

Filmreaktorkonzepte und Strategien zur Vermeidung und Entfernung von Kohlenstoffablagerungen bei der Methanpyrolyse

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Tobias Becker

aus

Haltern am See

Tag der mündlichen Prüfung: 08.08.2023

1. Gutachter: Prof. Dr. David W. Agar

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Ehrhard

Dortmund 2023

Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2017 bis 2023, in denen ich bis Oktober 2021 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund) tätig war.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. David W. Agar, für die herausfordernde Aufgabenstellung, das entgegengebrachte Vertrauen, die ermöglichten Freiräume am Lehrstuhl CVT, sowie die zahlreichen fachlichen und kreativen Diskussionen, für welche die Tür immer offen stand. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Ehrhard für die Begutachtung und die konstruktiven Diskussionen im Rahmen betreuter Masterarbeiten, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Hannsjörg Freund für das Engagement in der Prüfungskommission.

Mein Dank gilt allen Mitarbeiter/innen des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik, für eine unvergessliche Arbeitsatmosphäre, in der neben fachlicher Unterstützung auch die Zeit für Freizeit und Spaß nicht zu kurz kam. Zudem danke ich allen Mitarbeiter/innen der wissenschaftlichen Werkstätten für die Beratung und Fertigung verschiedenster Bauteile für Versuchsapparaturen.

Einen großen Anteil am Umfang dieser Arbeit haben zahlreiche Studierende in Form von Praktikern, sowie Bachelor- und Masterarbeiten geleistet. Für die vielen spannenden Ideen, Diskussionen und gemeinsamen Erfolge, bedanke ich mich herzlich.

Ein riesiges Dankeschön geht an meine Familie, meine Freundin und meine Freunde. Ihr habt mich immer unterstützt, an mich geglaubt und für mich die Grundlage geschaffen zu studieren und zu promovieren. Danke für euer Vertrauen, eure Motivationen und eure Geduld, besonders in Phasen des langsamen Fortschritts.

Tobias Becker – Haltern am See, September 2023

Zusammenfassung

Der Weg zu einer klimafreundlicheren Zukunft führt unweigerlich über die Dekarbonisierung der wichtigsten Wirtschaftssektoren Energie, Bausektor, Verkehr, Industrie und Landwirtschaft. Wasserstoff leistet einen großen Beitrag auf diesem Weg, als alternativer Energiespeicher, Energieträger oder Treibstoff.

Emissionsfreier Wasserstoff kann unter Nutzung regenerativer Energien via Methanpyrolyse produziert werden. Das Nebenprodukt Kohlenstoff erhöht durch Verkauf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses, erzeugt aber auch verfahrenstechnische Herausforderungen. Akkumulation von Kohlenstoff endet unumgänglich mit einer Verblockung des Reaktors.

Zur Vermeidung und Entfernung von Kohlenstoffablagerungen wurden verschiedene Reaktorkonzepte studiert. Im Fallfilmreaktor und im rotierenden Filmreaktor wird die Wand durch einen Film flüssigen Metalls vor Ablagerungen geschützt. Beide Reaktoren wurden experimentell, mit Schwerpunkten hinsichtlich der Ausbildung des Films, der Filmdicke und des Verweilzeitverhaltens, untersucht. Mit CFD-Modellen wurden die Pyrolysereaktion in den Reaktoren und die Abtrennung von Kohlenstoffpartikeln beleuchtet. In einem Fallfilmreaktor ($L = 3 \text{ m}$, $\varnothing = 26 \text{ mm}$) konnten bei 1600 K hohe Umsätze von $> 90 \%$ erzielt werden. Der Gleichstrombetrieb wurde als vorteilhaft identifiziert und mehr als 75% des produzierten Kohlenstoffs konnten über den flüssigen Film abgetrennt werden. Der rotierende Filmreaktor wurde etwas kürzer ($1,7 \text{ m}$) und breiter ($\varnothing = 44 \text{ mm}$) ausgeführt. Umsätze $> 83 \%$ wurden bei gleichem formalen Reaktionsvolumen erreicht. Die Abtrennung des Kohlenstoffs wurde durch die Rotation des Reaktors verbessert. Ab Partikelgrößen von $5 \mu\text{m}$ konnte der Kohlenstoff nahezu vollständig über den Film abgetrennt werden.

Neben den Filmreaktorkonzepten, wurden Bildung, Einfluss auf die Reaktion und Entfernung von Kohlenstoff in Rohrreaktoren untersucht. In kinetischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass im Reaktor akkumulierender Kohlenstoff die Reaktion beschleunigt. Mit einem Modell aus Gasphasen- und Oberflächenreaktion konnten die Effekte gut beschrieben werden. Zuletzt wurden die Kohlenstoffverblockungen mit einer Pressvorrichtung mechanisch entfernt. Die zur Entfernung notwendige Kraft steigt mit der Kohlenstoffmenge im Reaktor und ist abhängig vom Reaktormaterial.

Abstract

The path to a more carbon-neutral future inevitably involves decarbonizing the key economic sectors of energy, construction, transport, industry and agriculture. Hydrogen plays a major role on this path, as energy storage, energy carrier or fuel.

Zero-emission hydrogen can be produced using renewable energies via methane pyrolysis. The by-product carbon contributes to the economic efficiency of the process, but also creates challenges in process engineering. Accumulation of carbon inevitably ends with clogging of the reactor.

Various reactor concepts were studied to prevent and remove carbon deposits. A liquid metal film protects the wall from deposits within the falling film reactor and the rotating film reactor. Both reactors were studied experimentally, focusing on the film formation, film thickness and residence time distribution. CFD models were used to investigate the pyrolysis reaction and the separation of carbon. In a falling film reactor ($L = 3 \text{ m}$, $\varnothing = 26 \text{ mm}$), high conversions of $> 90 \%$ were obtained at 1600 K . Co-current operation was identified as advantageous and more than 75% of the carbon could be separated via the liquid film. The rotating film reactor was shorter (1.7 m) and wider ($\varnothing = 44 \text{ mm}$). Conversions $> 83 \%$ were achieved in the same formal reaction volume. Carbon separation was improved by rotating the reactor. From particle sizes of $5 \mu\text{m}$, almost all the carbon was separated via the film.

In addition to the film reactors, formation and removal of carbon in tubular reactors were studied. Kinetic studies showed that carbon accumulating in the reactor accelerates the reaction. Using a model of gas-phase and surface reaction, the effects could be well described. Finally, the carbon aggregates were removed mechanically with a pressing device. The force required for removal increases with the amount of carbon in the reactor and depends on the reactor material.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Formelverzeichnis	IV
Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Wasserstoffherstellung	1
1.2 Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffproduktion.....	2
1.3 Kohlenstoff als Nebenprodukt	4
1.4 Verfahrensübersicht zur Methanpyrolyse.....	5
1.4.1 Katalytische Methanpyrolyse	5
1.4.2 Nicht-katalytische Methanpyrolyse	6
1.4.3 Reaktorkonzepte zur Methanpyrolyse	6
1.5 Methanpyrolyse in Filmreaktoren.....	9
1.6 Alternative Ansätze	9
1.7 Ziele dieser Arbeit	10
2 Methanpyrolyse im Fallfilmreaktor.....	11
2.1 Kenngrößen von Fallfilmreaktoren.....	12
2.1.1 Benetzung und Strömungsregime	12
2.1.2 Filmdicke und Geschwindigkeit eines Fallfilms	13
2.1.3 Wärmetransport eines Fallfilms	15
2.1.4 Gasseitiger Stofftransport zum Fallfilm.....	15
2.1.5 Verweilzeitverhalten	16
2.1.6 Entfaltung von Verweilzeitsignalen	17
2.2 Experimentelle Untersuchungen des Fallfilmreaktors	18
2.2.1 Aufbau der experimentellen Versuchsanlage	18
2.2.2 Untersuchung der Filmdicke	19
2.2.3 Messung des Verweilzeitverhaltens.....	20
2.3 CFD Modellierung des Fallfilmreaktors	21
2.3.1 Modellgrenzen.....	21
2.3.2 Modellierung des Fallfilms	23
2.3.3 Modellierung der Gasphase	24
2.3.4 Modellierung der Partikel.....	27
2.4 Experimentelle und theoretische Ergebnisse.....	27
2.4.1 Experimentelle Bestimmung der Filmdicke.....	28
2.4.2 Verweilzeitverhalten der Gasphase	29
2.4.3 Vergleich von simuliertem und experimentellem Verweilzeitverhalten	33

2.4.4	Geometrieanpassung zur Eliminierung der Einlaufeffekte im Gleichstrombetrieb	35
2.4.5	Einfluss radialer Strömungs- und Temperaturprofile.....	36
2.4.6	Parameterstudie zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Betriebsweisen	38
2.4.7	Abtrennung der Partikel	43
2.5	Zusammenfassung.....	44
3	Der rotierende Filmreaktor	47
3.1	Strömung und Wärmetransport in rotierenden Rohren.....	48
3.1.1	Strömungsregime einer Gas-Flüssig-Strömung im rotierenden Rohr	48
3.1.2	Einsetzen und Abreißen der Ringströmung in rotierenden Rohren.....	49
3.1.3	Filmdicke im rotierenden Rohrreaktor.....	50
3.1.4	Strömungsprofil in rotierenden Rohren	51
3.1.5	Wärmeübergang in rotierenden Rohren.....	51
3.2	Experimentelle Versuchsanlagen und Methoden	52
3.2.1	Versuchsanlagen zur Untersuchung des rotierenden Filmreaktors.....	52
3.2.2	Untersuchung der Stabilität der Ringströmung	54
3.2.3	Untersuchung der Filmdicke	55
3.2.4	Verweilzeitverhalten	55
3.3	Modellierung des rotierenden Filmreaktors	56
3.3.1	Modellgeometrie und Randbedingungen	56
3.3.2	Modellierung des Films	57
3.3.3	Modellierung der Gasphase	61
3.3.4	Modellierung der Partikel.....	62
3.4	Ergebnisse aus den experimentellen und theoretischen Studien.....	62
3.4.1	Einsetzen und Abreißen der Filmströmung.....	63
3.4.2	Ermittlung der Filmdicke	64
3.4.3	Modellierung der Filmdicke.....	65
3.4.4	Verweilzeitverhalten der Flüssigphase.....	68
3.4.5	Verweilzeitverhalten der Gasphase	68
3.4.6	Simulation der Methanpyrolyse im rotierenden Filmreaktor	71
3.5	Zusammenfassung.....	77
4	Kinetische Untersuchungen der Methanpyrolyse.....	79
4.1	Statistische Versuchsplanung - Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren	82
4.2	Anlagen und Methoden zur Untersuchung der Pyrolyse von Methan.....	83
4.2.1	Laboranlage für die Pyrolyse von Methan	83
4.2.2	Aufstellung des statistischen Versuchsplans.....	85
4.2.3	Versuchsdurchführung	86

4.3	Kinetische Untersuchung – globales Reaktionsmodell	86
4.4	Ergebnisse.....	88
4.4.1	Temperaturprofile	88
4.4.2	Statistische Versuchsplanung.....	90
4.4.3	Kinetische Untersuchung.....	91
4.5	Zusammenfassung.....	97
5	Alternative Strategien zur Entfernung von Pyrolysekohlenstoff.....	99
5.1	Beschichtung und Qualitätskontrolle eines Rohrreaktors	100
5.1.1	Beschichtung von Rohrreaktoren.....	100
5.1.2	Methode zur Quantifizierung der Schichtqualität.....	102
5.2	Experimentelle Verkokung und Entfernung des Kohlenstoffs	103
5.2.1	Verkokung der Reaktoren	103
5.2.2	Quantifizierung der Kohlenstoffentfernung.....	104
5.3	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.....	105
5.3.1	Kohlenstoffverblockungen in Rohrreaktoren.....	105
5.3.2	Analyse des Kohlenstoffs.....	107
5.3.3	Schutzfunktion der Beschichtung.....	108
5.3.4	Entfernbarkeit des Kohlenstoffs.....	109
5.4	Zusammenfassung.....	110
6	Zusammenfassung und Ausblick	113
6.1	Fallfilmreaktor	113
6.2	Rotierender Filmreaktor	114
6.3	Kinetische Untersuchungen	115
6.4	Kohlenstoffbildung und mechanische Entfernung.....	116
	Literaturverzeichnis.....	119
	Abbildungsverzeichnis.....	129
	Tabellenverzeichnis	137
A.	Methanpyrolyse im Fallfilmreaktor.....	141
B.	Rotierender Filmreaktor.....	153
C.	Kinetische Untersuchungen	167
D.	Kohlenstoffentfernung.....	171

Formelverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	Oberfläche	m^2
C	Konstante	spezifisch
C_W	Widerstandsbeiwert	-
D_{ax}	Axialer Dispersionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
D_h	Hydraulischer Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	$J mol^{-1}$
F	Kraft	N
F_z	Zentrifugalkraft	N
I	Stromstärke	A
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante	reaktionsspezifisch
L, l	Länge	m
N_P	Partikelanzahl	-
M	Molare Masse	$kg mol^{-1}$
R	allg. Gaskonstante	$J K^{-1} mol^{-1}$
R, r	Radius	m
T	Temperatur	K
U	Umfang	m
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$m^3 s^{-1}$
a	Modellkonstanten	modellspezifisch
c	Konzentration	$mol m^{-3}$
c_f	Spezifische Wärmekapazität	$J kg^{-1} K^{-1}$
d	Durchmesser, Wandstärke	m
g	Erdbeschleunigung	$m s^{-2}$
g	freie Gibbs'sche Enthalpie	$J K^{-1} mol^{-1}$
h	Enthalpie	$J mol^{-1}$
k	Kinetische Energie im k - ω -SST Modell	J
k_0, k	Stoßfaktor (temperaturabhängig)	$m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$
\dot{m}	Massenstrom	$kg s^{-1}$
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
n, m	Reaktionsordnung	-
\dot{n}	Molenstrom	$mol s^{-1}$
p	Druck	Pa
\dot{q}	Spezifischer Wärmestrom	$W m^{-2}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol m^{-3} s^{-1}$
r, y	Radiale Koordinate	m
rpm	Rotationsfrequenz	s^{-1}
s	Entropie	$J K^{-1} mol^{-1}$
t	Zeit	s
\bar{t}	Mittlere Verweilzeit	s
u	Geschwindigkeit in radialer Richtung	$m s^{-1}$
v	Geschwindigkeit in tangentialer Richtung	$m s^{-1}$
w	Axiale Geschwindigkeit	$m s^{-1}$
x, z	Axiale Koordianten	m
y	Molanteil	-

Griechische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
Γ	Umfangsbelastung	$\text{m}^3 \text{m}^{-1} \text{h}^{-1}$
$\Delta_r h^0$	Standardreaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_r h$	Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
β	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
β	Winkel	rad
δ	Filmdicke	m
η	Dynamische Viskosität	Pa s
θ	Lückengrad	-
κ	Modellkonstante	modellspezifisch
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i	-
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
τ	Hydrodynamische Verweilzeit	s
φ	Winkelcoordinate	rad
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad s^{-1}
ω	Dissipationsrate im k - ω -SST Modell	s^{-1}

Dimensionslose Kennzahlen

Kennzahl, Größe	Beschreibung	Definition
Bo	Bodensteinzahl	$\frac{w \cdot L}{D_{ax}}$
Ca	Kapillarzahl	$\frac{\eta \cdot w_0}{\sigma}$
Da	Damköhler-Zahl	$k_0 \cdot \tau \cdot c_0^{n-1}$
$E(t)$	Verweilzeitdichtefunktion	$\frac{dF(t)}{dt}$
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion	$\frac{c(t)}{c_0}$
Fr	Froude-Zahl	$\frac{\omega^2 R}{g}$
K_F	Flüssigkeitskennzahl	$\frac{\rho_L \sigma_L^3}{\eta_L^4 g}$
Nu	Nußelt-Zahl	$\frac{\alpha}{\lambda} \cdot \left(\frac{v^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}}$
Pr	Prandtl-Zahl	$\frac{\eta \cdot c_P}{\lambda}$
Re_F	Filmreynoldszahl	$\frac{\dot{m}}{2\pi R \eta}$
Re_{Pool}	Pool-Reynoldszahl	$\frac{D_h \cdot w_0}{\nu}$
Re_{Rot}	Rotationsreynoldszahl	$\frac{\omega R^2}{\nu}$
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\nu}{D_{eff}}$
X	Umsatz	$1 - \frac{n_i}{n_{i,0}}$
Da	Damköhler-Zahl	$k_0 \cdot \tau \cdot c_0^{n-1}$
γ	Längenverhältnis	$\frac{\delta_0}{L}$
θ	Dimensionslose Zeit	$\frac{t}{\tau}$

Indizes

Index	Beschreibung
0	Anfangsbedingung
A	Anfang
aus	Am Reaktorausgang
ax	Axial
ber	berechnet
C	Kohlenstoff
CH ₄	Methan
E	Ende
eff	Effektiv
ein, in	Am Reaktoreingang
elem	Volumenelement
eq	Gleichgewicht
exp	Experiment
F	gesamter Film
fit	Fitfunktion
G	Gas, Gesamtsystem
GS	Gewindestange
h	Hebel
H ₂	Wasserstoff
het	Heterogen
hom	Homogen
i	Innen
L	Flüssigkeit
lam	laminar
LG	Von der Flüssigkeit zum Gas
max	Maximal
min	Minimal
N ₂	Stickstoff
O	Oberfläche
o	außen
Ofen	Ofen
P	Peripherie
P	Partikel
R	Reaktor
r	radial
Reak	Reaktor, Reaktionszone
res	resultierend
t	Turbulent
tan	Tangential
tot	Total, Gesamt
w	Wellen
W	Wand
WL	Von der Wand zur Flüssigkeit
δ	an der Phasengrenzfläche des Films

Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
253MA	Hochlegierter Edelstahl
2-P-M	2-Parameter-Modell
2-R-M	2-Reaktionen-Modell
3-P-M	3-Parameter-Modell
AlSint	Aluminiumoxid
BE	Break-Even
C	Kohlenstoff
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
CaO	Calciumoxid
CCS	Carbon Capture & Storage
CFD	Computational Fluid Dynamics
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
EBK	Entfernbarkeit
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GE	Gegenstrom
GL	Gleichstrom
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HACA	Hydrogen abstraction C ₂ H ₂ addition
KMP	Katalytische Methanpyrolyse
Komp.	Kompetitiv
KSMP	Katalytische Schmelzmetallpyrolyse
LED	Light-emitting diodes
NSG	Navier-Stokes Gleichungen
O ₂	Sauerstoff
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PMMA	Polymethylmethacrylat
Quarz	Quarzglas
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RMSE	Wurzel der Fehlerquadratsumme
RNG	Renormalisierte Gruppe
SiC	Siliziumcarbid
SMP	Schmelzmetallpyrolyse
SMR	Steam Methane Reforming / Dampfreformierung
SST	Shear-Stress-Transport
TMP	Thermische Methanpyrolyse
VWZ	Verweilzeit

Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte

Teile dieser Arbeit sind bereits vom Autor veröffentlicht und präsentiert worden oder basieren auf Messdaten, die im Rahmen betreuter studentischer Arbeiten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund) entstanden sind. Insbesondere die Datenerfassung und Auswertungen sind Reproduktion oder beruhen auf den explizit genannten Beiträgen anderer Autoren:

Kapitel 2	2.2	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[B]
		Versuchsaufbau modifiziert und erweitert aus	[i]
	2.3	in Teilen modifiziert aus	[A]
Kapitel 3	2.4	Modell modifiziert und erweitert aus	[h]
		in Teilen modifiziert und erweitert aus	[A]
	3.2	Versuchsanlagen aus	[e,k]
	3.3	in Teilen modifiziert aus	[A,C,e]
		CFD Modell modifiziert und erweitert aus	[A,C,c,e]
3.4	Modell zur Filmdickenberechnung modifiziert aus	[e]	
Kapitel 4	4.0	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[A,C,e,k]
		in Teilen Datenerhebung und Auswertung aus	[k]
	4.0	in Teilen modifiziert aus	[D,n,l]
	4.1	in Teilen modifiziert aus	[D,m]
	4.2	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[D,m]
		Versuchsanlage aus	[m]
	4.3	Vorstufen der Versuchsanlage aus	[b,f,g,j]
		in Teilen modifiziert und erweitert aus	[D]
4.4	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[D,m]	
Kapitel 5	5.1	Datenerhebung aus	[D,m]
		in Teilen modifiziert und erweitert aus	[f]
		Versuchsanlagen aus	[f]
	5.2	Vorstufen der Versuchsanlagen aus	[g]
		in Teilen modifiziert und erweitert aus	[D]
	5.3	Versuchsaufbau aus	[D,m]
		in Teilen modifiziert und erweitert aus	[D,m]
Anhang A	A.2	Datenerhebung und Auswertung teilweise aus	[D,m]
Anhang B	B.1	CFD Modell modifiziert und erweitert aus	[A,C,c,e]
		Versuchsaufbau aus	[e,k]
Anhang C	B.2	in Teilen modifiziert	[e,k]
		in Teilen modifiziert und erweitert aus	[e]
	C.1	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[D,m]
Anhang D	C.2	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[D,j,m]
	C.3	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[m]
	D.1	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[f,g]
	D.2	in Teilen modifiziert und erweitert aus	[m]

Publikationen

- [A] Becker, T.; Keuchel, F.; Agar, D. W. CFD Modeling of Reactor Concepts to Avoid Carbon Deposition in Pyrolysis Reactions. *Chemie Ingenieur Technik* **2021**, *93*, 762-770. DOI: 10.1002/cite.202000234
- [B] Becker, T.; Agar, D. W. Experimentelle und theoretische Untersuchung eines Fallfilmreaktors für die Methanpyrolyse. *GWF Gas+Energie* **2021**, *10*, 66-78.
- [C] Becker, T.; Agar, D. W. Theoretical Studies on a Rotating Film Reactor for Hydrogen Production from Methane. *Chemie Ingenieur Technik* **2022**, *94*, 681-689. DOI: 10.1002/cite.202100183
- [D] Becker, T.; Richter, M.; Agar, D. W. Methane pyrolysis: Kinetic studies and mechanical removal of carbon deposits in reactors of different materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 2112-2129. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.069

Datenerhebung und Programmierung im Rahmen studentischer Arbeiten

- [a] Richter, M. Experimentelle Untersuchung vom Benetzungsgrad eines senkrechten Fallfilms, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2019.
- [b] Acar, D. Aufbau und Betrieb einer Versuchsanlage zur Untersuchung der Verkokung bei der Methanpyrolyse, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2020.
- [c] Jaworski, J. Rotierende Filmreaktoren für die Methanpyrolyse: simulative Untersuchungen verschiedener Konzepte, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2019.
- [d] Galdiks, M. Bestimmung physikalischer Stoffwerte geschmolzener Salze im Hochtemperaturumfeld, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2018.
- [e] Keil, P. Experimentelle und simulative Untersuchungen des Strömungsverhaltens in einem rotierenden Filmreaktor, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2021.
- [f] Krämer, C. E. M. Entwicklung von Beschichtungsverfahren in einem Rohrreaktor für die Methanpyrolyse, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2021.
- [g] El-Bakouri, I. Experimentelle Untersuchungen zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen bei der Methanpyrolyse mithilfe einer Opferschicht aus Salz, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2020.
- [h] Wölfelschneider, S. CFD Simulation eines Fallfilmreaktors zur Methanpyrolyse, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2018.
- [i] Sedov, I. Messung und Beeinflussung der Verweilzeitverteilung in einem Fallfilmreaktor im Gegenstrombetrieb, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2019.
- [j] Öztürk, I. Pyrolyse von Methan: kinetische Untersuchungen und mechanische Entfernung der Kohlenstoffablagerungen, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2021.
- [k] Schrief, J. Experimentelle Untersuchungen eines rotierenden Filmreaktors, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2020.
- [l] Hermes, M. Methanpyrolyse: Simulationen mit verschiedenen kinetischen Modellen, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2018.
- [m] Richter, M. Untersuchungen zur Erzeugung und Entfernung von Kohlenstoffablagerungen bei der Methanpyrolyse in Rohrreaktoren aus verschiedenen Materialien, Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2021.
- [n] Heinlein, M. Theoretische Betrachtung kinetischer Modelle für die Methanchlorierung und Pyrolyse, Bachelorarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2020.

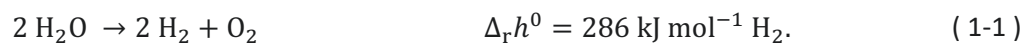
1 Einleitung

Unter dem Ziel „Klimaneutral bis 2050“ verabschiedete die Bundesregierung bereits 2016 den Klimaschutzplan zur Einhaltung des Pariser Abkommens.^{1,2} Fünf Jahre später, 2021, verpflichtete sich der Staat nach dem Beschluss des Verfassungsgerichts³ dem Klimawandel aktiv vorzubeugen und das „gesellschaftliche und wirtschaftliche Handeln ab 2045 klimaneutral zu gestalten“.⁴ Daraus resultiert eine Dekarbonisierung der wichtigsten Wirtschaftssektoren wie Energie, Gebäude, Verkehr, Industrie und Landwirtschaft, um Emissionen zu senken und die damit gekoppelte Erderwärmung zu verlangsamen. Eine zentrale Rolle spielt Wasserstoff bei der Dekarbonisierung. Dieser besitzt ein enormes Potenzial in einer Vielzahl von Anwendungen beispielsweise als Energieträger, Energiespeicher, Treibstoff, als Edukt in der chemischen Industrie oder als Reduktionsmittel in der Stahlproduktion. Zur Entfaltung des vollen Potenzials in der Dekarbonisierung, muss der eingesetzte Wasserstoff emissionsfrei und in großen Mengen hergestellt werden. Daher werden im Folgenden zunächst unterschiedliche Verfahren der Wasserstoffproduktion betrachtet und deren Wirtschaftlichkeit, sowie CO₂-Fußabdruck im Vergleich diskutiert.

1.1 Wasserstoffherstellung

Aktuell werden über 90 % des Wasserstoffs aus fossilen Rohstoffen gewonnen.^{5,6} Je nach Verfahren, Rohstoffen und Art der genutzten Energie wird der Wasserstoff in verschiedene Farben eingeteilt. Eine ausführliche Übersicht der Farbgebung ist in *Abbildung 1-1* dargestellt. Die gängigen Farben für Wasserstoff lassen sich auf grün, grau, blau und türkis reduzieren.

Der geringste Anteil (4 %)⁵ der weltweiten Wasserstoffproduktion stammt aus der Elektrolyse von Wasser, deren Reaktionsgleichung folgend gegeben ist:

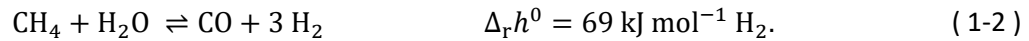


Wird der Elektrolyseur mit regenerativ gewonnenem Strom aus bspw. Wind- oder Solarenergie betrieben, entsteht emissionsfreier, grüner Wasserstoff. Eine ausführliche Übersicht über die Technologie der Elektrolyse bietet der Beitrag von Grigoriev et al.⁷

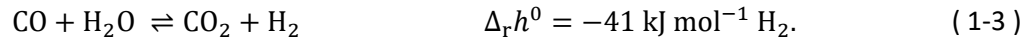
Legende	Farbe	Rohstoff	Energie	Prozess	Nebenprodukt	Emissionen
Wasser	grün	Wasser	erneuerbare Energie	Elektrolyse	Sauerstoff	–
Erdgas	gelb	Wasser	Netzstrom	Elektrolyse	Sauerstoff	↑↑
Steinkohle	türkis	Erdgas	erneuerbare Energie	Thermochemie	Kohlenstoff	–
erneuerbare Energie	blau	Erdgas	erneuerbare Energie	Thermochemie	Sauerstoff	–
Netzstrom	pink	Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	Sauerstoff	–
Atomenergie	grau	Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	CO ₂ (Bodenspeicher)	↑
Thermochemie	schwarz	Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	CO ₂ (Bodenspeicher)	↑↑
Elektrolyse		Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	CO ₂ (Bodenspeicher)	↑↑
CO ₂ (Bodenspeicher)		Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	CO ₂ (Bodenspeicher)	↑↑
Sauerstoff		Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	CO ₂ (Bodenspeicher)	↑↑
CO ₂ -Emission		Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	CO ₂ (Bodenspeicher)	↑↑
Kohlenstoff		Wasser	Atomenergie	Elektrolyse	CO ₂ (Bodenspeicher)	↑↑

Abbildung 1-1: Die Farbgebung des Wasserstoffs (angelehnt an Grafik von Boysen⁸). Für die Farbgebung entscheidende Faktoren sind vor allem der genutzte Rohstoff sowie die, für die Herstellung eingesetzte Energieform. Zusätzlich sind noch Informationen zum Prozess, Nebenprodukten und eine Einstufung der Emissionen gegeben.

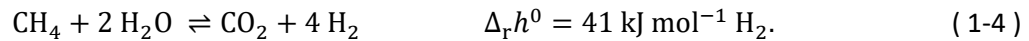
Der größte Anteil an Wasserstoff (48 %)⁵ wird mittels Dampfreformierung von Erdgas produziert:



Zur Steigerung der Wasserstoffproduktion wird Kohlenmonoxid in der Wassergas-Shift-Reaktion zu Kohlendioxid (CO₂) unter Bildung von Wasserstoff oxidiert:

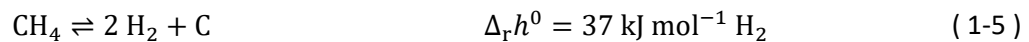


Die Zusammenführung der Reaktionsgleichungen führt zu der globalen Reaktionsgleichung



Aus dieser geht durch einfache Berechnung hervor, dass stöchiometrisch 5,5 t CO₂ (t H₂)⁻¹ entstehen, weshalb der Wasserstoff aus der Dampfreformierung (Steam Methane Reforming – SMR) als grauer Wasserstoff bezeichnet wird. Die Kopplung einer CO₂-Speicherung (Carbon Capture & Storage, CCS) verhindert die Entstehung des Treibhausgases nicht, vermeidet aber die Freisetzung in die Atmosphäre. Aufgrund der ausbleibenden CO₂-Emission erhält der Wasserstoff die Farbe Blau.

Eine Möglichkeit Wasserstoff auf Basis von Erdgas herzustellen, ohne direkt CO₂ zu produzieren bietet das Pyrolyseverfahren. Unter Pyrolyse wird die thermische Zersetzung in Abwesenheit von oxidierenden Spezies verstanden. Wird Erdgas, bzw. vorzugsweise Methan, pyrolysiert, entsteht bei der endothermen Reaktion



stöchiometrisch kein CO₂. Unter Verwendung regenerativer Energie kann Wasserstoff frei von CO₂-Emissionen produziert werden. Stehen zeitweise keine regenerativen Energien zur Verfügung, kann die für die Pyrolysereaktion notwendige Energie aus der teilweisen Verbrennung des produzierten Wasserstoffs (ca. 20 %) oder der Verbrennung von zusätzlichem Methan gewonnen werden. Letzteres führt wiederum dazu, dass pro Tonne Wasserstoff ca. 0,6 t Methan verbrannt werden müssten, wodurch ca. 1,5 t Kohlenstoffdioxid entstünden.

