (2) oder mit Zinn (3) gefüllt sein.

Weiterhin unterscheiden sie sich in ihrer äußeren Form, die polygonal (s. Abbildung 26 a) oder sphärisch (s. Abbildung 26 b) sein kann. Außerdem sind auch die Kerne der CNO sehr unterschiedlich gefüllt. Dies lässt sich wie in Abbildung 26 b am Kontrast des Kerns zu den ihn umgebenden Kohlenstoffschichten erkennen. Die meisten CNO scheinen einen Kohlenstoffkern zu haben, wodurch sich kein Unterschied zwischen dem Kern und den Kohlenstofflagen ergibt (2). Im Gegensatz dazu weist die mit (1) markierte CNO einen hellen Bereich im Inneren auf, was auf einen hohlen Kern hindeutet. Das Gegenteil dazu stellt ein mit Zinn gefüllter Kern dar, der sich bei CNO (3) als schwarzer Bereich im Inneren der CNO darstellt. Bei den mit Kohlenstoff gefüllten CNO lässt sich zudem noch unterscheiden, ob die Kohlenstofflagen bis ins Zentrum verlaufen (s. Abbildung 57 c, d im Anhang) oder einen vermutlich amorphen Kohlenstoffkern umhüllen (s. Abbildung 57 a, b im Anhang). Eine Charakterisierung des Zentrums der CNO war in den meisten Fällen jedoch nicht möglich, da die Durchmesser der CNO i.d.R. zu groß für eine TEM-Analyse waren und durch die zu geringe Transmission des Elektronenstrahls sehr dunkel oder schwarz erschienen. Hohle oder mit

Zinn gefüllte Kerne waren durch die Kontrastunterschiede oft selbst für größere CNO noch erkennbar. Die in Abbildung 57 dargestellten, unterschiedlichen Kohlenstoffkerne sind hingegen Einzelfunde. Somit lässt sich derzeit keine Aussage darüber treffen, ob es eine Tendenz gibt, dass die CNO einen amorphen Kern besitzen oder die Kohlenstofflagen bis ins Zentrum verlaufen [202].

7.3.4 Weitere Kohlenstoffmodifikationen

Neben den drei wichtigsten Kohlenstoffarten (Flocken, CNO und Rußaggregate), die zusammen einen Großteil des Kohlenstoffpulvers ausmachen, fanden Uhlenbruck et al. [202] bei den TEM-Analysen der Proben vereinzelt auch weitere Kohlenstoffsorten. Zum einen können die Proben Cluster aus sehr vielen, kleinen Strukturen enthalten, die in Abbildung 27 dargestellt sind. Sie weisen hohle Kerne auf, die von Wänden aus nur wenigen Kohlenstofflagen umschlossen werden. Der auf TEM-Bildern sichtbare Querschnitt dieser Strukturen reicht von rund über oval bis länglich, wodurch sie kurzen, mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT, *multi-walled carbon nanotubes*) oder kleinen, z.T. gestreckten, CNO ähneln. Die Durchmesser dieser Strukturen sind jedoch um ein Vielfaches kleiner als die der zuvor in Kapitel 7.3.3 beschriebenen CNO.

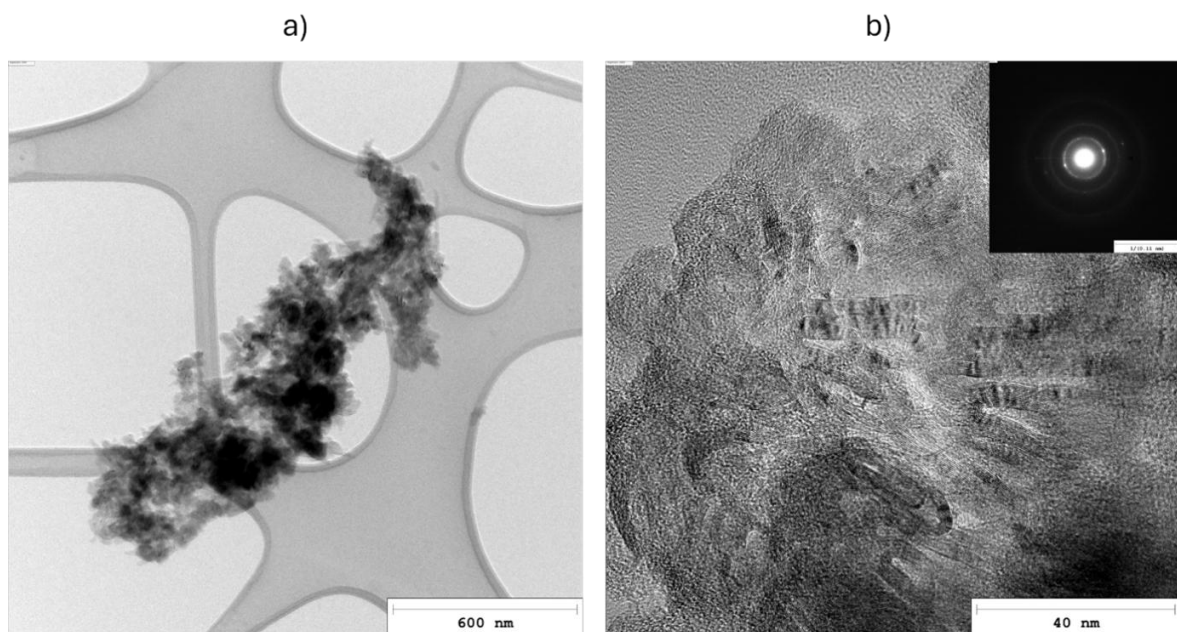


Abbildung 27. a) Cluster aus kleinen CNO/MWCNT. b) HRTEM-Aufnahme eines Ausschnitts des Clusters, auf dem Strukturen mit hohlen Kernen und mehrlagigen Wänden erkennbar sind, die kurzen MWCNT oder länglichen CNO ähneln und SAED-Beugungskreise des Clusters.

Außerdem fanden Uhlenbruck et al. [202] in einigen Proben erheblich größere Kohlenstoffgebilde, deren Länge mehrere Mikrometer betragen kann und die im Folgenden als „Kohlenstoffmikroben“ bezeichnet werden. Diese weisen ebenfalls eine gewisse Ähnlichkeit mit MWCNT auf, da ihre Wände aus mehreren geordneten Kohlenstofflagen bestehen. In Abbildung 28 b ist zu erkennen, dass das Innere dieser Mikroben deutlich heller erscheint als die Ränder. Wie schon bei den in

Ergebnisse

Abschnitt 7.3.1 beschriebenen Kohlenstoffinseln, kann dies auch hier so gedeutet werden, dass die Mikroben, deren Durchmesser mehr als 100 nm betragen können, innen hohl sind. Das auf der REM-Aufnahme in Abbildung 28 a gezeigte Gebilde weist ähnliche Dimensionen wie die Mikrobe der TEM-Aufnahme in Abbildung 28 b auf. Es stellt somit vermutlich ebenfalls eine Kohlenstoffmikrobe dar. Mikroben wurden, wie auf diesen beiden Beispielbildern gezeigt, sowohl mit als auch ohne Verzweigungen beobachtet [202].

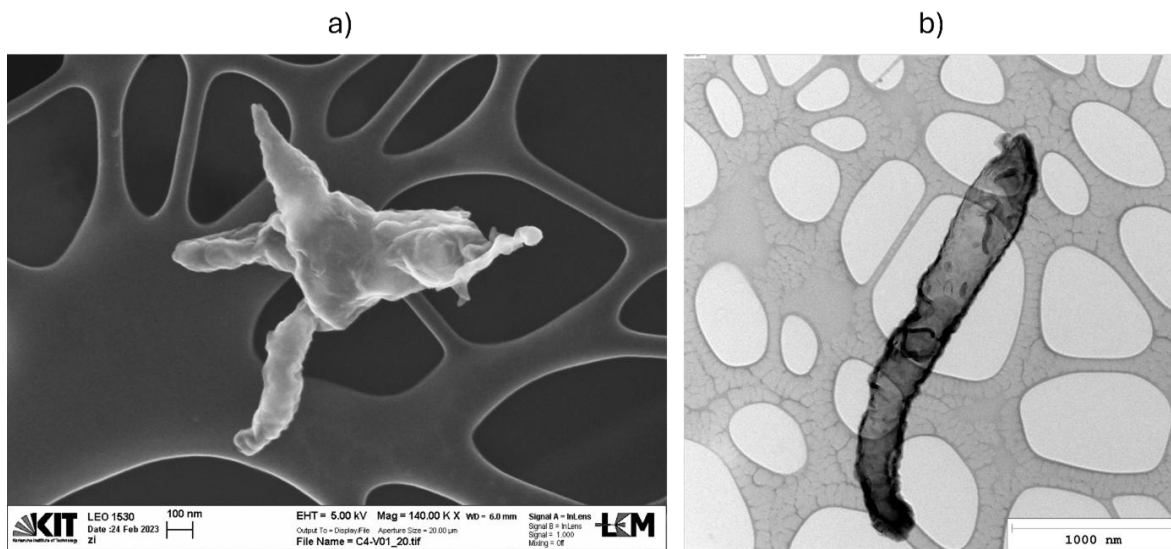


Abbildung 28. REM-Aufnahme (a) und TEM-Aufnahme (b) von „Kohlenstoffmikroben“.

7.4 Kohlenstoffbildungsmechanismen

Basierend auf den in Kapitel 7.3 identifizierten Kohlenstoffmodifikationen und der Fachliteratur werden in diesem Kapitel Kohlenstoffbildungsmechanismen diskutiert, die für die Methanpyrolyse in einem mit flüssigem Zinn gefüllten Reaktor relevant sind. Die Analysen in den nachfolgenden Unterkapiteln sind dabei auf die drei wichtigsten Kohlenstoffmodifikationen begrenzt. Kapitel 7.4.1 ist dem Wachstum von Kohlenstoffflocken gewidmet, Kapitel 7.4.2 beschreibt die Bildung von Rußaggregaten im Pyrolysereaktor und abschließend wird das Wachstum von CNO in Kapitel 7.4.3 diskutiert. Für die Analyse der Kohlenstoffbildungsmechanismen beschränkten Uhlenbruck et al. [202] den Reaktionsraum auf die Blasen im geschmolzenen Zinn. Ein Ausschnitt einer solchen Gasblase, sowie die darin ablaufenden Kohlenstoffbildungsmechanismen, sind schematisch in Abbildung 29 dargestellt.

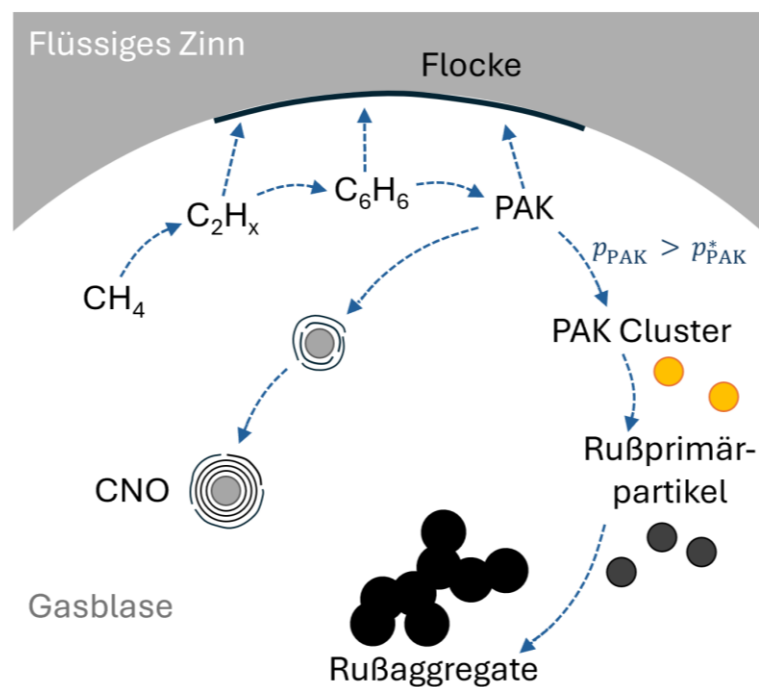


Abbildung 29. Vereinfachte Darstellung der verschiedenen Kohlenstoffbildungsmechanismen innerhalb einer Gasblase, die in flüssigem Zinn aufsteigt. Die Abbildung aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Wie in Kapitel 7.1 dargelegt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen während der Pyrolyseversuche oberhalb der Zinnoberfläche durch die Zufuhr von Argon gequenchet wurden und keine Reaktionen im Reaktorkopf stattfanden. Das flüssige Zinn selbst wurde ebenfalls nicht als Ort für die Kohlenstoffbildung in Betracht gezogen [202]. Zum einen ist die Löslichkeit von Kohlenstoff in Zinn äußerst gering [190]. Zum anderen untersuchten Qiao et al. [60] die Diffusion von Kohlenstoff in geschmolzenem Zinn während der Methanpyrolyse und konnten auf einer Zinnoberfläche, die außer über Diffusion für reaktive Spezies nicht zugänglich war, keine

Kohlenstoffbildung feststellen. Uhlenbruck et al. [202] gehen daher davon aus, dass die Kohlenstoffbildung bei der Verwendung von Zinn als geschmolzenes Medium auf die Gasblasen beschränkt ist, die im flüssigen Metall aufsteigen.

Beim Einsatz anderer geschmolzener Metalle oder Salze, die möglicherweise katalytische Eigenschaften haben, Kohlenstoff besser lösen als Zinn oder Karbide bilden können, müssen die hier getroffenen Annahmen hinterfragt werden. Die im Folgenden dargestellten Kohlenstoffbildungsmechanismen sind u.U. nicht oder nur teilweise auf diese anderen Reaktionssysteme übertragbar. Sie sollten lediglich als Ausgangspunkt für ähnliche Analysen und Überlegungen dienen, falls Zinn durch ein anderes geschmolzenes Medium ersetzt wird oder dem Zinn Legierungselemente hinzugefügt werden.

7.4.1 Kohlenstoffflocken

Bezüglich der Flockenbildung nehmen Uhlenbruck et al. [202] an, dass sie als pyrolytische Kohlenstofffilme auf der Phasengrenzfläche wachsen. Flüssige Metalle, u.a. Zinn, wurden von Ding et al. [214] erfolgreich als Substrate in einem CVD-Prozess zur Herstellung von Graphen getestet. Das Aufwachsen von Kohlenstofffilmen auf Flüssigmetalloberflächen wurde somit demonstriert und erscheint auch im Blasensäulenreaktor der plausibelste Entstehungsprozess für die Flocken zu sein. CVD-Studien zum Wachstum von Pyrolysekohlenstoff zeigten, dass bereits kleine Precursormoleküle wie Methylradikale und C_2H_x -Spezies (mit $x=2, 4, 6$) zum Wachstum der Kohlenstoffschicht beitragen [93]. Dies veranlasste Uhlenbruck et al. [202] zu der Vermutung, dass das Flockenwachstum unmittelbar nach oder sogar schon während der Blasenbildung im heißen Zinn beginnt.

Außer glatten Flocken wurden bei der Analyse der Kohlenstoffproben auch Flocken mit „Inselstrukturen“ gefunden (Vgl. Kapitel 7.3.1). Neben großen, vermutlich hohlen Inseln mit graphitischen Hüllen weisen diese Flocken auch kleinere Oberflächenstrukturen auf. Letztere zeigen bei der TEM-Analyse keine Moiré-Streifen und haben daher vermutlich eine ungeordnetere Struktur als die großen Inseln. Die Entwicklung solcher „Kohlenstoffinseln“ wird von De Pauw et al. [204] für das Wachstum pyrolytischer Kohlenstofffilme beschrieben, die mittels CVD aus Methan synthetisiert wurden. Sie beschreiben zwei Arten von „Inseln“, die sich in ihrer Struktur unterscheiden. Eine der Inseln ist durch zwiebelartige Lagen gekennzeichnet. De Pauw et al. [204] vermuteten, dass die Entstehung dieser Inseln mit der einsetzenden Rußbildung einhergeht. Wenn die Keimbildung/ Kondensation großer Moleküle aus der Gasphase beginnt, können diese Partikel mit der zuvor bereits aus kleineren Molekülen gebildeten pyrolytischen Kohlenstoffschicht kollidieren. Im Vergleich zu den von De Pauw et al. [204] beobachteten zwiebelartigen Inseln weisen die zuvor in Kapitel 7.3.1 beschriebenen hohlen Inseln größere Durchmesser auf. De Pauw

et al. [204] stellten eine Zunahme der Inseldurchmesser für höhere Verweilzeiten fest. Uhlenbruck et al. [138] berechneten mit dem zuvor beschriebenen Reaktormodell, dass die Verweilzeit der Blasen im Zinn ca. 5 s betrug, und somit etwa doppelt so hoch war wie in den Versuchen von De Pauw et al. [204]. Dies könnte in Übereinstimmung mit dem von De Pauw et al. [204] beobachteten verweilzeitabhängigen Trend die größeren Durchmesser erklären [202]. Für die zweite Sorte der Inseln, die keine Zwiebelstruktur aufweisen, nehmen De Pauw et al. [204] hingegen das direkte Wachstum der Inseln an aktiven Oberflächenplätzen des Pyrolysekohlenstoffs an. Uhlenbruck et al. [202] halten es für plausibel, dass dieser Mechanismus auch zum Entstehen der in Kapitel 7.3.1 beschriebenen, kleinen Inselstrukturen geführt haben könnte.

In Übereinstimmung mit der Annahme, dass das Entstehen der großen Inseln im Zusammenhang mit der Rußbildung steht, wurden keine solchen Inselstrukturen auf den bei 1000 °C synthetisierten Flocken beobachtet (Vgl. Tabelle 34 im Anhang). Vereinzelt fanden Uhlenbruck et al. [202] bei der TEM-Analyse dieser Proben – im Gegensatz zu allen anderen Proben - jedoch Flocken mit einer hohen Dichte kleiner, dunkler Punkte (Abbildung 55 im Anhang), deren Durchmesser mittels Bildanalyse auf ≤ 10 nm bestimmt wurden. Sie vermuteten, dass es sich hierbei um die zweite von De Pauw et al. [204] beschriebene Inselart ohne Zwiebelstruktur handeln könnte. Auch das Einsetzen der Rußnukleation oder die Bildung von PAK-Clustern in vereinzelt, langsam aufsteigenden Blasen, hielten sie für eine mögliche Ursache für die Ausbildung der „gepunkteten“ Flocken [202]. Die Durchmesser junger Rußprimärpartikel werden kurz nach dem Nukleationsvorgang mit wenigen Nanometern angegeben [94] und würden somit zur Größe der „Punkte“ auf den Flocken passen. Die Verweilzeit einzelner Blasen könnte auch bei 1000 °C lang genug für das Einsetzen der Rußnukleation gewesen sein, beispielsweise durch die Interaktionen der Blasen mit der Reaktorwand oder der keramischen Lanze im Reaktorzentrum. Das Zerbrechen größerer Blasen [154] könnte ebenfalls vereinzelt sehr kleine Blasen mit langsamen Aufstiegsgeschwindigkeiten (Vgl. Abbildung 2 b) hervorgebracht haben.

Bei höheren Reaktionstemperaturen wurden Mischungen aus glatten Flocken und solchen mit Inselstrukturen gebildet (Vgl. Tabelle 34 im Anhang). Uhlenbruck et al. [202] halten die folgenden Ursachen für die Bildung unterschiedlicher Flocken für plausibel. Die unterschiedlichen Flockensorten könnten mit der Blasendynamik im Pyrolysereaktor in Verbindung stehen. Zum einen führen Koaleszenz und Zerbrechen von Blasen [84] während ihres Aufstiegs im heißen Zinn zu einer Verweilzeitverteilung. Die VWZ besonders schneller Blasen war möglicherweise nicht lang genug für das Einsetzen der Rußnukleation oder die Ausbildung von Kohlenstoffinseln auf der Flockenoberfläche. Hinzu kommt als weiteres Phänomen die Gaszirkulation im Blaseninneren [187]. Diese

könnte zur bevorzugten Kollision von Kondensationskeimen mit Flocken in bestimmten Bereichen der Phasengrenzfläche geführt haben.

7.4.2 Rußaggregate

Im Gegensatz zum Wachstum der Kohlenstoffflocken geht der Rußbildung eine lange Reihe von Reaktionen voraus. Diese führen zunächst zur Bildung größerer Moleküle und sind stark vereinfacht in Abbildung 29 dargestellt. Uhlenbruck et al. [202] gehen davon aus, dass die Bildung von Rußaggregaten in den aufsteigenden Gasblasen nach den Mechanismen abläuft, die in der Literatur beschrieben und in Kapitel 3.2.1 zusammengefasst wurden.

Ausgehend von Methan erfolgt zunächst eine schrittweise Dehydrierung, gefolgt von Molekülwachstum. Acetylen als wichtiger Reaktionspartner im HACA-Mechanismus sowie Benzol als erstes aromatisches Ringmolekül sind dabei besonders hervorzuheben. Unter der weiteren Abspaltung von H_2 , was eine Abnahme des atomaren H/C-Verhältnisses zur Folge hat, wachsen die Moleküle zu immer größeren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) [94]. Bezüglich der Entstehung erster Nanopartikel gehen Martin et al. [94] von einer Kombination aus physikalischen und chemischen Prozessen aus. Die Beteiligung physikalischer Mechanismen könnte zunächst die Anreicherung der Gasphase mit bestimmten PAK-Precursorspezies bis zum Überschreiten eines kritischen Partialdrucks p_{PAK}^* erfordern. Den Erkenntnissen von Martin et al. [94] zufolge muss hierbei jedoch keine Übersättigung der Gasphase erreicht werden. Im Anschluss an die Bildung erster Partikel nehmen deren Durchmesser durch Koaleszenz [94] und Oberflächenwachstum [98] im weiteren Reaktionsverlauf zu, während es gleichzeitig zur Bildung von Rußaggregaten kommt [100]. Im Folgenden wird auf mögliche Eigenheiten des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Blasensäulenreaktors hinsichtlich der Rußbildung eingegangen.

Wie zuvor in Kapitel 7.3.2 beschrieben wurde, waren bei den Analysen der Kohlenstoffproben insgesamt breite PSDs der Primärpartikel einer Probe in Kombination mit fast einheitlichen Partikeldurchmessern innerhalb einzelner Rußaggregate auffällig. Als eine mögliche Erklärung für die breite PSD nennen Uhlenbruck et al. [202] die Verweilzeitverteilung der Blasen im Zinn. Durch das Koaleszieren und Zerschlagen von Blasen, Wandeffekte und Blasen-Blasen-Interaktionen steigen die Gasblasen unterschiedlich schnell im heißen Zinn auf (Vgl. Kapitel 3.3.2). Daher ist mit einer Verweilzeitverteilung zu rechnen, die sich wiederum auf das Wachstum der Primärpartikel auswirkt. Innerhalb einer Blase gebildete Primärpartikel könnten somit aufgrund der einheitlichen VWZ ähnliche Durchmesser haben, während sich die Primärpartikeldurchmesser von Blase zu Blase unterscheiden könnten. Als weitere mögliche Ursache führen Uhlenbruck et al. [202] an, dass es auch innerhalb einer Blase Unterschiede in der Verfügbarkeit von Precursormolekülen geben

könnte. In der Nähe der Phasengrenzfläche konkurrieren die wachsenden Rußpartikel mit den dort gebildeten Kohlenstoffflocken, während im Zentrum der Blasen vermutlich mehr Precursormoleküle für das Wachstum der Rußpartikel zur Verfügung stehen.

7.4.3 Kohlenstoff-Nanozwiebeln

Der Mechanismus, der zur Bildung von CNO im mit flüssigem Zinn gefüllten Reaktor führt, wirft einige Fragen auf. In der Literatur finden sich zahlreiche Studien zur Synthese von CNO aus Methan, wofür jedoch stets metallische Katalysatoren zum Einsatz kommen. Geeignet sind beispielsweise Ni oder Co [122], [123], [215], die sich durch eine gute Kohlenstofflöslichkeit auszeichnen. Als Mechanismus wird bei den katalytischen CNO-Synthesen angenommen, dass es nach der Sättigung der Metallphase mit Kohlenstoff zur Abscheidung geordneter Kohlenstoffschichten aus dem Metall heraus kommt. Als Produkt werden somit CNO mit metallischen Kernen erhalten. He et al. [122] fanden neben CNO mit Ni-Kernen auch CNO mit hohlen Zentren. Dies führten sie auf die Absenkung des Schmelzpunktes von Nanopartikeln und das Verdunsten flüssigen Nickels aus dem CNO-Kern zurück. Die Durchlässigkeit der Kohlenstoffschichten von CNO für verschiedene Metallatome wurde zuvor bereits von Banhart et al. [216] demonstriert. Als mögliche Ursachen werden verschiedene Defekte in der CNO-Struktur aufgeführt. Neben Kohlenstoffringen mit mehr als sechs Atomen nennen die Autoren der Studie auch Schraubenversetzungen zwischen den Kohlenstoffschichten sowie unterbrochene Lagen [216]. Wie zuvor in Kapitel 7.3 beschrieben wurde, fanden Uhlenbruck et al. [202] bei Analysen der Kohlenstoffproben sowohl CNO mit Zinnkernen als auch vereinzelt hohle CNO. Sie schlossen sich der Vermutung von He et al. [122] an, dass sich die Bildung hohler CNO auch bei der Methanpyrolyse in flüssigem Zinn mit dem Verdunsten flüssiger Metallkerne erklären lässt. Allerdings wiesen sie darauf hin, dass sich der Wachstumsmechanismus für das Entstehen von CNO mit Zinnkernen von dem Mechanismus, der für Co- und Ni-Katalysatoren mit hoher Kohlenstofflöslichkeit vorgeschlagen wird, zu unterscheiden scheint [202]. Im Gegensatz zu Co und Ni weist Sn eine äußerst geringe Löslichkeit von Kohlenstoff auf [190].

Neben dem CNO-Wachstum aus einem metallischen Kern heraus schlagen verschiedene Autoren vor, dass die Neubildung von Kohlenstoffschichten durch die kontinuierliche Abscheidung von Molekülen aus der Gasphase auf der äußeren Schicht der CNO erfolgt [217], [218]. In Übereinstimmung mit dieser Annahme bemerkten Uhlenbruck et al. [202], dass die äußeren CNO-Schichten z.T. ungeordneter und unterbrochener zu sein scheinen als weiter innen liegende Schichten (Vgl. Abbildung 59 im Anhang). Eine langsame Abscheiderate, die den Molekülen auf der Kohlenstoffoberfläche ausreichend Zeit gibt sich zu ordnen und Verbindungen innerhalb einer Schicht einzugehen, könnte somit das Wachstum von CNO gegenüber Rußpartikeln mit kurzen, nur grob geordneten Graphenfragmenten begünstigen. Florio et al. [219] zeigten, dass sich kleine PAK

auf einer Graphitoberfläche prinzipiell von selbst in einer geordneten Struktur verteilen können. Obwohl die Studie unter Vakuum und bei Raumtemperatur durchgeführt wurde [219], zeigt sie, dass eine geordnete CNO-Außenoberfläche das Aufwachsen weiterer geordneter Schichten aus der Gasphase begünstigen könnte. Dieser Wachstumsmechanismus erscheint angesichts der großen Durchmesser vieler CNO, der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff in Zinn und der Tatsache, dass nicht alle CNO Zinnkerne aufweisen, deutlich wahrscheinlicher als ein Wachstum der CNO von innen heraus. Letzteres mag für kleine CNO mit wenigen Lagen ein plausibler Wachstumsmechanismus sein. Für die Bildung großer CNO mit Durchmessern von mehreren Hundert Nanometern würde ein solcher Mechanismus jedoch zusätzlich zur Diffusion von Precursorspezies durch die Kohlenstoffschichten in den Metallkern auch das wiederholte Aufbrechen und Vergrößern bereits gebildeter Kohlenstofflagen erfordern.

Ein Wachstumsmechanismus, bei dem neue CNO-Lagen durch die Abscheidung von Gasphasenmolekülen auf der geordneten Außenoberfläche der CNO gebildet werden, lässt die Frage nach dem Entstehen der ersten geordneten Schicht offen. Diesbezüglich schlagen Uhlenbruck et al. [202] vor, dass große PAK, die als kleine Graphenstücke betrachtet werden können, und/oder Fullerenfragmente in einem ersten Schritt andere Partikel größtenteils umschließen. Huang et al. [218] beschreiben einen ähnlichen Mechanismus für die Bildung von CNO während der Pyrolyse von Benzol. Da sowohl Benzol als auch PAK wichtige Intermediäre der Methanpyrolyse sind [93], [96], [220], könnten nach einer gewissen zeitlichen Verzögerung für die Bildung der Zwischenprodukte vergleichbare Reaktionen wie bei der Pyrolyse von Benzol ablaufen. Die unterschiedlichen Beschaffenheiten der CNO-Kerne veranlassten Uhlenbruck et al. [202] zu Vermutungen bezüglich der Partikelarten, die von Graphen- oder Fullerenfragmenten eingehüllt werden. Kleine Zinntropfen könnten bei der Koaleszenz oder dem Zerbrechen von aufsteigenden Blasen ins Blaseninnere gelangen und eingeschlossen werden. Wie zuvor diskutiert ließen sich die vereinzelt hohlen CNO durch das Verdampfen der Zinntropfen erklären. Auch eine Rolle von Zinndampf bei der Entstehung der CNO kann aktuell nicht ausgeschlossen werden [202]. In dem von Huang et al. [218] vorgeschlagenen Mechanismus für die CNO-Synthese in einem Lichtbogen ist die gleichzeitige Bildung von Nickel- und Kohlenstoffdampf ein entscheidender Schritt. Sofern es zur Bildung von PAK-Clustern oder Rußprimärpartikeln kommt, könnten diese sich zu CNO mit unterschiedlich großen amorphen Kernen entwickeln, wenn sie von einem Graphen- oder Fullerenfragment umschlossen werden. Kleine Fullerene, wie z.B. C_{60} , kommen ebenfalls als CNO-Kerne infrage und könnten in CNO mit geordneten Lagen bis ins Zentrum resultieren [202]. Die pyrolytische Synthese von Fullerenen aus verschiedenen PAK, u.a. Naphthalin, wurde von Crowley et al. [221] demonstriert. Da auch Naphthalin ein bekanntes Zwischenprodukt der Methanpyrolyse darstellt

[96], [93], kann das Entstehen von Fullerenen oder Fullerenfragmenten auch während der Pyrolyse von Methan angenommen werden.

Im Zusammenhang mit der Bildung sphärischer Kohlenstoffstrukturen sind außerdem einige Studien zu nennen, die Stickstoff eine begünstigende Wirkung zuschreiben [222], [223]. Stickstoffatome können in das hexagonale, idealerweise zweidimensionale, graphitische Gitter eingebunden werden, wobei sie zur Ausbildung von Fünfringstrukturen führen. Diese wiederum sind zur Ausbildung sphärischer Strukturen zwingend erforderlich, da sie die nötige Krümmung herbeiführen [128]. Czigany et al. [223] bemerkten, dass die Krümmung der Kohlenstoffschichten in CNOs mit der Anzahl integrierter N-Atome korrelierte. Innenliegende Lagen wiesen einen entsprechend höheren N-Anteil auf als weiter außen liegende Schichten.

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kohlenstoffsynthesen enthielt das Eduktgas der Pyrolyse N_2 . Obwohl die XPS-Analyse verschiedener Proben nicht auf die Einbindung von N-Atomen ins Kohlenstoffgitter hinweist, schließen Uhlenbruck et al. [202] den Einbau von N-Atomen in innenliegende CNO-Schichten mit kleinen Krümmungsradien aus den nachfolgenden Gründen nicht aus. Da viele CNO Durchmesser von mehreren Hundert Nanometern aufweisen und die Informationstiefe der XPS-Analyse lediglich ca. 10 nm beträgt, wären N-Atome im Inneren der großen CNO mit dieser Messmethode nicht detektierbar. Die CHN-Elementaranalyse der Proben lieferte ebenfalls keine eindeutigen Messergebnisse. In fünf Proben wurden zunächst Spuren von Stickstoff, die oberhalb des Blindwertes lagen, gemessen (Vgl. Tabelle 28 im Anhang). Das atomare Verhältnis von $N/(C+N)$ läge nach diesen Messungen bei etwa 1-4 at.%, was mit den N-Anteilen aus anderen Studien [222], [224] übereinstimmen würde. Die Genauigkeit der CHN-Analysen wurde jedoch durch den hohen Zinnanteil in den Proben eingeschränkt. Eine wiederholte CHN-Analyse einer der Proben sechs Wochen später detektierte außerdem keinen Stickstoff mehr. Dies könnte entweder auf einen Verlust von Stickstoff durch die Alterung der Probe oder auf eine fehlerhafte N-Detektion bei der ersten Messung hindeuten. Durch die starke Verdünnung des Produktgases mit Ar lässt auch eine Elementarbilanz für Stickstoff keine Rückschlüsse auf einen möglichen „Verlust“ geringer Mengen Stickstoff durch die Integration in die Kohlenstoffstruktur zu. Die Unsicherheit bei der Auswertung der GC-Messungen sowie die Schwankungen in der Zusammensetzung des Pyrolysefeedgases während des Verbundbetriebs würden eine geringe Abnahme des Stickstoffs im Produktgas überdecken. Ob die Gegenwart von N_2 im Reaktionsgas der Methanpyrolyse eine Rolle bei der Bildung der CNO spielte, lässt sich somit auf Basis der aktuellen Datenlage nicht feststellen. Eine Wiederholung einzelner Versuche mit Ar statt N_2 im Rahmen zukünftiger Arbeiten könnte dazu beitragen, die mögliche Rolle von N_2 bei der Entstehung von CNO während der Methanpyrolyse besser zu verstehen [202].

7.5 Einfluss der Synthesebedingungen auf die Eigenschaften des Kohlenstoffs

Die folgenden Abschnitte beschreiben, wie sich die Synthesebedingungen auf die Eigenschaften des Kohlenstoffs auswirken. Der Fokus liegt dabei auf der Synthesetemperatur und auf der Methankonzentration im Pyrolysefeedgas (PFG), da diese von Uhlenbruck et al. [202] als wichtigste Einflussparameter identifiziert wurden. CO₂ und H₂ als Begleitkomponenten im PFG zeigten hingegen keinen merklichen Effekt auf die Kohlenstoffqualität (Vgl. Abschnitt 10.11.5 im Anhang und Abbildung 30 in Abschnitt 7.5.1) [202]. Die Analyse in diesem Kapitel beschränkt sich dabei auf die drei zuvor als Hauptmodifikationen identifizierten Kohlenstoffsorten: Flocken, CNO und Rußaggregate. Auf die weiteren in Kapitel 7.3.4 beschriebenen Kohlenstoffsorten wird an dieser Stelle nicht eingegangen. Ihr Vorkommen in den verschiedenen Proben kann Tabelle 34 im Anhang entnommen werden.

Zunächst wird in Abschnitt 7.5.1 der Einfluss der Temperatur und der anfänglichen Methankonzentration auf die synthetisierten Kohlenstoffmodifikationen dargestellt. Diese Erkenntnisse werden außerdem in Zusammenhang mit den Kohlenstoffbildungsmechanismen gestellt, die im vorherigen Abschnitt 7.4 für die Pyrolysereaktionen im mit flüssigem Zinn gefüllten Reaktor erläutert wurden. Anschließend wird in Abschnitt 7.5.2 mit Hilfe des Reaktormodells der Einfluss der Temperatur und der Methankonzentration auf die Bildung von Rußaggregaten näher analysiert. Die mit dem Modell getroffenen Vorhersagen bezüglich des Entstehens von Rußaggregaten werden zusätzlich mit den Ergebnissen der TEM-Analysen abgeglichen, um die Möglichkeiten und Limitierungen der Modellierung aufzuzeigen.

7.5.1 Temperatur und Methankonzentration

Die folgende Abbildung 30 veranschaulicht für die drei Kohlenstoffmodifikationen Flocken, CNO und Rußaggregate, welche Kombinationen aus Synthesetemperatur (als mittlere Zinntemperatur \bar{T}_{Sn} angegeben) und anfänglicher Methankonzentration $y_{CH_4,PFG}$ zu ihrer Bildung führten. Auch wenn keine Analyse hinsichtlich des temperatur- oder konzentrationsabhängigen Einflusses der Begleitkomponenten CO₂, H₂ und N₂ durchgeführt wird, sind die verschiedenen Gaszusammensetzungen in Abbildung 30 differenziert dargestellt (blaue Raute – nur CH₄ und N₂, graues Dreieck – CO₂-haltiges PFG, türkiser Kreis – H₂-haltiges PFG). Hieraus wird ersichtlich, dass durch verschiedene Begleitkomponenten im PFG bei 1100 °C keine unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen gebildet wurden. Auch mittels XPS-Analysen der Proben C#1 (mit H₂) und C#3 (mit CO₂) konnten keine Unterschiede bezüglich der Kohlenstoffeigenschaften festgestellt werden (s. Tabelle 30 im Anhang) [202]. Uhlenbruck et al. [202] sehen deshalb (bei gegebener Verweilzeit) die Temperatur und die anfängliche Methankonzentration als die wichtigsten Parameter an, um die

Kohlenstoffeigenschaften zu beeinflussen. Auf diese beiden Größen konzentriert sich die nachfolgende Analyse.

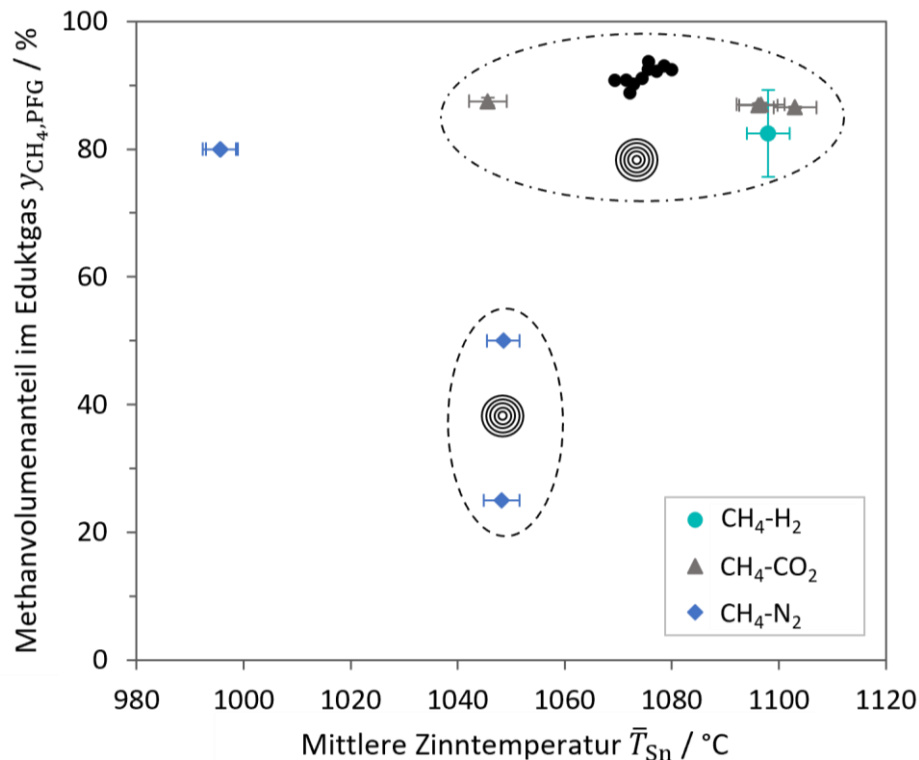


Abbildung 30. Einfluss der mittleren Zinntemperatur \bar{T}_{Sn} und des Methanvolumenanteils des Pyrolysefeedgases $y_{CH_4, PFG}$ auf die gebildeten Kohlenstoffmodifikationen. Pyrolysekohlenstoffflocken wurden unter allen analysierten Bedingungen gebildet und werden nicht durch ein eigenes Symbol dargestellt. Die Bildung von CNO wird durch fünf konzentrische Ringe symbolisiert und die Synthese von Ruß durch ein stilisiertes Rußaggregat. Die Abbildung aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

In allen synthetisierten Proben wurden bei TEM-Analysen Pyrolysekohlenstoffflocken beobachtet, weshalb diese in Abbildung 30 nicht durch ein eigenes Symbol repräsentiert werden. In den beiden bei $\bar{T}_{Sn} \approx 1000$ °C mit $y_{CH_4, PFG} = 80$ vol.% synthetisierten Proben waren die Flocken die einzige Kohlenstoffmodifikation, die Uhlenbruck et al. [202] fanden. Eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung auf 1050 °C und 1100 °C bei einer ähnlich hohen Methankonzentration von ca. 80-90 vol. % führte hingegen zur Bildung von sowohl CNO als auch Rußaggregaten. Während in der bei 1050 °C synthetisierten Probe zahlreiche Flocken und CNO vorlagen, waren Rußaggregate nur sehr vereinzelt zu beobachten. Eine Auswertung der TEM-Bilder bezüglich der CNO- und Rußprimärpartikel für eine semiquantitative Abschätzung bestärkt diesen Eindruck, da das Verhältnis von CNO:Ruß bei 1050 °C mit 5,87 deutlich auf der Seite der CNO liegt. Dieses Verhältnis wurde basierend auf der Anzahl n der Primärpartikel (CNO und Ruß) gebildet, die in Abschnitt 7.3.2 zur Bestimmung der in Tabelle 6 angegebenen PSD analysiert wurden. In den drei Proben, deren Synthesetemperatur 1100 °C betrug, wurden bei der TEM-Analyse hingegen sehr viele Rußaggregate gefunden. Dies zeigt sich auch im Verhältnis der Primärpartikel CNO:Ruß,

welches zwischen 0,06 und 0,22 liegt. Da TEM-Analysen jedoch nur ein äußerst geringes Probenvolumen betrachten und nicht für quantitative Aussagen geeignet sind, sollten die angegebenen Primärpartikelverhältnisse von CNO:Ruß nicht als exakte Werte verstanden werden. Der Mangel an Rußaggregaten in der bei 1050 °C synthetisierten Probe war jedoch auffällig und eine qualitative Zunahme des Rußanteils durch eine Temperaturerhöhung von 1050 °C auf 1100 °C wird durch die Verschiebung des Verhältnisses CNO:Ruß um ein bis zwei Größenordnungen bestätigt [202]. Ein Anstieg der Rußbildung bei höheren Pyrolysetemperaturen steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Studien [225], [226]. Ob die Zunahme der Rußbildung auf Kosten der CNO-Bildung oder unabhängig davon erfolgt, lässt sich aus den vorliegenden Daten jedoch nicht ableiten und bedarf weiterer Untersuchungen.

Neben der Verminderung der Reaktionstemperatur auf 1000 °C verhinderte auch die Absenkung der anfänglichen Methankonzentration auf 50 vol. % oder 25 vol.% bei einer Synthesetemperatur von $\bar{T}_{Sn} \approx 1050$ °C die Bildung von Rußaggregaten. Im Gegensatz zu den bei 1000 °C synthetisierten Proben, die nur Kohlenstoffflocken enthielten, fanden sich in den beiden bei 1050 °C mit verringerten Methankonzentrationen hergestellten Proben jedoch auch CNO [202].

Die Beobachtungen bezüglich der Einflüsse von Synthesetemperatur und Methankonzentration stehen im Einklang mit den in Kapitel 7.4 beschriebenen Hypothesen bezüglich der Kohlenstoffbildungsmechanismen im Pyrolysereaktor. Bei 1000 °C, wenn die Pyrolysereaktionen am langsamsten ablaufen, liegen ausschließlich Flocken vor. Dies unterstützt die zuvor aufgestellte Hypothese, dass das Wachstum der Flocken schon sehr früh nach dem Einsetzen von Pyrolysereaktionen beginnt. Uhlenbruck et al. [202] vermuten, dass die in der Gasphase enthaltenen Moleküle unter diesen Bedingungen entweder noch nicht groß genug oder noch nicht in ausreichend hoher Konzentration vorhanden sind, um andere Kohlenstoffsorten zu bilden. Die Unterdrückung der Rußbildung, nicht jedoch der Bildung von CNO, durch die Verdünnung des Reaktionsgases unterstützt die Annahme, dass ein homogener Keimbildungsmechanismus an der Rußnukleation beteiligt ist. Die Mischung des Methans mit Stickstoff senkt die Partialdrücke der reaktiven Gasspezies in den aufsteigenden Gasblasen, sodass der Nukleationsprozess verzögert oder ganz unterdrückt wird. Ein heterogener Bildungs- und Wachstumsmechanismus für die CNO würde durch verringerte Partialdrücke hingegen weniger eingeschränkt werden. Gleichzeitig entzieht das Wachstum der Flocken und der CNO der Gasphase reaktive Spezies, was das Erreichen kritischer Partialdrücke für die Rußnukleation innerhalb der Blasenauftiegszeit weiter erschwert. Zur Bildung ausreichend hoher Konzentrationen von Rußprecursoren müssen die entsprechenden Precursorbildungsreaktionen somit deutlich schneller ablaufen als der Verbrauch der Moleküle durch die konkurrierenden Kohlenstoffbildungsreaktionen. Die Bildungsrate der Precursormoleküle

wird durch einen Temperaturanstieg oder eine insgesamt höhere Konzentration reaktiver Spezies erhöht (mit der Annahme von Reaktionsordnungen $n_r \geq 1$). Daher ist es schlüssig, dass Rußpartikel nur bei der höchsten getesteten Methankonzentration im PFG und erhöhten Reaktionstemperaturen entstanden [202].

Uhlenbruck et al. [202] nehmen an, dass im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1050 °C mit $y_{\text{CH}_4, \text{PFG}} = 80 \text{ vol.}\%$ ebenfalls ein Bereich liegen könnte, der zwar die Bildung von Rußaggregaten unterdrücken, jedoch zum Wachstum von Flocken und CNO führen könnte. Eventuell könnte eine weitere Absenkung der anfänglichen Methankonzentration auf $< 25 \text{ vol.}\%$ bei 1050 °C außerdem die Bildung von CNO unterdrücken [202]. Möglicherweise ist hierfür bei 1050 °C jedoch zusätzlich auch die Reduktion der Verweilzeit im Pyrolysereaktor erforderlich. Im nachfolgenden Abschnitt werden Modellierungsergebnisse präsentiert, die nahelegen, dass sich die Rußbildung ohne eine Verweilzeitverkürzung nicht bei jeder Synthesetemperatur durch das Absenken der Methankonzentration vollständig unterdrücken lässt. Ähnliches könnte auch auf die Bildung von CNO zutreffen.

7.5.2 Abgleich der experimentellen Rußbildung mit Modellierungsergebnissen

In Kapitel 5.4.2 wurde beschrieben, wie die Zeit bis zum Einsetzen der Rußbildung für verschiedene Pyrolysetemperaturen und anfängliche Methankonzentrationen berechnet wurde. Die so erhaltenen Reaktionszeiten sind in Abbildung 31 dargestellt. Sowohl ein Anstieg der Reaktionstemperatur als auch eine Zunahme der anfänglichen Methankonzentration beschleunigen das Einsetzen der Rußbildung. Der modellierte Zeitraum von 0 – 10 s umfasst auch die VWZ der Gasblasen im heißen Zinn. Da es sich bei flüssigem Zinn um ein opakes Medium handelt, wurde die VWZ ebenfalls modellbasiert bestimmt. Die Analyse des Einflusses verschiedener Modellannahmen (s. Kapitel 5.4.1) zeigte, dass sich für die VWZ im LM Werte zwischen 5,0 s und 5,9 s ergeben (s. Tabelle 24 im Anhang). Die VWZ der Blasen im Zinn ist ebenfalls in Abbildung 31 dargestellt und unterteilt das Diagramm hinsichtlich der Zeit bis zum Einsetzen der Rußbildung in zwei Bereiche A und B.

Rußbildungszeiten im oberen Bereich A von Abbildung 31 sind länger als die VWZ der Gasblasen im LM. Für die zugehörigen Kombinationen aus Pyrolysetemperatur und anfänglicher Methankonzentration ist im Pyrolysereaktor somit nicht mit der Bildung von Rußaggregaten zu rechnen, wenn das Gas unmittelbar über der Metalloberfläche gequenchet wird. Bei einer Reaktionstemperatur von 950 °C wurde selbst nach 10 s das in Kapitel 5.4.2 definierte Kriterium für das Einsetzen der Rußbildung nicht erreicht. Der überwiegende Teil der betrachteten Pyrolysebedingungen liegt jedoch im unteren Bereich B und weist somit Rußbildungszeiten auf, die kürzer als die berechnete Blasenverweilzeit sind. Die Wahl der entsprechenden Parameter sollte demzufolge in

Pyrolyseversuchen zur Entstehung von Rußaggregaten führen. Ersichtlich wird außerdem, dass die Bildung von Rußaggregaten bei den Reaktionstemperaturen 1150 °C und 1200 °C allein durch eine Verdünnung des Methans mit Stickstoff nicht vollständig unterdrückt werden kann. Bei einer VWZ der Blasen im LM von mindestens 5 s ist bei diesen Temperaturen selbst dann mit dem Entstehen von Rußaggregaten zu rechnen, wenn das Eduktgas nur 5 % Methan enthält. Zusätzlich oder als Alternative zur Verdünnung wäre somit eine Reduktion der VWZ erforderlich, um die Synthesebedingungen in den Bereich zu verschieben, für den keine Rußbildung berechnet wurde. Dies ließe sich z.B. durch eine Reduktion der Zinnhöhe im Reaktor erreichen.

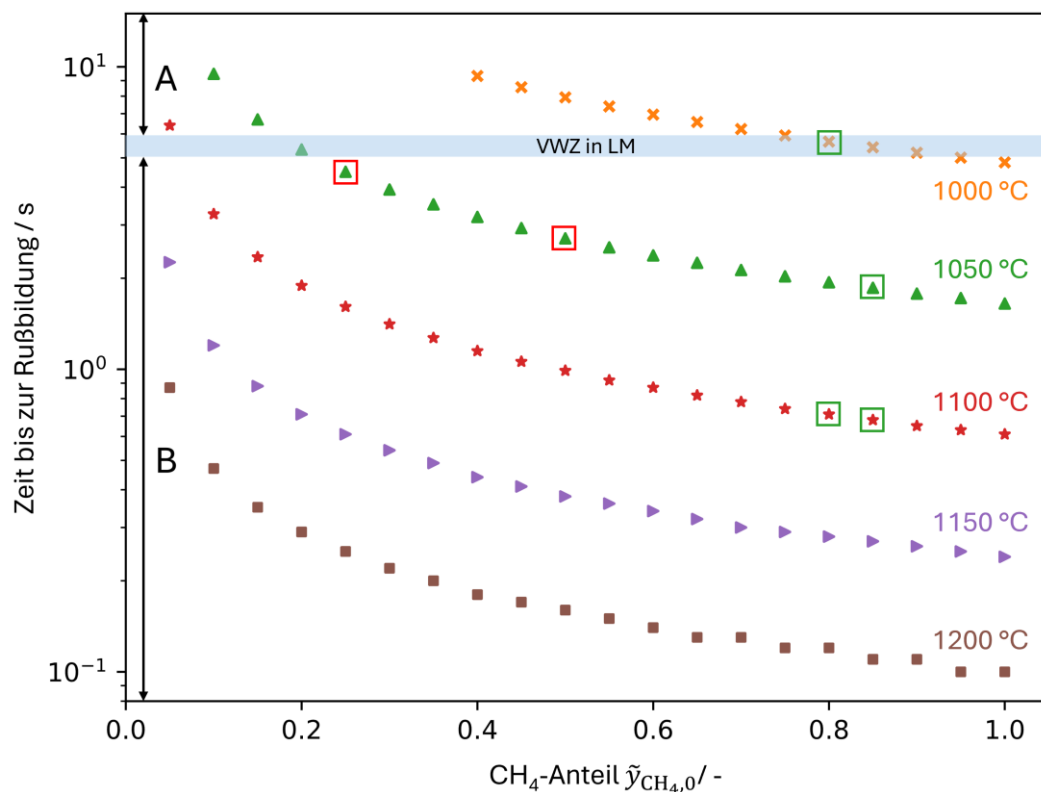


Abbildung 31. Zeit bis zum Einsetzen der Rußbildung in Abhängigkeit vom anfänglichen Methananteil $\tilde{y}_{CH_4,0}$ und der Reaktionstemperatur. Die experimentelle Verweilzeit wurde modellbasiert auf 5,0-5,9 s abgeschätzt. Übereinstimmungen zwischen Modell und Experiment bezüglich der Bildung von Rußaggregaten sind durch grüne Quadrate markiert. Gegensätzliche Ergebnisse werden durch rote Quadrate dargestellt.

Für einen Abgleich zwischen der modellierten und der experimentell beobachteten Rußbildung wurden die Versuchsbedingungen gewählt, die in Abbildung 31 durch Quadrate markiert sind (s. Kapitel 4.2.2 für Details). Einige der Synthesebedingungen wurden gezielt so eingestellt, dass sie in Kombination mit der abgeschätzten VWZ in den Übergangsbereich zur einsetzenden Rußbildung fielen. Wurden die Modellvorhersagen bezüglich der Rußbildung bei TEM-Analysen der synthetisierten Kohlenstoffproben bestätigt, so ist die entsprechende Kombination aus Temperatur und Methananteil in Abbildung 31 mit einem grünen Quadrat markiert. In den bei 1050 °C und 1100 °C

mit $\tilde{y}_{\text{CH}_4,0} \approx 82\text{--}87\%$ synthetisierten Proben wurden in Übereinstimmung mit der Modellierung Rußaggregate gefunden.

Die anderen drei experimentellen Synthesebedingungen, die ebenfalls in Abbildung 31 dargestellt sind, führten hingegen nicht zur Bildung von Rußaggregaten. Für $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit $\tilde{y}_{\text{CH}_4,0} = 80\%$ kann dies als Übereinstimmung mit dem Modell gewertet werden. Für die experimentellen Bedingungen fiel die berechnete Rußbildungszeit ans obere Ende des abgeschätzten VWZ-Bereichs. Es wäre demnach gut möglich, dass die tatsächliche Blasen-VWZ während der Versuche kürzer war als die Zeit, die den Berechnungen zufolge für das Einsetzen der Rußbildung erforderlich gewesen wäre. Für die beiden Proben mit verringerten Methankonzentrationen bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$, die außer Flocken auch CNO enthielten, zeigt sich hingegen eine klare Abweichung zwischen Modell und Experiment. Diese wird in Abbildung 31 durch rote Quadrate dargestellt. Während bei der TEM-Analyse der Kohlenstoffprobe keine Rußaggregate gefunden wurden, wären diese der Modellierung zufolge zu erwarten gewesen. Diese Diskrepanz lässt sich mit den zuvor in Kapitel 7.4 erläuterten, konkurrierenden Kohlenstoffbildungsmechanismen innerhalb einer Gasblase erklären. In allen Kohlenstoffproben fanden sich dünne Pyrolysekohlenstoffflocken. Während diese in der bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisierten Probe die einzige Kohlenstoffmodifikation darstellten, lagen in den bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ mit $25\text{ vol.}\%$ und $50\text{ vol.}\%$ synthetisierten Proben zusätzlich auch CNO vor. Sowohl die Flocken- als auch die CNO-Bildung verbrauchen Precursormoleküle aus der Gasphase, die dann nicht mehr für die Rußbildung zur Verfügung stehen (Vgl. Kapitel 7.4). Diese konkurrierenden Kohlenstoffbildungsmechanismen sind jedoch kein Bestandteil des im Modell verwendeten Reaktionsmechanismus, der allein die Rußbildung umfasst. Wird, wie in Kapitel 7.4 beschrieben, davon ausgegangen, dass zur Bildung erster Rußpartikel bestimmte Precursormoleküle einen kritischen Partialdruck erreichen müssen, so wäre dieser im Modell ohne konkurrierende Reaktionen schneller erreicht als in den Pyrolyseversuchen. Vor diesem Hintergrund ist es plausibel, dass die experimentell erforderliche Zeit bis zum Einsetzen der Rußbildung größer ist als die berechnete Zeit.

Die in Abbildung 31 dargestellten Modellberechnungen zur Bildung von Rußaggregaten können aktuell lediglich als erster Anhaltspunkt dafür dienen, welche Kombinationen aus Synthesetemperatur und anfänglicher Methankonzentration die Rußbildung unterdrücken oder gezielt herbeiführen könnten. Hierbei sollte die im Vergleich zu den Modellberechnungen verzögerte Rußbildung beachtet werden. Durch die Erweiterung des Reaktionsmechanismus zur Berücksichtigung der Flocken- und CNO-Bildung ließen sich die Modellvorhersagen präzisieren, um das Modell zur gezielten Steuerung der Produktqualität nutzen zu können.

7.6 Zinn-Partikel als Nebenprodukte des Methanpyrolyseprozesses

7.6.1 Mikropartikel

Neben den diversen in Kapitel 7.3 dargestellten Kohlenstoffmodifikationen enthält das synthetisierte Pulver auch Mikro- und Nanopartikel aus Zinn. Die Analyse in Abschnitt 10.12.1 im Anhang zeigt, dass die Gasgeschwindigkeit erst im Gasauslassrohr des Reaktors hoch genug war, um die größten detektierten Mikropartikel aus Zinn ($d_p \geq 100 \mu\text{m}$) zu transportieren. Im größeren Durchmesser des Reaktorkopfes hätten diese Partikel den Berechnungen zufolge hingegen zurück ins flüssige Metall fallen sollen. Uhlenbruck et al. [202] vermuten, dass die Mikropartikel als Zinnspritzer beim Aufplatzen der Gasblasen entstanden und anschließend mit dem Trägergas ausgetragen wurden. Die größten Partikel wurden beim Bersten der Blasen vermutlich in die unmittelbare Nähe des Gasauslasses geschleudert. Durch die dort vorherrschende, ausreichend hohe Gasgeschwindigkeit wurden sie dann wahrscheinlich bis zu den Partikelfiltern mitgerissen.

7.6.2 Nanopartikel

Die Zinn-Nanopartikel scheinen im Gegensatz zu den Mikropartikeln fest auf der Kohlenstoffoberfläche zu haften und kommen in verschiedenen Morphologien vor, wie in Abbildung 32 gezeigt. Dass es sich bei diesen Partikeln um Zinn und nicht um Kohlenstoff handelt, geht aus der in Abbildung 58 im Anhang gezeigten HAADF-Analyse des Pulvers hervor.

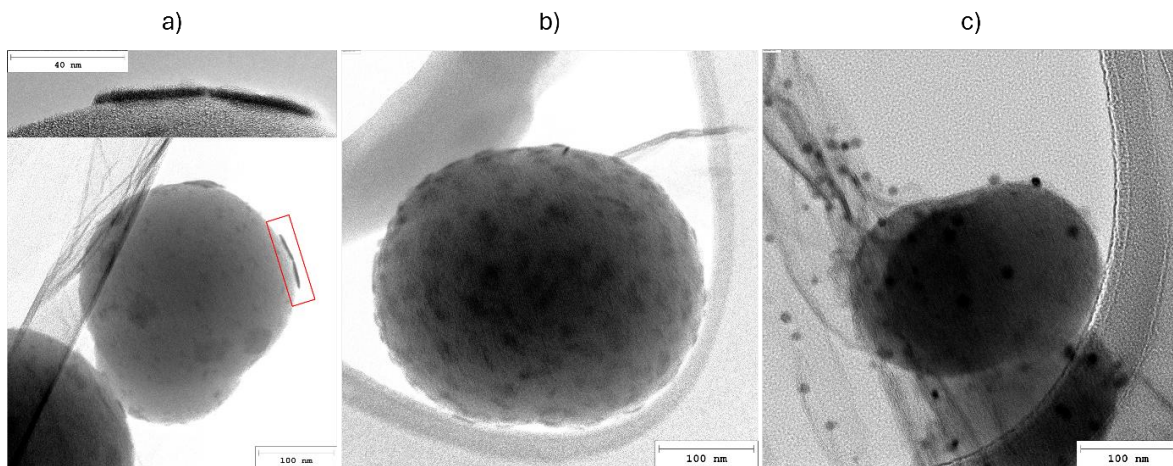


Abbildung 32. Unterschiedlich geformte Zinn-Nanopartikel auf der Oberfläche von Rußpartikeln: wenige Nanometer dicke Zinnplättchen (a), leicht abgerundete, eher flache Partikel (b) und sphärische Partikel (c).

Uhlenbruck et al. [202] fassen zusammen, dass Nanopartikel in Form von Kugeln, Ellipsoiden und flachen Plättchen gefunden wurden. Die laterale Abmaße der Zinn-Nanoplättchen liegen meist im zweistelligen Nanometerbereich. Abbildung 32 a zeigt, dass eines dieser Plättchen lediglich drei bis vier Nanometer dick ist. Die sphärischen Zinnpartikel weisen Durchmesser von ca. 10 bis 15 nm auf, wie in Abbildung 32 c dargestellt. Die Zinnpartikel in Abbildung 32 b scheinen eine flache Halbellipsoidform anzunehmen und möglicherweise eine Zwischenstufe der anderen beiden

Morphologien darzustellen. Eine nähere Analyse von Zinnplättchen, die auf Kohlenstoffflocken haften (Abbildung 33), zeigt, dass die Plättchen entweder unregelmäßig oder facettiert als Quadrate, Rechtecke oder Rauten geformt sein können. Auffällig ist außerdem, dass die meisten dieser Plättchen mit einer einzelnen sphärischen Partikel verbunden zu sein scheinen, wie in Abbildung 33 c gut zu erkennen ist. Ob die Plättchen sich erst im Anschluss an die sphärischen Partikel bilden und bevorzugt um sie herum wachsen, oder ob die sphärischen Partikel aus den Plättchen heraus entstehen, lässt sich basierend auf den vorliegenden Daten nicht feststellen. An dieser Stelle können zur Entstehung der beobachteten Zinn-Nanostrukturen nur Hypothesen aufgestellt werden, die es in nachfolgenden Arbeiten näher zu untersuchen gilt.