Die Übersicht verschiedener Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff gibt nur einen kleinen Einblick. Verfahren wie Kohlevergasung (18 % der weltweiten Wasserstoffherstellung) sowie Wasserstoff aus Raffinerie und chemischen Prozessen (30 % der weltweiten Wasserstoffherstellung) wurden nicht im Detail betrachtet. Der erste Fokus wurde zudem auf die anfallenden CO₂-Emissionen und den spezifischen Energiebedarf gelegt. Für die Entwicklung und Umsetzung eines Verfahrens ist ein weiterer Faktor maßgebend: die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

1.2 Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffproduktion

Zukünftige Verfahren werden nicht nur anhand ihrer Nachhaltigkeit bewertet, da sich Investitionen für Wirtschaftsunternehmen nur dann lohnen, wenn das Verfahren gewinnbringend betrieben werden kann. In den vergangenen Jahren hat es eine große Anzahl von Wirtschaftlichkeitsstudien verschiedener Verfahren zur Wasserstoffherstellung gegeben.⁹⁻¹⁵ Machhammer et al.^{11, 16} untersuchen die Herstellung von Wasserstoff ausführlich, unter der Berücksichtigung des CO₂-Fußabdrucks und des erzielbaren Wasserstoffverkaufspreises. *Abbildung 1-2* zeigt eine Reproduktion der Studienergebnisse. Die günstigsten Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff sind immer noch die Dampfreformierung (SMR) und die Kohlevergasung. Letztere soll in zukünftigen Szenarien aufgrund des enormen CO₂-Fußabdrucks eine untergeordnete Rolle spielen. Nicht aus ökologischen, aber aus ökonomischen Gründen scheidet der Metalloxid-Prozess für genauere Betrachtungen aus. Die Produktkosten sowie das spezifische Investment sind im Vergleich zur Dampfreformierung sehr hoch. Bei der Elektrolyse

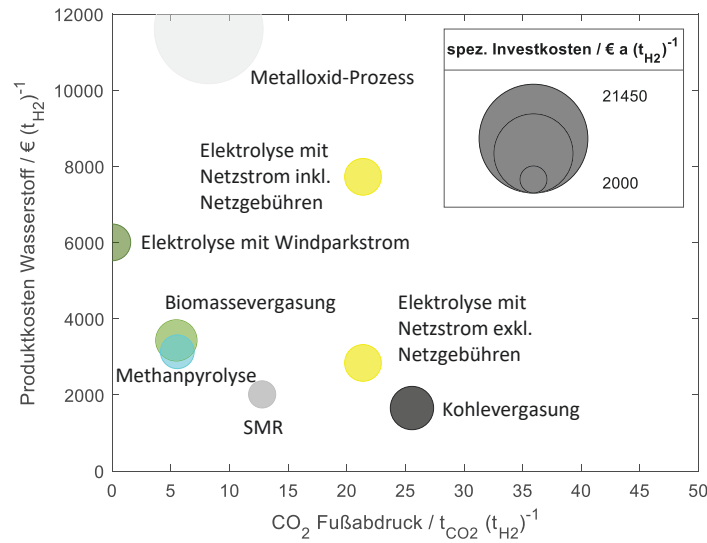


Abbildung 1-2: Wasserstoffproduktkosten aufgetragen gegen den CO₂-Fußabdruck für verschiedene Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff. Die Größe der Blasen ist dabei proportional zum spez. Investment. Das Diagramm wurde aus der Studie von Machhammer et al.^{11, 16} reproduziert.

verringert der Verzicht auf Netzgebühren den Wasserstoffpreis um zwei Drittel. Dennoch ist der Fußabdruck des CO₂ aufgrund der Stromzusammensetzung und des hohen spezifischen Energiebedarfs der Elektrolyse sehr hoch. Der grüne Wasserstoff aus Windparkstrom (ohne Netzgebühren) ist dreimal so teuer wie der graue aus der Dampfreformierung. Eine gute Balance zwischen Produktkosten und CO₂-Fußabdruck stellt sich bei der Pyrolyse von Methan ein, welche ohne Berücksichtigung des Verkaufs von Kohlenstoff oder der Erhebung einer CO₂-Gebühr noch den anderthalbfachen Wasserstoffpreis der Dampfreformierung aufweist.

Aus diesem Grund liegen viele weitere Studien zur Wirtschaftlichkeit der Methanpyrolyse vor. Berücksichtigt wurden unterschiedliche Prozesse, wie thermische Methanpyrolyse (TMP), katalytische Methanpyrolyse (KMP) oder (katalytische) Schmelzmetallpyrolyse ((K)SMP) und verschiedene Szenarien. Szenarien meinen die Berücksichtigung von Gebühren für CO₂-Emissionen oder der zusätzliche Verkauf von Kohlenstoff aus dem Pyrolyseprozess. Eine Auswahl verschiedener Studien und Ergebnisse fasst *Tabelle 1-1* zusammen. Parkinson et al.¹³ zeigen, dass der Verkaufspreis des Kohlenstoffs ein Schlüsselfaktor für die Konkurrenzfähigkeit des Pyrolyseprozesses ist. Bei einem Verkaufspreis von 177 € t⁻¹ Kohlenstoff kennzeichnen Sie den Pyrolyseprozess als kompetitiv mit der Dampfreformierung. Durch zusätzliche Erhebung einer Gebühr für CO₂-Emissionen, könnte der Wasserstoffpreis sogar auf 0 € sinken. Von Wald et al.¹⁴ zeigen für Anlagen kleiner Kapazitäten von ca. 10 t H₂ a⁻¹, dass mit einer CO₂-Gebühr, und einem variablen Kohlenstoffpreis der Pyrolysewasserstoff unter 1550 € t⁻¹ verkauft werden könnte. Dies liegt in der Größenordnung der Dampfreformierung (1080 – 2490 € t⁻¹) und ist deutlich günstiger als der für die Elektrolyse berechnete Wasserstoffpreis von 2650 € t⁻¹. „Für die thermische Pyrolyse sind neben den Daten von Machhammer (Vgl. *Abbildung 1-2*) noch die Untersuchungen von Keipi et al. aufgeführt, welche einen Break-Even Kohlenstoffpreis von 310 € (t H₂)⁻¹ für sehr kleine Jahresproduktionsmengen angeben.

Zusammengefasst kann die Pyrolyse von Methan als Verfahren zur Wasserstoffherstellung wirtschaftlich betrieben werden und mit der Dampfreformierung konkurrieren, wenn das Nebenprodukt Kohlenstoff am Markt verkauft werden kann und/oder der Ausstoß von CO₂ ausreichend besteuert wird.^{11, 16}

Tabelle 1-1: Wirtschaftlichkeitsstudien zur Methanpyrolyse im Vergleich mit Dampfreformierung und Wasserelektrolyse.

Kapazität / kt a ⁻¹	Verfahren	CO ₂ Gebühr / € t ⁻¹	CO ₂ Fußabdruck t CO ₂ (t H ₂) ⁻¹	Kohlenstoffpreis / € t ⁻¹	Wasserstoffpreis / € (t H ₂) ⁻¹			Quelle
					Methanpyrolyse	Dampfreformierung	Elektrolyse	
200	SMP	69,03	-	177	0	970	-	13
	SMP	0	-	177	kompetitiv	-	-	
10,4	KSMP	88,5-133	-	0-133	<1550	1080-2490	2650	14
10	TMP	-	4,37	-	3310	2020	6000-7000	16
0,4-0,6	TMP	-	1,33	BE 310	2390	730-1500	-	10
64,8	KMP	-	-	BE 885	0	1950	-	17

1.3 Kohlenstoff als Nebenprodukt

Ein entscheidender Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Methanpyrolyse ist der Verkauf des Pyrolysekohlenstoffs. Die Art bzw. die Qualität des Kohlenstoffs entscheidet dabei über die potenzielle Verwendung mit entsprechendem Marktvolumen und über den Verkaufspreis. Kohlenstoff allgemein kann in drei verschiedene Arten eingeteilt werden: hochstrukturiert, wenig strukturiert und unstrukturiert.¹⁸⁻²⁰ Während Diamant und Graphit zu den hochstrukturierten Kohlenstoff zählen, sind amorphe Kohlenstoffe, Aktivkohle oder Ruß unstrukturiert. Wenig strukturierte Kohlenstoff sind beispielsweise turbostratischer Kohlenstoff, Glaskohlenstoff, Fullerene oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes). Die Anwendungen, Marktvolumina und Preise der verschiedenen Kohlenstoffe variieren dabei stark. Eine kleine Auswahl ist in *Abbildung 1-3* dargestellt.

Die Einsatzgebiete reichen von Luft- und Raumfahrtanwendungen über die Reifenindustrie bis zu Elektroden und Elektronikbauteilen. Der größte Markt umfasst die Nutzung von Ruß und wird mit 200 - 300 Mt a⁻¹ angegeben. Der weltweite Wasserstoffbedarf lag 2021 bei 94 Mt a⁻¹.⁵ Unter der Annahme vollständiger Bedarfsdeckung durch Methanpyrolyse, entstünden fast 300 Mt a⁻¹





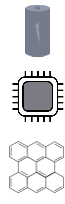
	Art	Ruß	Graphit	Nadelkoks	Kohlefaser	Nanoröhrchen
Einsatz						
Preis	0,1-1 € kg ⁻¹	2-3 € kg ⁻¹	5-10 € kg ⁻¹	20-100 € kg ⁻¹	100-500 € kg ⁻¹	
Marktgröße	200-300 Mt a ⁻¹	8 Mt a ⁻¹	1-2 Mt a ⁻¹	50-90 kt a ⁻¹	1-5 kt a ⁻¹	

Abbildung 1-3: Beispiele für Anwendungen von Kohlenstoff nach Kohlenstoffart, Wert und Marktvolumina.^{8, 21}

Pyrolysekohlenstoff. Bei wachsendem Wasserstoffbedarf und weiterer Bedarfsdeckung durch Pyrolyse fiele mehr Kohlenstoff an, als verwertet werden könnte. Diesen Fall analysierte Kreysa²² bereits 2009 für Pyrolyseanlagen im großtechnischen Maßstab. Dabei wird die Lagerung des Pyrolysekohlenstoffs in ausgeschöpften, nicht mehr genutzten Minen/Stollen diskutiert.

Die gesteigerte Wirtschaftlichkeit des Methanpyrolyseverfahrens durch den Kohlenstoff und die damit verbundene Konkurrenzfähigkeit mit beispielsweise der Dampfreformierung, konnte anhand verschiedener techno-ökonomischer Studien gezeigt werden. Die Entstehung, des in fester Form anfallenden Kohlenstoffs bringt für die verschiedenen Pyrolysetechnologien und Verfahren unterschiedliche Herausforderungen mit sich. Dies zeigt die folgende Übersicht verschiedener Methanpyrolyseverfahren.

1.4 Verfahrensübersicht zur Methanpyrolyse

Die anspruchsvolle technische Umsetzung des Methanpyrolyseprozesses zeigt die Vielzahl der Verfahren, welche in den vergangenen Jahren entwickelt wurden. *Abbildung 1-4* zeigt eine grobe Einteilung der Methanpyrolyse in verschiedene Prozesse.

1.4.1 Katalytische Methanpyrolyse

Der Vorteil eines katalytischen Pyrolyseprozesses gegenüber der rein thermischen Spaltung liegt in der Herabsetzung der Reaktionstemperatur. Thermodynamisch läuft die Reaktion zwar bereits ab 600 °C ab, jedoch sind für die Erreichung signifikanter Umsätze Temperaturen von über 1000 °C notwendig. Die Herabsetzung der Reaktionstemperatur durch einen Katalysator auf unter 1000 °C ist daher für die Wahl des Reaktormaterials als auch energetisch vorteilhaft. Ausführliche Übersichtsartikel zur katalytischen Pyrolyse wurden von Sánchez-Bastardo et al.²⁰ und Msheik et al.²³ verfasst. Die wichtigsten Erkenntnisse zu festen Metallkatalysatoren, Kohlenstoffkatalysatoren und Schmelzmetallkatalysatoren werden folgend gebündelt.

Feste Metallkatalysatoren

für die Verwendung bei der Methanpyrolyse wurden bereits ausführlich untersucht. Die aktivsten Materialien sind Nickel, Kobalt und Eisen.²⁴⁻²⁷ Die große Herausforderung liegt jedoch bei der Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung. Der feste Kohlenstoff besetzt und verschließt die Poren und aktiven Zentren. Eine Regenerierung der Katalysatoren wäre durch Freibrennen mit

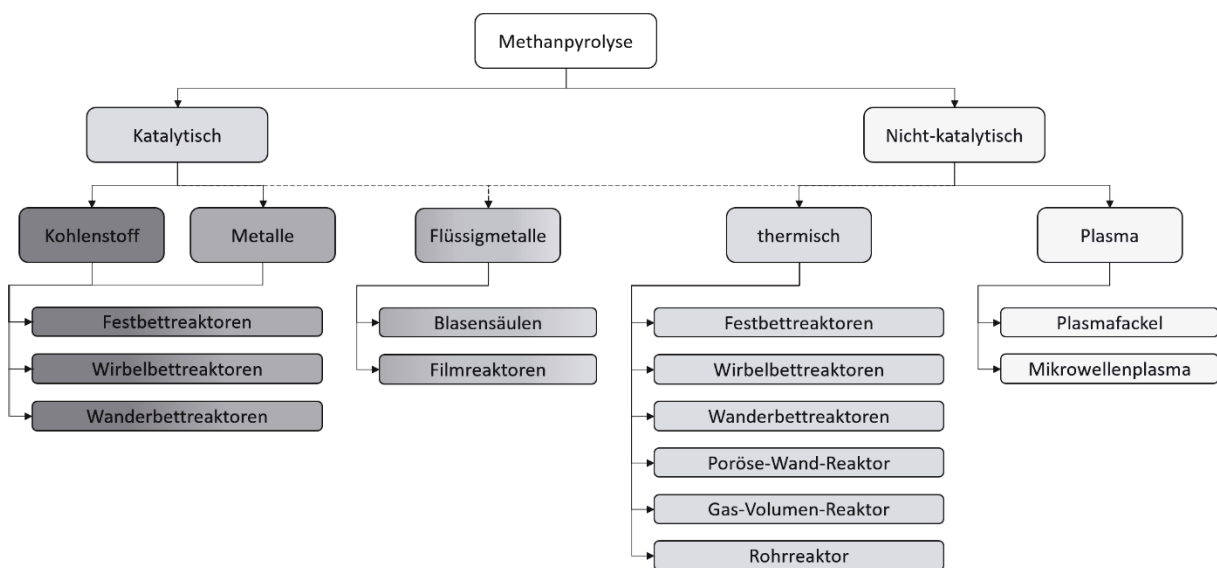


Abbildung 1-4: Verfahrensübersicht zur Methanpyrolyse.^{18, 21, 28-30}

Luft/Sauerstoff, Wasserdampfregenerierung oder Regenerierung mit CO₂ denkbar. Bei allen Verfahren zur Regenerierung wird zusätzliches CO₂ emittiert, oder muss zusätzliche Energie aufgewendet werden. Dadurch wird die Entwicklung eines nachhaltigen und wirtschaftlichen Prozesses eingeschränkt.

Kohlenstoffbasierte Katalysatoren

bieten gegenüber den Metallkatalysatoren zahlreiche Vorteile:

- geringere Kosten
- Temperaturresistenz
- sichere Lagerung
- Toleranz gegenüber Verunreinigungen wie Schwefel
- keine Kontamination/Trennung des Nebenprodukts Kohlenstoff
- keine Regenerierung notwendig (Emissionseinsparung)
- autokatalytischer Effekt des produzierten Kohlenstoffs.^{19, 23, 31}

Die Diversität des Kohlenstoffs wurde bereits bei der Diskussion des Nebenprodukts gezeigt. Auch in ihrer Wirkung als Katalysator unterscheiden sich die verschiedenen Kohlenstoffe. Als Faustregel gilt, dass die katalytische Aktivität mit zunehmender Ordnung abnimmt. Das bedeutet, dass amorpher Kohlenstoff aktiver ist als turbostratischer, und dieser wiederum aktiver als hochstrukturierter.²⁰ Große Porenvolumina und eine große externe Oberfläche sorgen für ein großes Potential Kohlenstoff aufzunehmen. Dies begünstigt die Langzeitstabilität eines Kohlenstoffkatalysators. Im Vergleich zum Metallkatalysator, werden für die Pyrolyse an Kohlenstoffkatalysatoren höhere Temperaturen benötigt.¹⁹ Zudem kann der entstehende Kohlenstoff nicht beliebig lang im Reaktor angereichert werden, da dieser irgendwann verblocken würde.

Schmelzmetallkatalysatoren

gewinnen in den vergangenen Jahren immer mehr Beliebtheit für den Einsatz der Methanpyrolyse. Eine Vielzahl geschmolzener Metalle wurde auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Es werden sowohl einzelne Elemente wie In, Bi, Sn, Ga, Pb und Ag untersucht, als auch Mischungen wie Pt-Sn, Cu-Sn, Pt-Bi, Ni-In, Cu-Bi oder Ni-Bi. Eine Mischung von Ni-Bi zeigt im Vergleich die höchste Aktivität.^{32, 33} Der Vorteil der Schmelzmetalle ist, dass die aktiven Zentren nicht durch den entstehenden Kohlenstoff besetzt werden, da dieser durch die geringere Dichte auf der Metallschmelze aufschwimmt. Dadurch kann der Kohlenstoff kontinuierlich vom Katalysator abgetrennt werden und einer Kontamination des Katalysators wird vorgebeugt. Durch kontinuierliches Austragen des Kohlenstoffs soll eine Verblockung des Reaktors herausgezögert bzw. vermieden werden.

1.4.2 Nicht-katalytische Methanpyrolyse

Aufgrund der Problematik der Katalysatordeaktivierung werden neben der katalytischen Prozessführung auch rein thermische Prozesse betrachtet. Hinzu kommt auch die Umsetzung von Methan in Plasma. Der thermische Prozess findet bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C statt da hier signifikante Umsätze bei Reaktionszeiten um 10 s garantiert werden können. Sowohl für die rein thermische, als auch für die katalytische Methanpyrolyse existieren bereits viele Reaktorkonzepte. Eine Übersicht verschiedener Konzepte und Reaktoren gibt *Abbildung 1-4*.

1.4.3 Reaktorkonzepte zur Methanpyrolyse

Die Herausforderung eines Reaktorkonzepts für die endotherme Pyrolyse von Methan wird anhand eines einfachen Beispiels verdeutlicht. Unter Verwendung eines einfachen Rohrreaktors müssen für signifikante Umsätze Temperaturen oberhalb von 1000 °C erreicht werden. Die Wärmezufuhr wird über eine externe Heizung, beispielsweise einen Ofen realisiert. Die Wärmezufuhr geschieht folglich

über die Rohrwand, an welcher die heißeste Stelle vorliegt. Die höchsten Reaktionsraten liegen somit ebenfalls an der Wand vor, wodurch dort bevorzugt Kohlenstoff gebildet wird. Dieser lagert sich unvermeidbar an der Wand ab. Die Folge ist ein Wachstum der Kohlenstoffablagerung an der Wand und die daraus resultierende Verblockung des Reaktors.

Technische Lösungen werden beispielsweise von Muradov et al.¹⁹ vorgeschlagen. Darunter befinden sich ein sogenannter Strömungs-Wand-Reaktor (Vgl. *Abbildung 1-5 a*)), Festbettreaktoren und Wirbelbettreaktoren (Vgl. *Abbildung 1-5 b*)). Das Konzept des Strömungs-Wand-Reaktors, wird von Schultz und Agar unter dem Namen Poröse-Wand-Reaktor untersucht. Ein poröses Rohr mit Porengrößen zwischen $0,1\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ wird innerhalb eines Quarzrohres platziert. Im Inneren des porösen Rohres strömt Methan und im Außenraum Inertgas. Um aus dem Reaktor auszutreten muss das Inertgas durch die Poren in das innere Rohr strömen. Durch die kontinuierliche Strömung soll das Methan von der Wand abgehalten werden. Die Diffusion von Methan in den Außenraum und an die Membran lässt sich experimentell nicht verhindern, sodass Kohlenstoffablagerungen das poröse Rohr verblocken und das Reaktorkonzept nicht weiter verfolgt wird.³⁴

Auch der Einsatz von Festbettreaktoren eignet sich dahingehend nicht, dass die Zwischenräume der Schüttung sehr zeitnah mit Kohlenstoff angereichert werden und der Reaktor entsprechend des zuvor erläuterten Beispiels verblockt. Wirbelbettreaktoren bieten den Vorteil, dass sowohl sehr kleine, als auch sehr große Partikel aus dem Bett ausgeschleust werden können. Der Wärmeeintrag erfolgt bei Wirbelbettreaktoren ebenfalls mittels externer Wärmequelle, sodass kontinuierlich Kohlenstoff an Wänden oder eingebauten Heizwendeln akkumuliert und zu Verblockungen des Reaktors führt.

Eine andere Lösung bietet der von der BASF untersuchte elektrisch beheizte Wanderbettreaktor³⁵ (Vgl. *Abbildung 1-5 c*)). Dieser kann sowohl kohlenstoffkatalytisch, als auch rein thermisch eingesetzt werden. Ein Bett aus Kohlenstoffpellets wird langsam durch die heiße Reaktionszone bewegt. Geheizt wird elektrisch über den Widerstand des Kohlenstoffbettes. Das sich abkühlende Bett kann zudem zum Aufheizen des Eduktgases verwendet werden, während die noch kalte Schüttung zur Abkühlung des Produktgases genutzt wird. Durch die kontinuierliche Bewegung des Bettes und den damit verbundenen Kohlenstoffaustrag sollen Verblockungen unterdrückt werden. Zudem soll sich die eingetragene Wärme durch die Widerstandbeheizung über das Kohlenstoffbett verteilen. Dennoch sind alle durchgeführten Laborexperimente aufgrund von Kohlenstoffverblockungen abgebrochen worden.

Eine Maßnahme zur Vermeidung der Bildung von Kohlenstoff an der Reaktorwand ist die Nutzung von Plasmen. Typischerweise ist der Energieeintrag durch ein Plasma volumetrisch, sodass die

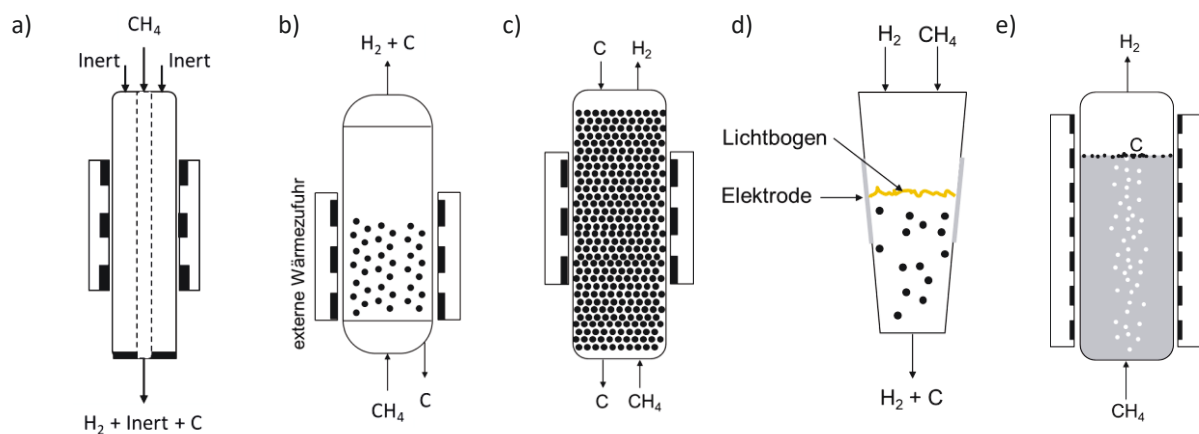


Abbildung 1-5: Reaktortechnologien für den Methanpyrolyseprozess: a) Poröse-Wand-Reaktor, b) Wirbelbettreaktor, c) Wanderbettreaktor, d) Lichtbogenplasma-Reaktor, e) Schmelzmetallblasensäule.

Reaktionszone (die heißeste Stelle im Reaktor) im Zentrum fern der Wand ist. Verschiedene Arten von Plasmen sind dabei denkbar. Die vielversprechendsten Anwendungen sind jedoch die Nutzung eines Lichtbogen-Plasmas³⁶ (Vgl. *Abbildung 1-5 d*) oder der Einsatz von Mikrowellenplasmen. Der Nachteil von Plasmaverfahren ist das hohe spezifische Investment sowie die hohen Betriebskosten, da eine große Menge Energie aufgewendet werden muss um das Plasma zu erzeugen. Bei Mikrowellenplasmen ist zudem die schlechte Skalierbarkeit des Plasmas eine große Herausforderung.

Der Einsatz von Flüssigmetallen zur Vermeidung des Kontakts zwischen Reaktionsgas und Reaktorwand erfährt in den letzten Jahren einen starken Aufschwung. Bereits 1931 meldet Tyrer³⁷ ein Patent für einen Prozess an, mit dem Methan in flüssigem Eisen zu Wasserstoff und Kohlenstoff gespalten werden kann. Die intensive Forschung im Bereich der Flüssigmetallreaktoren beginnt 1999 mit der Arbeit von Steinberg der den Einsatz eines Blasensäulenreaktors (Vgl. *Abbildung 1-5 e*) mit geschmolzenem Zinn oder Kupfer als Prozess vorschlägt.³⁸ Es folgen vielzählige Untersuchungen des Blasensäulenreaktors. Dabei stellt sich zunächst heraus, dass die Kontaktzeit und die Größe der erzeugten Blasen den Umsatz maßgeblich beeinflussen.³⁹ Zudem findet bei zu kurzen Verweilzeiten in der Schmelze ein Großteil der Reaktion oberhalb der flüssigen Phase statt.⁴⁰⁻⁴² Eine Erhöhung der Verweilzeit erzielen Geißler et al.^{43, 44} durch Integration eines Festbettes in die Blasensäule. Zwar finden sie bei 30 % Umsatz keine Kohlenstoffablagerungen im Festbett, sondern wie gewünscht, an der Oberfläche der Schmelze und unerwünscht an der Reaktorwand. Verantwortlich dafür ist vermutlich die Übersättigung der Metallschmelze mit gelöstem Kohlenstoff. Das Ausfällen dieses Kohlenstoffs findet vermutlich bevorzugt an der Wand statt. Weitere Studien zeigen, dass eine Mischung aus Nickel und Bismut im Verhältnis 27 zu 73 sehr gute katalytische Wirkung zeigt und bei einer Temperatur von 1065 °C und einem Volumenstrom von 10 ml min⁻¹ Umsätze von 95 % erzielt werden. Nach sieben Tagen Dauerbetrieb kann kein Rückgang der katalytischen Aktivität festgestellt werden.³³ Bei der Untersuchung des Produktkohlenstoffs wird festgestellt, dass dieser große Verunreinigungen von Metallen enthält. Diese Kontamination konnte durch die zusätzliche Einbringung einer Phase aus flüssigen Salzen auf der Metallschmelze auf 5 wt% reduziert werden.⁴⁵

Vorangegangene Studien zeigen, dass das Grundprinzip die Wand durch eine Schmelze aus flüssigem Metall zu schützen ebenso wie das Aufschwimmen des Kohlenstoffs auf der Schmelze funktioniert. Die Grenzen der Blasensäule werden ebenfalls aufgezeigt. Durch Sättigung der Schmelze mit Kohlenstoff kommt es zu Ablagerungen an der Reaktorwand. Bei unvollständigem Umsatz, bzw. zu kurzen Verweilzeiten reagiert Methan oberhalb der Schmelze ab und bildet dort an den Wänden Kohlenstoffablagerungen. Das Verhältnis von Flüssigkeit zu Gas (gas-liquid-hold-up) ist groß und die Verweilzeit des Reaktors kann geringfügig über die Blasengröße und die Höhe der Blasensäule beeinflusst werden.

Eine Lösung zur Kontrolle der Verweilzeit ist der Einsatz von Flüssigmetall-Filmreaktoren. Schultz und Agar³⁴ untersuchen einen Kapillarreaktor unter Bildung eines Wandfilms aus flüssigem Metall im halbkontinuierlichen Betrieb. In dem Reaktor mit 2 mm Durchmesser konnten bei 1100 °C und einer Verweilzeit von ca. 13 s Umsätze von 32 % gemessen werden. Zudem wurden keine Ablagerungen von Kohlenstoff in der Reaktionszone gefunden. Munera-Parra und Agar⁴⁶ modifizieren den Versuchsaufbau, sodass ein kontinuierlicher Betrieb des Reaktors ermöglicht wird. Der Reaktor wird mit der bei Raumtemperatur flüssigen eutektischen Legierung Galinstan® (Gallium – Indium – Zinn) betrieben. Ein stabiler Betriebspunkt mit Wandfilm wird nicht erreicht, wodurch Kohlenstoffablagerungen entlang des Kapillarreaktors anfielen und den Reaktor zu verstopfen drohen. Als mögliche Lösung schlagen Sie die Verwendung eines Fallfilmreaktors oder eines rotierenden Reaktorkonzepts vor.⁴⁶

1.5 Methanpyrolyse in Filmreaktoren

Filmreaktorkonzepte haben im Vergleich zu den Schmelzmetallblasensäulen noch eine vergleichsweise junge Historie. Die ersten Studien zur Methanpyrolyse in Fallfilmreaktoren führt Munera-Parra et al.^{29, 46} durch. Die experimentellen Untersuchungen fokussieren sich auf die Ausbildung eines Fallfilms. Dazu bestimmen sie die minimale Umfangsbelastung, bei der ein 186 mm langer Fallfilmreaktors mit 42 mm Durchmesser, vollständig benetzt wird. Die Untersuchungen werden mit dem System Stickstoff/Wasser durchgeführt und korrelieren gut mit Literaturdaten.

Die theoretischen Untersuchungen der Methanpyrolyse im Fallfilmreaktor fallen umfangreicher aus. Ein 1D+1D-Modell wird entwickelt um den Reaktor abbilden zu können. 1D+1D meint, dass sowohl die flüssige Phase, als auch die Gasphase eindimensional modelliert werden. An der Phasengrenze werden die Phasen bezüglich Wärme- und Stoffübergang gekoppelt. Die Geschwindigkeit und der Einfluss der Gasphase, wird bei der Berechnung der Filmdicke und Filmgeschwindigkeit berücksichtigt. Flüssiges Medium ist eine Zinn-Schmelze, sowie das Salzeutektikum FLiNaK (bestehend aus Lithium-, Natrium- und Kaliumfluorid). Die Gasphasenströmung selbst, wird als ideale Pfropfenströmung angenommen. In der Simulationen wird der Reaktor ausschließlich im Gegenstrom betrieben.

In einer ausführlichen Parameterstudie werden die wichtigsten Einflussparameter auf den Umsatz identifiziert. Die Temperatur der Fallfilms, welcher als Wärmequelle der Gasphase dient, ist besonders wichtig. Die Temperaturerhöhung von 1400 K auf 1600 K steigert den Umsatz von ca. 49 % auf einen fast vollständigen Umsatz. Ein weiterer Faktor ist die Verweilzeit, da sowohl die Verringerung des Molenstroms (Volumenstroms unter Beibehaltung der Gaszusammensetzung) am Reaktoreingang, als auch die Vergrößerung des Reaktordurchmessers zu Umsatzsteigerungen geführt hat. Die Umfangsbelastung hatte vergleichsweise geringen Einfluss. Eine Vervierfachung der Umsatzbelastung auf $2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erhöhte den Umsatz nur um ca. 4 %.

Auf Grundlage der durchgeführten Simulationen erscheint das Konzept des Fallfilmreaktors vielversprechend. Jedoch unterscheiden sich flüssige Metalle hinsichtlich der Dichte, der Oberflächenspannung, des Benetzungswinkels oder der Viskosität deutlich von herkömmlichen Betriebsmedien in Fallfilmreaktoren. Entscheidend für die Funktion des Reaktorkonzepts ist aber die vollständige Benetzung der Wand zur Vermeidung von Verblockungen durch Kohlenstoff. Als Alternative schlagen Munera-Parra et al.^{29,46} die Verwendung eines rotierenden Reaktors vor. In ersten Versuchen wurde das Volumen an Galinstan[®] in einem geschlossenen Glasbehälter ($d = 4 \text{ cm}$, $L = 16 \text{ cm}$) schrittweise erhöht. Vor jeder Erhöhung wird der Zylinder rotiert um die Benetzung der Wand zu prüfen. Bei 8 mL Galinstan[®] und 500 min^{-1} wird eine vollständige Benetzung erzielt. Dies entspricht einer mittleren Filmdicke von ca. 400 μm und liegt ungefähr im Bereich der Filmdicke eines Fallfilmreaktors.

1.6 Alternative Ansätze

Losgelöst vom Einsatz einer Metall- oder Salzschnmelze werden alternative Reaktionsrouten vom Methan zum Wasserstoff über den Einsatz von Halogenen entwickelt. Keuchel et al.^{47, 48} verwendeten die Chlorierung von Methan als zusätzliche Energiequelle für die Methanpyrolyse. Neben Wasserstoff entsteht bei der Reaktion Chlorwasserstoff (HCl) welcher abgetrennt und wieder aufbereitet werden kann. Der Vorteil der Reaktion ist der volumetrische Energieeintrag durch die Chlorierungsreaktion. Nachteilig ist neben einer möglichen Kontamination des Kohlenstoffs mit Chlor die herausfordernde Materialauswahl um HCl bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C zu händeln.

Neben den weitreichenden neuen Technologien, könnte auch das Konzept eines früheren Prozesses eine mögliche Alternative darstellen. In einer Vielzahl parallelgeschalteter Öfen wurde in der Vergangenheit Kohle zu Koks reduziert. Der Koks wird nach Abschluss der Reduktion mechanisch aus den Öfen entfernt. Die Durchführung eines Pyrolyseprozesses ist verfahrenstechnisch nicht weit davon

entfernt. Methan könnte in einem Ofen pyrolysiert werden, sodass der Großteil des Kohlenstoffs dort verbleibt und diesen schließlich verblockt. Die anschließende mechanische Entfernung des Kohlenstoffs stellt den Reaktor wieder bereit.

1.7 Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden Strategien zur Vermeidung und Entfernung von Kohlenstoffablagerungen detailliert untersucht. Von besonderem Interesse ist das Forschungsgebiet der Filmreaktoren, sowie Studien zur kinetischen Beschreibung und Kohlenstoffablagerung in Pyrolysereaktoren und deren mechanische Entfernung. Eine Übersicht der einzelnen Kapitel dient der näheren Erläuterung.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit der Fortsetzung der Arbeiten von Munera-Parra²⁹. Mithilfe von experimentellen Untersuchungen wird die Filmdicke näher untersucht. Weiterführende Untersuchungen der Gasphase beantworten die Frage, inwiefern die Filmströmung Einfluss auf die Strömung und Verweilzeitverteilung der Gasphase nimmt. Darauf aufbauend wird ein detailliertes CFD-Modell aufgestellt um offene Fragestellungen, wie den Einfluss von Strömungs- Temperatur- oder Konzentrationsprofilen auf den Reaktorbetrieb zu beantworten. Zuletzt kann durch Berücksichtigung entstehender Kohlenstoffpartikel abgeschätzt werden, ob die Abtrennung des Kohlenstoffs über den flüssigen Film realisierbar ist.

Kapitel 3 betrachtet das neuartige Konzept eines rotierenden Filmreaktors. Zunächst wird anhand strömungsmechanischer Experimente das Funktionsprinzip in Form der Filmbildung durch Rotation genauer untersucht. Weiterführende Untersuchungen beschäftigen sich mit der Bestimmung der Filmdicke in Abhängigkeit von Rotation und Volumenstrom. Da die Filmdicke und die daran geknüpfte Geschwindigkeit des Films wichtige Parameter für den Reaktorbetrieb sind, wird eine detaillierte Berechnung der Filmdicke durchgeführt. Zuletzt wird das Funktionsprinzip des Reaktors mittels einer CFD-Simulation untersucht.

Kapitel 4 umfasst eine detaillierte Untersuchung der Methanpyrolysereaktion in Rohrreaktoren aus unterschiedlichen Materialien. Der Einfluss verschiedener Parameter wie Temperatur, Verweilzeit/Volumenstrom und Methananteil wird näher untersucht. Besonderer Fokus liegt neben den verschiedenen Reaktormaterialien auf der Bildung des Kohlenstoffs und dessen Einfluss auf die Umsetzung des Methans. Eine einfache globale Reaktionsgleichung dient der mathematischen Beschreibung, welche beispielsweise zur Vorhersage von Verblockungen verwendet werden könnte.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Entfernung von Kohlenstoffablagerungen aus einfachen Rohrreaktoren. Der mechanische Reinigungsvorgang eines Pyrolysereaktors wird durch eine Kraftmessung quantifiziert und bewertet. Zudem wird eine Methode entwickelt, Pyrolysereaktoren zu beschichten um die mechanische Entfernung zu vereinfachen.

Kapitel 6 bündelt und bewertet die Fortschritte dieser Arbeit. Zudem werden Ideen und Anregungen für weiterführende Untersuchungen gegeben um zu bewerten inwiefern die Verfahren in größere Maßstäbe überführt werden könnten.

2 Methanpyrolyse im Fallfilmreaktor

In industriellen Anwendungen werden Fallfilmreaktoren zumeist für Gas-Flüssig-Reaktionen oder als Verdampfer eingesetzt. Ein großer Vorteil besteht bei der isothermen Durchführung stark exothermer oder endothermer Reaktionen. Zudem eignen sich Fallfilmapparate sehr gut zum Abdampfen temperaturempfindlicher Stoffe wie z.B. beim Pasteurisieren von Säften oder Milch. Das große Verhältnis der Kontaktfläche des Films mit der Reaktorwand zum Filmvolumen ermöglicht die Zu- und Abfuhr großer Wärmeströme. Typische Reaktionen in Fallfilmreaktoren sind Sulfonierungen organischer Stoffe mit SO_3 .⁴⁹

Beim Einsatz des Fallfilmreaktors für die Methanpyrolyse nimmt die flüssige Phase nicht als Edukt an der Reaktion teil. Die Hauptaufgabe des Films ist es, die Wand von Ablagerungen des Kohlenstoffs zu schützen und als Übertragungsmedium der notwendigen Wärmemenge zu dienen. Das grundlegende Funktionsprinzip wird anhand von *Abbildung 2-1* verdeutlicht.

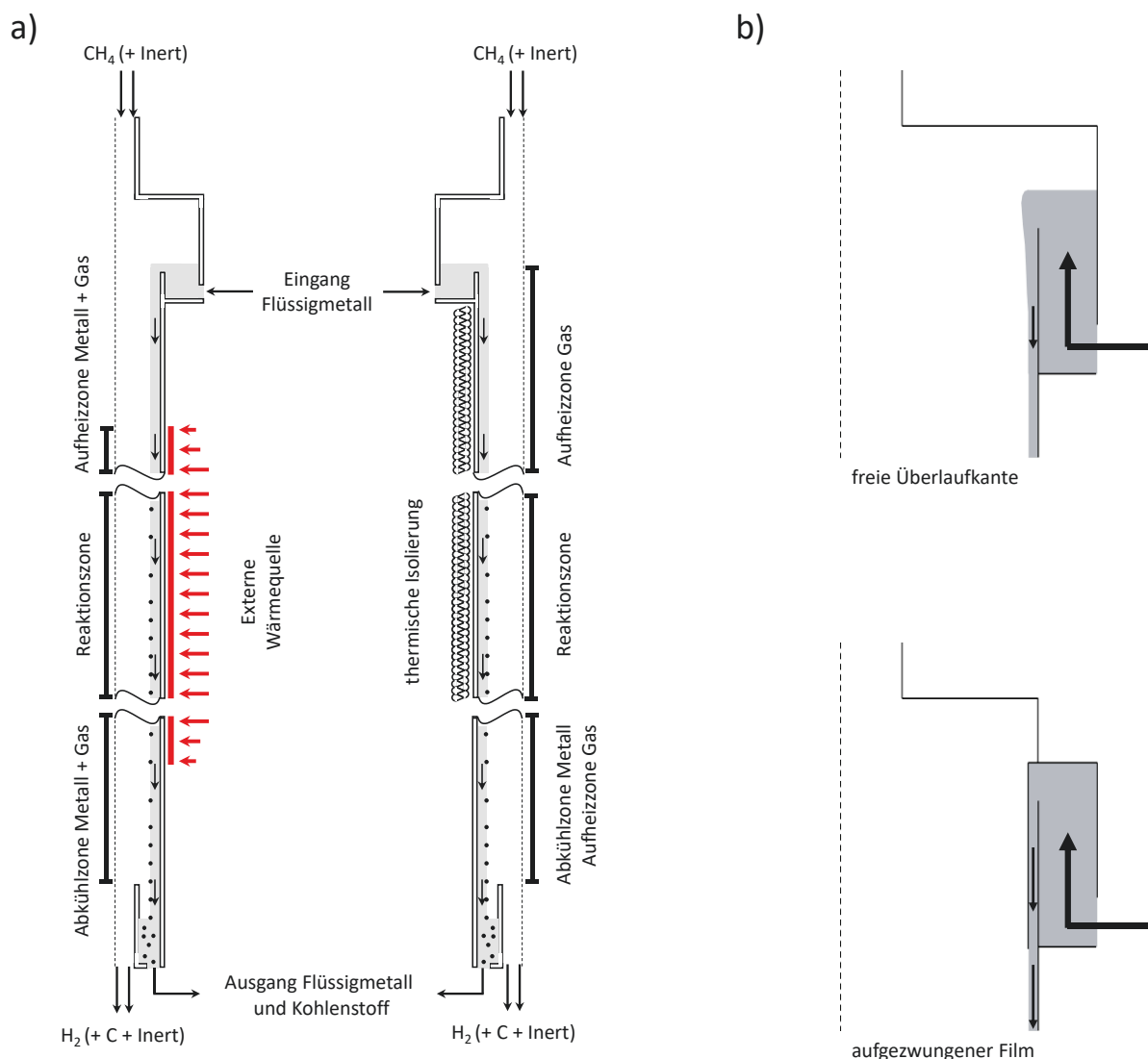


Abbildung 2-1: a) Funktionsprinzip des Fallfilmreaktors für die Methanpyrolyse im Gleichstrombetrieb mit externer Wärmezufuhr und mit Isolierung. b) Bauarten von Überlaufkanten zur Erzeugung eines Fallfilms.

Im Gleichstrombetrieb befinden sich Gaseingang und Flüssigkeitseingang am oberen Ende des Reaktors. Die Flüssigkeit läuft entweder über eine Kante oder wird durch einen engen Spalt auf die Wand *gezwungen* (Vgl. *Abbildung 2-1 b*). Die flüssige Phase wird unterhalb der Reaktionstemperatur zugeführt und mittels externer Wärmequelle auf Reaktionstemperatur gebracht (links). Alternativ wird die Flüssigkeit bei Reaktionstemperatur zugegeben und die Wärme mit einer Isolierung im Reaktor gehalten (Vgl. *Abbildung 2-1 b*) –rechts). Ist der Wärmeverlust über die Wand oder durch die Endothermie der Reaktion zu groß, könnte die Filmtemperatur bis zur Abkühlzone durch Wärmeeintrag konstant gehalten werden. In der heißen Reaktionszone herrscht die höchste Temperatur, wodurch hohe Reaktionsraten und Umsätze generiert werden können. Die Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsgas findet in der nachgeschalteten Abkühlzone statt. Hier kommt die Reaktion zum Erliegen, wodurch die Kohlenstoffbildung im Bereich des Ausgangs unterdrückt wird. Die Anreicherung von Kohlenstoff im Reaktor wird dadurch minimiert. Der Kohlenstoff verlässt den Reaktor zusammen mit der flüssigen Phase, beispielsweise einer Metall- oder Salzschnmelze. Nachgeschaltet kann der aufschwimmende Kohlenstoff, ähnlich wie bei den Blasensäulenreaktoren, von der Flüssigkeitsoberfläche separiert werden.^{43,44}

Ziel dieses Kapitels ist es, aufbauend auf den ersten Erkenntnissen von Munera-Parra²⁹ die Verwendung eines Fallfilmreaktors für die Methanpyrolyse näher zu beleuchten. Die wichtigsten Kennzahlen und Transportmechanismen bei Fallfilmreaktoren werden kurz erläutert. Es folgen experimentelle Untersuchungen der Filmdicke und der Verweilzeitverteilung der Gasphase. Hier wurde die Beeinflussung der Gasphase durch die Filmströmung studiert. Dazu werden der Betriebsmodus, Gleichstrom und Gegenstrom, sowie der Flüssigvolumenstrom variiert. Weiterführend wird ein CFD (computational fluid dynamics) – Modell erstellt und mittels der Messergebnisse validiert. Unter Berücksichtigung der Pyrolysereaktion werden die Simulationsergebnisse mit dem einfachen 1D+1D - Modell von Munera-Parra²⁹ verglichen. Durch eine Parameterstudie sollen die Einflüsse verschiedener Betriebsparameter auf die Reaktorleistung besser verstanden werden. Abschließend wird die Abtrennung möglicher gebildeter Kohlenstoffpartikel diskutiert.

2.1 Kenngrößen von Fallfilmreaktoren

Die wichtigsten Eigenschaften und Kenngrößen eines Fallfilmreaktors sollen im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Die Kenntnis über bspw. das Benetzungsverhalten, die Filmdicke und Filmgeschwindigkeit, oder die mathematische Beschreibung von Stoff- und Wärmetransport vereinfachen die Auslegung eines Fallfilmreaktors für die Methanpyrolyse. Neben den genannten Kenngrößen stellt die Verweilzeit der Gasphase, bzw. deren Verteilung eine letzte wichtige Größe dar. Bei den zuvor erwähnten Sulfonierungen dient die Gasphase als Reaktionspartner, jedoch findet die Reaktion am Film statt. Das bedeutet, dass das Gas einfach im Überschuss bereitgestellt wird und die Verweilzeitverteilung der Gasphase nicht bedeutend ist. Bei der Methanpyrolyse ist das Strömungsverhalten und die Vermischung des Reaktionsgases bedeutsamer für das Reaktionsverhalten.

2.1.1 Benetzung und Strömungsregime

Die Ausbildung einer Flüssigkeitsfilmströmung an einem senkrechten Rohr hängt von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren ab. Volumen- bzw. Massenstrom der Flüssigkeit, die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie beispielsweise Dichte oder Viskosität, sowie versuchsabhängige Parameter wie der Rohrdurchmesser und das Rohrmaterial spielen eine entscheidende Rolle. Die vollständige Ausbildung einer Filmströmung bedeutet hier, die durchgängige Benetzung der Rohrwand durch das strömende Fluid. Quantitativ beschreibt dies die Umfangsbelastung

$$\Gamma = \frac{\dot{V}_L}{2 \cdot \pi \cdot R} = \frac{\dot{V}_L}{U} \quad (2-1)$$

Dieser wird durch den Quotienten von Volumenstrom \dot{V}_L und Rohrumfang U gebildet. Typischerweise liegt eine vollständige Benetzung bei Umfangsbelastungen zwischen $0,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und $1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$ vor.⁴⁹ In der Literatur sind verschiedene Korrelationen zur Bestimmung der minimalen Umfangsbelastung zu finden.⁵⁰⁻⁵³ Für ein Wasser-Stickstoff-System liegt die theoretische minimale Umfangsbelastung sogar deutlich unterhalb von $0,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Munera-Parra²⁹ ermittelte durch Experimente und Berechnungen minimale Umfangsbelastungen für Stickstoff-Wasser zwischen $0,11$ und $0,32 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Liegt eine vollständige Benetzung vor, treten abhängig vom Volumenstrom unterschiedliche Strömungsregime auf. Ishigai et al.⁵⁴ untersuchten die Ausbildung der Strömungsarten genauer und erarbeiteten eine Unterteilung anhand der Filmreynoldszahl

$$Re_F = \frac{\dot{m}}{U \cdot \eta_L} \quad (2-2)$$

und der Flüssigkeitskennzahl

$$K_F = \frac{\rho_L \sigma_L^3}{\eta_L^4 g} \quad (2-3)$$

Zur Beschreibung der Kennzahlen sind der Massenstrom der Flüssigkeit \dot{m} , der Umfang des benetzten Rohres U , die dynamische Viskosität η_L , die Dichte ρ_L , die Oberflächenspannung σ_L und der Ortsfaktor g nötig.^{49, 54} Die Einteilung der fünf Strömungsregime mit den dazugehörigen allgemeinen Grenzen und den Grenzwerten für einen Wasserfilm sind in *Tabelle 2-1* dargestellt.

Rein laminar strömende Filme erscheinen nur bei sehr kleinen $Re_F < 5,37$. Dennoch lässt sich die Filmströmung bis $Re_F < 400$ gut durch laminar berechnete Korrelationen beschreiben. Daher wird der Bereich bis $Re_F = 400$ als pseudolaminarer Bereich bezeichnet. Erst bei größeren Filmreynoldszahlen muss der Film als turbulent betrachtet werden.⁴⁹

2.1.2 Filmdicke und Geschwindigkeit eines Fallfilms

Bereits 1916 untersucht Nußelt⁵⁵ theoretisch und experimentell, die Fluidodynamik und den Wärmeübergang in laminaren Filmströmungen an senkrechten Wänden. Die Bilanzierung eines Volumenelements im Film führt zur mathematischen Beschreibung der Filmdicke eines laminar strömenden Flüssigkeitsfilms

$$\delta = \left(\frac{3v_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot Re_F^{\frac{1}{3}} \quad (2-4)$$

Tabelle 2-1: Einteilung der fünf Strömungsregime nach Ishigai et al.⁵⁴ sowie Grenzwerte für einen Film aus Wasser.

Strömungsbereich	Allgemeine Grenzen	Grenzen für Wasser
Rein laminar	$Re_F \leq 0,47 K_F^{0,1}$	$Re_F \leq 5,37$
Erster Übergangsbereich	$0,47 K_F^{0,1} \leq Re_F \leq 2,2 K_F^{0,1}$	$5,37 \leq Re_F \leq 25,14$
Stabile Wellen	$2,2 K_F^{0,1} \leq Re_F \leq 75$	$25,14 \leq Re_F \leq 75$
Zweiter Übergangsbereich	$75 \leq Re_F \leq 400$	$75 \leq Re_F \leq 400$
Voll turbulent	$Re_F > 400$	$Re_F > 400$

an einer senkrechten Wand, wobei ν_L die kinematische Viskosität des Fluids beschreibt. Neben der Filmdicke werden Gleichungen zur Beschreibung der Geschwindigkeit an der Phasengrenzfläche

$$w_\delta = \frac{1}{2} \frac{g}{\nu_L} \delta^2, \quad (2-5)$$

sowie der mittleren Geschwindigkeit

$$\bar{\delta} = \frac{1}{3} \frac{g}{\nu_L} \delta^2 = \frac{2}{3} w_\delta \quad (2-6)$$

abgeleitet. Neben der Arbeit von Nußelt⁵⁵, werden verschiedene weiterführende Bestimmungen der Filmdicke durchgeführt. Brötz⁵⁶ ermittelt die Filmdicke durch Messung des Nachlaufs nach Unterbrechung der Flüssigkeitszufuhr für verschiedene Fluide und Viskositäten. Brauer⁵⁷ nutzt eine schattenfotografische Methode um Filme an der Rohraußenseite eines Rohres zu bestimmen. Zudem zeigte er, dass im pseudolaminaren Bereich (bis $Re_F = 400$) die Berechnung der Filmdicke nach der Theorie von Nußelt⁵⁵ (Gl. (2-4)) gute Ergebnisse liefert. Für den turbulenten Bereich, mit $Re_F > 400$, ermittelte Brauer⁵⁷ durch eine Reihe von Experimenten Korrelationen zur Beschreibung von Filmdicke und mittlerer Geschwindigkeit⁵⁷:

$$\delta_t = 0,302 \left(\frac{3\nu_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} Re_F^{\frac{8}{15}}, \quad (2-7)$$

$$\bar{w}_t = 3,31 \left(\frac{g\nu_L}{3} \right)^{\frac{1}{3}} Re_F^{\frac{7}{15}}. \quad (2-8)$$

Helbig⁵⁸ studiert die hydrodynamischen Parameter eines isothermen Fallfilms und stellt empirische Gleichungen zur Berechnung der mittleren Filmdicke für $10 < Re_F < 800$ für strukturierte und unstrukturierte Oberflächen auf. Die mittlere Filmdicke

$$\delta = \delta^* \cdot \left(\frac{\nu_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-9)$$

kann mit einer empirischen Korrelation für die dimensionslose Filmdicke

$$\delta^* = 0,3833 \cdot Re_F^{0,54113} + 1,414 \quad (2-10)$$

berechnet werden. Des Weiteren erstelle Helbig⁵⁸ für den angegebenen Bereich der Filmreynoldszahl Korrelationen zur Berechnung der Wellengeschwindigkeit und der Oberflächengeschwindigkeit:

$$w_w = (4,857 \cdot Re_F^{-0,368} + 0,505) \cdot w_\delta, \quad (2-11)$$

$$w_o = (6,04 \cdot Re_F^{-0,371} + 0,082) \cdot w_\delta. \quad (2-12)$$

Im Vergleich der Korrelationsergebnisse mit den Oberflächengeschwindigkeiten anderer Autoren stellt Helbig⁵⁸ fest, dass insbesondere im Bereich $Re_F > 100$ die Wellengeschwindigkeit genauere Übereinstimmungen liefert.

Der überwiegende Teil der Experimente zur Bestimmung von Filmdicke und mittlerer Oberflächen- und Wellengeschwindigkeit wird bei ruhender Gasphase durchgeführt. Feind et al.⁵⁹ ermittelten die Filmdicke sowohl bei ruhender Gasströmung als auch bei gleichzeitiger Gasströmung im Gegenstrom zum Film. Bei Filmreynoldszahlen von 45 bis zu 1570 waren Reynoldszahlen im Gasraum von > 10000 nötig, um die Filmdicke messbar zu beeinflussen. Diese Ergebnisse werden von Rößler et al.⁶⁰ bestätigt,

welche angeben, dass die Filmdicke von Gasgeschwindigkeiten unterhalb 15 m s^{-1} nahezu unbeeinflusst bleibt. Dies entspricht für Luft und einem Radius von $0,01 \text{ m}$ einer Reynoldszahl von ca. 10000.

2.1.3 Wärmetransport eines Fallfilms

Nußelt⁵⁵ untersucht ebenfalls den Wärmetransport von Filmströmungen. Dabei findet er heraus, dass die Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung der Fluidmechanik im laminaren Bereich, auch bei gekühlten bzw. erwärmten Filmströmen gültig sind. Die Beschreibung des Wärmeübergangs zum Film erfolgt mithilfe des Wärmeübergangskoeffizienten α . Bei konstanter Wandtemperatur T_W kann der Wärmeübergangskoeffizient α zwischen Wand und Film bei bekannter Eingangs- und Ausgangstemperatur T_E und T_A , mit der spezifischen Wärmekapazität c_p , Filmdicke δ , Übertragungslänge L und Massenstrom \dot{m} bestimmt werden:

$$\alpha = \dot{m} \cdot c_p \cdot \frac{\delta}{L} \cdot \ln \left(\frac{T_W - T_E}{T_W - T_A} \right). \quad (2-13)$$

Sind die Größen unbekannt wird der Wärmeübergangskoeffizient mithilfe der Nußelt-Zahl

$$Nu = \frac{\alpha}{\lambda_L} \cdot \left(\frac{v_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-14)$$

berechnet bzw. abgeschätzt. λ_L steht dabei für die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit. Schnabel und Schlünder⁶¹ präsentieren eine Methode zur Ermittlung der Nußelt-Zahl bei konstanter Wandtemperatur unter Ermittlung des Maximums verschiedener Korrelationen:

$$Nu = \max \left\{ \begin{array}{l} 1,3 \cdot Re_F^{-\frac{1}{3}} \\ 0,912 \cdot \left(\frac{Pr}{L} \cdot \left(Re_F \cdot \frac{v_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{1}{3}} \\ 0,0425 \cdot Re_F^{\frac{1}{5}} \cdot Pr^{0,344} \\ 0,0136 \cdot Re_F^{\frac{2}{5}} \cdot Pr^{0,344} \end{array} \right. \quad (2-15)$$

Die einzelnen Korrelationen repräsentieren dabei verschiedene Strömungsbereiche: laminare, fluiddynamisch und thermisch ausgebildete Strömung, Bereich des thermischen Einlaufs, Übergangsbereich zur turbulenten Strömung und vollturbulente Strömung. Treten große temperaturabhängige Viskositätsunterschiede auf, wird die maximale Nußelt-Zahl noch mit dem Korrekturfaktor $(\eta/\eta_w)^{0,25}$ multipliziert. Dabei beschreibt η die dynamische Viskosität bei mittlerer Filmtemperatur und η_w die Viskosität bei Wandtemperatur.^{49, 61, 62}

2.1.4 Gasseitiger Stofftransport zum Fallfilm

Insbesondere bei spontanen Reaktionen direkt an der Oberfläche eines flüssigen Films, ist der Transport der gasförmigen Spezies zur Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend. Die Modellierung des Stofftransports erfolgt mithilfe des flächenspezifischen Stoffübergangskoeffizienten β und der vorherrschenden Konzentrationsdifferenz Δc . Der Stoffübergangskoeffizient kann über die Sherwood-Zahl Sh berechnet werden, welche das Verhältnis des übertragenden Stoffstroms zum rein diffusiv übergehenden Stoffstrom beschreibt:

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D_{\text{eff}}} \quad (2-16)$$

Dabei beschreibt l die charakteristische Länge und D_{eff} den effektiven Diffusionskoeffizienten. Zur Berechnung der Sherwood-Zahl kann beispielsweise die vollständige Analogie zum Wärmetransport genutzt werden. Diese tritt bei großen konvektiven Stofftransporten und kleinen diffusiven Strömen zur Oberfläche auf.⁶³ Bei bekanntem Wärmeübergangskoeffizienten bzw. bekannter Nußelt-Zahl, ist eine Bestimmung der Sherwood-Zahl mittels der Gleichungen

$$Sh = Nu \cdot \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2-17)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{\text{eff}}}, \quad (2-18)$$

und

$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad (2-19)$$

möglich. Neben der Nußelt-Zahl Nu werden noch die Schmidt-Zahl Sc und die Prandtl-Zahl Pr benötigt. Darüber hinaus wird eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen, zur Bestimmung des Stoffübergangs von der Gasphase zur Filmoberfläche, durchgeführt. Unter anderem stellen Gililand und Sherwood⁶⁴, Avdonin et al.⁶⁵ oder Käst⁶⁶ Gleichungen zur Berechnung der Sherwood-Zahl auf. Sehr ausführliche Untersuchungen führen Braun und Hilby⁶⁷ durch, welche Korrelationen der Sherwood-Zahl für den Gleichstrom und den Gegenstrom von Gas- und Flüssigphase an Rieselfilmen/Fallfilmen aufstellen:

Gleichstrom

$$Sh = 0,18 \cdot Re_G^{0,4} \cdot Re_F^{0,16} \cdot Sc_G^{0,44} \cdot \left(1 + 6,4 \cdot \frac{L}{d} \right)^{-0,75}, \quad (2-20)$$

Gegenstrom

$$Sh = 0,015 \cdot Re_G^{0,75} \cdot Re_F^{0,16} \cdot Sc_G^{0,44} \cdot \left(1 + 5,2 \cdot \frac{L}{d} \right)^{-0,75}. \quad (2-21)$$

Die eingesetzten Kennzahlen Re_G und Sc_G sind definiert als:

$$Re_G = \frac{2 \cdot \dot{V}_G}{\nu_G \cdot \pi \cdot R} \quad \text{und} \quad Sc_G = \frac{\nu_G}{D_{\text{eff}}}. \quad (2-22)$$

2.1.5 Verweilzeitverhalten

Die Grundlagen für die Betrachtung des Verweilzeitverhaltens idealer Reaktoren sind aus der einschlägigen Literatur bekannt.^{49, 63, 68} Die Beschreibung der Verweilzeitverteilung geschieht allgemein mithilfe der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ oder der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$, welche durch Ableitung bzw. Integration ineinander überführt werden können.

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt}. \quad (2-23)$$

Weitere wichtige Größen sind die mittlere Verweilzeit, berechnet aus der Verweilzeitdichtefunktion

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt \quad (2-24)$$

und die hydrodynamische Verweilzeit

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}, \quad (2-25)$$

welche aus dem Quotienten des Reaktorvolumens V_R und dem Volumenstrom \dot{V} berechnet wird. Zur besseren Vergleichbarkeit von Reaktoren mit unterschiedlicher Verweilzeit werden die dimensionslosen Formen von $F(t)$ und $E(t)$ mit der dimensionslosen Zeit θ verwendet. Zur Entdimensionierung wird die hydrodynamische Verweilzeit τ verwendet.

Die Beschreibung realer Reaktoren ist nicht trivial. Nicht-Idealitäten wie Totzonen, Kurzschlussströmungen oder (Rück)vermischungen werden deshalb zumeist mithilfe einfacher Modellvorstellungen abgebildet. Zwei dieser einfachen Modelle werden durch eine ideale Rührkesselkaskade oder das Dispersionsmodell repräsentiert. Letzteres wird noch in aller Kürze ausgeführt. Die Dispersion beschreibt die Rückvermischung, welche durch bspw. Wirbelbildung aufgrund von Geschwindigkeitsschwankungen und Abweichungen von der idealen Pfropfenströmung entsteht. Die mathematische Beschreibung erfolgt mithilfe des Fick'schen Gesetzes unter Einführung des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} . Die durch eine differentielle Bilanz aufgestellte Differentialgleichung wird entdimensioniert zu

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \theta} = -\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} + \frac{1}{Bo} \cdot \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{x}^2} \quad (2-26)$$

wodurch die dimensionslose Konzentration \tilde{c} in Abhängigkeit der Position \tilde{x} und der dimensionslosen Zeit θ berechnet wird. Die Bodensteinzahl Bo

$$Bo = \frac{w \cdot L}{D_{ax}}. \quad (2-27)$$

beschreibt dabei das Verhältnis von Konvektion zu axialer Dispersion. Hier bezeichnen w und L die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und die Länge des Reaktors. Hohe Bodensteinzahlen bedeuten dominierende Konvektion und resultieren im Verweilzeitverhalten eines idealen Strömungsrohres. Je kleiner die Bodensteinzahl wird, desto größer ist die Rückvermischung durch axiale Dispersion und das Verweilzeitverhalten ähnelt einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel. Für ein geschlossenes System existiert eine analytische Lösung der Gl. (2-26) zur direkten Beschreibung der Verweilzeitdichtefunktion

$$E(\theta) = \sqrt{\frac{Bo}{4\pi\theta^3}} \cdot \exp\left(-\frac{Bo}{4} \cdot \frac{(1-\theta)^2}{\theta}\right). \quad (2-28)$$

2.1.6 Entfaltung von Verweilzeitensignalen

Bei der experimentellen Bestimmung von Verweilzeitdichtefunktionen von Reaktoren muss oft berücksichtigt werden, dass aufgrund von Dispersion in Rohrleitungen, Verzögerungszeiten der Analytik oder weiterer Peripherie kein ideales Eingangssignal in einem Reaktor gemessen werden kann. Unter der Annahme eines idealen Eingangssignals können sowohl für die Peripherie ohne Reaktor, als auch für das Gesamtsystem Antwortsignale gemessen werden. Mithilfe der beiden Antwortsignale kann durch mathematische Faltung, bzw. Entfaltung das reine Antwortsignal des Reaktors ermittelt werden. In dieser Arbeit werden zwei Methoden zur Ermittlung der Antwortsignale des Reaktors verwendet. Zum einen die Entfaltung mittels Laplace-Transformation und zum anderen durch direkte numerische Faltung nach einer Methode von Kessler⁶⁹, welche kurz erläutert wird. Das Antwortsignal der Peripherie $E_p(t)$ dient als Eingangs- bzw. Impulssignal. Das Signal des Gesamtsystems

$E_G(t)$ dient als Zielgröße. Mittels Faltung kann bei bekannten Signalen $E_P(t)$ und $E_R(t)$ das Antwortsignal $E_G(t)$ berechnet durch:

$$E_G(t_i) = \int_0^{t_i} E_P(\tau) \cdot E_R(t_i - \tau) \cdot d\tau = \int_0^{t_i} E_P(t_i - \tau) \cdot E_R(\tau) \cdot d\tau. \quad (2-29)$$

Mit der Faltung (Gl. (2-29)) kann $E_G(t_i)$ zu jedem Zeitpunkt t_i berechnet werden. Das Integral muss also für jeden zu berechnenden Zeitpunkt gelöst werden. Unter der Verwendung diskreter Werte und einer einfachen Integration mittels Trapezregel wurde die Funktion in eine einfache Reihensumme überführt:

$$E_{G,i} = 0.5 \cdot \Delta t \cdot \left(E_{R,1} \cdot E_{P,i} + E_{R,i} \cdot E_{P,1} + 2 \cdot \sum_{j=2}^{j=i-1} E_{P,j} \cdot E_{R,i-j+1} \right). \quad (2-30)$$

Hier bezeichnet $E_{G,i}$ den Wert der Antwort des Gesamtsystems von $E_G(t_i)$. Bei bekanntem Signal $E_P(t_i)$ wird das Signal des Reaktors $E_R(t)$ so angepasst, dass die normierte Abweichung zum Quadrat zwischen berechnetem Antwortsignal $E_G(t_i)$ nach Gl. (2-30) und gemessenem Antwortsignal $E_{G,\text{exp}}(t_i)$ minimal wird:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{E_{G,\text{exp}}(t_i) - E_G(t_i)}{\max E_{G,\text{exp}}(t_i)} \right)^2. \quad (2-31)$$

Damit nicht jeder Wert von $E_R(t)$ einzeln angepasst werden muss, kann dessen Verlauf durch die Verweilzeitdichtefunktion des Dispersionsmodells (Gl. (2-28)), unter Anpassung der Bodensteinzahl, verwendet werden.

2.2 Experimentelle Untersuchungen des Fallfilmreaktors

Mithilfe experimenteller Untersuchungen werden vorrangig die strömungsmechanischen Charakteristiken des Fallfilmreaktors untersucht. Zunächst wird die mittlere Filmdicke mittels der Nachlaufmethode bestimmt. Dies dient vor allem zur Validierung der Methode, welche für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Anschließend liegt der Fokus auf der Messung der Verweilzeit(verteilung) der Gasphase. Unter anderem wird der Einfluss der Filmströmung auf die Strömung der Gasphase genauer betrachtet.