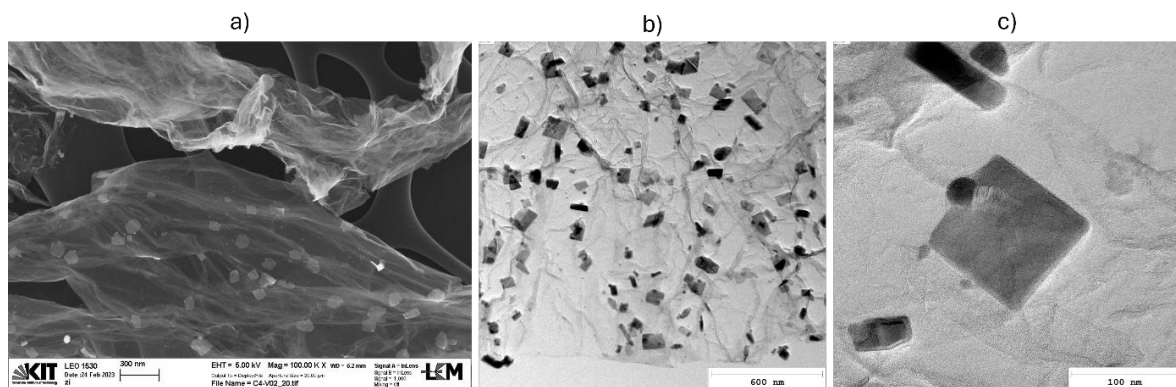


Abbildung 33. Unregelmäßig geformte, rechteckige, quadratische und rautenförmige Zinnplättchen auf Kohlenstoffflocken. Die Plättchen sind meist mit einer einzelnen sphärischen Partikel verbunden.

Während Uhlenbruck et al. [202] sowohl zahlreiche Rußpartikel als auch Kohlenstoffflocken fanden, auf deren Oberfläche Zinn-Nanopartikel hafteten, wurden keine CNO mit anhaftendem Zinn beobachtet. Da bei der TEM-Analyse nur kleine Stichproben betrachtet werden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass es auch CNO mit Zinnpartikeln auf der Oberfläche gibt. Das Fehlen einer solchen Beobachtung könnte jedoch einen Hinweis darauf geben, dass die ungeordnete und defektbehaftete Kohlenstoffstruktur der Flocken und der Rußpartikel Keimbildungszentren für die Kondensation oder Resublimation von Zinndampf bietet. Die im Gegensatz dazu sehr geordnete CNO-Oberfläche, die der Basalebene von Graphit ähnelt, könnte hingegen ungeeignet sein, um das Entstehen von Zinn-Nanopartikeln zu initiieren [202]. In Versuchen zur Abscheidung von Sn- und Pt-Nanopartikeln aus der Gasphase auf HOPG stellten Yao et al. [227] fest, dass auf der defektarmen Basalebene des Graphits kaum Keimbildung stattfand. Erst nach dem gezielten Einbringen von Defektstellen durch den Beschuss der Oberfläche mit Ar-Ionen gelang den Autoren ein gleichmäßig über die Oberfläche verteiltes Wachstum von 3D-Metallnanopartikel. Auch Wang et al. [228] beschreiben, dass sich Nanopartikel aus Silber bevorzugt an den Stufen zwischen den gestapelten Graphenlagen von HOPG bildeten und die Keimbildung auf der Basalebene erst nach dem Sputtern mit Ar-Ionen zur Einbringung von Defektstellen erfolgte.

Die verschiedenen Formen der Zinnpartikel könnten auf lokal unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Zinn und der Kohlenstoffoberfläche zurückzuführen sein [202]. Diese könnten sich z.B. aus verschiedenen Orientierungen der Nanokristallite zur Oberfläche ergeben. Wie im vorherigen Absatz beschrieben, ist die Wechselwirkung zwischen Metallclustern und der Basalebene von Graphit sehr schwach, während die Mobilität der Metallcluster an Stufen und Defektstellen durch die wesentlich höhere Wechselwirkung stark eingeschränkt ist [227], [228], [229], [230]. Ob am Ort des Partikelwachstums eher die Ränder der Graphenfragmente oder eher die Basalebenen an der Oberfläche des Kohlenstoffs liegen, könnte somit die Morphologie der Zinnpartikel beeinflussen.

Uhlenbruck et al. [202] vermuteten, dass auch der vorherrschende Zinndampfdruck und die lokale Reaktortemperatur bei der Zinnabscheidung beeinflussen könnten, ob das Zinn als Plättchen oder sphärische Partikel auf der Kohlenstoffoberfläche aufwächst. Da die Partikel nur auf der Kohlenstoffoberfläche zu haften scheinen (abgesehen von CNO mit Zinnkernen), liegt die Vermutung nahe, dass die Zinnpartikel erst im oberen Reaktorabschnitt beim Abkühlen der Gasphase und des darin enthaltenen Zinndampfes entstehen. Während des Blasenanstiegs im näherungsweise isothermen Zinn würde hingegen eher das Verdampfen von Zinn begünstigt werden. Zum einen nimmt der hydrostatische Druck ab und zum anderen sinkt durch die reaktions- und druckbedingte Zunahme des Blasendurchmessers auch der Blaseninnendruck nach der Young-Laplace-Gleichung. Kühlt der Zinndampf hingegen oberhalb der Zinnoberfläche ab, könnte es zu einer Übersättigung der Gasphase mit Zinn kommen, die wiederum zur Bildung der Nanopartikel führt. Bei den sphärischen Partikeln ist unklar, ob sie zunächst durch homogene Keimbildung als Zinntropfen in der Gasphase entstehen und anschließend bei der Kollision mit Kohlenstoffpartikeln auf deren Oberfläche haften bleiben. Das Fehlen von Zinnpartikeln auf CNO-Oberflächen deutet jedoch auf eine Rolle von Oberflächendefekten bei der Partikelbildung hin. Daher wird ein heterogener Keimbildungsmechanismus als dominanter Mechanismus vermutet, obwohl homogene Partikelbildung nicht ausgeschlossen werden kann. Wenn die Keimbildung und das Wachstum oberhalb der Schmelztemperatur von Zinn (ca. 232 °C sowohl für das Bulkmaterial als auch für Nanopartikel [231]) stattfinden, könnte es durch die Oberflächenspannung von flüssigem Zinn zur Bildung sphärischer Partikel kommen. Entstehen und wachsen die Zinnpartikel hingegen in einem Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes, könnten sich die Plättchen durch die Resublimation von Zinndampf ausbilden. Neben der Wachstumstemperatur nennen Gu et al. [232] auch die Beladung der Gasphase mit der Precursorspezies und den Gasvolumenstrom als Einflussfaktoren bei der chemischen Gasphasenabscheidung von Bi_2Se_3 -Nanoplättchen.

Markov und Stoyanov [233] beschreiben im Zusammenhang mit epitaktischem Wachstum, dass eine hohe Abscheidungsrate ($R_A > 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) das Wachstum eines 2D-Films gegenüber 3D-Insel-

wachstum begünstigt. In diesem Fall ergibt sich die Morphologie des abgeschiedenen Films aus der schnellen Abscheidungskinetik und kann sich deutlich von der thermodynamisch stabilen Form unterscheiden [233]. Eine Abschätzung für die Versuche #1, #3, #4 und #5 (Kapitel 10.11.5 im Anhang), basierend auf der Kühlrate R_K im oberen Reaktorabschnitt (Vgl. Abschnitt 7.1) und dem temperaturabhängigen Dampfdruck von Zinn, ergab für die Versuche #1, #3 und #5 atomare Zinnabscheidungsrate $R_{A,Sn}$ von etwas mehr als $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nur für Versuch #4 lag $R_{A,Sn}$ bei knapp $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Wie in Tabelle 34 im Anhang angegeben, wurden auch nur bei diesem Versuch keine Zinnplättchen auf REM- oder TEM-Aufnahmen identifiziert. Vereinzelt wurden bei der Analyse der Probe C#4 sphärische Partikel gefunden, bei denen jedoch nicht eindeutig bestimmt werden konnte, ob es sich um Zinn oder Kohlenstoff handelte. Die im Anhang in Kapitel 10.11.5 beschriebene Abschätzung beruht auf vielen Annahmen und kann daher nur ungefähre Werte liefern. Sie könnte jedoch ein Hinweis dafür sein, dass das von Markov und Stoyanov [233] genannte Kriterium für das zweidimensionale epitaktische Wachstum auch bei der Entstehung der Zinnplättchen gelten könnte. Da es sich bei den Flocken und Rußpartikeln, auf denen Zinnplättchen gefunden wurden, nicht um kristalline Substrate handelt, kann das Wachstum der Plättchen auf der Kohlenstoffoberfläche nicht als epitaktisch bezeichnet werden. Der genannte Grenzwert für kinetisch kontrolliertes Partikelwachstum könnte jedoch möglicherweise übertragbar sein. Zukünftige Versuche, bei denen die Abscheidungsrate $R_{A,Sn}$, z.B. durch die Anpassung des Quenchgaskstroms, gezielt variiert wird, könnten hierüber Aufschluss geben.

7.6.3 Reduktion des Zinnanteils im Kohlenstoffpulver

Die in den vorherigen zwei Unterkapiteln 7.6.1 und 7.6.2 dargelegten Erkenntnisse bezüglich der Zinnpartikel, die im Kohlenstoffpulver enthalten sind, legen nahe, dass sich der Zinnanteil durch eine Absenkung des Trägergasstroms reduzieren lassen sollte. Die folgende Abbildung 34 zeigt, dass das Verringern des Trägergasstroms tatsächlich mit einer erheblichen Abnahme des Zinnanteils im Kohlenstoffpulver einhergeht.

Die Zinnanteile der Proben, die mit $9 \text{ l}_N/\text{min}$ Argon ausgetragen wurden, liegen bei etwa 80-84 wt.% und erreichen durch die Erhöhung des Argonstroms auf $12 \text{ l}_N/\text{min}$ sogar mehr als 95 wt.% (Vgl. Tabelle 28 und Tabelle 29 im Anhang). Durch die Reduktion des Argonstroms auf $0,5 \text{ l}_N/\text{min}$ konnte der Zinnanteil mehr als halbiert werden und beträgt nur noch 37 wt.%. Die Kohlenstoffproduktionsrate, die u.a. durch die Synthesetemperatur und die anfängliche Methankonzentration beeinflusst wird, scheint hingegen höchstens einen schwachen Einfluss auf den Zinnanteil im Produkt zu haben. Dies zeigt ein Vergleich der bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Methananteilen synthetisierten Proben. Die Zinnanteile unterscheiden sich aufgrund der

Temperatur nur geringfügig verglichen mit der Absenkung des Zinnanteils, die durch die Verringerung des Argonstroms erreicht wurde.

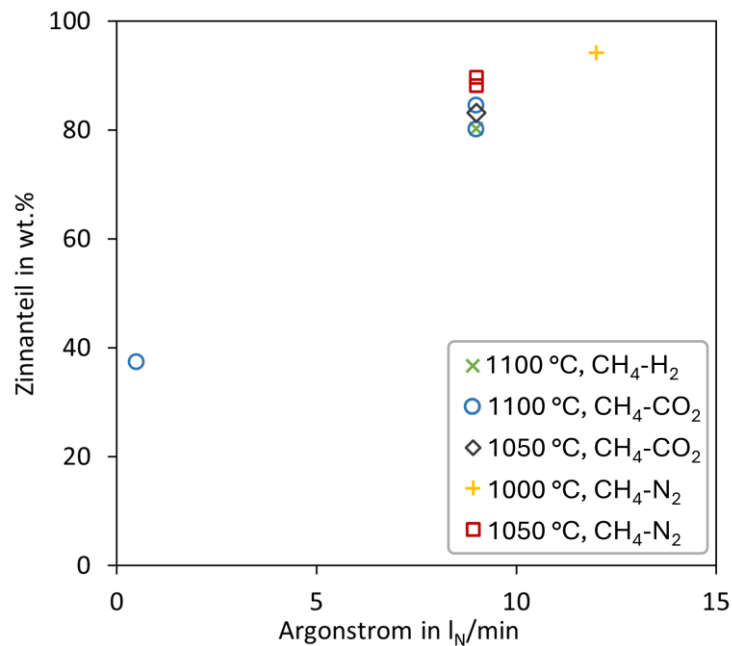


Abbildung 34. Gewichtsanteil der Zinnpartikel (ohne Unterscheidung zwischen Mikro- und Nanopartikeln) im Kohlenstoffpulver in Abhängigkeit vom Volumenstrom des Trägergases Argon.

Sowohl im Reaktorkopf als auch im anschließenden Auslassrohr für Produktgas und Kohlenstoffpartikel geht eine Reduktion des Argonstroms mit einer Abnahme der Gasgeschwindigkeit einher. Dies sollte die Durchmesser der Zinnpartikel, die zusammen mit dem Kohlenstoff ausgetragen werden können, reduzieren (Vgl. Kapitel 3.4.1). Unter der Annahme, dass der Trägergasstrom die Größenverteilung der Zinntröpfchen, die in die Nähe des Produktauslasses geschleudert werden, nicht beeinflusst, würden somit mehr Zinntropfen im Reaktor verbleiben. Als zusätzliche Maßnahme könnte der Abstand zwischen der Zinnoberfläche und dem Gasauslass vergrößert werden, sodass keine großen Zinnpartikel bis in die Nähe des Gasauslasses geschleudert werden können. Hierfür könnte entweder die Höhe der Zinnsäule reduziert oder die Gesamtlänge des Reaktors erhöht werden. Auch der Anteil an Zinn-Nanopartikeln sollte durch die Absenkung des Trägergasstroms sinken. Wie im Anhang in Abschnitt 10.12.2 berechnet wurde, könnte der auf dem Kohlenstoff abgeschiedene Zinnstoffstrom um eine Größenordnung gesenkt werden, indem der Trägergasstrom von 9 l_N/min auf 0,5 l_N/min reduziert wird. Welchen Beitrag dabei die verschiedenen beschriebenen Mechanismen zur Verminderung der Mikro- und Nanopartikel jeweils leisten, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht bestimmen.

7.7 PAK als Nebenprodukte des Methanpyrolyseprozesses

Als weitere Verunreinigung des Kohlenstoffpulvers wurden PAK identifiziert, die als Zwischenprodukte der Methanpyrolyse identifiziert wurden (Vgl. Kapitel 3.1). Da einige PAK bekanntermaßen krebserregend sind [172], [234] und zudem eine Gefahr für die Umwelt darstellen [235], stellt die Kontamination des Kohlenstoffs mit PAK ein Problem für die wirtschaftliche Nutzung und die permanente Einlagerung des Kohlenstoffs dar.

Die folgenden Unterkapitel beschreiben ein Vorgehen zur Reinigung des Kohlenstoffs, um ein wirtschaftlich verwertbares Produkt zu erhalten. Zunächst erläutert Kapitel 7.7.1, wie die Wahl der Synthesebedingungen die PAK-Kontamination des Kohlenstoffs beeinflusst. Die in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen resultierten jedoch ausschließlich in Proben mit hoher PAK-Kontamination. Daher wird anschließend in Kapitel 7.7.2 dargelegt, wie die PAK durch eine Nachbehandlung mit Wasserdampf oder Stickstoff vom Kohlenstoff entfernt werden konnten. Abschließend wird in Kapitel 7.7.3 beschrieben, inwiefern sich die gereinigten Proben durch die Nachbehandlung zur Entfernung der PAK von der kontaminierten Ausgangsprobe unterscheiden.

7.7.1 Einfluss der Synthesebedingungen auf die Probenkontamination mit PAK

Abbildung 35 a zeigt, dass die Kohlenstoffproben, die bei etwa 1050 °C und 1100 °C synthetisiert wurden, sehr stark mit PAK belastet sind. Zur Quantifizierung wurden die Proben hinsichtlich der Kontamination mit 16 PAK analysiert, die von der *environmental protection agency* (EPA) der USA als umwelt- und/oder gesundheitsgefährdend eingestuft wurden. Da das Volumen der Proben, die bei 1000 °C hergestellt wurden, zu gering für eine PAK-Analyse war, können nur die bei 1050 °C und 1100 °C produzierten Proben verglichen werden. Die Probenkontamination mit PAK ist als Beladung des Kohlenstoffs dargestellt, wozu zunächst der Zinnanteil der Proben (Tabelle 28 im Anhang) herausgerechnet wurde.

Die zuvor in Abbildung 17 a dargestellte Wasserstoffselektivität ließ keinen Einfluss der Synthesetemperatur auf den Anteil der Nebenprodukte erkennen. Im Gegensatz dazu zeigt die empfindlichere PAK-Analyse, dass sich die PAK-Beladung des Kohlenstoffs (in mg PAK pro kg Kohlenstoff (ohne PAK und ohne Zinn)) durch eine Temperaturerhöhung um ca. 50 K erheblich reduzieren lässt. Während sie bei 1050 °C mehr als 117000 mg/kg beträgt, sinkt sie bei 1100 °C und sonst gleichen Synthesebedingungen auf etwa 43000-50000 mg/kg. Dabei zeigt sich zwischen den Proben, die mit CO₂ als Begleitkomponente synthetisiert wurden, und der Probe, deren Eduktgas H₂ enthielt, kein Unterschied.

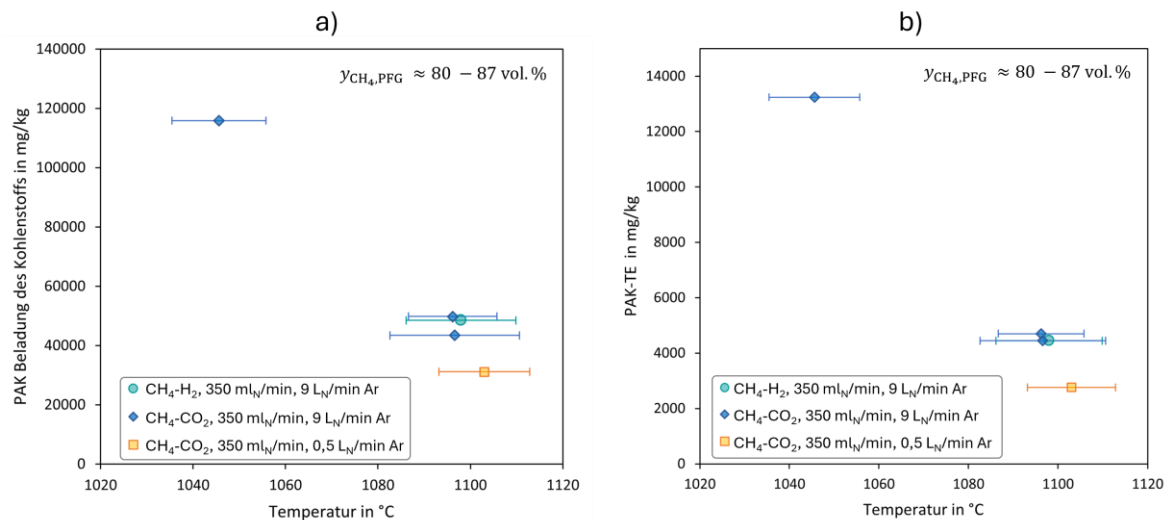


Abbildung 35. Beladung des Kohlenstoffs mit PAK (Summe der 16 EPA-PAK) (a) und nach Achten und Andersson [172] umgerechnetes PAK-Toxizitätsäquivalent (PAK-TE, *toxicity equivalent*) der PAK-Beladung verglichen mit Benzo(a)pyren (b).

Eine weitere Reduktion der Schadstoffbelastung auf ca. 31000 mg/kg konnte hingegen durch eine Verringerung des Trägergasstroms von 9 l_N/min auf 0,5 l_N/min erzielt werden. Die Abnahme der PAK-Beladung bei einer Reduktion des Trägergasstroms könnten auf das Fortschreiten der Pyrolysereaktionen im Reaktorkopf zurückzuführen sein. PAK werden als Zwischenprodukte der Methanpyrolyse gebildet und reagieren im weiteren Reaktionsverlauf ab, um unter der Freisetzung von Wasserstoff Kohlenstoff zu bilden. Eine drastische Verringerung des Argonvolumenstroms hat eine deutliche Erhöhung der Verweilzeit des Produktgases und der Kohlenstoffpartikel im Reaktorkopf zur Folge. Die Pyrolyseprodukte verbleiben somit länger im heißen Bereich des Reaktors, sodass die Pyrolyse der PAK auch außerhalb des Zinns noch weiter ablaufen kann und die Kontamination des Kohlenstoffs reduziert wird. Hierbei ist es vermutlich vorteilhaft, dass die Pyrolyse großer Kohlenwasserstoffe bei niedrigeren Temperaturen ablaufen kann als die Methanpyrolyse. Sánchez et al. [236] beobachteten bei der Pyrolyse von Ethin bei 800 °C eine maximale PAK-Konzentration nach etwa 2,3 s. Nach weiteren 2 s Reaktionszeit hatte der Anteil der EPA-PAK merklich abgenommen. Die Autoren der Studie vermuteten, dass bei dieser Temperatur die Abreaktion der PAK hin zu noch größeren PAK oder Ruß schneller abläuft als die Neubildung der EPA-PAK, wenn die Verweilzeit ausreichend lang ist [236]. Somit könnten PAK vermutlich auch noch bei den geringeren Temperaturen oberhalb der Zinnoberfläche während des Abkühlvorgangs der Pyrolyseprodukte weiterreagieren. Im Gegensatz dazu kommt die Neubildung von PAK aus kleineren Molekülen vermutlich schneller zum Erliegen.

Die Abnahme der PAK-Beladung infolge der Temperaturerhöhung von 1050 °C auf 1100 °C ähnelt einer Beobachtung, die Sánchez et al. [236] bei der Pyrolyse von Ethin machten. Sie bemerkten bei einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 900 °C auf 950 °C und Verweilzeiten von ca. 3,5 s eine

Abnahme der PAK-Konzentration auf etwa die Hälfte der bei 900 °C gemessenen Werte. In einer weiterführenden Studie zur Pyrolyse von Ethin, die einen größeren Temperaturbereich abdeckte, stellten Sánchez et al. [237] einen Anstieg der PAK-Konzentration bis 950 °C fest. Eine weitere Temperaturerhöhung führte hingegen zu einer Abnahme des PAK-Anteils bei gleichzeitiger Zunahme der Rußbildung [237]. Dies ähnelt den Ergebnissen, die für die Methanpyrolyse bei 1050 °C und 1100 °C erzielt wurden. In Abbildung 35 a ist die Reduktion der PAK-Beladung des Kohlenstoffs um etwa 50 % in Folge einer Temperaturerhöhung um 50 K dargestellt. In Kapitel 7.2.2 wurde die Zunahme der Kohlenstoffausbeute beschrieben, die sich aus der Temperaturerhöhung ergab. Da Acetylen ein Zwischenprodukt der Methanpyrolyse darstellt, das der PAK-Bildung vorausgeht, wäre ein vergleichbarer Temperatureinfluss plausibel.

Die Beladung des Kohlenstoffs mit PAK stellt nur einen ungefähren Anhaltspunkt bezüglich der Toxizität dar, da nicht von allen 16 EPA-PAK eine gleich hohe Gesundheitsgefahr ausgeht. Eine Probe mit einer insgesamt hohen PAK-Belastung, deren vorherrschende PAK nicht oder nur geringfügig toxisch sind, könnte somit unbedenklicher sein als eine Probe mit geringer PAK-Beladung, deren Toxizität jedoch hoch ist. Um dies zu berücksichtigen, wiesen Nisbet und LaGoy [234] und später Achten und Andersson [172] den verschiedenen Substanzen Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TEF, *toxicity equivalence factor*, s. Tabelle 37 im Anhang) zu. Die TEF beruhen auf Studien zur Toxizität der jeweiligen Stoffe und geben die relative Toxizität im Vergleich zu Benzo(a)pyren an, welches erwiesenermaßen krebserregend ist und einen der gesundheitsschädlichsten PAK darstellt. Sofern im Anhang der Studie von Achten und Andersson [172] mehrere Studien mit unterschiedlichen TEF aufgeführt werden, wurde in der vorliegenden Arbeit der höhere TEF gewählt. Wie aus Abbildung 35 b hervorgeht, ändert die Berücksichtigung der TEF nach Achten und Andersson [172] qualitativ nichts an den zuvor auf Basis der PAK-Beladung beschriebenen Effekte. Dies ist auf ähnliche relative Anteile der 16 EPA-PAK an der PAK-Beladung in allen Proben zurückzuführen (s. Tabelle 36 und Abbildung 69 im Anhang).

Sowohl die Gesamtbeladung als auch die toxische Äquivalenzbeladung des Kohlenstoffs mit PAK sind äußerst bedenklich und überschreiten alle Grenzwerte für die weitere Verwendung bei Weitem. In der EU ist für den PAK-Gehalt von Verbraucherprodukten ein Höchstwert von 1 mg/kg vorgeschrieben. Dieser Grenzwert bezieht sich jedoch nur auf die Summe von acht PAK der 16 EPA-PAK [238]. Je nach Nutzweise liegen die Grenzwerte für Benzo[a]pyren in Böden zwischen 0,3 mg/kg und 12 mg/kg. Im Zusammenhang mit Nutzpflanzen in der Landwirtschaft sind es 1 mg/kg Trockenmasse. In der Bauindustrie liegen die Grenzwerte für die Verwendung von Straßenaufbruch zwischen 10 und 25 mg/kg. Ab 1000 mg/kg wird dieser als gefährlicher Abfall eingestuft [235]. Selbst unter den günstigsten Synthesebedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit getestet wurden,

werden diese Grenzwerte um ein Vielfaches überschritten. Zum Erhalt eines verwertbaren Kohlenstoffprodukts ist die Anpassung des Prozesses und/oder die Reinigung des Kohlenstoffpulvers zur Entfernung der PAK im Anschluss an die Kohlenstoffproduktion daher unumgänglich.

7.7.2 PAK-Entfernung

Eine der Proben, die bei 1100 °C mit CO₂ im Eduktgas synthetisiert wurde, wurde in Einzelproben unterteilt und mit N₂ und Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 600 °C und 700 °C nachbehandelt, um die PAK, wie in Kapitel 4.4.2 ausführlich beschrieben, zu entfernen. Die ursprüngliche Probe enthielt 7726 mg PAK/kg Probe, wobei unter „Probe“ die Mischung aus Kohlenstoff, Zinn und PAK zu verstehen ist, die im Filterbeutel gesammelt wurde. Das nach Achten und Andersson [172] berechnete Toxizitäts-Äquivalent dieser zinnhaltigen, kontaminierten Probe betrug TE = 730 mg/kg. Die Ergebnisse der PAK-Analysen, die im Anschluss an die Reinigungsversuche durchgeführt wurden, sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7. PAK-Anteil (Summe der 16 EPA-PAK) der nachbehandelten Proben, bezogen auf die Gesamtprobe (Kohlenstoff, Zinn, PAK). Die Nachweisgrenze (*limit of detection*, LoD) für einzelne PAK lag bei 2 mg/kg. Die Angabe < LoD bedeutet, dass die Anteile aller 16 EPA-PAK unterhalb der LoD lagen.

	6 min	12 min	16-17 min	24-28 min
600 °C, H ₂ O	< LoD	< LoD	< LoD	< LoD
600 °C, N ₂	-	-	< LoD	-
650 °C, H ₂ O	-	-	-	< LoD
700 °C, H ₂ O	-	-	-	35,5 mg/kg
Unbehandelte Probe #3	7726 mg/kg			

Im Anschluss an den Reinigungsprozess konnten nur noch bei einer einzigen Probe (R#6, vgl. Tabelle 4), die knapp 28 Minuten lang mit Wasserdampf bei 700 °C durchströmt wurde, geringe Mengen größerer PAK nachgewiesen werden. Diese bestanden aus mindestens vier Ringen, während keine kleineren PAK detektiert wurden (s. Tabelle 7 im Anhang). Bei dieser Probe ergab sich in Summe ein verbleibender PAK-Anteil von 35,5 mg/kg, während bei keiner der anderen gereinigten Proben PAK detektierbar waren. Obwohl dies einer Verringerung des PAK-Anteils um etwa das 200-fache entspricht, konnte die Toxizität der Probe nicht einmal um das Zehnfache gesenkt werden und betrug noch 76 mg/kg. Dies hängt mit den TEF großer PAK zusammen, die meist um mehrere Größenordnungen über den TEF kleinerer PAK liegen. Mehr als die Hälfte des PAK-Anteils der unbehandelten Probe entfiel auf Phenanthren und Pyren, die beide zu den unbedenklicheren PAK mit einem TEF von lediglich 0,001 zählen. Somit konnte zwar ein Großteil der PAK entfernt werden, der sich jedoch anteilig nur geringfügig auf die Toxizität der Probe auswirkte. Ein Teil der großen, besonders gesundheitsschädlichen PAK verblieb hingegen auf der Probe R#6.

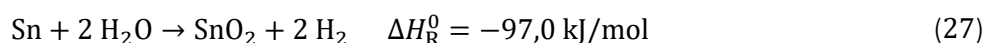
Im Gegensatz zum Reinigungsversuch mit Wasserdampf bei 700 °C waren die Nachbehandlungen mit Dampf bei tieferen Temperaturen erfolgreich. Auch eine Reduktion der Reinigungszeit von 25 min auf 6 min führte bei der Verwendung von 600 °C heißem Wasserdampf zu keiner Verschlechterung des Reinigungsergebnisses. Die Nachweisgrenze der einzelnen EPA-PAK lag aufgrund der geringen Probendichte in Kombination mit einem festen Probenvolumen jedoch bei 2 mg/kg. Das Analyseergebnis, dass keine PAK nachgewiesen werden konnten, bedeutet daher nur, dass die PAK-Beladung in Summe geringer als 32 mg/kg war. Die Einhaltung der zuvor genannten Grenzwerte konnte somit nicht eindeutig sichergestellt werden. Hierfür sollte künftig eine angepasste Analysevorrichtung eingesetzt werden, die für Proben sehr geringer Dichte die Verwendung eines größeren Probenvolumens erlaubt.

Als Reinigungsmechanismus kann entweder die reine Desorption der PAK von der Feststoffoberfläche angenommen werden oder eine Kombination aus Desorption und endothermen Vergasungsreaktionen. Auch bei der Verwendung von N₂ statt Dampf wurden alle PAK entfernt. Das verwendete Inertgas enthielt jedoch kleine Mengen Restfeuchte aus den Rohrleitungen oder Verunreinigungen mit Sauerstoff, da mittels XRD-Analyse ein niedriger Anteil SnO₂ in der mit N₂ gereinigten Probe detektiert wurde (Vgl. Tabelle 40 im Anhang). Ein ausschließlich auf Desorption beruhender Mechanismus kann somit nicht eindeutig festgestellt werden. Der erfolgreiche Versuch mit Stickstoff zeigt jedoch auf, dass die Zinnoxidation möglicherweise durch eine starke Verdünnung des Dampfes deutlich reduziert werden könnte, ohne ein verschlechtertes Reinigungsergebnis zu erhalten. Dies könnte eine Reinigungsoption darstellen, wenn eine Mischung aus Kohlenstoff und metallischen Zinn-Nanopartikeln als Zielprodukt gewünscht wird. Oberflächlich oxidiertes Zinn könnte in diesem Fall im Anschluss an die PAK-Entfernung mit Wasserstoff reduziert werden [239].

Hinsichtlich der Reinigungsmechanismen beschreiben mehrere Studien eine katalytische Aktivität verschiedener Kohlenstoffsorten in Bezug auf die Vergasungsreaktion von PAK-haltigem Teer mit Wasserdampf [174], [240] oder auch das katalytische Cracken großer Teermoleküle [241] im Temperaturbereich von 500-900 °C. Striugas et al. [240] stellten fest, dass bei 900 °C mit einem Aktivkohlekatalysator ein großer Anteil der PAK auch ohne die Zugabe von Wasserdampf in gasförmige kleine Moleküle umgewandelt wurde. Der zugegebene Wasserdampf half insbesondere bei der Zerstörung großer PAK. Auch eine katalytische Wirkung von Zinn oder Zinnoxid kann bei der PAK-Entfernung nicht ausgeschlossen werden. Gökdağ et al. [242] bemerkten, dass die Produktverteilung bei der Pyrolyse von Haselnussschalen durch den Einsatz von SnO₂ zugunsten der Gasfraktion verschoben wurde, während der Anteil an (u.a. PAK-haltigem) Pyrolyseöl sank. Weitere Studien beschreiben einen katalytischen Effekt von SnO₂ [243] oder metallischem Zinn [244] im

Zusammenhang mit Vergasungsreaktionen. Eine Mischung aus Desorption und (katalysierten) Reaktionen, die zur Reinigung der Kohlenstoffproben beitrugen, wäre somit möglich. Während der Reinigungsversuche konnten jedoch keine Analysen des Produktgases durchgeführt werden, um Vergasungsreaktionen mittels CO- und H₂-Bildung zu detektieren. Daher lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten nicht klären, ob neben der Desorption von PAK auch Reaktionen zwischen dem Wasserdampf und den PAK stattfanden.

Ein Vergleich der Nachbehandlungsparameter mit den Reinigungsergebnissen wirft die Frage auf, weshalb ausgerechnet die höchste Temperatur in Kombination mit der längsten Nachbehandlungsdauer zum schlechtesten Reinigungsergebnis führte. Unabhängig vom vorherrschenden Reinigungsmechanismus wäre sowohl für die Desorption als auch für endotherme Reaktionen zu erwarten gewesen, dass höhere Temperaturen zu einer besseren Entfernung der PAK führen. Die Analyse der Zinnfraktion vor und nach dem Reinigungsschritt legt die Vermutung nahe, dass die Zinnoxidation nach Gleichung (27) in Konkurrenz zur PAK-Entfernung getreten sein könnte.



Mittels XRD-Analyse wurde in allen nachbehandelten Proben die teilweise Oxidation von Zinnpartikeln detektiert (s. Tabelle 40 und Abbildung 72 im Anhang). In der bei 700 °C mit Dampf nachbehandelten Probe war der SnO₂-Anteil der Zinnfraktion am höchsten und betrug 96 %. Im Gegensatz dazu lag er nach einer vergleichbaren Reinigungszeit bei 600 °C lediglich bei 39 %. Obwohl die Oxidationsreaktion exotherm verläuft, scheint sie durch die Temperaturerhöhung verstärkt worden zu sein. Durch die in Gleichung (27) gegebene Reaktion ist keine Volumenstromabnahme des Gases zu erwarten. Der negative Effekt der Zinnoxidation auf die PAK-Entfernung lässt sich somit nicht mit einer Änderung des Gasvolumenstroms begründen. Er scheint eher mit einem chemischen oder physikalischen Unterschied zwischen H₂ und H₂O verbunden zu sein. Dies könnte ein Hinweis auf einen Beitrag von Vergasungsreaktionen zur PAK-Entfernung sein, die im Gegensatz zu Desorptionsvorgängen durch den Verbrauch von Wassermolekülen in anderen Reaktionen eingeschränkt würden. Diese Erklärung würde auch im Einklang mit der Beobachtung von Striugas et al. [240] stehen, dass Wasserdampf insbesondere für die Zerstörung großer PAK förderlich ist. Wie zuvor erwähnt und in Tabelle 38 im Anhang aufgeführt, wurden nur noch große PAK in der Probe nachgewiesen, die nicht vollständig gereinigt wurde.

Als weitere mögliche Ursache für die erschwerte Entfernung der PAK bei 700 °C sollten Reaktionen kleinerer PAK zu größeren PAK in Betracht gezogen werden. Risoul et al. [245] beobachteten bei der Pyrolyse von Bodenproben, die mit Pyren versetzt worden waren, bei 650 °C und 700 °C die

Bildung größerer PAK aus Pyren. Chen et al. [246] stellten fest, dass das Wachstum kleiner PAK zu größeren PAK durch Methylgruppen erleichtert wird und bereits bei 400 °C ablaufen kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Proben nur hinsichtlich der 16 EPA-PAK analysiert. Diese 16 Substanzen stellen jedoch nur einen Teil aller PAK und anderer aromatischer Moleküle dar, die während Pyrolysereaktionen gebildet werden können. Daher ist es wahrscheinlich, dass neben den analysierten PAK auch weitere aromatische Verbindungen in den Proben vorlagen, die Methylgruppen enthalten haben könnten. Größere PAK weisen tendenziell höhere Siedepunkte auf als kleinere PAK [172], sodass ein Wachstum der aromatischen Moleküle ihre Entfernung erschwert haben könnte. Der Rückstand von ausschließlich großen PAK mit mindestens vier aromatischen Ringen in Probe R#6 wurde bereits zuvor erwähnt und unterstützt diese These.

7.7.3 Gereinigte Kohlenstoffproben

Vor dem Hintergrund, dass Wasserdampf außer mit Zinn auch mit Kohlenstoff reagieren kann, wurden die gereinigten Proben mittels Elektronenmikroskopie näher untersucht. Hierbei sollten die Fragen geklärt werden, ob sich Veränderungen am Kohlenstoff feststellen lassen und wie sich die Oxidation des Zinns zeigt.

Die Bildung von Zinnoxidkristallen war in allen Proben ersichtlich. In Abbildung 36 a ist eine Kohlenstoffflocke der unbehandelten Probe dargestellt, auf deren Oberfläche im markierten Bereich (metallische) Zinnpartikel schwach erkennbar sind. Im Gegensatz dazu heben sich die Zinnoxidkristalle, die auf den REM-Bildern in Abbildung 36 b und c zu erkennen sind, durch ihre im Vergleich zu den Zinnpartikeln größeren Abmaße und ihren Helligkeitskontrast deutlich ab. Die Vergrößerung des mit Kristallen übersäten Bildausschnitts in Abbildung 36 c ist geringer als die Vergrößerung in Abbildung 36 a und verdeutlicht somit die Größenzunahme der Partikel. Diese ist z.T. mit der Massenzunahme durch die Verbindung von Zinn mit Sauerstoff bei gleichzeitiger Dichteabnahme [247], [248] während der Oxidation von Zinn zu Zindioxid zu erklären. Hinzu könnte die Diffusion und das Verschmelzen von Nanopartikeln auf der Kohlenstoffoberfläche kommen, wenn die Probe für die Nachbehandlung erhitzt wird. Auch ein teilweises Verdampfen von Zinnpartikeln und Wachstum der Kristalle durch die Abscheidung aus der Gasphase wäre denkbar.

Für die Rußaggregate ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die Kohlenstoffflocken. Sie sind teilweise sehr dicht mit SnO₂-Kristallen bedeckt, wie im Anhang in Abbildung 70 dargestellt. Die Rußaggregate selbst scheinen von der Nachbehandlung jedoch nicht verändert worden zu sein. Ein Vergleich der Größenverteilungen der Primärpartikel (Tabelle 39 im Anhang) vor und nach den verschiedenen Reinigungsprozeduren lässt keinen Trend erkennen. Die Ausgangsprobe weist zwar

den größten d_{50} -Wert auf, die d_{10} - und d_{90} -Werte sind jedoch mit den anderen Proben vergleichbar. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sind die mittleren Durchmesser der Rußpartikel in allen Proben identisch und es lässt sich insgesamt keine Abnahme der Primärpartikelgröße durch höhere Temperaturen oder längere Reinigungszeiten mit Wasserdampf erkennen.

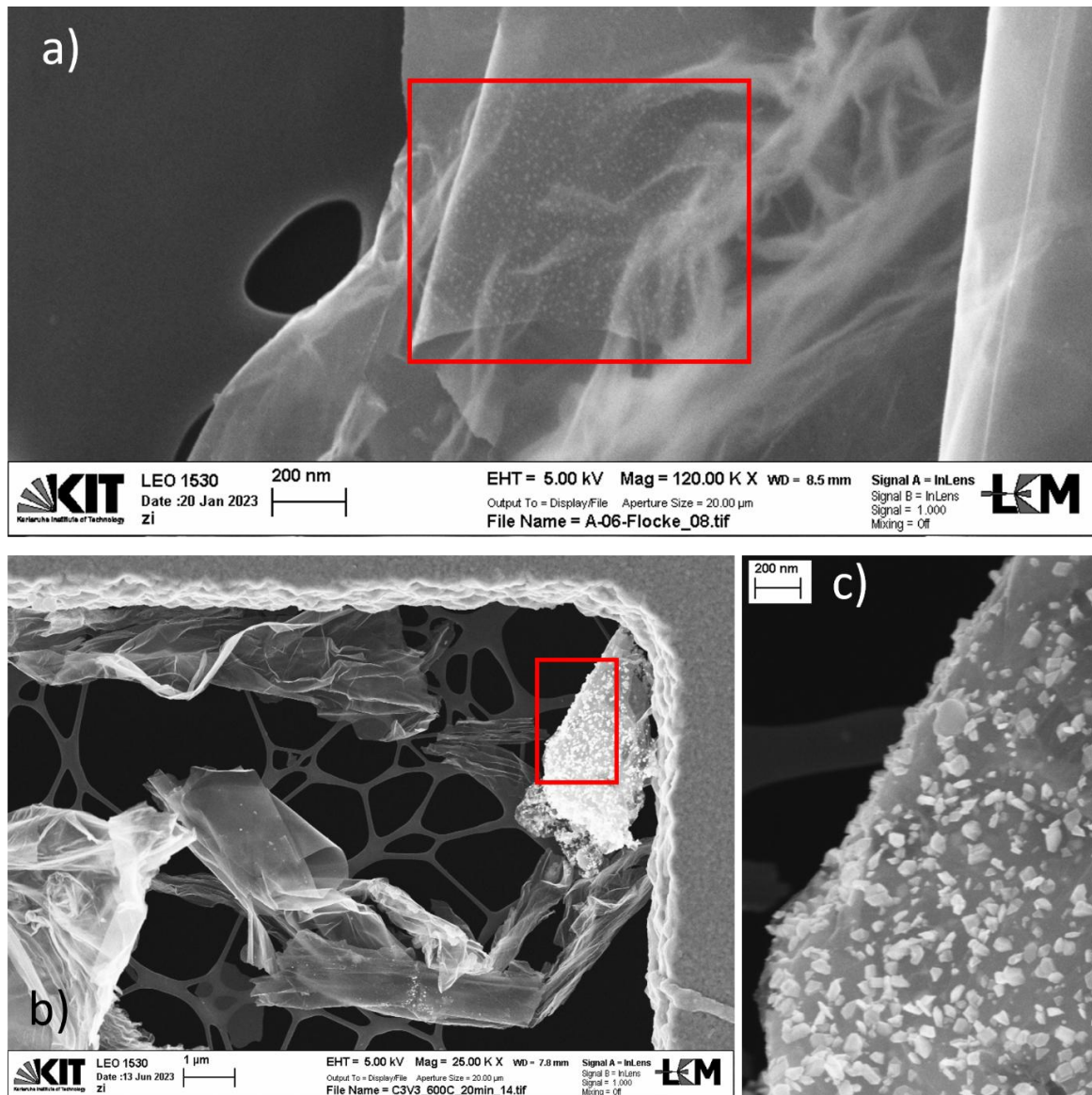


Abbildung 36. REM-Aufnahmen von Kohlenstoffflocken: a) unbehandelte Flocke mit feinen Zinnpartikeln im rot eingerahmten Bereich, b) mit Wasserdampf bei 600 °C für 20 min nachbehandelte Probe mit SnO₂-Kristallen im rot eingerahmten Bereich, c) Vergrößerung des in b) rot eingerahmten Bereichs mit SnO₂-Kristallen.

Bei der Analyse zweier Proben, R#2 und R#7, wurden Löcher in einigen Kohlenstoffflocken festgestellt. Diese wurden weder in der Ausgangsprobe noch in anderen gereinigten Proben bemerkt. Auf Abbildung 71 im Anhang sind Zinnkristalle in zwei der Löcher zu erkennen. Unterhalb eines dritten Lochs befindet sich ebenfalls ein Kristall, dessen Durchmesser etwa dem darüberliegenden Lochdurchmesser entspricht. Hier liegt die Vermutung nahe, dass scharfkantige SnO₂-Kristalle zur Lochbildung beitrugen. Ob dies bereits während der Nachbehandlung geschah

oder erst anschließend, als die Probe für die REM-Analyse präpariert wurde, lässt sich jedoch nicht feststellen. Da löchrige Flocken nur in zwei Proben entdeckt wurden, Zinnoxidkristalle hingegen in allen nachbehandelten Proben vorlagen, könnten die Löcher ein Hinweis auf die Schwächung der Kohlenstoffstruktur der Flocken durch die Reaktion von Wasserdampf und Kohlenstoffflocken sein. Falls sich während der Kohlenstoffreinigung mit Dampf ein katalytischer Effekt von Sn [244] oder SnO_2 [243] auf die Vergasungsreaktionen gezeigt haben sollte, könnte der Angriff der Kohlenstoffstruktur bevorzugt in der Nähe solcher Partikel erfolgt sein. Dies könnte neben den scharfen Kanten der Kristalle ein weiterer Grund für das häufige Zusammenfallen von Löchern und SnO_2 -Kristallen auf den REM-Bildern sein. Für R#7 wären solche Reaktionen aufgrund der höchsten Nachbehandlungstemperatur von 700 °C am ehesten zu erwarten gewesen. Rückstände von PAK in der gereinigten Probe R#7 deuten ebenfalls auf den möglichen Ablauf von Reaktionen hin, die mit der PAK-Entfernung konkurrieren. Löchrige Flocken in R#2 (600 °C, 12 min) sind hingegen ein unerwarteter Befund. An dieser Stelle sei auch auf den, im Vergleich zu den anderen bei 600 °C gereinigten Proben, ungewöhnlich hohen SnO_2 -Anteil der Probe hingewiesen (s. Tabelle 40 im Anhang). Beides deutet auf mögliche Unstimmigkeiten während des Versuchs R#2 hin, die jedoch aufgrund der begrenzten Messtechnik der Reinigungsversuchsanlage (z.B. nur ein einziges Thermoelement vor dem eigentlichen Probentiegel) nicht nachvollzogen werden können.

Bezüglich der CNO konnten keine Veränderungen durch die Reinigungsprozeduren festgestellt werden. In keiner der nachbehandelten oder ursprünglichen Proben wurden CNO mit Zinn(oxid)-partikeln auf der Oberfläche bemerkt (s. Kapitel 7.6). Die größeren SnO_2 -Kristalle waren sowohl auf den Rußaggregaten als auch auf den Flocken leichter detektierbar als ihre metallischen Gegenstücke in den unbehandelten Proben. Trotz der besseren Sichtbarkeit der SnO_2 -Kristalle, konnten auch in den nachbehandelten Proben keine CNO mit SnO_2 -Kristallen gefunden werden. Dies bestärkt die zuvor aufgestellte These, dass Zinnpartikel sich bevorzugt auf den defektreichen Oberflächen von Rußpartikeln und Pyrolysekohlenstoffflocken bilden.

Zusätzlich zur mikroskopischen Untersuchung des Kohlenstoffs wurden Raman- und XPS-Analysen durchgeführt, um weitere Erkenntnisse über mögliche Veränderungen des Kohlenstoffpulvers zu gewinnen. Die Raman-Spektren aller nachbehandelter Proben, die in Abbildung 73 im Anhang dargestellt sind, gleichen jedoch der ursprünglichen Probe und lassen nicht auf Veränderungen in der Kohlenstoffstruktur schließen. Weder die unveränderten Positionen der Banden noch das gleichbleibende Intensitätsverhältnis I_D/I_G deuten darauf hin, dass Reaktionen mit Wasserdampf zur Veränderung der Defektdichte führten (Kenngrößen in Tabelle 41 im Anhang gegeben). Dies gilt insbesondere auch für die beiden Proben, in denen löchrige Flocken gefunden wurden. Die Raman-Analyse unterstützt somit die zuvor aufgestellte These, dass es bevorzugt in der Nähe von Sn-/ SnO_2 -

Partikeln zur Ausbildung von Löchern in den Flocken kommen könnte. Der überwiegende Teil des Kohlenstoffpulvers scheint jedoch durch die Reinigungsprozedur unverändert zu bleiben.

Während die Raman-Analysen auf keine Veränderungen der Kohlenstoffstruktur hindeuten, zeigen die XPS-Analysen der nachbehandelten Proben eine geringfügige Abnahme des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffanteils. Insbesondere für die Proben, die bei 600 °C mit Wasserdampf gereinigt wurden, ist auch ein geringer Anstieg der O-haltigen funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche zu erkennen (Vgl. Tabelle 42 im Anhang). Da die XPS-Spektren ebenso wie Raman-Spektren durch die Wechselwirkungen mit der Kohlenstoffmischung einer Probe entstehen, lässt sich nicht feststellen, ob die Oberfläche bestimmter Kohlenstoffsorten bevorzugt oxidiert wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Kohlenstoffproben durch die Nachbehandlung mit Wasserdampf bei 600°C und 650 °C erfolgreich von PAK gereinigt werden konnten. Dies stellt einen wichtigen Schritt für die Anwendung oder Einlagerung des Kohlenstoffs dar. Ein Nebeneffekt der PAK-Entfernung war die Oxidation der Zinnpartikel, die in den Proben enthalten waren. Der Kohlenstoff selbst wies hingegen kaum Veränderungen auf. Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen der erfolgreich gereinigten Proben zeigten sich keine Auffälligkeiten. Auch die Raman-Spektren der Proben erschienen unverändert im Vergleich zur Ausgangsprobe zu sein. Allein bei der Oberflächenbeschaffenheit wurde eine geringfügige Zunahme der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen bemerkt.

7.8 Anpassung des CCU-Prozesses

Dieser Abschnitt stellt dar, wie der CCU-Prozess angepasst werden könnte, um die in den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse zu berücksichtigen und ein möglichst sauberes Kohlenstoffprodukt zu erhalten. In dem betrachteten Szenario soll Kohlenstoff kontinuierlich hergestellt und eine hohe Ausbeute erreicht werden, um möglichst viel CO_2 in festen Kohlenstoff umzuwandeln. Da CO_2 als Begleitkomponente im Methan die Kohlenstoffausbeute der Pyrolyse im Vergleich zu H_2 als Begleitkomponente negativ beeinflusst (Vgl. Kapitel 7.2.2), wird für dieses Szenario die Methanisierung mit überstöchiometrischem H_2 -Anteil vorgeschlagen. Die Anteile von CO und CO_2 im Methanisierungsproduktgas sind somit vernachlässigbar gering (Vgl. Tabelle 2). Bei dieser Betrachtung des Gesamtprozesses ergeben sich andere Anforderungen an den Prozess und insbesondere die Pyrolyse als während des Versuchsbetriebs mit Parametervariationen (Vgl. Kapitel 6). Zuvor wurde der Pyrolysereaktionsraum auf den mit flüssigem Zinn gefüllten Teil des Reaktors begrenzt, um durch die Kohlenstoffsynthese bei gut definierten Prozessbedingungen ein besseres Verständnis für die Kohlenstoffbildungsmechanismen zu erlangen. Zu diesem Zweck wurden hohe Argonströme oberhalb der Zinnoberfläche eingeleitet, um die Pyrolysereaktionen dort durch eine schnelle Abkühlung und starke Verdünnung zu stoppen. Wenn nun stattdessen die Kohlenstoffausbeute erhöht werden soll, könnte neben einer Temperaturerhöhung des Zinns auch das gezielte Einbeziehen des oberen Reaktorabschnitts zu größeren Kohlenstoffausbeuten führen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass vermutlich sowohl höhere Reaktionstemperaturen als auch das Hinzufügen des Reaktorkopfes als zusätzliches Reaktionsvolumen die Eigenschaften des Kohlenstoffprodukts beeinflussen. Der so synthetisierte Kohlenstoff müsste daher erneut charakterisiert werden, sofern außer seiner Reinheit weitere Eigenschaften relevant sein sollten.

Die Temperatur im Reaktorkopf sollte so weit reduziert werden (ca. 900-1000 °C), dass die Bildung einer Kohlenstoffschicht an den Reaktorwänden vermieden oder sehr gering gehalten werden kann. Unter diesen Bedingungen ist das bevorzugte Oberflächenwachstum der bereits vorhandenen Kohlenstoffpartikel zu erwarten. Hierzu tragen der autokatalytische Effekt des Kohlenstoffs (Vgl. Kapitel 10.8 im Anhang), die Verteilung der Kohlenstoffpartikel im Gasraum und deren im Vergleich zu den Reaktorwänden hohe spezifische Oberfläche bei. Während die thermische Zersetzung von Methan bei Temperaturen ≤ 1000 °C langsam abläuft, erfolgt die Pyrolyse größerer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. von PAK, bereits bei tieferen Temperaturen. Das Einbeziehen des oberen Reaktorabschnitts könnte somit neben der Erhöhung der Kohlenstoffausbeute möglicherweise auch den PAK-Gehalt des Produkts verringern. Die Voraussetzung hierfür wäre, dass die Neubildung von PAK aus den kleinen Kohlenwasserstoffen, die sich nach der

Zinnblasensäule noch im Reaktionsgas befinden, in dem genannten Temperaturbereich langsamer erfolgt als deren Umsetzung zu Kohlenstoff.

Um anschließend die noch im Reaktionsgas verbleibenden PAK vom Kohlenstoff zu trennen, sollte die Partikel-Gastrennung bei hohen Temperaturen (etwa $700\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$) erfolgen. Dies verhindert, dass die gasförmigen PAK (Siedepunkte $\leq 600\text{ °C}$) beim Abkühlen der Pyrolyseprodukte auf der Kohlenstoffoberfläche auskondensieren. Hierfür könnten beispielsweise Heißgasfilter, die den Einsatz bei bis zu 1000 °C erlauben [249], verwendet werden. Für die Wahl der Filtrationstemperatur sollte beachtet werden, dass zu hohe Temperaturen zu Pyrolysereaktionen von PAK führen können. Andererseits sollte die (Kapillar)Kondensation großer PAK in den Filterporen durch zu tiefe Temperaturen vermieden werden. Die Trennung des heißen, PAK-haltigen Pyrolysegases vom Kohlenstoff resultierte bei Versuchen zur Biomassepyrolyse in einer verringerten PAK-Belastung [250]. Die Cabot Corporation, ein großer Carbon Black Hersteller, hält ein Patent zur Herstellung von Carbon Black mit niedriger PAK-Kontamination, welches ebenfalls auf der Trennung des Carbon Blacks und des Prozessgases bei hohen Temperaturen beruht [251]. Die in Kapitel 7.7.2 beschriebene, erfolgreiche Entfernung der PAK mit heißem N_2 legt ebenfalls nahe, dass die heiße Filtration die Kondensation von PAK auf dem Kohlenstoff ganz oder größtenteils verhindern sollte. Der in den Reinigungsversuchen verwendete Tiegel mit gasdurchlässiger Sinterplatte (Vgl. Kapitel 4.4.2) ähnelt dabei einem Partikelfilter. Die kontinuierliche Durchströmung des Kohlenstoffs im Filter mit PAK-haltigem Pyrolysegas könnte, im Gegensatz zur Durchströmung mit sauberem N_2 , jedoch mit einer geringen Belastung des Kohlenstoffs einhergehen. Vor der Abreinigung des Filters, z.B. durch einen Druckstoß, könnte dieser daher zunächst mit heißem N_2 oder Dampf in Filtrationsrichtung durchströmt werden, um adsorbierte PAK von der Kohlenstoffoberfläche zu entfernen. Sollte es zur Kondensation von PAK in Filterporen gekommen sein, könnten auch diese im Zuge der Kohlenstoffnachbehandlung gereinigt werden. Da für die Filterabreinigung im kontinuierlichen Anlagenbetrieb ohnehin mindestens zwei parallele Filter erforderlich sind, würde eine Reinigungsprozedur von wenigen Minuten die kontinuierliche Kohlenstoffproduktion nicht beeinträchtigen. Der Einsatz von Heißgasfiltern bietet den Vorteil, dass dieselbe Anlagenkomponente für die Filtration und Reinigung des Kohlenstoffs verwendet werden kann.

Hohe Prozesstemperaturen bis zur Trennung von Kohlenstoff und Produktgas könnten neben dem PAK-Gehalt auch den Anteil von Zinn-Nanopartikeln im Kohlenstoffprodukt beeinflussen. Wie in Kapitel 7.6.3 beschrieben, ließe sich der Austrag von Mikropartikeln aus Zinn durch einen vergrößerten Abstand zwischen Zinnoberfläche und Gasauslass am oberen Reaktorende verhindern. Die folgende Analyse beschränkt sich daher auf die Bildung von Zinn-Nanopartikeln. In

Kapitel 7.6.2 wurde die Annahme beschrieben, dass es bei der Abkühlung der Pyrolyseprodukte zur Bildung von Zinn-Nanopartikeln kommt, da der Gleichgewichtsdampfdruck des Zinns in der Gasphase sinkt. Insgesamt höhere Temperaturen bis zur Kohlenstoffabtrennung sollten die Nanopartikelbildung bei konstanter LM-Temperatur demnach reduzieren. Eine Erhöhung der Zinntemperatur zur Erzielung größerer Kohlenstoffausbeuten wirkt dem jedoch entgegen. Eine Temperaturabsenkung von 1200 °C auf 900 °C geht beispielsweise mit einer Abnahme des Zinndampfdrucks um das 490-Fache einher. Bei einer Zinntemperatur von 1100 °C würde sich der Zinndampfdruck bei einer Abkühlung auf 900 °C hingegen lediglich um das 84-Fache verringern (Berechnung des Dampfdrucks nach Korrelation 7 aus [252]). Die rechnerische Abschätzung zur Zinnabscheidung aus der Gasphase in Kapitel 10.12.2 im Anhang zeigte, dass neben dem temperaturabhängigen Zinndampfdruck auch der Gasstrom, in dem sich der Gleichgewichtsdampfdruck einstellt, einen großen Einfluss auf die Menge des abgeschiedenen Zinns hat. Im Szenario, das zu Beginn des Kapitels beschrieben wurde, sollen auch im Reaktorkopf Pyrolysereaktionen stattfinden. Daher muss der Trägergasstrom im Vergleich zu den Parameterstudien mit Quenching oberhalb der Zinnoberfläche deutlich reduziert werden. Auf welche Weise die Beladung des Kohlenstoffs mit Zinn-Nanopartikeln durch die vorgeschlagenen Anpassungen beeinflusst wird, ist daher schwer vorherzusagen und sollte experimentell untersucht werden. Auch die Kompatibilität eines Heißgasfilters mit Zinndampf sollte in zukünftigen Arbeiten getestet werden.