2.2.1 Aufbau der experimentellen Versuchsanlage

Zur Untersuchung des Fallfilmreaktors wird zunächst eine Versuchsanlage aufgebaut, mit der sowohl die Filmdicke des Fallfilms als auch die Verweilzeitverteilung der Gasphase im Gleich- und im Gegenstromprinzip untersucht wird. Der schematische Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

Über einen Dreiwegehahn kann entweder synthetische Luft (20 % Sauerstoff, Rest Stickstoff) oder Stickstoff (99,8 %) in die Anlage gefahren werden. Mittels eines Durchflussreglers (Bronckhorst EL-FLOW) wird ein Volumenstrom vorgegeben. Durch die Schlauchverbindungen zum Reaktor, bzw. vom Reaktor weg, können Gaseingang und Gasausgang der Anlage einfach getauscht werden. Dadurch wechselt der Betriebsmodus zwischen Gleichstrom- und Gegenstromfahrweise. Hinter dem Gasausgang des Reaktors befindet sich eine Aufteilung des Gasstroms. Ein vorgegebener Strom wird mithilfe eines weiteren Durchflussreglers (RED-Y) durch ein paramagnetisches Sauerstoffmessgerät (SERVOMEX Series 1100) geleitet. Der restliche Strom wird mithilfe eines Durchflussmessers

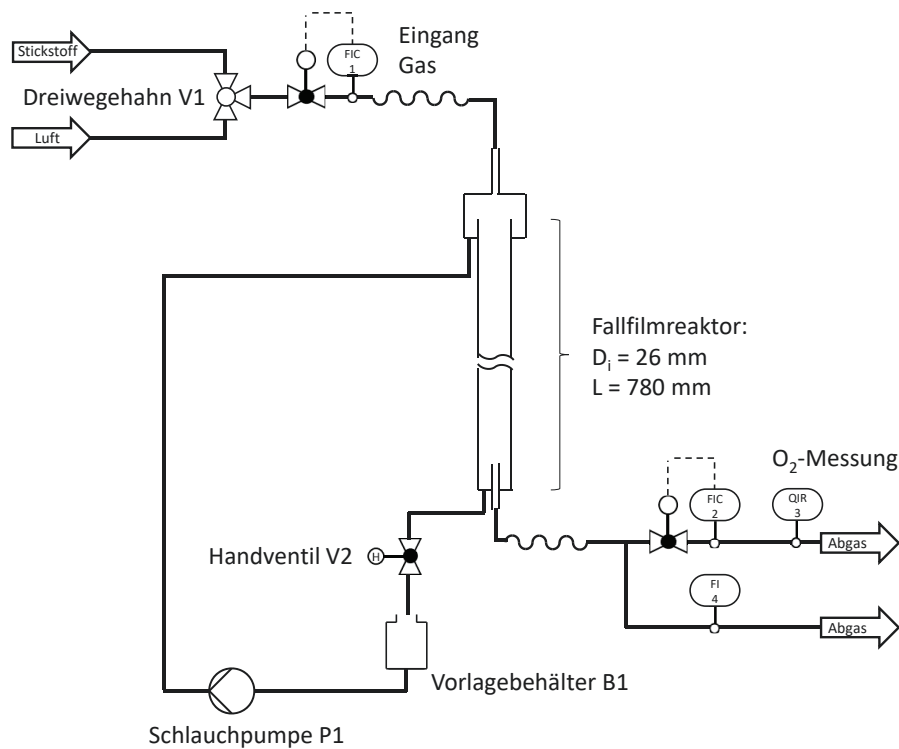


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Versuchsanlage für den Gleichstrombetrieb.

quantifiziert und zur Abgasleitung geführt. Im Zentrum der Anlage befindet sich der untersuchte Fallfilmreaktor aus Borosilikatglas. Dieser wurde von der Glaswerkstatt der TU Dortmund angefertigt. Die Filmzone, in welcher die Filmströmung existiert, hat eine Länge von 780 mm und einen Durchmesser von 26 mm. Eine Skizze und Abbildung des Reaktors befindet sich im Anhang (Vgl. *Abbildung A-1*). Die Flüssigkeit für den Fallfilm wird in einem Behälter vorgelegt und mittels einer Schlauchpumpe (Rotarus der Fa. Hirschmann) in den Kopf des Fallfilmreaktors gefördert. Die Flüssigkeit läuft an der Überlaufkante die Wand entlang und wird unten im Reaktor gesammelt. Ein Handventil zwischen Reaktorauslauf und Rückführung in den Vorlagebehälter gewährleistet einen dauerhaften Füllstand im Reaktor.

2.2.2 Untersuchung der Filmdicke

Die Filmdicke im Fallfilmreaktor wird für variierende Umfangsbelastungen ermittelt. Primär dient der Versuch zum Abgleich mit Literaturdaten zur Evaluierung der Messmethode. Zudem wird sichergestellt, dass für die späteren Simulationen eine akkurate Beschreibung von Filmdicke und Fallfilmgeschwindigkeit vorliegt. Die Messung der Filmdicke erfolgt über die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge durch gravimetrische Messung des Nachlaufs. Der experimentelle Ablauf einer Messung ist dazu in *Abbildung 2-3* von links nach rechts schematisch dargestellt. Zunächst wird der Fallfilm in einen stationären Zustand versetzt, sodass der Füllstand am Boden des Reaktors konstant bleibt. Anschließend wird diese Füllhöhe markiert (rot gestrichelt). Zeitgleiches Stoppen der Flüssigkeitszufuhr und Schließen des Ablaufs am Boden des Reaktors ermöglichen das Auffangen des Filmvolumens im Reaktor. Die Flüssigkeit wird bis zur Erstmarkierung abgelassen und gravimetrisch bestimmt. Aus der ermittelten Masse der Flüssigkeit wird die mittlere Filmdicke berechnet:

$$\delta = R - \sqrt{R^2 - \frac{m}{\pi \cdot \rho_L \cdot L}} \quad (2-32)$$

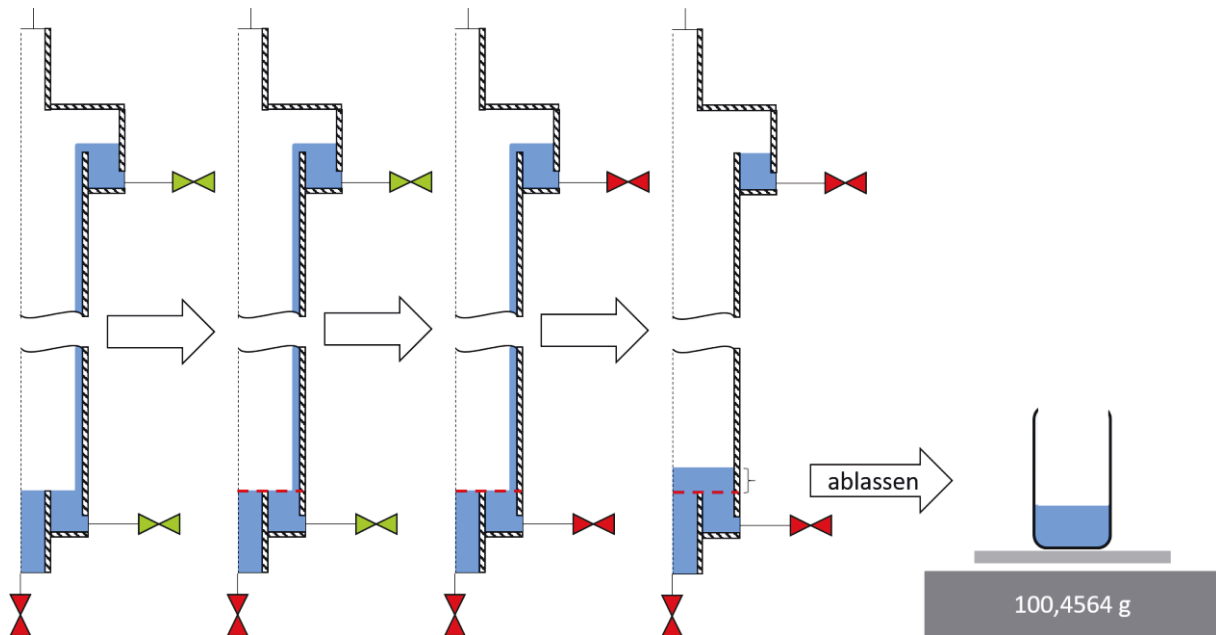


Abbildung 2-3: Schematischer Versuchsablauf der gravimetrischen Messung des Nachlaufs.

2.2.3 Messung des Verweilzeitverhaltens

Neben den Messungen der Filmdicke wird vornehmlich das Verweilzeitverhalten der Gasphase des Fallfilmreaktors untersucht. Hierzu werden in der Versuchsanlage (Vgl. *Abbildung 2-2*) Verdrängungsversuche durchgeführt. Die Durchführung einer Messung beinhaltet:

1. Einstellen des gewünschten Flüssigvolumenstroms – (Drehzahl P1).
2. Einstellen des gewünschten Gases mit V1.
3. Einstellen des Gasvolumenstroms mit FQIC 1.
4. Einstellen des Messvolumenstroms mit FQIC 2.
5. Warten bis Messwert von QIR 3 (Sauerstoffmessung) konstant bleibt.
6. Umschalten von Stickstoff auf Luft mit V1.
7. Aufzeichnung der Messwerte von QIR 3 und warten bis dort wieder ein konstanter Wert gemessen wurde.
8. Umschalten von Luft auf Stickstoff mit V1.
9. Aufzeichnung der Messwerte von QIR 3 und warten bis dort wieder ein konstanter Wert gemessen wurde.
10. Wiederholung der Schritte 6. bis 9.

Für die Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Betriebsparameter auf die Verweilzeitverteilung des Reaktors wird ein Versuchsplan erstellt. Die variierten Parameter und daraus resultierende Versuche zeigt *Tabelle 2-2*. Neben den beiden Betriebsmodi werden zwei Gasvolumenströme und insgesamt vier Flüssigvolumenströme untersucht. Daraus ergibt sich eine Gesamtanzahl von 16 Experimenten. Für jede Einstellung werden die Schritte 1. – 10. durchgeführt. Daraus ergibt sich, dass für jeden Versuch vier Messreihen zugrunde liegen (zweimal von Stickstoff auf Luft umgeschaltet und zweimal von Luft auf Stickstoff). Durch die Berücksichtigung des Umschaltverhaltens in beide Richtungen können durch das jeweilige Gas bedingte Effekte ausgeschlossen werden. Zusätzlich wird nur die Peripherie (das Gesamtsystem ohne zwischengeschalteten Reaktor) vermessen um mittels numerischer Entfaltung das reine Antwortsignal des Reaktors bestimmen zu können.

Tabelle 2-2: Betriebsparameter für die experimentellen Verweilzeituntersuchungen im Fallfilmreaktor und zugehörige Kennzahlen.

Betriebsmodus	$\dot{V}_G / \text{l min}^{-1}$	$\dot{V}_L / \text{l min}^{-1}$	$Re_G / -$	$Re_F / -$
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	3	0	79	
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	3	0.5	79	98
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	3	1.0	79	197
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	3	1.5	79	296
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	10	0	290	
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	10	0.5	290	98
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	10	1.0	290	197
Gleichstrom (GL) und Gegenstrom (GE)	10	1.5	290	296

2.3 CFD Modellierung des Fallfilmreaktors

Der Aufbau einer Versuchsanlage zur Durchführung der Pyrolysereaktion im Fallfilmreaktor ist aufgrund der hohen Temperatur und des Einsatzes flüssiger Metalle sehr herausfordernd. Um Impuls-, Wärme- und Stofftransportvorgänge innerhalb des Reaktors besser verstehen zu können eignet sich alternativ eine CFD-Simulation. Zudem kann mit verhältnismäßig wenig Aufwand eine Veränderung der Reaktorgeometrie vorgenommen werden.

Mit dem Modell sollen zunächst die strömungsmechanischen Experimente, in Form der Verweilzeituntersuchungen, abgebildet werden. Anschließend werden Wärme- und Stofftransportgleichungen, sowie die chemische Reaktion implementiert. Zuletzt wird die Injektion von Partikeln in den Gasstrom zugefügt. Für die Erstellung des Modells wird die CFD-Software ANSYS Fluent R2019.3 verwendet.

2.3.1 Modellgrenzen

Für die Simulation des Fallfilmreaktors werden die Modellgrenzen festgelegt. Als Vorbild für die Simulation dienen das Modell von Munera-Parra²⁹ (in Folge Vergleichsmodell genannt) und die gesammelten Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen. Die Geometrie des Reaktormodells orientiert sich am verwendeten Laborreaktor (Vgl. *Abbildung 2-4*). Die Strömung wird wie beim Laborreaktor am unteren Ende umgelenkt, sodass das Gas dort orthogonal zum Film in den Reaktor strömt bzw. diesen verlässt. Am oberen Ende des Reaktors wird keine Umlenkung vorgenommen. Zudem ist der Durchmesser am Kopf des Rektors etwas größer, um den Überlauf der Flüssigkeit zu gewährleisten.

Anhand der beschriebenen Geometrie werden die Bilanzräume für verschiedene Simulationsszenarien festgelegt. Das Vergleichsmodell betrachtet allein den Bereich, indem ein heißer Film vorlag. Das Eintritts- und Austrittsverhalten der Gasphase wird im CFD Modell dieser Arbeit zusätzlich berücksichtigt. Schematisch zeigt *Abbildung 2-4* die Geometrie des Fallfilmreaktors und die Bilanzräume der Simulationen von Munera-Parra²⁹ und dieser Arbeit. Zusätzlich ist eine schematische Übersicht der Spezifikation der Randbetrachtung dargestellt.

Das Modell wird rotationssymmetrisch betrachtet. Die Symmetrieachse verläuft entlang der axialen Koordinate z in der Reaktormitte. Der flüssige Film wird nicht als zweite Phase im Bilanzraum berechnet, sondern als Randbedingung betrachtet. Die Reaktorwände sind statisch und lassen keine Wärmeübertragung zur Umgebung zu. Der Bereich des Fallfilms wird als bewegte Wand mit Geschwindigkeit und Temperatur des Filmmediums betrachtet. Flüssigkeitseingang und Flüssigkeitsausgang werden hingegen als statische Wände deklariert. Allerdings liegt hier die jeweilige

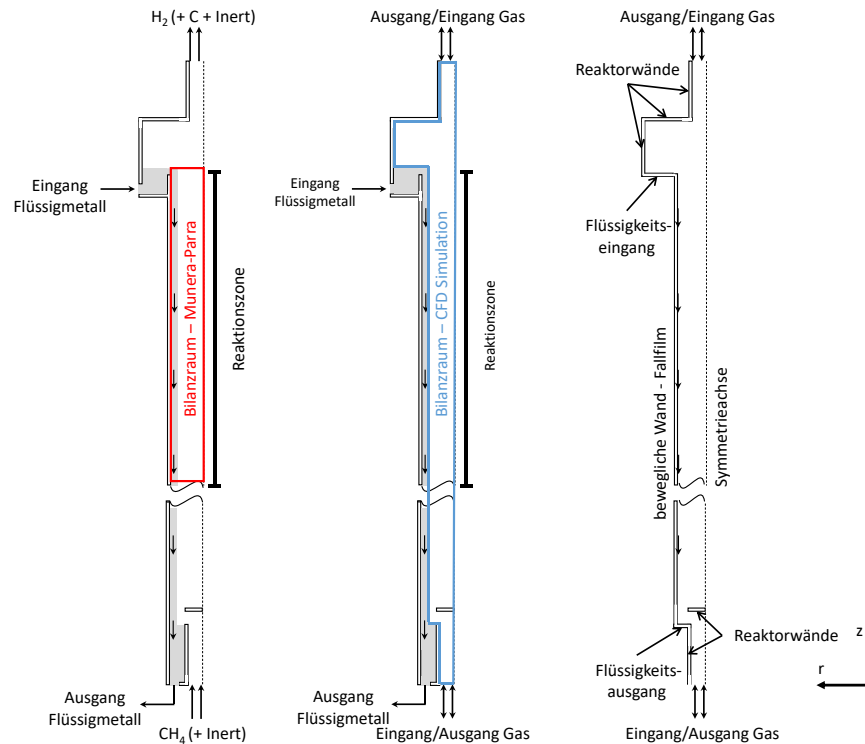


Abbildung 2-4: Bilanzräume für die Modellierung des Fallfilmreaktors von Munera-Parra²⁹ sowie für das CFD-Modell dieser Arbeit mit schematischer Darstellung der Randbedingungen.

Temperatur der Flüssigkeit an. Die grundlegenden Randbedingungen sind in *Tabelle 2-3* zusammengefasst. Ausgewählte Beispiele der Einstellungen in ANSYS Fluent sind in Kapitel A.2.4 (Anhang) aufgeführt. Die Modellierungen des Fallfilms, der Gasphase mit Reaktion und Partikelinjektion werden in den folgenden Abschnitten spezifiziert.

Tabelle 2-3: Randbedingungstypen im CFD-Modell des Fallfilmreaktors. Neben der Typbezeichnung werden noch die, für die jeweilige Randbedingung, vorzugebenen Größen aufgeführt.

Modellgrenze	Typ	Impuls	Wärme	Reaktion
Gaseingang	Eingang	Geschwindigkeit	Temperatur	
Gasausgang	Ausgang	Druck am Ausgang	Temperatur bei auftretender Rückströmung	
Reaktorwände	Wand	Haftbed.: unbewegt	kein Wärmestrom	individuell
Flüssigkeitseingang	Wand	Haftbed.: unbewegt	Temperatur der Flüssigkeit	individuell
Flüssigkeitsausgang	Wand	Haftbed.: unbewegt	Filmtemperatur am Flüssigkeitsausgang	individuell
Fallfilm	Wand	Haftbed.: Filmgeschwindigkeit	Filmtemperatur	individuell
Symmetrieachse	Achse	kein Geschwindigkeitsgradient in r-Richtung	kein Wärmestrom	

2.3.2 Modellierung des Fallfilms

Die Kopplung der Filmströmung mit der Gasphase findet mithilfe einer Randbedingung statt. Um entsprechend der *Tabelle 2-3* Größen wie die Geschwindigkeit an der Filmoberfläche w_δ und die Temperatur des Films vorgeben zu können müssen diese in Abhängigkeit verschiedener Parameter berechnet werden. Zur Darstellung werden weitere Größen wie bspw. die Filmdicke benötigt.

Für die Beschreibung der Filmdicke wird in dem aufgestellten Modell zwischen laminarem und turbulentem Filmbereich unterschieden. Die experimentellen Untersuchungen des Films (Abschnitt 2.4.1) und deren Vergleich mit Messdaten und Korrelationen aus der Literatur haben gezeigt, dass die Unterteilung der Bereiche und Nutzung der Korrelationen von Nußelt⁵⁵ und Brauer⁵⁷ die Filmdicke gut in Abhängigkeit des Volumenstroms und der physikalischen Eigenschaften des Fluids abbilden:

$$\delta = \begin{cases} \left(\frac{3v_L^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot Re_F^{\frac{1}{3}} & Re_F < 400 \\ 0,302 \left(\frac{3v_L^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}} Re_F^{\frac{8}{15}} & Re_F \geq 400 \end{cases} \quad (2-33)$$

Die Geschwindigkeit des Films an der Phasengrenze wird mit der Korrelation von Helbig⁵⁸ Gl. (2-11)

$$w_\delta = (4,857 Re_F^{-0,368} + 0,505) \cdot w_{\delta,lam} \quad (2-34)$$

berechnet. Die benötigte Geschwindigkeit bei laminarer Betrachtung $w_{\delta,lam}$ wird gesondert berechnet. Unter Berücksichtigung der Wandkrümmung eines Rohres kann das Geschwindigkeitsprofil im Film mithilfe der Differentialgleichung

$$-\frac{g\rho_L}{\eta_L} = C_1 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (2-35)$$

berechnet werden. Für ein Rohr mit dem Radius R und einem Film mit der Dicke δ gelten die Randbedingungen:

$$w(R) = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r_\delta} = 0 \quad \text{mit} \quad r_\delta = R - \delta. \quad (2-36)$$

Die Beeinflussung der Filmgeschwindigkeit durch die Gasphase wird nicht berücksichtigt. Wäre dies der Fall, müssen die Scherspannungen und Geschwindigkeiten beider Phasen an der Phasengrenze gleich sein. Die in dieser Arbeit betrachteten Gasvolumenströme liegen deutlich unter dem in Abschnitt 2.1.2 aufgeführten Bereich von $Re_G > 10000$, in welchem der Einfluss der Gasphase berücksichtigt werden sollte. Die Lösung der Differentialgleichung führt zum Geschwindigkeitsprofil

$$w(r) = \frac{1}{4} C_1 r^2 + C_2 \ln(r) + C_3 \quad (2-37)$$

mit

$$C_1 = -\frac{g\rho_L}{\eta_L} \quad C_2 = -\frac{1}{2} C_1 r_\delta^2 \quad C_3 = -\frac{1}{4} C_1 R^2 - C_2 \ln(R). \quad (2-38)$$

Die laminare Geschwindigkeit ergibt sich dann zu

$$w_{\delta,lam} = \frac{1}{4} C_1 \cdot (r_\delta^2 - R^2) - \frac{1}{2} C_1 r_\delta^2 \cdot \ln\left(\frac{r_\delta}{R}\right). \quad (2-39)$$

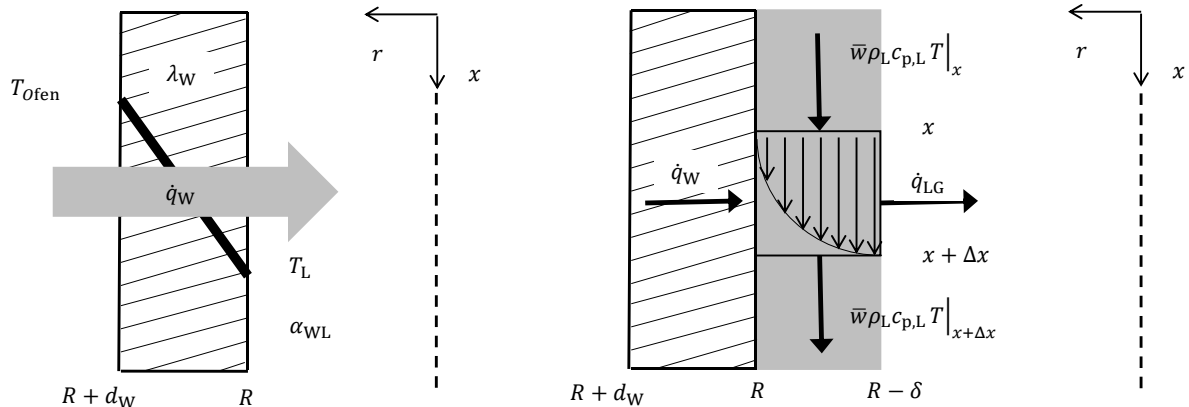


Abbildung 2-5: schematische Darstellung eines differentiellen Elements im Fallfilm mit zugehörigen Wärmetransportströmen.

Neben der Beschreibung von Filmdicke und Filmgeschwindigkeit ist die Wärmeübertragung, sowohl zwischen Wand und Film, als auch zwischen Film und Gasphase sehr wichtig für den Einsatz als Pyrolysereaktor. Die mathematische Beschreibung der Temperatur des Fallfilms entlang der axialen Koordinate erfolgt durch die Aufstellung einer differentiellen Bilanz anhand von *Abbildung 2-5*:

$$\frac{\partial T_L}{\partial x} = \frac{2\pi R}{\dot{m}_L c_{p,L}} \cdot \dot{q}_W - \frac{2\pi(R - \delta)}{\dot{m}_L c_{p,L}} \cdot \dot{q}_{LG}. \quad (2-40)$$

Die Lösung der Differentialgleichung Gl. (2-40) liefert das axiale Temperaturprofil des Films entlang der axialen Koordinate. Der Wärmestrom \dot{q}_W , der über die Wand übertragen wird, kann wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{q}_W = \frac{T_{\text{Ofen}} - T_L}{\frac{R}{\lambda_W} \cdot \ln\left(\frac{R + d_W}{R}\right) + \frac{1}{\alpha_{WL}}}. \quad (2-41)$$

Die Beschreibung des Wärmestroms \dot{q}_{LG} , der die Wechselwirkung zwischen Gasphase und Flüssigkeit beschreibt, wird direkt von der Simulationssoftware ANSYS Fluent berechnet und übergeben. Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha_{WL} = Nu \cdot \lambda_L \cdot \left(\frac{g}{v_L^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-42)$$

zwischen Wand und Film wird mittels der Nußelt-Zahl beschrieben, welche gemäß Gl. (2-15) bestimmt wird. Der Stofftransport der Spezies in der Gasphase und eine mögliche Reaktion an der Oberfläche des Films werden im folgenden Abschnitt mit betrachtet.

2.3.3 Modellierung der Gasphase

Die Modellierung der Gasphase erfolgt im gezeigten Bilanzraum (Vgl. *Abbildung 2-4*). Der Reaktor wird bei Umgebungsdruck simuliert. Der Druckverlust über den Reaktor ist klein und die Gasphase wird inkompressibel angenommen. Die Transportgleichungen sind bereits in ANSYS Fluent hinterlegt und können für die ausgewählten Modelle in der Dokumentation von ANSYS Fluent⁷⁰ nachvollzogen werden. Die Auswahl der Modell bzw. Modellgleichungen wird kurz erläutert.

Die Beschreibung des Impulstransports in der Gasphase erfolgt mithilfe der Navier-Stokes-Gleichungen plus Kontinuitätsgleichung. Durch Berechnung der Reynoldszahl wird das Strömungsregime ermittelt:

$$\text{Re} = \frac{\dot{m}}{\pi \cdot R \cdot \eta} = \frac{\rho \cdot \bar{w} \cdot R}{\eta}. \quad (2-43)$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Gasströmungen liegt die maximale Reynoldszahl nach Gl. (2-43) bei $\text{Re} = 290$. Daher wird eine laminare Strömung in der Gasphase des Filmreaktors angenommen. Eine unspezifische Übersicht der vorzugebenden Randbedingungen wird bereits in *Tabelle 2-3* gezeigt. Am Eingang wird eine Geschwindigkeit oder ein Geschwindigkeitsprofil vorgegeben. Diese werden aus den geometrischen Vorgaben (Radius am Reaktoreingang R_{ein}) und dem gewünschten Gasvolumenstrom (\dot{V}_G) berechnet:

$$\bar{w}_{\text{ein}} = \frac{\dot{V}_G}{\pi \cdot R_{\text{ein}}^2} \quad (2-44)$$

$$w_{\text{ein}}(r) = \frac{2 \cdot \dot{V}_G}{\pi \cdot R_{\text{ein}}^4} \cdot (R_{\text{ein}}^2 - r^2). \quad (2-45)$$

Weiterhin wird die Eintrittstemperatur T_{ein} und die Zusammensetzung des einströmenden Gases, in Form von Molanteilen, mit einem festen Wert vorgegeben.

Alle Reaktorwände (Wände, welche nicht mit Flüssigkeit benetzt sind) werden unbeweglich, thermisch isoliert und dicht betrachtet. Es gelten die Haftbedingung, keine Wärmeübertragung mit der außenliegenden Umgebung ($\dot{q} = 0$) und kein Stofftransport durch die Wand.

Davon unterscheiden sich die Wände, welche mit Flüssigkeit benetzt sind, Flüssigkeitseingang und Ausgang, sowie der Fallfilm. Flüssigkeitseingang und Ausgang werden ebenfalls als unbewegt deklariert, da die Flüssigkeit von unten eintritt bzw. abgeführt wird und die seitliche Bewegung der Flüssigkeit zum Fallfilm vernachlässigbar ist. Auch hier gilt die Haftbedingung mit einer Wandgeschwindigkeit von Null. Zudem ist die Länge/Fläche dieser Wände vergleichsweise gering. Am Flüssigkeitseingang wird die Eintrittstemperatur vorgegeben. Die Temperatur am Flüssigkeitsausgang ergibt sich aus der Temperatur des Fallfilms vor dem Auftreffen auf die Oberfläche des Flüssigkeitsausgangs T_L ($x = 0$). Der Bereich des strömenden, fallenden Films wird als bewegliche Wand simuliert. Unter Verwendung der Haftbedingung wird die, mittels Gl. (2-34) berechnete, Filmgeschwindigkeit an der Phasengrenzfläche an die Gasphase übergeben. Gleiches gilt für die Temperatur des Films. Das Temperaturprofil des Films wird durch simultane Lösung von Gl. (2-40) ermittelt und an die Gasphase gekoppelt.

Für die **Abbildung der Pyrolysereaktion** von Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff, werden zwei kinetische Modelle verwendet. Ersteres ist ein globales Reaktionsmodell von Catalán et al.⁷¹. Dieses berücksichtigt lediglich die Reaktion in der Gasphase und beruht auf experimentellen Untersuchungen von Keipi et al.⁷² in einem Rohrreaktor. Die Formulierung des kinetischen Ansatzes ist:

$$r = k(T) \cdot c_{\text{CH}_4}^n \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{eq}}}\right). \quad (2-46)$$

Dabei ist $k(T)$ die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante. Die Temperaturabhängigkeit wurde über den Arrheniusansatz berücksichtigt. Darüber hinaus sind c_i die Konzentration des Stoffes i , n die Reaktionsordnung und K_{eq} die Gleichgewichtskonstante welche wie folgt berechnet wird:

$$K_{\text{eq}} = \frac{p}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r g(T)}{RT}\right). \quad (2-47)$$

Der Druck p und die Temperatur T werden vorgegeben und die freie Gibbs'sche Enthalpie kann mit

$$\Delta_r g(T) = \nu_{\text{CH}_4} \cdot g(T)_{\text{CH}_4} + \nu_{\text{H}_2} \cdot g(T)_{\text{H}_2} + \nu_{\text{C}} \cdot g(T)_{\text{C}} \quad (2-48)$$

und

$$g(T)_i = h(T)_i - T \cdot s(T)_i, \quad (2-49)$$

unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Spezies i berechnet werden. Die temperaturabhängigen Ausdrücke für Enthalpien h und Entropien s können wiederum aus polynomischen Ansätzen berechnet werden (Vgl. Kapitel A.2.1).

Das zweite Modell basiert auf den Berechnungen von Patrianakos et al.⁷³. Die Reaktion von Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff wird in eine homogene Gasphasenreaktion und eine heterogene Reaktion an der Reaktorwand unterteilt. Die homogene Gasphasenreaktion wird äquivalent zur globalen Reaktion nach Catalán et al.⁷¹ mit Gl. (2-46) berechnet. Für die Reaktion an der Filmoberfläche wird ein einfacher Geschwindigkeitsansatz erster Ordnung gewählt:

$$r = k_{\text{het}} \cdot c_{\text{CH}_4, \text{w}} \quad (2-50)$$

Der Index w steht für die Berücksichtigung der Konzentration an der Wand bzw. an der Oberfläche der Phasengrenze. Im Übergang zur Filmoberfläche müssen Stofftransporteffekte berücksichtigt werden. Dies erfolgt mithilfe der Filmtheorie unter Annahme einer spontanen Oberflächenreaktion ohne Akkumulation von Methan an der Oberfläche:

$$r = \beta_{\text{CH}_4} \cdot (c_{\text{CH}_4} - c_{\text{CH}_4, \text{w}}). \quad (2-51)$$

Gleichsetzen von Gl. (2-50) und Gl. (2-51) ermöglicht die Berechnung der Konzentration an der Filmoberfläche

$$c_{\text{CH}_4, \text{w}} = \frac{\beta_{\text{CH}_4}}{k_{\text{het}} + \beta_{\text{CH}_4}} \cdot c_{\text{CH}_4}. \quad (2-52)$$

Der Stofftransportkoeffizient von Methan β_{CH_4} wird mit der Korrelationen der Sherwood-Zahl, Gl. (2-20) bzw. Gl. (2-21), berechnet. Als reaktive Oberfläche fungieren lediglich die Filmoberfläche an der Phasengrenze oder die Wände im Reaktor. Eine zusätzliche Oberfläche durch entstehende und in der Gasphase befindliche Kohlenstoffpartikel wird nicht berücksichtigt.

Tabelle 2-4: Kinetische Parameter für den globalen Reaktionsansatz, sowie für das Modell mit homogener und heterogener Reaktion in der Gasphase und an der Reaktorwand.^{71, 73}

Reaktion	k_0	E_A	n
global	$1,4676 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$284986 \text{ J mol}^{-1}$	1,0809
homogen	$1,00 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$400000 \text{ J mol}^{-1}$	1
heterogen	$2,5 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$	$150000 \text{ J mol}^{-1}$	1

Die in *Tabelle 2-4* zusammengefassten kinetischen Parameter für beide Reaktionsansätze werden aus den Veröffentlichungen von Catalán et al.⁷¹ und Patrianakos et al.⁷³ übernommen.

2.3.4 Modellierung der Partikel

Bei der Pyrolyse von Methan fällt fester Kohlenstoff als Nebenprodukt an. Dies bedeutet, dass aus der Gasphase heraus feste Kohlenstoffpartikel entstehen. Diese werden aufgrund verschiedener, auf den Partikel wirkender, Kräfte durch den Reaktor transportiert. Die detaillierte Entstehung der Partikel wird in dieser Arbeit nicht modelliert. Für die Verwendung eines Fallfilmreaktors für die Methanpyrolyse ist zunächst interessant, auf welche Art in der Strömung befindliche Partikel den Reaktor verlassen oder im Reaktor verbleiben. Die Simulation des untersuchten Fallfilmreaktors lässt drei Szenarien zu: die Partikel verlassen den Reaktor durch den Ausgang, die Partikel treffen auf die Flüssigkeitsoberfläche, bleiben dort haften und werden mit der Flüssigkeit aus dem Reaktor transportiert oder die Partikel treffen auf eine unbenetzte Wand, verbleiben im Reaktor und können mit der Zeit zu Verblockungen führen.

Die Simulation der Partikel erfolgt über eine an die Reaktionsgeschwindigkeit gekoppelte Injektion. Das bedeutet, dass über den gesamten Reaktor Partikelinjektionspunkte platziert werden. Diese hatten in radialer Richtung einen Abstand von $l_r = 2$ mm und in axialer Richtung einen Abstand von $l_{ax} = 2$ cm. Um jeden Injektionspunkt wird ein kleines Volumenelement gelegt. Ein beispielhaftes Gitter aus Injektionspunkten und dem umgebenden Volumen zeigt *Abbildung 2-6*. Das Maß für die Injektion wird durch den Partikelmassenstrom \dot{m}_C vorgegeben. Dieser Massenstrom wird an die Reaktionsgeschwindigkeit r der Methanpyrolyse, und damit an die Produktion von Kohlenstoff gekoppelt:

$$\dot{m}_C = v_C \cdot r \cdot V_{elem} \cdot M_C \quad (2-53)$$

Die injizierten Partikel bestehen aus Kohlenstoff und werden inert angenommen. Eine Reaktion auf der Partikeloberfläche wird nicht berücksichtigt wodurch die Partikel nicht wachsen. Um trotzdem Aussagen über verschiedene Partikelgrößen treffen zu können, werden verschiedene Partikeldurchmesser berücksichtigt. Zur Verfolgung der Partikelbahn (Trajektorie) müssen die Differentialgleichungen zur Verfolgung des Partikelortes und der Partikelgeschwindigkeit gelöst werden. Die Gleichung für die Berechnung der Partikelgeschwindigkeit resultiert aus einer Kräftebilanz am Partikel (Lagrange-Methode):

$$\frac{dw_p}{dt} = C_w \cdot \frac{\rho_G}{2} \cdot w_p^2 \cdot \frac{A_p}{\rho_p \cdot V_p} + \frac{g \cdot (\rho_p - \rho_G)}{\rho_p} + \frac{1}{m_p} \sum F_i. \quad (2-54)$$

Neben dem Widerstandbeiwert C_w , werden die Dichte von Gas und Partikel ρ_G und ρ_p , die Erdbeschleunigung g , sowie die angeströmte Oberfläche des Partikels A_p und sein Volumen V_p benötigt. Die Kräfte F_i stehen für zusätzliche Kräfte, wie beispielsweise die virtuelle Massenkraft, thermophoretische Kräfte oder die Querkraft in Scherströmungen^{49, 70, 74}.

2.4 Experimentelle und theoretische Ergebnisse

Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse von experimentellen und theoretischen Untersuchungen beginnt mit der Bestimmung der Filmdicke. Anschließend wird die experimentelle Untersuchung der Verweilzeit diskutiert. Es folgen die Verweilzeitsimulation mit dem CFD-Modell und der Vergleich zwischen Experiment und Simulation. Mithilfe von vier verschiedenen Szenarien wird das Modell mit den Ergebnissen von Munera-Parra²⁹ validiert und der Einfluss radialer Geschwindigkeits-

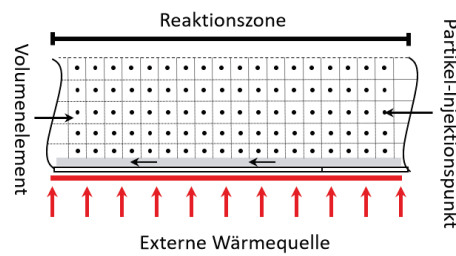


Abbildung 2-6: Unterteilung der Reaktionszone in kleine Volumenelemente für die Injektion von Kohlenstoffpartikeln in der Gasphase.

und Temperaturprofile untersucht. Nach Anpassung der Geometrie werden anhand einer Parameterstudie die Betriebsmodi (Gleichstrom und Gegenstrom) sowie zwei unterschiedliche Heizkonzepte bewertet. Abschließende Partikelinjektionen geben einen ersten Eindruck über die mögliche Abtrennung gebildeter Kohlenstoffpartikel.

2.4.1 Experimentelle Bestimmung der Filmdicke

Für sechs verschiedene Volumenströme zwischen $0,5 - 2 \text{ l min}^{-1}$ werden die Filmdicken bestimmt und mit gemessenen Daten und Korrelationen aus der Literatur verglichen. Dazu wird die Filmdicke für jeden eingestellten Volumenstrom dreifach bestimmt und die Mittelwerte samt Standardabweichung dargestellt. Eine Übersicht der Messwerte und errechneten Filmdicken befindet sich in (Tabelle A-2 im Anhang A). In Abbildung 2-7 a) ist die Filmdicke in Abhängigkeit der Filmreynoldszahl dargestellt. Verglichen werden verschiedene Messdaten und Korrelationen aus der Literatur mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit. Die gemessenen Daten aus der Literatur, sowie die eigenen Messungen stimmen vor allem mit der Korrelation von Brauer gut überein. Zur besseren Übersicht zeigt Abbildung 2-7 b) ein Paritätsdiagramm der eigenen Messwerte mit der Korrelation von Brauer⁵⁷. Die mittleren Filmdicken aus den Dreifachbestimmungen liegen fast genau auf der Paritätslinie. Sogar unter Berücksichtigung der Standardabweichung ist die Abweichung zur Korrelation $< 10 \%$. Die verwendete Methode funktioniert gut zur Messung der Filmdicke, welche mithilfe der Korrelation von Brauer adäquat berechnet werden kann.

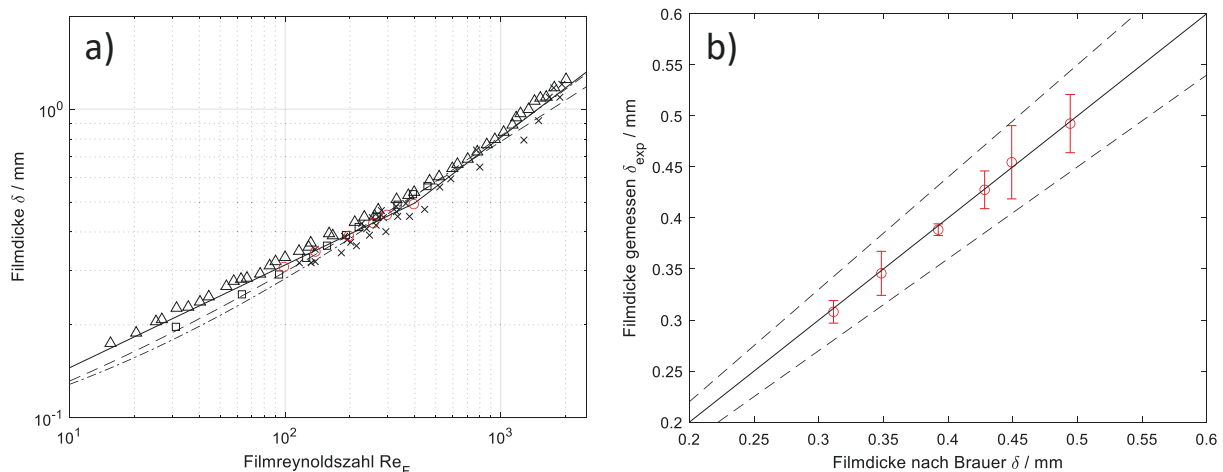


Abbildung 2-7: Ergebnisse der Filmdickenbestimmung. a) Filmdicke aufgetragen gegen die Filmreynoldszahl: Korrelationen von (–) Brauer⁵⁷, (– –) Al-Sibai et al.⁷⁵ und (– –) Helbig⁵⁸ sowie experimentelle Daten von x Brötz et al.⁵⁶, Δ Feind et al.⁵⁹, □ Medina et al.⁷⁶ und ○ dieser Arbeit. b) Paritätsdiagramm experimenteller Daten und der Korrelation von Brauer⁵⁷ Gl. (2-33). ○ exp. Daten (–) Paritätslinie (– –) $\pm 10 \%$.

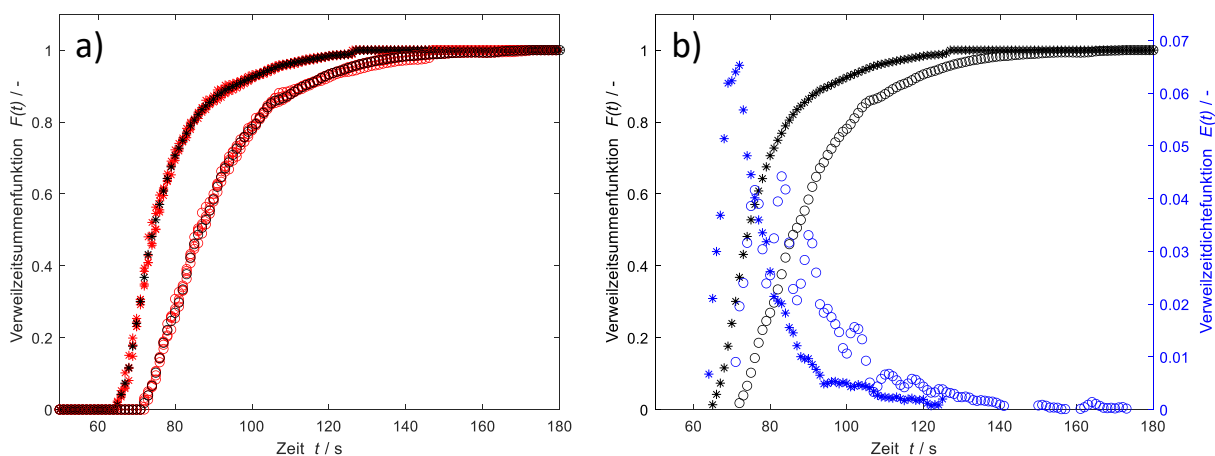
2.4.2 Verweilzeitverhalten der Gasphase

Entsprechend der Versuchsübersicht aus *Tabelle 2-2* wird eine Vielzahl von Verweilzeitexperimenten durchgeführt. Zusätzlich wurde die Verweilzeitverteilung der Peripherie ohne Reaktor vermessen. Um aus den Signalen entsprechend der Vorgehensweise aus Abschnitt 2.1.6 das Antwortsignal des Reaktors zu ermitteln wurden die Messdaten noch aufbereitet:

1. Glättung mit gleitendem Mittelwert über fünf Messwerte
2. Normierung der Messsignale
3. Mittelwertbildung, aus vier Messungen wird eine Verweilzeitsummenkurve
4. Ermittlung der Verweilzeitdichtefunktion durch numerische Ableitung.

Für Messdaten der Peripherie (ohne Reaktor) und des Gesamtsystems mit Reaktor sind die Schritte 3. und 4. in *Abbildung 2-8* dargestellt. Die Messungen sind gut reproduzierbar, sodass nur geringe Abweichungen innerhalb der Vierfachbestimmungen vorliegen. Die Verweilzeitdichtefunktionen werden unter Verwendung zentraler Differenzen abgeleitet und zeigen kleine Streuungen. Für die Bestimmung des Antwortsignals des Reaktors, mithilfe der Gl. (2-28) bis Gl. (2-31) stellt dies aber kein Hindernis dar. Mit einer Gesamtmessdauer von 300 s wird sichergestellt, dass beim möglichen Auftreten von Totzonen kein Tracer im Reaktor verweilt. Die gemessenen Signale $E_{P,exp}(t)$ und $E_{G,exp}(t)$ sowie die berechneten Signale $E_R(t)$ und $E_G(t)$ sind für $Re_G = 290$ sowie Filmreynoldszahlen zwischen 0 und 306 in *Abbildung 2-9* dargestellt. Die gemessenen Signale $E_{G,exp}(t)$ (*) werden durch die berechneten Signale $E_G(t)$ (-) gut abgebildet. Die angepasste Bodensteinzahl ist neben dem Verlauf der Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$, Indikator zur Bewertung der Rückvermischung im Reaktor. Die berechneten Bodensteinzahlen und mittleren Verweilzeiten der angepassten Kurven zeigt *Tabelle 2-5*. Auch die experimentell ermittelten Verweilzeiten stimmen gut mit der hydrodynamischen Verweilzeit von $\tau = 2,85$ s überein.

Im Gegenstrombetrieb nimmt die Bodensteinzahl ab, während die Filmreynoldszahlen steigt (Vgl. *Abbildung 2-9 a) – d)*). Dies bedeutet eine größere Rückvermischung im Reaktor. Aufgrund der höheren Filmgeschwindigkeit wird mehr Gas in entgegengesetzte Richtung mitgerissen, woraus eine stärkere Rückströmung in der Gasphase und eine breitere Verweilzeitverteilung resultieren. Für $Re_F = 197$ fällt die Bodensteinzahl auf den Wert 2 während der Wert für $Re_F = 296$ wieder bei 7 liegt. Im Gegenstrom wäre zu erwarten, dass eine Erhöhung von Re_F zu einer Verstärkung der Rückvermischung führt.



*Abbildung 2-8: a) Entdimensionierte Werte der Vierfachbestimmung (rot) und der resultierende Mittelwert (schwarz) für * Peripherie und o Gesamtsystem. b) Bestimmung der Verweilzeitdichtefunktionen $E(t)$ durch numerische Ableitung.*

Tabelle 2-5: Bodensteinzahlen der angepassten Verweilzeitdichtefunktionen $E_R(t)$ für $Re_G = 290$, verschiedene Filmreynoldszahlen, sowie Gegen- und Gleichstrombetrieb.

Re_F	Re_G	Bo Gegenstrom	\bar{t} Gegenstrom	Bo Gleichstrom	\bar{t} Gleichstrom
0	290	25	2.90	12	2.77
98	290	9	2.76	14	2.78
197	290	2	2.89	17	2.81
296	290	7	2.78	18	2.82

Vermutlich ist die ermittelte Bodensteinzahl bei $Re_F = 197$ zu klein. Eine fehlerhafte Messung bei einer der Messreihen kann nachträglich nicht identifiziert werden. Die Einzelmessungen der Vierfachbestimmung zeigen keine auffälligen Abweichungen. Es folgt die Ermittlung des Reaktorsignals $E_R(t)$. Dieses wird mit Gl. (2-28) unter Variation der Bodensteinzahl Bo so angepasst, dass Gl. (2-31) minimal wird. Das bedeutet, dass das durch Faltung von $E_{p,exp}(t)$ und $E_R(t)$ ermittelte Antwortsignal des Gesamtsystems $E_G(t)$ dem gemessenen Antwortsignal $E_{G,exp}(t)$ bestmöglich angenähert wird.

Die Auswertung des Gleichstrombetriebs zeigt das reziproke Ergebnis. Mit zunehmender Filmreynoldszahl steigt die Bodensteinzahl. Es resultiert eine engere Verweilzeitverteilung. Die Steigung der Bodensteinzahl nimmt hingegen ab, was darauf deuten lässt, dass ein Maximum der Bodensteinzahl existieren könnte. Theoretisch sind drei Strömungsprofile im Gleichstrombetrieb denkbar. Diese sind in *Abbildung 2-10* dargestellt. Ist der Gasvolumenstrom gering, könnte es durch die hohe Geschwindigkeit des Films zu Rückströmungen im Reaktorzentrum kommen (Vgl. *Abbildung 2-10 a*). Durch Erhöhung des Gasstroms oder Verringerung der Filmgeschwindigkeit könnte entsprechend der *Abbildung 2-10 b*) ein Pfropfenprofil in der Gasphase vorliegen. Dies würde theoretisch zur maximalen Bodensteinzahl führen. Durch weitere Erhöhung des Gasvolumenstrom (Vgl. *Abbildung 2-10 c*) erhöht sich die Gasgeschwindigkeit in der Reaktormitte und die Bodensteinzahl würde wieder sinken, da die Verteilung wieder breiter wird. Die Berechnung der Filmreynoldszahl, bei der die Filmgeschwindigkeit der mittleren Geschwindigkeit der Gasphase für $Re_G = 290$ entspricht, liegt bei $Re_F \approx 55$. Das bedeutet, dass die Bodensteinzahl eigentlich sinken und die Verweilzeitverteilung breiter werden sollte. Da dies in den Untersuchungen nicht der Fall ist, scheint noch ein weiterer Effekt vorzuliegen, der dies überlagert.

Der Vergleich der Verweilzeitdichtefunktionen bei flüssigkeitsfreier Messung ($Re_F = 0$, *Abbildung 2-9 a*) und *Abbildung 2-9 e*) zeigt eine viel engere Verteilung im Gegenstrom als im Gleichstrom. Der Grund ist die Strömungsführung am unteren Ende des Reaktors. Im Gegenstrom tritt das Gasphase durch die Umlenkung orthogonal zum Film in die Filmzone ein. Im Gleichstrom gelangt das Gas am oberen Ende des Reaktors parallel zum Film in den Reaktor. Hohe Gasgeschwindigkeiten durch den kleineren Rohrquerschnitt am Eingang sorgen dafür, dass ein Teil des Gases tief in den Reaktor eindringt bevor sich ein Strömungsprofil ausbilden kann. Dies geschieht im Gegenstrombetrieb nicht, da die Einströmung senkrecht zum Film ist. Bei vorhandener Filmströmung gleicht eine hohe Filmgeschwindigkeit diesen Einströmeffekt schneller aus. Dies erklärt auch, warum mit steigender Re_F die Bodensteinzahl steigt, obwohl diese theoretisch kleiner werden müsste.

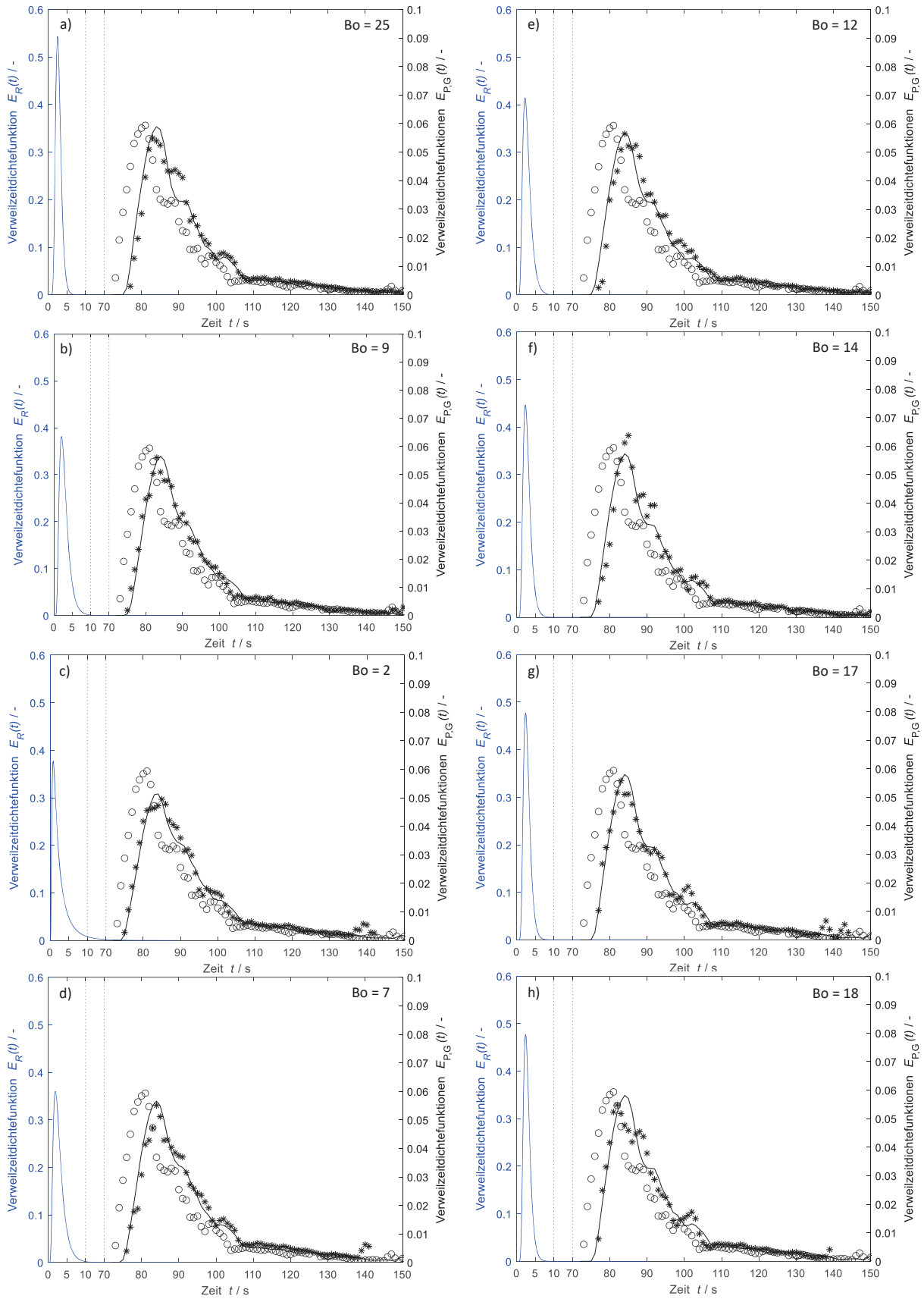


Abbildung 2-9: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen $\circ E_{P,exp}(t)$ und $* E_{G,exp}(t)$ sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale $(-)$ $E_G(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $Re_G = 290$ und variierender Filmreynoldszahl a)+e) $Re_F = 0$ b)+f) $Re_F = 102$ c)+g) $Re_F = 204$ d)+h) $Re_F = 306$.

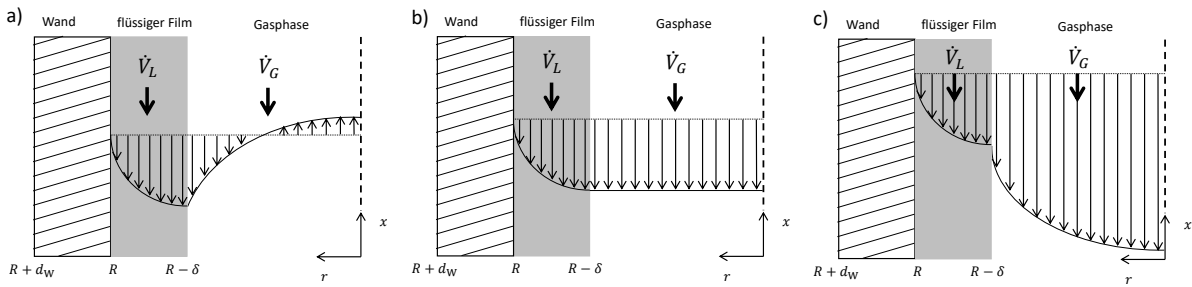


Abbildung 2-10: Strömungszustände von Film- und Gasphase im Gleichstrombetrieb: a) bei geringem Volumenstrom entsteht eine Rückströmung in der Reaktormitte, b) mittlere Geschwindigkeit der Gasphase entspricht der Filmgeschwindigkeit an der Phasengrenze, c) sehr großer Volumenstrom führt zu Strömungsprofil mit maximaler Geschwindigkeit in der Reaktormitte.

Für den kleineren Volumenstrom (3 L min^{-1} entspricht $Re_G = 87$) werden dieselben Experimente durchgeführt. Das Pendant zu *Abbildung 2-9* befindet sich im Anhang A (Vgl. *Abbildung A-5*). Zur weiteren Diskussion werden die ermittelten Verweilzeitdichtefunktionen des Reaktors $E_R(\theta)$ dargestellt (Vgl. *Abbildung 2-11*). Zudem sind die Bodensteinzahlen und mittleren Verweilzeiten \bar{t} der angepassten Funktionen in *Tabelle 2-6* aufgeführt.

Der zuvor beobachtete Effekt bei der Einströmung konnte für $Re_G = 87$ bestätigt werden. Die ermittelte Bodensteinzahl im Gegenstrom beträgt mit 103 fast das Dreifache der Bodensteinzahl im Gleichstrombetrieb ohne Filmströmung. Die Verweilzeitverteilung ist wesentlich enger. Zudem wird bestätigt, dass die Rückvermischung im Gegenstrom bei zunehmender Re_F verstärkt wird. Im Gleichstrombetrieb ist keine Tendenz zu erkennen. Die ermittelten Bodensteinzahlen mit Filmströmung liegen alle im Bereich im selben Größenbereich. Vermutlich liegt das Strömungsprofil aus *Abbildung 2-10 a*) vor, welches für eine ähnlich starke Vermischung sorgt, wie der Betrieb im Gegenstrom.

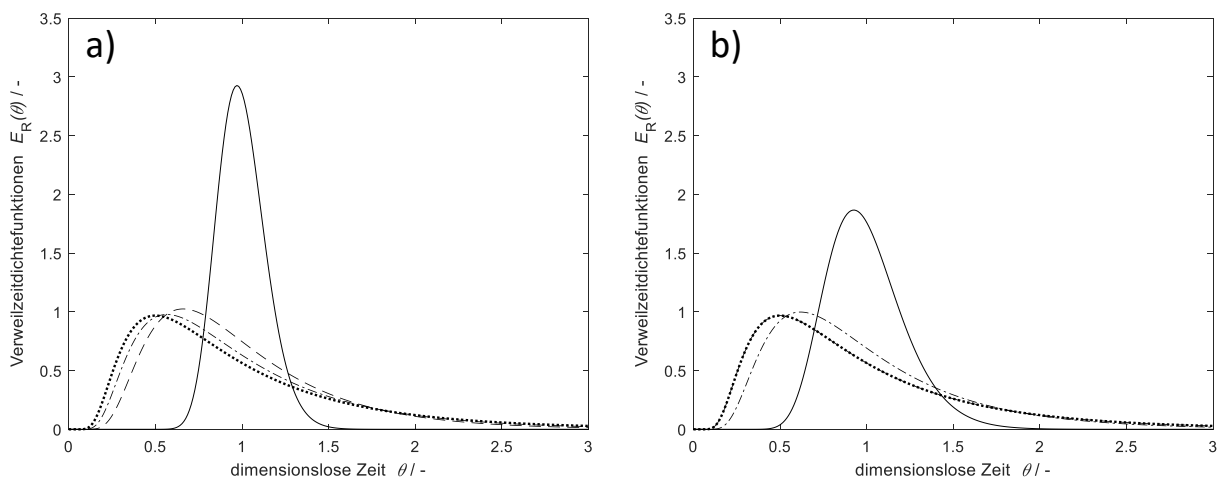


Abbildung 2-11: Berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ für den a) Gegenstrombetrieb und den b) Gleichstrombetrieb für $Re_G = 87$ und (—) $Re_F = 0$; (---) $Re_F = 102$; (- - -) $Re_F = 204$; (· · ·) $Re_F = 306$.

Tabelle 2-6: Bodensteinzahlen der angepassten Verweilzeitdichtefunktionen $E_R(t)$ für $Re_G = 44$, verschiedene Filmreynoldszahlen, sowie Gegen- und Gleichstrombetrieb.

$Re_F / -$	$Re_G / -$	Gegenstrom	Gleichstrom	Gleichstrom	Gleichstrom
		$Bo / -$	τ / s	$Bo / -$	τ / s
0	87	103	9,48	39	9,48
98	87	7	9,48	4	9,48
197	87	5	9,48	6	9,48
296	87	4	9,48	4	9,48

Die experimentellen Verweilzeituntersuchungen geben einen ersten Einblick in das Strömungsverhalten der Gasphase und den Einfluss der Filmströmung. Die wichtigsten Beobachtungen und daraus resultierende Thesen werden kurz zusammengefasst:

- Die Existenz einer Filmströmung nimmt großen Einfluss auf das Verweilzeitverhalten der Gasphase.
- Bei Erhöhung der Filmströmung im Gegenstrombetrieb wird die Vermischung in der Gasphase erhöht.
- Die Strömungsführung am Eingang des Reaktors nimmt großen Einfluss auf das Verweilzeitverhalten und die Rückvermischung.
- Im Gleichstrom existiert die Möglichkeit durch Anpassung von Gas- und Flüssigvolumenstrom eine Pfropfenströmung zu erzeugen.

2.4.3 Vergleich von simuliertem und experimentellem Verweilzeitverhalten

Zur Belegung bzw. Widerlegung der aufgestellten Beobachtungen und Thesen aus Kapitel 2.4.2, werden die zuvor durchgeführten Verweilzeitexperimente simulativ abgebildet. Äquivalent zu den Experimenten wird in der Simulation das eintretende Gas zum Zeitpunkt Null umgeschaltet und die Verweilzeitsummenkurve am Reaktorausgang aufgenommen. Aus der Summenkurve wird dann durch numerische Ableitung die Verweilzeitdichtefunktion bestimmt. Diese werden mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

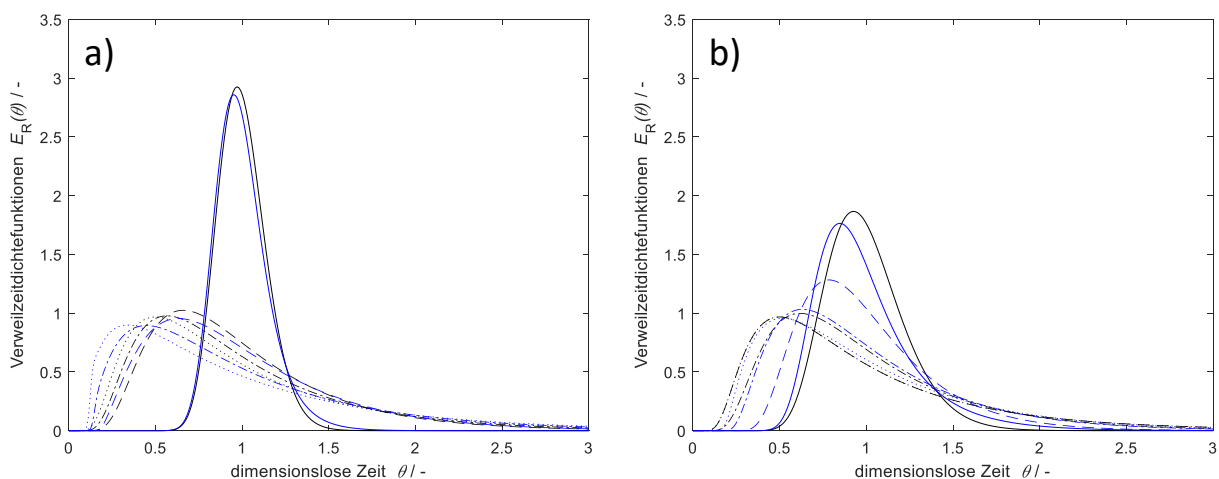


Abbildung 2-12: dimensionslose Verweilzeitdichtefunktionen für $Re_G = 87$ bei variierender Flüssigkeitsreynoldszahl (—) $Re_F = 0$; (---) $Re_F = 98$; (-·-) $Re_F = 197$ (···) $Re_F = 296$. Die aus den Experimenten ermittelten Funktionen sind schwarz und die Ergebnisse der Simulation blau für a) Gegenstrombetrieb und b) Gleichstrombetrieb dargestellt.

Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation ist in *Abbildung 2-12* für einen Gasvolumenstrom von 3 L min^{-1} ($Re_G = 87$) dargestellt. Für beide Betriebsmodi bildet die Simulation die Verweilzeitdichtefunktionen aus dem Experiment gut ab. Im Gegenstrombetrieb (links) stieg das Signal etwas früher als in den Experimenten an und läuft dann ab $\theta > 2$ kaum erkennbar flacher aus. Möglicherweise wird die Zone oberhalb des Flüssigkeitseingangs im Experiment besser durchströmt als in der Simulation. Im Gleichstrombetrieb (rechts) kommt der Tracer in der Simulation etwas später an als im Experiment. Zudem lagen die Messung und die Simulation für den Fall $Re_F = 98$ weit entfernt voneinander. Die Simulation zeigt das zu erwartende Ergebnis. Bei Abnahme der Filmgeschwindigkeit, wird die Verweilzeitverteilung enger, da sich mittlere Gasgeschwindigkeit und Filmgeschwindigkeit annähern und das Strömungsprofil von *Abbildung 2-10 a)* mehr in Richtung des Profils von *Abbildung 2-10 b)* verschoben wird. Zuletzt wird der zuvor erwähnte Einströmeffekt durch die Simulation bestätigt. *Abbildung 2-13* zeigt die Strömungsprofile in Abhängigkeit der axialen Position im Reaktor für Gleichstrom- und Gegenstrombetrieb mit und ohne Filmströmung.

Im Gegenstrom liegt aufgrund der Umlenkung am Eingang über den gesamten Reaktor ein gleichmäßiges Strömungsprofil vor (Vgl. *Abbildung 2-13 a)* und c)). Im Gleichstrom ist, beim Fall ohne Filmströmung zu erkennen, dass das Gas aus dem Eingang in der Rohrmittre ($r = 0$) eine sehr hohe Geschwindigkeit hat und erst ab $x = 0,3 \text{ m}$ ein gleichmäßiges Strömungsprofil vorliegt. Durch die Existenz der Filmströmung ist das Profil auf einer kürzeren Strecke ausgebildet. Jedoch ist zu erkennen, dass in der Reaktormitte eine Rückströmung vorliegt, wodurch die kleineren Bodensteinzahlen im Gleichstrom für $Re_G = 87$ resultieren.

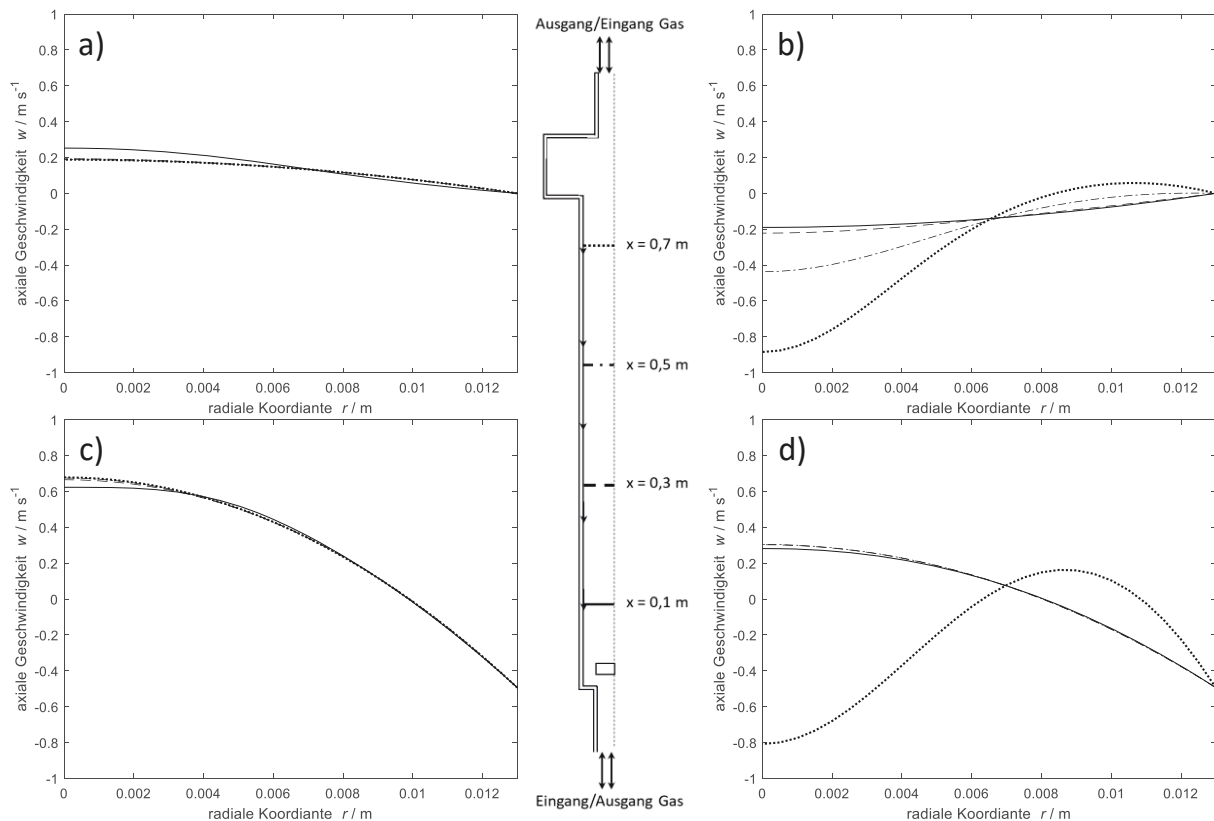


Abbildung 2-13: Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und im b) Gleichstrom entlang des Reaktors für $Re_G = 87$ ohne Filmströmung und im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom mit Filmströmung ($Re_F = 98$) bei axialen Positionen von (-) $0,1 \text{ m}$, (--) $0,3 \text{ m}$, (- -) $0,5 \text{ m}$ und (- ·) $0,7 \text{ m}$.

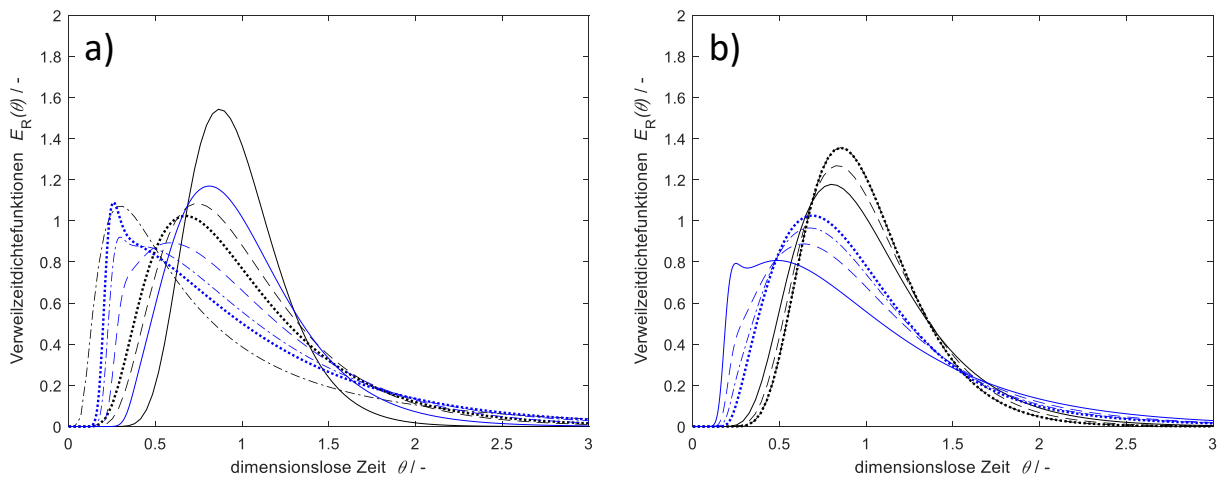


Abbildung 2-14: dimensionslose Verweilzeitdichtefunktionen für $Re_G = 290$ bei variierender Flüssigkeitsreynoldszahl (—) $Re_F = 0$; (---) $Re_F = 98$; (-·-) $Re_F = 197$ (··) $Re_F = 296$. Die aus den Experimenten ermittelten Funktionen sind schwarz und die Ergebnisse der Simulation blau für a) Gegenstrombetrieb und b) Gleichstrombetrieb dargestellt.

Auch für den größeren Volumenstrom von 10 L min^{-1} ($Re_G = 290$) wird das Verweilzeitverhalten simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Abweichung zwischen Simulation und Experiment ist bei dem großen Volumenstrom deutlicher (Vgl. Abbildung 2-14). Dennoch bestätigt die Simulation die Trends aus den Experimenten. Mit zunehmendem Flüssigkeitsvolumenstrom wird die Verweilzeitverteilung im Gleichstrom enger. Im Gegenstrom nimmt die Vermischung mit steigender Filmgeschwindigkeit zu. Für $Re_F > 196$ ähnelt die Verweilzeitdichtefunktion eher einer Kombination aus idealem Rohrreaktor und idealem Rührkessel. Der kurz auftretende Peak und das leicht wellige Abflachen der Kurve könnte zudem ein Indiz dafür sein, dass die breitere Zone oberhalb des Flüssigkeitseingangs teilweise durch eine Kurzschlussströmung überbrückt wird. Diese Fälle sind mit dem Dispersionsmodell und der Bodensteinzahl nicht mehr gut abzubilden, wodurch die gewählte Methode der Auswertung an ihrer Grenzen gestoßen sein könnte.

Im Gleichstrombetrieb ohne Film tritt die im Gegenstrom beobachtete Kurzschlussströmung in Form eines kleinen Peaks der Verweilzeitdichtefunktion ebenfalls auf. Die Erhöhung der Filmströmung erzeugt wie im Experiment eine engere Verweilzeitverteilung. Wie zuvor beschrieben gleicht die höhere Filmströmung den Effekt der Kurzschlussströmung aus. Die mit *Abbildung 2-13* vergleichbaren Strömungsprofile sind im Anhang A (*Abbildung A-12* und *Abbildung A-13*) dargestellt.

Mithilfe der Simulation können die Thesen 1 und 2 bestätigt werden und erste Rückschlüsse auf die Richtigkeit der Thesen 3 und 4 gezogen werden. Eine Überprüfung von These 3 und These 4 wird durch eine Veränderung der Reaktorgeometrie vorgenommen.

2.4.4 Geometrie Anpassung zur Eliminierung der Einlaufeffekte im Gleichstrombetrieb

Der kleine Bereich oberhalb des Flüssigkeitseingangs, sowie der kleine Durchmesser des Gaseingangs führen im Gleichstrombetrieb zu einer großen Einlauflänge. Durch eine Vergrößerung des Durchmessers am Reaktoreingang, soll der Einlaufeffekt eliminiert werden (Vgl. Reaktoren aus *Abbildung 2-13* und *Abbildung 2-15*). Zudem soll ein optimales Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsvolumenstrom eingestellt werden und die mögliche Bildung einer Pfropfenströmung bestätigt werden. Der optimale theoretische Flüssigkeitsvolumenstrom für $Re_G = 290$ wurde bereits mit $\dot{V}_L = 0,27 \text{ L min}^{-1}$ ($Re_F = 55$) berechnet. Die Verweilzeitdichtefunktionen, sowie die Gasgeschwindigkeitsprofile entlang des Reaktors zeigen die Auswirkung der Geometrie Anpassung. Die Verweilzeitverteilung für die optimierte Filmströmung ($Re_F = 55$) ist am engsten und kommt der Verteilung eines idealen Rohrreaktors nahe (*Abbildung 2-15 a*). Ohne Film (*Abbildung 2-15 b*) und

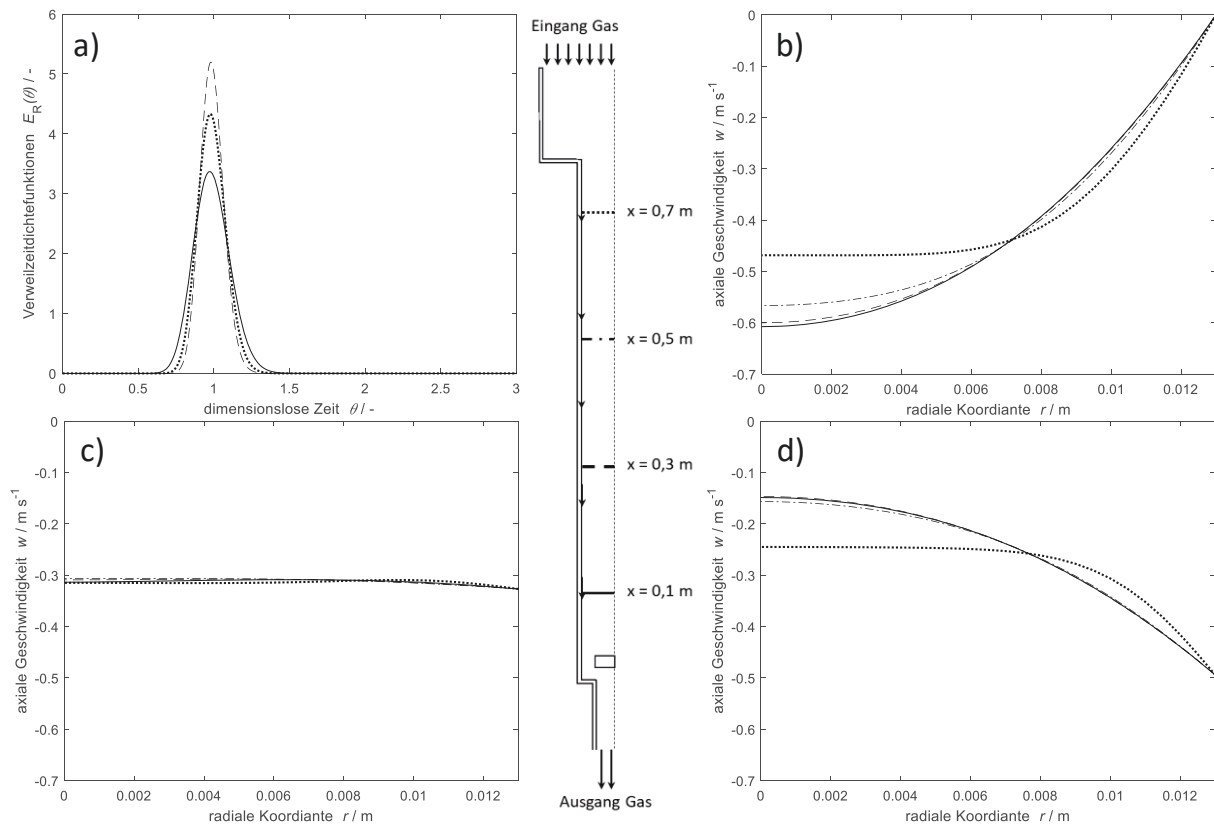


Abbildung 2-15: a) Verweilzeitdichtefunktionen im Gleichstrom bei optimierter Geometrie für $Re_G = 290$ und (---) $Re_F = 0$ (--) $Re_F = 55$ (-·-) $Re_F = 98$ sowie die zugehörigen Geschwindigkeitsprofile b) für $Re_F = 0$, c) für $Re_F = 55$, d) für $Re_F = 98$ bei $x = (-) 0,1$ m; (---) $0,3$ m; (-·-) $0,5$ m und (-·-) $0,7$ m.

bei höherem Volumenstrom (Abbildung 2-15 d)) bilden sich jeweils Strömungsprofile mit maximaler Geschwindigkeit im Rohrzentrum bzw. an der Phasengrenze aus. Das Resultat ist eine breitere Verweilzeitverteilung.

Nach der Änderung der Geometrie werden die Thesen 3 und 4 ebenfalls bestätigt. Die Verbreiterung des Einlasses ist zudem nicht unrealistisch, da bei einem großtechnischen Fallfilmreaktor viele parallele Rohre aus einem großen Reservoir gespeist werden würden.

2.4.5 Einfluss radialer Strömungs- und Temperaturprofile

Das laminare Strömungsmodell zeigt in der Verweilzeitstudie eine ausreichend genaue Darstellung des Strömungsverhalten und der Interaktion zwischen Gas- und Flüssigphase. Daher wird das Modell inklusive Wärmetransport und Reaktion mit dem Vergleichsmodell von Munera-Parra²⁹ verglichen. Eine schematische Darstellung des Modells und des untersuchten Bereichs zeigt *Abbildung 2-16*.

Das CFD-Modell bildet den gesamten Bereich des Fallfilmreaktors inklusive Eingang und Ausgang ab. Im Bereich zwischen $x = 0,3$ m - $0,8$ m wird die Strömung weder vom Eingang noch vom Ausgang beeinflusst. Daher wird das Modell so modifiziert, dass die Reaktion in der Gasphase und an der Filmoberfläche nur in diesem Bereich stattfindet. Dies ermöglicht den genauen Vergleich mit den Ergebnissen von Munera-Parra. Die Randbedingungen werden dem Vergleichsmodell entsprechend angepasst und sind in *Tabelle 2-7* aufgelistet.

Tabelle 2-7: Simulationsparameter des Vergleichsmodells²⁹ als Eingangsparameter und Randbedingungen für die CFD Simulation.

$\dot{V}_{G,0} / \text{L min}^{-1}$	$T_{G,0} / \text{K}$	R / m	$Re_G / -$	$\dot{V}_{L,0} / \text{L min}^{-1}$	$T_{L,0} / \text{K}$	$Re_L / -$	Filmmedium	$y_{\text{CH}_4,0}$
22,45	900	0,025	79,4	2,64	1500	2679	Zinn	1

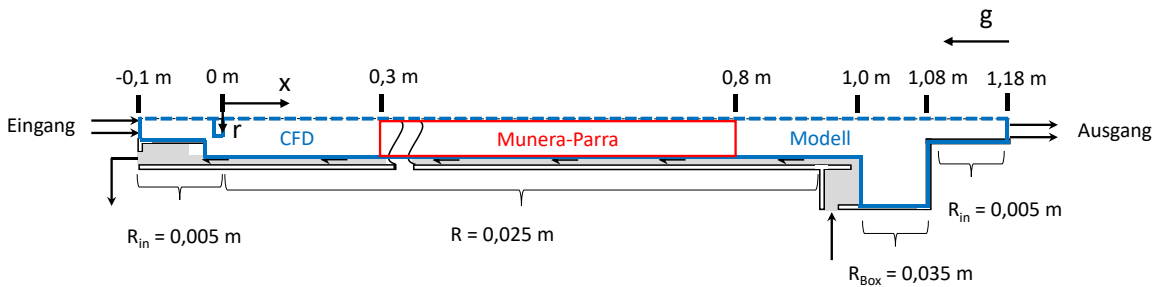


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des Fallfilmreaktors mit Modellmaßen. Der blaue Bilanzraum umfasst das gesamte CFD-Modell. Zum Vergleich mit Munera-Parra²⁹ wurden nur die Ergebnisse des roten Bilanzraumes herangezogen.

Das Gas (100 % Methan) wird mit $T_{G,0} = 900 \text{ K}$ zugeführt während die Flüssigkeit (flüssiges Zinn) bei 1500 K in den Reaktor geführt wird. Der Reaktor wird nicht extern beheizt. Zwischen $x = 0,3 \text{ m}$ und $x = 1,0 \text{ m}$ wurde die Filmtemperatur lediglich durch die Interaktion von Gas- und Flüssigphase, sowie der Reaktionswärme beeinflusst. Für $x < 0,3 \text{ m}$ wurde die Temperatur außerhalb der Reaktorwand mit auf 900 K eingestellt. Dadurch kühlt der Film schnell ab und wärmt das Reaktionsgas nur gerungfügig vor, bevor es in die Reaktionszone (Abbildung 2-16 rot) strömt. Zum Vergleich werden das Reaktionsmodell mit Unterscheidung zwischen homogener Gasphasenreaktion (Gl. (2-46)) und heterogener Reaktion am Film (Gl. (2-50)) ausgewählt. Insgesamt werden vier Szenarien betrachtet:

Szenario 1 dient zur Reproduktion des Vergleichsmodells. Dazu dürfen keine Geschwindigkeits- und Temperaturprofile in der Gasphase vorliegen. Die Haftbedingung an der Wand wird durch eine Wandschubspannung von Null ersetzt, wodurch künstlich eine Pfropfenströmung erzeugt wird. Die Wärmeleitfähigkeit des Gases λ_G wird ebenfalls künstlich erhöht, wodurch radiale Temperaturprofile unterdrückt werden. Gleichzeitig dominiert axial noch der konvektive Wärmetransport. Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für die Reaktionen werden gemäß Tabelle 2-4 (homogen, heterogen) ausgewählt.

Szenario 2 berücksichtigte alle auftretenden Profile in der Gasphase. An der Phasengrenze gilt wieder die Haftbedingung und die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wird wieder aus der Mischung berechnet.

Szenario 3 und **Szenario 4** werden entsprechend der Szenarien 1 und 2 entworfen. Der Unterschied liegt bei der Reaktion. Anstelle des homogen/heterogenen Reaktionsmodells wird das globale Reaktionsmodell nach Catalán et al.⁷¹ verwendet. Dieses berücksichtigt nur die Gasphasenreaktion. Die Geschwindigkeitskonstante k_0 wird Tabelle 2-4 (global) entnommen.

Die Ergebnisse der Szenarien 1 bis 4, sowie des Vergleichsmodells sind in Abbildung 2-17 dargestellt. Für das CFD Modell werden der Umsatz, die Gastemperatur und die Reaktionsrate in der Gasphase an verschiedenen Positionen entlang der Längsachse über die Querschnittsfläche des Reaktors gemittelt. Szenario 1 (*) zeigt insgesamt sehr gute Übereinstimmung mit dem Vergleichsmodell (-). Lediglich im vorderen Bereich des betrachteten Bilanzraums (bis $x = 0,2$) sind Abweichungen vorhanden. Die höhere Gastemperatur (Abbildung 2-17 b)) ist auf die künstlich erhöhte Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen wodurch das in den Bilanzraum eintretende Gas vorgewärmt wird. Die höhere Temperatur im vorderen Teil des Reaktors erhöht auch die Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase. Im Vergleich mit Szenario 2 (o) wird deutlich, dass die schlechtere Wärmeleitung und das Vorhandensein eines Geschwindigkeitsprofils mit Rückströmung einen erheblichen Einfluss auf die Reaktion im Reaktor nehmen. Die mittlere Gastemperatur ist in den ersten 5 % des Reaktors höher, da durch die Rückströmung des Films heißes Gas mitgeführt wird und das eintretende Gas vorheizt. Zudem wird bereits reagiertes Gas mitgeführt wodurch bei $x = 0$ ein Umsatz von knapp 17 % vorliegt.

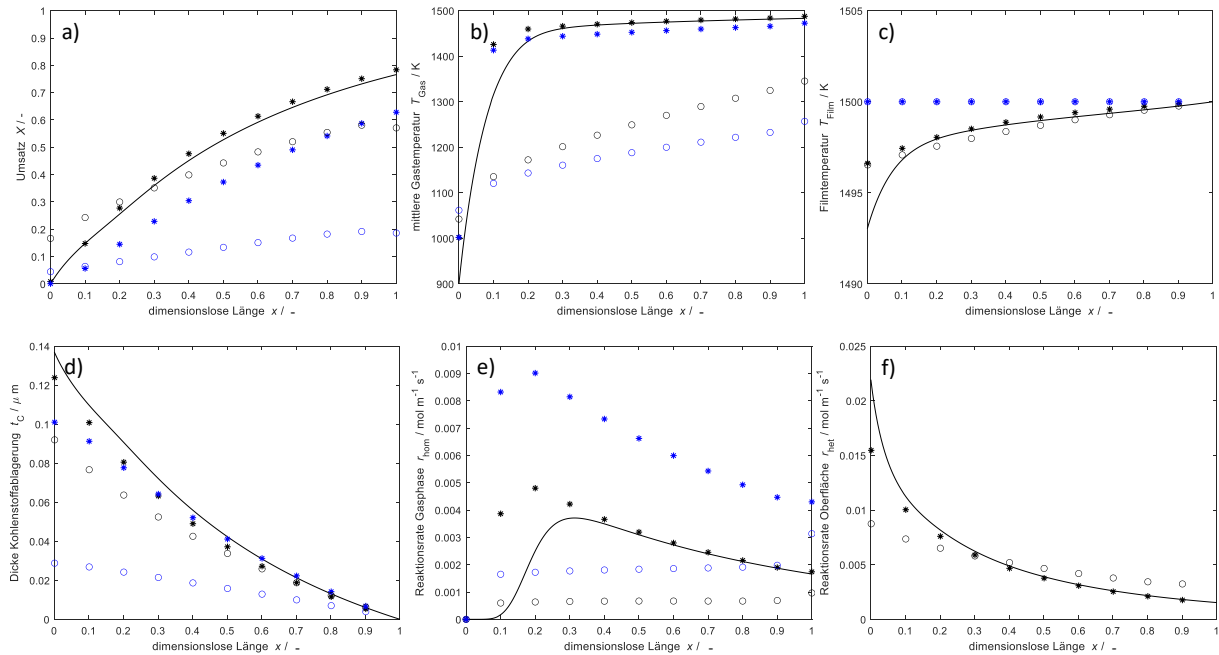


Abbildung 2-17: Vergleich der Simulationsergebnisse von Munera Parra mit den vier Szenarien aus der CFD Simulation. a) Umsatz, b) mittlere Gastemperatur, c) Filmtemperatur, d) die Dicke der Kohlenstoffschicht, e) die mittlere spez. Reaktionsrate in der Gasphase und f) die Reaktionsrate auf der Filmoberfläche sind gegen die dimensionslose Reaktorlänge aufgetragen mit (–) Munera Parra²⁹ * Szenario 1, ○ Szenario 2, * Szenario 3, ○ Szenario 4.

Aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeit in der Reaktormitte und der geringeren Wärmeleitung entstehen Temperaturprofile wodurch die mittlere Gastemperatur sinkt. Die Zone in der die Reaktion abläuft, verlagert sich dadurch stark an den Rand des Reaktors und auf die Filmoberfläche. Die Szenarien 3 und 4 sind mit dem globalen Gasreaktionsmodell von Catalán et al. berechnet worden. Da die Reaktion jetzt ausschließlich in der Gasphase abgebildet wird, äußert sich der Unterschied zwischen Szenario 3 (keine Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile) und Szenario 4 (mit Profilen) deutlicher. Die Gasphasentemperatur ist geringer als bei den Modellen mit Oberflächenreaktion. Grund dafür ist die Endothermie in der Gasphase (Vgl. Entwicklung von Reaktionsrate und Temperatur in *Abbildung 2-17 b*) und e)). Dafür bleibt die Temperatur des Films nahezu konstant, da die endotherme Oberflächenreaktion nicht berücksichtigt wird. Aus dem Vergleich der verschiedenen Szenarien geht hervor, dass der kritische Faktor zur Erreichung hoher Umsätze der gleichmäßige Wärmetransport in die Gasphase ist. Dadurch kann das gesamte Reaktorvolumen ausgenutzt werden. Das Reaktionsmodell von Catalán et al.⁷¹ ist als reine Gasphasenreaktion empfindlicher gegenüber Temperaturprofile. Daher wird in folgenden Simulation das globale Reaktionsmodell verwendet.

2.4.6 Parameterstudie zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Betriebsweisen

Der Einfluss des Gleichstrom- und des Gegenstrombetriebs wird zusammen mit der Nutzung einer externen Wärmequelle (bspw. eines Ofens) und dem Wärmeeintrag durch den heißen Film untersucht. Abschnitt 2.4.5 zeigt, dass aufgrund der geringen Wärmeleitung des Gases große Durchmesser nachteilig waren. Zudem wird das Modell so modifiziert, dass ein möglichst gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil (Pfropfenströmung) ausgebildet wird. Die geänderten Parameter werden in *Tabelle 2-8* zusammengefasst und anhand von *Abbildung 2-18* verdeutlicht.

Tabelle 2-8: Geänderte Modellparameter für weiterführende Simulationen. Die Bezeichnungen der geometrischen Parameter können Abbildung 2-18 entnommen werden.

Parameter Betriebsmodus	Einheit	Altes Modell		
		Gegenstrom		Neue Modelle
			Gegenstrom	Gleichstrom
R	m	0,025	0,013	0,013
$R_{In,aus}$	m	0,005	0,005	0,005
R_{Box}	m	0,035	0,02	0,02
L_{Film}	m	1	3	3
\dot{V}_G	L min ⁻¹	22,45	16,5	16,5
\dot{V}_L	L min ⁻¹	2,64	0,75	0,75
\bar{w}_G	m s ⁻¹	0,191	0,518	0,518
$w_{L,max}$	m s ⁻¹	1,074	0,883	0,883
T_{max}	K	1500	1600	1600
$T_{G,0}$	K	900	900	900
$T_{L,0}$	K	1500	900 / 1600	900 / 1600

Die Reaktordimensionen werden in radialer Richtung verkleinert, um radiale Profile zu glätten und in axialer Richtung vergrößert um ausreichend Reaktionsraum zu gewähren. Zudem wird der Flüssigvolumenstrom reduziert, damit der Film langsamer strömt. Zeitgleich wird der Gasvolumenstrom so angepasst, dass über den Reaktor ein möglichst gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil vorliegt. Damit ist gemeint, dass die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Film und Reaktorzentrum minimal ist. Die beschriebenen Auswirkungen werden anhand der radialen Profile von Temperatur und Gasgeschwindigkeit im Gleichstrombetrieb unter Verwendung einer heiß eingeleiteten Filmströmung demonstriert (Vgl. Abbildung 2-19).

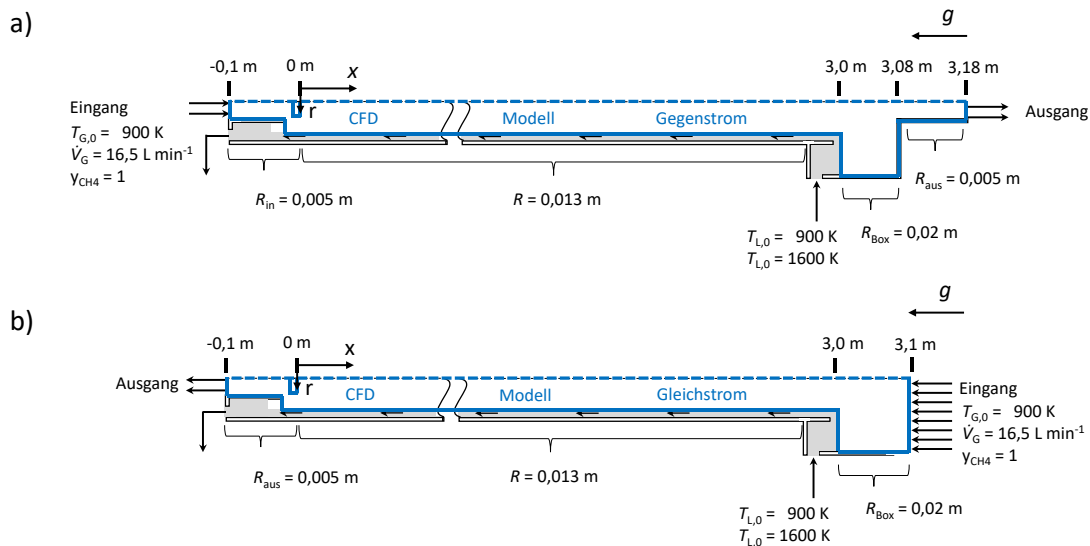


Abbildung 2-18: Schematische Übersicht der Fallfilmreaktormodelle im a) Gegenstrom und b) Gleichstrom mit Informationen zur Geometrie und Eingangsgrößen.

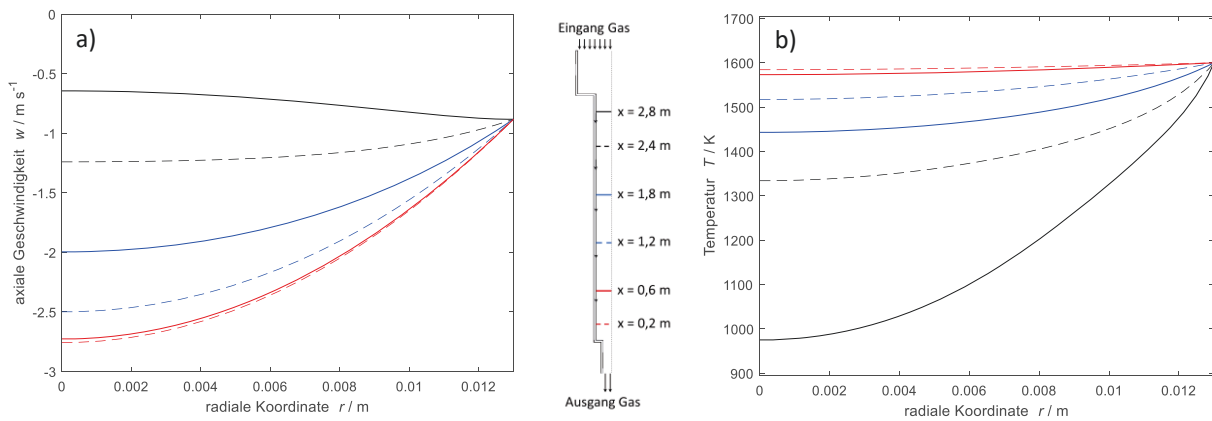


Abbildung 2-19: a) axiale Gasgeschwindigkeit und b) Temperaturprofil aufgetragen gegen die radiale Koordinate an verschiedenen axialen Positionen im Reaktor. (–) $x = 2,8$ m, (– –) $x = 2,4$ m, (–) $x = 1,8$ m, (– –) $x = 1,2$ m, (–) $x = 0,6$ m, (– –) $x = 0,2$ m.