Bezüglich des Trägergasstroms zur Austragung der Kohlenstoffpartikel werden folgende Anpassungen vorgeschlagen. Eine rechnerische Analyse der erforderlichen Austragsgeschwindigkeiten für Zinn- und Kohlenstoffpartikel ist in Abbildung 67 im Anhang dargestellt. Sie zeigt, dass die Gasgeschwindigkeit für den Austrag von Kohlenstoffpartikeln mit äquivalenten Durchmessern von 100 µm im Vergleich zu den Versuchen mit Quenching um etwa das Zehnfache reduziert werden könnte, wenn Argon als Trägergas beibehalten wird. Letzteres würde sich jedoch negativ auf die Prozesskomplexität auswirken. Eine zusätzliche Gastrennung wäre erforderlich, um den bei der Pyrolyse hergestellten Wasserstoff zur Methanisierungsanlage zurückzuführen. Die Verwendung einer Komponente des Methanisierungseduktgases, also H₂ oder CO₂, als Trägergas würde sich daher eher anbieten als der Einsatz von Argon. Bei der Durchführung der Versuche mit Parametervariationen bot Argon neben seiner hohen Viskosität den Vorteil gegenüber H₂ und CO₂, dass es an keiner anderen Stelle im Prozess verwendet wurde und somit als inertes Referenzgas zur Auswertung der GC-Messungen dienen konnte (Vgl. Kapitel 6). In dem hier betrachteten Szenario ist dies jedoch kein Anforderungskriterium. Daher wäre die Verwendung von H₂ und/oder CO₂ dem Einsatz von Argon vorzuziehen, falls das Produktgas allein nicht ausreicht, um den gebildeten Kohlenstoff kontinuierlich auszutragen. Hinsichtlich der physikalischen Gaseigenschaften, die für

den Partikelaustrag relevant sind (Vgl. Kapitel 3.4), wäre CO_2 das zu bevorzugende Trägergas, da sowohl seine Dichte als auch seine Viskosität deutlich höher als die von H_2 sind (Vgl. Abbildung 68 im Anhang). Dem Produktgas müsste also ggf. weniger CO_2 als H_2 zugeführt werden, um einen kontinuierlichen Partikelaustrag zu gewährleisten. Aus der Stöchiometrie der CO_2 -Methanisierungsreaktion (Vgl. Gleichung (4)) geht jedoch hervor, dass auch doppelt so viel H_2 wie CO_2 als zusätzliches Trägergas zur Verfügung stehen würde, ohne bei einer späteren Zugabe von CO_2 im Methanisierungsreaktor zu einer überstöchiometrischen Gasmischung zu führen. Für jedes CO_2 -Molekül müssen vier H_2 -Moleküle vorhanden sein, von denen in einem geschlossenen H_2 -Kreislauf zwei aus der Methanpyrolyse und zwei aus der Wasserelektrolyse stammen. Der Wasserstoff aus der Elektrolyse könnte ggf. vollständig als zusätzliches Trägergas verwendet werden. Im Gegensatz zu einer H_2 -Zugabe würde die Verwendung von CO_2 als Trägergas außerdem die Komplexität des Gasgemischs erhöhen und könnte zur Bildung von CO führen. Die zusätzlichen Gaskomponenten könnten v.a. dann problematisch werden, falls im Anschluss an die Pyrolyse eine Gastrennung erforderlich sein sollte. Durch diese könnte nicht umgesetztes Methan (möglichst selektiv) zum Pyrolysereaktor zurückgeführt werden, während die verbleibenden Gase der Methanisierung zugeführt werden. Wird hingegen zusätzliches H_2 für den Partikelaustrag verwendet, müssten nur die ohnehin bereits vorhandenen Gase CH_4 und H_2 getrennt werden. Auch könnte die Verwendung von CO_2 als Trägergas dem Ziel, möglichst viel Kohlenstoff herzustellen, entgegenwirken. In Kapitel 7.2.2 wurde gezeigt, dass CO_2 im Pyrolyseproduktgas zu geringeren Kohlenstoffausbeuten führt. Wenn der Reaktorkopf gezielt als eine Art Wirbelschichtreaktor für weitere Pyrolysereaktionen eingesetzt werden soll, könnte die Beimischung von CO_2 zum heißen Pyrolyseproduktgas die bereits erzielte Kohlenstoffausbeute durch Vergasungsreaktionen reduzieren. Aufgrund der Prozesskomplexität und möglicher unerwünschter Reaktionen mit CO_2 wäre daher die Verwendung von H_2 als zusätzliches Trägergas gegenüber der Zugabe von CO_2 zu bevorzugen, sofern der kontinuierliche Kohlenstoffaustrag auf diese Weise erreicht werden kann.

Möglicherweise reicht jedoch allein die Erhöhung der Gastemperatur im Reaktorkopf schon aus, um einen kontinuierlichen Kohlenstoffaustrag zu gewährleisten. In Versuchen einer vorherigen Arbeit [21] ohne die Zufuhr von Trägergas, bei der kein (vollständiger) Kohlenstoffaustrag erreicht wurde, sank die Gastemperatur im Reaktorkopf bis zum Gasauslass auf etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Weist das Produktgas hingegen über die gesamte Länge des Reaktorkopfes eine Temperatur von etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ auf, könnte dies bereits ausreichen, um die gebildeten Kohlenstoffpartikel kontinuierlich auszutragen. Zum einen steigt die Gasviskosität mit zunehmender Temperatur (Vgl. Abbildung 68 im Anhang), sodass die mindestens für den Partikelaustrag erforderliche Gasgeschwindigkeit sinkt. Für H_2 erhöht sich die dynamische Viskosität beispielsweise von $14\text{ }\mu\text{Pas}$ bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ auf $24\text{ }\mu\text{Pas}$ bei

1000 °C (berechnet nach [175]). Gleichzeitig nehmen das Gasvolumen und die damit verbundene Gasgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung zu. Mit dem idealen Gasgesetz ergibt sich eine Volumenzunahme, und damit auch eine Geschwindigkeitszunahme, um den Faktor 2,2, wenn die Temperatur von 300 °C auf 1000 °C steigt. Durch die Temperaturerhöhung finden somit gleichzeitig eine Abnahme der erforderlichen und eine Zunahme der tatsächlichen Gasgeschwindigkeit statt.

Die folgende Abbildung 37 zeigt den angepassten CCUS-Prozess, wenn der gesamte Wasserstoff der Elektrolyse als Trägergas für den Kohlenstoffaustag verwendet und nicht umgesetztes Methan zum Pyrolysereaktor zurückgeführt wird. Der Fokus liegt dabei auf den Schnittstellen zwischen Methanisierung und Pyrolyse. Anpassungen der Druckstufen oder weitere möglicherweise erforderliche Komponenten, die die Schnittstellen von DAC und Elektrolyse betreffen, wurden nicht betrachtet, da der Fokus dieser Arbeit auf der Pyrolyse als Teil des Gesamtprozesses liegt.

Das in den Pyrolysereaktor eintretende Gas ließe sich mit dem Pyrolyseproduktgas im mit „c“ markierten Wärmeübertrager (WÜT) vorwärmen. Hierbei sollte die Gastemperatur weniger als 900 °C betragen, um das vorzeitige Einsetzen von Pyrolysereaktionen zu verhindern. Bei der Auslegung des WÜT sollte auf Wandmaterialien geachtet werden, die katalytisch nicht aktiv sind. Die Wandtemperatur auf der Seite des Pyrolysefeedgases sollte 900 °C nicht überschreiten, damit sich keine Schicht aus Pyrolysekohlenstoff im WÜT ausbildet. Je nach Wärmeverlusten, Filtrationstemperatur und Temperatur im Reaktorkopf wird dieser WÜT nicht benötigt.

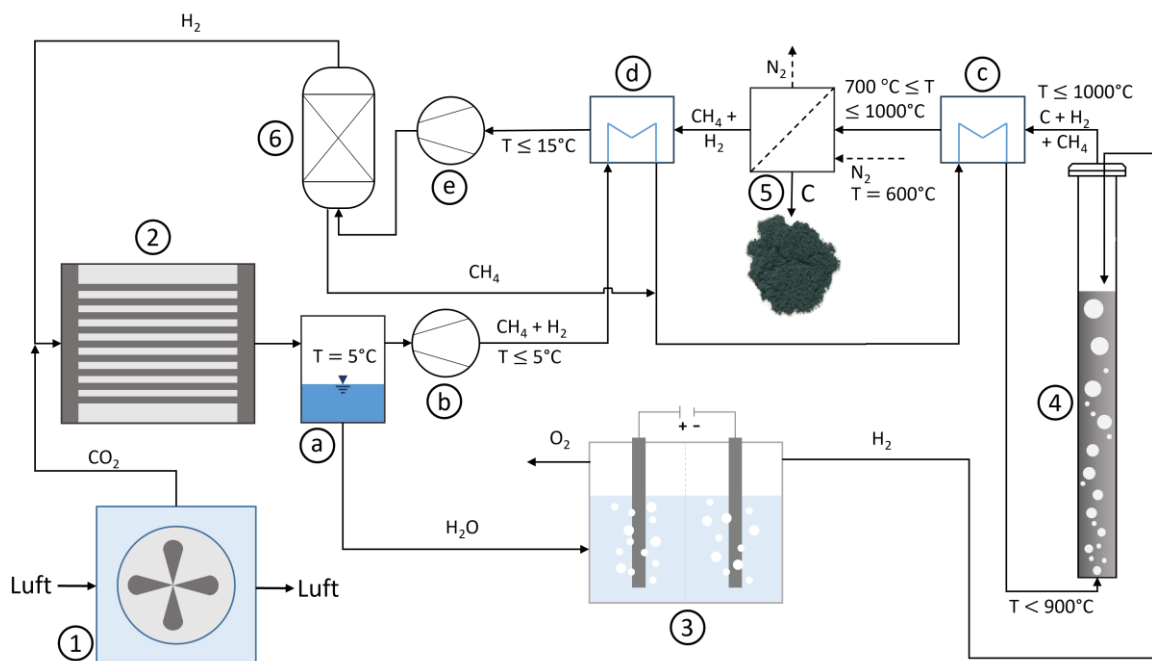


Abbildung 37. Aufbau des angepassten Verbundprozesses ohne Darstellung zwischengeschalteter Gasspeicher. Hauptkomponenten: 1) Direct Air Capture (DAC), 2) Katalytische Methanisierung, 3) Wasserelektrolyse, 4) Methanpyrolyse, 5) Heißgasfilter, 6) Druck-/Temperaturwechseladsorption. Nebenkomponten: a) Wasserabscheider, b) Gasentspannung, c) und d) Wärmeübertrager, e) Kompressor. Stoffströme sind durch Pfeile dargestellt.

Wie zuvor ausführlich erläutert wurde, folgen der Pyrolyse mehrere parallele Heißgasfilter, die zur Reinigung des Kohlenstoffs von PAK mit heißem N_2 oder Dampf gespült werden könnten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 37 nur ein einzelnes Filter dargestellt. Die Abkühlung des Pyrolyseproduktgases auf etwa Umgebungstemperatur erfolgt, wie weiter oben beschrieben, erst im Anschluss an die Gas-Partikel-Trennung im mit „d“ markierten WÜT. In diesem Schritt wird das Produktgas sehr stark abgekühlt, um alle aromatischen Bestandteile aus dem Gas zu entfernen. Als Zieltemperatur wird $T_G \leq 15\text{ °C}$ vorgeschlagen, da Benzol als kleinste aromatische Einheit bei 6 °C schmilzt. Die Siede- und Schmelzpunkte der PAK liegen deutlich höher, sodass im Anschluss an den WÜT keine PAK im Gas verbleiben sollten. Neben der Entfernung von PAK aus dem Gas sollte die starke Temperaturabsenkung auch die vollständige Abscheidung von Zinndampf bewirken. Das Fouling im WÜT durch die Kondensation von PAK und Zinn und Optionen zur Rückgewinnung von Zinn sollten daher bei der Auslegung dieser Anlagenkomponente berücksichtigt werden. Im nachfolgenden Schritt „6“ werden H_2 und CH_4 durch eine Druckwechseladsorption (PSA, *pressure swing adsorption*) getrennt, was beispielsweise durch die Sorption von CH_4 an Aktivkohle erreicht werden kann [253]. Zwischen dem WÜT und der PSA muss das Gasgemisch im mit „e“ markierten Kompressor verdichtet werden. Die Verwendung einer PSA hat gegenüber einer Membrantrennung den Vorteil, dass H_2 die PSA mit erhöhtem Druck verlässt. Dies fügt sich gut in den Gesamtprozess ein, da die anschließende Methanisierung bei einem höheren Druck als die Pyrolyse durchgeführt wird [27]. Methan wird hingegen durch eine Druckabsenkung desorbiert, sodass die Druckniveaus der beiden Gase im Anschluss an die Trennstufe an die jeweils nachfolgenden Prozessschritte angepasst sind.

Das Produktgas der Methanisierung besteht hauptsächlich aus Methan und muss wegen des höheren Druckniveaus der Methanisierung vor der Zufuhr in den Pyrolysereaktor entspannt werden. Direkt im Anschluss an die Methanisierung wird das Gas zunächst auf 5 °C abgekühlt, um das produzierte Wasser abzutrennen. Durch die anschließende Entspannung ist mit einer Temperaturabnahme auf $< 5\text{ °C}$ zu rechnen. Das Methanisierungsproduktgas kann somit als Kühlmedium für das Pyrolyseproduktgas verwendet werden, wie in Abbildung 37 dargestellt. Für den WÜT „d“ ist jedoch ein weiteres Kühlmedium erforderlich, wie die folgende Abschätzung zeigt. Der Stoffstrom auf der Heißgasseite beträgt bei hohen Methanumsätzen und der Zufuhr des Elektrolyse- H_2 als Trägergas etwa das Vierfache des Methanstoffstroms auf der Kaltgasseite. Die maximale Temperaturzunahme des Kaltgases um ΔT entspricht ungefähr der gewünschten Temperaturabnahme des Heißgases. Die molare Wärmekapazität von CH_4 beträgt zwischen 25 °C und 1000 °C jedoch nur das 1,25- bis 2,6-fache von H_2 [175]. Der kalte Methanstrom kann die aus dem Produktgasstrom abzuführende Wärme somit allein nicht vollständig aufnehmen. Als weitere

Kühlmedien könnten die CO_2 - und H_2 -Feedströme der Methanisierung und/oder der H_2 -Produktstrom der Elektrolyse verwendet werden, um diese vorzuwärmen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die genannten Optionen nicht in Abbildung 37 dargestellt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand der Kohlenstoff, der bei der Methanpyrolyse in einem mit geschmolzenem Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor entsteht. Im Gegensatz zu früheren Studien, deren Ziel die Herstellung von türkischem Wasserstoff aus Erdgas war, wurde die Methanpyrolyse in einen CCU-Prozess eingegliedert, der atmosphärisches CO₂ in festen Kohlenstoff umwandelt. Der auf diese Weise produzierte Kohlenstoff könnte eine nachhaltige Alternative zu Kohlenstoffmaterialien darstellen, die derzeit industriell eingesetzt und aus fossilen Rohstoffen hergestellt werden [13], [14], [16], [17]. In dem gekoppelten, mehrstufigen Prozess wurde das mittels Direct Air Capture (DAC) aus der Umgebungsluft gewonnene CO₂ in einem zweiten Schritt mit Wasserstoff katalytisch zu Methan und Wasser umgesetzt. An die Abtrennung des Wassers schloss sich die Methanpyrolyse als dritter Schritt an [27]. Die Methanpyrolyse in verschiedenen geschmolzenen Medien wurde bereits in vielen Studien untersucht. Eine umfangreiche Literaturrecherche zum Stand der Technik zeigte jedoch, dass der Fokus dieser Studien überwiegend auf der Herstellung türkischen Wasserstoffs zur Dekarbonisierung von Erdgas lag. Der bei der Pyrolyse neben Wasserstoff entstehende Kohlenstoff wurde hingegen meist kaum oder nur oberflächlich analysiert. Ein grundlegendes Verständnis hinsichtlich der Mechanismen, die in einem mit Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor zur Bildung von Kohlenstoff führen, fehlte bislang. Außerdem war bisher nicht bekannt, welche Kohlenstoffsorten sich synthetisieren lassen und wie sich die Reaktionsbedingungen auf die Kohlenstoffeigenschaften auswirken. Diesen Fragen wurde in der vorliegenden Arbeit für einen ausgewählten Bereich an Reaktionsbedingungen nachgegangen. Die hierfür durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden durch Modellberechnungen begleitet. Das hierzu verwendete numerische Modell [138] wurde durch einen Abgleich mit experimentellen Daten von Geißler [21] validiert.

Die Voraussetzung für experimentelle Parameterstudien zur Kohlenstoffentstehung und die aussagekräftige Charakterisierung der Kohlenstoffproben ist die Zuordnung einzelner Proben zu ihren jeweiligen Synthesebedingungen. Diese Bedingung wurde in früheren Studien, z.B. denen von Geißler et al. [22], [23] zur Methanpyrolyse in geschmolzenem Zinn, nicht erfüllt. Die Pyrolysereaktoren waren in zwei Bereiche unterteilt: einen mit flüssigem Salz oder Metall gefüllten Blasensäulenabschnitt und den darüberliegenden „Reaktorkopf“, der vom Produktgas durchströmt wurde. Das Kohlenstoffpulver trieb aufgrund seiner geringeren Dichte auf der Metalloberfläche und sammelte sich im Laufe mehrerer Pyrolyseversuche im Reaktorkopf an [21]. Eine Zuordnung einzelner Kohlenstoffproben zu ihren Synthesebedingungen war somit nicht möglich. Hinzu kamen unzureichend definierte Reaktionsbedingungen im Reaktorkopf. Trotz dessen waren die Gasverweilzeiten in diesem Reaktorabschnitt oftmals länger als die Blasenverweilzeit im

geschmolzenen Medium [23]. In einigen wenigen Studien wurde ein linearer Temperaturabfall des Produktgases in axialer Richtung des Reaktorkopfes dokumentiert [21], [55]. Theoretische Überlegungen in Kombination mit Modellberechnungen legen jedoch nahe, dass die über den Reaktorquerschnitt gemittelten Temperaturen vermutlich niedriger als die axial gemessenen Temperaturen waren und die mittlere Temperatur nicht linear abnahm. Ein Vergleich verschiedener Modellierungsszenarien für den Reaktorkopf lässt außerdem die Schlussfolgerung zu, dass es in früheren Versuchen wahrscheinlich zu einer (teilweisen) Rückvermischung des Produktgases oberhalb der Flüssigmetalloberfläche kam. Die beste Übereinstimmung zwischen den Modellierungsergebnissen und experimentellen Daten einer früheren Arbeit [21] wurde erzielt, wenn eine teilweise Gasrückvermischung im Reaktorkopf mit einem nichtlinearen Temperaturprofil kombiniert wurde.

Um die obengenannte Voraussetzung zu erfüllen, wurde der Pyrolysereaktor so weiterentwickelt, dass das Kohlenstoffpulver mit Hilfe eines Trägergasstroms während des Pyrolysebetriebs kontinuierlich aus dem Reaktor entfernt und in Partikelfiltern gesammelt werden konnte. Der inerte Trägergasstrom diente außerdem zum Quenching der Pyrolysereaktionen über der Zinnoberfläche. Zum einen konnte die Kühlrate um etwa das 20-fache erhöht werden, zum anderen wurde das Pyrolyseproduktgas durch die Inertgaszugabe stark verdünnt. Das erfolgreiche Quenching wurde durch einen Vergleich der experimentell bestimmten C₂-Nebenproduktverteilung mit Modellberechnungen nachgewiesen. Durch das Quenching kommt es zu einer Verschiebung der C₂-Anteile, sodass Ethen und Ethin als Nebenprodukte vorliegen. In früheren Arbeiten ohne Quenching wurden hingegen, in Übereinstimmung mit Modellierungsergebnissen, Ethan und Ethen als Nebenprodukte im Produktgas nachgewiesen. Die Pyrolysereaktionen konnten somit durch die Reaktoranpassung auf den mit flüssigem Zinn gefüllten Reaktorabschnitt begrenzt werden [27]. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit von Zinn wurde der Blasensäulenabschnitt des Reaktors als isotherm betrachtet. Das hydrostatische Druckprofil entlang der Zinssäule und die Verweilzeit der Blasen im Zinn von etwa 5,0 - 5,9 s wurden berechnet [138]. Bei der Verwendung von synthetischem Methan als Feedgas für die Pyrolyse wurde die Gaszusammensetzung analytisch bestimmt [27]. Somit fanden die Pyrolyseversuche und die Kohlenstoffbildung unter definierten Reaktionsbedingungen statt, die im Anschluss an die Versuche einzelnen Kohlenstoffproben zugeordnet werden konnten.

Für die Kohlenstoffsynthesen wurden die Reaktionstemperaturen und die Methankonzentrationen im Feedgas basierend auf Modellberechnungen zur Rußbildung ausgewählt. Die Analyse einer gemischten Kohlenstoffprobe aus früheren Pyrolyseversuchen zeigte, dass Rußaggregate, dünne Kohlenstoffflocken und Kohlenstoffnanozwiebeln (*carbon nano-onions*, CNO) als Kohlenstoffsorten zu erwarten waren. Die Auswahl der experimentellen Reaktionsbedingungen diente zum einen

dazu, die Genauigkeit der Modellvorhersagen bezüglich der Rußbildung zu analysieren. Zum anderen sollte durch die gezielte Vermeidung der Rußnukleation die Hypothese geprüft werden, dass die Bildung der dünnen Kohlenstoffflocken zu einem früheren Zeitpunkt einsetzt als die Rußbildung. Grundlage für diese Annahme waren Studien anderer Autoren zur Rußbildung [94], [96] und zur chemischen Gasphasenabscheidung von Pyrolysekohlenstoff [93] und Graphen [254]. Diese ließen vermuten, dass bereits kleine Gasphasenspezies zur Bildung der Flocken beitragen, während für die Entstehung von Rußpartikeln zunächst große Moleküle in der Gasphase aufgebaut werden müssen. Um die Kohlenstoffflocken als Pyrolysekohlenstoff mit ungeordneter Struktur oder als kristallines Graphen identifizieren zu können, war die Isolation der Flocken von anderen Kohlenstoffsorten erforderlich. Dies sollte ebenfalls durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, die die Ruß- und CNO-Bildung unterdrücken, erreicht werden.

Die experimentellen Parameterstudien im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1100 °C ergaben, dass bei der tiefsten Temperatur mit 80 vol. % CH₄ im Feedgas ausschließlich Kohlenstoffflocken gebildet wurden. Umfangreiche Analysen der Flocken zeigten ihre überwiegend turbostratische, defektreiche Kohlenstoffstruktur. Sie unterscheiden sich daher auf atomarer Ebene klar von kristallinem Graphen und sind als Pyrolysekohlenstoff einzuordnen. Die selektive Synthese der Kohlenstoffflocken stellt hinsichtlich des „Produktdesigns“ einen großen Erfolg dar und ermöglichte aus wissenschaftlicher Sicht wichtige Analysen [202]. Sie ging jedoch mit sehr geringen Kohlenstoffausbeuten von < 1 % einher [27]. Daher bleibt es äußerst fraglich, ob der Wert der Flocken den ineffizienten Pyrolysebetrieb in einem industriellen Produktionsprozess rechtfertigen würde.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur in Schritten von $\Delta T = 50$ K hatte zur Folge, dass das produzierte Kohlenstoffpulver neben Flocken auch CNO und Rußaggregate enthielt. Die Rußbildung wurde dabei, relativ zur CNO-Bildung, durch die Temperaturzunahme von 1050 °C auf 1100 °C verstärkt. Die Verdünnung des Methans mit Stickstoff auf 50 vol.% und 25 vol.% führte bei einer Reaktionstemperatur von 1050 °C dazu, dass keine Rußaggregate entstanden. Im Gegensatz zu den Versuchen bei 1000 °C wurden jedoch neben Kohlenstoffflocken auch CNO gebildet. Aus diesen Beobachtungen wurde abgeleitet, dass das Wachstum der Kohlenstoffflocken durch chemische Gasphasenabscheidung auf der Phasengrenzfläche früher einsetzt als die Entstehung von CNO und Rußpartikeln [202]. Studien anderer Autoren legen nahe, dass hieran bereits kleine Gasphasenkomponenten wie Methylradikale und C₂-Spezies beteiligt sind [93]. Daher wurden Kohlenstoffflocken selbst bei einer Temperaturabsenkung gebildet, die die Pyrolysereaktionen erheblich verlangsamte. Die Erkenntnis, dass die Verdünnung des Methans zwar die Rußbildung, jedoch nicht die Entstehung von CNO verhindern konnte, führte zu der Vermutung, dass CNO durch einen heterogenen Keimbildungsprozess mit anschließendem Oberflächenwachstum entstehen könnten.

Als mögliche Nukleationskeime wurden Fullerene, Zinnpartikel und kleine Rußprimärpartikel identifiziert. Im Gegensatz dazu ist an der Rußbildung vermutlich ein homogener Keimbildungsprozess beteiligt. Die Konzentrationen großer Gasphasenspezies müssten demnach zum Einsetzen der Rußbildung einen kritischen Wert überschreiten. Die Verdünnung der reaktiven Gasspezies mit Inertgas wirkt dem entgegen [202].

Ein Vergleich der experimentell beobachteten Rußbildung mit den diesbezüglichen Vorhersagen des numerischen Modells zeigte eine teilweise Übereinstimmung. Abweichungen ergaben sich für einige Reaktionsbedingungen, für die die Bildung von Rußaggregaten berechnet worden war. In den entsprechenden Kohlenstoffproben wurden hingegen nur Kohlenstoffflocken und CNO gefunden. Diese Diskrepanz wurde auf den Reaktionsmechanismus zurückgeführt, der bei der Modellierung verwendet wurde. Dieser enthält viele Reaktionen, die mit der Bildung und dem Wachstum von Rußpartikeln in Verbindung stehen [177]. Die chemische Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff auf der Phasengrenzfläche und die Bildung von CNO sind hingegen keine Bestandteile des Reaktionsmechanismus. Während der Pyrolyseversuche laufen diese zusätzlichen Kohlenstoffbildungsvorgänge jedoch ebenfalls in den aufsteigenden Gasblasen ab und stehen in Konkurrenz zur Rußbildung. Die Modellberechnungen können daher hinsichtlich der Rußbildung nur als erste Anhaltspunkte verwendet werden. Um eine höhere Genauigkeit der Modellvorhersagen zu erhalten, sollte der verwendete Reaktionsmechanismus in zukünftigen Arbeiten so erweitert werden, dass er auch das Wachstum der Kohlenstoffflocken und die Bildung von CNO einschließt. Außerdem sollten die experimentellen Parameterstudien ausgeweitet werden, um das Einsetzen der CNO- und Rußbildung für weitere Kombinationen aus Verweilzeit, Reaktionstemperatur und Methankonzentration zu untersuchen.

Neben dem Einfluss der Reaktionstemperatur und der Methankonzentration wurde auch analysiert, wie sich CO₂ oder H₂ als Verunreinigungen im (synthetischen) Methan auf den Pyrolyseprozess und die Kohlenstoffeigenschaften auswirken. Hierzu wurde die der Pyrolyse vorausgehende Methanisierung entweder mit einem Überschuss an CO₂ oder H₂ betrieben. Im Vergleich zu Pyrolyseversuchen mit Methan-Stickstoffmischungen aus Gasflaschen wurden keine Änderungen beim Anlagenbetrieb festgestellt. Diesbezüglich lässt sich demnach nicht auf nachteilige Effekte durch Verunreinigungen im synthetischen Methan schließen [27]. Hinsichtlich der Kohlenstoffeigenschaften wurden keine Unterschiede zwischen den Proben festgestellt, die mit CO₂ oder H₂ als Begleitkomponente im Methan bei 1100 °C synthetisiert wurden. Alle Proben enthielten Flocken, CNO und Rußaggregate und unterschieden sich weder in ihrer elementaren Zusammensetzung noch in ihrer Kristallinität. Auch eine Zunahme sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen bei der Kohlenstoffsynthese mit CO₂ im Methan konnte nicht festgestellt werden. Somit

deutet nichts darauf hin, dass sich durch die Verunreinigung des Methans mit H_2 oder CO_2 Unterschiede bezüglich der Kohlenstoffqualität ergeben [202]. Zukünftige weiterführende Analysen sollten jedoch darauf abzielen auch quantitativ zu beurteilen, ob sich für das Verhältnis von Flocken:CNO:Rußaggregaten eine Abhängigkeit von den Begleitkomponenten H_2 und CO_2 zeigt.

Im Gegensatz zu den Kohlenstoffeigenschaften wurde die Kohlenstoffausbeute durch CO_2 im Pyrolysefeedgas reduziert. Während der Methanpyrolyse können in Gegenwart von CO_2 zusätzliche Reaktionen ablaufen, die Kohlenstoff oder Kohlenstoffprecursorspezies verbrauchen. Die aus diesen Reaktionen resultierende Bildung von CO wurde mittels Gasanalyse nachgewiesen. Für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien aus atmosphärischem CO_2 folgt hieraus, dass die Methanisierung mit einem H_2 -Überschuss betrieben werden sollte, um möglichst hohe Kohlenstoffausbeuten zu erzielen. Auf diese Weise wurde im gekoppelten Betrieb des CCU-Prozesses eine Kohlenstoffausbeute Y_{C,CO_2} von 24,1 % erzielt. Da der CO_2 -Umsatz im Methanisierungsschritt mit 99,915 % nahezu vollständig war, stellt die Pyrolyse den limitierenden Prozessschritt hinsichtlich der Kohlenstoffausbeute dar. Da sie bei lediglich 1100 °C betrieben wurde, ist zu erwarten, dass die Kohlenstoffausbeute durch eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur noch deutlich gesteigert werden könnte [27].

Bezüglich des Methanumsatzes und der Wasserstoffausbeute ergaben sich im Gegensatz zur Kohlenstoffausbeute keine Unterschiede zwischen den Pyrolyseversuchen mit CO_2 und H_2 . Im Vergleich zu den Prozesskenngrößen, die die Pyrolyseversuche einer früheren Arbeit [21] charakterisieren, wurden hingegen verringerte Methanumsätze und Wasserstoffausbeuten festgestellt. Diese Beobachtung wurde nicht nur bei Versuchen mit CO_2 oder H_2 als Begleitkomponenten im Feedgas gemacht, sondern auch, wenn Methan lediglich mit Stickstoff verdünnt wurde. Dies lässt darauf schließen, dass der Unterschied nicht durch die Verunreinigungen des synthetischen Methans hervorgerufen wurde. Stattdessen wurde er auf den kontinuierlichen Kohlenstoffaustrag und das Quenching der Pyrolysereaktionen zurückgeführt. Letzteres verkürzte die Verweilzeit im Pyrolysereaktor, verglichen mit den früheren Pyrolyseversuchen ohne Quenching, erheblich. Die zuvor diskutierte Verschiebung der Nebenproduktverteilung, die durch das Quenching hervorgerufen wurde, zeigte, dass ohne Quenching auch im Reaktorkopf noch Pyrolysereaktionen ablaufen. Die zusätzliche Verweilzeit im oberen Reaktorabschnitt hat somit vermutlich die Methanumsätze und Wasserstoffausbeuten, die in früheren Versuchen erzielt wurden, erhöht. Dieser Effekt wurde wahrscheinlich durch die Kohlenstoffschicht, die sich im Laufe dieser Versuche über mehrere Tage im Reaktorkopf ansammelte, verstärkt. Eine Neuauswertung der zugehörigen Versuchsdaten im Rahmen der vorliegenden Arbeit deutet auf katalytische Eigenschaften des produzierten Kohlenstoffpulvers hin.

In Gegenwart einer katalytischen Kohlenstoffschicht liefen die Pyrolysereaktionen vermutlich auch noch bei Temperaturen von weniger als 1000 °C ab. Mit steigender Höhe der Kohlenstoffschicht konnte somit ein zunehmender Anteil des Reaktorkopfes zum Methanumsatz beitragen [27]. Diese Erkenntnisse zeigen, wie auch die zuvor beschriebenen Schlussfolgerungen bezüglich des Temperaturverlaufs und der Rückvermischung, dass die Reaktionsbedingungen im Reaktorkopf ohne Quenching einer umfangreichen Charakterisierung bedürfen. Sie zeigen jedoch ebenso das Potenzial auf, den Methanumsatz und die Produktausbeuten durch die gezielte Einbeziehung des Reaktorkopfes zu erhöhen [27]. Diese Option könnte insbesondere für einen kontinuierlichen Produktionsprozess, in dem keine Parameterstudien zu wissenschaftlichen Zwecken durchgeführt werden sollen, von Interesse sein.

Bei den Analysen der Kohlenstoffproben wurde die Verunreinigung der Proben mit Zinnpartikeln festgestellt. Diese lassen sich in Mikro- und Nanopartikel unterteilen. Bezüglich der Mikropartikel wurde gefolgert, dass sie durch das Bersten der Gasblasen an der Zinnoberfläche bis zum Gasauslass am oberen Reaktorende geschleudert und dann von der Gasströmung mitgerissen wurden [202]. Die Gasgeschwindigkeit im Reaktorkopf selbst war Berechnungen zufolge nicht hoch genug, um die größten Mikropartikel bis zum Reaktorauslass zu transportieren. Im Gegensatz dazu wurde die für den Transport der Zinnpartikel erforderliche Gasgeschwindigkeit jedoch in dem Rohr, durch das die Kohlenstoffpartikel und das Produktgas den Reaktor verließen, erreicht. Um zu vermeiden, dass Mikropartikel aus Zinn aus dem Pyrolysereaktor ausgetragen werden, wird vorgeschlagen, den Abstand zwischen der Zinnoberfläche und dem Gasauslass am oberen Reaktorende zu erhöhen.

Während die Mikropartikel lose mit dem Kohlenstoffpulver vermischt waren, hafteten die Nanopartikel auf der Oberfläche von Rußpartikeln und Kohlenstoffflocken. Auffällig war, dass keine Nanopartikel aus Zinn auf der Oberfläche von CNO beobachtet wurden. Dies legt nahe, dass die hohe Defektdichte der Kohlenstoffoberflächen von Ruß und Flocken einen Einfluss auf die Bildung der Nanopartikel haben könnte [202]. Die geschlossene Oberfläche von CNO ähnelt hingegen der Basalebene von Graphit. Aus anderen Studien ist bekannt, dass die Abscheidung von metallischen Partikeln auf einer graphitischen Oberfläche durch das gezielte Einbringen von Defektstellen erheblich verbessert werden konnte [228], [255]. Bezüglich der Bildung der Nanopartikel wird davon ausgegangen, dass Zindampf aus der Gasphase beim Abkühlen auf der Kohlenstoffoberfläche abgeschieden wird. Die Nanopartikel aus Zinn lagen überwiegend kugelförmig oder als dünne, prismatische Plättchen vor. Welche Form sie annahmen, könnte durch die Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoff, die lokale Temperatur im Reaktorkopf beim Partikelwachstum oder auch die Abscheiderate des Zinns beeinflusst worden sein [202]. Zur Klärung

der verschiedenen Wachstumsmechanismen sollten zukünftig weitere Studien durchgeführt werden, um die Partikelform ggf. gezielt beeinflussen zu können. Während die Reaktionsbedingungen den Zinnanteil in den Proben kaum beeinflussten, konnte er durch eine Absenkung des Trägergasstroms erheblich reduziert werden. Dies steht im Einklang mit den obengenannten Erläuterungen zu den Mikro- und Nanopartikeln aus Zinn. Die Strömungsgeschwindigkeit am Gasauslass legt eine Trenngrenze bezüglich der Partikelgröße fest, die mit dem Produktgas bis zu den Partikelfiltern transportiert werden kann. Eine Absenkung des Trägergasstroms verschiebt diese Grenze hin zu kleineren Partikeln, sodass ein größerer Anteil der Zinnspritzer im Reaktorkopf verbleibt. Unter der Annahme, dass die Gasphase an der Zinnoberfläche mit Zinndampf gesättigt ist, würde durch eine Reduktion des Gasstroms außerdem auch die Zinnmasse sinken, die beim Abkühlen des Gases zur Abscheidung der Nanopartikel führt. Durch die Anpassung des Trägergasstroms ließe sich der Anteil der Nanopartikel aus Zinn im Kohlenstoff möglicherweise gezielt einstellen. Dies könnte sich als vorteilhaft für die Kohlenstoffnutzung in Anwendungen erweisen, die Mischungen aus Kohlenstoff und Zinnnanopartikeln erfordern. Im Bereich der Energiespeicherung (Lithium- und Natriumionenbatterien, Superkondensatoren) wird beispielsweise daran geforscht, Kombinationen aus Kohlenstoff und Zinn(oxid)-Nanopartikeln als Elektrodenmaterial einzusetzen [256], [79].

Neben der Verunreinigung des Kohlenstoffs mit Zinn wurde auch eine hohe Kontamination der Proben mit umwelt- und gesundheitsschädlichen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) festgestellt. Dies stellt sowohl für die wirtschaftliche Verwertung des Kohlenstoffs als auch für seine sichere Einlagerung zur Erzeugung negativer Emissionen ein Problem dar. Im Anschluss an eine Nachbehandlung des Kohlenstoffs mit Wasserdampf bei 600 °C und 650 °C konnten jedoch keine PAK mehr nachgewiesen werden. Nach der Reinigung mit Wasserdampf wurde eine geringfügige Erhöhung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen des Kohlenstoffs bemerkt. Davon abgesehen wurden jedoch keine Veränderungen des Kohlenstoffs festgestellt. Die im Kohlenstoffpulver enthaltenen Zinnpartikel wurden hingegen (teilweise) oxidiert und nahmen scharfkantige Kristallformen an. Die erfolgreiche Entfernung der PAK stellt einen wichtigen Schritt für die Herstellung eines wirtschaftlich verwertbaren und/oder sicher lagerbaren Kohlenstoffprodukts dar. Die Nachbehandlungsprozedur ließe sich durch weitere Studien vermutlich energetisch optimieren, indem die Reinigungszeit verkürzt oder die Temperatur abgesenkt wird. Eventuell ließe sich der Kohlenstoff auch mit heißem, trockenem Stickstoff reinigen, um eine Oxidation der Zinnpartikel zu vermeiden. Ob Zinn metallisch oder als Oxid bevorzugt wird, könnte von der Zielanwendung oder einem ggf. nachfolgenden Prozessschritt zur Zinnentfernung abhängen.

Während die Entfernung der schädlichen PAK zwingend erforderlich ist, um ein sicheres Produkt zu erhalten, sollte die Zinnentfernung differenzierter analysiert werden. Palmer et al. [63] verglichen unterschiedliche Methoden zur Entfernung von Metallrückständen aus dem Kohlenstoffprodukt im Anschluss an Methanpyrolyseversuchen in einer Ni-Bi Schmelze. Ein hydrometallurgischer Ansatz bestand darin, das Metall mit Salzsäure zu behandeln, um es in wasserlösliche Salze umzuwandeln und diese auszuwaschen. Weitere Reinigungsprozeduren sahen das Erhitzen des Kohlenstoffs unter Vakuum auf $T \approx 1100\text{ °C}$ über mehrere Stunden oder, bei geeigneten Metallen, auch eine magnetische Abtrennung vor. Der Gewichtsanteil des Kohlenstoffs betrug jedoch nach allen getesteten Reinigungsmethoden weniger als 98 %. In vielen anderen Studien, die in Tabelle 8 und Tabelle 9 im Anhang aufgeführt sind, wurden ähnliche Reinigungsverfahren untersucht. Der Autorin der vorliegenden Arbeit ist jedoch keine Studie bekannt, in der die Salz- oder Metallrückstände vollständig entfernt werden konnten. Somit konnte trotz z.T. sehr energieintensiver Reinigungsmethoden keine hohe Kohlenstoffreinheit erreicht werden. Rückstände des Salzes oder des Metalls von mehreren Gewichtsprozent bedeuten außerdem erhebliche Verluste der Schmelze im Reaktor, die ersetzt werden müssen. Die damit und mit der Kohlenstoffreinigung verbundenen Kosten wären jedoch nur gerechtfertigt, wenn sich für das Endprodukt ein entsprechend hoher Preis erzielen ließe. Daher ist fraglich, ob sich mittels Methanpyrolyse in einem Blasensäulenreaktor, der mit geschmolzenem Zinn gefüllt ist, und den im Anschluss erforderlichen Reinigungsschritten ein verwertbares, zinnfreies Kohlenstoffprodukt wirtschaftlich herstellen lässt. Dies sollte durch zukünftige techno-ökonomische Studien geprüft werden.

Die Produktion von Kohlenstoff, auf dessen Oberfläche Zinn-Nanopartikel mit gezielt einstellbaren Massenanteilen verteilt sind, könnte möglicherweise eine wirtschaftliche Alternative zur Zinnentfernung darstellen. In diesem Fall würde der zusätzliche Prozessschritt der Zinnentfernung entfallen. Die fertige Mischung aus Zinn und Kohlenstoff könnte einen Mehrwert darstellen, wenn geeignete Anwendungen gefunden werden, für deren Herstellung solche Mischungen benötigt werden. Diese Fertigungsprozesse könnten dann ggf. um einen Prozessschritt verkürzt werden, wenn Kohlenstoff nicht länger mit Zinnpartikeln vermischt werden muss.

Als besonders vielversprechende Anwendungsoptionen für zinnhaltigen Kohlenstoff werden die zuvor genannten Energiespeichersysteme gesehen, in denen kohlenstoffhaltige Elektroden verwendet werden. Zinn kann in Lithium- und Natriumionenbatterien die Kapazität durch die Bildung von Legierungen erhöhen [79]. Damit geht jedoch eine ausgeprägte relative Volumenzunahme von 250 % (Li) [257] bzw. 420 % (Na) [258] einher, wodurch es bei der Zyklisierung solcher zinnhaltiger Batteriesysteme zu Instabilitäten und Versagen kommen kann [79]. Ein Ansatz, um dies zu vermeiden, besteht in der Verwendung von Zinn-Nanopartikeln, um die

absolute Volumenänderung gering zu halten [79]. Im Zusammenhang mit Superkondensatoren wird hingegen versucht, mit Kombinationen aus Zinnoxid- und Kohlenstoffpartikeln die Kapazität durch pseudokapazitive Effekte zu erhöhen [256]. Eine weitere vielversprechende Verwertungsmöglichkeit stellt die Verwendung des Kohlenstoffs als Additiv für die Beton- und Zementherstellung dar. In mehreren Studien konnten durch die Zugabe verschiedener Kohlenstoff-Nanomaterialien positive Effekte erzielt werden [259], [260], [261]. Außer mit Kohlenstoff konnten die Betoneigenschaften auch mit andere Nanomaterialien erfolgreich verbessert werden [262]. Die Mischung des Kohlenstoffs mit Nanopartikel aus Zinn oder Zinnoxid könnte somit eventuell ebenfalls als Zuschlagsstoff für die Betonherstellung geeignet sein. Diese Form der Kohlenstoffnutzung hätte den Vorteil, dass sie gleichzeitig mit einer langfristigen Speicherung des Kohlenstoffs verbunden wäre und so zur Erzeugung negativer Emissionen beitragen könnte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich verschiedene Kohlenstoff-Nanomaterialien, z.T. selektiv, mittels Methanpyrolyse als Teil einer CCU-Prozesskette synthetisiert. Experimentelle und modellbasierte Parameterstudien zur Methanpyrolyse in einem mit flüssigem Zinn gefüllten Blasensäulenreaktor ließen Rückschlüsse auf die verschiedenen Mechanismen zu, die zur Bildung der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen führen. Die Kohlenstoffmaterialien wurden ausführlich charakterisiert und durch eine Nachbehandlungsprozedur erfolgreich von Schadstoffen gereinigt. Diese Erkenntnisse stellen die Grundlage für zukünftige, gezielte Anpassungen der Kohlenstoffeigenschaften und Anwendungstests dar. Als besonders vielversprechend wird die Verwendung von zinnhaltigem Kohlenstoff in Energiespeicheranwendungen und als Additiv in der Betonherstellung eingeschätzt. Der Pyrolyseprozess sollte in einem nächsten Schritt so weiterentwickelt werden, dass sich der Anteil der Zinn-Nanopartikel gezielt einstellen lässt und der Austrag von Zinn-Mikropartikeln aus dem Pyrolysereaktor vermieden wird. Die so erhaltenen Kohlenstoffproben sollten anschließend in den genannten Anwendungen getestet werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] „IPCC, 2022: Summary for Policymakers,“ in *Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change*, Cambridge University Press, 2022, S. 3–48.
- [2] C. Brunner, Z. Hausfather und R. Knutti, „Durability of carbon dioxide removal is critical for Paris climate goals,“ *Communications Earth & Environment*, Bd. 5, 645, November 2024. DOI: 10.1038/s43247-024-01808-7
- [3] J. Diab, L. Fulcheri, V. Hessel, V. Rohani und M. Frenklach, „Why turquoise hydrogen will Be a game changer for the energy transition,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 47, S. 25831–25848, Juli 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.299
- [4] R. Chauvy, N. Meunier, D. Thomas und G. D. Weireld, „Selecting emerging CO₂ utilization products for short- to mid-term deployment,“ *Applied Energy*, Bd. 236, S. 662–680, Februar 2019. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.11.096
- [5] A. Ilinova und E. Kuznetsova, „CC(U)S initiatives: Prospects and economic efficiency in a circular economy,“ *Energy Reports*, Bd. 8, S. 1295–1301, April 2022. DOI: 10.1016/j.egy.2021.11.243
- [6] S. Tcvetkov, A. Cherepovitsyn und S. Fedoseev, „The Changing Role of CO₂ in the Transition to a Circular Economy: Review of Carbon Sequestration Projects,“ *Sustainability*, Bd. 11, 5834, Oktober 2019. DOI: 10.3390/su11205834
- [7] X. Liu, J. Ren, G. Licht, X. Wang und S. Licht, „Carbon Nano-Onions Made Directly from CO₂ by Molten Electrolysis for Greenhouse Gas Mitigation,“ *Advanced Sustainable Systems*, Bd. 3, 1900056, Juli 2019. DOI: 10.1002/adsu.201900056
- [8] H. Wu, Z. Li, D. Ji, Y. Liu, L. Li, D. Yuan, Z. Zhang, J. Ren, M. Lefler, B. Wang und S. Licht, „One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide via electrolysis in molten carbonate salts,“ *Carbon*, Bd. 106, S. 208–217, September 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.031
- [9] S. Arcaro, W. Guaglianoni, A. K. Alves und C. S. Bergmann, „The effect of CaCO₃ in the formation of carbon nanotubes via electrolysis of molten Li₂CO₃ /CaCO₃ mixtures,“ *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Bd. 19, S. 451–458, September 2021. DOI: 10.1111/ijac.13889
- [10] H. V. Ijije, C. Sun und G. Z. Chen, „Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nanopowders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties,“ *Carbon*, Bd. 73, S. 163–174, Juli 2014. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.052
- [11] X. Chen, Z. Zhao, J. Qu, B. Zhang, X. Ding, Y. Geng, H. Xie, D. Wang und H. Yin, „Electrolysis of Lithium-Free Molten Carbonates,“ *{ACS} Sustainable Chemistry & Engineering*, Bd. 9, S. 4167–4174, März 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c00028

- [12] X. Wang, G. Licht, X. Liu und S. Licht, „CO₂ Utilization by Electrolytic Splitting to Carbon Nanotubes in Non-Lithiated, Cost-Effective, Molten Carbonate Electrolytes,“ *Advanced Sustainable Systems*, Bd. 6, 2100481, Februar 2022. DOI: 10.1002/adsu.202100481
- [13] Orion Engineered Carbons GmbH, „What is Carbon Black,“ 2021. Online verfügbar unter: <https://orioncarbonsliterature.com/wp-content/uploads/2021/09/WhatIsCarbonBlack.pdf> (Zugriff am 18. Januar 2024).
- [14] J. Zhang, C. Liang und J. B. Dunn, „Graphite Flows in the U.S.: Insights into a Key Ingredient of Energy Transition,“ *Environmental Science & Technology*, Bd. 57, S. 3402–3414, Februar 2023. DOI: 10.1021/acs.est.2c08655
- [15] N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O. Joseph Botlhoko, K. Setshedi, M. Scriba, M. Masukume und S. Sinha Ray, „Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review,“ *FlatChem*, Bd. 27, 100224, Mai 2021. DOI: 10.1016/j.flatc.2021.100224
- [16] H. Liu, M. Baumann, X. Dou, J. Klemens, L. Schneider, A.-K. Wurba, M. Häringer, S. Scharfer, H. Ehrenberg, W. Schabel, J. Fleischer, N. von der Aßen und M. Weil, „Tracing the technology development and trends of hard carbon anode materials - A market and patent analysis,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 56, 105964, Dezember 2022. DOI: 10.1016/j.est.2022.105964
- [17] Mitsubishi Chemical Corporation, „What Are Carbon Fiber & Carbon Fiber Reinforced Plastics?“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/en/about/characteristic/> (Zugriff am 16. März 2025).
- [18] F. Rosner, T. Bhagde, D. S. Slaughter, V. Zorba und J. Stokes-Draut, „Techno-economic and carbon dioxide emission assessment of carbon black production,“ *Journal of Cleaner Production*, Bd. 436, 140224, Januar 2024. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.140224
- [19] L. Alves, V. Pereira, T. Lagarteira und A. Mendes, „Catalytic methane decomposition to boost the energy transition: Scientific and technological advancements,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 137, 110465, März 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110465
- [20] 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 und D. Gutiérrez, „Experimental analysis of direct thermal methane cracking,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, S. 12877–12886, Oktober 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.081
- [21] T. G. Geißler, „Methanpyrolyse in einem Flüssigmetall-Blasensäulenreaktor“, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2017.
- [22] T. Geißler, M. Plevan, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravar, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger und T. Wetzel, „Experimental investigation and thermo-chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, S. 14134–14146, November 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.102

- [23] T. Geißler, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravaran, G. Müller, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger und T. Wetzl, „Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed,“ *Chemical Engineering Journal*, Bd. 299, S. 192–200, September 2016.
DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.066
- [24] B. Parkinson, J. W. Matthews, T. B. McConnaughy, D. C. Upham und E. W. McFarland, „Techno-Economic Analysis of Methane Pyrolysis in Molten Metals: Decarbonizing Natural Gas,“ *Chemical Engineering & Technology*, Bd. 40, S. 1022–1030, März 2017.
DOI: 10.1002/ceat.201600414
- [25] B. J. Leal Pérez, J. A. Medrano Jiménez, R. Bhardwaj, E. Goetheer, M. van Sint Annaland und F. Gallucci, „Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 46, S. 4917–4935, Januar 2021.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.079
- [26] T. Keipi, V. Hankalin, J. Nummelin und R. Raiko, „Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: Reduction of CO₂ emissions in natural gas combustion,“ *Energy Conversion and Management*, Bd. 110, S. 1–12, Februar 2016.
DOI: 10.1016/j.enconman.2015.11.057
- [27] N. Uhlenbruck, S. Pfeifer, B. Dietrich, C. Hofberger, R. Krumholz, A. Saxler, L. Schulz, L. Stoppel und T. Wetzl, „A Carbon Capture and Utilization Process for the Production of Solid Carbon Materials from Atmospheric CO₂ – Part 1: Process Performance,“ *ChemSusChem*, Bd. 18, e202401779, März 2025. DOI: 10.1002/cssc.202401779
- [28] Hazer Group Limited, „The Hazer Process,“ 2022. [Online]. Online verfügbar unter: <https://hazergroup.com.au/about/#hazerprocess> (Zugriff am 26. November 2024).
- [29] Graforce GmbH, „Methan-Plasmalyzer,“ 2024. [Online]. Online verfügbar unter: <https://www.graforce.com/produkte/methan-plasmalyzer> (Zugriff am 26. November 2024).
- [30] C-Zero, „C-Zero: Decarbonizing Natural Gas,“ 2021. [Online]. Online verfügbar unter: <https://www.czzero.energy/> (Zugriff am 26. November 2024).
- [31] Monolith Inc., „The Monolith Process,“ 2024. [Online]. Online verfügbar unter: <https://hydrogen.monolith-corps.com/methane-pyrolysis> (Zugriff am 26. November 2024).
- [32] N. Hodgson-Coyle, *CZero Revolutionizes Hydrogen Production with Low-Cost, Low-CO₂ Technology*, 2024. [Online]. Online verfügbar unter: <https://technews180.com/interview/czero-revolutionizes-hydrogen-production-with-low-cost-low-co2-technology/> (Zugriff am 26. November 2024).
- [33] R. W. Howarth und M. Z. Jacobson, „How green is blue hydrogen?,“ *Energy Science & Engineering*, Bd. 9, S. 1676–1687, August 2021. DOI: 10.1002/ese3.956

- [34] T. I. Korányi, M. Németh, A. Beck und A. Horváth, „Recent Advances in Methane Pyrolysis: Turquoise Hydrogen with Solid Carbon Production,“ *Energies*, Bd. 15, S. 6342, August 2022. DOI: 10.3390/en15176342
- [35] Z. Fan, W. Weng, J. Zhou, D. Gu und W. Xiao, „Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review,“ *Journal of Energy Chemistry*, Bd. 58, S. 415–430, Juli 2021. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.10.049
- [36] T. Keipi, K. E. S. Tolvanen, H. Tolvanen und J. Konttinen, „Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon,“ *Energy Conversion and Management*, Bd. 126, S. 923–934, Oktober 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.08.060
- [37] N. Muradov, „Catalysis of methane decomposition over elemental carbon,“ *Catalysis Communications*, Bd. 2, S. 89–94, Juli 2001. DOI: 10.1016/s1566-7367(01)00013-9
- [38] T. Marquardt, A. Bode und S. Kabelac, „Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation,“ *Energy Conversion and Management*, Bd. 221, S. 113125, Oktober 2020. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.113125
- [39] H. F. Abbas und W. M. A. W. Daud, „Thermocatalytic decomposition of methane for hydrogen production using activated carbon catalyst: Regeneration and characterization studies,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 34, S. 8034–8045, Oktober 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.014
- [40] L. Zhou, L. R. Enakonda, S. Li, D. Gary, S. Del-Gallo, C. Mennemann und J. M. Basset, „Iron ore catalysts for methane decomposition to make CO x free hydrogen and carbon nano material,“ *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Bd. 87, S. 54–63, Juni 2018. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.03.008
- [41] L. Yang, F. Liu und J. He, „Natural sand as a non-conventional catalyst for hydrogen production by methane thermo-catalytic decomposition,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 44, S. 11625–11633, Mai 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.163
- [42] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf und T. Kolb, „Verfahrensübersicht zur Erzeugung von Wasserstoff durch Erdgas-Pyrolyse,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 92, S. 1023–1032, Juni 2020. DOI: 10.1002/cite.202000021
- [43] S. Lott, M. B. Mokashi, H. Müller, D. J. Heitlinger, S. Lichtenberg, A. B. Shirsath, C. Janzer, S. Tischer, L. Maier und O. Deutschmann, „Hydrogen Production and Carbon Capture by Gas-Phase Methane Pyrolysis: A Feasibility Study,“ *ChemSusChem*, Bd. 16, Dezember 2022. DOI: 10.1002/cssc.202201720
- [44] M. J. Cao, S. D. Li, L. F. Nie und Y. F. Chen, „Research progress on graphene production by methane cracking: approach and growth mechanism,“ *Materials Today Sustainability*, Bd. 24, S. 100522, Dezember 2023. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100522

- [45] C. Wang, M. Song, X. Chen, D. Li und W. Xia, „Synthesis of few-layer graphene flakes by magnetically rotating arc plasma: effects of input power and feedstock injection position,“ *Applied Physics A*, Bd. 126, Februar 2020. DOI: 10.1007/s00339-020-3399-6
- [46] V. Z. Baldissarelli, L. O. d. B. Benetoli, F. A. Cassini, I. G. d. Souza und N. A. Debacher, „Plasma-Assisted Production of Carbon Black and Carbon Nanotubes from Methane by Thermal Plasma Reform,“ *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2013. DOI: 10.5935/0103-5053.20130278
- [47] S. I. Choi, J. S. Nam, J. I. Kim, T. H. Hwang, J. H. Seo und S. H. Hong, „Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc-jet plasma,“ *Thin Solid Films*, Bd. 506–507, S. 244–249, Mai 2006. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.022
- [48] Levidian Nanosystems Limited, „LOOP,“ 2024. [Online]. Online verfügbar unter: <https://www.levidian.com/loop> (Zugriff am 26. November 2024).
- [49] M. Wnukowski, „Methane Pyrolysis with the Use of Plasma: Review of Plasma Reactors and Process Products,“ *Energies*, Bd. 16, S. 6441, September 2023. DOI: 10.3390/en16186441
- [50] I. Schultz und D. W. Agar, „Decarbonisation of fossil energy via methane pyrolysis using two reactor concepts: Fluid wall flow reactor and molten metal capillary reactor,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, S. 11422–11427, September 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.126
- [51] A. A. Munera Parra und D. W. Agar, „Molten metal capillary reactor for the high-temperature pyrolysis of methane,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, S. 13641–13648, Mai 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.044
- [52] A. V. Gulevich, S. N. Martynov, V. A. Gulevsky und V. V. Ulyanov, „Technologies for hydrogen production based on direct contact of gaseous hydrocarbons and evaporated water with molten Pb or Pb–Bi,“ *Energy Conversion and Management*, Bd. 49, S. 1946–1950, Juli 2008. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.12.028
- [53] D. Desai, R. Karin und J. L. B. Rivest, „High throughput methane pyrolysis reactor for low-cost hydrogen production“. Patent US11453584B2, 2022.
- [54] A. G. Oblad, T. H. Milliken und E. R. Baedeker, „Production of Hydrogen and Carbon“. Patent US2760847A, 1956.
- [55] C. M. Hofberger, B. Dietrich, I. D. Vera, R. Krumholz, L. Stoppel, N. Uhlenbruck und T. Wetzel, „Natural Gas Pyrolysis in a Liquid Metal Bubble Column Reaction System—Part I: Experimental Setup and Methods,“ *Hydrogen*, Bd. 4, S. 295–306, Mai 2023. DOI: 10.3390/hydrogen4020021
- [56] C. Hofberger, B. Dietrich, R. Krumholz, A. S. Noglik, M. Olbricht, S. Schatzmann, L. Stoppel, M. Richter, N. Uhlenbruck und T. Wetzel, „Technical Aspects of Natural Gas Pyrolysis in Liquid Metal Bubble Column Reactors,“ *Energy Technology*, Bd. 12, Juli 2024. DOI: 10.1002/ente.202400183

- [57] M. Msheik, S. Rodat und S. Abanades, „Experimental comparison of solar methane pyrolysis in gas-phase and molten-tin bubbling tubular reactors,“ *Energy*, Bd. 260, S. 124943, Dezember 2022. DOI: 10.1016/j.energy.2022.124943
- [58] D. Neuschitzer, D. Scheiblehner, H. Antrekowitsch, S. Wibner und A. Sprung, „Methane Pyrolysis in a Liquid Metal Bubble Column Reactor for CO₂-Free Production of Hydrogen,“ *Energies*, Bd. 16, S. 7058, Oktober 2023. DOI: 10.3390/en16207058
- [59] Y. Tang, S. Peng, S. Wang, Z. Liu, X. Zu und Q. Yu, „Continuous Production of Graphite Nanosheets by Bubbling Chemical Vapor Deposition Using Molten Copper,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 29, S. 8404–8411, September 2017. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02958
- [60] C. Qiao, J. Che, J. Wang, X. Wang, S. Qiu, W. Wu, Y. Chen, X. Zu und Y. Tang, „Cost effective production of high quality multilayer graphene in molten Sn bubble column by using CH₄ as carbon source,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 930, 167495, Januar 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167495
- [61] J. Kim, C. Oh, H. Oh, Y. Lee, H. Seo und Y. K. Kim, „Catalytic methane pyrolysis for simultaneous production of hydrogen and graphitic carbon using a ceramic sparger in a molten NiSn alloy,“ *Carbon*, Bd. 207, S. 1–12, April 2023. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.02.053
- [62] M. Serban, M. A. Lewis, C. L. Marshall und R. D. Doctor, „Hydrogen Production by Direct Contact Pyrolysis of Natural Gas,“ *Energy & Fuels*, Bd. 17, S. 705–713, April 2003. DOI: 10.1021/ef020271q
- [63] C. Palmer, E. Bunyan, J. Gelinas, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „CO₂-Free Hydrogen Production by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Feedstocks in Molten Ni–Bi,“ *Energy & Fuels*, Bd. 34, S. 16073–16080, November 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03080
- [64] S. R. Patlolla, A. Sharafian, K. Katsu und W. Mérida, „Temperature effects on the properties of solid carbon from natural gas pyrolysis in molten tin,“ *Carbon Letters*, April 2024. DOI: 10.1007/s42823-024-00716-2
- [65] D. Kang, N. Rahimi, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂-KCl,“ *Applied Catalysis B: Environmental*, Bd. 254, S. 659–666, Oktober 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.05.026
- [66] B. Parkinson, C. F. Patzschke, D. Nikolis, S. Raman, D. C. Dankworth und K. Hellgardt, „Methane pyrolysis in monovalent alkali halide salts: Kinetics and pyrolytic carbon properties,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 46, S. 6225–6238, Februar 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.150
- [67] N. Rahimi, D. Kang, J. Gelinas, A. Menon, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts,“ *Carbon*, Bd. 151, S. 181–191, Oktober 2019. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.05.041
- [68] D. Tyrer, "Production of hydrogen". Patent 1803221, 1931.

- [69] M. Steinberg, „The Carnol process for CO₂ mitigation from power plants and the transportation sector,“ *Energy Conversion and Management*, Bd. 37, S. 843–848, Juni 1996. DOI: 10.1016/0196-8904(95)00266-9
- [70] M. Msheik, S. Rodat und S. Abanades, „Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis,“ *Energies*, Bd. 14, S. 3107, Mai 2021. DOI: 10.3390/en14113107
- [71] C. M. Hofberger, B. Dietrich, I. D. Vera, R. Krumholz, L. Stoppel, N. Uhlenbruck und T. Wetzel, „Natural Gas Pyrolysis in a Liquid Metal Bubble Column Reaction System—Part II: Pyrolysis Experiments and Discussion,“ *Hydrogen*, Bd. 4, S. 357–372, Juni 2023. DOI: 10.3390/hydrogen4020025
- [72] D. C. Upham, V. Agarwal, A. Khechfe, Z. R. Snodgrass, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon,“ *Science*, Bd. 358, S. 917–921, November 2017. DOI: 10.1126/science.aao5023
- [73] J. Zeng, M. Tarazkar, T. Pennebaker, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „Catalytic Methane Pyrolysis with Liquid and Vapor Phase Tellurium,“ *ACS Catalysis*, Bd. 10, S. 8223–8230, Juli 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c00805
- [74] K. Wang, W. S. Li und X. S. Zhou, „Hydrogen generation by direct decomposition of hydrocarbons over molten magnesium,“ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Bd. 283, S. 153–157, März 2008. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.12.018
- [75] C. Palmer, M. Tarazkar, H. H. Kristoffersen, J. Gelinas, M. J. Gordon, E. W. McFarland und H. Metiu, „Methane Pyrolysis with a Molten Cu–Bi Alloy Catalyst,“ *ACS Catalysis*, Bd. 9, S. 8337–8345, August 2019. DOI: 10.1039/d1se01408k
- [76] L. Chen, Z. Song, S. Zhang, C.-K. Chang, Y.-C. Chuang, X. Peng, C. Dun, J. J. Urban, J. Guo, J.-L. Chen, D. Prendergast, M. Salmeron, G. A. Somorjai und J. Su, „Ternary NiMo–Bi liquid alloy catalyst for efficient hydrogen production from methane pyrolysis,“ *Science*, Bd. 381, S. 857–861, August 2023. DOI: 10.1126/science.adh8872
- [77] D. Bae, Y. Kim, E. H. Ko, S. Ju Han, J. W. Lee, M. Kim und D. Kang, „Methane pyrolysis and carbon formation mechanisms in molten manganese chloride mixtures,“ *Applied Energy*, Bd. 336, S. 120810, April 2023. DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.120810
- [78] C. Palmer, M. Tarazkar, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „Methane pyrolysis in low-cost, alkali-halide molten salts at high temperatures,“ *Sustainable Energy & Fuels*, Bd. 5, S. 6107–6123, 2021. DOI: 10.1039/d1se01408k
- [79] H. Ying und W.-Q. Han, „Metallic Sn-Based Anode Materials: Application in High-Performance Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries,“ *Advanced Science*, Bd. 4, 1700298, September 2017. DOI: 10.1002/advs.201700298
- [80] Y. Ji, C. Palmer, E. E. Foley, R. Giovine, E. Yoshida, E. Sebt, A. R. Patterson, E. McFarland und R. J. Clément, „Valorizing the carbon byproduct of methane pyrolysis in batteries,“ *Carbon*, Bd. 204, S. 26–35, Februar 2023. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.12.044

- [81] J.-C. Seo, S. Park, G. Park, Y. Lee, S. J. Han und S. K. Kim, „Catalytic CH₄ pyrolysis promoted by the interface of a molten metal–salt hybrid system,“ *Gas Science and Engineering*, Bd. 115, 205017, Juli 2023. DOI: 10.1016/j.jgsce.2023.205017
- [82] D. Scheiblehner, H. Antrekowitsch, D. Neuschitzer, S. Wibner und A. Sprung, „Hydrogen Production by Methane Pyrolysis in Molten Cu-Ni-Sn Alloys,“ *Metals*, Bd. 13, S. 1310, Juli 2023. DOI: 10.3390/met13071310
- [83] M. Plevan, T. Geißler, A. Abánades, K. Mehravaran, R. K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad und T. Wetzler, „Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, S. 8020–8033, Juli 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.062
- [84] C. Palmer, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „Influence of hydrocarbon feed additives on the high-temperature pyrolysis of methane in molten salt bubble column reactors,“ *Reaction Chemistry & Engineering*, Bd. 7, S. 1199–1209, 2022. DOI: 10.1039/d1re00517k
- [85] M. McConnachie, A. Sheil, M. Konarova und S. Smart, „Evaluation of heterogeneous metal-sulfide molten salt slurry systems for hydrogen production through methane pyrolysis,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 49, S. 981–991, Januar 2024. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.123
- [86] D. Kang, C. Palmer, D. Mannini, N. Rahimi, M. J. Gordon, H. Metiu und E. W. McFarland, „Catalytic Methane Pyrolysis in Molten Alkali Chloride Salts Containing Iron,“ *ACS Catalysis*, Bd. 10, S. 7032–7042, Juni 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c01262
- [87] Y. Zhao, Z. Shi, Y. Zhu, J. Liu, B. Yang, Q. Yu und X. Xie, „Mechanism for One-Pot Synthesis of 0D-2D Carbon Materials in the Bubbles Inside Molten Salts,“ *Advanced Functional Materials*, Bd. 32, August 2022. DOI: 10.1002/adfm.202202381
- [88] A. Sheil, M. Konarova, M. McConnachie und S. Smart, „Selectivity and reaction kinetics of methane pyrolysis to produce hydrogen in catalytically active molten salts,“ *Applied Energy*, Bd. 364, S. 123137, Juni 2024. DOI: 10.1016/j.apenergy.2024.123137
- [89] S. R. Patlolla, A. Sharafian und W. Mérida, „Characterization of solid carbon from hydrocarbon pyrolysis in molten aluminum,“ *Carbon*, Bd. 224, S. 119054, April 2024. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119054
- [90] J. Boo, E. H. Ko, N.-K. Park, C. Ryu, Y.-H. Kim, J. Park und D. Kang, „Methane Pyrolysis in Molten Potassium Chloride: An Experimental and Economic Analysis,“ *Energies*, Bd. 14, S. 8182, Dezember 2021. DOI: 10.3390/en14238182
- [91] S. Abanades, H. Kimura und H. Otsuka, „Kinetic investigation of carbon-catalyzed methane decomposition in a thermogravimetric solar reactor,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, S. 10744–10755, September 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.023
- [92] D. Scheiblehner, D. Neuschitzer, S. Wibner, A. Sprung und H. Antrekowitsch, „Hydrogen production by methane pyrolysis in molten binary copper alloys,“ *International Journal of*

Hydrogen Energy, Bd. 48, S. 6233–6243, Februar 2023.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.115

- [93] A. Becker und K. J. Hüttinger, „Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — IV pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime,“ *Carbon*, Bd. 36, S. 213–224, 1998. DOI: 10.1016/s0008-6223(97)00177-2
- [94] J. W. Martin, M. Salamanca und M. Kraft, „Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Bd. 88, S. 100956, Januar 2022. DOI: 10.1016/j.pecs.2021.100956
- [95] A. C. Ferrari und J. Robertson, „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,“ *Physical Review B*, Bd. 61, S. 14095–14107, Mai 2000. DOI: 10.1103/physrevb.61.14095
- [96] H. Richter und J. B. Howard, „Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Bd. 26, S. 565–608, August 2000. DOI: 10.1016/s0360-1285(00)00009-5
- [97] M. Frenklach, M. K. Ramachandra und R. A. Matula, „Soot formation in shock-tube oxidation of hydrocarbons,“ *Symposium (International) on Combustion*, Bd. 20, S. 871–878, Januar 1985. DOI: 10.1016/s0082-0784(85)80576-2
- [98] M. Frenklach und A. M. Mebel, „On the mechanism of soot nucleation,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 22, S. 5314–5331, 2020. DOI: 10.1039/d0cp00116c
- [99] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner und S. E. Stein, „Effect of fuel structure on pathways to soot,“ *Symposium (International) on Combustion*, Bd. 21, S. 1067–1076, Januar 1988. DOI: 10.1016/s0082-0784(88)80337-0
- [100] H. Bockhorn, „Soot Formation in Combustion,“ H. Bockhorn, Hrsg., Springer Berlin Heidelberg, 1994, S. 3 ff.. DOI: 10.1007/978-3-642-85167-4
- [101] H. A. Michelsen, „Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Bd. 36, S. 717–735, 2017. DOI: 10.1016/j.proci.2016.08.027
- [102] M. Alfè, B. Apicella, J.-N. Rouzaud, A. Tregrossi und A. Ciajolo, „The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames,“ *Combustion and Flame*, Bd. 157, S. 1959–1965, Oktober 2010. DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.02.007
- [103] J. Davis, E. Molnar und I. Novosselov, „Nanostructure transition of young soot aggregates to mature soot aggregates in diluted diffusion flames,“ *Carbon*, Bd. 159, S. 255–265, April 2020. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.12.043
- [104] E. D. Obraztsova, M. Fujii, S. Hayashi, V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko und A. L. Chuvilin, „Raman identification of onion-like carbon,“ *Carbon*, Bd. 36, S. 821–826, 1998. DOI: 10.1016/s0008-6223(98)00014-1

- [105] A. Aghajamali und A. Karton, „Comparative Study of Carbon Force Fields for the Simulation of Carbon Onions,“ *Australian Journal of Chemistry*, Bd. 74, S. 709, 2021.
DOI: 10.1071/ch21172
- [106] R. P. Diez und M. P. Iñiguez, „Density functional study of the intershell interaction energy in carbon onions,“ *International Journal of Quantum Chemistry*, Bd. 56, S. 689–696, Dezember 1995. DOI: 10.1002/qua.560560606
- [107] M. E. Plonska-Brzezinska, „Carbon Nano-Onions: A Review of Recent Progress in Synthesis and Applications,“ *ChemNanoMat*, Bd. 5, S. 568–580, Februar 2019.
DOI: 10.1002/cnma.201800583
- [108] X. H. Chen, F. M. Deng, J. X. Wang, H. S. Yang, G. T. Wu, X. B. Zhang, J. C. Peng und W. Z. Li, „New method of carbon onion growth by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition,“ *Chemical Physics Letters*, Bd. 336, S. 201–204, März 2001.
DOI: 10.1016/s0009-2614(01)00085-9
- [109] V. Dhand, J. S. Prasad, M. V. Rao, S. Bharadwaj, Y. Anjaneyulu und S. K. Jain, „Flame synthesis of carbon nano onions using liquefied petroleum gas without catalyst,“ *Materials Science and Engineering: C*, Bd. 33, S. 758–762, März 2013.
DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.083
- [110] S. Y. Sawant, R. S. Somani, A. B. Panda und H. C. Bajaj, „Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes,“ *Materials Letters*, Bd. 94, S. 132–135, März 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.035
- [111] W. A. de Heer und D. Ugarte, „Carbon onions produced by heat treatment of carbon soot and their relation to the 217.5 nm interstellar absorption feature,“ *Chemical Physics Letters*, Bd. 207, S. 480–486, Mai 1993. DOI: 10.1016/0009-2614(93)89033-e
- [112] E. A. Skryleva und N. Y. Shulga, „XPS Characterization Onion-Like Carbon from Nanodiamonds and Carbon Structure from Onion-Like Carbon after High-Pressure High-Temperature Treatment,“ *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Bd. 20, S. 459–462, Mai 2012. DOI: 10.1080/1536383x.2012.655651
- [113] J. K. McDonough, A. I. Frolov, V. Presser, J. Niu, C. H. Miller, T. Ubieto, M. V. Fedorov und Y. Gogotsi, „Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes,“ *Carbon*, Bd. 50, S. 3298–3309, August 2012.
DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.022
- [114] A. Hirata, M. Igarashi und T. Kaito, „Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles,“ *Tribology International*, Bd. 37, S. 899–905, November 2004. DOI: 10.1016/j.triboint.2004.07.006
- [115] J.-B. Donnet, C. L. Moigne, T. K. Wang, M. Samirant und A. Eckhardt, „“Onion-like” and equilibrium structure of carbon,“ *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, Bd. 1, S. 431–434, Juli 1998. DOI: 10.1016/s1387-1609(98)80424-6
- [116] G. Moussa, C. M. Ghimbeu, S.-L. Taberna, S. Simon und C. Vix-Guterl, „Relationship between the carbon nano-onions (CNOs) surface chemistry/defects and their capacitance

in aqueous and organic electrolytes," *Carbon*, Bd. 105, S. 628–637, August 2016.
DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.010

- [117] Q. Zou, Y. G. Li, M. Z. Wang, L. H. Zou und Y. C. Zhao, „Characterisation of onion-like carbon fabricated by annealing nanodiamond," *Materials Research Innovations*, Bd. 14, S. 285–288, September 2010. DOI: 10.1179/143307510x12777574294902
- [118] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou und G. A. J. Amaratunga, „Synthesis of carbon ‘onions’ in water," *Nature*, Bd. 414, S. 506–507, November 2001.
DOI: 10.1038/35107141
- [119] H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y. Q. Zhu, H. W. Kroto und D. R. M. Walton, „Nanocarbon production by arc discharge in water," *Carbon*, Bd. 41, S. 1617–1623, 2003.
DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00111-8
- [120] C. Ruan und Y. Lian, „Purification of Carbon Nano-Onions Fabricated by Arc Discharge," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Bd. 23, S. 488–493, September 2014.
DOI: 10.1080/1536383x.2013.863763
- [121] S.-M. Kim, Y.-K. Heo, K.-T. Bae, Y.-T. Oh, M.-H. Lee und S.-Y. Lee, „In situ formation of nitrogen-doped onion-like carbon as catalyst support for enhanced oxygen reduction activity and durability," *Carbon*, Bd. 101, S. 420–430, Mai 2016.
DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.022
- [122] C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du und J. Li, „Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts," *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 97, S. 109–115, Mai 2006. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.07.059
- [123] J. Kang, J. Li, X. Du, C. Shi, N. Zhao und S. Nash, „Synthesis of carbon nanotubes and carbon onions by CVD using a Ni/Y catalyst supported on copper," *Materials Science and Engineering: A*, Bd. 475, S. 136–140, Februar 2008. DOI: 10.1016/j.msea.2007.04.027
- [124] W. Zhang, C. Deng, J. Jia, J. Wang, Y. Zhang, Y. Yang und Y. Lian, „Efficient removal of transition phase from metal encapsulated carbon onions," *Diamond and Related Materials*, Bd. 89, S. 282–285, Oktober 2018. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.09.020
- [125] C. Zhang, J. Li, C. Shi, C. He, E. Liu und N. Zhao, „Effect of Ni, Fe and Fe-Ni alloy catalysts on the synthesis of metal contained carbon nano-onions and studies of their electrochemical hydrogen storage properties," *Journal of Energy Chemistry*, Bd. 23, S. 324–330, Mai 2014.
DOI: 10.1016/s2095-4956(14)60154-6
- [126] T. Garcia-Martin, S. Rincon-Arevalo und G. Campos-Martin, „Method to obtain carbon nano-onions by pyrolysis of propane," *Open Physics*, Bd. 11, S. 1548–1558, Januar 2013.
DOI: 10.2478/s11534-013-0294-1
- [127] V. Dhand, M. Yadav, S. H. Kim und K. Y. Rhee, „A comprehensive review on the prospects of multi-functional carbon nano onions as an effective, high- performance energy storage material," *Carbon*, Bd. 175, S. 534–575, April 2021. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.083

- [128] D. Ugarte, „Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation,“ *Nature*, Bd. 359, S. 707–709, Oktober 1992. DOI: 10.1038/359707a0
- [129] M. Zeiger, N. Jäckel, V. N. Mochalin und V. Presser, „Review: carbon onions for electrochemical energy storage,“ *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 4, S. 3172–3196, 2016. DOI: 10.1039/c5ta08295a
- [130] T. Kaplas und S. Kuzhir, „Ultra-Thin Pyrocarbon Films as a Versatile Coating Material,“ *Nanoscale Research Letters*, Bd. 12, Februar 2017. DOI: 10.1186/s11671-017-1896-0
- [131] X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon und G. L. Vignoles, „Low temperature pyrocarbons: a review,“ *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Bd. 17, S. 1090–1095, Oktober 2006. DOI: 10.1590/s0103-50532006000600005
- [132] S. Wang, W. J. Lee, C. Li, B. Kuan, N. Burke und J. Patel, „The pyrolysis of natural gas: A study of carbon deposition and the suitability of reactor materials,“ *AIChE Journal*, Bd. 65, S. 1035–1046, Dezember 2018. DOI: 10.1002/aic.16474
- [133] M. Sano und K. Mori, „Bubble Formation from Single Nozzles in Liquid Metals,“ *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Bd. 17, S. 344–352, 1976. DOI: 10.2320/matertrans1960.17.344
- [134] T. Loimer, G. Machu und U. Schaflinger, „Inviscid bubble formation on porous plates and sieve plates,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 59, S. 809–818, Februar 2004. DOI: 10.1016/j.ces.2003.10.020
- [135] B. N. Thorat, A. V. Kulkarni und J. B. Joshi, „Design of Sieve Plate Spargers for Bubble Columns: Role of Weeping,“ *Chemical Engineering & Technology*, Bd. 24, S. 815–828, August 2001. DOI: 10.1002/1521-4125(200108)24:8<815::aid-ceat815>3.0.co;2-h
- [136] R. Clift, J. R. Grace und M. E. Weber, *Bubbles, Drops, and Particles*, Dover Publications, 2013.
- [137] G. A. Irons und R. I. L. Guthrie, „Bubble formation at nozzles in pig iron,“ *Metallurgical Transactions B*, Bd. 9, S. 101–110, März 1978. DOI: 10.1007/bf02822677
- [138] N. Uhlenbruck, B. Dietrich, C. Hofberger, L. Stoppel und T. Wetzel, „Methane Pyrolysis in a Liquid Metal Bubble Column Reactor: A Model Approach Combining Bubble Dynamics with Byproduct and Soot Formation,“ *Energy Technology*, Bd. 10, 2200654, November 2022. DOI: 10.1002/ente.202200654
- [139] L. Davidson und E. H. Amick, „Formation of gas bubbles at horizontal orifices,“ *AIChE Journal*, Bd. 2, S. 337–342, September 1956. DOI: 10.1002/aic.690020309
- [140] M. Iguchi und T. Chihara, „Water model study of the frequency of bubble formation under reduced and elevated pressures,“ *Metallurgical and Materials Transactions B*, Bd. 29, S. 755–761, August 1998. DOI: 10.1007/s11663-998-0134-7
- [141] A. Mersmann, „VDI-Forschungsheft 491,“ *B28*, 1962.

- [142] E. S. Gaddis und A. Vogelpohl, „Bubble formation in quiescent liquids under constant flow conditions,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 41, S. 97–105, 1986.
DOI: 10.1016/0009-2509(86)85202-2
- [143] H. D. Mendelson, „The prediction of bubble terminal velocities from wave theory,“ *AIChE Journal*, Bd. 13, S. 250–253, März 1967. DOI: 10.1002/aic.690130213
- [144] M. Jamialahmadi, C. Branch und H. Müller-Steinhagen, „Terminal Bubble Rise Velocity in Liquids,“ *Chemical Engineering Research and Design*, Bd. 72(1), pS. 119-122, 1994.
- [145] D. Rodrigue, „A General Correlation for the Rise Velocity of Single Gas Bubbles,“ *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Bd. 82, S. 382–386, Mai 2008.
DOI: 10.1002/cjce.5450820219
- [146] Creative Commons, „CC BY-NC-ND 4.0 - ATTRIBUTION-NONCOMMERCIAL-NODERIVATIVES 4.0 INTERNATIONAL,“ November 2013. [Online]. Online verfügbar unter: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/> (Zugriff am 30. Dezember 2024).
- [147] R. J. Andreini, J. S. Foster und R. W. Callen, „Characterization of gas bubbles injected into molten metals under laminar flow conditions,“ *Metallurgical Transactions B*, Bd. 8, S. 625–631, Dezember 1977. DOI: 10.1007/bf02669340
- [148] E. Camarasa, C. Vial, S. Poncin, G. Wild, N. Midoux und J. Bouillard, „Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column,“ *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Bd. 38, S. 329–344, September 1999. DOI: 10.1016/s0255-2701(99)00024-0
- [149] A. A. Kulkarni und J. B. Joshi, „Bubble Formation and Bubble Rise Velocity in Gas-Liquid Systems: A Review,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 44, S. 5873–5931, August 2005. DOI: 10.1021/ie049131p
- [150] R. Krishna, M. I. Urseanu, J. M. van Baten und J. Ellenberger, „Wall effects on the rise of single gas bubbles in liquids,“ *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Bd. 26, S. 781–790, August 1999. DOI: 10.1016/s0735-1933(99)00066-4
- [151] R. Collins, „The effect of a containing cylindrical boundary on the velocity of a large gas bubble in a liquid,“ *Journal of Fluid Mechanics*, Bd. 28, S. 97–112, April 1967.
DOI: 10.1017/s0022112067001922
- [152] M. Simonnet, C. Gentric, E. Olmos und N. Midoux, „Experimental determination of the drag coefficient in a swarm of bubbles,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 62, S. 858–866, Februar 2007. DOI: 10.1016/j.ces.2006.10.012
- [153] R. Krishna, M. I. Urseanu, J. M. van Baten und J. Ellenberger, „Rise velocity of a swarm of large gas bubbles in liquids,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 54, S. 171–183, Januar 1999. DOI: 10.1016/s0009-2509(98)00245-0
- [154] N. I. Kolev, „Fragmentation and coalescence dynamics in multiphase flows,“ *Experimental Thermal and Fluid Science*, Bd. 6, S. 211–251, April 1993.
DOI: 10.1016/0894-1777(93)90065-q

- [155] R. F. Mudde, „Gravity-driven bubbly flows,“ *Annual Review of Fluid Mechanics*, Bd. 37, S. 393–423, Januar 2005. DOI: 10.1146/annurev.fluid.37.061903.175803
- [156] T. O. Oolman und H. W. Blanch, „Bubble coalescence in stagnatn liquids,“ *Chemical Engineering Communications*, Bd. 43, S. 237–261, Mai 1986.
DOI: 10.1080/00986448608911334
- [157] K. Tse, T. Martin, C. M. Mcfarlane und A. W. Nienow, „Visualisation of bubble coalescence in a coalescence cell, a stirred tank and a bubble column,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 53, S. 4031–4036, Dezember 1998. DOI: 10.1016/s0009-2509(98)00182-1
- [158] D. Colella, D. Vinci, R. Bagatin, M. Masi und E. A. Bakr, „A study on coalescence and breakage mechanisms in three different bubble columns,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 54, S. 4767–4777, November 1999. DOI: 10.1016/s0009-2509(99)00193-1
- [159] S. Hilgraf, *Pneumatische Förderung*, 1. Aufl. 2019 Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [160] A. Haider und O. Levenspiel, „Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles,“ *Powder Technology*, Bd. 58, S. 63–70, Mai 1989.
DOI: 10.1016/0032-5910(89)80008-7
- [161] D. Geldart, „Types of gas fluidization,“ *Powder Technology*, Bd. 7, S. 285–292, Mai 1973.
DOI: 10.1016/0032-5910(73)80037-3
- [162] R. Cocco und J. W. Chew, „50 years of Geldart classification,“ *Powder Technology*, Bd. 428, S. 118861, Oktober 2023. DOI: 10.1016/j.powtec.2023.118861
- [163] Creative Commons, „CC BY 4.0 - ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL,“ November 2013.
[Online]. Online verfügbar unter: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (Zugriff am 30. Dezember 2024).
- [164] Y. Zhou und J. Zhu, „A review on fluidization of Geldart Group C powders through nanoparticle modulation,“ *Powder Technology*, Bd. 381, S. 698–720, März 2021.
DOI: 10.1016/j.powtec.2020.12.011
- [165] Climeworks AG, „Direct air capture: our technology to capture CO₂,“ 11 November 2023.
[Online]. Online verfügbar unter: <https://climeworks.com/direct-air-capture> (Zugriff am 11. November 2023).
- [166] M. J. Assael, A. E. Kalyva, K. D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz und W. A. Wakeham, „Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin,“ *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 39, August 2010.
DOI: 10.1063/1.3467496
- [167] M. Böhm, „Aufbau und Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zur anschließenden Charakterisierung von Kohlenstoffpartikeln hinsichtlich ihres Fluidisierungsverhaltens“, Masterarbeit, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, April 2021.

- [168] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner und U. Pöschl, „Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information,“ *Carbon*, Bd. 43, S. 1731–1742, Juli 2005.
DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018
- [169] Bruker AXS, „TOPAS V6: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User manual,“ Bruker AXS, 2017.
- [170] J. H. Scofield, „Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV,“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Bd. 8, S. 129–137, Januar 1976. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1
- [171] DIN, *DIN ISO 18287:2006-05, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO 18287:2006)*, 2006.
- [172] C. Achten und J. T. Andersson, „Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC),“ *Polycyclic Aromatic Compounds*, Bd. 35, S. 177–186, März 2015.
DOI: 10.1080/10406638.2014.994071
- [173] S. Nanou, H. E. G. Murillo, W. S. M. van Swaaij, G. van Rossum und S. R. A. Kersten, „Intrinsic reactivity of biomass-derived char under steam gasification conditions-potential of wood ash as catalyst,“ *Chemical Engineering Journal*, Bd. 217, S. 289–299, Februar 2013.
DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.012
- [174] D. Feng, Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Zhang, L. Zhang und S. Sun, „In-situ steam reforming of biomass tar over sawdust biochar in mild catalytic temperature,“ *Biomass and Bioenergy*, Bd. 107, S. 261–270, Dezember 2017. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.10.007
- [175] VDI-Wärmeatlas, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [176] CRECK Modeling Group, „C1-C16 HT + Soot + NOx mechanism. Version 2003, März 2020,“ [Online]. Online verfügbar unter: <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/107-category-kinetic-mechanisms/412-mechanisms-1911-tot-ht-soot-nox> (Zugriff am 3. Mai 2021).
- [177] W. Pejpichestakul, E. Ranzi, M. Pelucchi, A. Frassoldati, A. Cuoci, A. Parente und T. Faravelli, „Examination of a soot model in premixed laminar flames at fuel-rich conditions,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Bd. 37, S. 1013–1021, 2019.
DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.104
- [178] E. Ranzi, C. Cavallotti, A. Cuoci, A. Frassoldati, M. Pelucchi und T. Faravelli, „New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes,“ *Combustion and Flame*, Bd. 162, S. 1679–1691, Mai 2015. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.030
- [179] E. Ranzi, A. Frassoldati, A. Stagni, M. Pelucchi, A. Cuoci und T. Faravelli, „Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels,“ *International Journal of Chemical Kinetics*, Bd. 46, S. 512–542, Juli 2014.
DOI: 10.1002/kin.20867

- [180] D. G. Goodwin, R. L. Speth, H. K. Moffat und B. W. Weber, *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*, Version 2.5.1, 2021, <https://www.cantera.org> (Zugriff im Mai 2021). DOI: 10.5281/zenodo.4527812
- [181] T. Gancarz, Z. Moser, W. Gąsior, J. Pstruś und H. Henein, „A Comparison of Surface Tension, Viscosity, and Density of Sn and Sn–Ag Alloys Using Different Measurement Techniques,” *International Journal of Thermophysics*, Bd. 32, S. 1210–1233, Juni 2011. DOI: 10.1007/s10765-011-1011-1
- [182] N. Uhlenbruck, „Konzepterstellung und Auslegung einer Pilotanlage zur Pyrolyse von Erdgas“, Masterarbeit, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Juli 2019.
- [183] M. Jamialahmadi, M. R. Zehtaban, H. Müller-Steinhagen, A. Sarrafi und J. M. Smith, „Study of Bubble Formation Under Constant Flow Conditions,” *Chemical Engineering Research and Design*, Bd. 79, S. 523–532, Juli 2001. DOI: 10.1205/02638760152424299
- [184] A. Sarrafi, H. Müller-Steinhagen, J. M. Smith und M. Jamialahmadi, „Gas holdup in homogeneous and heterogeneous gas-liquid bubble column reactors,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Bd. 77, S. 11–21, Februar 1999. DOI: 10.1002/cjce.5450770104
- [185] O. Keplinger, N. Shevchenko und S. Eckert, „Visualization of bubble coalescence in bubble chains rising in a liquid metal,” *International Journal of Multiphase Flow*, Bd. 105, S. 159–169, August 2018. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.001
- [186] T. Sirino, E. Mancilla und R. E. M. Morales, „Experimental Study on the Behavior of Single Rising Bubbles in a Confined Rectangular Channel,” *International Journal of Multiphase Flow*, Bd. 145, S. 103818, Dezember 2021. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2021.103818
- [187] Y. Hozumi und Y. Yoshizawa, „Numerical analysis of dust particles motion inside gas bubbles for flue gas desulfurization in a jet bubbling reactor,” *Computers & Fluids*, Bd. 21, S. 211–219, April 1992. DOI: 10.1016/0045-7930(92)90020-v
- [188] A. Heinzl, W. Hering, J. Konys, L. Marocco, K. Litfin, G. Müller, J. Pacio, C. Schroer, R. Stieglitz, L. Stoppel, A. Weisenburger und T. Wetzel, „Liquid Metals as Efficient High-Temperature Heat-Transport Fluids,” *Energy Technology*, Bd. 5, S. 1026–1036, März 2017. DOI: 10.1002/ente.201600721
- [189] S. Wang, J. J. Cilliers, S. J. Neethling und S. R. Brito-Parada, „The behavior of rising bubbles covered by particles,” *Chemical Engineering Journal*, Bd. 365, S. 111–120, Juni 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.005
- [190] L. L. Oden und N. A. Gokcen, „Sn–C and Al–Sn–C phase diagrams and thermodynamic properties of C in the alloys: 1550 °C to 2300 °C,” *Metallurgical Transactions B*, Bd. 24, S. 53–58, Februar 1993. DOI: 10.1007/bf02657871
- [191] S. V. Gnyloskurenko, A. V. Byakova, O. I. Raychenko und T. Nakamura, „Influence of wetting conditions on bubble formation at orifice in an inviscid liquid. Transformation of bubble

- shape and size," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Bd. 218, S. 73–87, Mai 2003. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00592-7
- [192] W. Fritz, „Berechnung des Maximalvolumens von Dampfblasen," *Physikalische Zeitschrift*, 1935.
- [193] A. Amirfazli, D. Chatain und A. W. Neumann, „Drop size dependence of contact angles for liquid tin on silica surface: line tension and its correlation with solid–liquid interfacial tension," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Bd. 142, S. 183–188, Dezember 1998. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00265-9
- [194] J. Zahradnik, M. Fialova, M. Ruzicka, J. Drahos, F. Kastanek und N. H. Thomas, „Duality of the gas-liquid flow regimes in bubble column reactors," *Chemical Engineering Science*, Bd. 52, S. 3811–3826, November 1997. DOI: 10.1016/S0009-2509(97)00226-1
- [195] B. Reznik, K. Norinaga, D. Gerthsen und O. Deutschmann, „The effect of cooling rate on hydrogen release from a pyrolytic carbon coating and its resulting morphology," *Carbon*, Bd. 44, S. 1330–1334, Juni 2006. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.12.014
- [196] J. Guiler, T. Andreu, N. Basset, T. Boeltken, F. Timm, I. Mallol und J. R. Morante, „Synthetic natural gas production from biogas in a waste water treatment plant," *Renewable Energy*, Bd. 146, S. 1301–1308, Februar 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.044
- [197] J. R. Fincke, R. S. Anderson, T. Hyde, B. A. Detering, R. Wright, R. L. Bewley, D. C. Haggard und W. D. Swank, „Plasma thermal conversion of methane to acetylene," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Bd. 22, S. 107–138, 2002. DOI: 10.1023/a:1012944615974
- [198] Y. H. Lee, J.-H. Oh und S. Choi, „Evaluation of process conditions for methane pyrolysis applying the triple thermal plasma system," *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 48, S. 27127–27136, August 2023. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.427
- [199] Aspen Technology Inc., *Aspen Plus V10*, 2017.
- [200] A. Becker, Z. Hu und K. J. Hüttinger, „A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons," *Fuel*, Bd. 79, S. 1573–1580, Oktober 2000. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00030-2
- [201] I. Ziegler-Devin, R. Fournet, R. Lacroix und S. M. Marquaire, „An interpretation of the hydrogen inhibiting effect on chemical vapor deposition of pyrocarbon," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Bd. 115, S. 299–306, September 2015. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.08.009
- [202] N. Uhlenbruck, B. Dietrich, S. Heißler, C. Hofberger, R. Krumholz, L. Stoppel, V. Trouillet, S. G. Weidler und T. Wetzel, „A Carbon Capture and Utilization Process for the Production of Solid Carbon Materials from Atmospheric CO₂ – Part 2: Carbon Characterization," *ChemSusChem*, Bd. 18, e202401780, März 2025. DOI: 10.1002/cssc.202401780
- [203] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth und A. K. Geim, „Raman Spectrum of Graphene and Graphene

- Layers," *Physical Review Letters*, Bd. 97, Oktober 2006.
DOI: 10.1103/physrevlett.97.187401
- [204] V. De Pauw, A. Collin, W. Send, J. Hawecker, D. Gerthsen, A. Pfrang und T. Schimmel, „Deposition rates during the early stages of pyrolytic carbon deposition in a hot-wall reactor and the development of texture," *Carbon*, Bd. 44, S. 3091–3101, November 2006.
DOI: 10.1016/j.carbon.2006.03.017
- [205] J. W. Martin, J. L. Fogg, G. R. Francas, K. J. Putman, E. S. Turner, I. Suarez-Martinez und N. A. Marks, „Graphite rapidly forms via annihilation of screw dislocations," *Carbon*, Bd. 215, 118386, November 2023. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118386
- [206] G. R. Francas, J. W. Martin, K. J. Putman, I. Suarez-Martinez und N. A. Marks, „Mechanisms and kinetics of prismatic dislocation loop removal during graphitization," *Carbon*, Bd. 229, 119400, Oktober 2024. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119400
- [207] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. S. Xia, Y. Zhou und Z. Luo, „X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon," *Carbon*, Bd. 45, S. 1686–1695, Juli 2007.
DOI: 10.1016/j.carbon.2007.03.038
- [208] W.-G. Peng, M. Strauss, T. Pieper und H.-G. Kilian, „X-ray diffraction and model calculation on carbon blacks," *Molecular Physics*, Bd. 80, S. 419–429, Oktober 1993.
DOI: 10.1080/00268979300102351
- [209] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, C. Pantea und T. W. Zerda, „Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis," *Carbon*, Bd. 40, S. 929–937, Mai 2002. DOI: 10.1016/s0008-6223(01)00224-x
- [210] F. Tuinstra und J. L. Koenig, „Raman Spectrum of Graphite," *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 53, S. 1126–1130, August 1970. DOI: 10.1063/1.1674108
- [211] H. Diaf, A. Pereira, S. Melinon, N. Blanchard, F. Bourquard, F. Garrelie, C. Donnet und M. Vondráček, „Revisiting thin film of glassy carbon," *Physical Review Materials*, Bd. 4, 066002, Juni 2020. DOI: 10.1103/physrevmaterials.4.066002
- [212] A. C. Ferrari, „Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Communications*, Bd. 143, S. 47–57, Juli 2007. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052
- [213] M. Bera, S. Gupta und S. K. Maji, „Structural/Load-Bearing Characteristics of Polymer–Carbon Composites," in *Carbon-Containing Polymer Composites*, Springer Singapore, 2018, S. 457–502. DOI: 10.1007/978-981-13-2688-2_13
- [214] G. Ding, Y. Zhu, S. Wang, Q. Gong, L. Sun, T. Wu, X. Xie und M. Jiang, „Chemical vapor deposition of graphene on liquid metal catalysts," *Carbon*, Bd. 53, S. 321–326, März 2013.
DOI: 10.1016/j.carbon.2012.11.018
- [215] S. Z. Mortazavi, A. Reyhani und S. Mirershadi, „Hydrogen storage properties of multi-walled carbon nanotubes and carbon nano-onions grown on single and bi-catalysts

- including Fe, Mo, Co and Ni supported by MgO," *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, S. 24885–24896, September 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.069
- [216] F. Banhart, S. Redlich und S. M. Ajayan, „The migration of metal atoms through carbon onions," *Chemical Physics Letters*, Bd. 292, S. 554–560, August 1998. DOI: 10.1016/s0009-2614(98)00705-2
- [217] X. U. Bing-she, „Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes," *New Carbon Materials*, Bd. 23, S. 289–301, März 2008. DOI: 10.1016/s1872-5805(09)60001-9
- [218] Y.-C. Huang, M.-H. Teng und T.-H. Tsai, „A new model for the synthesis of graphite encapsulated nickel nanoparticles when using organic compounds in an arc-discharge system," *Diamond and Related Materials*, Bd. 103, 107719, März 2020. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107719
- [219] G. M. Florio, T. L. Werblowsky, T. Müller, B. J. Berne und G. W. Flynn, „Self-Assembly of Small Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Graphite: A Combined Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Approach," *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 109, S. 4520–4532, Februar 2005. DOI: 10.1021/jp046458v
- [220] G. L. Dong und K. J. Hüttinger, „Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures," *Carbon*, Bd. 40, S. 2515–2528, 2002. DOI: 10.1016/s0008-6223(02)00174-4
- [221] C. Crowley, R. Taylor, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, S.-C. Cheng und L. T. Scott, „Pyrolytic production of fullerenes," *Synthetic Metals*, Bd. 77, S. 17–22, Februar 1996. DOI: 10.1016/0379-6779(96)80048-8
- [222] C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, L. Cui und F. He, „Carbon onion growth enhanced by nitrogen incorporation," *Scripta Materialia*, Bd. 54, S. 1739–1743, Mai 2006. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.01.045
- [223] Z. Czigány, I. F. Brunell, J. Neidhardt, L. Hultman und K. Suenaga, „Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films consisting of cross-linked nano-onions," *Applied Physics Letters*, Bd. 79, S. 2639–2641, Oktober 2001. DOI: 10.1063/1.1412596
- [224] M. Szerencsi und G. Radnóczy, „The mechanism of growth and decay of carbon nano-onions formed by ordering of amorphous particles," *Vacuum*, Bd. 84, S. 197–201, August 2009. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.04.050
- [225] M. S. Ruiz, A. Callejas, A. Millera, M. U. Alzueta und R. Bilbao, „Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Bd. 79, S. 244–251, Mai 2007. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.10.012
- [226] S. A. Tesner und S. V. Shurupov, „Some Physico-Chemical Parameters of Soot Formation During Pyrolysis of Hydrocarbons," *Combustion Science and Technology*, Bd. 105, S. 147–161, Januar 1995. DOI: 10.1080/00102209508907744

- [227] Y. Yao, Q. Fu, Z. Zhang, H. Zhang, T. Ma, D. Tan und X. Bao, „Structure control of Pt–Sn bimetallic catalysts supported on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG),“ *Applied Surface Science*, Bd. 254, S. 3808–3812, April 2008. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.12.007
- [228] L. L. Wang, X. C. Ma, Y. Qi, S. Jiang, J. F. Jia, Q. K. Xue, J. Jiao und X. H. Bao, „Controlled growth of uniform silver clusters on HOPG,“ *Ultramicroscopy*, Bd. 105, S. 1–5, November 2005. DOI: 10.1016/j.ultramic.2005.06.009
- [229] I. N. Kholmanov, L. Gavioli, M. Fanetti, M. Casella, C. Cepek, C. Mattevi und M. Sancrotti, „Effect of substrate surface defects on the morphology of Fe film deposited on graphite,“ *Surface Science*, Bd. 601, S. 188–192, Januar 2007. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.12.064
- [230] C. Binns, S. H. Baker, C. Demangeat und J. C. Parlebas, „Growth, electronic, magnetic and spectroscopic properties of transition metals on graphite,“ *Surface Science Reports*, Bd. 34, S. 107–170, Januar 1999. DOI: 10.1016/s0167-5729(99)00004-7
- [231] J. Mittal und K.-L. Lin, „Crystal Structure Variations of Sn Nanoparticles upon Heating,“ *Journal of Electronic Materials*, Bd. 47, S. 2394–2401, Januar 2018. DOI: 10.1007/s11664-018-6063-6
- [232] S. Gu, J. Yu, X. Zeng, S. Cheng, Y. Lai, H. Zhou und Q. Zheng, „Effect of Temperature and Gas Flow on Bi₂Se₃ Nanoplates Grown by Chemical Vapor Deposition,“ *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Bd. 18, S. 7590–7594, November 2018. DOI: 10.1166/jnn.2018.16047
- [233] I. Markov und S. Stoyanov, „Mechanisms of epitaxial growth,“ *Contemporary Physics*, Bd. 28, S. 267–320, Mai 1987. DOI: 10.1080/00107518708219073
- [234] I. C. T. Nisbet und S. K. LaGoy, „Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs),“ *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Bd. 16, S. 290–300, Dezember 1992. DOI: 10.1016/0273-2300(92)90009-x
- [235] M. Brandt und D. Einhenkel-Arle, *Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Umweltbundesamt, Hrsg., Dessau-Roßlau, 2016.
- [236] N. E. Sánchez, A. Callejas, A. Millera, R. Bilbao und M. U. Alzueta, „Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures,“ *Energy*, Bd. 43, S. 30–36, Juli 2012. DOI: 10.1016/j.energy.2011.12.009
- [237] N. E. Sánchez, Á. Millera, R. Bilbao und M. U. Alzueta, „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*, Bd. 103, S. 126–133, September 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.10.027
- [238] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, *Benzo(a)pyren und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)*, 2024.
- [239] B.-S. Kim, J.-c. Lee, H.-S. Yoon und S.-K. Kim, „Reduction of SnO₂ with Hydrogen,“ *Materials Transactions*, Bd. 52, S. 1814–1817, 2011. DOI: 10.2320/matertrans.m2011118
- [240] N. Striūgas, K. Zakarauskas, G. Stravinskas und V. Grigaitienė, „Comparison of steam reforming and partial oxidation of biomass pyrolysis tars over activated carbon derived

- from waste tire," *Catalysis Today*, Bd. 196, S. 67–74, November 2012.
DOI: 10.1016/j.cattod.2012.04.065
- [241] Q. Sun, S. Yu, F. Wang und J. Wang, „Decomposition and gasification of pyrolysis volatiles from pine wood through a bed of hot char," *Fuel*, Bd. 90, S. 1041–1048, März 2011.
DOI: 10.1016/j.fuel.2010.12.015
- [242] Z. Gökdai, A. Sinağ und T. Yumak, „Comparison of the catalytic efficiency of synthesized nano tin oxide particles and various catalysts for the pyrolysis of hazelnut shell," *Biomass and Bioenergy*, Bd. 34, S. 402–410, März 2010. DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.12.003
- [243] A. Sinağ, T. Yumak, V. Balci und A. Kruse, „Catalytic hydrothermal conversion of cellulose over SnO₂ and ZnO nanoparticle catalysts," *The Journal of Supercritical Fluids*, Bd. 56, S. 179–185, März 2011. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.01.002
- [244] R. Padilla und H. Y. Sohn, „The reduction of stannic oxide with carbon," *Metallurgical Transactions B*, Bd. 10, S. 109–115, März 1979. DOI: 10.1007/bf02653980
- [245] V. Risoul, H. Richter, A. L. Lafleur, E. F. Plummer, S. Gilot, J. B. Howard und W. A. Peters, „Effects of temperature and soil components on emissions from pyrolysis of pyrene-contaminated soil," *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 126, S. 128–140, November 2005.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.019
- [246] S. Chen, S. Fatayer, B. Schuler, J. N. Metz, L. Gross, N. Yao und Y. Zhang, „The Role of Methyl Groups in the Early Stage of Thermal Polymerization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Revealed by Molecular Imaging," *Energy & Fuels*, Bd. 35, S. 2224–2233, Januar 2021. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c04016
- [247] GESTIS-Stoffdatenbank, „Zinn, Pulver," 27 Dezember 2024. [Online]. Online verfügbar unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=008380> (Zugriff am 27 Dezember 2024).
- [248] GESTIS-Stoffdatenbank, „Zinn(IV)-oxid," 27 Dezember 2024. [Online]. Online verfügbar unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=003860> (Zugriff am 27 Dezember 2024).
- [249] Rath AG, „Heissgas-Filtration," 28 Dezember 2024. [Online]. Online verfügbar unter: <https://www.rath-grouS.com/filtration> (Zugriff am 28 Dezember 2024).
- [250] J. Madej, I. Hilber, T. D. Bucheli und S. Oleszczuk, „Biochars with low polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations achievable by pyrolysis under high carrier gas flows irrespective of oxygen content or feedstock," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Bd. 122, S. 365–369, November 2016. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.09.005
- [251] I. S. Yurovskaya, W. L. Sifleet, S. J. List, M. C. Green und A. Prakash, „Carbon blacks having low PAH amounts and methods of making same". Patent US8710136B2, 29 April 2014.
- [252] O. Y. Subbotina, N. V. Kishkoparov und I. V. Frishberg, „The vapor pressure of copper, tin, and Cu–Sn alloys in the high-temperature region," *Teplofizika vysokikh temperatur*, Bd. 37.2, S. 220–225, 1999.

- [253] M. Tańczyk und K. Warmuźński, „Multicomponent pressure swing adsorption. Part II. Experimental verification of the model,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Bd. 37, S. 301–315, Juli 1998. DOI: 10.1016/s0255-2701(98)00041-5
- [254] H. Mehdipour und K. Ostrikov, „Kinetics of Low-Pressure, Low-Temperature Graphene Growth: Toward Single-Layer, Single-Crystalline Structure,” *ACS Nano*, Bd. 6, S. 10276–10286, Oktober 2012. DOI: 10.1021/nn3041446
- [255] D.-Q. Yang und E. Sacher, „Ar+-induced surface defects on HOPG and their effect on the nucleation, coalescence and growth of evaporated copper,” *Surface Science*, Bd. 516, S. 43–55, September 2002. DOI: 10.1016/s0039-6028(02)02065-4
- [256] T. Kedara Shivasharma, R. Sahu, M. C. Rath, S. J. Keny und B. R. Sankapal, „Exploring tin oxide based materials: A critical review on synthesis, characterizations and supercapacitive energy storage,” *Chemical Engineering Journal*, Bd. 477, 147191, Dezember 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147191
- [257] Z. Li, W. Lv, C. Zhang, J. Qin, W. Wei, J.-J. Shao, D.-W. Wang, B. Li, F. Kang und Q.-H. Yang, „Nanospace-confined formation of flattened Sn sheets in pre-seeded graphenes for lithium ion batteries,” *Nanoscale*, Bd. 6, S. 9554–9558, 2014. DOI: 10.1039/c4nr01924e
- [258] J. W. Wang, X. H. Liu, S. X. Mao und J. Y. Huang, „Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during In Situ Sodium Insertion and Extraction,” *Nano Letters*, Bd. 12, S. 5897–5902, Oktober 2012. DOI: 10.1021/nl303305c
- [259] E. Shamsaei, F. B. de Souza, X. Yao, E. Benhelal, A. Akbari und W. Duan, „Graphene-based nanosheets for stronger and more durable concrete: A review,” *Construction and Building Materials*, Bd. 183, S. 642–660, September 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.201
- [260] D. Jayasooriya, S. Rajeev und J. Sanjayan, „Application of Graphene-Based Nanomaterials as a Reinforcement to Concrete Pavements,” *Sustainability*, Bd. 14, S. 11282, September 2022. DOI: 10.3390/su141811282
- [261] B. A. Salami, F. Mukhtar, S. A. Ganiyu, S. Adekunle und T. A. Saleh, „Graphene-based concrete: Synthesis strategies and reinforcement mechanisms in graphene-based cementitious composites (Part 1),” *Construction and Building Materials*, Bd. 396, S. 132296, September 2023. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132296
- [262] D.-Y. Yoo, T. Oh und N. Banthia, „Nanomaterials in ultra-high-performance concrete (UHPC) – A review,” *Cement and Concrete Composites*, Bd. 134, S. 104730, November 2022. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104730
- [263] Clarivate, „Web of Science,” Januar 2025. [Online]. Online verfügbar unter: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search> (Zugriff am 14. Januar 2025).
- [264] I. V. Kudinov, A. A. Pimenov, Y. A. Kryukov und G. V. Mikheeva, „A theoretical and experimental study on hydrodynamics, heat exchange and diffusion during methane pyrolysis in a layer of molten tin,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 46, S. 10183–10190, März 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.138

- [265] M. Msheik, S. Rodat und S. Abanades, „Enhancing molten tin methane pyrolysis performance for hydrogen and carbon production in a hybrid solar/electric bubbling reactor,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 49, S. 962–980, Januar 2024. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.068
- [266] N. Zaghloul, S. Kodama und H. Sekiguchi, „Hydrogen Production by Methane Pyrolysis in a Molten-Metal Bubble Column,“ *Chemical Engineering & Technology*, Bd. 44, S. 1986–1993, September 2021. DOI: 10.1002/ceat.202100210
- [267] N. Gokon, Y. Oku, H. Kaneko und Y. Tamaura, „Methane reforming with CO₂ in molten salt using FeO catalyst,“ *Solar Energy*, Bd. 72, S. 243–250, März 2002. DOI: 10.1016/s0038-092x(01)00097-4
- [268] C. F. Patzschke, B. Parkinson, J. J. Willis, S. Nandi, A. M. Love, S. Raman und K. Hellgardt, „Co-Mn catalysts for H₂ production via methane pyrolysis in molten salts,“ *Chemical Engineering Journal*, Bd. 414, S. 128730, Juni 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128730
- [269] B. Parkinson, C. F. Patzschke, D. Nikolis, S. Raman und K. Hellgardt, „Molten salt bubble columns for low-carbon hydrogen from CH₄ pyrolysis: Mass transfer and carbon formation mechanisms,“ *Chemical Engineering Journal*, Bd. 417, S. 127407, August 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127407
- [270] Bronkhorst, *FLUIDAT*, 2023. Online verfügbar unter: <https://www.fluidat.com/default.asp> (Zugriff am 03. November 2023).
- [271] M. E. Wieser und T. B. Coplen, „Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report),“ *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 83, S. 359–396, Dezember 2010. DOI: 10.1351/pac-rep-10-09-14
- [272] Cantera, „mechanism_reduction.py,“ [Online]. Online verfügbar unter: https://cantera.org/examples/python/kinetics/mechanism_reduction.py.html (Zugriff am 15. März 2022).
- [273] V. Bonu, A. Das, A. K. Sivadasan, A. K. Tyagi und S. Dhara, „Invoking forbidden modes in SnO₂ nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Bd. 46, S. 1037–1040, Juni 2015. DOI: 10.1002/jrs.4747
- [274] L. de Souza Vieira, „A review on the use of glassy carbon in advanced technological applications,“ *Carbon*, Bd. 186, S. 282–302, Januar 2022. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.10.022
- [275] Y. Zhang, J. R. G. Evans und S. Yang, „Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks,“ *Journal of Chemical & Engineering Data*, Bd. 56, S. 328–337, Januar 2011. DOI: 10.1021/je1011086
- [276] A. Uihlein, „Analyse des Einflusses von CO₂-haltigem Eduktgas auf die Herstellung von Carbon Black Partikeln mittels Methanpyrolyse“, Masterarbeit, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Juli 2020.

10 Anhang

10.1 Stand der Technik

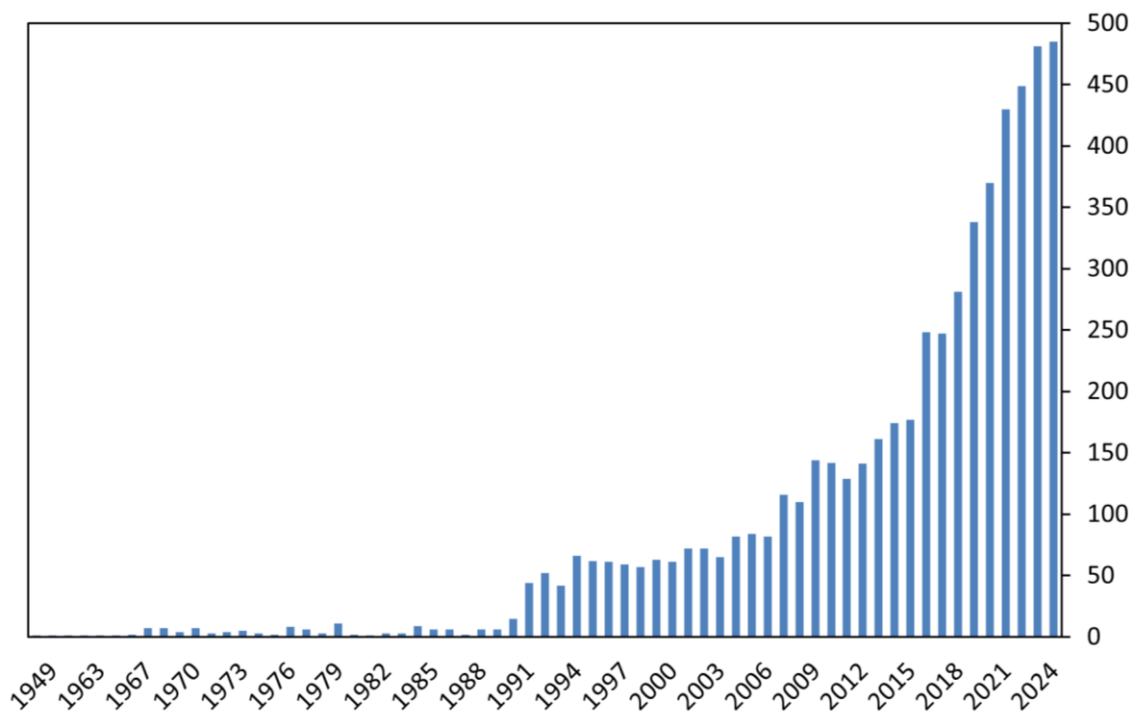


Abbildung 38. Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen pro Jahr bis einschließlich 2024, die mit der Suchanfrage „methane pyrolysis“ bei „Web of Science™“ [263] gefunden wurden.

Tabelle 8. Übersicht der experimentellen Studien zur Methanpyrolyse in Blasensäulenreaktoren mit geschmolzenen Metallen oder Metalllegierungen. Die Temperatur (T), der anfängliche Methanvolumenanteil $y_{\text{CH}_4,0}$, das/ die zur Verdünnung genutzte(n) Gas(e) (VD), der Pyrolysefeedgasvolumenstrom \dot{V}_{PFG} und die Verweilzeit (VWZ) im flüssigen Metall (LM)/im mit Gas gefüllten Reaktorkopf (G)/ insgesamt im Reaktor (ges) sind zur Charakterisierung der Kohlenstoffsynthesebedingungen angegeben. Der Druck am Reaktorauslass war, falls nicht anders angegeben, etwa atmosphärisch oder es wurden keine Angaben gemacht. Außerdem ist angegeben, ob der Kohlenstoff (C(s)) unter eindeutigen Synthesebedingungen (ESB) hergestellt wurde, sodass sich das Kohlenstoffprodukt einer eindeutigen Kombination aus Syntheseparametern zuordnen lässt.

Metall(e)	T in °C	$y_{\text{CH}_4,0}$	VD	\dot{V}_{PFG} in ml _N /min	VWZ in s	ESB C(s)	C(s) Produkt	Jahr	Quelle
Sn, Pb	600 - 800	0,95	C ₂ H ₆	1 - 25	-	nein	Lose Partikelagglomerate, körnige und stabähnliche Strukturen	2003	Serban [62]
Sn	820 - 1000	1	-	50 – 200	-	nein	Plättchen mit unebenen Kanten	2015	Geißler [22]
Sn	700 – 950	1	-	5 – 200	G >> LM	-	-	2015	Plevan [83]
Sn	930 - 1175	0,1 - 1	N ₂	50 - 200	3,2 – 4,9 (LM) 16,7 (G)	nein	Zu Flocken (15-20 µm) agglomerierte sphärische Primärpartikel (40-100 nm)	2016	Geißler [23]
Sn	1000	1	-	25 – 250	-	-	-	2021	Kudinov [264]
Sn	1000 - 1400	0,1; 0,3; 0,5	Ar	500 - 1000	ca. 0,5 (LM)	nein	Große Flocken mit feinen Partikeln ($d_p < 50$ nm) auf Oberfläche	2022	Msheik [57]
Sn	950 - 1110	0,9 - 1	C ₂ H ₆	ca. 300 - 500	-	-	-	2023	Hofberger [55] [71]
Sn	920 - 1174	0,85 - 1	C ₂ H ₆	ca. 160 - 1500	4 – 4,6 (LM)	-	-	2023	Hofberger [56]
Sn	900 – 1250	1	-	1000 - 4000	-	-	-	2023	Neuschitzer [58]
Sn	1250	0,04	N ₂	300	-	ja	Graphen/ Graphit mit 11-15 Lagen	2023	Qiao [60]
Sn	1200 – 1300	0,3	Ar	250 - 500	1,09 – 2,25 s (ges)	nein	Dünne Flocken mit Sn-Verunreinigung	2024	Msheik [265]
Sn	900 – 1000	1 0,8855	- C ₂ H ₆ u.a.	200	-	ja	Sphärische Partikel, Fasern, unregelmäßig geformte Partikel	2024	Patlolla [64]
Al	1000	1	-	250	-	ja	Sphärische Partikel ($\bar{d}_p = 1,1$ µm) mit breiter PSD	2024	Patlolla [89]
Cu	1150 - 1450	0,005 – 0,05	H ₂ :CH ₄ 1:1, Rest N ₂	10000	-	ja	Graphen/ Graphit mit bis zu 46 Lagen	2017	Tang [59]
Ga	850 - 1119	0,5	Ar	450	0,5 (LM)	-	- (C aus Leerrohr-Versuch analysiert)	2021	Leal-Pérez [25]

Anhang

Metall(e)	T in °C	$\gamma_{CH_4,0}$	VD	\dot{V}_{PFG} in ml _N /min	VWZ in s	ESB C(s)	C(s) Produkt	Jahr	Quelle
Mg	300 - 700	1	-	4-5	-	?	700 °C (?): „fluffiger“ Kohlenstoff (Wang) dünne Flocken (eigene Interpretation)	2008	Wang [74]
Te	900 - 980	0,7	Ar	10	< 12 s (ges)	nein	Ungeordneter, sp ² -hybridisierter Kohlenstoff	2020	Zeng [73]
Sn SnCu SnNi	950 - 1050	0,35	N ₂	70	-	Nein (3 T pro LM)	„körnige“ Aggregatstruktur in allen Proben. 30 % Cu: zusätzlich CNT mit Metallkern	2021	Zaghloul [266]
Sn SnNi	700 - 1000	1	-	10	0,46 – 1,1 (LM)	ja	SnNi, 1000 °C: Aggregate aus sphärischen und stabförmigen Partikeln, einige Flocken	2023	Kim [61]
Cu, Bi NiBi, CuBi	1000 - 1100	0,09	Ar	2,75	0,7 (LM)	-	-	2019	Palmer [75]
Cu, Bi, Sn CuBi, CuSn, CuNi, CuGa	1160	1	-	500	-	ja	CuSn, CuNi: (aufgerollte?) Flocken/ Fasern CuBi, CuGa: feine Partikel	2023	Scheiblehner [92]
Cu, Sn, CuNiSn	1160	1	-	500	-	-	-	2023	Scheiblehner [82]
Ni/Pt/Pd + In/Ga/Sn/ Pb/ Bi	1000 - 1065	0,05 – 1	Ar	10	ca. 2 (LM)	nein	NiBi (27:73 molar): große Agglomerate, eventuell auch Flocken. Überwiegend graphitisch und sp ² -hybridisiert	2017	Upham [72]
NiBi	920 - 1000	0,7 - 1	Ar	10 - 30	0,7 (LM) 180 (G)	ja	1000 °C, 10 ml _N /min mit 70 % CH ₄ : Hauptsächlich Flocken, hohe Defektdichte	2019	Rahimi [67]
NiBi	900 - 1000	0,6	Ar	20	0,6	ja	1000 °C: Partikel(agglomerate) mit heterogener, unebener Oberfläche, hohe Defektdichte	2020	Palmer [63]
Ni/Zn/Cu/ NiMo/ ZnMo/Cu Mo/NiW + Bi	450 – 800	0,1 - 1	N ₂	1 - 8	7,8 (LM)	ja	800 °C, NiMo-Bi, 4 ml _N /min 100 % CH ₄ : C mit hoher Defektdichte (nur Raman)	2023	Chen [76]

Tabelle 9. Übersicht der experimentellen Studien zur Methanpyrolyse in Blasensäulenreaktoren mit geschmolzenen Salzen oder Salzmischungen. Die Temperatur (T), der anfängliche Methanvolumenanteil $y_{\text{CH}_4,0}$, das/ die zur Verdünnung genutzte(n) Gas(e) (VD), der Pyrolysefeedgasvolumenstrom \dot{V}_{PFG} und die Verweilzeit (VWZ) im flüssigen Salz (LS)/im mit Gas gefüllten Reaktorkopf (G)/ insgesamt im Reaktor (ges) sind zur Charakterisierung der Kohlenstoffsynthesebedingungen angegeben. Der Druck am Reaktorauslass war, falls nicht anders angegeben, etwa atmosphärisch oder es wurden keine Angaben gemacht. Außerdem ist angegeben, ob der Kohlenstoff (C(s)) unter eindeutigen Synthesebedingungen (ESB) hergestellt wurde, sodass sich das Kohlenstoffprodukt einer eindeutigen Kombination aus Syntheseparametern zuordnen lässt.