Das Gas strömt bei $x = 3$ m in die Filmzone des Reaktors und tritt bei $x = 0$ m wieder aus. Entsprechend ist die Geschwindigkeit des Gases negativ. Bei 2,8 m war die Geschwindigkeit im Reaktorzentrum ($r = 0$ m) noch betragsmäßig geringer als an der Wand. Durch die steigende Temperatur und die durch die Reaktion erzeugte Molzahlerhöhung, vergrößert sich der Volumenstrom und die Geschwindigkeit im Reaktorzentrum übersteigt die Wandgeschwindigkeit. Bezüglich der Temperatur, genügt die Reaktorlänge trotz kleineren Durchmessers nicht, um im Reaktorzentrum die Filmtemperatur zu erreichen. Dennoch ist auch die Temperaturverteilung viel gleichmäßiger als in den Szenarien aus Abschnitt 2.4.5.

Zuerst wird der Einfluss des **Betriebsmodus** untersucht. Dafür wird die Simulation im Gleichstrom und im Gegenstrom durchgeführt und die Temperaturen und Reaktionsgeschwindigkeiten an fixen radialen Positionen entlang des Reaktors aufgetragen (Vgl. *Abbildung 2-20*). Die Strömungsrichtung des Fallfilms ist der axialen Koordinate entgegengerichtet. Im Gegenstrom (*Abbildung 2-20 a*) und *Abbildung 2-20 b*) wird das Gas im Wandbereich ($r \geq 0,012$ m) schnell auf über 1500 K aufgeheizt. Im Bereich bis 0,01 m werden 1500 K nur noch im Bereich $x \geq 1,5$ m überschritten und im Reaktorzentrum bei $x \geq 2,3$ m. Dadurch verlagert sich auch die Reaktionszone vor allem ins vordere Drittel des Reaktors und besonders an den wandnahen Bereich. Im Gleichstrom werden höhere Temperaturen im Reaktorzentrum erreicht. Zudem wird das Reaktionsgas vor Verlassen des Reaktors wieder abgekühlt. Dies ist vorteilhaft, da abgekühltes Austrittsgas weniger an der Wand des Auslasses reagieren könnte als heißes. Die Reaktionszone kann genauer definiert bzw. eingestellt werden. Jedoch ist auch im Gleichstrom die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktorzentrum, verglichen mit der wandnahen Zone, gering. Die Methanumsätze im Gegenstrom und im Gleichstrom betragen 97,7 % und 99,2 %. Der Unterschied erscheint zunächst nicht sehr groß, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich hoher Umsätze durch die kleinen Konzentrationen sehr gering. Im Gegenstrom müsste der Reaktor zur Erreichung des Vollumsatzes größer dimensioniert werden. Die Erreichung des Vollumsatzes im Gleichstrombetrieb ist auch an den Reaktionsgeschwindigkeiten (*Abbildung 2-20 d*) zu erkennen.

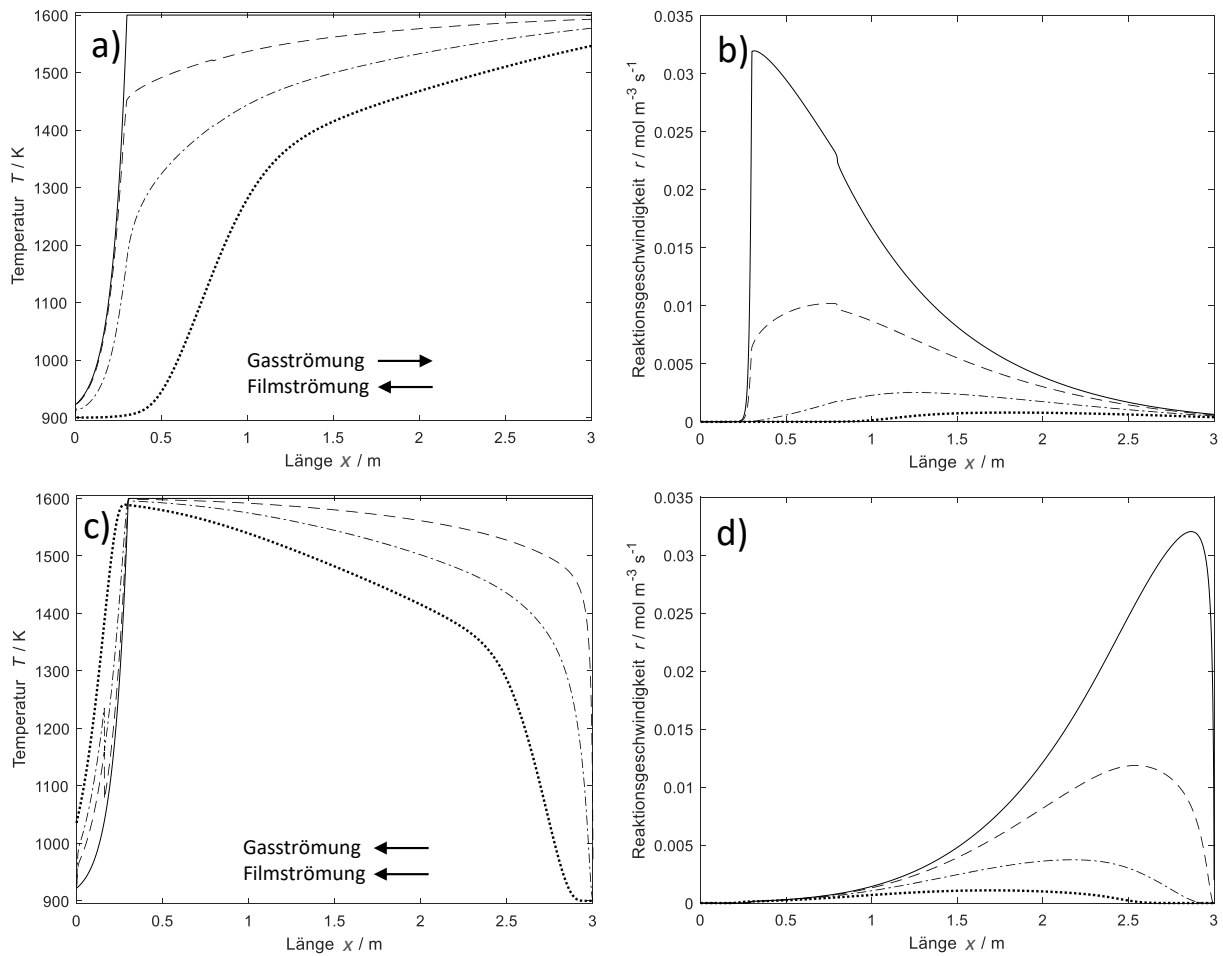


Abbildung 2-20: a) Temperaturprofil im Gegenstrombetrieb im Bereich des Fallfilms ($x = 0 - 3 \text{ m}$) an verschiedenen radialen Positionen im Reaktor. b) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gegenstrombetrieb. c) Temperaturprofil im Gleichstrombetrieb. d) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gleichstrombetrieb (—) $r = 0,013 \text{ m}$ (Film); (---) $r = 0,012 \text{ m}$; (-·-) $r = 0,01 \text{ m}$; (···) $r = 0 \text{ m}$.

Trotz der noch hohen Temperaturen von 1600 K im Bereich $x \leq 0,5 \text{ m}$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu Null, während im Gegenstrombetrieb bei $x = 3 \text{ m}$ immer noch Reaktion stattfindet. Dies bedeutet, dass die Reaktion nicht oberhalb der Filmzone stoppt, wodurch die unerwünschte Bildung von Kohlenstoff oberhalb der Filmzone ermöglicht würde.

Zur Vermeidung des beschriebenen Effektes, muss unter Beibehaltung der Betriebsparameter entweder der Reaktor verlängert werden, um Vollumsatz zu erreichen, oder eine **alternative Temperaturführung** für die Abkühlung des Gases und das Erlöschen der Reaktion sorgen. Hierfür wird die flüssige Phase mit $T_{\text{Lo}} = 900 \text{ K}$ in den Reaktor gegeben und der Bereich zwischen $x = 2,5 \text{ m}$ und $x = 0,5 \text{ m}$ bspw. elektrisch beheizt. Vor und hinter der Reaktionszone entstehen damit Bereiche zum Aufheizen und Abkühlen von Film und Gas. Die Auswirkungen zeigt *Abbildung 2-21* für den Gegenstrom- und den Gleichstrombetrieb.

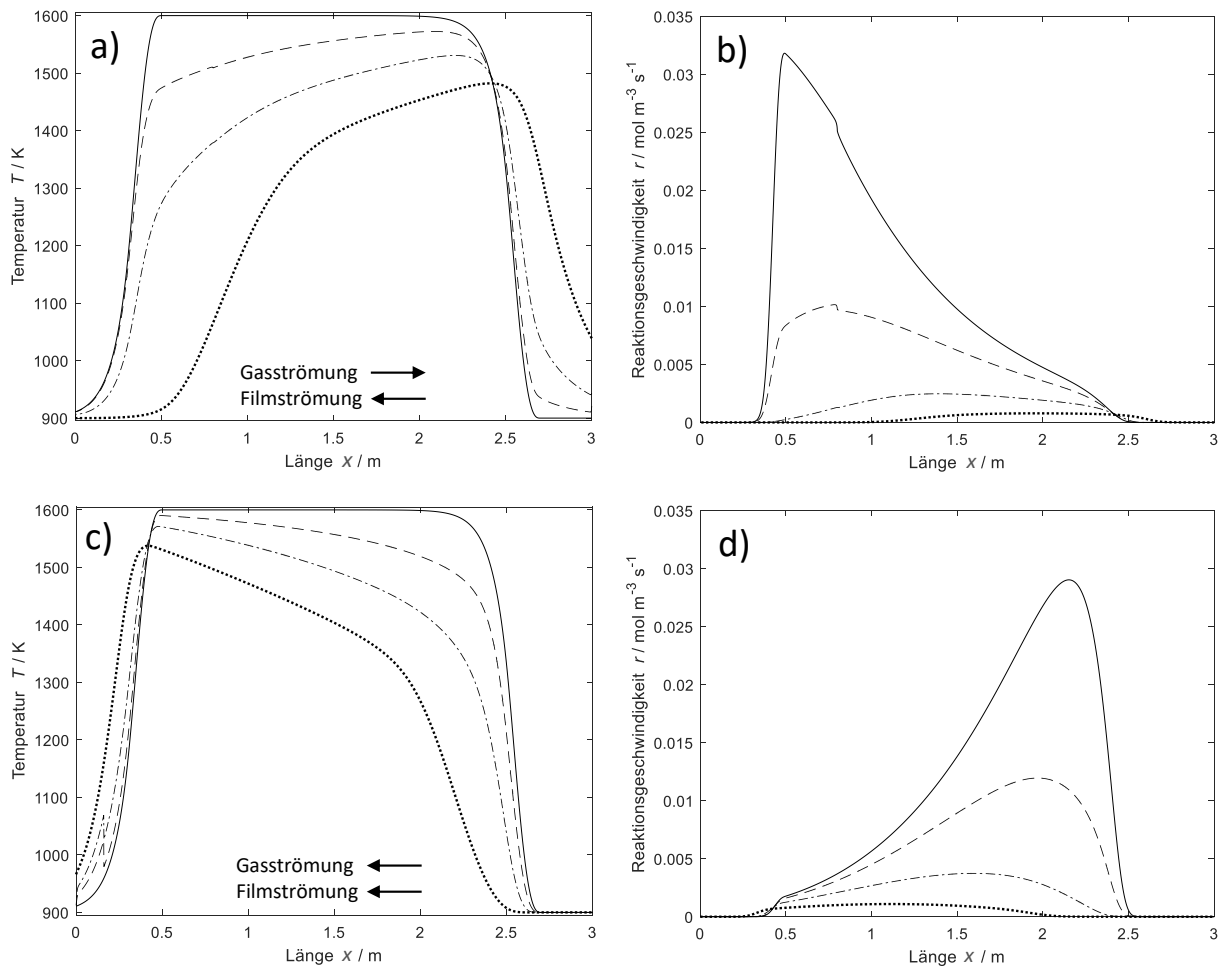


Abbildung 2-21: a) Temperaturprofil im Gegenstrombetrieb im Bereich des Fallfilms ($x = 0 - 3 \text{ m}$) an verschiedenen radialen Positionen im Reaktor. b) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gegenstrombetrieb. c) Temperaturprofil im Gleichstrombetrieb. d) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gleichstrombetrieb bei (-) $r = 0,013 \text{ m}$ (Film); (---) $r = 0,012 \text{ m}$; (- -) $r = 0,01 \text{ m}$; (· ·) $r = 0 \text{ m}$.

Sowohl im Gegenstrombetrieb (Abbildung 2-21 a) und b)) als auch im Gleichstrombetrieb (Abbildung 2-21 c) und d)) entstehen klar abgegrenzte Reaktionszonen. Das Aufheizen und Abkühlen benötigt im Gegenstrom, aufgrund der höheren Gasgeschwindigkeit im Reaktorzentrum deutlich mehr Raum, während im Gleichstrom das Gas bei $x = 3 \text{ m}$ mit 900 K in die Filmzone eintritt und bei $x = 0 \text{ m}$ mit weniger als 1000 K verlässt. Die erzielten Umsätze sind im Vergleich mit dem Konzept des heißen Films etwas geringer, da die Reaktionszone kleiner ist. Im Gegenstrom werden $89,4 \%$ des Methans umgesetzt und im Gleichstrom $94,8 \%$. Der Unterschied ist etwas größer als beim Betrieb mit dem heißen Film, da im Bereich von 90% Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeiten größer sind als bei 98% Umsatz.

Zusammenfassend wird gezeigt, dass im Gleichstrombetrieb bei identischen Heizkonzepten höhere Umsätze als im Gegenstrombetrieb erzielt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Betriebsparameter im Gleichstrombetrieb so eingestellt sind, dass das Strömungsverhalten günstig für die Reaktion ist. Zudem kann im Gleichstrom eine klar definierte Reaktionszone abgegrenzt werden, sodass Reaktionen in Bereichen unbenetzter Wände verhindert werden. Im Gegenstrom wird die Reaktionszone durch die gegensätzliche Strömung etwas breiter und nicht so klar definiert wie im Gleichstrom. Der Wärmeeintrag mittels externer Wärmequelle bietet den Vorteil die heiße Zone nur im Bereich der Filmströmung ausbilden zu können und dadurch Reaktionen in unerwünschten Bereichen zu

verhindern. Das Einleiten des heißen Filmmediums bietet den Vorteil, dass bei gleicher Reaktorlänge der Bereich zum Aufheizen des Films bereits als Reaktionszone genutzt werden kann.

2.4.7 Abtrennung der Partikel

Mithilfe des flüssigen Films soll der Kohlenstoff aus dem Reaktor ausgetragen werden, ohne dass sich dieser an der Reaktorwand ablagert. Die Injektion und Verfolgung von Kohlenstoffpartikeln soll dabei helfen, eine erste Idee der Partikelabtrennung über den Film zu gewinnen.

Entsprechend Abschnitt 2.3.4 werden Injektionspunkte im Reaktor verteilt. Der radiale Abstand zwischen den Injektionen betrug $l_r = 2$ mm und der axiale Abstand $l_{ax} = 2$ cm. Die Punkte werden im Bereich zwischen $r = 0,002 - 0,012$ m und $z = 0-3$ m verteilt, sodass insgesamt 906 Injektionen vorliegen. Der Partikelmassenstrom wird an die Reaktionsgeschwindigkeit der Pyrolysereaktion gekoppelt (Gl. (2-53)). Unterschiedliche Partikeldurchmesser werden bei den Untersuchungen berücksichtigt. Dabei ist der Partikeldurchmesser innerhalb einer Simulation konstant. Die Simulation wird für unterschiedliche konstante Partikeldurchmesser im Bereich zwischen $0,05 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ durchgeführt. Dies deckt den Bereich zwischen Primärpartikeln und Agglomeraten großflächig ab.

Die Partikelbahnen der injizierten Partikel werden infolge der Simulation verfolgt. Dabei wird für jede Reaktorwand bzw. den Ausgang ermittelt welcher Massenstrom auf die entsprechende Wand trifft oder den Reaktor durch den Ausgang verlässt. Unterschieden wird zwischen den Bereichen „Reaktorausgang“, „flüssiger Film“ (Flüssigkeitseingang, Flüssigkeitsausgang und Fallfilm) und „Reaktorwand“ (Reaktorwände). Es wird angenommen, dass Partikel, welche auf den flüssigen Film treffen, dort haften bleiben und mit der Flüssigkeit den Reaktor verlassen. Partikel die auf eine unbenetzte Wand treffen verbleiben im Reaktor und können diesen potenziell verblocken. Die Anteile der Massenströme, die auf einen der drei erläuterten Fälle treffen, sind in *Abbildung 2-22* dargestellt.

Im Gegenstrombetrieb (*Abbildung 2-22 a*) können zwischen 75 % und 82 % der Partikel, abhängig von der Partikelgröße über die flüssige Phase abgetrennt werden. Mit zunehmendem Durchmesser steigt dieser Anteil. Gleichzeitig nimmt der Anteil, welcher den Reaktor durch den Reaktorausgang verlässt von ca. 25 % auf ca. 18 % ab. Für $50 \mu\text{m}$ Partikelgröße fällt auf, dass ein Partikelstrom auf die unbenetzte Reaktorwand trifft. Hierbei handelt es sich um die oberste Wand neben dem Ausgangsrohr des Reaktors. Die größeren und schwereren Partikel sind träger als die sehr kleinen Primärpartikeln. Die Trägheitskräfte sorgen dafür, dass die Partikel im Bereich oberhalb des Films nicht mehr in Richtung

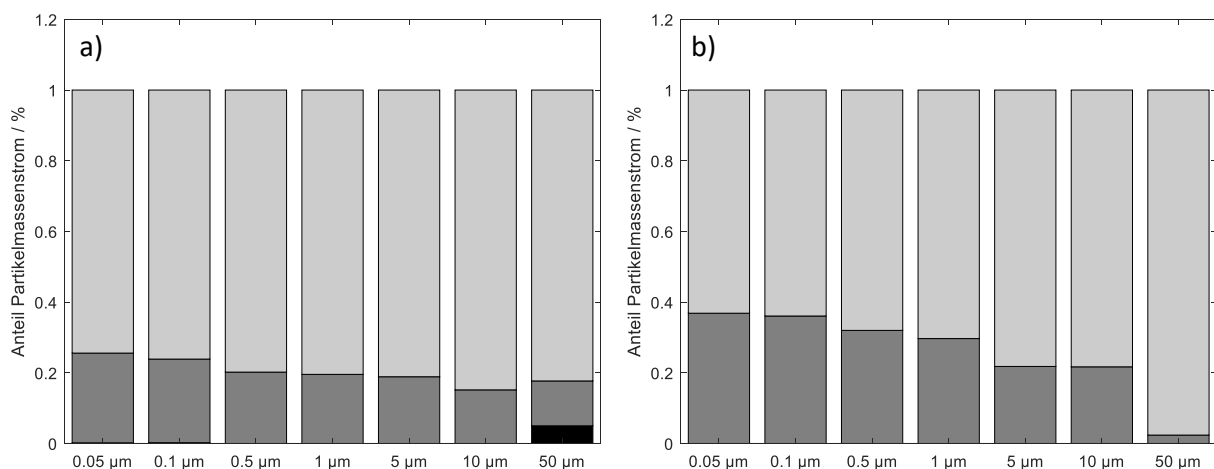


Abbildung 2-22: Anteile am Partikelmassenstrom in Abhängigkeit der injizierten Partikelgröße und des Ortes an dem der Partikel den Reaktor verlässt bzw. an dem der Partikel verbleibt
 ■ Reaktorwand ■ Reaktorausgang ■ flüssiger Film für a) den Gegenstrombetrieb und b) den Gleichstrombetrieb.

des Ausgangs mitgerissen werden, sondern auf die Reaktorwand treffen und dort haften bleiben. Dies spricht auch dafür, dass die Abtrennung über den Film zunächst zunimmt, da größere Partikel im unteren Bereich des Reaktors nicht mit der Strömung nach oben gerissen werden. Stattdessen treffen diese auf die im Boden des Reaktors stehende Flüssigkeit.

Im Gleichstrombetrieb ist ein vergleichbares Muster zum Gegenstrombetrieb auszumachen. Mit zunehmender Partikelgröße steigt der Anteil des Kohlenstoffstroms der den Reaktor über den flüssigen Film verlässt, während der Anteil der durch den Reaktorausgang getragenen Partikel sinkt. Im Gleichstrom mit dem Heizkonzept der externen Wärmequelle, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel auf eine unbenetzte Reaktorwand trifft zudem sehr gering, da oberhalb des Flüssigkeitseingangs noch kein Reaktion stattfindet und die einzige weitere unbenetzte Wand am Reaktorausgang ist. Die Zunahme der auf den Film treffenden Partikeln ist vermutlich ebenfalls auf die trägeren Partikeln zurückzuführen. Diese werden im unteren Teil des Reaktors nicht mehr vom austretenden Gasvolumenstrom mitgerissen, sondern treffen auf die Flüssigkeit am Boden des Reaktors.

2.5 Zusammenfassung

Das Reaktorkonzept des Fallfilmreaktors wurde verwendet um die Reaktorwand bei der Pyrolyse von Methan zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff vor Feststoffablagerungen zu beschützen. Üblicherweise werden Fallfilmreaktoren für Gas-Flüssigreaktionen eingesetzt, bei denen das Gas im Überschuss zugegeben wird, wodurch Verweilzeit und Verweilzeitverteilung der Gasphase bei der Reaktorauslegung eine geringe Rolle zukommt. Die Pyrolysereaktion findet in der Gasphase statt, sodass die Verweilzeitverteilung direkten Einfluss auf die Reaktion nimmt.

Im experimentellen Teil wurden die wichtigsten hydrodynamischen Eigenschaften von Film und Gasphase näher untersucht. Bei Umfangsbelastungen zwischen $0,36 - 1,42 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ wurde die Filmdicke eines Wasserfilms vermessen. Die Ergebnisse korrelierten im Bereich $< 10 \%$ mit den Korrelationen von Brauer et al.⁵⁷.

Das Verweilzeitverhalten des Fallfilmreaktors wurde bei laminarer Gasströmung ($Re_G = 87 - 290$) unter Variation des Flüssigvolumenstroms und des Betriebsmodus untersucht. Für quantitative Vergleiche wurde eine Anpassung der Verweilzeitkurven mit dem Dispersionsmodell und der Bodensteinzahl als Beurteilungsgrundlage vorgenommen. Die Untersuchung zeigte, dass die Erhöhung des Flüssigvolumenstroms im Gegenstrombetrieb die Vermischung der Gasphase begünstigt. Im Gleichstrom wurde die Rückvermischung für $Re_G = 87$ durch Erhöhung von \dot{V}_L begünstigt und für $Re_G = 290$ verringert. Ein optimales Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsströmen resultiert. Optimal bedeutet in diesem Fall, dass die Einstellung zu Bodensteinzahlen von $Bo > 100$ führt, wodurch eine dem idealen Rohrreaktor ähnelnde Strömung entsteht. In den Verweilzeitexperimenten ohne Filmströmung fiel ein großer Unterschied zwischen dem Gleichstrom- und dem Gegenstrombetrieb auf. Im Gegenstrom war die Bodensteinzahl größer und die Verweilzeitverteilung entsprechend enger. Ausgelöst wurde das Phänomen durch eine Strömungsumleitung des eintretenden Gases am unteren Ende des Reaktors. Der nicht umgelenkte, eintretende Gasstrom im Gleichstrombetrieb drang durch die hohe Geschwindigkeit im kleinen Eintrittsrohr bereits weit in den Reaktor vor, wodurch eine breitere Verteilung erzeugt wurde. Die Umlenkung im Gegenstrom sorgte dagegen für eine geringere axiale Eintrittsgeschwindigkeit und weniger axiale Rückvermischung im Reaktor.

Weiterführend wurde der Fallfilmreaktor in eine CFD-Simulation mit der Software ANSYS Fluent R19.3 überführt und das Modell anhand der experimentellen Ergebnisse validiert. Das Modell bestätigte die Erkenntnisse aus den Experimenten und zeigte insbesondere für $Re_G = 87$ gute Übereinstimmung mit den praktischen Arbeiten. Mithilfe einer Geometrieänderung konnte simulativ gezeigt werden, dass der Eintrittsbereich der Gasphase erheblichen Einfluss auf die Strömungsbildung nimmt und ein

optimales Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsvolumenstrom bei angepasster Geometrie existiert. Das Strömungsprofil konnte dem eines idealen Rohrreaktors angenähert werden.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde das CFD-Modell erweitert, sodass die Methanpyrolyse in vereinfachter Form simuliert werden konnte. Unter vereinfachter Form wurde das Reduzieren des Reaktionsmechanismus auf die globale Reaktion



verstanden. Untersucht wurden zwei kinetische Modelle. Der Ansatz von Patrianakos et al.⁷³ teilt die Reaktion in eine homogene Reaktion in der Gasphase und eine heterogene Reaktion an Oberflächen auf. Der globale Ansatz von Catalán et al.⁷¹ berücksichtigte nur die Reaktion in der Gasphase. Der Ansatz von Patrianakos et al.⁷³ wurde in den simulativen Untersuchungen von Munera-Parra²⁹ verwendet, dessen Ergebnisse mit der CFD-Simulation verglichen wurden. Das Modell von Munera-Parra²⁹ betrachtete die Gasphase eindimensional wodurch keine radialen Temperatur, Konzentrations- und Strömungsprofile vorlagen. Durch Vereinfachung des CFD-Modells konnten die Ergebnisse von Munera-Parra²⁹ gut reproduziert werden. Unter Berücksichtigung radialer Geschwindigkeits- und Temperaturprofile wurde deutlich, dass diese nicht zu vernachlässigbar sind und großen Einfluss auf die Reaktion nehmen können. Vor allem der Wärmeeintrag in die Reaktormitte ist entscheidend für eine optimale Nutzung des Reaktorvolumens. Untersuchungen der Wärmeeintragsmethode (externe Wärmequelle oder heißer Film) zeigten im Gleichstrom die Abgrenzung klarer Reaktionszonen. Diese bieten den Vorteil den Ort der Kohlenstoffbildung besser zu kontrollieren. Im Gegenstrom konnte mit der externen Wärmequelle ebenfalls eine Reaktionszone im Bereich der Films abgegrenzt werden, wenngleich dieser etwas weniger definiert war als im Gleichstrombetrieb. Mit dem Heizkonzept des heißen Films zeigte sich im Gegenstrom, dass heißes Gas in den Bereich oberhalb des schützenden Films gelangt, wodurch dort die Bildung Kohlenstoffablagerungen wahrscheinlicher wird.

Zuletzt wurde anhand der Simulation injizierter Kohlenstoffpartikel untersucht, auf welchem Weg der Kohlenstoff den Reaktor verlässt, oder möglicherweise nicht benetzte Wände besetzt und zum Blockieren des Reaktors führt. Durch Variation der injizierten Partikelgröße wurde mögliches Partikelwachstum indirekt berücksichtigt. Mit wachsendem Durchmesser erhöht sich im Gleichstrom und im Gegenstrom der Anteil der über den Film abgetrennten Partikeln während der Anteil der über den Reaktorausgang ausgetragenen Partikeln sinkt. Bei weiterem Partikelwachstum wurde im Gegenstrom die Tendenz beobachtet, dass über die Filmzone hinausgetragene Partikel nicht mehr vom austretenden Volumenstrom mitgerissen werden, sondern auf die Reaktorwand neben dem Ausgang treffen.

Insgesamt funktionierte das Reaktorkonzept gut. Der Betrieb im Gleichstrom war vorteilhaft, da eine gleichmäßige Strömung eingestellt werden und die Reaktion von bestimmten Bereichen ferngehalten werden konnte. Weitere experimentelle Untersuchungen mit einem mit Flüssigmetall betriebenen Filmreaktor erscheinen sinnvoll, um die theoretischen Erkenntnisse aus den Simulationen zu validieren und die Entwicklungen in Richtung einer großtechnischen Anwendung voranzutreiben.

3 Der rotierende Filmreaktor

Die Verwendung eines rotierenden Reaktors bei der Methanpyrolyse verspricht einige Vorteile gegenüber dem Fallfilmreaktor. Erhöhter Stoff- und Wärmetransport zwischen Gasphase und Film steigert die Reaktionsraten. Zusätzlich hängt die vollständige Benetzung beim Fallfilmreaktor neben den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit und dem Reaktormaterial, nur vom Volumenstrom der Flüssigkeit ab. Im rotierenden Reaktor wird unabhängig vom Volumenstrom, durch ausreichende Rotation, eine vollständige Benetzung erzielt. Zuletzt erscheint die Multifunktionalität der Abtrennung der Kohlenstoffpartikel vorteilhaft. Die durch die Rotation auftretenden Fliehkräfte zwingen gebildete Kohlenstoffpartikel bevorzugt in Richtung des flüssigen Films..

Eine umfangreiche Übersicht verschiedener rotierender Reaktortypen geben Schouten et al.⁷⁷ Für die Anwendung im Bereich der Pyrolyse sind vor allem rotierende Rohrreaktoren mit flüssigem Film an der Wand interessant. 1982 patentieren Cowen et al.⁷⁸ Apparate, in welchen flüssige Filme durch Rotation ein flüssiger Wandfilm erzeugt wird, um Gas-Flüssigreaktionen durchzuführen. Vorteile der Verfahren sind die hohen Wärme- und Stofftransportraten, sowie eine gut zu kontrollierende Verweilzeit der flüssigen Phase. Für die Konstruktion eines Apparates schlagen sie ein waagrecht gelagertes Rohr mit seitlicher Flüssigkeitszufuhr an einem Rohrende vor. Durch Rotation des Rohres bildet sich an der Rohrwand ein flüssiger Film aus, welcher längs des Rohres strömt. Dieser wird am anderen Rohrende in einem Behälter aufgefangen. Das Rohr kann, in einer definierten Zone durch äußere Heiz- und Kühlelemente, temperiert und das Reaktionsgas mithilfe zweier zusätzlicher Rohre in den Reaktor gegeben werden. Entsprechend des Prinzips industrieller Fallfilmreaktoren spielt die Verweilzeit des Gases im Reaktor keine entscheidende Rolle. Dieses wird im Überschuss zugegeben und durch die Reaktion verbraucht. Ein Gasauslass ist nicht vorgesehen.

Für die Übertragung des rotierenden Reaktorkonzeptes auf die Methanpyrolyse muss der Reaktorentwurf von Cowen et al.⁷⁸ modifiziert werden, um die speziellen Anforderungen des Pyrolyseverfahrens (hohe Temperaturen, Bildung von festem Kohlenstoff, Schmelzmetalle als Flüssigkeit etc.) zu erfüllen. Eine mögliche Modifikation skizziert *Abbildung 3-1*. Der Reaktor setzt sich aus zwei statischen Behältern und einem dazwischen gelagerten rotierenden Rohr zusammen. Die statischen Behälter ermöglichen die Zu- und Abfuhr der Flüssigkeit. Diese wird im rechten Behälter, über ein eingeführtes Rohr direkt in den rotierenden Bereich gegeben und im zweiten, linken Behälter gesammelt und abgezogen. Verbunden sind die Behälter über das rotierende Rohr, an dessen Wand der Film strömt. Zur Gewährleistung, dass der flüssige Film nicht in den linken Behälter zurückfließt, existieren zwei Möglichkeiten. Das Gesamtsystem wird leicht geneigt, oder der Rohrquerschnitt an der

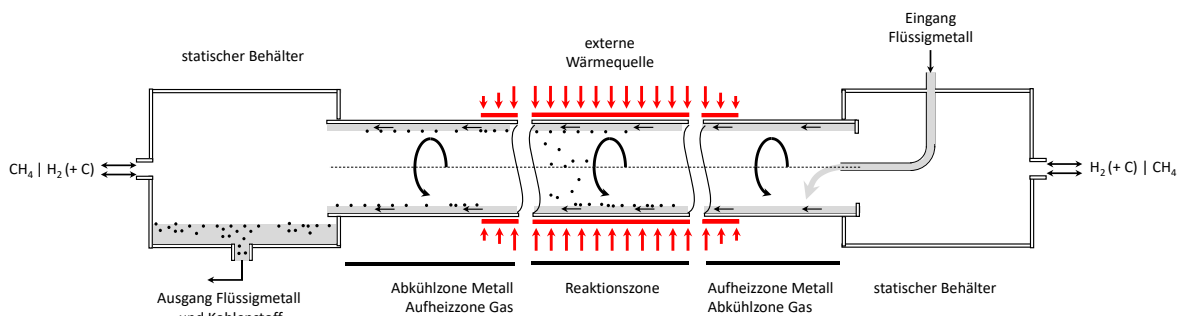


Abbildung 3-1: schematische Darstellung der Funktion des rotierenden Rohrreaktors. Links: Flüssigkeitsausgang im statischen Behälter. Mitte: rotierendes Rohr mit Beheizung durch externe Wärmequelle. Rechts: statischer Behälter mit Flüssigkeitseingang. Gaseingang und -ausgang werden je nach Betriebsmodus gewechselt.