Salz(e)	T in °C	$y_{\text{CH}_4,0}$	VD	\dot{V}_{PFG} in ml _N /min	VWZ in s	ESB C(s)	C(s) Produkt	Jahr	Quelle
KCl KCl + MnCl ₂	700 – 1050	1	-	5 - 20	0,6	nein	Flocken und Aggregate kleiner Partikel. Flockenanteil und Grapitisierungsgrad höher für KCl-MnCl ₂ als für KCl.	2019	Kang [65]
KCl + NaCl KCl + NaCl + FeCl ₃	750 - 1000	0,5	Ar	20	0,5	ja	1000 °C, KCl + NaCl: Aggregate amorpher, sphärischer Partikel 1000 °C, KCl + NaCl + FeCl ₃ : Partikelaggregate und graphitische Flocken	2020	Kang [86]
KCl	700 - 1000	0,1 – 0,9	Ar	20	< 0,3	nein	Hohe Defektdichte (nur Raman)	2021	Boo [90]
KCl, KBr, NaCl, NaBr	950 - 1150	1 0,33; 0,5; 0,66; 0,75	- H ₂	15	0,75	ja	100 % CH ₄ , KCl: 950 °C: große „Blumenkohlaggregate“ 1000 °C: Übergang zu lockeren Aggregaten und Flocken 1050-1150 °C: dünne, löchrige Flocken	2021	Palmer [78]
KCl, KBr, NaCl, NaBr, NaBr-KBr	850 - 1000	1	-	15	< 1s	ja	Alle Salze, 1000 °C: „Blumenkohlaggregate“ aus sphärischen Partikeln, hohe Defektdichte	2021	Parkinson [66]
KCl KCl + MnCl ₂	850 - 1050	0,9 - 1	Höhere KW	15 – 16,5	0,75	ja	KCl, 1000 °C, 100 % CH ₄ : „Blumenkohlaggregate“ aus sphärischen Primärpartikeln mit breiter PSD KCl, 1000 °C, 95 % CH ₄ + 5% C ₃ H ₈ : Flocken, einige feine Aggregate	2022	Palmer [84]
KCl-NaCl + Cr-/Fe-/Ru-/Ni-/Pd-/Cu-Chlorid	850	0,09	Ar	110	2 - 3	ja	mit CuCl ₂ : Flocken und CB, insgesamt hohe Defektdichte und amorpher Anteil. Mischung aus sp ³ - und sp ² -hybridisiertem Kohlenstoff	2022	Zhao [87]
KCl MnCl ₂ KCl + MnCl ₂	750 - 1050	0,5	Ar	20	0,5	ja	1000 °C Synthese KCl: lose Aggregate amorpher Primärpartikel MnCl ₂ : Aggregate kleiner Primärpartikel	2023	Bae [77]

MnCl₂ + KCl: "Blumenkohlaggregate" (> 1 µm) aus kleinen, graphitischen Primärpartikeln

Salz(e)	T in °C	y _{CH₄,0}	VD	\dot{V}_{PFG} in ml _N /min	VWZ in s	ESB C(s)	C(s) Produkt	Jahr	Quelle
KBr-MgCl ₂ KBr-MnCl ₂	800 - 1050	0,25 - 1	H ₂	20	0,7	nein	KBr-MgCl ₂ : ungeordnet, hohe Defektdichte KBr-MnCl ₂ : graphitisch	2024	Sheil2024 [88]

Tabelle 10. Übersicht der experimentellen Studien zur Methanpyrolyse in Blasensäulenreaktoren mit Mischsystemen (geschmolzenes Metall + Salz oder geschmolzenes Salz + feste Katalysatorpartikel (Kat,s)). Die Temperatur (T), der anfängliche Methanvolumenanteil y_{CH₄,0}, das/ die zur Verdünnung genutzte(n) Gas(e) (VD), der Pyrolysefeedgasvolumenstrom \dot{V}_{PFG} und die Verweilzeit (VWZ) im flüssigen Metall (LM)/ im flüssigen Salz (LS)/ im mit Gas gefüllten Reaktorkopf (G)/ insgesamt im Reaktor (ges) sind zur Charakterisierung der Kohlenstoffsynthesebedingungen angegeben. Der Druck am Reaktorauslass war, falls nicht anders angegeben, etwa atmosphärisch oder es wurden keine Angaben gemacht. Außerdem ist angegeben, ob der Kohlenstoff (C(s)) unter eindeutigen Synthesebedingungen (ESB) hergestellt wurde, sodass sich das Kohlenstoffprodukt einer eindeutigen Kombination aus Syntheseparametern zuordnen lässt.

Schmelze(n)/ fester Katalysator	T in °C	y _{CH₄,0}	VD	\dot{V}_{PFG} in ml _N /min	VWZ in s	ESB C(s)	C(s) Produkt	Jahr	Quelle
Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃ + FeO (Kat, s)	950	0,5	CO ₂	50 - 400	-	-	-	2002	Gokon [267]
NaBr-KBr + CoMn (Kat,s)	850 - 1000	1	-	15	-	nein	Hohe Defektdichte, vermutlich amorpher Anteil	2021	Patschke [268]
NaBr-KBr + Al ₂ O ₃ (Kat, s)	850 - 1000	1	-	15	-	-	-	2021	Parkinson [269]
NaBr-KBr + WS ₂ /WC/Al ₂ O ₃ /MoS ₂ (Kat, s)	800 - 900	1	-	20	-	ja	MoS ₂ , 800 °C: Amorpher Kohlenstoff/ hohe Defektdichte (nur Raman)	2024	McConnachie [85]
NiBi + KBr/NaBr	920 - 1000	0,7 - 1	Ar	10 - 30	0,7 (LM) 0,5 (LS) 180 (G)	ja	Beide LS, 1000 °C, 10 ml _N /min mit 70 % CH ₄ : Überwiegend Flocken, außerdem "Bambus"-CNT, Rußaggregate. Insgesamt hohe Defektdichte.	2019	Rahimi [67]
NiBi + NaCl/NaBr/KCl/KBr	880 - 1000	0,9	N ₂	10	-	nein	Hohe Defektdichte, vermutlich amorpher Anteil (nur Raman)	2023	Seo [81]

10.2 Theoretische Grundlagen

10.2.1 Bewertung des Vorkammervolumens

Sano und Mori [133] beurteilten den Einfluss des Vorkammervolumens V_{Ch} auf die Blasenbildung mit Hilfe der sogenannten Kapazitätzahl N_C , die außerdem die Flüssigkeitsdichte ρ_L , den statischen Druck p_s an der Düsenöffnung und den Innendurchmesser $d_{O,i}$ der Düse berücksichtigt. Ergibt sich nach Gleichung (A.1), dass $N_C < 1$ ist, so wird V_{Ch} als klein eingestuft. In diesem Fall liegen während der Blasenbildung konstante Volumenstromverhältnisse vor. Es kommt jedoch zu Druckschwankungen.

$$N_C = \frac{4\rho_L g V_{Ch}}{\pi p_s d_{O,i}^2} \quad (A. 1)$$

Nahezu konstante Druckverhältnisse ergeben sich hingegen für große Vorkammervolumina, die laut Sano und Mori [133] ab $N_C > 9$ vorliegen. Für den Fall, dass die Düse nur schlecht von der Flüssigkeit benetzt wird, gaben die Autoren außerdem die modifizierte Gleichung (A.2) zur Berechnung von N_C' an. Diese bezieht zusätzlich den Kontaktwinkel θ und den Außendurchmesser $d_{O,a}$ der Düse ein.

$$N_C' = \frac{4\rho_L g \sin\theta V_{Ch}}{\pi p_s d_{O,i} d_{O,a}} \quad (A. 2)$$

10.2.2 Korrelationen zur Berechnung des anfänglichen, äquivalenten Blasendurchmessers

Die folgende Aufführung von Korrelationen zur Berechnung des äquivalenten Blasendurchmessers $d_{B,0}$ unmittelbar nach der Blasenbildung beschränkt sich auf Korrelationen, die auf die Blasenbildung mit kleinen Vorkammervolumina ($N_C < 1$) anwendbar sind. In Kapitel 3.3.1 wurde das Vorkammervolumen des Pyrolysereaktors, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, als klein eingeschätzt. Für mittlere Kapazitätzahlen im Bereich $1 < N_C < 9$ wird auf die Korrelationen von Sano und Mori [133], Irons und Guthrie [137] und Andreini et al. [147] verwiesen, die die Blasenbildung in geschmolzenen Metallen mit mittleren Vorkammervolumina beschreiben. Bei Versuchen in flüssigem Silber und Quecksilber stellten Sano und Mori [133] fest, dass Korrelationen aus der Literatur für gut benetzbare Düsen modifiziert werden müssen, um die experimentellen Werte im schlecht benetzbaren Flüssigmetallsystem wiederzugeben. Durch das Ersetzen des Düseninnendurchmessers $d_{O,i}$ mit dem Düsenaußendurchmesser $d_{O,a}$ konnten sie schließlich bestehende Korrelationen zur Berechnung des Blasendurchmessers in den von ihnen untersuchten Flüssigmetallsystemen verwenden [133]. Dieses Vorgehen sollte auch auf die nachfolgenden Korrelationen angewandt werden, falls die verwendete Düse nur schlecht von der eingesetzten

Flüssigkeit benetzt wird. Der Düsendurchmesser ist daher in den folgenden Gleichungen mit dem Ziel einer stoffsystemunabhängigen Schreibweise nur als d_O angegeben.

Davidson und Amick

Durch die Variation des Düseninnendurchmessers ($0,034 \text{ cm} \leq d_{O,i} \leq 1,58 \text{ cm}$) und des Gasvolumenstroms ($0,01 \text{ ml/s} \leq \dot{V}_G \leq 250 \text{ ml/s}$) in einem Luft-Wasser und einem Luft-Mineralölsystem bei Atmosphärendruck leiteten Davidson und Amick [139] den in Gleichung (A.3) gegebenen empirischen Zusammenhang zwischen dem äquivalenten Blasendurchmesser $d_{B,0}$, \dot{V}_G und $d_{O,i}$ ab.

$$d_{B,0} = 0,54(\dot{V}_G d_O^{0,5})^{0,289} \quad (\text{A.3})$$

Iguchi und Chihara

Iguchi und Chihara [140] untersuchten die maximale Blasenbildungsfrequenz $f_{B,\max}$ im CFR (*constant frequency regime*) für einen Gasvolumenstrombereich zwischen 8 ml/s und 300 ml/s am Düsenaustritt. Als Stoffsystem für ihre Versuche wählten sie Luftblasen in Wasser. Sie beschreiben jedoch auch eine gute Übereinstimmung der Korrelation mit Flüssigmetallsystemen bei Atmosphärendruck. Ihre Messergebnisse verglichen die Autoren mit den Werten für $f_{B,\max}$, die sich aus der Korrelation von Davidson und Amick [139] ableiten lassen. $f_{B,\max}$ berechneten sie als Quotient des Gasvolumenstroms und des äquivalenten Blasenvolumens $V_{B,0}$, das sich aus der Korrelation von Davidson und Amick [139] für $d_{B,0}$ ergibt. Bei Atmosphärendruck stimmten ihre Messwerte gut mit der so berechneten Frequenz $f_{B,\max}$ überein. Da eine Erhöhung oder Absenkung des Drucks jedoch zu Abweichungen führte, schlugen Iguchi und Chihara [140] für den Druckbereich zwischen 59 mbar und 2 bar die in Gleichung (A.4) gegebene Korrelation für $f_{B,\max}$ vor. Sie berücksichtigt den Druck an der Düsenöffnung in Form der dort vorliegenden Gasdichte ρ_G und des tatsächlichen Gasvolumenstroms \dot{V}_G .

$$f_{B,\max} = 1,06 \left(\frac{\rho_L g^3}{\sigma_L} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,2} \left[\frac{(\dot{V}_G^2 / g)^{0,2}}{d_O} \right]^n \quad (\text{A.4})$$

Die Berechnungsvorschriften für den Exponenten n lauten wie folgt.

$$z_{50}/b_{\alpha,50} \geq 10/3: \quad n = 0,06 z_{50}/b_{\alpha,50} + 0,3$$

$$z_{50}/b_{\alpha,50} < 10/3: \quad n = 0,5$$

$$z_{50} = a d_O Fr_m^b$$

$$a = 0,77 \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,28} \quad b = 0,89 \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{-0,16}$$

$$Fr_m = \rho_G \dot{V}_G^2 / (\rho_L g d_0^5)$$

$$b_{\alpha,50} = c \left(\frac{\dot{V}_G^2}{g} \right)^{0,2} \quad c = 0,26 \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,07}$$

Aus dem Zusammenhang, dass die Blasenfrequenz den Quotienten aus Gasvolumenstrom und Blasenvolumen darstellt, leiteten Iguchi und Chihara [140] außerdem den in Gleichung (A.5) gegebenen Ausdruck zur Berechnung des äquivalenten Blasendurchmessers ab. Um eine bessere Übereinstimmung mit Literaturdaten zu erreichen, fügten sie noch den Faktor 1,25 ein. Der Exponent n wird nach den oben gegebenen Berechnungsvorschriften bestimmt.

$$d_{B,0} = 1,25 \left(\frac{6\dot{V}_G}{1,06\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{\sigma_L}{g^3 \rho_L} \right)^{1/12} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{1/15} \left[\frac{d_0}{(\dot{V}_G^2/g)^{0,2}} \right]^{n/3} \quad (A.5)$$

Mersmann

Mersmann [141] leitete aus einer theoretischen Analyse die in Gleichung (A.6) gegebene Korrelation für die anfängliche Blasengröße $d_{B,0}$ her, die er mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren sowie eigenen Messungen abglich. K stellt dabei einen Fitparameter dar, der laut Mersmann für die Messdaten aus der Literatur zwischen 10 und 15 variiert. Für seine eigenen Versuchsergebnisse gibt er sogar einen Wert von $K = 26$ an.

$$d_{B,0} = \left[\frac{3\sigma_L d_0}{\rho_L g} + \left(\frac{9\sigma_L^2 d_0^2}{\rho_L^2 g^2} + \frac{K \dot{V}_G^2 d_0}{g} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (A.6)$$

Gaddis und Vogelpohl

Durch die theoretische Analyse der Kräfte, die in verschiedenen Phasen der Blasenbildung wirken, leiteten Gaddis und Vogelpohl [142] die in Gleichung (A.7) gegebene Korrelation für die Berechnung des anfänglichen äquivalenten Blasendurchmessers $d_{B,0}$ her.

$$d_{B,0} = \left[\left\{ \frac{6d_0\sigma_L}{\rho_L g} \right\}^{\frac{4}{3}} + \left\{ \frac{81 \nu_L \dot{V}_G}{\pi g} \right\} + \left\{ \frac{135 \dot{V}_G^2}{4\pi^2 g} \right\}^{\frac{4}{5}} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (A.7)$$

Dabei berücksichtigten sie neben der Flüssigkeitsdichte ρ_L auch die Oberflächenspannung σ_L und Viskosität ν_L der flüssigen Phase. Zur Validierung der Korrelation verglichen Gaddis und Vogelpohl [142] experimentell bestimmte Durchmesser von Luftblasen in verschiedenen Flüssigkeiten, die einen breiten Viskositätsbereich abdecken, mit den nach Gleichung (A.7) berechneten Werten von

$d_{B,0}$. Der Innendurchmesser $d_{0,i}$ der Düse variierte dabei im Bereich $0,2 \text{ mm} \leq d_{0,i} \leq 6 \text{ mm}$. Durch den Abgleich mit einem breiten Bereich von Gasvolumenströmen \dot{V}_G umfasste ihre Validierung der Korrelation sowohl das CVR (*constant volume regime*) als auch das CFR (*constant frequency regime*) der Blasenbildung. Gleichung A.7 ist somit anwendbar, bis das JR (*jetting regime*) erreicht wird [142]. Sarrafi et al. [184] stellten bei einem Vergleich von Korrelationen fest, dass die Korrelation von Gaddis und Vogelpohl [142] sowohl für Einzeldüsen als auch für Lochplatten die Blasenbildung am besten beschrieb.

10.2.3 Korrelationen zur Berechnung der Blasenauftiegs- geschwindigkeit

Mendelson

Mendelsons Korrelation [143], die in Gleichung (A.8) gegeben ist, beschreibt die Blasenauftiegs-
geschwindigkeit u_B in Analogie zur Ausbreitungsgeschwindigkeit von Oberflächenwellen. Sie ist auf die Regionen 3 und 4, also oberhalb des Blasenauftiegsbereichs in den Regionen 1 und 2, der durch viskose Kräfte bestimmt wird (Vgl. Abschnitt 3.3.2), beschränkt. Mendelson [143] verglich die aufsteigenden Blasen dafür mit Grenzflächenstörungen, die sich wellenartig ausbreiten.

$$u_B = \sqrt{\frac{2\sigma_L}{d_B \rho_L} + g \frac{d_B}{2}} \quad (\text{A. 8})$$

Mendelson [143] stellte für den Aufstieg von Blasen in Wasser eine sehr gute Übereinstimmung der Korrelation mit experimentellen Werten fest. Bei der Verwendung anderer Flüssigkeiten (z.B. Terpentin) bemerkte er z.T. jedoch deutliche Abweichungen.

Jamialahmadi

Jamialahmadi et al. [144] erweiterten die Korrelation von Mendelson [143] für den Aufstieg sehr kleiner Blasen im Stokes-Bereich (Region 1). Die mit den nachfolgenden Gleichungen berechneten Aufstiegsgeschwindigkeiten in den Regionen 3 und 4 entsprechen somit den Werten von u_B , die sich auch mit Mendelsons Korrelation ergeben.

$$u_B = \frac{u_B^{\text{sp}} u_B^{\text{w}}}{\sqrt{(u_B^{\text{sp}})^2 + (u_B^{\text{w}})^2}} \quad (\text{A. 9})$$

Die Berechnungsvorschriften für u_B^{sp} und u_B^{w} lauten wie folgt.

$$u_B^{\text{sp}} = \frac{g(\rho_L - \rho_G)d_B^2}{18\eta_L} \left(\frac{3\eta_L + 3\eta_G}{2\eta_L + 3\eta_G} \right) \quad (\text{A. 10})$$

$$u_B^w = \sqrt{\frac{2\sigma_L}{d_B(\rho_L + \rho_G)} + g \frac{d_B}{2}} \quad (\text{A. 11})$$

Rodrigue

Rodrigue [145] wollte eine allgemeingültige, stoffsystemunabhängige Korrelation zur Beschreibung der Blasenauftiegs geschwindigkeit in reinen Newtonschen Fluiden finden. Auf Basis vieler Literaturdaten, die einen weiten Bereich von Morton- und Reynoldszahlen abdecken ($3,62 \times 10^{-14} \leq M \leq 9,4 \times 10^4, Re \leq 2 \times 10^5$), erstellte er die in den nachfolgenden Gleichungen gegebene, empirische Korrelation.

$$u_B = V \left(\frac{\sigma_L \eta_L}{\rho_L^2 d_B^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A. 12})$$

Dabei wird V nach Gleichung A.13 und die darin enthaltene Variable F nach Gleichung A.14 berechnet.

$$V = \frac{F}{12} \left[\frac{\left(1 + 1,31 \times 10^{-5} M^{\frac{11}{20}} F^{\frac{73}{33}} \right)^{\frac{21}{176}}}{\left(1 + 0,02 F^{\frac{10}{11}} \right)^{\frac{10}{11}}} \right] \quad (\text{A. 13})$$

$$F = g \left[\frac{\rho_L^5 d_B^8}{\sigma_L \eta_L^4} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A. 14})$$

Die von Rodrigue [145] ausgewerteten Literaturdaten umfassten u.a. auch Daten für den Blasenauftieg in flüssigen Metallen (Hg, Ag). Kulkarni und Joshi [149] merkten an, dass die Genauigkeit von Rodrigues Korrelation [145] mit zunehmender Viskosität der flüssigen Phase abnimmt.

10.2.4 Korrelationen zur Berechnung des Wandfaktors

Tabelle 11. Korrelationen nach Collins [151] (zitiert nach Krishna et al. [150]) und Clift et al. [136] zur Bestimmung des Wandfaktors WF in Abhängigkeit vom Größenverhältnis $\lambda = d_B/d_R$ und der Eötvös-Zahl Eu , die ein Maß für die Blasengröße darstellt.

Eötvös-Zahl	Größenverhältnis	Wandfaktor	Autor
$Eu > 40$	$\lambda < 0,125$	$WF = 1$	Collins [151]
$Eu > 40$	$0,125 < \lambda < 0,6$	$WF = 1,13 \exp\{-\lambda\}$	Collins [151]
$Eu > 40$	$\lambda > 0,6$	$WF = 0,496 \sqrt{\lambda}$	Collins [151]
$Eu < 40$	$\lambda < 0,6$	$WF = [1-\lambda^2]^{1,5}$	Clift et al. [136]

10.2.5 Sinkgeschwindigkeit einer Partikel im freien Fall

Auf eine Partikel im freien Fall wirken die Auftriebskraft F_A , die Gewichtskraft F_G und die Widerstandskraft F_W , wobei F_G den anderen beiden Kräften entgegengesetzt ist, wie in Abbildung 39 dargestellt.

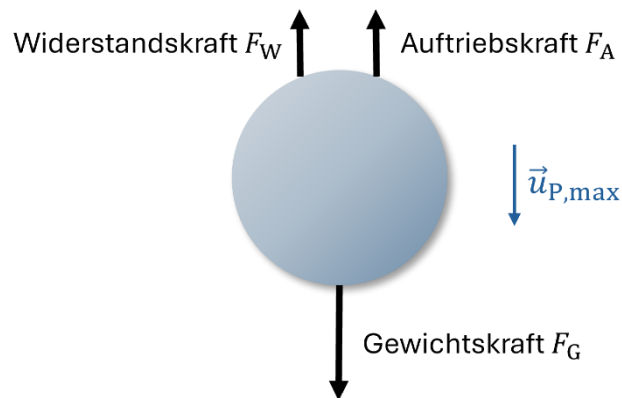


Abbildung 39. Kräftegleichgewicht an einer Partikel, die ihre maximale Sinkgeschwindigkeit $u_{p,max}$ im freien Fall erreicht hat.

Die Auftriebskraft F_A ist durch Gleichung (A.15) gegeben und hängt von der Gasdichte ρ_G , dem Ortsfaktor g und dem Partikeldurchmesser d_P ab.

$$F_A = \frac{\pi}{6} d_P^3 \rho_G g \quad (\text{A. 15})$$

Der in Gleichung (A.16) gegebene Zusammenhang für die Berechnung der Gewichtskraft F_G gleicht der Formel für die Auftriebskraft. Statt der Gasdichte wird jedoch die Feststoffdichte ρ_S verwendet.

$$F_G = \frac{\pi}{6} d_P^3 \rho_S g \quad (\text{A. 16})$$

Während F_G und F_A mit dem Partikelvolumen korrelieren, beeinflusst der Strömungsquerschnitt A_W die Widerstandskraft F_W . Für eine sphärische Partikel entspricht A_W einer Kreisfläche. Neben der Gasdichte und der Relativgeschwindigkeit u_{rel} zwischen Gas und Partikel fließt auch noch der

Widerstandskoeffizient c_W in Gleichung (A.17) ein, die die Berechnungsvorschrift für F_W wiedergibt.

$$F_W = \frac{\rho_G}{2} u_{\text{rel}}^2 c_W \frac{\pi}{4} d_P^2 \quad (\text{A. 17})$$

Da das Gas bei der Betrachtung des freien Falls einer Partikel nicht strömt, entspricht u_{rel} hier der Partikelsinkgeschwindigkeit. Wenn die Partikel ihre maximale Sinkgeschwindigkeit $u_{P,\text{max}}$ im freien Fall erreicht hat, stehen die drei Kräfte im Gleichgewicht, wie in Gleichung (A.18) gegeben.

$$F_W = F_G - F_A \quad (\text{A. 18})$$

Das Einsetzen der Gleichungen (A.15) bis (A.17) in Gleichung (A.18) und das Umstellen nach $u_{P,\text{max}}$ ergibt Gleichung (7) in Kapitel 3.4.1 im Hauptteil. $u_{P,\text{max}}$ entspricht dabei der Gasgeschwindigkeit $u_{T,\text{min}}$, die für den pneumatischen Transport einer einzelnen Partikel mindestens erforderlich ist.

10.3 Mess- und Regelungskomponenten

Alle Messdaten und Regelstellwerte sowie -istwerte wurden mit der Software OPAL20-7 aufgezeichnet.

10.3.1 Temperaturmessung

Die lokalen Temperaturen im Pyrolysereaktor wurden mit Typ K Thermoelementen (nach DIN EN60584) von der Firma ThermoExpert Deutschland gemessen. Die Fühlerlänge war von der axialen Position im Reaktor abhängig (500-2000 mm) und der Durchmesser der Thermoelemente betrug 0,5 mm. Als Mantelmaterial wurde VXS verwendet, wodurch sich laut Hersteller eine maximale Anwendungstemperatur von 1200 °C ergibt. Laut der genannten DIN-Norm weisen Typ K Thermoelemente ab einer Temperatur von 334 °C eine Grenzabweichung von $\pm 0,75$ % des Messwerts auf. Bei tieferen Temperaturen ist eine konstante Grenzabweichung von $\pm 2,5$ °C anzusetzen.

10.3.2 Druckmessung

Die Absolutdrücke P-1, P-2 und P-3 (Vgl. Abbildung 5 im Hauptteil) wurden mit Rosemount Druckmessumformern erfasst. Die relative Unsicherheit u_{rel} dieser Messumformer korreliert dabei mit der eingestellten Messspanne, wie in der folgenden Tabelle 12 angegeben. Während der Pyrolyseversuche waren die Druckmessumformer auf ihre maximalen Messspannen $\Delta p_{span,max}$ eingestellt und die daraus resultierenden absoluten Unsicherheiten u_{abs} sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12. Übersicht der verwendeten Druckmessumformer und ihrer Messunsicherheiten.

	Sensormodell	$\Delta p_{span,max}$ / bar	u_{rel}	u_{abs} / bar
P-1	Rosemount 3051S	10,34	0,035 %	0,0036
P-2	Rosemount 2088	10,34	0,075 %	0,0078
P-3	Rosemount 2088	10,34	0,075 %	0,0078
Gaszufuhrleitungen	Wika Typ A-10 (p_{rel})	10	≤ 1 %	$\leq 0,1$

10.3.3 Druckregelung

Im Anschluss an den Methangasspeicher (Abbildung 4, c) wurde der Speicherdruck mit einem digitalen Hinterdruckregler (Typ: P-602CV-21KR-PGD-33-K) der Fa. Bronkhorst auf 5 bar(g) geregelt, um Druckschwankungen in der Zuleitung des nachgeschalteten MFCs zu vermeiden und den für den ordnungsgemäßen Betrieb des MFCs geforderten Vordruck von 5 bar(g) nicht zu überschreiten. Die Genauigkeit des Hinterdruckreglers betrug $\pm 0,5$ % des Endwertes.

10.3.4 Volumenstromregelung

Die Gasvolumenströme in den Reaktor wurden über digitale Massendurchflussregler (MFC) der Fa. Bronkhorst geregelt. Die folgende Tabelle 13 gibt eine Übersicht der für CH₄, N₂ und Ar

verwendeten Regler und der Regelgenauigkeiten, die als volumenstromabhängige relative Unsicherheiten u_{rel} angegeben sind.

Tabelle 13. Übersicht der verwendeten Massendurchflussregler und ihrer relativen Unsicherheiten.

Gas	Typ	\dot{V}_{min}	\dot{V}_{max}	u_{rel}
CH ₄	F-201CV-2K0-PGD-33-K	40 ml _N /min	2000 ml _N /min	0,50 %
N ₂	F-201CV-2K0-PAD-99-V	60 ml _N /min	3000 ml _N /min	0,50 %
Ar	F-201CV-20K-PGD-33-V	0,5 l _N /min	25 l _N /min	0,50 %

10.4 Messunsicherheitsanalyse

Die folgenden Erläuterungen zum Vorgehen bei der Bestimmung der kombinierten Unsicherheiten u_c sind aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] übernommen und frei ins Deutsche übersetzt worden.

10.4.1 GC-Messungen der Methanisierungs- und Pyrolyseproduktgase

Unsicherheit einer einzelnen GC-Messung

Zur Überprüfung der Kalibrierung des GCs wurden jeden Morgen vor Beginn der Pyrolyseversuche fünf Gasanalysen mit einer zertifizierten Gasmischung (nominale Volumenanteile: je 1 vol. % H₂, N₂ und CH₄ in Argon) durchgeführt. Die relative Unsicherheit $u_{\text{zert,rel}}$ der im Zertifikat des Prüfgases angegebenen Werte $y_{i,\text{zert}}$ (mit $i = \text{H}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$) betrug 2 %. Die fünffach bestimmten GC-Messwerte der Volumenanteile $y_{i,\text{GC}}$ wurden gemittelt und die Abweichungen $\Delta y_{i,\text{zert}}$ der Mittelwerte zu $y_{i,\text{zert}}$ bestimmt. Diese Werte wurden zusammen mit den Standardabweichungen $u_{i,\text{StdA}}$ der Fünffachmessung genutzt, um für den jeweiligen Tag nach Gleichung (A.19) die kombinierte relative Unsicherheit einer einzelnen GC-Messung für H₂, N₂, CH₄ und Argon zu berechnen.

$$u_{\text{C,rel}}(y_{i,\text{GC}}) = \frac{\Delta y_{i,\text{zert}} + u_{i,\text{StdA}} + u_{\text{zert,rel}}(y_{i,\text{zert}}) \cdot y_{i,\text{zert}}}{y_{i,\text{zert}}} \quad (\text{A.19})$$

Die Kalibrierung der C₂H_x ($x = 2; 4; 6$) und CO₂ ($z = 1; 2$) Gasspezies wurde nicht täglich geprüft. Basierend auf der Genauigkeit der Kalibrierkurven und in vorherigen Arbeiten gesammelter Erfahrungen mit GC-Messungen nahe der Quantifizierungsgrenze wurde die relative Unsicherheit für diese Komponenten auf 30 % geschätzt. Bei den Analysen des Methanisierungsproduktgases (MPG) aus dem Gasspeicher zwischen den Pyrolyseversuchen traten hohe CH₄- und, verglichen mit dem für CO₂ kalibrierten Konzentrationsbereich bis 10 vol.%, auch hohe CO₂-Volumenanteile auf. Für diese höheren Konzentrationen wurde die Kalibrierung nicht täglich geprüft. Es wurde eine relative Unsicherheit von 10 % angenommen, da die relativen Abweichungen der GC-Messungen bei höheren Konzentrationen tendenziell deutlich niedriger ausfallen als nahe der unteren Quantifizierungsgrenze. Bei den GC-Analysen des MPG wurden neben den erwarteten Gasspezies auch geringe Mengen Argon detektiert. Argon war vermutlich als inerte Verunreinigung im mittels DAC gewonnen CO₂ enthalten. Der für Argon kalibrierte Messbereich deckte jedoch nur 25 bis 100 vol.% ab, sodass für deutlich niedrigere Volumenanteile (< 10 vol. %) eine relative Unsicherheit von 100 % angenommen wurde. Die folgende Tabelle 14 führt die kombinierten relativen Unsicherheiten $u_{\text{C,rel}}$ der Gasvolumenanteile $y_{i,\text{GC}}$ einzelner GC-Messungen für die im Verbund durchgeführten Versuche #1-#3 und #5 auf. Während Versuch #4 waren keine GC-Messungen

möglich, da der Druckverlust in der Abgasleitung aufgrund des deutlich geringeren Volumenstroms zu niedrig war, um den erforderlichen Vordruck an der Bypass-Leitung zum GC zu erreichen.

Tabelle 14. Kombinierte relative Unsicherheiten $u_{C,rel}$ von GC-Messungen der aufgeführten Gasvolumenanteile $y_{i,GC}$.

Geltungsbereich in vol. %		Relative Unsicherheiten $u_{C,rel}$ in %		
		#1	#2, #3	#5
$y_{H_2,GC}$	≤ 5	3,61	2,60	3,70
$y_{N_2,GC}$	≤ 5	8,12	7,93	10,54
$y_{CH_4,GC}$	≤ 5	4,52	6,66	6,24
$y_{CH_4,GC}$	80 - 100	10	10	10
$y_{Ar,GC}$	≤ 5	100	100	100
$y_{Ar,GC}$	90 - 100	1,89	0,23	1,48
$y_{C_2H_x,GC}$	≤ 1	30	30	30
$y_{CO,GC}$	≤ 1	-	30	30
$y_{CO_2,GC}$	≤ 1	-	30	30
$y_{CO_2,GC}$	1 - 10	-	10	10

GC-Analyse des Pyrolyseproduktgases

Die Volumenanteile $y_{i,GC}$ von CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , N_2 , Ar und C_2H_x (mit $x = 2; 4; 6$) des Pyrolyseproduktgases (PPG), das mit Argon als Trägergas für den Partikelaustrag verdünnt wurde, wurden mittels GC-Analysen bestimmt. Ethan wird in der folgenden Analyse nicht berücksichtigt, da keine C_2H_6 -Peaks in den Chromatogrammen detektiert wurden (s. Abbildung 51).

In einem ersten Schritt wurden die acht Volumenanteile, die meist in Summe 100 vol.% geringfügig überschritten, nach der folgenden Gleichung (A.20) korrigiert, um insgesamt 100 vol.% zu ergeben.

$$y_{i,GCKorr} = \frac{y_{i,GC}}{\sum_{k=1}^8 y_{k,GC}} \quad (A.20)$$

Die Betrachtung der Fehlerfortpflanzung ergibt Gleichung (A.21) für die kombinierte Unsicherheit der korrigierten Volumenanteile $y_{i,GCKorr}$. Die in Gleichung (A.21) enthaltenen kombinierten Unsicherheiten $u_C(y_{i,GC})$ der gemessenen Volumenanteile sind das Produkt der Messwerte $y_{i,GC}$ und der jeweiligen relativen Unsicherheit aus Tabelle 14.

$$u_C(y_{i,GCKorr}) = \sqrt{\left(\frac{-y_{i,GC}}{(\sum_{k=1}^8 y_{k,GC})^2}\right)^2 \sum_{k=1, k \neq i}^{k=8} u_C^2(y_{k,GC}) + \left(\frac{1}{\sum_{k=1}^8 y_{k,GC}} - \frac{y_{i,GC}}{(\sum_{k=1}^8 y_{k,GC})^2}\right)^2 u_C^2(y_{i,GC})} \quad (A.21)$$

Die Quantifizierung der Volumenanteile $y_{i,PPG}$ und Volumenströme $\dot{V}_{i,PPG}$ der einzelnen Komponenten i im PPG erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst wird der bekannte Argonvolumenstrom \dot{V}_{Ar} als Referenz herangezogen, um den Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{PPG} des PPG aus dem korrigierten Volumenanteil von Argon $y_{Ar,GCKorr}$ nach folgender Gleichung (A.22) zu berechnen.

$$y_{\text{Ar,Gckorr}} = \frac{\dot{V}_{\text{Ar}}}{\dot{V}_{\text{Ar}} + \dot{V}_{\text{PPG}}} \quad (\text{A.22})$$

Hieraus folgt Gleichung (A.23) für den Volumenstrom \dot{V}_{PPG} .

$$\dot{V}_{\text{PPG}} = \left(\frac{1}{y_{\text{Ar,Gckorr}}} - 1 \right) \dot{V}_{\text{Ar}} \quad (\text{A.23})$$

Der Volumenanteil $y_{i,\text{PPG}}$ der Komponente i im PPG (vor der Verdünnung mit Argon) ist dann durch Gleichung (A.24) gegeben.

$$y_{i,\text{PPG}} = \frac{\dot{V}_i}{\dot{V}_{\text{PPG}}} \quad (\text{A.24})$$

Durch das Einsetzen von Gleichung (A.23) in Gleichung (A.24) ergibt sich Gleichung (A.25) als Ausdruck für den unverdünnten Volumenanteil $y_{i,\text{PPG}}$. Dieser ist nur vom korrigierten Argonvolumenanteil $y_{\text{Ar,Gckorr}}$ abhängig, der auf den GC-Messwerten basiert.

$$y_{i,\text{PPG}} = \frac{y_{i,\text{Gckorr}}}{1 - y_{\text{Ar,Gckorr}}} \quad (\text{A.25})$$

Daraus lässt sich Gleichung (A.26) für den zugehörigen Volumenstrom $\dot{V}_{i,\text{PPG}}$ der Komponente i ableiten.

$$\dot{V}_{i,\text{PPG}} = \frac{y_{i,\text{Gckorr}}}{y_{\text{Ar,Gckorr}}} \dot{V}_{\text{Ar}} \quad (\text{A.26})$$

Mit den auf partiellen Ableitungen von Gleichung (A.25) und Gleichung (A.26) beruhenden Fehlerfortpflanzungsanalysen ergeben sich die kombinierte Unsicherheit $u_C(y_{i,\text{PPG}})$ des unverdünnten Volumenanteils der Komponente i und die kombinierte Unsicherheit $u_C(\dot{V}_{i,\text{PPG}})$ des jeweiligen Volumenstroms.

$$u_C(y_{i,\text{PPG}}) = \sqrt{\left(\frac{1}{1 - y_{\text{Ar,Gckorr}}} \right)^2 u_C^2(y_{i,\text{Gckorr}}) + \left(\frac{y_{i,\text{Gckorr}}}{(1 - y_{\text{Ar,Gckorr}})^2} \right)^2 u_C^2(y_{\text{Ar,Gckorr}})} \quad (\text{A.27})$$

$$u_C(\dot{V}_{i,\text{PPG}}) = \sqrt{\left(\frac{y_{i,\text{Gckorr}}}{y_{\text{Ar,Gckorr}}} \right)^2 u_C^2(\dot{V}_{\text{Ar}}) + \left(\frac{\dot{V}_{\text{Ar}}}{y_{\text{Ar,Gckorr}}} \right)^2 u_C^2(y_{i,\text{Gckorr}}) + \left(\frac{-y_{i,\text{Gckorr}}}{(y_{\text{Ar,Gckorr}})^2} \dot{V}_{\text{Ar}} \right)^2 u_C^2(y_{\text{Ar,Gckorr}})} \quad (\text{A.28})$$

Die in den Gleichungen (A.27) und (A.28) enthaltenen kombinierten Unsicherheiten $u_C(y_{i,\text{Gckorr}})$ wurden nach Gleichung (A.21) berechnet. Der Argonvolumenstrom \dot{V}_{Ar} stellt den Mittelwert aller bei den Zielbedingungen eines Pyrolyseversuchs mit einer Frequenz von 1 Hz aufgezeichneten Ist-Werte des Argon-MFCs dar. Die relative Unsicherheit des MFCs beträgt im gesamten Regelbereich 0,5 %, wie in Tabelle 13 im Anhang 10.3.4 aufgeführt. Die kombinierte Unsicherheit $u_C(\dot{V}_{\text{Ar}})$ des

Argonvolumenstroms wurde aus der Summe der Standardabweichung, die sich aus den aufgezeichneten Werten ergab, und der absoluten Unsicherheit, die das Produkt des Mittelwerts und der relativen Unsicherheit des MFCs darstellt, berechnet.

Während der Pyrolyseversuche wurden $n \geq 4$ GC-Messungen durchgeführt. Daher wurden die nach Gleichung (A.26) bestimmten Volumenströme $\dot{V}_{i,PPG,j}$ der Komponente i (mit $1 \leq j \leq n$) in einem nächsten Schritt gemittelt, um den mittleren Volumenstrom $\dot{V}_{i,PPGm}$ einer Komponente während eines Pyrolyseversuchs zu bestimmen. Die kombinierte Unsicherheit $u_C(\dot{V}_{i,PPGm})$ des gemittelten Volumenstroms ist durch Gleichung (A.29) gegeben.

$$u_C(\dot{V}_{i,PPGav}) = \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)^2 \sum_{j=1}^{j=n} u_C^2(\dot{V}_{i,PPG,j})} \quad (A.29)$$

GC-Analyse der Gasmischungen aus dem Gasspeichertank

Während der Methanpyrolyseversuche wurde der GC für die Analyse des Pyrolyseproduktgases benötigt. Daher fanden GC-Messungen ($n = 2$ bis 3) der Gasmischungen aus der Methanisierung, die sich im Gasspeicher (GS) zwischen den beiden Prozessschritten befanden, vor und nach den Pyrolyseversuchen statt. In einem ersten Schritt wurden die gemessenen Volumenanteile $y_{i,GS}$ der n GC-Analysen gemittelt, um die mittleren Volumenanteile $\bar{y}_{i,GS}$ zu erhalten.

Die kombinierten Unsicherheiten $u_C(\bar{y}_{i,GS})$ der mittleren Volumenanteile wurden unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung nach Gleichung (A.30) berechnet.

$$u_C(\bar{y}_{i,GS}) = \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)^2 \sum_{j=1}^{j=n} (u_C(y_{i,GS,j}))^2} \quad (A.30)$$

Die kombinierten Unsicherheiten $u_C(y_{i,GS,j})$ der Volumenanteile der j -ten GC-Messung wurden durch die Multiplikation des Volumenanteils $y_{i,GS,j}$ mit der jeweiligen in Tabelle 14 gegebenen relativen Unsicherheit berechnet. Da die Summe aller sechs gemittelten Volumenanteile $\bar{y}_{i,GS}$ etwas mehr als 100 % ergab, wurden die Volumenanteile korrigiert, wie in Gleichung (A.31) angegeben.

$$\bar{y}_{i,GS\text{kor}} = \frac{\bar{y}_{i,GS}}{\sum_{k=1}^6 \bar{y}_{k,GS}} \quad (A.31)$$

Unter Beachtung der Fehlerfortpflanzung ergibt sich daraus Gleichung (A.32) für die kombinierten Unsicherheiten der korrigierten mittleren Volumenanteile $\bar{y}_{i,GS\text{kor}}$.

$$u_C(\bar{y}_{i,GS\text{skorr}}) = \sqrt{\left(\frac{-\bar{y}_{i,GS}}{(\sum_{k=1}^6 \bar{y}_{k,GS})^2}\right)^2 \sum_{k=1, k \neq i}^{k=6} u_C^2(\bar{y}_{k,GS}) + \left(\frac{1}{\sum_{k=1}^6 \bar{y}_{k,GS}} - \frac{\bar{y}_{i,GS}}{(\sum_{k=1}^6 \bar{y}_{k,GS})^2}\right) u_C^2(\bar{y}_{i,GS})} \quad (\text{A.32})$$

10.4.2 Methanisierungsproduktgas

Gasvolumenanteile des Methanisierungsproduktgases

Die Volumenanteile von H₂, CO₂, CO und CH₄ des Methanisierungsproduktgases (MPG) wurden von der Firma INERATEC kontinuierlich mit einem Infrarot (IR)-Analysator gemessen. Die Messunsicherheiten des IR-Messgeräts sind in der untenstehenden Tabelle 15 für die verschiedenen Gasspezies angegeben. Bei der Analyse des MPG aus Versuch #1, bei dem die Methanisierung mit H₂-Überschuss erfolgte, wurde der Wasserstoffanteil $y_{\text{H}_2, \text{MPG}}$ um eine bekannte systematische Abweichung von -0,75 vol.% korrigiert. Diese systematische Abweichung wurde als Teil der kombinierten Unsicherheit bei der Wasserstoffquantifizierung berücksichtigt. Das IR-Messgerät detektierte in keinem der anderen im Verbund durchgeführten Versuche #2-#5, bei denen ein CO₂-Überschuss für die Methanisierung verwendet wurde, Wasserstoff im MPG. Allerdings wurde bei wiederholten GC-Analysen der Gasmischungen im GS vor und nach Pyrolyseversuchen H₂ detektiert. Da die Nachweis- und Quantifizierungsgrenze für H₂ bei den GC-Messungen niedriger war als bei den IR-Analysen, wurde der mittels GC-Analysen bestimmte Wasserstoffanteil in der MPG-Gaszusammensetzung der Versuche #2-#5 berücksichtigt, wie in Tabelle 2 angegeben. Die im vorherigen Abschnitt 10.4.1 erläuterte Unsicherheitsanalyse für die GC-Messungen von H₂ wurden in die Unsicherheitsbetrachtungen für das MPG miteinbezogen. Zusätzlich wurde für die Berechnung der kombinierten Unsicherheit $u_C(\bar{y}_{\text{H}_2, \text{GC-MPG}})$ des Wasserstoffanteils im MPG die relative Standardabweichung des mittels IR-Analyse bestimmten mittleren CO₂-Volumenanteils $\bar{y}_{\text{CO}_2, \text{MPG}}$ berücksichtigt. Da der H₂-Anteil des MPG nur vor oder nach einem Pyrolyseversuch mittels GC-Messungen bestimmt werden konnte, können die GC-Analysen nur Momentaufnahmen liefern. Bezüglich der zeitlichen Schwankungen des Wasserstoffgehalts wurde daher angenommen, dass sie sich ähnlich wie die zeitlichen Schwankungen des Methanisierungsreaktionspartners CO₂ verhalten. Die relative Standardabweichung des über den gesamten Versuchszeitraum gemessenen CO₂-Volumenanteils wurde deshalb, wie in Gleichung (A.33) dargestellt, auf den Wasserstoffanteil übertragen.

$$u_C(\bar{y}_{\text{H}_2, \text{GC-MPG}}) = u_C(\bar{y}_{\text{H}_2, \text{GST2corr}}) + \bar{y}_{\text{H}_2, \text{GST2corr}} \frac{u_C(\bar{y}_{\text{CO}_2, \text{MPG}})}{\bar{y}_{\text{CO}_2, \text{MPG}}} \quad (\text{A.33})$$

Die mittels IR-Messungen analysierten Gasvolumenanteile ergaben in Summe deutlich weniger als 100 %. Für den fehlenden Volumenanteil $y_{\text{div}, \text{MPG}}$ wurde angenommen, dass er aus einer Mischung

diverser Gase (Stickstoff und vermutlich Argon, eventuell weitere) bestand, die mit dem IR-Analysator nicht detektiert wurden. Die kombinierten Unsicherheiten der Komponenten i umfassen, wie in der folgenden Tabelle 15 angegeben, neben der Unsicherheit des Analysators und ggf. systematischen Abweichungen auch die Standardunsicherheiten $u_{\text{StdA},i}$ der zeitlich gemittelten Werte. Für die zeitliche Mittelung wurde der relevante Zeitraum wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben ermittelt.

Tabelle 15. Messunsicherheiten der Gasvolumenanteile des Methanisierungsproduktgases (MPG).

Unsicherheit	$y_{\text{H}_2,\text{MPG}} / \text{vol.}\%$	$y_{\text{CO}_2,\text{MPG}} / \text{vol.}\%$	$y_{\text{CO},\text{MPG}} / \text{vol.}\%$	$y_{\text{CH}_4,\text{MPG}} / \text{vol.}\%$	$y_{\text{div},\text{MPG}} / \text{vol.}\%$
Systematisch u_{sys}	-0,75				
Analysator u_{A}	0,25	0,075	0,075	0,075	
kombiniert u_{C}	$1,0 + u_{\text{StdA},\text{H}_2}$ oder $u_{\text{C}}(\bar{y}_{\text{H}_2,\text{GC-MPG}})$	$0,075 + u_{\text{StdA},\text{CO}_2}$	$0,075 + u_{\text{StdA},\text{CO}}$	$0,075 + u_{\text{StdA},\text{CH}_4}$	$\sum u_{\text{C}}(y_k)$ für $k = \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}$

Eduktgasvolumenstrom vom Gasspeicher zum Pyrolysereaktor

Für die im Anlagenverbund durchgeführten Versuche #1-#5 bestand der Eduktgasvolumenstrom der Pyrolyse aus einer Mischung aus Methan und weiteren Gasen. Da diese Gasmischung mit einem einzigen, auf CH_4 kalibrierten, MFC in den Pyrolysereaktor dosiert wurde, war eine Korrektur des Ist-Werts erforderlich. Der Volumenstrom des Pyrolysefeedgases (PFG) wurde daher ausgehend von den MPG-Zusammensetzungen, die über den Pyrolysezeitraum gemittelt wurden, korrigiert. Dafür wurde das Onlinetool FLUIDAT [270] des Herstellers verwendet. Die durchgehend mit der Software OPAL aufgezeichneten MFC-Istwerte (Sollwert: 350 ml_N/min, wobei der Index N sich auf einen Absolutdruck von 1,01325 bar und eine Temperatur von 273,15 K bezieht), wurden daher mit den für die tatsächlichen Gaszusammensetzungen errechneten Korrekturfaktoren angepasst. Die so korrigierten und gemittelten Volumenströme $\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}$ des PFG und die relativen Zunahmen der Istwerte $u_{\dot{V}_{\text{PFG,korr,rel}}}$ sind in Tabelle 16 angegeben. Die in Tabelle 16 angegebene kombinierte Unsicherheit $u_{\text{C}}(\dot{V}_{\text{PFGm,korr}})$ der gemittelten Werte stellt die Summe der Standardabweichung (Std. A.) der korrigierten Werte und der Unsicherheiten dar, die sich aus der Multiplikation des Mittelwerts $\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}$ mit der relativen Unsicherheit des MFCs $u_{\text{MFC,rel}}$ und der Volumenstromkorrektur $u_{\dot{V}_{\text{PFG,korr,rel}}}$ ergeben. Während Versuch #1, welcher mit ca. 4h deutlich länger dauerte als die anderen Verbundversuche, kam es zu großen Schwankungen der Wasserstoff- und Methananteile. Die Ursache hierfür war vermutlich ein zeitlich variabler CO_2 -Gehalt des DAC-Produktgases, da die DAC-Anlage zyklisch CO_2 aus der Umgebungsluft abtrennte. Aufgrund der großen Spanne an H_2 -Volumenanteilen wurde die Volumenstromkorrektur für

Versuch #1 sowohl mit dem maximalen (14,7 vol.%) als auch dem minimalen Wert (2,5 vol.%) des Wasserstoffanteils berechnet. Der in Tabelle 16 für Versuch #1 gegebene Wert von $\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}$ stellt den Mittelwert dieser beiden Korrekturen dar, der 4 % oberhalb des aufgezeichneten Istwerts liegt. Die angegebene größere Unsicherheit $u_{\dot{V}_{\text{PFG,korr,rel}}}$ von 6,5 % entspricht für Versuch #1 der Korrektur für das Gasgemisch mit dem maximalen Wasserstoffanteil und stellt somit den „Worst Case“ dar.

Tabelle 16. Unsicherheiten der korrigierten Volumenströme, die sich nach MFC-Herstellerangaben mit Korrekturfaktoren berechnen lassen, wenn die verwendeten Gasmischungen von reinem Methan abweichen.

	#1	#2	#3	#4	#5
$\dot{V}_{\text{PFGm,korr}} / \text{ml}_\text{N} \text{ min}^{-1}$	364,0	354,9	358,0	355,6	353,5
Std. A. / $\text{ml}_\text{N} \text{ min}^{-1}$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$u_{\text{MFC,rel}} / \%$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$u_{\dot{V}_{\text{PFG,korr,rel}}} / \%$	6,5	1,4	2,3	1,6	1,0
$u_c(\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}) / \text{ml}_\text{N} \text{ min}^{-1}$	25,6	6,9	10,1	7,6	5,4

In einem nächsten Schritt wurde das Volumen des GS durch die in Tabelle 16 angegebenen, korrigierten Volumenströme geteilt, um die Zeitverzögerung zwischen der Methanisierungs- und der Pyrolyseanlage abzuschätzen. Für diese Abschätzung wurde für den GS PFR-Verhalten angenommen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die mittels GC-Analyse bestimmten Stickstoffanteile $y_{\text{N}_2,\text{PPG}}$ des Pyrolyseproduktgases mit den Anteilen $y_{\text{div,MPG}}$, die vermutlich überwiegend N_2 und Ar umfassten, verglichen. In Abbildung 40 sind zum einen die Werte $y_{\text{div,MPG}}$ zu ihrem jeweiligen Messzeitpunkt und die um die berechnete Zeitverzögerung korrigierten Werte $y_{\text{div,MPG,tkorr}}$ dargestellt. Der zeitliche Verlauf der korrigierten Werte stimmt im Gegensatz zu den ursprünglichen Werten gut mit dem Verlauf der Stickstoffanteile im PPG überein.

Die in Abbildung 40 erkennbaren Unterschiede der absoluten Werte von $y_{\text{div,MPG,tkorr}}$ und $y_{\text{N}_2,\text{PPG}}$ sind auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Zum einen schließt $y_{\text{div,MPG,tkorr}}$ alle Gasphasenspezies ein, die nicht mit dem IR-Analysator detektiert wurden. Neben N_2 sind dies vermutlich auch Argon, Wasserdampf und möglicherweise weitere Komponenten. Außerdem führen bei der Methanpyrolyse ablaufenden Reaktionen zu einer Zunahme der Stoffmenge in der Gasphase, was den vermutlich inerten Anteil von Stickstoff, relativ betrachtet, weiter reduziert.

Die in Tabelle 2 angegebenen, zeitlich gemittelten Volumenanteile $\bar{y}_{i,\text{MPG}}$ des MPG wurden unter Berücksichtigung des Zeitversatzes berechnet. Die dort ebenfalls aufgeführten kombinierten Unsicherheiten wurden wie zu Beginn des Abschnitts (Gasvolumenanteile des MPG) dargestellt berechnet. Die korrigierten mittleren Volumenströme des Pyrolysefeedgases $\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}$ wurden im Anschluss an die Zeitkorrektur nicht erneut iterativ berechnet. Die mittleren

Gaszusammensetzungen, die sich unter Berücksichtigung des Zeitversatzes ergaben, unterschieden sich für die Versuche #2-#5 kaum von den ursprünglich berechneten Mittelwerten, die zur Berechnung von $\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}$ verwendet wurden. Für Versuch #1 waren die Abweichungen der neu gemittelten Gasanteile größer. Sie lagen jedoch weiterhin innerhalb der Grenzen, die zuvor durch den minimalen und maximalen Wasserstoffanteil gesetzt wurden. Daher wurde auch für Versuch #1 von einem iterativen Vorgehen zur Bestimmung von $\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}$ abgesehen.

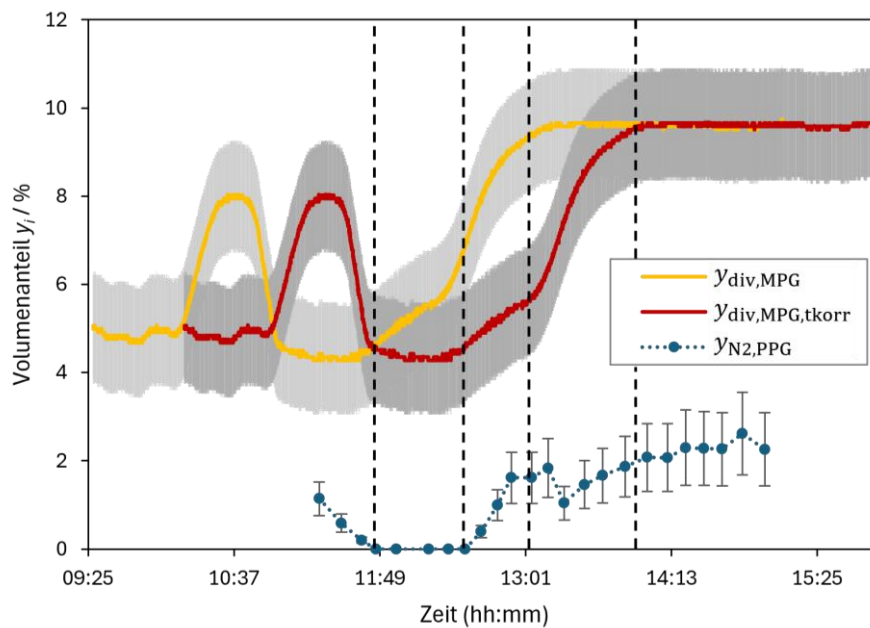


Abbildung 40. Durch den Gasspeicher (GS) verursachter Zeitversatz zwischen der Methanisierungs- und der Pyrolyseeinheit. Für die Zeitkorrektur wurde für den GS PFR-Verhalten angenommen. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Die mittleren Volumenströme $\dot{V}_{i,\text{PFGm}}$ ergeben sich für jede Komponente i des Pyrolysefeedgases aus dem Produkt von $\dot{V}_{\text{PFGm,korr}}$ und dem jeweiligen gemittelten Volumenanteil $\bar{y}_{i,\text{MPG}}$ der Komponente i . Die jeweilige kombinierte Unsicherheit $u_c(\dot{V}_{\text{PFGm,korr}})$ berechnet sich nach Gleichung (A.34).

$$u_c(\dot{V}_{i,\text{PFGm}}) = \sqrt{(\dot{V}_{\text{PFGm,korr}})^2 u_c^2(\bar{y}_{i,\text{MPG}}) + (\bar{y}_{i,\text{MPG}})^2 u_c^2(\dot{V}_{\text{PFGm,korr}})} \quad (\text{A.34})$$

10.4.3 Prozesskenngrößen

Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der Gasphasenkomponenten

Unter der Annahme idealen Gasverhaltens wurden die Umsätze X_i , Ausbeuten $Y_{a,i}$ und Selektivitäten $S_{a,i}$ basierend auf den Volumenströmen der Komponenten a (Produkt) und i (Edukt) bestimmt. Die Umsätze von CH_4 und CO_2 wurden nach Gleichung (A.35) berechnet.

$$X_i = \frac{\dot{V}_{i,\text{PFGm}} - \dot{V}_{i,\text{PPGm}}}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}}} \quad (\text{A.35})$$

Die kombinierte Unsicherheit des Umsatzes ergibt sich daraus wie folgt.

$$u_c(X_i) = \sqrt{\left(\frac{\dot{V}_{i,\text{PPGm}}}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}}^2}\right)^2 u_c^2(\dot{V}_{i,\text{PFGm}}) + \left(\frac{1}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}}}\right)^2 u_c^2(\dot{V}_{i,\text{PPGm}})} \quad (\text{A.36})$$

Die Ausbeute $Y_{a,i}$ des Produkts a (mit $a = \text{H}_2$ oder CO , wenn $i = \text{CH}_4$, bzw. CO_2) wird nach Gleichung (A.37) erhalten. Die zugrundeliegende Stöchiometrie entspricht der Summenformel der Methanpyrolyse (Gleichung (1)), bzw. der Kohlenstoffvergasung mit CO_2 (Gleichung (23)).

$$Y_{a,i} = 0,5 \frac{\dot{V}_{a,\text{PPGm}} - \dot{V}_{a,\text{PFGm}}}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}}} \quad (\text{A.37})$$

Daraus ergibt sich die kombinierte Unsicherheit $u_c(Y_{a,i})$ der Produktausbeute nach Gleichung (A.38).

$$u_c(Y_{a,i}) = \sqrt{\left(\frac{0,5}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}}}\right)^2 u_c^2(\dot{V}_{a,\text{PPGm}}) + \left(\frac{-0,5}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}}}\right)^2 u_c^2(\dot{V}_{a,\text{PFGm}}) + \left(-0,5 \frac{\dot{V}_{a,\text{PPGm}} - \dot{V}_{a,\text{PFGm}}}{(\dot{V}_{i,\text{PFGm}})^2}\right)^2 u_c^2(\dot{V}_{i,\text{PFGm}})} \quad (\text{A.38})$$

Gleichung (A.39) beschreibt die Selektivität $S_{a,i}$ eines Produktes a (mit $a = \text{H}_2$ oder CO , wenn $i = \text{CH}_4$, bzw. CO_2).

$$S_{a,i} = 0,5 \frac{\dot{V}_{a,\text{PPGm}} - \dot{V}_{a,\text{PFGm}}}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}} - \dot{V}_{i,\text{PPGm}}} \quad (\text{A.39})$$

Die kombinierte Unsicherheit $u_c(S_{a,i})$ der Selektivität ist nach Gleichung (A.40) gegeben.

$$u_c(S_{a,i}) = \sqrt{\left(\left|\frac{0,5}{\dot{V}_{i,\text{PFGm}} - \dot{V}_{i,\text{PPGm}}}\right|\right)^2 (u_c^2(\dot{V}_{a,\text{PPGm}}) + u_c^2(\dot{V}_{a,\text{PFGm}})) + \left(\left|\frac{0,5(\dot{V}_{a,\text{PPGm}} - \dot{V}_{a,\text{PFGm}})}{(\dot{V}_{i,\text{PFGm}} - \dot{V}_{i,\text{PPGm}})^2}\right|\right)^2 (u_c^2(\dot{V}_{i,\text{PPGm}}) + u_c^2(\dot{V}_{i,\text{PFGm}}))} \quad (\text{A.40})$$

Integrale Kohlenstoffausbeute

Integrale Kohlenstoffmasse im Pyrolysefeedgas

Für jeden der Pyrolyseversuche wurde das integrale Methanvolumen aus den aufgezeichneten, und ggf. nach dem zuvor beschriebenen Vorgehen korrigierten, Istwerten des MFCs berechnet. Aus dem Methanvolumen ergab sich wiederum die pro Experiment zur Kohlenstoffbildung theoretisch im Pyrolysefeedgas verfügbare Kohlenstoffmasse $m_{\text{C,PFG}}$. Kohlenstoffatome, die im Feedgas als CO oder CO_2 enthalten waren, wurden hierbei nicht als C-Quellen für die Bildung festen Kohlenstoffs berücksichtigt. Die CO -Anteile des MPG waren in allen Verbundversuchen sehr niedrig (s. Tabelle 2) und das Gleichgewicht der Boudouard-/Vergasungsreaktion liegt bei den Pyrolysetemperaturen

auf der Seite von CO (s. Abbildung 45). CO₂ könnte somit festen Kohlenstoff verbrauchen und der Kohlenstoffbildung aus Methan entgegenwirken. Mit zusätzlicher Kohlenstoffbildung aus CO war jedoch nicht zu rechnen. Es war im Gegensatz zur Analyse der zuvor beschriebenen Prozesskenngrößen erforderlich, die Kohlenstoffmassen integral zu berechnen, da die Produktmasse $m_{C,Prod}$ des Kohlenstoffpulvers ausgehend von der Gewichts Differenz des Filterbeutels vor und nach einem Pyrolyseversuch bestimmt wurde.

In einem ersten Schritt wurde das Gesamtvolumen des methanhaltigen Pyrolysefeedgases (PFG) $V_{PFG,int}$ für jeden der Versuche nach Gleichung A.41 berechnet. Hierfür wurden die sekundlich für den Methan-MFC aufgezeichneten, und für die Versuche #1-#5 nach dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Vorgehen korrigierten, Volumenströme $\dot{V}_{PFG,korr}(t)$ über die Versuchszeit integriert. Hierbei wurden auch die Übergangszeiten am Anfang und am Ende eines Versuchs, die sich durch das Umschalten von Stickstoff auf Methan, bzw. zurück auf Stickstoff, ergaben, miteinbezogen. Dies stellt einen Unterschied zu den zuvor beschriebenen Auswertungen der Gasphasenkenngrößen dar. Bei ihrer Berechnung wurden nur die Zeitabschnitte bei Pyrolysezielbedingungen betrachtet, da GC-Messungen nur im stationären Zustand durchgeführt wurden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Kohlenstoffbildung auch bei niedrigen Methananteilen während des Übergangs vom Standby-/ Spülbetrieb mit N₂ zum Pyrolysebetrieb mit CH₄ erfolgte. Da die gebildete Kohlenstoffmasse nur integral bestimmt werden konnte, muss auch die im Methan enthaltene Kohlenstoffmasse der instationären Zustände berücksichtigt werden.

$$V_{PFG,int} = \sum_{t=0}^{t=n} (\dot{V}_{PFG,korr}(t) \Delta t) \quad (A.41)$$

Während der gesamten Zeitdauer eines Pyrolyseversuchs wurde ein Datensatz mit einer Zeitaufösung von $\Delta t = 1$ s aufgezeichnet, sodass er für jede der erfassten Mess- und Regelgrößen in Summe n Werte enthält. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung wurde die kombinierte Unsicherheit $u_C(V_{PFG,int})$ nach Gleichung (A.42) berechnet.

$$u_C(V_{PFG,int}) = \sqrt{\sum_{t=0}^{t=n} \Delta t^2 u_C^2(\dot{V}_{PFG,korr}(t))} \quad (A.42)$$

Die in Gleichung (A.42) enthaltene kombinierte Unsicherheit $u_C(\dot{V}_{PFG,korr}(t))$ ergibt sich durch die Multiplikation von $\dot{V}_{PFG,korr}(t)$ mit der Summe aus der relativen Unsicherheit des MFCs $u_{MFC,rel}$ und der relativen Unsicherheit der Volumenstromkorrektur $u_{\dot{V}_{PFG,korr,rel}}$, die beide in Tabelle 16 für die Verbundversuche angegeben sind. Da die mit Hilfe des Methan-MFCs in den Reaktor dosierte

Gasmischung während der Versuche im Anlagenverbund nicht aus reinem Methan bestand, wurde das Methangesamtvolumen $V_{\text{CH}_4,\text{PFG}}$ für diese Versuche in einem nächsten Schritt berechnet. Hierfür wurde das Volumen des PFG $V_{\text{PFG,int}}$ mit dem mittleren, korrigierten Volumenanteil $\bar{y}_{\text{MPG,CH}_4}$ des MPG (s. Tabelle 2) multipliziert. Unter der Annahme idealen Gasverhaltens ergibt sich daraus die Gesamtmasse $m_{\text{C,PFG}}$ des zur Kohlenstoffbildung verfügbaren Kohlenstoffs im Feedgas. Hierfür wurde $V_{\text{CH}_4,\text{PFG}}$ durch das molare Gasvolumen v_m (bei 1,01325 bar und 273,15 K) geteilt und mit der molaren Masse von Kohlenstoff \tilde{M}_C (12,0106 g mol⁻¹, Unsicherheit $u(\tilde{M}_C) = 0,001$ g mol⁻¹ [271]) multipliziert, wie in Gleichung (A.43) angegeben.

$$m_{\text{C,PFG}} = \frac{V_{\text{PFG,int}} \cdot \bar{y}_{\text{MPG,CH}_4} \cdot \tilde{M}_C}{v_m} \quad (\text{A.43})$$

Die Unsicherheit des molaren Gasvolumens wurde vernachlässigt, weil ideales Gasverhalten angenommen wurde. Somit ergibt sich Gleichung (A.44) für die kombinierte Unsicherheit der zur Kohlenstoffbildung verfügbaren Kohlenstoffmasse $m_{\text{C,PFG}}$, die während eines Versuchs dem Reaktor zugeführt wurde.

$$u_C(m_{\text{C,PFG}}) = \sqrt{\left(\frac{\bar{y}_{\text{MPG,CH}_4} \cdot \tilde{M}_C}{v_m}\right)^2 u_C^2(V_{\text{PFG,int}}) + \left(\frac{V_{\text{PFG,int}} \cdot \tilde{M}_C}{v_m}\right)^2 u_C^2(\bar{y}_{\text{MPG,CH}_4}) + \left(\frac{V_{\text{PFG,int}} \cdot \bar{y}_{\text{MPG,CH}_4}}{v_m}\right)^2 u_C^2(\tilde{M}_C)} \quad (\text{A.44})$$

Integrale Masse des festen Kohlenstoffprodukts

Die festen Produkte (Kohlenstoff und Zinn) der Methanpyrolyse wurden zusammen mit dem Gasstrom aus dem Pyrolysereaktor ausgetragen und anschließend in einem Partikelfilter abgetrennt. Die Filterbeutel wurden vor den Versuchen bei ihrem Einbau in die Anlage gewogen. Durch das Wiegen der gefüllten Filterbeutel nach dem Ende eines Versuchs wurde die Massendifferenz bestimmt. Sie entsprach der Gesamtmasse der festen (*solid*, S) Pyrolyseprodukte $m_{\text{gesPP,S}}$. In einigen Versuchen wurden zusätzlich Glasflaschen verwendet, um Kohlenstoff, der am Filtereinlass haftete, zu sammeln. Auch hier wurde die Produktmasse als die Massendifferenz der leeren und gefüllten Schraubflaschen bestimmt. Die verwendete Waage wurde täglich mit einem zertifizierten Prüfgewicht (200 g) kalibriert und die gemessenen Massen waren mit einer Unsicherheit von 0,01 g behaftet. Da nur Einzelmessungen durchgeführt wurden, wurde die angegebene Unsicherheit verdreifacht, um die durch eine Einzelmessung entstehende zusätzliche Unsicherheit zu berücksichtigen. Die Gesamtmasse der festen Pyrolyseprodukte ergab sich hingegen aus mehreren Messungen (zwei bei einem einzigen Filterbeutel, einmal leer und einmal gefüllt; mehr als zwei, falls mehrere Filterbeutel und/oder Schraubflaschen verwendet wurden). Daher wurde die Unsicherheit von 0,03 g mit der Anzahl der Massenbestimmungen, die in die Berechnung von $m_{\text{gesPP,S}}$ einfließen, multipliziert. Für Versuch #2 ergab sich beispielsweise

eine Unsicherheit der Produktmasse von 0,06 g, da nur ein Filterbeutel verwendet wurde und zwei Wägevorgänge erforderlich waren.

Der Kohlenstoffmassenanteil $x_{C,PP,S}$ des gesammelten Produktpulvers wurde mit einem CHN-Mikroanalysator bestimmt. Dafür wurde eine zufällige Stichprobe des Pulvers genommen und dann mehrfach analysiert. Die Unsicherheit $u(x_{C,PP,S})$ des Kohlenstoffanteils entsprach der Summe aus der Standardabweichung der Mehrfachbestimmung und der Nachweisgrenze von 0,2 wt.%. Durch die Multiplikation von $x_{C,PP,S}$ und der Gesamtmasse der festen Pyrolyseprodukte $m_{gesPP,S}$ ergibt sich die Masse des Kohlenstoffprodukts $m_{C,PP,S}$ eines Pyrolyseversuchs. Die zugehörige kombinierte Unsicherheit ist durch Gleichung (A.45) gegeben.

$$u_C(m_{C,PP,S}) = \sqrt{(x_{C,PP,S})^2 u_C^2(m_{gesPP,S}) + (m_{gesPP,S})^2 u_C^2(x_{C,PP,S})} \quad (A.45)$$

Kohlenstoffausbeute

Die integral berechnete Kohlenstoffausbeute Y_{C,CH_4} eines Pyrolyseversuchs ergibt sich aus dem Quotienten der Kohlenstoffmasse $m_{C,PP,S}$ im festen Produkt und der im Methan des Feedgases enthaltenen Kohlenstoffmasse $m_{C,PFG}$. Die kombinierte Unsicherheit der Kohlenstoffausbeute lässt sich dann nach Gleichung (A.46) berechnen.

$$u_C(Y_{C,CH_4}) = \sqrt{\left(\frac{1}{m_{C,PFG}}\right)^2 u_C^2(m_{C,PP,S}) + \left(\frac{-m_{C,PP,S}}{m_{C,PFG}^2}\right)^2 u_C^2(m_{C,PFG})} \quad (A.46)$$

Die Kohlenstoffselektivität S_{C,CH_4} , die sich aus dem Quotienten der Kohlenstoffausbeute Y_{C,CH_4} und des Methanumsatzes X_{CH_4} ergeben würde, wurde nicht berechnet. Wie zuvor erläutert, bezieht sich der Methanumsatz nur auf den stationären Zeitraum der Pyrolyseversuche. Die integral berechnete Kohlenstoffausbeute schließt hingegen auch die instationären Zeiträume am Anfang und am Ende der Pyrolyseversuche ein, während derer schrittweise zwischen Stickstoff und dem Pyrolysefeedgas umgeschaltet wurde. Die beiden Prozesskenngrößen beziehen sich somit auf unterschiedliche Zeiträume und können nicht direkt ins Verhältnis gesetzt werden.

10.5 Zusammensetzung des Methanisierungsproduktgases

Die folgende Abbildung 41 a zeigt, dass die mittels GC- und IR-Analysen bestimmten Methananteile im MPG gut übereinstimmen. Hierfür wurde der mittels IR-Analyse gegen Ende eines Versuchs bestimmte Methananteil $y_{\text{CH}_4, \text{MPG-IR}}$ mit dem Methananteil $y_{\text{CH}_4, \text{GST2-GC}}$ im Gasspeicher (Gasspeichertank 2, GST2) verglichen, der im Anschluss an den jeweiligen Versuch mittels GC-Analyse bestimmt wurde.

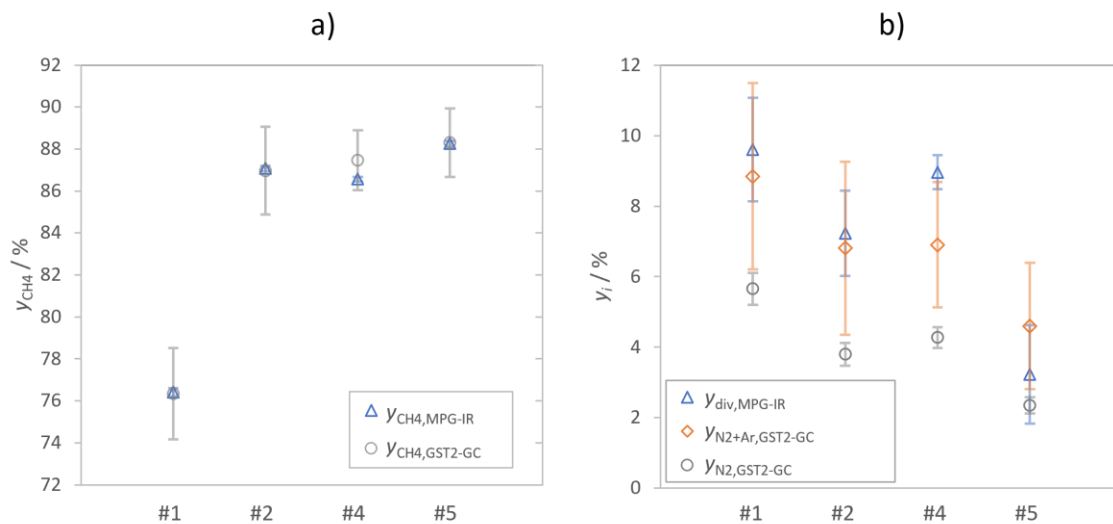


Abbildung 41. Vergleich der mittleren Volumenanteile von a) Methan und b) der mittels IR-Analyse nicht detektierten Anteile des Methanisierungsproduktgases (MPG) zum Ende des jeweiligen Versuchs mit GC-Analysen des MPG. Die GC-Messungen wurden nach dem Ende eines Versuchs mit dem Gasgemisch durchgeführt, das im Gasspeichertank (c in Abbildung 4) enthalten war. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet.

Abbildung 41 b zeigt, dass sich deutliche Abweichungen zwischen den mittels GC-Analyse bestimmten Stickstoffanteilen $y_{\text{N}_2, \text{GST2-GC}}$ und dem „fehlenden“ Volumenanteil $y_{\text{div, MPG-IR}}$ der IR-Analyse ergeben. Letzterer umfasst alle Gasspezies, die nicht mittels IR-Analyse quantifiziert werden konnten, wie z.B. N_2 . Die Diskrepanz der Messwerte deutet jedoch darauf hin, dass neben N_2 weitere Gasspezies nicht detektiert wurden. Die GC-Analyse wies neben N_2 auch Argon im MPG nach, welches ebenfalls nicht mittels IR-Analyse erfasst wurde. Der Vergleich von $y_{\text{div, MPG-IR}}$ mit der Summe aus Argon- und N_2 -Anteilen $y_{\text{N}_2 + \text{Ar, GST2-GC}}$ zeigt eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich zu den GC-Analysen deutet somit auch der Abgleich der Volumenanteile in Abbildung 41 b darauf hin, dass das MPG sowohl N_2 als auch Ar enthielt. Beide Gasspezies wurden vermutlich als Nebenprodukte der CO_2 -Gewinnung während des DAC-Schritts aus der Luft abgetrennt [27].

10.6 Experimentelles Vorgehen zur PAK-Desorption



Abbildung 42. Für die Kohlenstoffreinigung verwendeter Stahltiegel mit Sinterplatte und kreuzförmigem Einsatz.

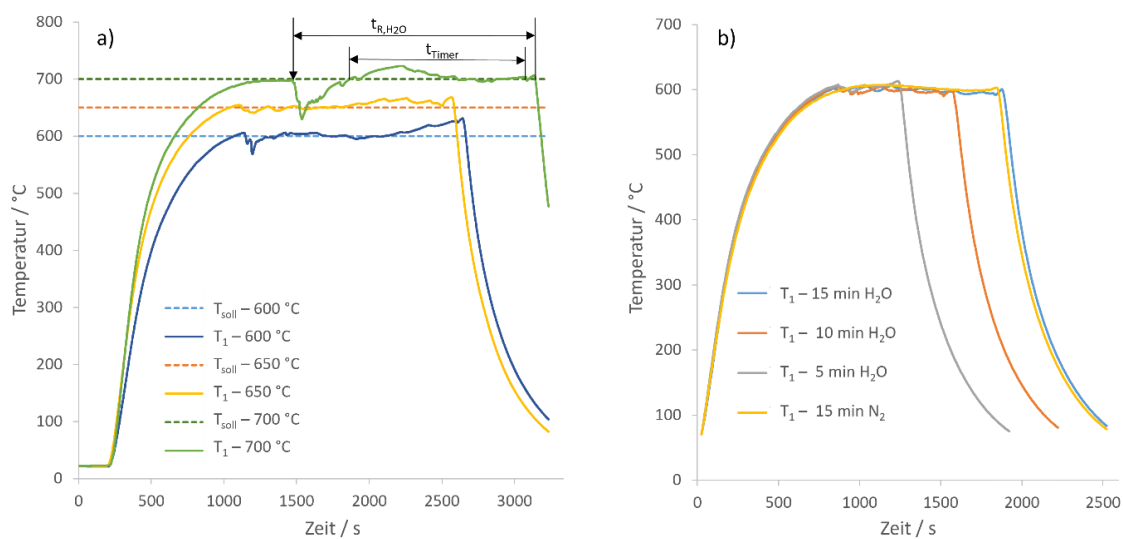


Abbildung 43. Temperaturverläufe für T_1 während der 20-minütigen Probenbehandlung mit Wasserdampf (a) und während der fünf- bis 15-minütigen Reinigung mit Dampf und N_2 bei 600 °C (b).

Tabelle 17. Probenmassen vor und nach der Behandlung mit Wasserdampf oder N₂ zur Entfernung der PAK sowie die Aufheizzeiten t_{heiz} und Reinigungszeiten t_{Re} pro Versuch.

Probe	$m_{\text{Probe},0} / \text{g}$	$m_{\text{PAK},0} / \text{g}^{[a]}$	$m_{\text{Probe, end}} / \text{g}$	$\Delta m_{\text{Probe}} / \text{g}$	$T_{\text{soll}} / ^\circ\text{C}$	Medium	$t_{\text{heiz}} / \text{min}$	$t_{\text{Re}} / \text{min}$
R#1	1,340	0,010	1,314	-0,026	600	H ₂ O	14,9	6,3
R#2	1,236	0,010	1,225	-0,011	600	H ₂ O	14,5	12,0
R#3	1,382	0,011	1,362	-0,020	600	H ₂ O	13,7	17,3
R#4	1,487	0,011	1,480	-0,007	600	H ₂ O	15,6	25,0
R#5	1,624	0,013	1,644	0,020	650	H ₂ O	15,2	24,4
R#6	1,701	0,013	1,795	0,094	700	H ₂ O	21,0	27,7
R#7	1,737	0,013	1,730	-0,008	600	N ₂	15,3	15,9

^[a] berechnet unter der Annahme einer homogenen PAK-Verteilung in der unbehandelten Probe C#3 und dem in Tabelle 7 gegebenen PAK-Gehalt

10.7 Modellierung

10.7.1 Konzentrationsverläufe C_2H_x

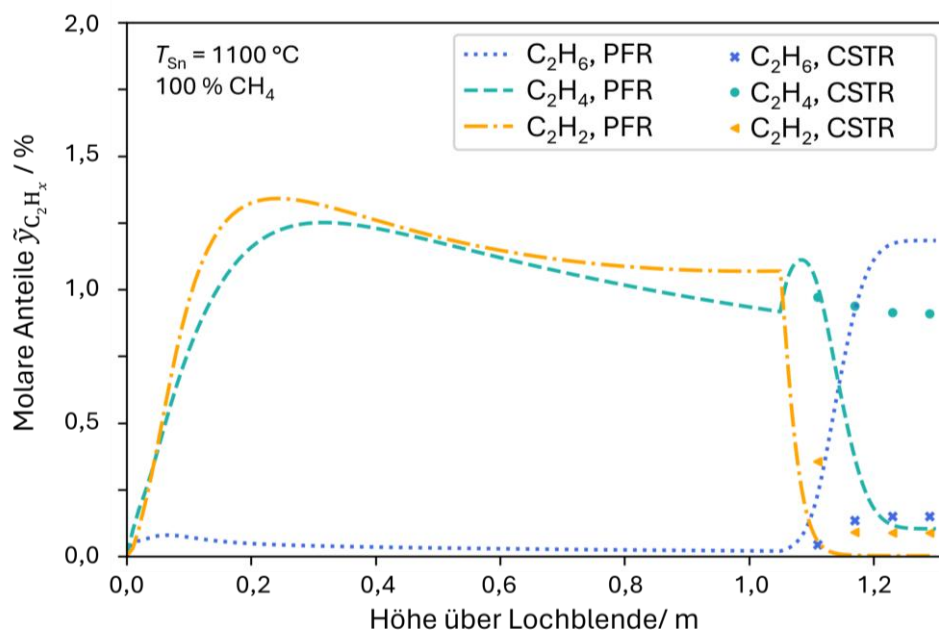


Abbildung 44. Modellierter Verlauf der molaren Anteile von C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 entlang der Reaktorhöhe. Der zweite Reaktorabschnitt über der Zinnoberfläche (bei 1,05 m) wurde als PFR mit linearer Temperaturabnahme bis auf 100 °C am Reaktorauslass oder als vier konsekutive CSTRs mit dem Temperaturprofil des Szenarios g-II. aus Abschnitt 5.4.1 implementiert. Der Methanvolumenstrom in den Reaktor wurde mit 100 ml_N/min vorgegeben.

10.7.2 Gleichgewichtslage Nebenreaktionen

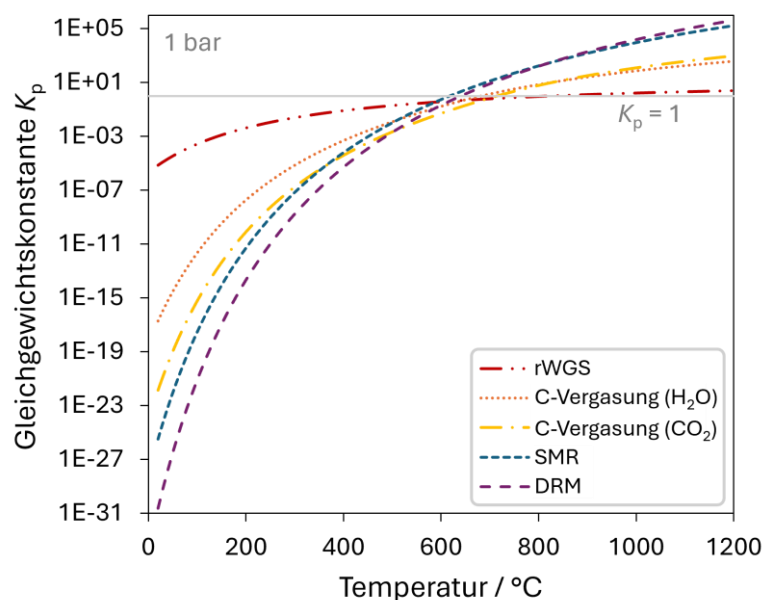


Abbildung 45. Temperaturabhängige Lage der Gleichgewichtskonstanten K_p für mögliche Nebenreaktionen der Methanpyrolyse, wenn CO_2 im Eduktgas enthalten ist. rWGS – umgekehrte (*reversed*) Wassergas-Shift-Reaktion, SMR – Dampfreformierung von Methan (*steam methane reforming*), DRM – trockene Reformierung von Methan (*dry reforming of methane*). Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

10.7.3 Reaktionsmechanismus und Mechanismusreduktion

Der vollständige CRECK-Mechanismus [176], [177], [178], [179] für die Verbrennung von Erdgas umfasst $R = 24501$ Reaktionen und $K = 493$ Gasphasenspezies. Diese Spezies schließen Moleküle, Atome, Radikale und als „Pseudogasspezies“ bezeichnete Rußpartikel ein. Neben der Rußbildung sind auch die Entstehung und das Wachstum von PAK sowie die Wechselwirkung zwischen Rußpartikelbildung und PAK-Konzentrationen Bestandteile des Mechanismus. Als dominanter Mechanismus für das Molekülwachstum ist der HACA-Mechanismus (Vgl. Kapitel 3.2.1 im Hauptteil) Teil des Reaktionsnetzwerks. Daneben wird jedoch auch die Massenzunahme durch leichte und schwere Radikale, die durch Resonanz stabilisiert werden, berücksichtigt. Ab einer Molekülgröße von 20 Kohlenstoffatomen (C_{20}) werden die Gasspezies als Ruß-Precursorspezies eingestuft. Diese werden, ebenso wie die eigentlichen Rußpartikel (mit bis zu $>10^8$ C-Atomen), als „Pseudospezies“ behandelt und mit „BIN“ bezeichnet. Jede dieser Pseudospezies repräsentiert dabei mehrere Moleküle oder Partikel mit ähnlichen Eigenschaften. Die Gruppe dieser Pseudospezies wird, abhängig von der Anzahl C-Atome, in 25 Untergruppen (BIN1 bis BIN25) unterteilt. Die nächsthöhere Gruppe unterscheidet sich jeweils um einen Faktor 2 bezüglich der C-Atome von der vorherigen Gruppe. Dabei werden BIN1 (C_{20}) bis BIN4 (C_{160}) als große PAK-Spezies eingestuft. BIN25 enthält die größten im Mechanismus enthaltenen Rußpartikel mit ca. $3,2 \times 10^8$ C-Atomen, was einer Partikelgröße von etwa 200 nm entspricht. Die Reaktionen der Rußpartikelspezies umfassen die Entstehung erster Partikel, Partikelkoagulation, das Oberflächenwachstum und Oxidationsprozesse. Für das Oberflächenwachstum von Rußpartikeln werden sowohl der HACA-Mechanismus als auch die Kondensation von Gasphasenspezies und PAK berücksichtigt [177].

Mechanismusreduktion

Jede der beschriebenen Reaktionen stellt im Modell eine Differentialgleichung dar, die während des Blasenauftiegs über die jeweilige Verweilzeit im Blasensäulenabschnitt, und später im oberen Reaktorteil für jeden CSTR, integriert werden muss. Da bei der Methanpyrolyse beispielsweise der Sauerstoffanteil im Reaktionsgas erheblich geringer als bei einem typischen Verbrennungsvorgang ist, sind viele der im Mechanismus berücksichtigten Verbrennungsreaktionen für die Modellierung der Pyrolyse nicht, oder kaum, relevant. Durch den Ausschluss dieser Reaktionen konnte der Mechanismus, also die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen, für die Methanpyrolyse auf die $R = 10000$ relevantesten Reaktionen und $K = 333$ relevantesten Gasphasenspezies reduziert werden. Das Vorgehen für die Mechanismusreduktion wurde dabei von einem Cantera-Beispiel [272] übernommen. Es zielt darauf ab, alle im vollständigen Mechanismus enthaltenen Reaktionen bei vorgegebenen Reaktionsbedingungen hinsichtlich ihres jeweiligen Anteils am Reaktionsgeschehen zu bewerten. Als Reaktionsbedingungen für die Mechanismusreduktion

wurden eine Temperatur von $T = 1473$ K, ein Absolutdruck von $p = 1$ bar und eine Integrationszeit von 1 s gewählt. Die anfängliche Gaszusammensetzung wurde auf eine Mischung von $\text{CH}_4:\text{N}_2:\text{H}_2:\text{CO}_2$ im Verhältnis 5:2:1:2 festgelegt.

Bei der Mechanismusreduktion geht eine verkürzte Rechenzeit bis zu einem gewissen Punkt mit verminderter Genauigkeit der Modellierung einher. Zur Bestimmung der Reaktionsanzahl, ab der die Genauigkeit nicht mehr signifikant durch die Berücksichtigung weiterer Reaktionen erhöht wird, verglichen Uhlenbruck et al. [138] die mit unterschiedlich vielen Reaktionen R (5000, 8000, 10000, 23000) berechneten molaren Anteile von CH_4 und H_2 sowie den Massenanteil der größten Rußspezies „BIN25CJ“ [177] mit den Ergebnissen des vollständigen Mechanismus. Für den Vergleich wurden ein breiter Temperaturbereich (T von 1323 bis 1673 K, $p = 1$ bar) und verschiedene anfängliche Gaszusammensetzungen (10-100 % CH_4 mit unterschiedlichen Anteilen N_2 , H_2 , CO_2) analysiert. Für die Hauptkomponenten der Pyrolyse, CH_4 und H_2 , erreichten Uhlenbruck et al. [138] bereits mit $R = 8000$ Reaktionen eine gute Übereinstimmung. Für die Rußspezies BIN25CJ war die Abweichung vom vollständigen Mechanismus jedoch noch hoch. Mit dem vollständigen Mechanismus wird beispielsweise für die Pyrolyse von reinem Methan bei 1473 K nach 1 s ein Massenanteil von $x_{\text{BIN25CJ}} = 37,289$ % berechnet. Mit nur $R = 8000$ Reaktionen beträgt die absolute Differenz dazu $\Delta x_{\text{BIN25CJ},8000} = 1,324$ %, was einer relativen Abweichung von 3,55 % entspricht. Die Erhöhung der Reaktionsanzahl auf $R = 10000$ führte für die gleichen Bedingungen nur noch zu einer Differenz von $\Delta x_{\text{BIN25CJ},10000} = 0,008$ % (0,023 % relative Abweichung) und die Ergebnisse wiesen mit $R = 10000$ insgesamt kaum Unterschiede zum vollständigen Reaktionsmechanismus auf [138].

10.7.4 Dichtekorrektur Cantera

Bei der Verwendung des CRECK-Mechanismus [176], [177], [178], [179] ist für die korrekte Bestimmung des Blasenvolumens und der Gasströmungsgeschwindigkeit im oberen Reaktorabschnitt zu beachten, dass die gebildeten Rußpartikel als Pseudospezies der Gasphase implementiert sind. Dies bedeutet, dass eine Dichtekorrektur erforderlich ist, um die hohe Feststoffdichte der Partikel bei der Berechnung der Dichte des Gasgemischs auszuschließen. Die folgende Abbildung 46 zeigt, wie sich die berechneten Gasdichten mit und ohne Korrektur entlang des Pyrolysereaktors unterscheiden, wenn reines Methan bei $T_{\text{LM}} = 1400$ °C zersetzt wird. Die hohe Pyrolysetemperatur wurde gewählt, um einen hohen Feststoffanteil zu erreichen, bei dem die Abweichungen ohne Dichtekorrektur sehr deutlich werden.

Die in Abbildung 46 dargestellte korrigierte Dichte ($\bar{\rho}_{\text{Kor}} = 0,100$ kg/m³) am Reaktorauslass ($T_{\text{G,out}} = 100$ °C, $p_{\text{G,out}} = 1,1$ bar) stimmt gut mit der nach Gleichung (A.47) berechneten Dichte ($\bar{\rho}_{\text{VDI}} =$

0,103 kg/m³) überein. Ohne die Korrektur wird hingegen ein etwa dreifach so hoher Wert von $\bar{\rho}_{oKor}$ = 0,306 kg/m³ errechnet.

$$\frac{1}{\bar{\rho}} = \sum \frac{y_i}{\rho_i} \quad (A. 47)$$

Die Dichte der jeweiligen reinen Komponente i (s. u.) bei 100 °C und 1,1 bar wurde dabei unter der Annahme idealer Gase aus den im VDI-Wärmeatlas [175] gegebenen Stoffdaten berechnet.

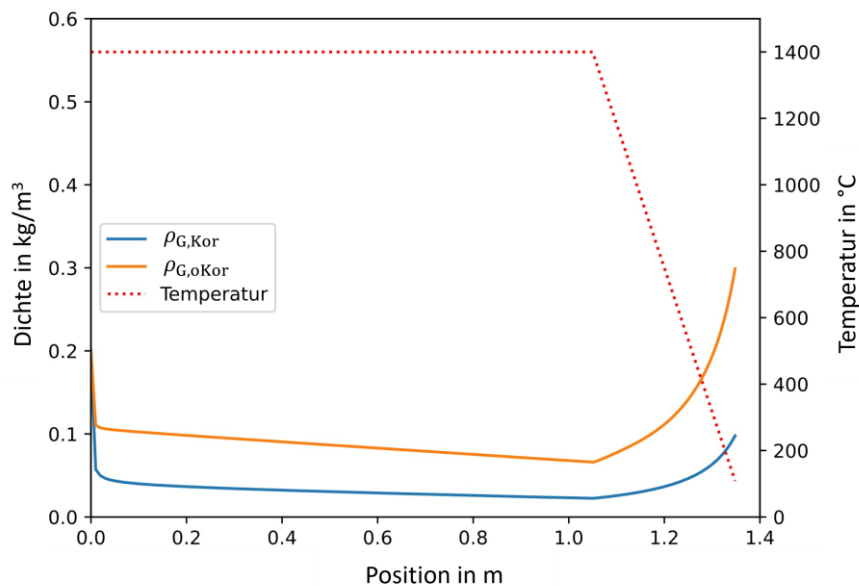


Abbildung 46. Für die Pyrolyse von reinem Methan bei 1400 °C berechnete Gemischdichte ohne Dichtekorrektur ($\rho_{G,oKor}$) und mit Dichtekorrektur ($\rho_{G,Kor}$) entlang des Reaktors.

Wenn die Feststoffdichte der Rußpartikel die „Gasdichte“ fälschlicherweise erhöht, ergeben sich im oberen PFR-Abschnitt des Modells etwas längere Verweilzeiten. Für das oben genannte Beispiel wäre die Verweilzeit im PFR-Abschnitt ohne Korrektur um ca. 0,6 s erhöht, was 3 % der korrigierten Verweilzeit entspricht. Da in der Nähe der Flüssigmetalloberfläche noch hohe Temperaturen vorherrschen, können längere Verweilzeiten in dieser heißen Region den berechneten Reaktionsfortschritt verfälschen. Die Aufstiegsgeschwindigkeit der Gasblasen wird durch die zu hohe Dichte kaum beeinflusst, sodass die Dichtekorrektur v.a. Einfluss auf den gasdurchströmten Reaktorabschnitt nimmt. Im hier gezeigten Beispiel ist der Unterschied zwar gering, eine fehlende Dichtekorrektur könnte sich jedoch bei möglichen Modellerweiterungen, z.B. dem Hinzufügen einer Kohlenstoffschicht auf der Metalloberfläche, deutlicher bemerkbar machen. Daher sollte das folgende – oder ein vergleichbares - Vorgehen für die Dichtekorrektur zur korrekten Berechnung der Gaseigenschaften im Modell berücksichtigt werden.

Die Gasdichte ohne Rußpartikel wurde in dieser Arbeit näherungsweise aus den Anteilen der wichtigsten Gaskomponenten i (mit $i = \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_6\text{H}_6, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ und ggf. Ar) berechnet. Die jeweiligen Anteile der genannten Gasspezies wurden dafür bei der Modellierung in eine Reaktorkopie übertragen, die in allen anderen Eigenschaften wie Druck und Temperatur mit dem eigentlichen Modellreaktor übereinstimmt. Mit der Gemischdichte aus dieser Reaktorkopie wurde anschließend die korrigierte Blasen- bzw. Gasgeschwindigkeit berechnet, aus der sich die korrigierte Verweilzeit t_{korrr} ergab. Die Integration der Reaktionen über die Zeit t_{korrr} erfolgte im nächsten Schritt wieder für den eigentlichen Modellreaktor inklusive Rußspezies. Abbildung 47 zeigt, dass die für die Reaktorkopie ausgewählten Hauptkomponenten des Gasgemisches entlang der gesamten Reaktorlänge $> 99,0\%$ der Gase repräsentieren. Somit wurde durch das gewählte Vorgehen überall eine gute Näherung für die eigentliche Gasdichte erreicht.

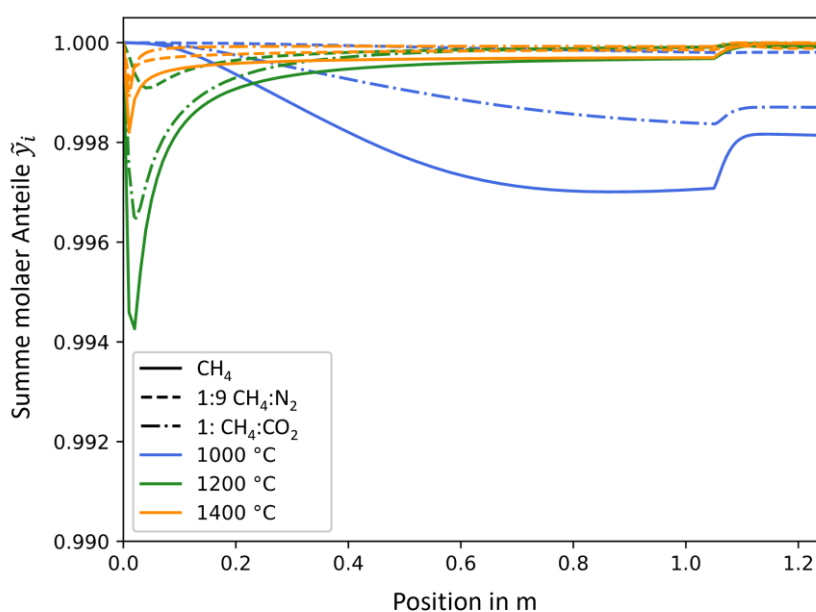


Abbildung 47. Summe der molaren Anteile \tilde{y}_i der Hauptkomponenten i der Gasphase für verschiedene Pyrolysetemperaturen und anfängliche Gaszusammensetzungen über die Länge des Reaktors aufgetragen.

10.7.5 Modellvalidierung - Experimentell bestimmte und berechnete Zusammensetzungen des Pyrolyseproduktgases

Die nachfolgenden Tabellen wurden aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [138] übernommen.

Tabelle 18. Experimentell ($\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{exp}}$) von Geißler [21] bestimmte und durch eigene Modellberechnungen ($\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{m}}$) erhaltene, molare Methananteile am Auslass des Pyrolysereaktors. Der Feedgasvolumenstrom wurde von 50 ml_N/min bis 200 ml_N/min und der Methananteil im Feed von 0,1 bis 1,0 variiert. Stickstoff wurde zur Verdünnung des Methans verwendet. Die Temperatur des flüssigen Metalls $T_{\text{LM,ref}}$ wurde bei der Modellierung in Analogie zu den von Geißler [21] durchgeführten Pyrolyseversuchen von 1223 K bis 1448 K variiert.

$T_{\text{LM,ref}}$	50 ml _N min ⁻¹			100 ml _N min ⁻¹		150 ml _N min ⁻¹		200 ml _N min ⁻¹	
	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,0}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{m}}$
1223 K	1,0	0,9349	0,9569	0,9555	0,9733	0,9661	0,9786	0,9711	0,9815
	0,9	-	-	0,8517	0,8792	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,7577	0,7842	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,6664	0,6882	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,5738	0,5915	-	-	-	-
	0,5	0,4574	0,4909	0,4777	0,4941	0,4830	0,4951	0,4867	0,4956
	0,4	-	-	0,3860	0,3961	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,2903	0,2976	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,1946	0,1987	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0976	0,0995	-	-	-	-
1273 K	1,0	0,7338	0,7287	0,7708	0,7570	0,7837	0,7737	0,7878	0,7861
	0,9	-	-	0,6792	0,6950	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,6176	0,6310	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,5560	0,5649	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,4888	0,4962	-	-	-	-
	0,5	0,3989	0,4059	0,4161	0,4245	0,4267	0,4337	0,4359	0,4398
	0,4	-	-	0,3441	0,3492	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,2661	0,2696	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,1830	0,1850	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0962	0,0951	-	-	-	-
1323 K	1,0	0,4758	0,4884	0,4903	0,4992	0,4956	0,5064	0,5007	0,5123
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,2450	0,2740	0,2621	0,2847	0,2711	0,2916	0,2757	0,2969
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1373 K	1,0	0,2849	0,3202	0,3072	0,3223	0,3167	0,3242	0,3278	0,3257
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,1470	0,1751	0,1648	0,1779	0,1722	0,1800	0,1812	0,1819
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1448 K	1,0	0,1407	0,1706	0,1566	0,1682	0,1612	0,1666	0,1618	0,1655
	0,9	-	-	0,1221	0,1549	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,1102	0,1405	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0957	0,1250	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0825	0,1086	-	-	-	-
	0,5	0,0676	0,0925	0,0754	0,0912	0,0790	0,0901	0,0825	0,0893
	0,4	-	-	0,0533	0,0729	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0390	0,0538	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0247	0,0342	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0111	0,0153	-	-	-	-

Tabelle 19. Experimentell ($\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{exp}}$) von Geißler [21] bestimmte und durch eigene Modellberechnungen ($\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{m}}$) erhaltene, molare Wasserstoffanteile am Auslass des Pyrolysereaktors. Der Feedgasvolumenstrom wurde von 50 ml_N/min bis 200 ml_N/min und der Methananteil im Feed von 0,1 bis 1,0 variiert. Stickstoff wurde zur Verdünnung des Methans verwendet. Die Temperatur des flüssigen Metalls $T_{\text{LM,ref}}$ wurde bei der Modellierung in Analogie zu den von Geißler [21] durchgeführten Pyrolyseversuchen von 1223 K bis 1448 K variiert.

$T_{\text{LM,ref}}$	50 ml _N min ⁻¹			100 ml _N min ⁻¹		150 ml _N min ⁻¹		200 ml _N min ⁻¹	
	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,0}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{H}_2,\text{m}}$
1223 K	1,0	0,0326	0,0360	0,0203	0,0216	0,0130	0,0170	0,0102	0,0146
	0,9	-	-	0,0166	0,0174	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0133	0,0137	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0108	0,0105	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0086	0,0079	-	-	-	-
	0,5	0,0125	0,0090	0,0065	0,0057	0,0043	0,0047	0,0031	0,0042
	0,4	-	-	0,0044	0,0039	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0028	0,0025	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0014	0,0014	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0001	0,0006	-	-	-	-
1273 K	1,0	0,2171	0,2500	0,1900	0,2215	0,1800	0,2051	0,1747	0,1930
	0,9	-	-	0,1809	0,1948	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,1572	0,1677	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,1333	0,1402	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,1100	0,1128	-	-	-	-
	0,5	0,0917	0,1090	0,0838	0,0861	0,0738	0,0748	0,0651	0,0674
	0,4	-	-	0,0666	0,0607	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0463	0,0381	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0287	0,0195	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0135	0,0065	-	-	-	-
1323 K	1,0	0,4674	0,4919	0,4602	0,4777	0,4556	0,4689	0,4535	0,4621
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,2953	0,2786	0,2875	0,2631	0,2768	0,2537	0,2734	0,2466
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1373 K	1,0	0,6634	0,6667	0,6499	0,6607	0,6446	0,6568	0,6302	0,6539
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,4272	0,4161	0,4116	0,4086	0,4045	0,4041	0,3985	0,4008
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1448 K	1,0	0,7961	0,8232	0,8066	0,8225	0,8143	0,8221	0,7596	0,8218
	0,9	-	-	0,7890	0,7746	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,7335	0,7226	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,6801	0,6657	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,6185	0,6028	-	-	-	-
	0,5	0,5352	0,5349	0,5413	0,5330	0,539	0,5323	0,5354	0,5319
	0,4	-	-	0,4770	0,4548	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,3901	0,3660	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,2892	0,2639	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,1678	0,1441	-	-	-	-

Tabelle 20. Experimentell ($\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{exp}}$) von Geißler [21] bestimmte und durch eigene Modellberechnungen ($\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{m}}$) erhaltene, molare Ethananteile am Auslass des Pyrolysereaktors. Der Feedgasvolumenstrom wurde von 50 ml_N/min bis 200 ml_N/min und der Methananteil im Feed von 0,1 bis 1,0 variiert. Stickstoff wurde zur Verdünnung des Methans verwendet. Die Temperatur des flüssigen Metalls $T_{\text{LM,ref}}$ wurde bei der Modellierung in Analogie zu den von Geißler [21] durchgeführten Pyrolyseversuchen von 1223 K bis 1448 K variiert.

$T_{\text{LM,ref}}$	50 ml _N min ⁻¹			100 ml _N min ⁻¹		150 ml _N min ⁻¹		200 ml _N min ⁻¹	
	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,0}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{m}}$
1223 K	1,0	0,0000	0,0005	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003	0,0000	0,0002
	0,9	-	-	0,0000	0,0002	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0000	0,0002	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0000	0,0002	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	0,0001	-	-	-	-
	0,5	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001
	0,4	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
1273 K	1,0	0,0029	0,0117	0,0009	0,0061	0,0009	0,0039	0,0009	0,0029
	0,9	-	-	0,0008	0,0047	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0005	0,0035	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0003	0,0024	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	0,0015	-	-	-	-
	0,5	0,0000	0,0023	0,0000	0,0009	0,0000	0,0005	0,0000	0,0004
	0,4	-	-	0,0000	0,0004	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0000	0,0002	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
1323 K	1,0	0,0014	0,0149	0,0024	0,0134	0,0009	0,0110	0,0009	0,0092
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,0000	0,0083	0,0000	0,0054	0,0000	0,0039	0,0000	0,0030
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1373 K	1,0	0,0004	0,0099	0,0004	0,0118	0,0007	0,0109	0,0006	0,0099
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,0000	0,0069	0,0000	0,0071	0,0000	0,0061	0,0000	0,0053
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1448 K	1,0	0,0000	0,0047	0,0000	0,0072	0,0000	0,0074	0,0000	0,0071
	0,9	-	-	0,0000	0,0066	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0000	0,0060	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0000	0,0055	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	0,0051	-	-	-	-
	0,5	0,0000	0,0028	0,0000	0,0047	0,0000	0,0049	0,0000	0,0048
	0,4	-	-	0,0000	0,0042	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0000	0,0035	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	0,0024	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	0,0008	-	-	-	-

Tabelle 21. Experimentell ($\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{exp}}$) von Geißler [21] bestimmte und durch Modellberechnungen ($\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{m}}$) erhaltene, molare Ethenanteile am Auslass des Pyrolysereaktors. Der Feedgasvolumenstrom wurde von 50 ml_N/min bis 200 ml_N/min und der Methananteil im Feed von 0,1 bis 1,0 variiert. Stickstoff wurde zur Verdünnung des Methans verwendet. Die Temperatur des flüssigen Metalls $T_{\text{LM,ref}}$ wurde bei der Modellierung in Analogie zu den von Geißler [21] durchgeführten Pyrolyseversuchen von 1223 K bis 1448 K variiert.

$T_{\text{LM,ref}}$	50 ml _N min ⁻¹			100 ml _N min ⁻¹		150 ml _N min ⁻¹		200 ml _N min ⁻¹	
	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,0}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{m}}$
1223 K	1,0	0,0053	0,0037	0,0043	0,0023	0,0000	0,0019	0,0021	0,0016
	0,9	-	-	0,0029	0,0019	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0023	0,0015	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0000	0,0011	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	0,0009	-	-	-	-
	0,5	0,0083	0,0009	0,0025	0,0006	0,0012	0,0005	0,0011	0,0005
	0,4	-	-	0,0001	0,0004	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0002	0,0003	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	0,0002	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
1273 K	1,0	0,0216	0,0047	0,013	0,0099	0,0169	0,0112	0,0161	0,0115
	0,9	-	-	0,0148	0,0094	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0118	0,0087	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0103	0,0078	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0085	0,0066	-	-	-	-
	0,5	0,0086	0,0053	0,0086	0,0052	0,0072	0,0047	0,0068	0,0042
	0,4	-	-	0,0052	0,0037	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,004	0,0023	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0025	0,0011	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0011	0,0003	-	-	-	-
1323 K	1,0	0,0067	0,0002	0,0105	0,0047	0,0126	0,0084	0,0114	0,0108
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,006	0,0019	0,0067	0,0060	0,0064	0,0078	0,0072	0,0085
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1373 K	1,0	0,0016	<0,0001	0,0069	0,0017	0,008	0,0044	0,0084	0,0066
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,0033	<0,0001	0,0047	0,0025	0,0044	0,0048	0,0056	0,0063
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1448 K	1,0	0,0000	<0,0001	0,0035	0,0006	0,0000	0,0023	0,0043	0,0038
	0,9	-	-	0,0000	0,0004	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0000	0,0003	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0000	0,0002	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	0,0003	-	-	-	-
	0,5	0,0021	<0,0001	0,0000	0,0004	0,0000	0,0016	0,0000	0,0028
	0,4	-	-	0,0000	0,0006	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0000	0,0012	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	0,0021	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	0,0027	-	-	-	-

Tabelle 22. Experimentell ($\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{exp}}$) von Geißler [21] bestimmte und durch Modellberechnungen ($\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{m}}$) erhaltene, molare Ethinanteile am Auslass des Pyrolysereaktors. Der Feedgasvolumenstrom wurde von 50 ml_N/min bis 200 ml_N/min und der Methananteil im Feed von 0,1 bis 1,0 variiert. Stickstoff wurde zur Verdünnung des Methans verwendet. Die Temperatur des flüssigen Metalls $T_{\text{LM,ref}}$ wurde bei der Modellierung in Analogie zu den von Geißler [21] durchgeführten Pyrolyseversuchen von 1223 K bis 1448 K variiert.

$T_{\text{LM,ref}}$	50 ml _N min ⁻¹			100 ml _N min ⁻¹		150 ml _N min ⁻¹		200 ml _N min ⁻¹	
	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,0}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{m}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{exp}}$	$\tilde{y}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{m}}$
1223 K	1,0	0,0000	0,0005	0,0000	0,0007	0,0000	0,0007	0,0000	0,0007
	0,9	-	-	0,0000	0,0006	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0000	0,0006	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0000	0,0005	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	0,0004	-	-	-	-
	0,5	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004	0,0000	0,0003
	0,4	-	-	0,0000	0,0003	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0000	0,0002	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	0,0001	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
1273 K	1,0	0,0000	<0,0001	0,0000	0,0003	0,0002 ^{a)}	0,0007	0,0003 ^{a)}	0,0010
	0,9	-	-	0,0000	0,0004	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0000	0,0005	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0000	0,0006	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	0,0007	-	-	-	-
	0,5	0,0000	0,0003	0,0000	0,0009	0,0000	0,0014	0,0000	0,0016
	0,4	-	-	0,0000	0,0010	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0000	0,0010	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	0,0008	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	0,0004	-	-	-	-
1323 K	1,0	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	0,0004
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,0000	<0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	0,0005	0,0000	0,0009
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1373 K	1,0	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002
	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003
	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1448 K	1,0	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	0,0001
	0,9	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,8	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,7	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,6	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,5	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	<0,0001	0,0000	0,0001
	0,4	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,3	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,2	-	-	0,0000	<0,0001	-	-	-	-
	0,1	-	-	0,0000	0,0004	-	-	-	-

a) Die experimentellen Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze (*limit of detection, LoD*) von 0,033 vol.% des von Geißler [21] verwendeten GCs und wurden daher von Uhlenbruck et al. [138] nicht als Nachweis für Ethin im Pyrolyseproduktgas gewertet.

10.7.6 Modellbasierte Parameterstudien

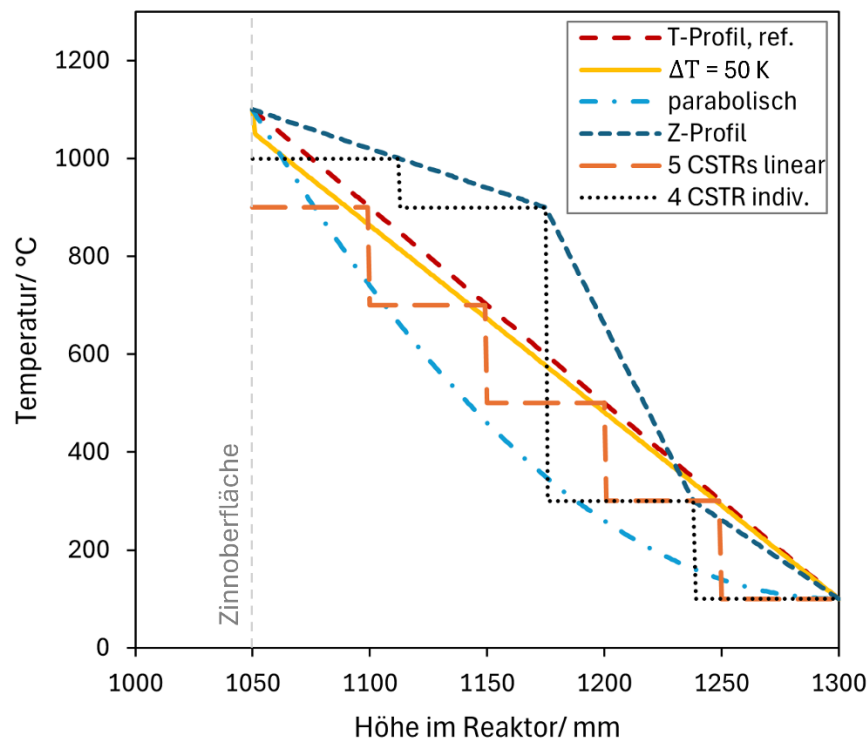


Abbildung 48. Temperaturverläufe der in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten Szenarien mit angepassten Temperaturprofilen im oberen Reaktorabschnitt.

Tabelle 23. Parameterstudien zur Analyse des Einflusses vereinfachender Modellannahmen auf die Modellierungsergebnisse. Die mit Δ bezeichneten Werte stellen relative Änderungen im Vergleich zum Referenzfall (erste Zeile mit Zahlenwerten) dar.

		$d_{B,ref}$	$\tau_{LM,ref}$	$\tau_{G,ref}$	$\tilde{y}_{CH4,ref}$	$\tilde{y}_{H2,ref}$	$\tilde{y}_{C2H6,ref}$	$\tilde{y}_{C2H4,ref}$	$\tilde{y}_{C2H2,ref}$
Referenzwerte		6,12 mm	5,74 s	49,14 s	32,24 %	66,14 %	1,18 %	0,10 %	0,00 %
		$\Delta d_{B,rel}$	$\Delta \tau_{LM,rel}$	$\Delta \tau_{G,rel}$	$\Delta \tilde{y}_{CH4,rel}$	$\Delta \tilde{y}_{H2,rel}$	$\Delta \tilde{y}_{C2H6,rel}$	$\Delta \tilde{y}_{C2H4,rel}$	$\Delta \tilde{y}_{C2H2,rel}$
Koaleszenz									
2 Blasen		25,99%	-4,97%	0,37%	1,32%	-0,68%	1,28%	5,26%	3,56%
4 Blasen		58,74%	-9,97%	0,78%	2,74%	-1,42%	2,63%	11,03%	7,42%
8 Blasen		100,00%	-12,61%	1,01%	3,53%	-1,83%	3,37%	14,29%	9,57%
Kontaktwinkel									
$\theta = 130^\circ$		37,64%	-7,07%	0,54%	1,90%	-0,99%	1,85%	7,63%	5,15%
Zinnhöhe									
H_{Sn}	+30 mm	-0,41%	2,88%	-12,10%	-0,70%	0,26%	-1,01%	60,52%	59,57%
	-30 mm	0,41%	-2,88%	12,16%	0,67%	-0,26%	-0,27%	-42,11%	-37,64%
Zinntemperatur									
\bar{T}_{LM}	1100 °C								
	+ 5 K	0,15%	-0,09%	-1,34%	-4,28%	2,18%	-3,16%	-10,40%	-7,20%
	- 5 K	-0,15%	0,09%	1,40%	4,47%	-2,27%	3,10%	12,04%	8,21%
\bar{T}_{LM}	1175 °C	6,25 mm	5,66 s	41,66 s	16,90%	82,23%	0,69%	0,03%	0,00 %
	+ 5 K	0,14%	-0,09%	-0,83%	-3,98%	0,86%	-3,51%	-4,18%	-2,26%
	- 5 K	-0,14%	0,09%	0,87%	4,20%	-0,91%	3,69%	4,76%	2,58%
\bar{T}_{LM}	950 °C	5,85	5,81	78,24	97,11%	2,36%	0,03%	0,25%	0,07%
	+ 5 K	0,16%	0,01%	-0,51%	-1,10%	39,20%	27,72%	32,72%	9,13%
	- 5 K	-0,16%	-0,01%	0,45%	0,82%	-28,76%	-18,36%	-25,67%	-11,52%

Oberer Reaktorabschnitt: T-Profil

T_{LM}	- 10 K	-	-	-1,06%	0,00%	0,01%	-0,04%	-4,44%	-4,02%
	- 50 K	-	-	-4,96%	-0,01%	0,05%	-0,31%	-21,55%	-19,31%
Parabel T-Profil		-	-	28,24%	-0,07%	-0,42%	0,24%	266,09%	392,17%
Z-Profil		-	-	-5,54%	-1,97%	1,65%	-47,30%	131,83%	366,96%

Oberer Reaktorabschnitt: Rückvermischung

10 CSTRs	-	-	7,24%	1,87%	-1,21%	-0,67%	179,26%	495,72%
5 CSTRs	-	-	15,85%	1,17%	-1,20%	-5,06%	406,73%	2054,78%
2 CSTRs	-	-	45,30%	-1,83%	-0,20%	-24,66%	546,08%	19802,72%
4 CSTRs (g-II.)	-	-	0,57%	2,29%	-0,90%	-87,28%	782,53%	4474,88%

Tabelle 24. Parameterstudien zur Analyse des Einflusses vereinfachender Modellannahmen auf die Modellierungsergebnisse. Die mit Δ angegebenen Werte stellen absolute Änderungen im Vergleich zum Referenzfall (erste Zeile mit Zahlenwerten) dar.

Referenzwerte	$d_{B,ref}$ 6,12 mm	$\tau_{LM,ref}$ 5,74 s	$\tau_{G,ref}$ 49,14 s	$\tilde{Y}_{CH4,ref}$ 32,24 %	$\tilde{Y}_{H2,ref}$ 66,14 %	$\tilde{Y}_{C2H6,ref}$ 1,18 %	$\tilde{Y}_{C2H4,ref}$ 0,10 %	$\tilde{Y}_{C2H2,ref}$ 0,00 %
	$\Delta d_{B,rel}$	$\Delta \tau_{LM,rel}$	$\Delta \tau_{G,rel}$	$\Delta \tilde{Y}_{CH4,rel}$	$\Delta \tilde{Y}_{H2,rel}$	$\Delta \tilde{Y}_{C2H6,rel}$	$\Delta \tilde{Y}_{C2H4,rel}$	$\Delta \tilde{Y}_{C2H2,rel}$
Koaleszenz								
2 Blasen	7,71	5,46	49,32	32,66%	65,69%	1,20%	0,11%	0,00%
4 Blasen	9,72	5,17	49,52	33,12%	65,20%	1,21%	0,11%	0,00%
8 Blasen	12,24	5,02	49,64	33,37%	64,93%	1,22%	0,12%	0,00%
Benetzbarkeit								
$\theta = 130^\circ$	8,42 mm	5,33 s	49,41 s	32,85%	65,48%	1,20%	0,11%	0,00%
Zinnhöhe								
H_{Sn} +30 mm	6,10	5,91	43,19	32,01%	66,31%	1,17%	0,17%	0,00%
-30 mm	6,15 mm	5,58 s	55,12 s	32,45%	65,97%	1,18%	0,06%	0,00%
Zinntemperatur								
\bar{T}_{LM} 1100 °C								
+ 5 K	6,13 mm	5,74 s	48,48 s	30,86%	67,58%	1,15%	0,09%	0,00%
- 5 K	6,11 mm	5,75 s	49,83 s	33,68%	64,63%	1,22%	0,12%	0,00%
\bar{T}_{LM} 1175 °C								
+ 5 K	6,25 mm	5,66 s	41,66 s	16,90%	82,23%	0,69%	0,03%	0,00 %
+ 5 K	6,26 mm	5,66 s	41,32 s	16,23%	82,94%	0,66%	0,03%	0,00%
- 5 K	6,24 mm	5,67 s	42,03 s	17,61%	81,48%	0,71%	0,03%	0,00%
\bar{T}_{LM} 950 °C								
+ 5 K	5,85	5,81	78,24	97,11%	2,36%	0,03%	0,25%	0,07%
+ 5 K	5,86	5,81	77,84	96,04%	3,28%	0,04%	0,34%	0,07%
- 5 K	5,84	5,81	78,59	97,90%	1,68%	0,02%	0,19%	0,06%
Oberer Reaktorabschnitt: T-Profil								
T_{LM}	- 10 K	-	-	48,62 s	32,24%	66,14%	1,18%	0,10%
	- 50 K	-	-	46,70 s	32,23%	66,17%	1,18%	0,08%
Parabel T-Profil		-	-	63,02 s	32,22%	65,86%	1,19%	0,38%
Z-Profil		-	-	46,42 s	31,60%	67,23%	0,62%	0,24%
Oberer Reaktorabschnitt: Rückvermischung								
10 CSTRs	-	-	52,70 s	32,84%	65,34%	1,18%	0,29%	0,01%
5 CSTRs	-	-	56,93 s	32,61%	65,34%	1,12%	0,52%	0,04%
2 CSTRs	-	-	71,40 s	31,65%	66,01%	0,89%	0,67%	0,38%
4 CSTRs (g-II.)	-	-	49,42 s	32,98%	65,54%	0,15%	0,91%	0,09%

Tabelle 25. Reaktionstemperaturen in den vier CSTRs, die in Kapitel 5.5 den gasgefüllten Reaktorabschnitt oberhalb der Flüssigmetalloberfläche repräsentieren, und die daraus resultierende Produktgaszusammensetzungen am Reaktorauslass für verschiedene Flüssigmetalltemperaturen T_{LM} .

T_{LM}	$T_{CSTR,1}$	$T_{CSTR,2}$	$T_{CSTR,3}$	$T_{CSTR,4}$	\tilde{Y}_{CH_4}	\tilde{Y}_{H_2}	$\tilde{Y}_{C_2H_6}$	$\tilde{Y}_{C_2H_4}$	$\tilde{Y}_{C_2H_2}$
950 °C	900 °C	800 °C	300 °C	200 °C	94,77%	4,45%	0,04%	0,40%	0,09%
1000 °C	900 °C	880 °C	300 °C	200 °C	77,93%	20,07%	0,20%	1,20%	0,10%
1050 °C	950 °C	850 °C	300 °C	200 °C	51,03%	46,83%	0,27%	1,29%	0,09%
1100 °C	1050 °C	950 °C	300 °C	200 °C	31,91%	66,69%	0,09%	0,85%	0,16%
1175 °C	1100 °C	1000 °C	300 °C	200 °C	17,17%	82,08%	0,04%	0,44%	0,14%

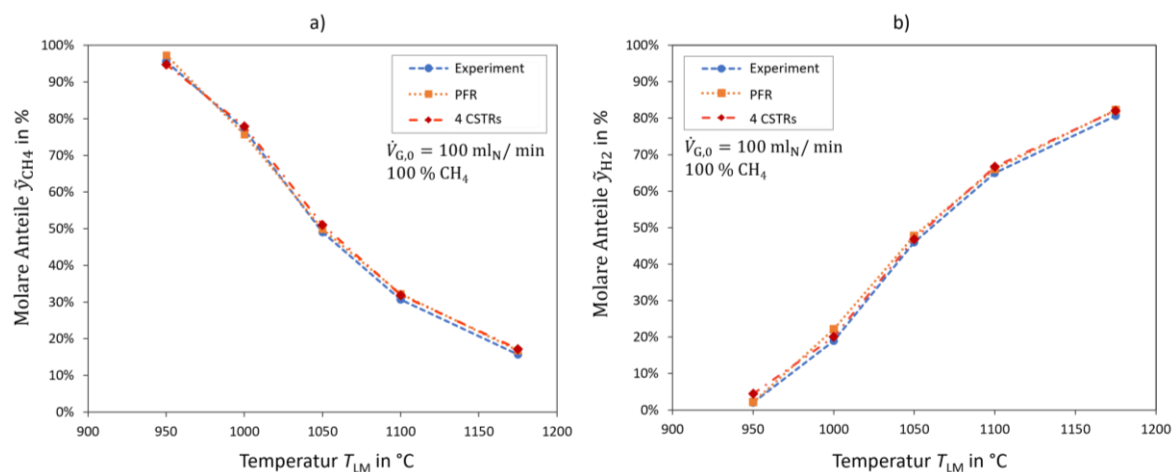


Abbildung 49. Vergleich der experimentell von Geißler [21] gemessenen und der modellierten molaren Anteile von Methan (a) und Wasserstoff (b). Der obere Reaktorabschnitt wurde entweder als PFR mit linearer Temperaturabnahme [138] oder als vier CSTRs mit den in Tabelle 25 gegebenen Reaktionstemperaturen modelliert.

10.8 Kohlenstoffschicht

Tabelle 26 zeigt ausgewählte Messwerte der Versuchskampagne 4.11 von Tobias Geißler [21]. Die im Nachfolgenden beschriebenen, atomaren Wasserstoffbilanzen und Interpretationen der Messergebnisse sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgenommene Ergänzungen. Es wurden nur Versuche mit $\tilde{y}_{\text{CH}_4,0} < 100$ vol. % analysiert, da bei diesen über den zur Verdünnung verwendeten Stickstoffstrom auf die Stoffströme der Produktgaskomponenten geschlossen werden kann. Der relativ zum eintretenden Wasserstoff fehlende Wasserstoff im Produktgas $\Delta\dot{N}_{\text{H,rel}}$ berechnet sich nach Gleichung (A.48).

$$\Delta\dot{N}_{\text{H,rel}} = \frac{4\dot{N}_{\text{CH}_4,\text{ein}} - 4\dot{N}_{\text{CH}_4,\text{aus}} - 2\dot{N}_{\text{H}_2,\text{aus}} - 6\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{aus}} - 4\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}} - 2\dot{N}_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{aus}}}{4\dot{N}_{\text{CH}_4,\text{ein}}} \quad (\text{A. 48})$$

Der Methanumsatz X_{CH_4} und die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} sind als Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben, sofern eine Mehrfachbestimmung der Produktgaszusammensetzung erfolgte. Die von Tobias Geißler einer Gasanalyse zugeordnete Nummer wird in der mit „#“ bezeichneten Spalte angegeben. Der Gesamtvolumenstrom der mehrfach gemessenen Versuche mit 50 vol. % Methan betrug 200 ml_N/min, während die einfachbestimmten Verdünnungsversuche mit insgesamt 100 ml_N/min durchgeführt wurden.

Zur Diskussion eines, z.B. katalytischen, Effekts der sich im Laufe der Versuche aufbauenden Kohlenstoffschicht wurden gezielt Versuche bei 950 °C gewählt. Zum einen war dies die Pyrolysetemperatur am ersten Versuchstag, an dem zu Beginn noch keine Kohlenstoffschicht vorlag. Die Kohlenstoffschicht, die sich am ersten Versuchstag bildete, war aufgrund der „tiefen“ Reaktionstemperatur vermutlich gering. Zum anderen sind Effekte, die auf eine heterogene Katalyse hindeuten, eher bei tiefen Temperaturen bemerkbar, wenn die homogenen Gasphasenreaktionen ohne Katalysator nur sehr langsam ablaufen.

Tabelle 26. Messwerte einer vorherigen Arbeit von Geißler [21], die zeitabhängige Zunahmen des Methanumsatzes X_{CH_4} und der Wasserstoffausbeute $Y_{\text{H}_2,\text{CH}_4}$ zeigen. Der Anstieg der beiden Prozesskenngrößen wurde vermutlich durch die Kohlenstoffschicht hervorgerufen, die sich im Laufe der mehrtägigen Versuche auf der Zinnoberfläche bildete.

Tag	#	$T_{\text{ref}} / ^\circ\text{C}$	$\tilde{y}_{\text{CH}_4,0}$	$\Delta\dot{N}_{\text{H,rel}} / \%$	$X_{\text{CH}_4} / \%$	$Y_{\text{H}_2,\text{CH}_4} / \%$
1	M10-M12	950	0,5	$3,3 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,0$
3	M64-M66	950	0,5	$2,2 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,0$
5	M114-M116	950	0,5	$2,0 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,0$	$5,4 \pm 0,0$
1	M14	950	0,9	14,5	15,6	0,8
1	M15	950	0,8	10,5	11,6	0,8
1	M16	950	0,7	7,7	8,4	0,7
1	M17	950	0,6	5,8	6,5	0,7
1	M18	950	0,5	4,7	5,5	0,6
1	M19	950	0,4	3,9	4,5	0,5
1	M20	950	0,3	3,2	3,8	0,5
1	M21	950	0,2	2,4	2,8	0,3
1	M22	950	0,1	2,1	2,1	0,1

3	M67	950	0,9	18,0	24,4	5,8
3	M68	950	0,8	10,4	17,4	6,5
3	M69	950	0,7	6,4	13,7	6,8
3	M70	950	0,6	4,4	12,0	7,1
3	M71	950	0,5	3,1	10,7	7,3
3	M72	950	0,4	1,9	9,6	7,5
3	M73	950	0,3	0,5	8,4	7,9
3	M74	950	0,2	-1,5	7,0	8,4
3	M75	950	0,1	-4,5	4,8	9,4
5	M117	950	0,9	17,1	24,3	6,4
5	M118	950	0,8	10,2	18,0	7,0
5	M119	950	0,7	6,2	14,4	7,4
5	M120	950	0,6	4,1	12,5	7,7
5	M121	950	0,5	2,8	11,2	7,9
5	M122	950	0,4	1,6	10,1	8,1
5	M123	950	0,3	0,3	8,8	8,4
5	M124	950	0,2	-1,7	7,2	8,9
5	M125	950	0,1	-4,9	4,7	9,6

Tabelle 26 ist zu entnehmen, dass die aus einer Dreifachmessung ermittelte Wasserstoffausbeute $Y_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ am ersten Versuchstag, also fast ohne Kohlenstoffschicht, bei einer Temperatur von 950 °C für einen Eduktgasstrom aus 50 vol.% CH₄ in N₂ nur bei $0,3 \pm 0,0$ % lag. Für den Methanumsatz X_{CH_4} ergaben sich $3,8 \pm 0,2$ %. Nachdem am zweiten Tag bei Versuchen mit einer Reaktionstemperatur von 1175 °C vermutlich viel Kohlenstoff entstand, verdoppelte sich der Methanumsatz am dritten Versuchstag bei der Wiederholung des Experiments vom ersten Tag auf $7,5 \pm 0,2$ %. Die Wasserstoffausbeute stieg sogar um ein Vielfaches auf $5,1 \pm 0,0$ %. Die Zunahme beider Kenngrößen, insbesondere des Methanumsatzes, könnte somit auf eine katalytische Wirkung des Kohlenstoffs hindeuten. Diese würde bevorzugt bei tieferen Temperaturen bemerkbar sein, da homogene Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen das Reaktionsgeschehen dominieren. Da die axiale Reaktortemperatur im oberen Reaktorabschnitt, der z.T. mit Kohlenstoff gefüllt war, deutlich abnahm, lagen dort entsprechend niedrige Temperaturen (ca. 100-900 °C) vor [21]. Zu Beginn einer Versuchsreihe, also ohne Kohlenstoffschicht, würden diese „kalten“ Bereiche vermutlich keinen relevanten Beitrag zur Methanpyrolyse leisten. Mit dem Anwachsen einer katalytisch aktiven Kohlenstoffschicht könnte jedoch zuvor „inaktives“ Reaktorvolumen für die Pyrolyse aktiviert werden und zu höheren Umsätzen und Produktausbeuten beitragen.

Als mögliche Ursache für die Zunahme der Wasserstoffausbeute sollte ein weiteres Phänomen betrachtet werden. Eine Analyse der elementaren Wasserstoffbilanzen von Versuchen zum Verdünnungseinfluss, die mit hohen Methankonzentrationen (90 vol.%) starteten, zeigt mit zunehmender Verdünnung einen systematischen Abfall der relativ fehlenden Wasserstoffatome, bis hin in den negativen Bereich (ca. -5 %). Aufgrund der PAK-Bildung während der Pyrolyse (vgl. Abschnitt 3.1 und Abschnitt 7.7) wäre eine atomare Wasserstoffbilanz zu erwarten, bei der Wasserstoff fehlt, da PAK nicht vom GC detektiert wurden. Ein negativer Wert bedeutet nach der

zuvor gegebenen Gleichung A.48 jedoch, dass mehr Wasserstoffatome im Produktgas detektiert wurden, als dem Reaktor mit dem Feedgas zugeführt wurden. Dieses Ergebnis könnte durch eine „Nachpyrolyse“ des Kohlenstoffs und der daran anhaftenden PAKs auf der heißen Zinnoberfläche verursacht worden sein. Hierdurch wäre ein Teil des Wasserstoffs erst zeitversetzt freigesetzt worden. Dies könnte auch die stetige Abnahme der anteilig fehlenden Wasserstoffatome mit zunehmender Verdünnung erklären. Die „Nachpyrolyse“ bei tieferen Temperaturen könnte über einen langen Zeitraum langsam Wasserstoff freisetzen. Dieser „zusätzliche“ Wasserstoffstrom wäre vermutlich recht gering gewesen. Über die Dauer einer Verdünnungsversuchsreihe nahm die Kohlenstoffschicht aufgrund der Verdünnung vermutlich eher langsam zu. Der durch die Nachpyrolyse freigesetzte Wasserstoffstrom könnte dann als näherungsweise konstant und unabhängig von dem verwendeten Verdünnungsverhältnis betrachtet werden. In diesem Fall würde der zusätzliche Wasserstoffstrom mit zunehmender Verdünnung einen immer größeren Anteil der „fehlenden“ Wasserstoffatome ausgleichen, die in Form von PAK in der Kohlenstoffschicht adsorbiert werden, und diese schließlich bei einer starken Verdünnung des Methans sogar übersteigen.

Die Ausnahme davon, dass bei einer hohen Verdünnung des Methans zu viel Wasserstoff im Produktgas detektiert wird, bildet nur der erste Tag der Versuchsreihe, an dem die gebildete Kohlenstoffschicht zum Zeitpunkt der Verdünnungsversuche noch erheblich dünner war als bei den anderen Verdünnungsversuchen. Für diesen Tag ist zwar ebenfalls eine stetige Abnahme des fehlenden Wasserstoffanteils mit zunehmender Verdünnung festzustellen. Der niedrigste Wert von 2 % fehlenden H-Atomen liegt jedoch deutlich oberhalb der für die anderen Tage berechneten -4 bis -5 %.

10.9 Quenching

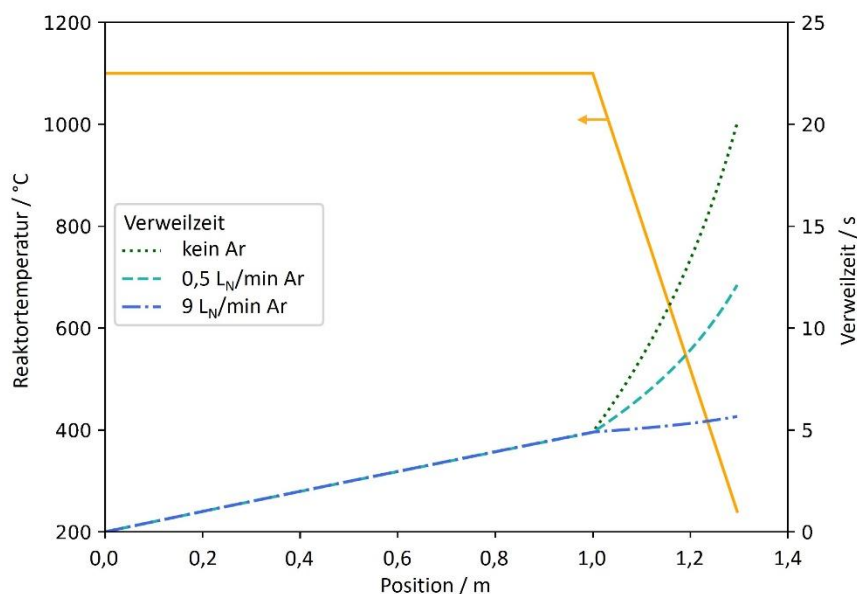


Abbildung 50. Auswirkung der Zugabe von Argon oberhalb der Zinnoberfläche (1,05 m) auf die Gasverweilzeit im oberen Reaktorabschnitt. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

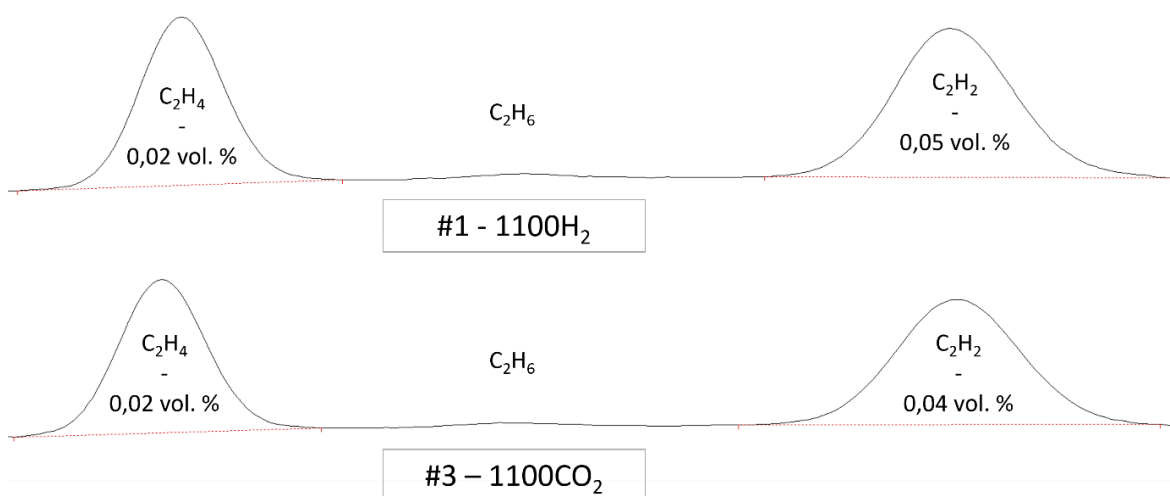


Abbildung 51. Vergrößerte Ausschnitte zweier repräsentativer Chromatogramme der Pyrolyseversuche #1 und #3, die den Bereich zeigen, in dem C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 detektiert werden. Während sowohl C_2H_4 als auch C_2H_2 in geringen Mengen detektiert wurden, fehlt ein C_2H_6 -Peak. Die Volumenanteile von C_2H_4 und C_2H_2 liegen knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze von 0,01 vol. % des GCs, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet.

10.10 Kohlenstoffcharakterisierung

10.10.1 TEM- und REM-Analyse

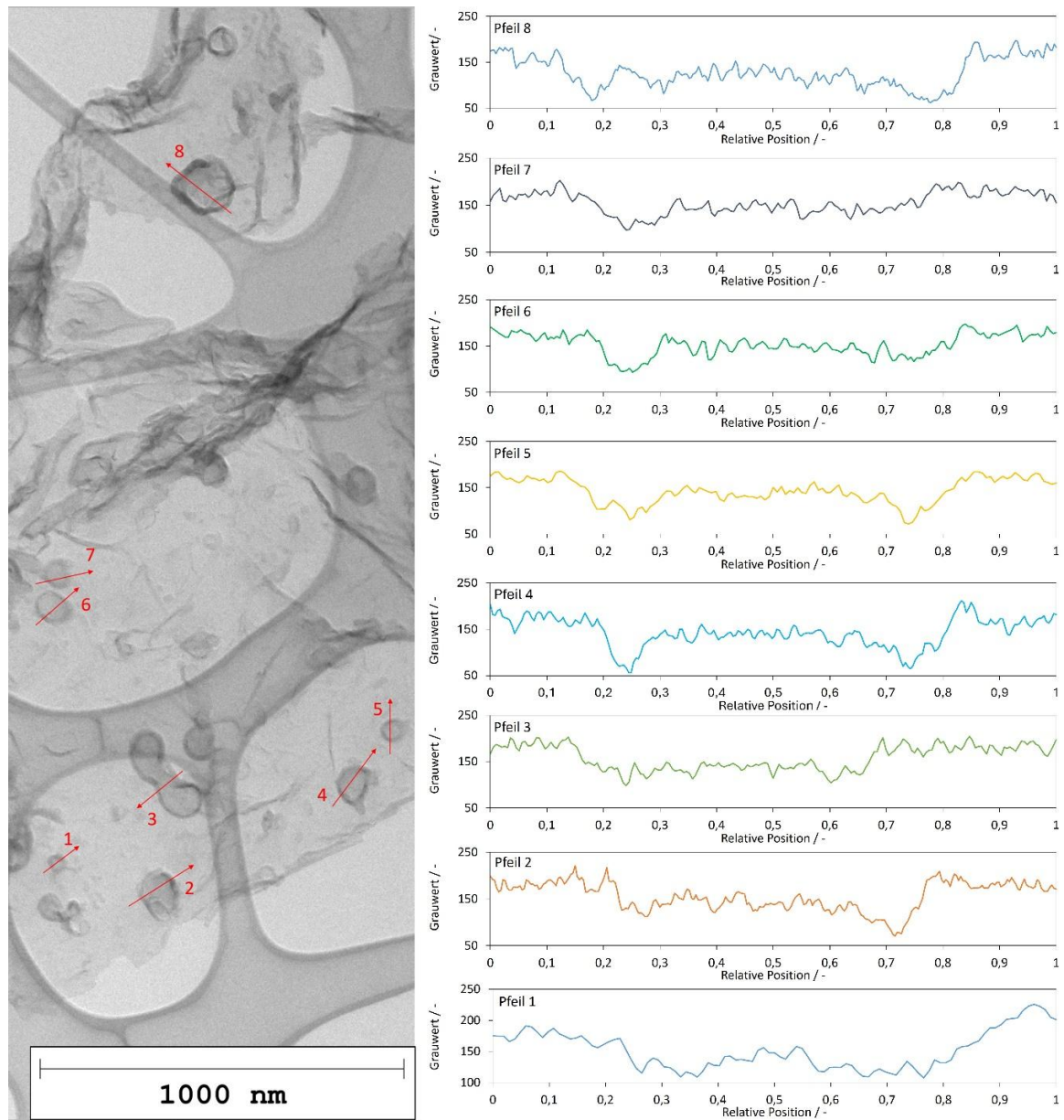


Abbildung 52. Analyse des Grauwertverlaufs über den Durchmesser (in Pfeilrichtung) mehrerer „Inselstrukturen“ auf einer Kohlenstoffflocke. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

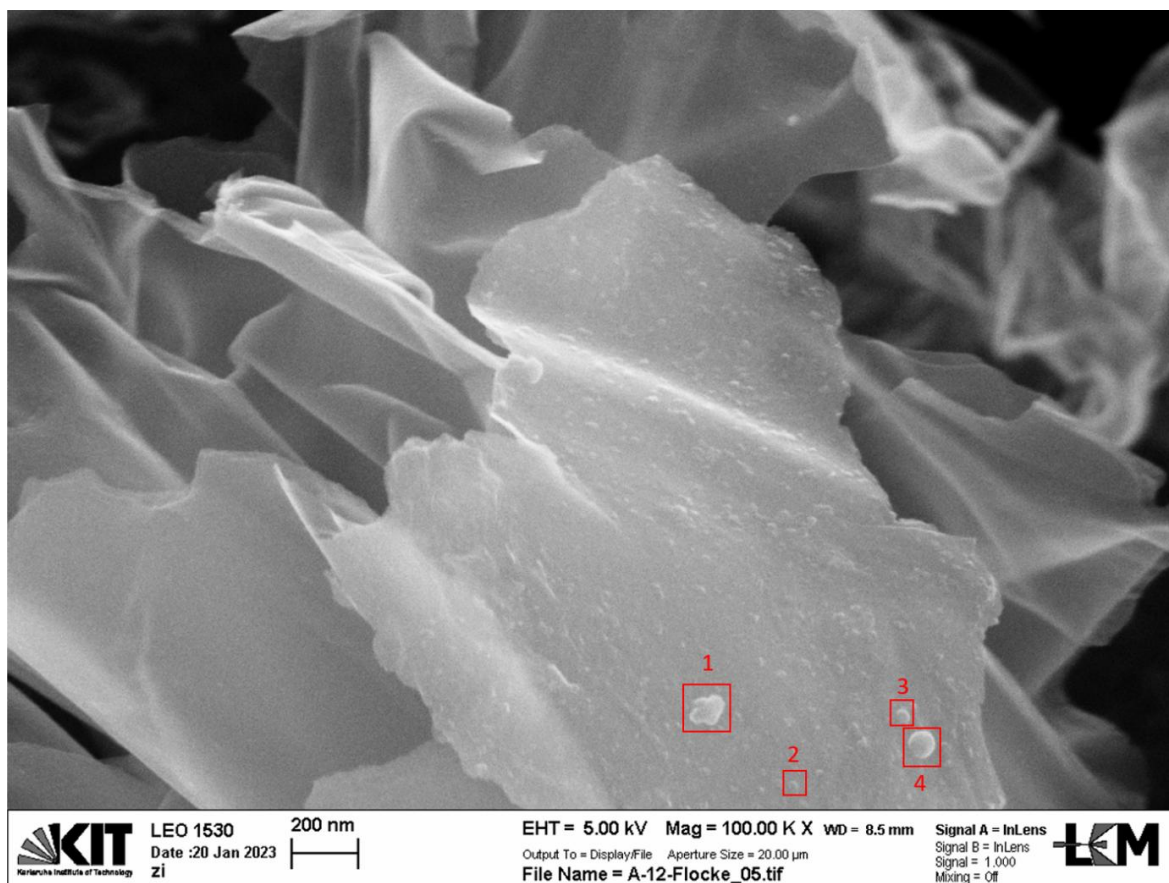


Abbildung 53. REM-Aufnahme von Kohlenstoffflocken mit glatter Oberfläche (im Hintergrund) und einer Flocke mit unebener Oberfläche im Vordergrund. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet.

Tabelle 27. Maximale und minimale Durchmesser der „Kohlenstoffinseln“ auf den Flockenoberflächen der Abbildung 52 und Abbildung 53. Die Nummerierung # der Inseln bezieht sich auf die Nummerierung in den Abbildungen. Die Tabelle aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

#	Abbildung	Max. Durchmesser / nm	Min. Durchmesser/ nm
1	Abbildung 52	49	49
2	Abbildung 52	124	108
3	Abbildung 52	271	89
4	Abbildung 52	106	88
5	Abbildung 52	62	61
6	Abbildung 52	99	91
7	Abbildung 52	76	74
8	Abbildung 52	168	156
1	Abbildung 53	118	79
2	Abbildung 53	32	29
3	Abbildung 53	42	37
4	Abbildung 53	84	79

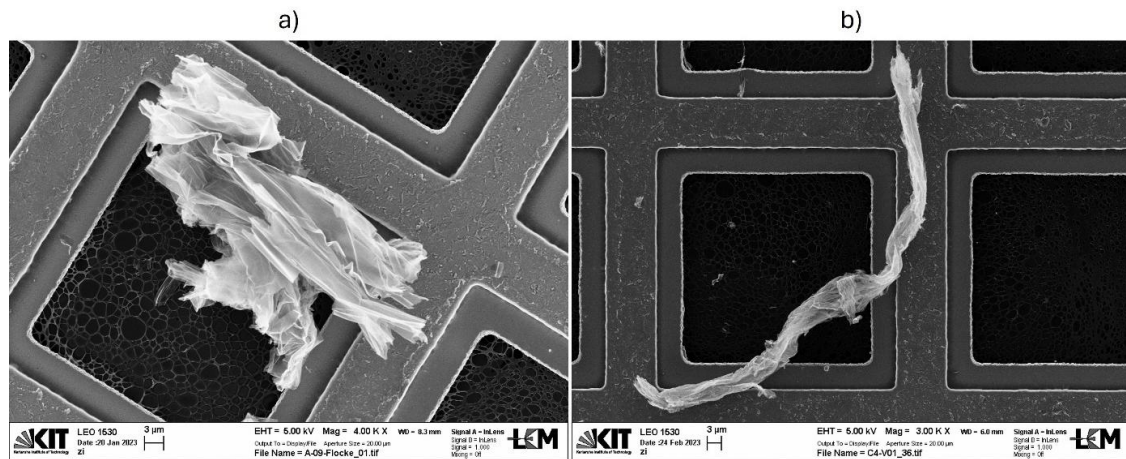


Abbildung 54. REM-Aufnahmen von Kohlenstoffflocken, deren laterale Abmaße im zwei- bis dreistelligen Mikrometerbereich liegen. Die Länge der Flocke in a) beträgt ca. 57 μm , die der Flocke in b) ca. 110 μm .

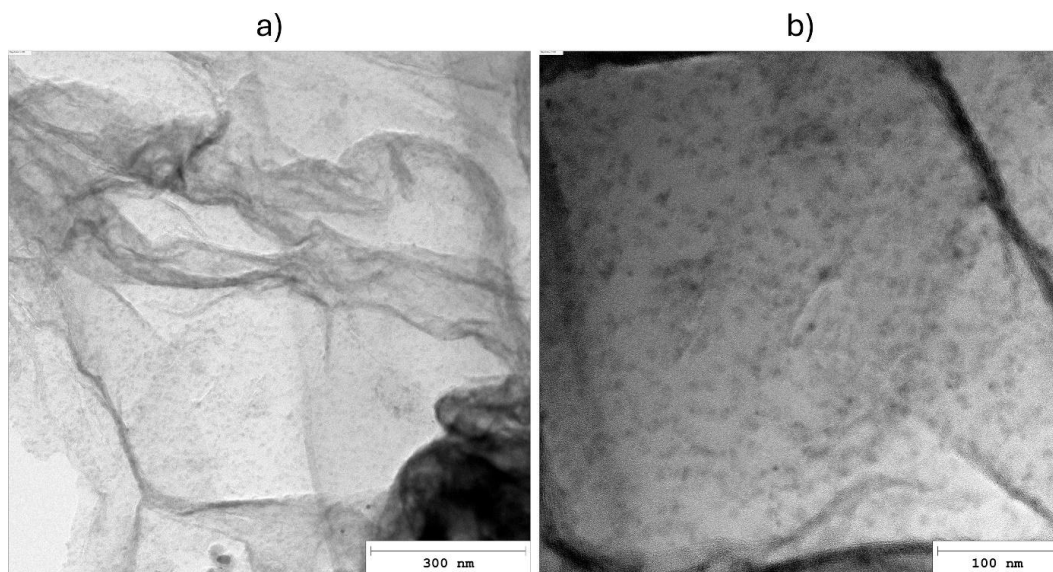


Abbildung 55. TEM-Aufnahmen von „gepunkteten“ Flocken, die bei ca. 1000 $^{\circ}\text{C}$ aus einer 80:20 Mischung aus $\text{CH}_4:\text{N}_2$ synthetisiert wurden.

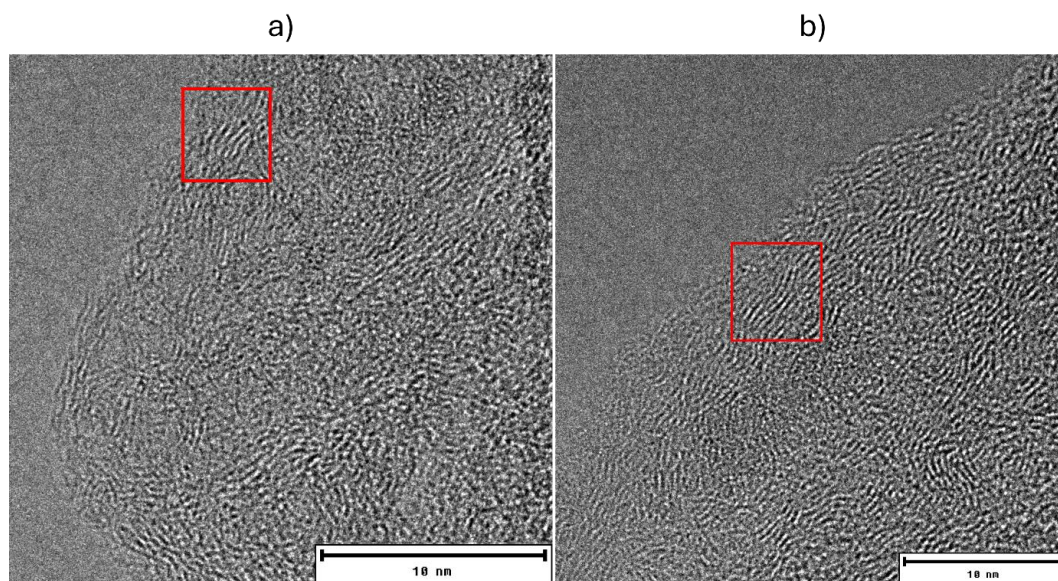


Abbildung 56. HRTEM-Aufnahmen von Randbereichen zweier Flocken. In der ungeordneten Kohlenstoffstruktur zeigen sich Gitterfehler (rote Kästen), die Schraubenversetzungen (a) und Stufenversetzungen (b) entsprechen könnten.

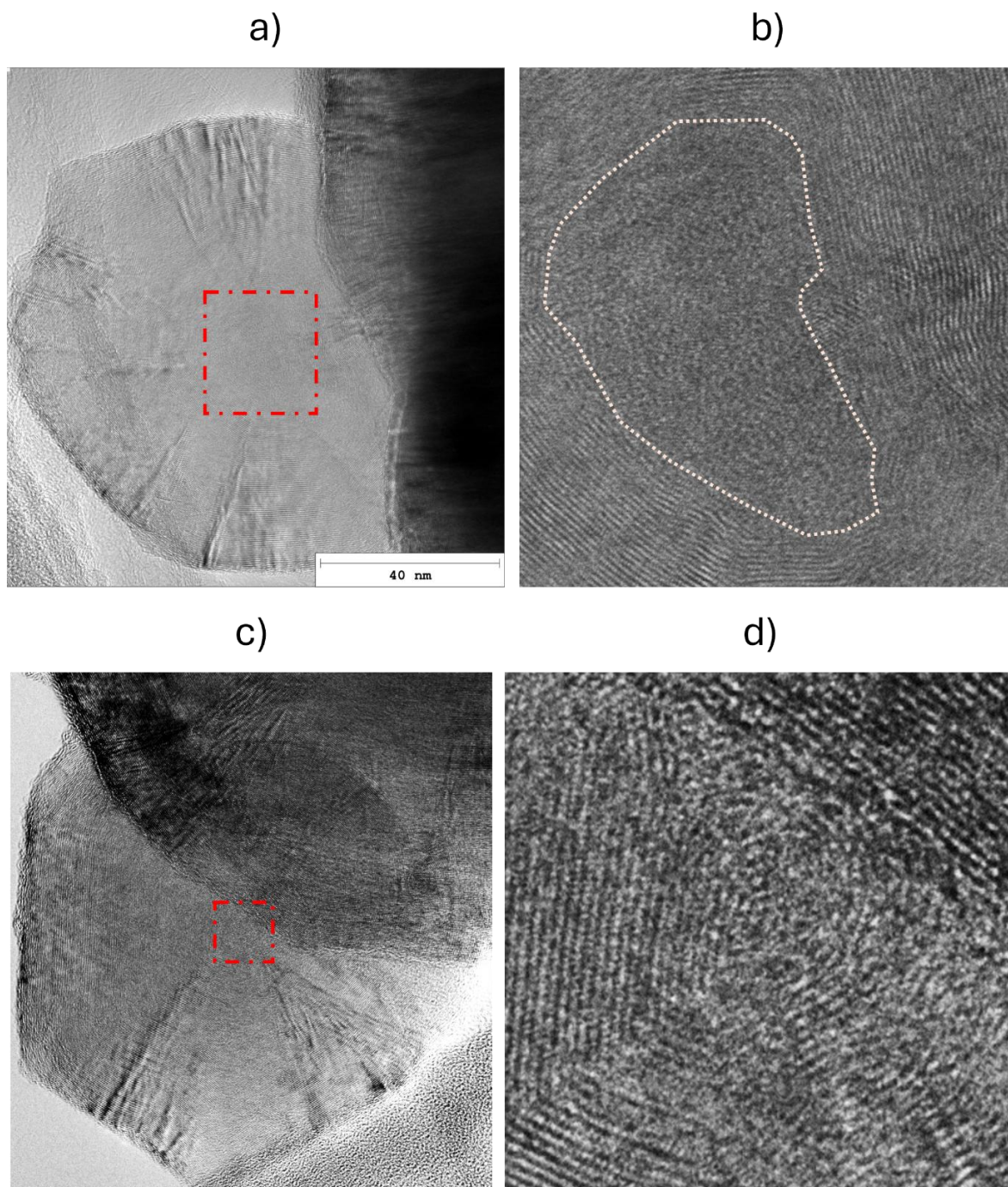


Abbildung 57. Kohlenstoffzwiebeln mit Kernen, die vermutlich mit amorphem Kohlenstoff gefüllt sind (a, Vergrößerung in b) oder aber „Zwiebellagen“ bis ins Zentrum erkennen lassen (c, Vergrößerung in d). a) und b) stellen eine Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] dar, die unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet wurde.

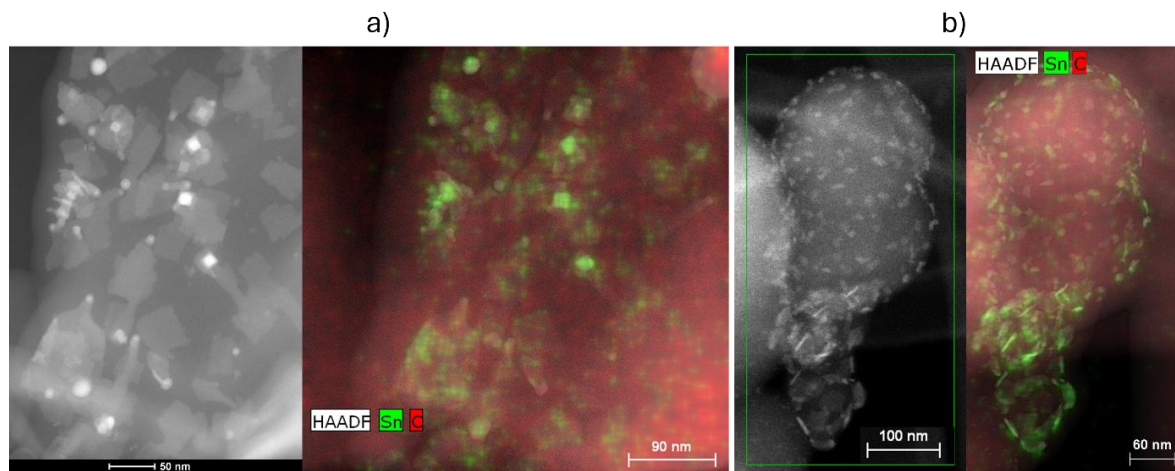


Abbildung 58. HAADF-Aufnahmen von Zinn-Nanoplättchen (a) und Zinn-Nanopartikeln (b) auf Kohlenstoffoberflächen. b) stellt eine Abbildung aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] dar, die unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet wurde.

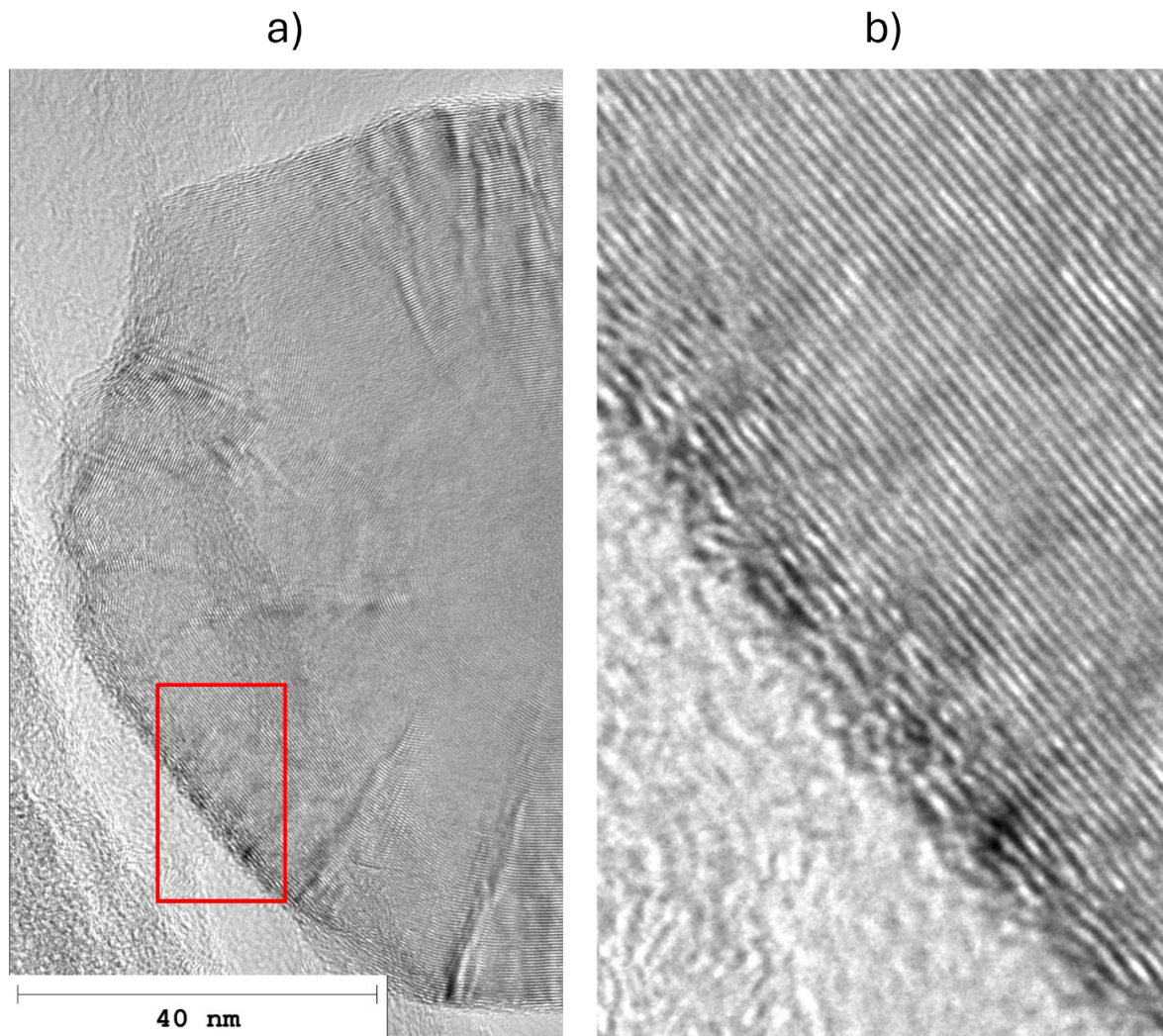


Abbildung 59. a) TEM-Aufnahme einer CNO, deren äußere Lagen ungeordneter und unterbrochener erscheinen als die weiter innen liegenden Lagen. b) Vergrößerung des Bereichs im roten Rechteck aus a).

10.10.2 XRD-Analyse

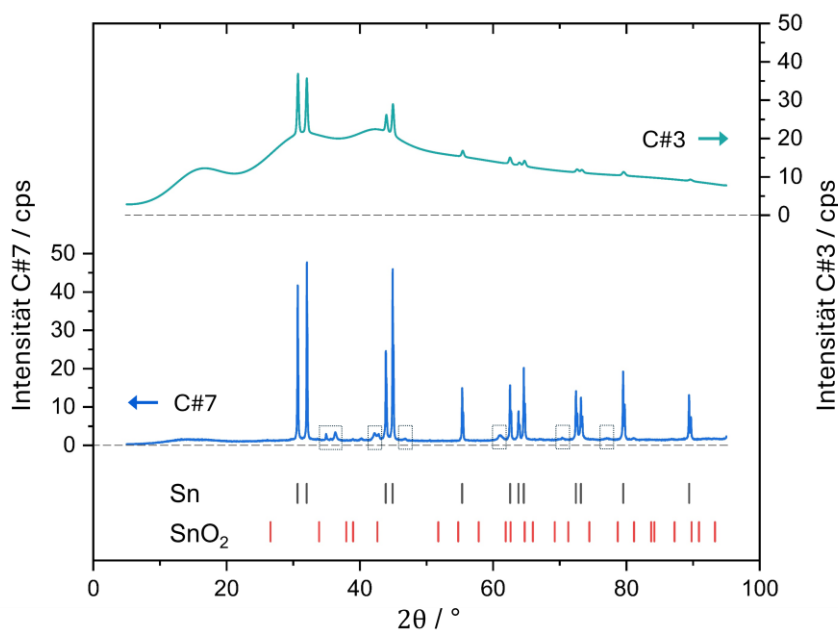


Abbildung 60. Röntgendiffraktogramme der Pulverproben C#3 und C#7 ohne Hintergrundkorrektur. Als Referenz sind 2θ -Werte für Zinn (Sn) und Zinnoxid (SnO₂) angegeben. Die durch Rechtecke markierten kleinen Peaks im Diffraktogramm von C#7 stimmen am besten mit oxidierten Eisenspezies (+ Stahllegierungselementen) überein. Sie sind auf die einsetzende Korrosion eines Stahlrohrs zurückzuführen. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

10.10.3 Raman-Analyse

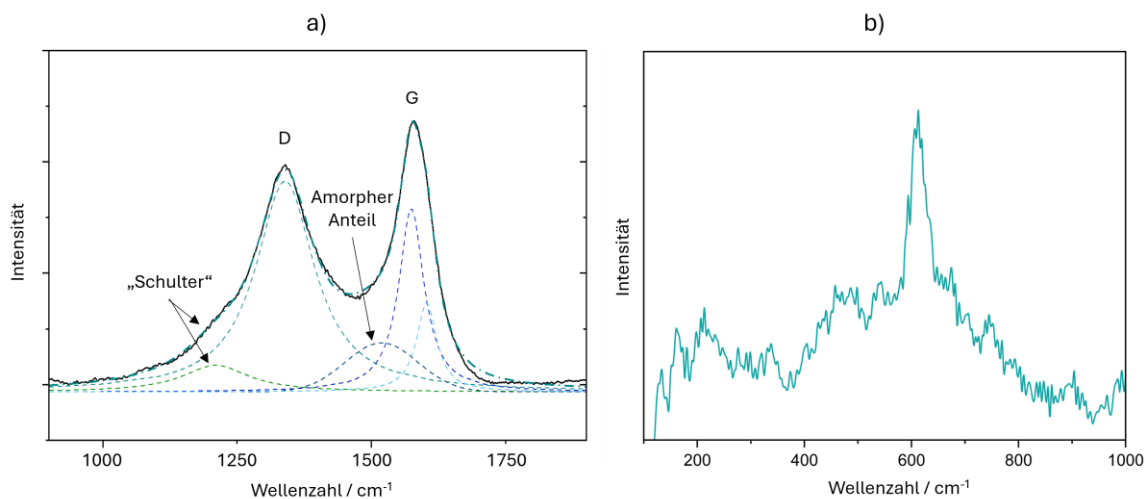


Abbildung 61. Nach Sadezky et al. [168] gefittetes Raman-Spektrum erster Ordnung des Kohlenstoffs aus Versuch #7, bei dem neben Kohlenstoffclustern keine weiteren Kohlenstoffmodifikationen beobachtet wurden (a) und Spektrum des mittleren Frequenzbereichs (*intermediate frequency phonon modes*, IFM), dessen Peaks vermutlich auf Nanopartikel aus Zinnoxid [273] zurückzuführen sind. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

10.10.4 CHNO-Elementaranalyse

Tabelle 28. Ergebnisse der CHN- und O-Elementaranalysen von Kohlenstoffproben der Versuche #1-#5, die im Verbundbetrieb aus atmosphärischem CO₂ synthetisiert wurden. Der Stickstoffblindwert betrug 0,4-0,5 wt.%. Die Tabelle aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Kohlenstoffprobe	C in wt.%	H in wt.%	N in wt.%	O in wt.%	Sn in wt.% (Differenz)
#1 – 1100°C, CH ₄ -H ₂	19,2 ± 2,0	<0,2	0,60 ± 0,06	0,184 ± 0,046	80,0
#2 – 1100°C, CH ₄ -CO ₂	19,3 ± 0,1	<0,2	0,56 ± 0,07	0,242 ± 0,061	79,9
#2 – 1100°C, CH ₄ -CO ₂ *	19,3 ± 1,1	<0,2	<0,2	-	80,7
#3 – 1100°C, CH ₄ -CO ₂	15,0 ± 0,6	<0,2	0,54 ± 0,01	0,112 ± 0,028	84,3
#4 – 1100°C, CH ₄ -CO ₂ , 0,5Ar	61,9 ± 0,9	<0,2	0,69 ± 0,04	0,197 ± 0,049	37,2
#5 – 1050°C, CH ₄ -CO ₂	16,3 ± 0,4	<0,2	0,57 ± 0,05	0,195 ± 0,049	82,9

*Wiederholung der CHN-Analyse von Probe #2 sechs Wochen später mit einem Stickstoffblindwert von 0.1-0.2 wt.%.

Tabelle 29. Ergebnisse der CHN-Elementaranalysen von Kohlenstoffproben der Versuche #6-#9, die in unabhängigen Pyrolyseversuchen aus Flaschengasen (CH₄, N₂) synthetisiert wurden. Während der Versuche #6 und #7 kam es zur Korrosion eines Stahlrohrs. Statt des Zinnanteils ist daher der Metallanteil als Differenz zur CHN-Analyse angegeben, sowie die Ergebnisse einer ICP-OES-Analyse zum Vergleich. Die Tabelle aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Kohlenstoffprobe	C in wt.%	H in wt.%	N in wt.%	Metall in wt.% (Differenz)	Metall in wt.% (ICP-OES)
#6 – 1000°C, 80 vol. % CH ₄	5.6 ± 1.1	0.98 ± 0.2	<0.1	94.2	96.7 ± 5.0
#7 – 1000°C, 80 vol. % CH ₄	5.7 ± 1.3	0.09 ± 0.2	<0.1	94.2	95.3 ± 5.0
#8 – 1050°C, 25 vol. % CH ₄	10.3 ± 0.8	<0.1	<0.1	89.7	-
#9 – 1050°C, 50 vol. % CH ₄	11.8 ± 0.6	<0.1	<0.1	88.2	-

10.10.5 XPS-Analysen

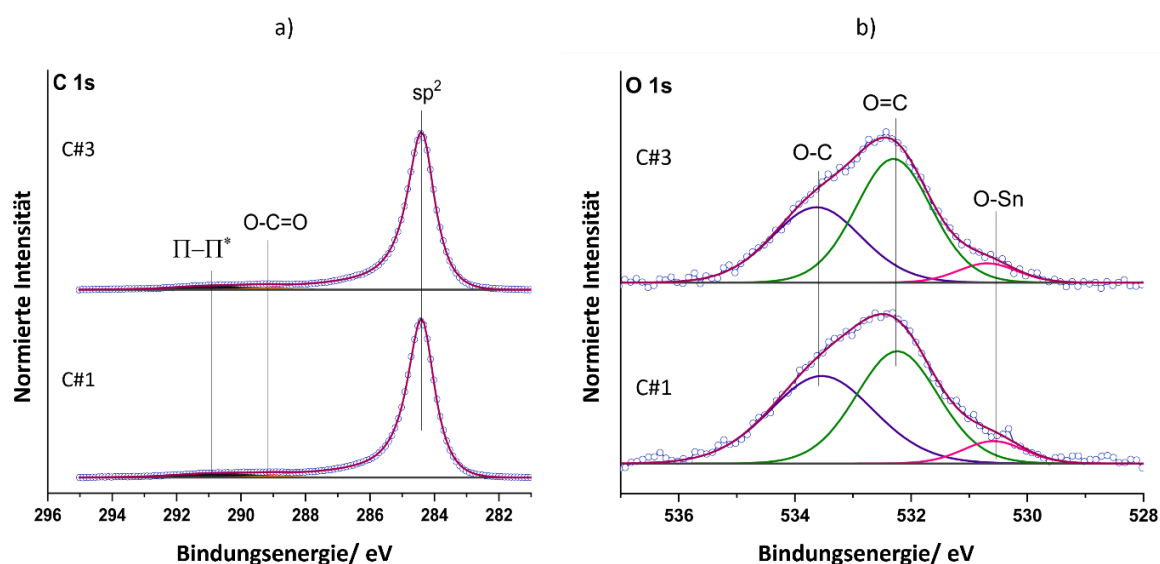


Abbildung 62. C 1s (a) und O 1s (b) XPS-Spektren der Proben C#1 (mit H₂ im Eduktgas) und C#3 (mit CO₂ im Eduktgas). Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Tabelle 30. XPS-Analyse der Proben C#1 und C#3. Die Tabelle aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Photoelektronenlinie	Spezies	Bindungsenergie eV	C#1 at.%	C#3 at.%
Si 2p _{3/2}		102,0	0,2	0,1
	sp ²	284,4	92,7	93,0
C 1s	O-C=O	289,1	0,5	0,5
	π-π*	290,7	4,3	4,0
Sn 3d _{5/2}	Sn(0)	485,0	0,01	0,01
	SnO _x	487,0	0,07	0,06
	O-Sn	530,6	0,2	0,15
O 1s	O=C	532,2	1,1	1,2
	O-C	533,5	1,0	0,9

10.11 Einfluss der Synthesebedingungen

10.11.1 Umsätze, Ausbeuten, Selektivitäten

Tabelle 31. Kenngrößen (Umsätze, Ausbeuten, Selektivitäten) der Methanpyrolyse für die Versuche #1-#3 und #5-#9. Die Produktgaszusammensetzung für Versuch #4 konnte nicht bestimmt werden. Die Tabelle aus den ergänzenden Informationen einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Experiment	X _{CH4}	Y _{H2,CH4}	S _{H2,CH4}	X _{CO2}	Y _{CO,CO2}	S _{CO,CO2}	Y _{C,CH4}
#1 – 1100 °C, CH ₄ -H ₂	43,2 % ± 7,5 %	40,4 % ± 7,4 %	93,5 % ± 28,7 %	-	-	-	24,1 % ± 3,6 %
#2 – 1100 °C, CH ₄ -CO ₂	44,1 % ± 6,0 %	42,8 % ± 2,3 %	97,0 % ± 14,4 %	46,0 % ± 20,9 %	43,1 % ± 17,1 %	93,6 % ± 59,9 %	20,7 % ± 1,5 %
#3 – 1100 °C, CH ₄ -CO ₂	43,5 % ± 4,5 %	42,5 % ± 2,0 %	97,6 % ± 12,0 %	46,6 % ± 28,3 %	44,4 % ± 19,9 %	95,2 % ± 77,6 %	15,8 % ± 0,8 %
#5 – 1050 °C, CH ₄ -CO ₂	21,0 % ± 6,7 %	23,7 % ± 1,8 %	112,6 % ± 37,6 %	6,9 % ± 49,1 %	20,3 % ± 10,7 %	293,6 % ± 2132,8 %	4,0 % ± 0,2 %
#6 – 1000 °C, CH ₄ -N ₂	5,9 % ± 4,8 %	5,5 % ± 1,5 %	93,0 % ± 80,5 %	-	-	-	0,3 % ± 0,1 %
#7 – 1000 °C, CH ₄ -N ₂	7,4 % ± 5,0 %	5,9 % ± 1,4 %	80,0 % ± 57,0 %	-	-	-	0,5 % ± 0,1 %
#8 – 1050 °C, CH ₄ -N ₂	42,3 % ± 6,3 %	19,5 % ± 3,9 %	46,1 % ± 11,4 %	-	-	-	7,9 % ± 0,7 %
#9 – 1050 °C, CH ₄ -N ₂	27,3 % ± 5,8 %	24,5 % ± 6,6 %	89,8 % ± 30,9 %	-	-	-	30,2 % ± 1,8 %

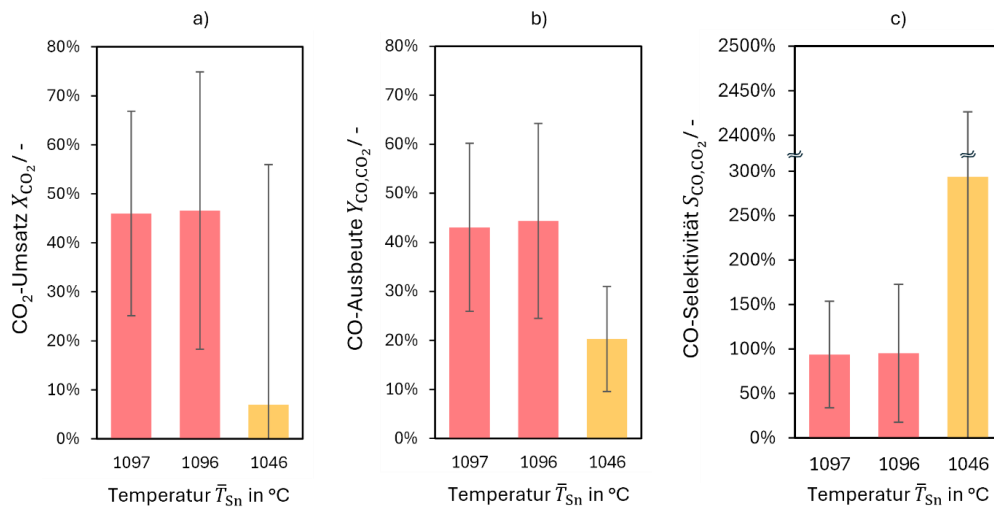


Abbildung 63. CO₂-Umsätze (a), CO-Ausbeuten (b) und CO-Selektivitäten (c).

Die nachfolgende Tabelle 32 gibt die mittleren Kohlenstoffproduktionsraten für die Versuche #1-#9 an. Die Probennummern C#1-C#9 entsprechen dabei den Versuchsnummern #1-#9 in Kapitel 4.2.2. Die Kohlenstoffproduktionsraten $\dot{m}_{C,Prod}$ wurden als Quotienten des insgesamt während eines Versuchs produzierten Kohlenstoffs m_C und der Versuchsdauer berechnet. m_C ergab sich aus der Probenmasse in einem Filterbeutel abzüglich des Zinn- und PAK-Anteils (Vgl. Tabelle 28 und Tabelle 36 im Anhang). Die Ausnahme stellen die Proben C#6 und C#7 dar, von denen nicht ausreichend Probenmaterial für eine PAK-Quantifizierung vorhanden war. Die in Tabelle 32 angegebenen Werte umfassen für diese beiden Proben somit sowohl den produzierten Kohlenstoff als auch die darauf haftenden PAK. Erläuterungen zu Probe C#4 sind in Kapitel 7.1.1 gegeben.

Tabelle 32. Mittlere Kohlenstoffproduktionsraten nach Abzug des Zinn- und PAK-Anteils der gesammelten Proben.

Probe	\bar{T}_{LM} in °C	\tilde{Y}_{CH_4} in %	\dot{V}_{Ar} in l _N min ⁻¹	$\dot{m}_{C,Prod}$ in g/h
C#1	1098,0 ± 11,9	82,46 ± 6,85	9,0	2,404
C#2	1096,6 ± 14,0	87,01 ± 0,29	9,0	2,029
C#3	1096,2 ± 9,6	86,85 ± 0,34	9,0	1,923
C#4-1	1103,0 ± 9,8	86,53 ± 0,14	0,5	1,935
C#4-2	ca. 1103,0	0	12,0	-
C#4-ges	1103,0 ± 9,8	86,53 ± 0,14	0,5 und 12,0	≤ 2,419
C#5	1045,6 ± 10,1	87,49 ± 0,62	9,0	0,449
C#6	995,6 ± 15,8	80	12,0	0,014
C#7	995,7 ± 8,6	80	12,0	0,025
C#8	1048,2 ± 9,5	25	9,0	0,220
C#9	1048,5 ± 9,4	50	9,0	1,549

10.11.2 Elementarbilanzen

Für das Aufstellen der H- und C-Elementarbilanzen wurden die zugeführten H- und C-Ströme basierend auf den Ist-Werten der MFCs berechnet, die das Feedgas in den Pyrolysereaktor dosierten. Hierbei wurden auch An- und Abfahrvorgänge berücksichtigt. Die insgesamt austretenden H- und C-Ströme setzen sich aus den GC-Analysen des Produktgases und den in den Filtern pro Versuch gesammelten Proben in Kombination mit den Ergebnissen der CHN-Elementaranalysen dieser Proben zusammen. Unsicherheiten bezüglich der Produktgaszusammensetzungen entstehen dabei durch die starke Verdünnung des Produktgases vor den GC-Analysen und die unbekannten Produktgaszusammensetzungen während der An- und Abfahrphasen, während derer keine GC-Analysen durchgeführt wurden. Die nachfolgende Tabelle 33 fasst die atomar fehlenden H- und C-Anteile in den verschiedenen Versuchen zusammen (bzw. überschüssige Anteile mit positivem Vorzeichen). Außerdem ist das Verhältnis der fehlenden H- und C-Atome angegeben, die Vermutungen hinsichtlich des Verbleibs der fehlenden Atome zulassen.

Tabelle 33. Fehlende (negativ) und überschüssige H- und C-Anteile der Elementarbilanzen für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Experiment	C (atomar)	H (atomar)	H/C fehlend
#1 – 1100°C, CH ₄ -H ₂	-12,37 %	-1,47 %	0,51
#2 – 1100°C, CH ₄ -CO ₂	-18,56 %	-3,76 %	0,78
#3 – 1100°C, CH ₄ -CO ₂	-21,32 %	-1,53 %	0,27
#5 – 1050°C, CH ₄ -CO ₂	-10,53 %	2,85 %	-
#6 – 1000 °C, CH ₄ -N ₂	-6,50 %	-0,78 %	0,48
#7 – 1000 °C, CH ₄ -N ₂	-8,02 %	-2,20 %	1,10
#8 – 1050 °C, CH ₄ -N ₂	-32,44 %	-22,91 %	2,83
#9 – 1050 °C, CH ₄ -N ₂	1,58 %	-11,90 %	-

In den Versuchen #1 - #8 fehlen zwischen 6,50 % und 32,44 % des Kohlenstoffs, um die Kohlenstoffbilanz zu schließen. Bei Versuch #8, in dem der größte Anteil Kohlenstoff fehlt, ist jedoch auffällig, dass mit 22,91 % auch erheblich mehr Wasserstoff fehlt als in den anderen Versuchen #1 - #7. In Versuch #8 wurde Methan im Eduktgas mit Stickstoff auf lediglich 25 vol.% verdünnt, während der Methananteil in den Versuch #1-#7 mehr als 75 vol.% betrug. In Kombination mit der weiteren Verdünnung des Produktgases vor der GC-Analyse führte dies dazu, dass in Versuch #8 lediglich Ethin aber kein Ethen detektiert wurde. Da bei den anderen Versuchen, die bei 1050 °C durchgeführt wurden, beide Nebenprodukte nachgewiesen wurden, könnte auch das Produktgas von Versuch #8 Ethen enthalten haben. Das H/C-Verhältnis von 4, das sich für Ethen ergibt, könnte

auch den diesbezüglich auffallend hohen Wert für Versuch #8 erklären. In den Versuchen #1-#3 wurden beide Nebenprodukte detektiert und quantifiziert, sodass sie in den Elementarbilanzen enthalten sind. Die H/C-Verhältnisse dieser Versuche liegen im Bereich der H/C-Verhältnisse von PAK. Für die 16 EPA-PAK ergeben sich beispielsweise H/C-Verhältnisse zwischen 0,55 und 0,8. Benzol als kleinstes aromatisches Molekül, welches nicht mittels GC-Analyse detektiert werden konnte, hat ein H/C-Verhältnis von 1. Basierend auf den H/C-Verhältnissen der fehlenden H- und C-Atome ist anzunehmen, dass zumindest ein Teil dieser Atome die Pyrolyseanlage als undetektierte Nebenprodukte mit dem Abgasstrom verließ. Während PAK sich zwar auch im Filtermaterial und auf dem Kohlenstoff wiederfanden, ist davon auszugehen, dass PAK und andere Moleküle, die als Nebenprodukte der Pyrolyse entstehen, nur teilweise in den Filtern zurückgehalten wurden. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, dass insbesondere zu Versuchsbeginn, wenn noch kein Filterkuchen in den Filtern vorlag, auch ein Teil der Kohlenstoffpartikel nicht zurückgehalten wurde. Da es sich bei den Kohlenstoff(primär)partikeln um Nanopartikel handelt, könnte die Filterperforation von 1 μm nicht ausreichend klein gewesen sein, um alle Partikel zurückzuhalten. Optische Anhaltspunkte für Kohlenstoffdurchbrüche auf der Reingasseite der Filter, beispielsweise durch Kohlenstoffablagerungen im Filtergehäuse, gab es beim Tauschen der Filterbeutel im Anschluss an die Versuche jedoch nicht.

Auffällig sind zwei positive Werte in Tabelle 33, die einen Überschuss von C in Versuch #9, bzw. von H in Versuch #5, anzeigen. Der H-Überschuss in Versuch #5 wird im Hauptteil in Kapitel 7.2.2 im Zusammenhang mit einer rechnerischen Wasserstoffselektivität von $> 100\%$ diskutiert und könnte auf Restfeuchte im Feedgas zurückzuführen sein. Eine mögliche Ursache für den C-Überschuss in der Elementarbilanz von Versuch #9 könnten ein oder mehrere undetektierte größere Zinnpartikel sein, die inhomogen in der Probe verteilt waren. Bei einer inhomogenen Verteilung weniger, größerer Zinnpartikel wäre der Zinnanteil, der aus der Differenz der CHN-Elementaranalyse zu 100 % berechnet wurde, zu niedrig ausgefallen, falls sich in der Stichprobe für die CHN-Analyse nur kleinere Zinnpartikel befanden. Bei der optischen Analyse der Probe wurden keine auffallend großen oder auffallend viele Zinnpartikel festgestellt. Ihr Vorliegen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden und stellt die plausibelste Erklärung für den „Kohlenstoffüberschuss“ dar. Versuch #9 musste außerdem als einziger der aufgeführten Versuche frühzeitig (nach ca. 40 min statt 60 min) abgebrochen werden, da die Feedgaszufuhr des Pyrolysereaktors durch Zinn-Weeping verstopfte. Eine Theorie dazu, wann besonders intensives Weeping im Pyrolysereaktor auftritt, besteht darin, dass zunächst durch Zinnspritzer am Produktgasauslass des Reaktors Druckschwankungen bzw. Druckstöße im Reaktorkopf entstehen, die dann wiederum am unteren Ende des Reaktors zum Durchregnen signifikanter Mengen Zinn führen. Im Rahmen eines solchen

Ereignissen hätte möglicherweise kurzfristig überdurchschnittlich viel Zinn aus dem Reaktor ausgetragen werden können. Insgesamt fällt der Überschuss in der Kohlenstoffbilanz mit $< 2\%$ klein aus. Angesichts der Kohlenstoffdefizite in den Elementarbilanzen aller anderen Versuche ist er dennoch auffällig. Auch der fehlende Anteil an Wasserstoff ist für Versuch #9 mit $11,90\%$ vergleichsweise hoch. Er passt jedoch zu der H-Bilanz von Versuch #8 und der oben gegebenen möglichen Begründung. Auch in Versuch #9 wurde Methan mit Stickstoff verdünnt und betrug nur $50\text{ vol.}\%$ im Feedgas. Das Wasserstoffdefizit liegt zwischen den niedrigen Werten der Versuche mit deutlich höheren anfänglichen Methananteilen und dem noch ausgeprägteren Defizit von Versuch #8 mit nur $25\text{ vol.}\%$ Methan im Feedgas. Auch hier könnte somit ein Zusammenhang zwischen der zusätzlichen Verdünnung und dem fehlenden Wasserstoffanteil bestehen. Sollte dies zutreffen, wäre jedoch in Analogie zu den anderen Elementarbilanzen, unter Berücksichtigung eines möglichen Verdünnungseinflusses, ein Kohlenstoffdefizit statt eines Überschusses zu erwarten gewesen.

10.11.3 Berücksichtigung des Feedvolumenstroms und der Kohlenstoffschicht

In Kapitel 7.2.2 werden die Versuchsergebnisse der vorliegenden Arbeit mit früheren Ergebnissen von Geißler [21] verglichen. Ein direkter Vergleich ist jedoch schwierig, da der maximale Volumenstrom in den Pyrolyseversuchen von Geißler $200\text{ ml}_\text{N}/\text{min}$ betrug, während in dieser Arbeit überwiegend mit $350\text{ ml}_\text{N}/\text{min}$ gearbeitet wurde. Außerdem sammelte sich während der Versuche von Geißler [21] im Laufe mehrere Versuchstage eine Kohlenstoffschicht auf der Zinnoberfläche an. Auch die Methankonzentration im Feedgas stellt einen Unterschied dar.

Im Folgenden wird das Vorgehen beschrieben, mit dem Uhlenbruck et al. [27] diese Unterschiede in der Versuchsdurchführung bei dem Vergleich der Prozesskenngrößen berücksichtigten. Mit diesem Vorgehen wurden die in Abbildung 15 und Abbildung 16 im Hauptteil dargestellten, extrapolierten (e.p.) Methanumsätze und Wasserstoffausbeuten bestimmt.

Hinweise auf die Beeinflussung der Produktgaszusammensetzung, insbesondere bei tiefen Pyrolysetemperaturen, durch die Bildung einer Kohlenstoffschicht wurden bereits in Kapitel 10.8 im Anhang erläutert. Die Neuauswertung der Messergebnisse von Geißler [21] durch Uhlenbruck et al. [27] zeigt jedoch, wie in Abbildung 64 veranschaulicht, dass X_{CH_4} und $Y_{\text{H}_2, \text{CH}_4}$ auch bei höheren Reaktionstemperaturen mit zunehmender Versuchsdauer ansteigen. Mittels linearer Extrapolation wurden die jeweiligen Umsätze und Ausbeuten ermittelt, die am ersten Versuchstag ohne Kohlenstoffschicht zu erwarten gewesen wären.

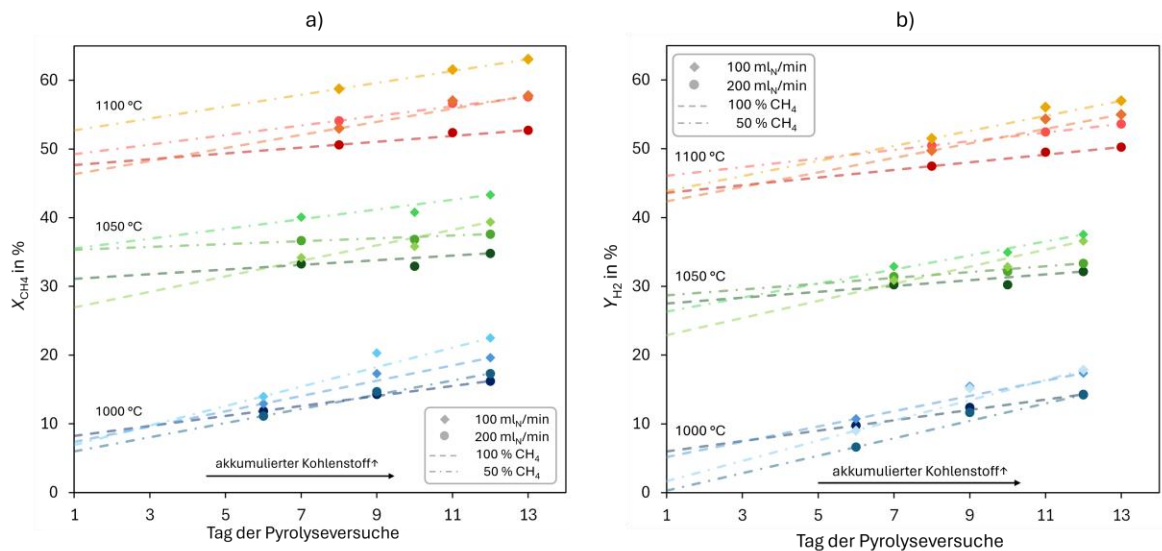


Abbildung 64. Einfluss der zunehmenden Kohlenstoffsicht im Reaktorkopf auf den Methanumsatz X_{CH_4} (a) und die Wasserstoffausbeute Y_{H_2,CH_4} (b). Die dargestellten Datenpunkte (gefüllte Symbole) entsprechen neu ausgewerteten Messdaten von Geißler [21]. Die Linien stellen die lineare Extrapolation zum ersten Versuchstag ohne Kohlenstoffsicht dar. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Außerdem berücksichtigten Uhlenbruck et al. [27] den Einfluss des Feedgasvolumenstroms und der Gaszusammensetzung. Aus Abbildung 65 und Abbildung 66 wird ersichtlich, dass eine Verdünnung des Methans von 100 vol.% auf 50 vol.% den Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute erhöht. Mittels linearer Interpolation wurden für eine anfängliche Methankonzentration von 85 vol.% der Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute abgeschätzt, wie in Abbildung 65 und Abbildung 66 dargestellt. Des weiteren zeigen die beiden Abbildungen, dass beide Kenngrößen mit steigenden Feedgasvolumenströmen sinken. Neben der verringerten Verweilzeit im Reaktorkopf könnte sich auch eine veränderte Blasenauftiegsdynamik auf den Umsatz und die Wasserstoffausbeute auswirken. Um den Effekt des Feedgasstroms ebenfalls bei einem Vergleich der Messergebnisse zu berücksichtigen, extrapolierten Uhlenbruck et al. [27] die für 85 vol.% CH₄ abgeschätzten Werte mit einer exponentiellen Fit-Funktion, um den Methanumsatz und die Wasserstoffausbeute bei einem Feedvolumenstrom von 350 ml_N/min abzuschätzen. Mit diesem Vorgehen ergab sich eine Reduktion von X_{CH_4} um 4,2 % bis 7,1 % (absolut) aufgrund der Volumenstromzunahme von 200 ml_N/min auf 350 ml_N/min.

Der beschriebene Einfluss des Volumenstroms steht in guter Übereinstimmung mit einer Studie von Neuschitzer et al. [58]. Sie beobachteten ebenfalls eine exponentielle Abnahme des Methanumsatzes mit steigendem Feedstrom. In ihrer Studie stellten sie für Feedvolumenströme bis 500 ml_N/min eine Abnahme von X_{CH_4} um 3-4 % fest, wenn der Volumenstrom um 100 ml_N/min erhöht wurde.

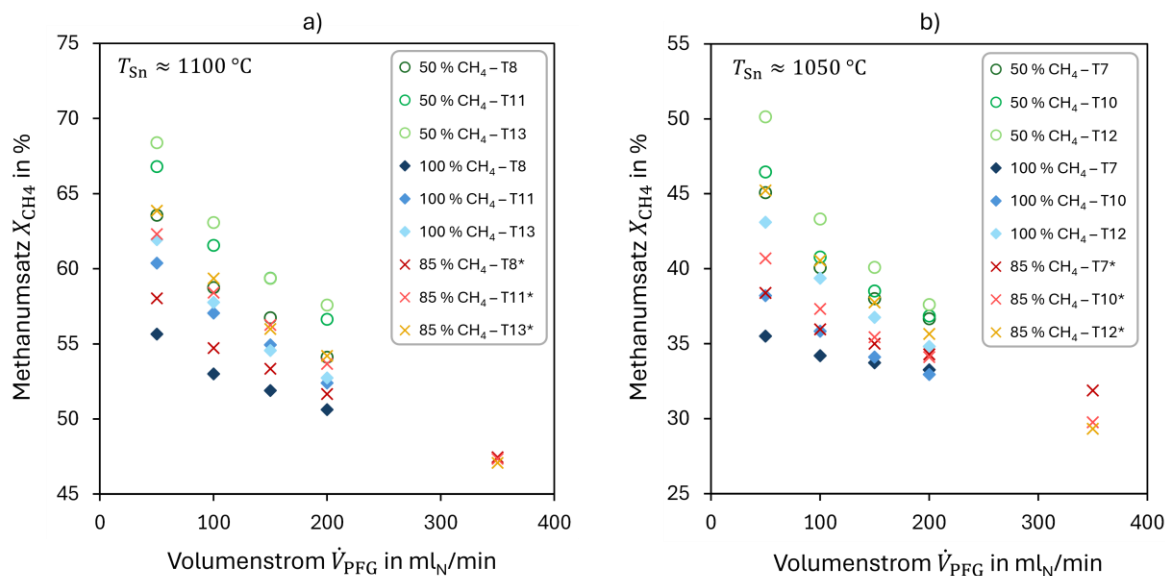


Abbildung 65. Einfluss des Feedvolumenstroms und der anfänglichen Methankonzentration im Feed auf den Methanumsatz bei 1100 °C (a) und 1050 °C (b). Die dargestellten Datenpunkte basieren auf Produktgasanalysen von Geißler [21], die im Rahmen einer Versuchsreihe über mehrere Tage (T7-T13) durchgeführt wurden. *die Datenpunkte für 85 vol.% CH_4 im Feed wurden mittels Inter- und Extrapolation ermittelt. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

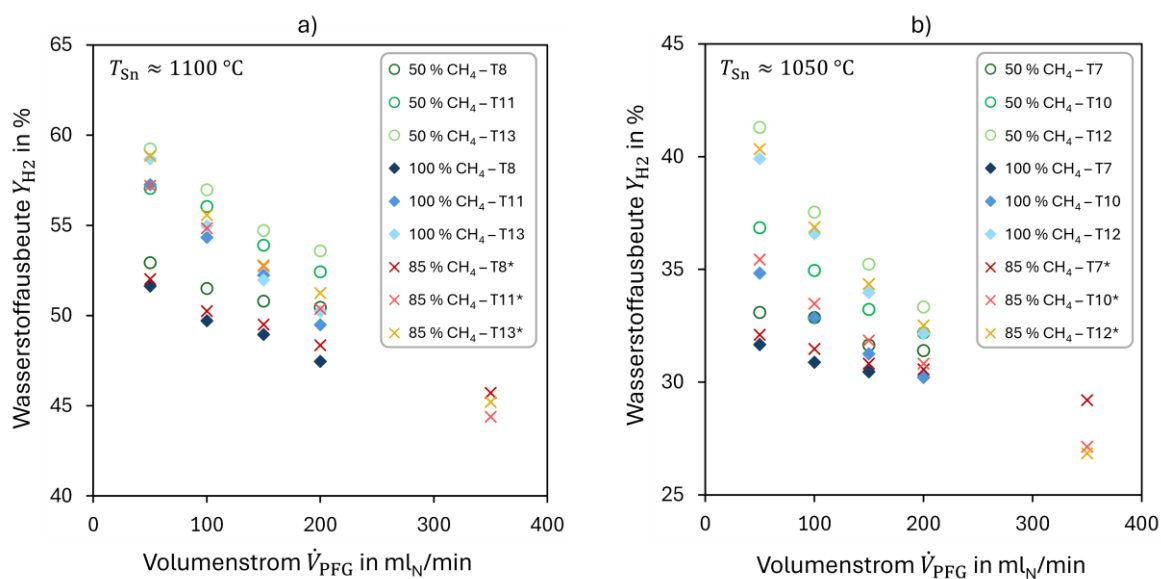


Abbildung 66. Einfluss des Feedvolumenstroms und der anfänglichen Methankonzentration im Feed auf die Wasserstoffausbeute bei 1100 °C (a) und 1050 °C (b). Die dargestellten Datenpunkte basieren auf Produktgasanalysen von Geißler [21], die im Rahmen einer Versuchsreihe über mehrere Tage (T7-T13) durchgeführt wurden. *die Datenpunkte für 85 vol.% CH_4 im Feed wurden mittels Inter- und Extrapolation ermittelt. Die Abbildung aus den ergänzenden Informationen zu einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [27] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Die in Abbildung 15 und Abbildung 16 im Hauptteil dargestellten extrapolierten Umsätze und Ausbeuten berücksichtigen den Einfluss des Feedvolumenstroms und der anfänglichen Methankonzentration. Die positiven Unsicherheiten dieser Werte entsprechen den Differenzen der abgeschätzten Werte (85 vol. % CH_4 , 350 ml_N/min) zu den Werten, die sich mit 50 vol.% CH_4 und

200 ml_N/min am dritten Versuchstag mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen ergaben. Dieses Vorgehen spiegelt die maximale positive Abweichung wider. Die negative Unsicherheit der extrapolierten Werte bezieht hingegen den Effekt der Kohlenstoffschicht ein. Durch das Fehlen einer solchen Schicht sind verminderte Umsätze und Ausbeuten zu erwarten. Die angegebenen negativen Unsicherheiten entsprechen daher der Differenz zwischen den Kennzahlen am dritten Versuchstag bei den jeweiligen Bedingungen und den Werten, die sich durch Extrapolation für den ersten Versuchstag ohne Kohlenstoffschicht ergeben. Hierfür wurden die Abweichungen, die sich für 50 vol.% und 100 vol.% CH₄ mit 200 ml_N/min ergeben verglichen und der größere der beiden Werte gewählt.

10.11.4 Kohlenstoffmodifikationen

Tabelle 34. Mittels TEM- und/oder REM-Analyse identifizierte Kohlenstoffmodifikationen in den Kohlenstoffproben C#1-C#9, die unter den in Tabelle 3 angegebenen Synthesebedingungen hergestellt wurden. ✓ : Kohlenstoffsorte wurde identifiziert, - : Kohlenstoffsorte wurde bei den Analysen nicht gefunden, ?: unklare Beobachtung. Die Tabelle aus einer Veröffentlichung von Uhlenbruck et al. [202] wurde unter einer CC BY 4.0 Lizenz [163] verwendet und von Neele Uhlenbruck bearbeitet.

Probe	Glatte	Flocken	Große	Cluster aus	Ruß-	Mikroben	Zinn-Nanopartikel	
	Flocken	mit Inseln	CNO	kleinen CNO	aggregate		Sphärisch	Plättchen
C#1	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓
C#2	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
C#3	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
C#4	✓	-	✓	✓	✓	-	?	-
C#5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C#6	✓	?	-	?	-	-	✓	✓
C#7	✓	?	-	?	-	-	✓	✓
C#8	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓
C#9	✓	✓	✓	?	-	✓	?	✓

10.11.5 CO₂ und H₂ als Begleitkomponenten im Eduktgas

In diesem Abschnitt werden die Kohlenstoffeigenschaften der Probe C#1 (mit H₂ im Eduktgas) mit den Eigenschaften des Kohlenstoffs aus C#2, C#3 (mit CO₂ im Eduktgas) verglichen. Alle Synthesen wurden bei ca. 1100 °C mit ca. 82-87 vol.% CH₄ im Pyrolysefeedgas (PFG) durchgeführt und unterschieden sich somit hauptsächlich durch die Gegenwart von H₂ oder CO₂ im PFG.

Bezüglich der wichtigsten Kohlenstoffmodifikationen Flocken, CNO und Ruß lässt sich kein qualitativer Unterschied zwischen den drei Proben feststellen. Wie aus Tabelle 34 hervorgeht, wurden alle drei Kohlenstoffsorten in jeder der Proben gefunden. Wie in Abschnitt 7.3.2 erläutert wurde, besteht unter Berücksichtigung der Standardabweichung auch kein Unterschied im mittleren Durchmesser \bar{d} der Primärpartikel, aus denen die Rußaggregate in den drei Proben zusammengesetzt sind.

Möglicherweise unterscheiden sich die Probe C#1 und die Proben C#2 und C#3 hinsichtlich der seltener vorliegenden Kohlenstoffmodifikationen. In C#1 wurden zwar Cluster aus kleinen CNO-

artigen Strukturen aber keine Mikroben gefunden. In den anderen beiden Proben, bei deren Synthese CO_2 im PFG enthalten war, wurden hingegen Mikroben beobachtet, jedoch keine CNO-Cluster. Beide Kohlenstoffsorten kommen allerdings nur vereinzelt vor, sodass ohne eine weit umfangreichere Analyse nicht festgestellt werden kann, ob dies ein zufälliger Befund ist oder tatsächlich ein Unterschied, der auf H_2 oder CO_2 im Eduktgas zurückzuführen ist. Diese Beobachtung sollte daher als Ausgangspunkt für zukünftige Analysen dienen.

Auch hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit konnten mittels XPS-Analyse keine Unterschiede zwischen Probe C#1 (H_2 im PFG) und Probe C#3 (CO_2 im PFG) festgestellt werden. Die in Abbildung 62 dargestellten C 1s- und O 1s-Spektren der beiden Proben sind quasi identisch und auch die in Tabelle 30 gegebene, quantitative Auswertung der Spektren zeigt keine Unterschiede. Der mit Abstand größte Anteil entfällt mit ca. 93 at.% auf sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome. Auch funktionelle Oberflächen-gruppen, die O-Atome enthalten, kommen zu gleichen Anteilen in beiden Kohlenstoffproben vor. Die in Tabelle 28 gegebenen, mittels Elementaranalyse bestimmten Massenanteile von Sauerstoff in den Proben weisen ebenfalls keine Unterschiede auf, die darauf hindeuten würden, dass mit CO_2 im Eduktgas mehr O in den Proben enthalten wäre. Anders als bei der XPS-Analyse lässt sich aus den in Tabelle 28 gegebenen Werten nicht ableiten, welcher O-Anteil auf Zinnverbindungen und welcher auf Kohlenstoffverbindungen entfällt.

Insgesamt deutet somit nichts darauf hin, dass sich durch die Gegenwart von CO_2 während der Synthese grundlegende qualitative Unterschiede des Kohlenstoffprodukts der Methanpyrolyse im Vergleich zu H_2 -haltigem Eduktgas ergeben. Diese Erkenntnis ist für den Betrieb des Verbundprozesses von Vorteil. Demnach können Schwankungen der Zusammensetzung des Methanisierungsproduktgases in den analysierten Konzentrationsbereichen ohne merkliche Änderungen der Kohlenstoffqualität toleriert werden. Zukünftige weiterführende Analysen sollten jedoch darauf abzielen quantitativ zu beurteilen, ob sich für das Verhältnis von Flocken:CNO:Rußaggregaten eine Abhängigkeit von den Begleitkomponenten H_2 und CO_2 zeigt. Vor dem Hintergrund der zuvor in Kapitel 7.2 beschriebenen verringerten Kohlenstoffausbeute bei CO_2 -haltigem Eduktgas wäre der Betrieb des Verbundprozesses mit Wasserstoffüberschuss bei der Methanisierung zu bevorzugen, wenn sich bezüglich des Kohlenstoffprodukts keine Unterschiede außer der Ausbeute ergeben.

10.12 Zinn

10.12.1 Zinnaustrag

Im Anschluss an die beiden bei 1000 °C durchgeführten Versuche (#6 und #7) wurden die Durchmesser von 183 großen Zinnpartikeln, die sich aufgrund ihrer höheren Dichte am Boden der Schraubgläser angesammelt hatten, in denen der Kohlenstoff gelagert wurde, analysiert. Hierfür wurden mit einem Lichtmikroskop Aufnahmen der Zinnpartikel gemacht. Die grafische Auswertung der Durchmesser und der Sphärizität der Partikel erfolgte mit der Software ImageJ. Die so ermittelte Partikelgrößenverteilung (PSD) der großen Zinnpartikel ist als relative Häufigkeitsverteilung in Abbildung 67 dargestellt. Sie ist nicht repräsentativ für die Gesamtheit der Zinnpartikel, die in den Proben enthalten waren, da nur die größten Partikel ausgewertet wurden. Ziel der Analyse war es, Erkenntnisse darüber zu gewinnen, wie Zinn in die Kohlenstofffilter gelangt, in denen das Feststoffprodukt des Pyrolyseprozesses abgetrennt wird. Diese Erkenntnisse dienen zur Erarbeitung von Vorschlägen für die Prozessanpassung (Vgl. Kapitel 7.8), um den Zinnanteil im Kohlenstoffpulver zu reduzieren. Dieser lag in den meisten Proben bei etwa 80-90 wt.%.

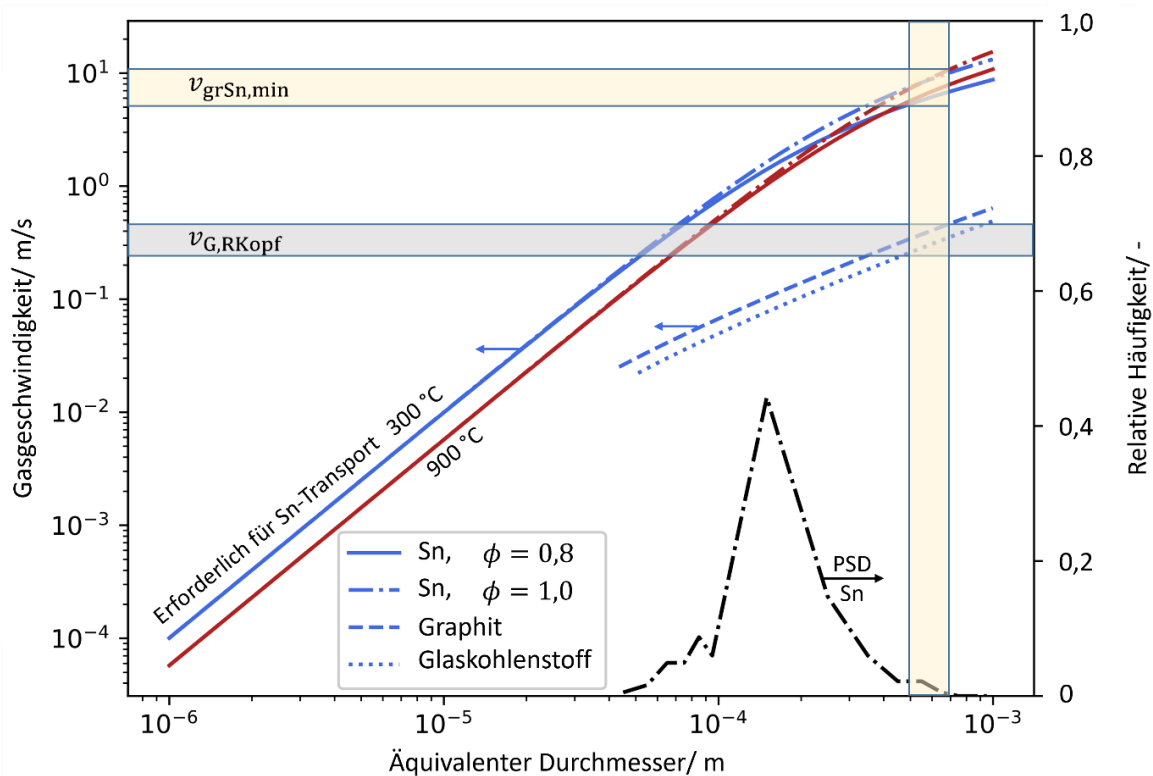


Abbildung 67. Vergleich der Gasgeschwindigkeiten, die für den Austrag von Kohlenstoffagglomeraten (Graphit, Glaskohlenstoff) und großen Zinnpartikeln ($v_{grSn,min}$) unterschiedlicher Größe mindestens erforderlich sind, mit der im Reaktorkopf vorherrschenden Gasgeschwindigkeit ($v_{G,RKopf}$).

Die für den Austrag von Zinnpartikeln mindestens erforderlichen Gasgeschwindigkeiten $v_{Sn,min}$ wurden für Partikeldurchmesser d_p zwischen 1 μ m und 1 mm nach den in Kapitel 3.4 gegebenen

Gleichungen (7) – (9) mit Argon als Trägergas berechnet. Der Durchmesser des Reaktorkopfs betrug am oberen Ende 50 mm und die Strömungsquerschnittsfläche wurde unter Berücksichtigung des Rohrs ($d = 12$ mm) berechnet, durch das Argon in den Reaktor geleitet wurde. Für Zinnpartikel wurde diese Berechnung mit 300 °C und 900 °C als Gastemperatur durchgeführt, um den Temperaturbereich im Reaktorkopf abzudecken und den Temperatureinfluss zu analysieren. Zur Berechnung der Zinndichte wurde die Korrelation von Assael et al. [166] verwendet. Aufgrund der Zunahme der Gasviskosität bei steigenden Temperaturen (berechnet nach [175]) ergaben sich geringere Austragsgeschwindigkeiten für 900 °C heißes Gas. Da einige der mikroskopisch untersuchten Zinnpartikel unregelmäßig geformt waren, wurde in den Berechnungen außerdem die Sphärizität der Partikel entsprechend der grafischen Auswertung zwischen $\Phi = 1,0$ und $\Phi = 0,8$ variiert. Der Widerstandsbeiwert c_w und die Sinkgeschwindigkeit/ Mindestaustragsgeschwindigkeit $v_{grSn,min}$ für nicht-sphärische Zinnpartikel wurden nach den Korrelationen von Haider und Levenspiel [160] berechnet. Die reduzierte Sphärizität zeigte jedoch nur für große Partikel ($d_p \geq 100$ µm) einen Effekt. Sie führte für Partikeldurchmesser von mehreren Hundert Mikrometern zu einer ähnlichen Verringerung der Austragsgeschwindigkeit wie eine Erhöhung der Gastemperatur von 300 °C auf 900 °C. Zum Vergleich wurden außerdem die Gasgeschwindigkeiten $v_{C,min}$ berechnet, die für den Austrag von Graphitpartikeln (mit $\rho_s = 2260$ kg/m³ [274]) oder Glaskohlenstoffpartikeln (mit $\rho_s = 1500$ kg/m³ [211]) mit 300 °C heißem Argon mindestens erforderlich sind. Diese liegen für den Partikelgrößenbereich $d_p \geq 100$ µm etwa eine Größenordnung unterhalb der Gasgeschwindigkeiten, die für den Austrag gleichgroßer Zinnpartikel erreicht werden müssen.

Wie aus Abbildung 67 hervorgeht, hätte die Gasgeschwindigkeit im Reaktorkopf für den pneumatischen Austrag der größten analysierten Zinnpartikel ($500 \mu\text{m} \leq d_p \leq 700 \mu\text{m}$) etwa 5-10 m/s betragen müssen. Tatsächlich wurden im Reaktorkopf, je nach angenommener Gastemperatur, jedoch lediglich Gasgeschwindigkeiten von etwa 0,2-0,5 m/s erreicht. Diese Gasgeschwindigkeiten hätten nicht einmal zum Austrag von Zinnpartikeln mit $d_p \approx 100$ µm führen sollen. Im Gegensatz dazu betrug die Gasgeschwindigkeit im Rohr ($d_i = 8$ mm), durch das die Kohlenstoffpartikel und das Produktgas den Reaktor über den Reaktordeckel verließen, etwa 8,4 m/s. Für diese Abschätzung wurde eine Gastemperatur von 300 °C angenommen. Diese Geschwindigkeit hätte somit für den pneumatischen Transport großer Zinnpartikel mit $d_p \geq 100$ µm ausgereicht. Daher wird vermutet, dass Zinntropfen beim Aufplatzen von Gasblasen trotz eines konstruktiven Spritzschutzes des Rohres in die Nähe des Produktauslasses am Reaktordeckel geschleudert wurden. Durch die dort vorherrschenden erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten konnten sie zusammen mit den Kohlenstoffpartikeln bis in die Partikelfilter transportiert werden. Möglicherweise führte die

Bildung von Agglomeraten aus Zinn- und Kohlenstoffpartikeln zu einer effektiven Reduktion der Dichte und der Sphärizität (auf die Agglomerate bezogen), wodurch die für den pneumatischen Transport erforderliche Gasgeschwindigkeit zusätzlich abgesenkt worden wäre.

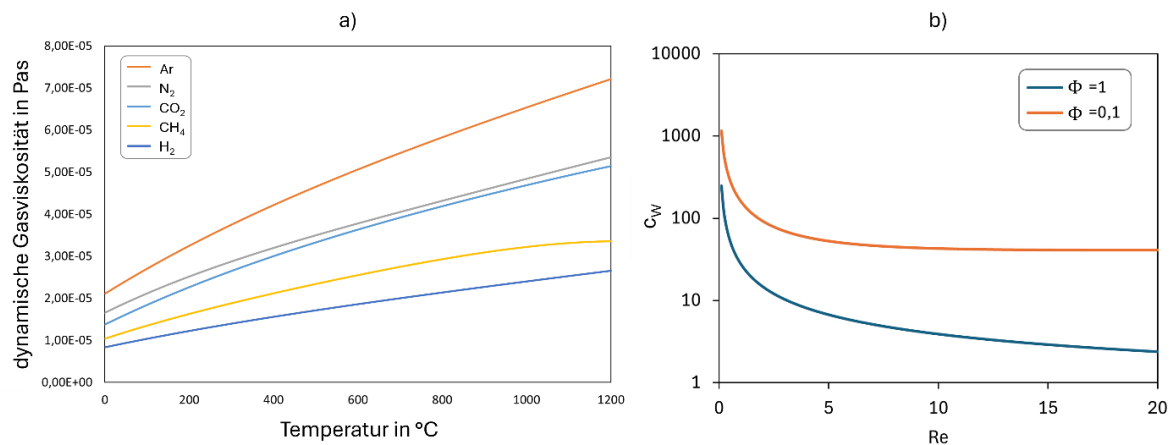


Abbildung 68. a) Temperaturabhängige dynamische Viskosität von Ar, N₂, CO₂, CH₄ und H₂ nach [175]. b) nach [160] berechneter Widerstandskoeffizient c_W in Abhängigkeit der Partikelsphärizität Φ und der Partikelreynoldszahl Re_p .

10.12.2 Zinnabscheidung

Dieser Abschnitt beschreibt das Vorgehen bei der Abschätzung der atomaren Abscheidungsrate von Zinn im oberen Reaktorabschnitt. Hierfür wurde zunächst die Annahme getroffen, dass der gesamte Gasvolumenstrom \dot{V}_G (Produktgas und Trägergas) an der Zinnoberfläche mit Zinndampf gesättigt ist und der Zinndampfdruck dem Gleichgewichtsdampfdruck bei der Temperatur T_{Sn} des flüssigen Zinns im Reaktor entspricht. Für den Volumenstrom des Produktgases wurde zur Abschätzung für alle Versuche 0,5 l_N/min als Näherung verwendet. Zur Berechnung des temperaturabhängigen Dampfdrucks von Zinn $p_{Sn}(T)$ wurde die in Gleichung A.49 gegebene Korrelation von Subbotina et al. [252] verwendet, die auf den gesamten Temperaturbereich, in dem Zinn flüssig vorliegt, anwendbar ist. Ein Vergleich von fünf Korrelationen zeigte, dass nur die in Gleichung A.49 gegebene Korrelation bei der Siedetemperatur von Zinn (2620 °C [275]) einen Dampfdruck von ca. 1 bar ergab.

$$\log(p_{Sn}(T)/\text{mmHg}) = 8,23 - 15500 \text{ K}/T \quad (\text{A. 49})$$

Zur Berechnung des molaren Anteils des Zinndampfes \tilde{y}_{Sn} wurde ein Druck von 1,01325 bar verwendet und \tilde{y}_{Sn} bei 350 °C, 1017 °C, 1050 °C und 1100 °C berechnet. Die Temperaturen entsprechen den Temperaturen der Zinssäule T_{Sn} und den nach 1 s erreichten Temperaturen, wenn die in Abschnitt 7.1 erläuterten und in Tabelle 35 aufgeführten Kühlraten verwendet werden. Unter der Annahme idealen Gasverhaltens ergeben sich daraus und aus dem Stoffstrom der Permanentgase die temperaturabhängigen Stoffströme des Zinndampfes \dot{N}_{Sn} . Die durch die

Abkühlung hervorgerufene Differenz der Zinnstoffströme $\Delta \dot{N}_{\text{Sn}}$ entspricht dann dem Stoffstrom Zinn, der pro Sekunde abgeschieden wird.

Tabelle 35. Abschätzung der Abscheidungsrate von Zinn $R_{\text{A,Sn}}$ für die Versuche #1, # 3, #4 und #5 basierend auf der Kühlrate R_K oberhalb der Zinnoberfläche, den temperaturabhängigen Gleichgewichtsdampfdrücken von Zinn und den Kohlenstoff-produktionsraten \dot{m}_C der Versuche.

Versuch	T_{Sn} °C	\dot{V}_G $\text{l}_N \text{ min}^{-1}$	R_K K s^{-1}	$T_{\text{G},1}$ °C	$\Delta \dot{N}_{\text{Sn}}$ mol s^{-1}	\dot{m}_C g h^{-1}	$R_{\text{A,Sn}}$ $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
#1	1100	9,5	750	350	$8,1 \cdot 10^{-9}$	2,404	$1,1 \cdot 10^{13}$
#3	1100	9,5	750	350	$8,1 \cdot 10^{-9}$	1,923	$1,3 \cdot 10^{13}$
#4	1100	1,0	83	1017	$7,0 \cdot 10^{-10}$	1,935	$1,1 \cdot 10^{12}$
#5	1050	9,5	ca. 750	300	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,449	$2,1 \cdot 10^{13}$

Für einen Vergleich mit dem von Markov und Stoyanov [233] beschriebenen Kriterium, muss dieser Stoffstrom auf die Kohlenstoffoberfläche bezogen werden. Letztere ist jedoch nicht bekannt, da aufgrund des hohen Zinnanteils keine aussagekräftigen BET-Messungen durchgeführt werden konnten. Somit müssen stark vereinfachende Annahmen getroffen werden, um die spezifische Kohlenstoffoberfläche abzuschätzen.

Für eine Kohlenstoffprobe aus einer vorherigen Arbeit von Geißler [21] wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels CHN-Elementaranalyse bestimmt, dass der Kohlenstoffanteil nach dem Absieben großer Zinnpartikel ($> 200 \mu\text{m}$) etwa 59,3 wt.% betrug. Der verbleibende Anteil entfiel auf Zinn, da weder N noch H detektiert wurden. Die spezifische Oberfläche $A_{\text{BET,N}_2}$ dieser gesiebten, zinnhaltigen Probe wurde im Rahmen einer Masterarbeit [276] in einer Dreifachmessung auf ca. $40,6 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Zur ungefähren Abschätzung der spezifischen Kohlenstoffoberfläche wurde dieser Wert in einem nächsten Schritt nur auf den Kohlenstoffanteil bezogen. Dem liegt, mangels genauerer Daten, die stark vereinfachende Annahme zugrunde, dass die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs viel größer als die der Zinnpartikel ist und der Beitrag der Zinnpartikel somit vernachlässigt werden kann. Die so errechnete spezifische Kohlenstoffoberfläche von $68,5 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde dann mit den in Tabelle 35 angegebenen Kohlenstoffproduktionsraten \dot{m}_C verrechnet. Für Versuch #4 wurde dabei nur der Kohlenstoff berücksichtigt, der mit einem Argonstrom von $0,5 \text{ l}_N/\text{min}$ ausgetragen wurde (C#4-1 in Tabelle 32). Außerdem wurde erfolgreiches Quenching angenommen, sodass die Kohlenstoffbildung endet, sobald die Gasblasen die Zinnoberfläche erreichen. Somit lässt sich die pro Zeiteinheit neu gebildete Kohlenstoffoberfläche berechnen, die im oberen Reaktorabschnitt für die Kohlenstoffabscheidung zur Verfügung steht. Die Oberflächenbildungsrate wurde daher mit 1 s multipliziert, um die Oberfläche zu erhalten, auf die die atomare Zinnabscheidungsrate $R_{\text{A,Sn}}$ bezogen wird. Aus Tabelle 35 geht hervor, dass außer für Versuch #4 das von Markov und Stoyanov [233] genannte Kriterium von $R_A > 10^{13}$ für zweidimensionales Wachstum nach dieser Abschätzung knapp erfüllt ist.

Es ist jedoch unklar, ob innerhalb der kurzen Verweilzeit des Trägergases in der Nähe der Zinnoberfläche der Gleichgewichtsdampfdruck von Zinn in der Gasphase erreicht wird. Sollte sich das Gleichgewicht nicht so schnell einstellen, würde $R_{A,Sn}$ überschätzt werden. Auf der anderen Seite könnten die zur Berechnung der spezifischen Kohlenstoffoberfläche getroffenen Annahmen eher zu einer Unterschätzung von $R_{A,Sn}$ führen, da durch sie die zur Verfügung stehende Kohlenstoffoberfläche überschätzt werden könnte.

10.13 PAK-Kontamination des Kohlenstoffs

Tabelle 36: PAK-Beladung (in mg PAK/kg Kohlenstoff) des mittels Methanpyrolyse synthetisierten Kohlenstoffs.

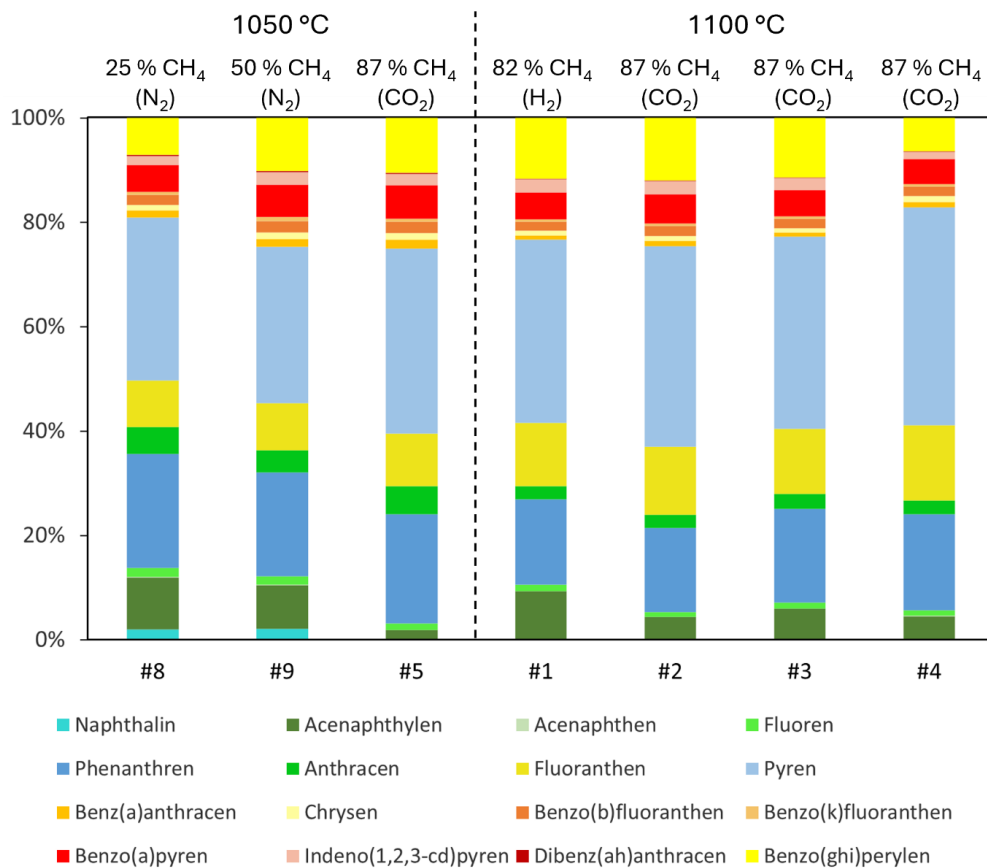
Versuch	#8	#9	#5	#1	#2	#3	#4
\bar{T}_{LM} in °C	1048	1049	1046	1098	1097	1096	1103
$\tilde{Y}_{CH_4, PFG}$ in %	25	50	87	82	87	87	87
\dot{V}_{Ar} in l _N /min	9	9	9	9	9	9	0,5
PAK-Beladung in mg PAK/kg Kohlenstoff							
Naphthalin	2331	2043	48	53	43	46	25
Acenaphthylen	11742	8033	2071	4458	1884	2942	1386
Acenaphthen	68	59	17	12	0	0	21
Fluoren	2107	1577	1497	586	396	587	332
Phenanthren	25709	19221	24268	7962	6983	8931	5716
Anthracen	6013	4019	6192	1187	1103	1429	830
Fluoranthen	10458	8721	11673	5891	5666	6209	4460
Pyren	36701	28963	41154	17052	16702	18321	13049
Benz(a)anthracen	1690	1407	1994	389	422	440	326
Chrysen	1223	1144	1497	422	419	390	337
Benzo(b)fluoranthen	2185	2179	2497	854	828	869	558
Benzo(k)fluoranthen	689	678	716	233	226	245	158
Benzo(a)pyren	6150	6004	7295	2486	2403	2543	1476
Indeno(1,2,3-cd)pyren	2010	2297	2597	1207	1098	1120	436
Dibenz(ah)anthracen	155	178	196	46	60	62	29
Benzo(ghi)perylene	8347	9816	12166	5643	5192	5661	1984
Summe PAK	117579	96340	115875	48481	43425	49795	31124

Tabelle 37. Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (*toxicity equivalence factors*, TEF) der 16 EPA-PAK nach Nisbet und LaGoy [234] und nach Achten und Andersson [172]. Benzo(a)pyren wird als Referenzsubstanz TEF=1 zugewiesen.

	PAK-Anteil in mg PAK/kg Probe			PAK-Anteil in mg PAK/kg Probe	
	Nisbet	Achten		Nisbet	Achten
Naphthalin	0,001	0,001	Benz(a)anthracen	0,1	0,2
Acenaphthylen	0,001	0	Chrysen	0,01	0,1
Acenaphthen	0,001	0	Benzo(b)fluoranthen	0,1	0,8
Fluoren	0,001	0	Benzo(k)fluoranthen	0,1	0,1
Phenanthren	0,001	0,001	Benzo(a)pyren	1	1
Anthracen	0,01	0	Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1	0,1
Fluoranthen	0,001	0,08	Dibenz(ah)anthracen	5	10
Pyren	0,001	0,001	Benzo(ghi)perylene	0,01	0,009

Tabelle 38. PAK-Beladung (in mg PAK/kg Kohlenstoff) der unbehandelten Probe #3 und der mit Wasserdampf bei 700 °C nachbehandelten Probe R#6.

	TEF			TEF	
	#3	R#6		#3	R#6
Naphthalin	7,1	< 2	Benz(a)anthracen	68,4	2,8
Acenaphthylen	457	< 2	Chrysen	60,6	2,6
Acenaphthen	< 2	< 2	Benzo(b)fluoranthren	135	4,8
Fluoren	91,2	< 2	Benzo(k)fluoranthren	38	4,5
Phenanthren	1386	< 2	Benzo(a)pyren	395	6,2
Anthracen	222	< 2	Indeno(1,2,3-cd)pyren	174	2,4
Fluoranthren	964	< 2	Dibenz(ah)anthracen	9,7	6,4
Pyren	2839	< 2	Benzo(ghi)perylene	879	5,8

**Abbildung 69.** Anteile der einzelnen PAK an der Summe der 16 EPA-PAK, die in den jeweiligen Kohlenstoffproben nachgewiesen wurden. Die Farbgebung bildet die Toxizität (*toxicity equivalence factor*, TEF) der Komponenten nach Achten und Andersson [172] qualitativ ab. Grüntöne: TEF = 0, Blautöne: TEF = 0,001, Gelb nach Dunkelrot zunehmend toxisch von TEF < 0,1 bis 10. Benzo(a)pyren als Referenzsubstanz wird TEF = 1 zugewiesen.

10.14 Gereinigte Kohlenstoffproben

10.14.1 REM-Analyse

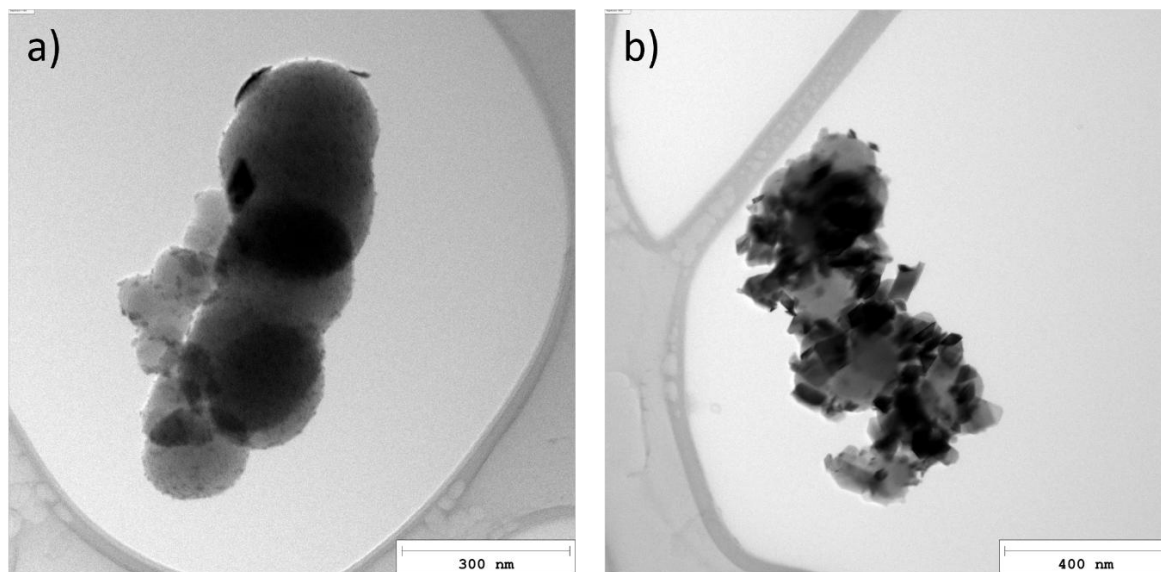


Abbildung 70. TEM-Aufnahmen von Rußaggregaten: a) unbehandelte Probe mit feinen Zinnpartikeln und Zinnplättchen auf der Oberfläche, b) mit Wasserdampf bei 650 °C für 20 min nachbehandelte Probe mit SnO₂-Kristallen auf der Rußoberfläche.

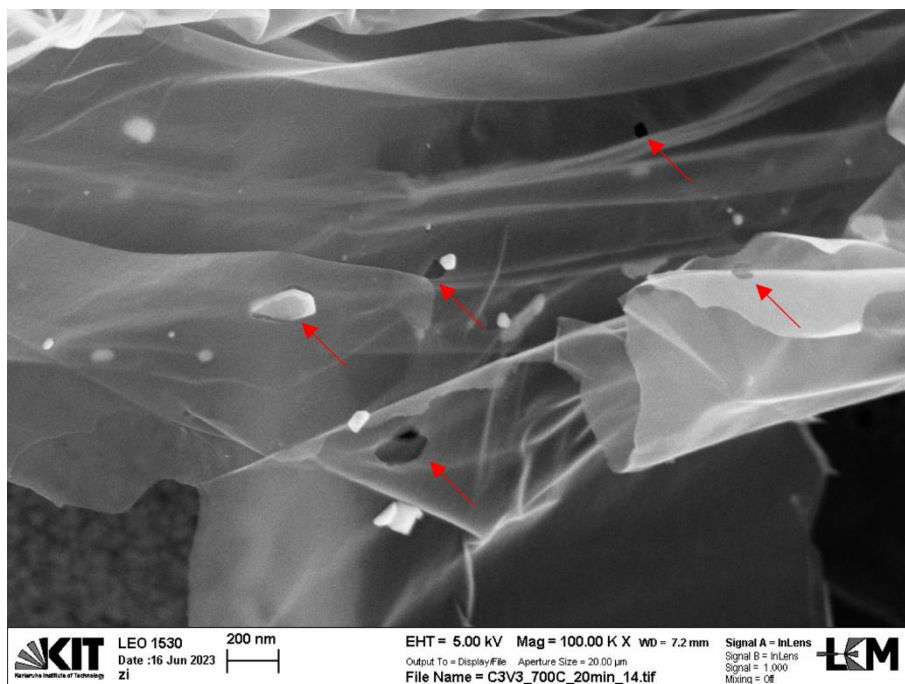


Abbildung 71. REM-Aufnahme einer Kohlenstoffflocke nach der Behandlung mit Wasserdampf bei 700 °C für 28 min zur Entfernung von PAK. Löcher in der Flocke sind durch rote Pfeile markiert.

Tabelle 39. Partikelgrößenverteilung der Rußprimärpartikel in der unbehandelten Probe C#3 und den mit Wasserdampf oder N₂ zur PAK-Entfernung nachbehandelten Proben R#1-R#7. Die Probenbezeichnungen stimmen mit den Probenamen in Tabelle 4 überein, in der die Reinigungsparameter aufgeführt sind.

Probe	\bar{d} / nm	d_{10} / nm	d_{50} / nm	d_{90} / nm	n
C#3	169 ± 72	78	211	258	498
R#1	149 ± 50	82	143	220	132
R#2	162 ± 64	85	154	253	325
R#3	158 ± 70	76	147	258	287
R#4	168 ± 72	82	160	265	437
R#5	170 ± 65	94	159	256	354
R#6	144 ± 56	71	143	212	203
R#7	155 ± 61	82	147	243	503

10.14.2 XRD-Analyse

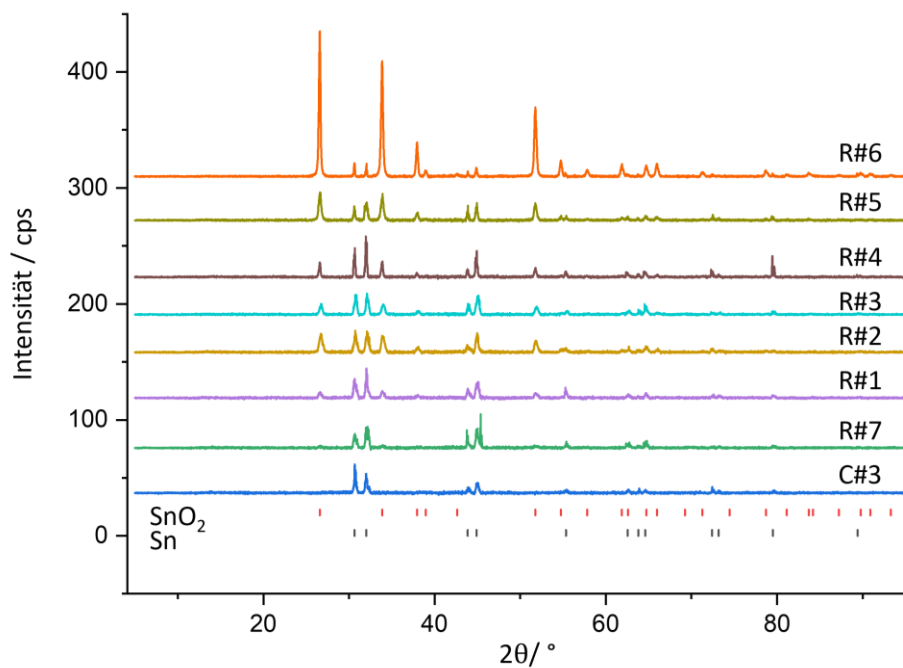


Abbildung 72. Röntgendiffraktogramme der unbehandelten, mit PAK kontaminierten Probe C#3 und der mit Wasserdampf und N₂ nachbehandelten Proben R#1-R#7. Die Probenbezeichnungen stimmen mit den Probenamen in Tabelle 4 überein, in der die Reinigungsparameter aufgeführt sind.

Tabelle 40. Mittels XRD-Analyse abgeschätzter SnO₂-Anteil der äußeren 4-10 µm von Sn/SnO₂-Partikeln in der unbehandelten Probe C#3 sowie in den mit Wasserdampf oder N₂ nachbehandelten Proben R#1 bis R#7. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Abbildung 72 dargestellt.

Probe/ T in °C/ Zeit in min/ Medium	SnO ₂ /(Sn+SnO ₂) in wt.%	Probe/ T in °C/ Zeit in min/ Medium	SnO ₂ /(Sn+SnO ₂) in wt.%
C#3/ unbehandelt	0	R#4/ 605/ 25/ H ₂ O	39
R#1/ 605/ 6/ H ₂ O	32	R#5/ 655/ 24/ H ₂ O	70
R#2/ 598/ 12/ H ₂ O	57	R#6/ 699/ 28/ H ₂ O	96
R#3/ 599/ 17/ H ₂ O	42	R#7/ 603/ 16/ N ₂	13

10.14.3 Raman-Analyse

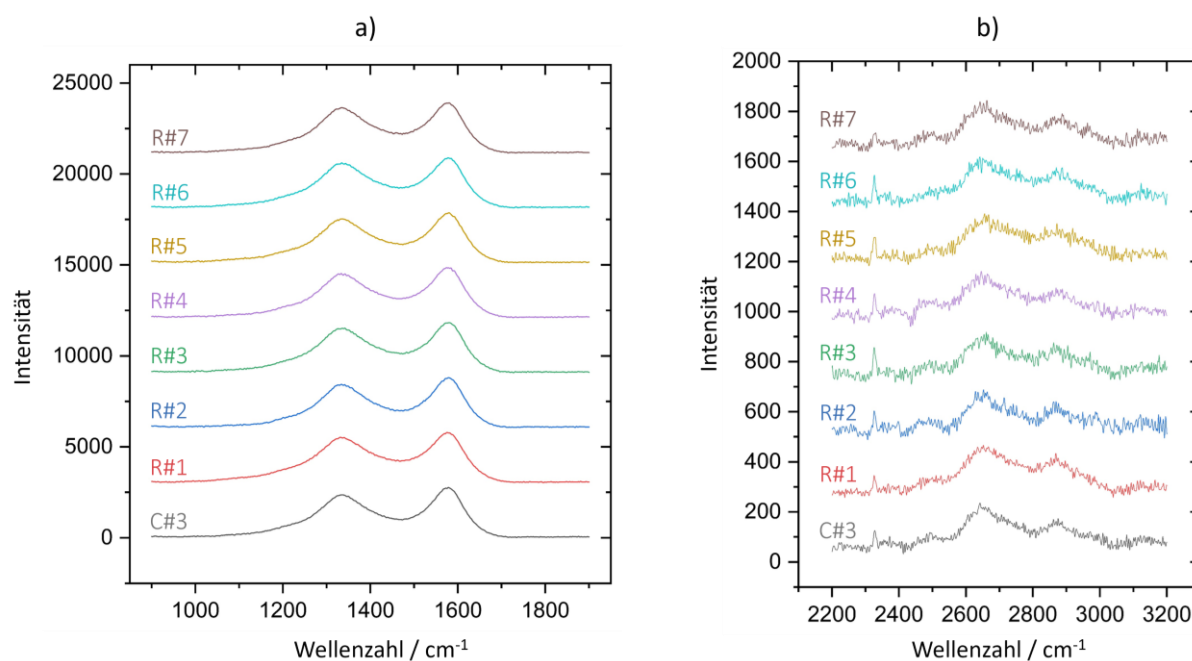


Abbildung 73. Raman-Spektren erster (a) und zweiter (b) Ordnung der unbehandelten, mit PAK kontaminierten Probe C#3 und der mit Wasserdampf und N₂ nachbehandelten Proben R#1-R#7. Die Probenbezeichnungen stimmen mit den Proben-namen in Tabelle 4 überein, in der die Reinigungsparameter aufgeführt sind.

Tabelle 41. Charakteristische Kennzahlen der Raman-Spektren für die unbehandelte Probe C#3 sowie die mit Wasserdampf und N₂ von PAK gereinigten Proben. Die zugehörigen Raman-Spektren sind in Abbildung 73 dargestellt.

Probe	Position D/ cm ⁻¹	FWHM _D cm ⁻¹	Position G/ cm ⁻¹	FWHM _G cm ⁻¹	I _D /I _G
C#3	1338,0	172,3	1574,1	85,7	0,86
R#1	1338,7	194,6	1573,6	91,1	0,92
R#2	1338,6	157,8	1575,1	86,0	0,87
R#3	1338,4	174,9	1574,9	87,2	0,90
R#4	1339,2	169,3	1574,0	89,1	0,88
R#5	1338,3	173,4	1574,9	87,5	0,89
R#6	1339,7	177,0	1574,5	89,6	0,91
R#7	1338,0	170,1	1573,6	88,5	0,91

10.14.4 XPS-Analyse

Tabelle 42. XPS-Analyse der unbehandelten, mit PAK kontaminierten Probe C#3 und der mit Wasserdampf und N₂ nachbehandelten Proben R#1-R#7. Die Probenbezeichnungen stimmen mit den Probennamen in Tabelle 4 überein, in der die Reinigungsparameter aufgeführt sind.

Photoelektronenlinie	Spezies	Bindungsenergie eV	C#3 at.%	R#1 at.%	R#2 at.%	R#3 at.%	R#4 at.%	R#5 at.%	R#6 at.%	R#7 at.%
C 1s	sp ²	284,4	93,3	90,8	89,1	91,3	91,8	91,8	86,7	93,1
	C-O	286,1	-	0,4	0,7	0,0	0,7	0,2	0,3	-
	O-C=O	289,1	0,8	1,6	2,1	2,0	1,4	1,1	1,4	1,3
	π-π*	290,7	3,6	2,9	2,0	2,5	3,0	3,0	2,9	2,9
Sn 3d _{5/2}	Sn(0)	485,0	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,04	0
	SnO _x	487,0	0,06	0,04	0,07	0,17	0,08	0,57	1,67	0,03
	O-Sn	530,6	0,12	0,11	0,17	0,22	-	0,95	2,15	0,05
O 1s	O=C	532,2	1,3	2,0	3,2	2,2	1,9	1,4	0,7	1,7
	O-C	533,5	0,6	1,2	2,3	1,4	1,0	0,9	1,6	0,9