Eintrittsseite der Flüssigkeit verengt, sodass diese in Richtung des Ausgangs strömen muss. Der gaseitige Reaktoreingang und Ausgang wird nach Betriebsart frei gewählt. Äquivalent zum Fallfilmreaktor sind verschiedene Arten des Wärmeeintrags vorgesehen. *Abbildung 3-1* stellt die Versorgung mit einer externen Wärmequelle (elektrischer Ofen) dar. Alternativ wird das Filmmedium heiß in den Reaktor gegeben und die Wärme durch eine geeignete Isolierung gehalten.

Das Ziel dieses Kapitels ist es, ein besseres Verständnis für das System des rotierenden Filmreaktors für die Methanpyrolyse zu entwickeln. Die Ausbildung einer vollständigen Ringströmung und die Beschreibung der Filmdicke sind zwei wesentliche Punkte, da diese direkt mit der Funktionalität des Reaktorkonzepts verknüpft sind. Dazu werden experimentelle Untersuchungen und theoretische Berechnungen, in Form eines detaillierten Berechnungsmodells durchgeführt. Zudem werden die Strömungscharakteristiken der Filmströmung und der im Zentrum befindlichen Gasströmung hinsichtlich des Einflusses der Rotation, in Form von Verweilzeituntersuchungen, studiert. Insbesondere das Verweilzeitverhalten der Gasphase kann Auswirkungen auf den Reaktionsfortschritt der Pyrolysereaktion nehmen. Ein CFD-Modell des rotierenden Filmreaktors wird erstellt um die Beeinflussung der Reaktion durch Variation der Prozessparameter intensiv zu untersuchen. Abschließend wird untersucht, ob die Abtrennung der Partikel durch die Rotation des Rohres verbessert wird.

3.1 Strömung und Wärmetransport in rotierenden Rohren

Zur Charakterisierung eines rotierenden Filmreaktors sind Informationen zu auftretenden Strömungsformen, oder auch zum Wärmetransport nötig. Daher werden im folgenden Abschnitt die wichtigsten Informationen zur Benetzung und zur Strömung eines flüssigen Films, sowie zu verschiedenen Strömungsformen in rotierenden Reaktoren gebündelt. Anschließend wird kurz auf Grundlagen zum Wärmetransport in rotierenden Systemen eingegangen.

3.1.1 Strömungsregime einer Gas-Flüssig-Strömung im rotierenden Rohr

Strömt ein Gas gemeinsam mit einer Flüssigkeit durch ein (rotierendes) Rohr bilden sich verschiedene Strömungsformen aus. Das Verhältnis von Gas und Flüssigkeit beeinflusst dabei bereits die Art des Strömungsregimes ebenso wie die Ausrichtung des Rohres. Ausführliche Beschreibungen der verschiedenen Strömungsregime sind in den Arbeiten von Hewitt und Roberts⁷⁹, Taitel und Dukler⁸⁰ und Mayinger⁸¹ zu finden. Die Rotation bietet bei der Durchströmung horizontaler Rohre einen zusätzlichen Freiheitsgrad. Der Einfluss der Rotation auf die Strömungsregimes von Gas-Flüssig-Strömungen in

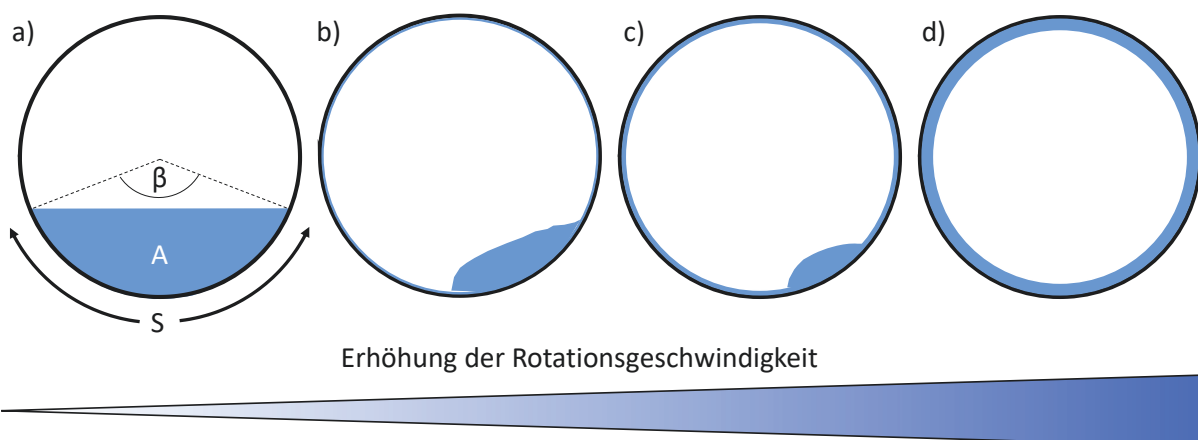


Abbildung 3-2: verschiedene Strömungsregime im rotierenden Rohr in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz a) Poolströmung, b) rotierende Poolströmung, c) Ringströmung mit Poolreservoir und d) voll ausgebildete Ringströmung nach Chatterjee et al.⁸²

horizontalen Rohren wird unter anderem von Baghernejad et al.⁸³ studiert. Für diese Arbeit sind Strömungen mit großen Gas-zu-Flüssigkeits-Verhältnissen interessant. Die Ausbildung verschiedener Strömungsformen für diesen Bereich untersuchten bspw. Chatterjee et al.⁸² Die sich ausbildenden Strömungsregimes hängen von der Intensität der Rotationsfrequenz ab (Vgl. *Abbildung 3-2*). Im einfachsten Fall liegt keine Rotation vor und es bildet sich eine Pool- oder Schichtenströmung aus. Die Flüssigkeit verbleibt am Boden des Rohres und das Gas strömt oberhalb des Flüssigkeitspools. Bei leichter Rotation wird ein Teil der Flüssigkeit mitgezogen, sodass der Pool versetzt zur senkrechten Rohrmitte strömt. Zudem wird etwas Flüssigkeit mitgerissen und die Rohrwand teilweise benetzt. Bei weiterer Erhöhung der Rotationsfrequenz bleibt ein kleines Reservoir des Pools zurück während die restliche Flüssigkeit an der Wand verteilt wird. Die voll ausgebildete Ringströmung setzt dann bei weiterer Erhöhung der Rotation ein, sodass sich die Flüssigkeit weit über die Wand verteilt.

3.1.2 Einsetzen und Abreißen der Ringströmung in rotierenden Rohren

Die Beschreibung der verschiedenen erläuterten Strömungsregime in rotierenden Rohren untersuchen Chatterjee et al.⁸². Dazu führen sie Experimente in Plexiglasrohren mit Durchmessern zwischen 34 mm und 54 mm und Längen zwischen 350 mm und 1000 mm durch. Sie variieren die Rotationsfrequenz zwischen 0 – 1200 min⁻¹ und den Flüssigvolumenstrom von VE-Wasser zwischen 0,167 - 1 L min⁻¹. Das untersuchte System wird um 3° geneigt, um einen kontinuierlichen Abfluss zu gewährleisten. Chatterjee et al. stellen zwischen Einsetzen und Abreißen der voll ausgebildeten Filmströmung eine Hysterese fest. Auf Basis der experimentellen Daten wird eine Ungleichung zur Beschreibung der Existenz einer vollständig ausgebildeten Ringströmung,

$$Fr > 2,4 + 0,002 \cdot Re_{\text{Pool}} \quad (3-1)$$

aufgestellt. Ist die dimensionslose Froude-Zahl

$$Fr = \frac{\omega^2 R}{g} \quad (3-2)$$

mit der Winkelgeschwindigkeit ω dem Rohrradius R und dem Ortsfaktor g , größer als der empirische Ausdruck in Abhängigkeit der Pool-Reynoldszahl

$$Re_{\text{Pool}} = \frac{D_h \cdot w_o}{\nu}, \quad (3-3)$$

liegt eine vollständig ausgebildete Ringströmung vor. In Gl. (3-3) beschreibt D_h den hydraulischen Durchmesser, w_o die Oberflächengeschwindigkeit des Flüssigkeitspools und ν die kinematische Viskosität. Die Bestimmung des hydraulischen Durchmessers und der Oberflächengeschwindigkeit wird anhand der Definitionen

$$D_h = \frac{4 \cdot A}{S}, \quad (3-4)$$

$$A = \left(\frac{R^2}{2} \right) \cdot (\beta - \sin \beta), \quad (3-5)$$

$$S = R \cdot \beta, \quad (3-6)$$

$$w_o = \frac{\dot{V}}{A}, \quad (3-7)$$

sowie *Abbildung 3-2 a*) verdeutlicht, wobei β den Winkel und S die Bogenlänge des vom Pool benetzten Umfangs repräsentieren. Eine rein theoretische Betrachtung ist mit Gl. (3-3) durch Berechnung der Fläche A des strömenden Pools möglich⁸⁴. Die experimentelle Ermittlung bei bekannter Rohrlänge und bekanntem Flüssigkeitsvolumen ist trivial:

$$A = \frac{V}{L}. \quad (3-8)$$

3.1.3 Filmdicke im rotierenden Rohrreaktor

Neben der voll ausgebildeten Ringströmung spielt die Filmdicke im rotierenden Rohrreaktor eine wichtige Rolle. Die Filmdicke beeinflusst vor allem die Oberflächengeschwindigkeit, also die Geschwindigkeit an der Phasengrenzfläche und den Wärmetransport zur Gasphase. Ein sehr dicker Film agiert bei externer Wärmeübertragung als Wärmetransportwiderstand und verringert den Wärmetransport in die Gasphase.

In der Literatur wird die Filmdicke einer kontinuierlich strömenden Ringströmung von verschiedenen Autoren untersucht. Cowen et al.⁷⁸ schlagen zur Berechnung der mittlere Filmdicke die Gleichung

$$\delta_{\text{Cowen}} = 0,831 \cdot \left(\frac{\eta \cdot \dot{V} \cdot L}{\rho \cdot \omega^2 \cdot R^2} \right)^{\frac{1}{4}} = 0,831 \cdot \left(2\pi LR^3 \cdot \frac{Re}{Re_{\text{rot}}^2} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (3-9)$$

vor, wobei η die dynamische Viskosität, \dot{V} den Volumenstrom, L die Rohrlänge, ρ die Dichte, ω die Winkelgeschwindigkeit und R den Rohrradius beschreiben. Suppiah Singaram et al.⁸⁵ studierten die Filmdicke von Ringströmungen ausführlich. Sie verwenden ein PMMA-Rohr von 76 mm Durchmesser und 297 mm Länge und ermitteln die Filmdicke experimentell mit einer optischen Interferenzmessung. Als Medium wird VE-Wasser bei Volumenströmen zwischen $0,24 \text{ L min}^{-1}$ und $0,66 \text{ L min}^{-1}$ eingesetzt. Mittels einer Dimensionsanalyse wird eine Gleichung zur Beschreibung der Filmdicke in Abhängigkeit verschiedener dimensionsloser Kennzahlen aufgestellt:

$$\delta = \kappa_1 \cdot R \cdot \left(\frac{L-z}{R} \right)^{\kappa_2} \cdot Re^{\kappa_3} \cdot Re_{\text{rot}}^{\kappa_4}. \quad (3-10)$$

Suppiah Singaram et al.⁸⁵ bestimmten $\kappa_1 - \kappa_4$ für ihre experimentellen Daten, sodass eine Näherungsgleichung zur Beschreibung der Filmdicke entlang des Reaktors resultiert:

$$\delta = 12,45 \cdot R \cdot \left(\frac{L-z}{R} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{3}} \cdot Re_{\text{rot}}^{-\frac{2}{3}}, \quad (3-11)$$

mit Reynoldzahl Re und Rotationsreynoldszahl Re_{rot}

$$Re = \frac{\dot{m}}{2\pi R \eta}, \quad Re_{\text{rot}} = \frac{\omega R^2}{\nu}. \quad (3-12)$$

Nach der Korrelation von Suppiah Singaram et al.⁸⁵, würde die berechnete Filmdicke an der Stelle $z = L$ gleich Null werden. Dies ist physikalisch nicht sinnvoll. Alternativ kann eine mittlere Filmdicke durch Bildung des integralen Mittelwerts über den Film gebildet werden:

$$\begin{aligned}\bar{\delta} &= \frac{1}{L} \cdot \int_0^L \kappa_1 \cdot R \cdot \left(\frac{L-z}{R}\right)^{\kappa_2} \cdot Re^{\kappa_3} \cdot Re_{rot}^{\kappa_4} \cdot dz \\ &= \frac{\kappa_1 \cdot R}{1 + \kappa_2} \cdot \left(\frac{L}{R}\right)^{\kappa_2} \cdot Re^{\kappa_3} \cdot Re_{rot}^{\kappa_4}.\end{aligned}\quad (3-13)$$

3.1.4 Strömungsprofil in rotierenden Rohren

Ein Fluid, welches in ein rotierendes Rohr strömt, wird aufgrund der auftretenden tangentialen Kräfte zwischen der rotierenden Rohrwand und dem Fluid in Rotation versetzt. Pedley⁸⁶ demonstriert als einer der ersten Autoren, dass die Strömung durch die Rotation des sie umgebenden Rohres destabilisiert wird. Mackrodt et al.⁸⁷ bestätigen, dass die destabilisierende Wirkung durch die Rotation erst ab $Re > 82,9$ auftritt. Kikuyama et al.⁸⁸⁻⁹⁰ zeigen, dass eine turbulente Strömung, die in ein rotierendes Rohr einströmt, bei Erhöhung der Rotationsfrequenz stabilisiert wird. Das Geschwindigkeitsprofil geht von einem turbulenten, in ein laminares Profil über. Zudem bestätigen sie die Beobachtungen von Pedley⁸⁶, dass eine laminar eintretende Strömung durch Rotation destabilisiert wird und das Geschwindigkeitsprofil einem turbulenten Profil angenähert wird. Die Ergebnisse aus den einphasig durchgeführten Experimenten von Kikuyama et al.⁸⁸⁻⁹⁰ sind in *Abbildung 3-3* dargestellt und konnten unter anderem von Reich et al. mit numerischen Simulationen bestätigt werden.^{91, 92}

3.1.5 Wärmeübergang in rotierenden Rohren

Der Wärmeübergang an dünnen Filmen wird vor allem im Zusammenhang mit rotierenden Wärmeübertragern (Rotating heat pipes) untersucht.⁹³⁻⁹⁷ Zu Beginn der 90er Jahre untersuchen Reich et al.^{91, 92} ausführlich den Wärmeübergang in rotierenden Rohren und ermitteln sowohl mittlere, als auch ortsspezifische Nußeltzahlen entlang eines rotierenden Rohres. Sie entdecken einen parallelen Effekt zu den in Abschnitt 3.1.4 geschilderten Beobachtungen. Der Wärmeübergangskoeffizient, bzw. die korrespondierende Nußelt-Zahl einer laminar eintretenden Strömung, wird durch die Rotation des Rohres erhöht. Demgegenüber steht eine turbulent eintretende Strömung, deren Nußelt-Zahl durch Erhöhung der Rotationsfrequenz sinkt. Eine ausführliche Studie zur Wärmeübertragung in rotierenden

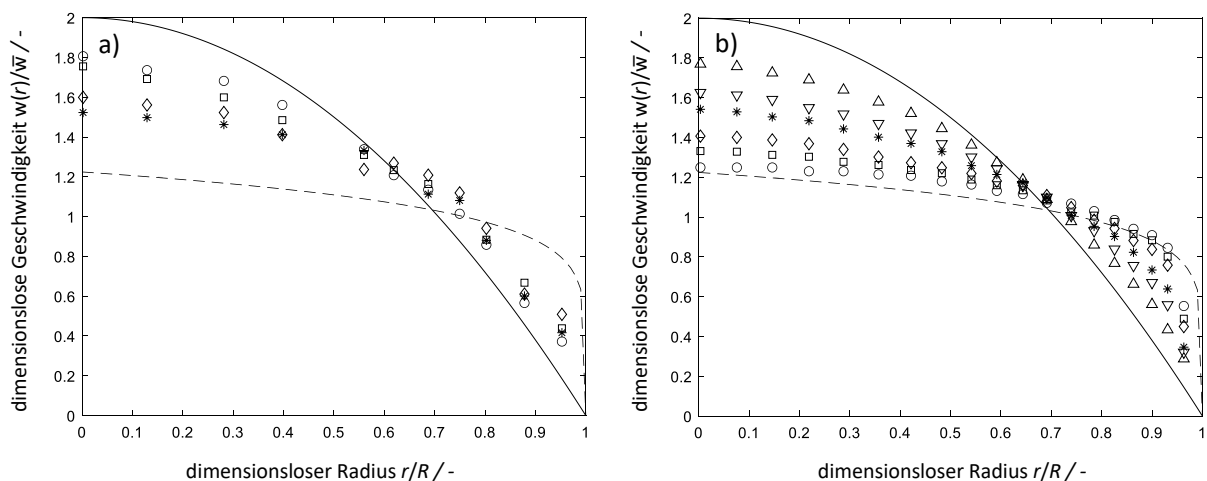


Abbildung 3-3: Einfluss der Rotation auf laminare und turbulente Strömungen nach Kikuyama et al.⁸⁸⁻⁹⁰, sowie Reich et al.^{91, 92} (-) laminare Strömung, (--) turbulente Strömung a) $Re = 600$, $Re_{rot} = \circ 250$, $\square 500$, $\diamond 1000$, $$ 2000, b) $Re = 5000$, $Re_{rot} = \circ 0$, $\square 1250$, $\diamond 2500$, $*$ 5000, $\nabla 7500$, $\triangle 12500$.*

Rohrreaktoren wird 2006 von Seghir-Ouali et al.⁹⁸ durchgeführt. Sie untersuchen den Wärmeübergang für einen breiten Bereich an Reynoldszahlen (0 – 30000) und Rotationsreynoldszahlen (1600 – 470000). Dabei finden sie heraus, dass ab einer Rotationsreynoldszahl von $Re_{\text{rot}} > 277000$ der Einfluss der axialen Strömung auf den Wärmeübergang vernachlässigt werden kann und die Nußelt-Zahl direkt aus Re_{rot} berechnet wird. Die Korrelationen zur Bestimmung der Nußelt-Zahl lauten:

$$Nu = 0,01964 \cdot Re^{0,9285} + 8.5101 \cdot 10^{-6} \cdot Re_{\text{rot}}^{1,4513} \quad (3-14)$$

für $0 < Re < 30000$ und $1600 < Re_{\text{rot}} < 277000$,

sowie

$$Nu = 0,0002851 \cdot Re_{\text{rot}}^{1,19} \quad (3-15)$$

für $Re_{\text{rot}} > 277000$

3.2 Experimentelle Versuchsanlagen und Methoden

Die grundlegenden strömungsmechanischen Charakteristiken des rotierenden Filmreaktors werden experimentell erfasst. Die Ausbildung und das Abreißen der Filmströmung in Abhängigkeit der Flüssigkeitseigenschaften und der Rotation sollen ermittelt werden. Zudem werden Experimente zur Bestimmung der mittleren Filmdicke im rotierenden Rohr durchgeführt. Eine abschließende Studie zeigt das Verweilzeitverhalten der Flüssigkeit und der Gasphase unter Berücksichtigung der Rotation und verschiedener Betriebsmodi.

3.2.1 Versuchsanlagen zur Untersuchung des rotierenden Filmreaktors

Für die Durchführung der beschriebenen Untersuchungen werden insgesamt zwei Versuchsanlagen aufgebaut. Die erste Versuchsanlage (Vgl. *Abbildung 3-4*) dient lediglich der Untersuchung der Flüssigphase, der Ausbildung einer Ringströmung und der Untersuchung der Filmdicke. Die Anlage

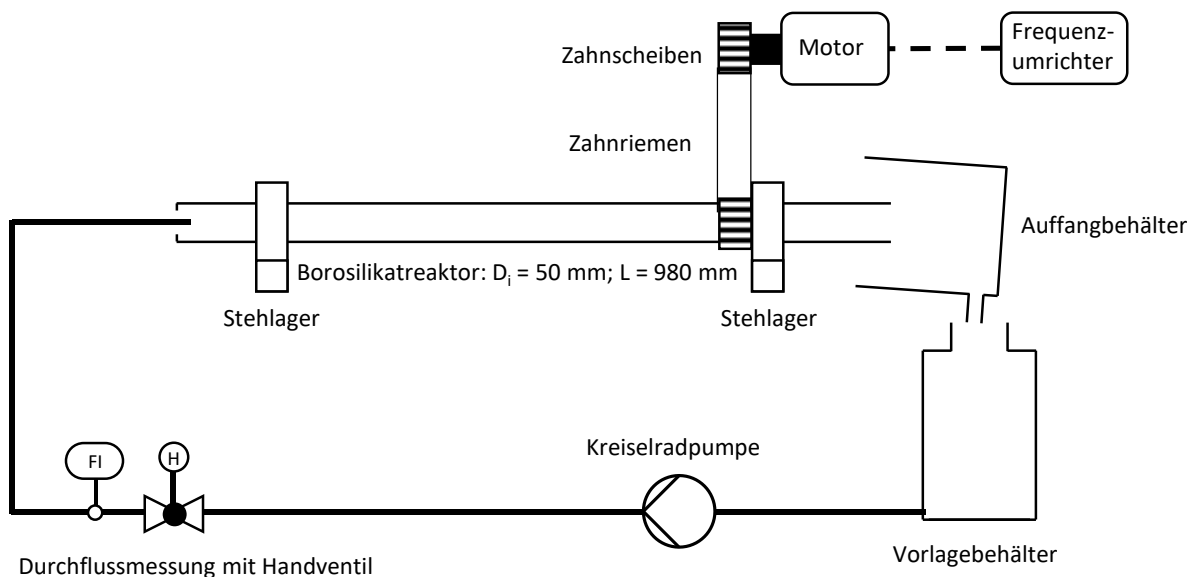


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbauten der Versuchsanlage zur Untersuchung des flüssigen Films.

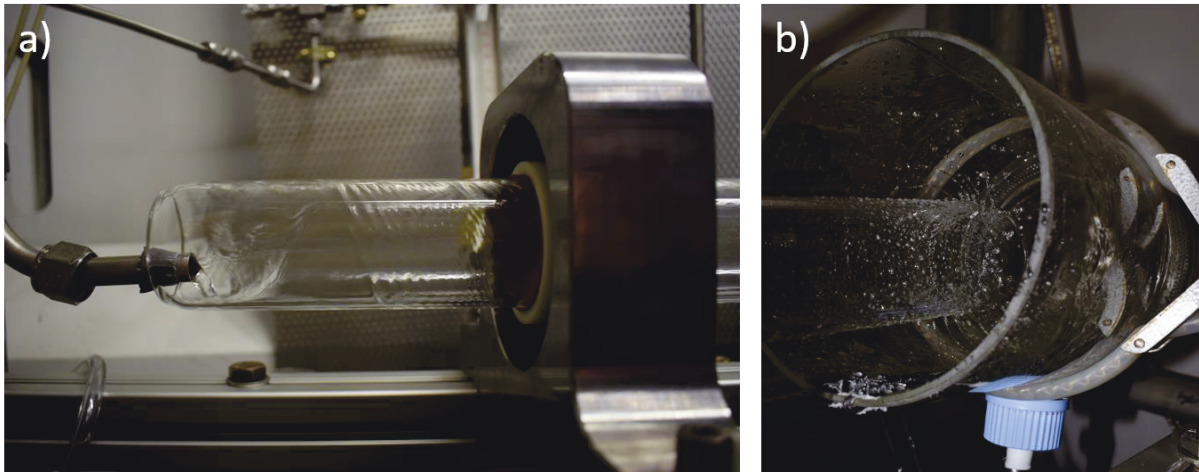


Abbildung 3-5: Detailansichten des a) Reaktoreinlaufs mit leicht verringertem Rohrquerschnitt und b) des Reaktorauslaufs mit herausstritzender Flüssigkeit.

besteht aus einem 980 mm langen Borosilikatrohr mit 50 mm Durchmesser und einer Querschnittsverengung an einer Seite (hergestellt von der Glaswerkstatt der TU Dortmund). Das Rohr wird durch zwei Stehlager gehalten, um eine Rotation um die Längsachse zu ermöglichen. Die Rillenkugellager 6013 nach DIN625 sind in jeweils einem Gehäuse mit zwei Sicherungsringen fixiert. Um das gelagerte Rohr anzutreiben, wird dieses über Zahnscheiben und einen Zahnriemen mit einem Drehstrom-Asynchronmotor (*ecoDrives ACA 90 L-4*) verbunden. Der Motor wird mit einem Frequenzumrichter (*YASKAWA J100 CIMR-JCBA0010BAA*) angesteuert. Die Motordrehzahl kann dadurch variiert werden. Am hinteren Ende des Rohres befindet sich ein Auffangbehälter, um die aus dem Rohr austretende Flüssigkeit aufzufangen und in den darunter befindlichen Vorlagebehälter zurückzuführen. Aus dem Vorlagebehälter fördert eine Kreiselpumpe die Flüssigkeit zurück zum Reaktorrohr. Der dem Rohr zugeführte Volumenstrom wird durch Kombination eines Schwebekörperdurchflussmessers mit einem Handventil eingestellt. Eine Abbildung der gesamten Versuchsanlage zeigt *Abbildung B-1* im Anhang B. *Abbildung 3-5* zeigt den Einlauf und den Auslauf des rotierenden Rohres im Detail. Der Rohrdurchmesser ist am Einlauf verjüngt um den Austritt der Flüssigkeit durch zurückfließen zu verhindern. Damit die Flüssigkeit nach Abschaltung der Anlage möglichst vollständig abfließen kann, ist das Rohr um $2,3^\circ$ geneigt.

Um neben der flüssigen Phase, die Gasphase untersuchen zu können, wird eine weitere Versuchsanlage aufgebaut. Der schematische Aufbau der Anlage ist in *Abbildung 3-6* dargestellt. Das grundsätzliche Konzept der zweiten Versuchsanlage ist an die erste Anlage angelehnt. Zentrales Element ist der Rohrreaktor aus Edelstahl ($L = 1\text{ m}$ und $D_i = 44\text{ mm}$), welcher durch zwei Stehlager

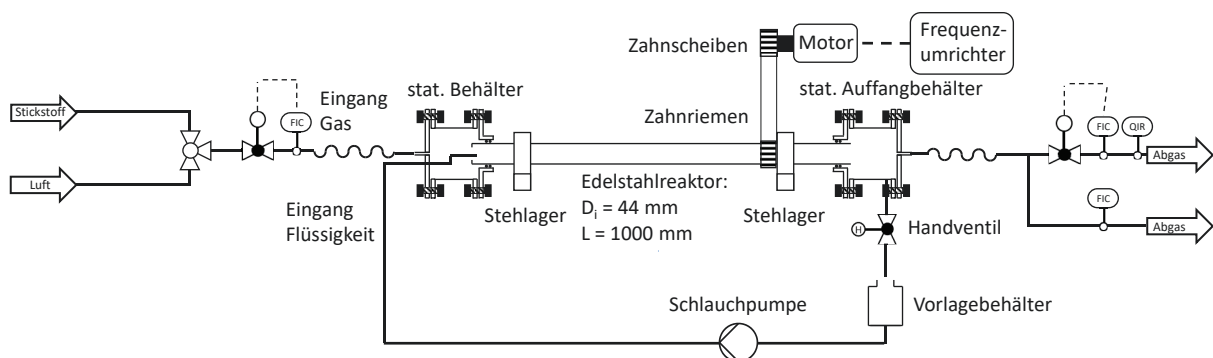


Abbildung 3-6: Schematischer Anlagenaufbau für die Untersuchung von Gas- und Flüssigphase im rotierenden Reaktor.

gehalten wird. Anders als beim Borosilikatreaktor wird am Flüssigkeitseingang der Querschnitt durch einen 3D-gedruckten Aufsatz verjüngt. Zahnscheiben und ein Zahnriemen verbinden den Reaktor mit dem Motor, dessen Rotationsfrequenz über den Frequenzumrichter eingestellt werden kann. Die Flüssigkeit wird in einem Vorlagebehälter gesammelt und durch eine Fördereinheit, in diesem Fall eine Schlauchpumpe in die Anlage gefördert. Die Schlauchpumpe ermöglicht, neben VE-Wasser, das bei Raumtemperatur flüssige Metall Galinstan[®], bestehend aus 68,5 % Gallium, 21,5 % Indium und 10 % Zinn, zu fördern. Das Handventil zwischen Ablauf des Auffangbehälters und Vorlagebehälter dient zur Einstellung des Flüssigkeitsstands im Auffangbehälter. Der Flüssigkeitsstand im Auffangbehälter stellt sicher, dass bei Experimenten mit Gasströmung kein Gas über den Flüssigkeitsausgang entweicht. Bei Experimenten ohne Flüssigkeitsfilm wird die Anlage mittels des Handventils abgedichtet. Um das Leerlaufen des Reaktors bei Abschaltung der Pumpe zu garantieren, wird der Rohrreaktor mit einer Neigung von 3° montiert. Die statischen Behälter aus PMMA (Vgl. *Abbildung B-3* bis *Abbildung B-6* in Anhang B) am Eingang und am Ausgang ermöglichen einen Blick in den Reaktor. Links und rechts der Behälter befinden sich Stahlflansche mit einer Durchführung für das rotierende Rohr. Zur Abdichtung befinden sich zwei Gleitringdichtungen in der Durchführung des Flansches, sodass an der Außenseite des rotierenden Rohres abgedichtet wird. Auf der Seite zur Peripherie sind an die Flansche 6 mm Edelstahlrohrleitungen angeschweißt welche die Gas- und Flüssigkeitszufuhr, sowie die Gasabfuhr ermöglichen. Der Aufbau der gaseitigen Peripherie bis zum Reaktor und hinter dem Reaktor, inklusive Sauerstoffmessung, ist identisch mit dem Aufbau des Fallfilmreaktors (Vgl. *Abbildung 2-2*).

3.2.2 Untersuchung der Stabilität der Ringströmung

Der Zusammenhang zwischen Volumenstrom der Flüssigkeit, Rotation des Rohres und Einsetzen bzw. Abreißen der Ringströmung wird untersucht. Die Experimente mit Wasser werden sowohl im Borosilikatreaktor, als auch im Edelstahlreaktor durchgeführt. Zusätzlich wird im Edelstahlreaktor die Ringströmung mit der flüssigen Legierung Galinstan[®] untersucht.

Zur Bestimmung des Einsetzens und Abreißens der Ringströmung werden die Poolströmung und die daran geknüpfte Pool-Reynoldszahl wie folgt bestimmt:

1. Einstellung des Volumenstroms über die Drehzahl der Schlauchpumpe.
2. Warten bis zur Einstellung eines stationären Zustands.
3. Stoppen der Flüssigkeitszufuhr – zeitgleiches Auffangen der aus dem Reaktor laufenden Flüssigkeit.
4. Gravimetrische Bestimmung der aufgefangenen Flüssigkeit.
5. Berechnung von Re_{Pool} mit Gl. (3-3) bis Gl. (3-8).

Das Einsetzen und Abreißen der Ringströmung wird ebenso für verschiedene Flüssigvolumenströme bestimmt. Nach Einstellung des Volumenstroms wird die Rotationsfrequenz des Motors langsam erhöht. Das Einsetzen der Ringströmung kann im Borosilikatreaktor direkt beobachtet werden. Die korrespondierende Rotationsfrequenz wird erfasst. Anschließend wird, ausgehend von der voll ausgebildeten Ringströmung, die Rotationsfrequenz langsam verringert, bis die Ringströmung abreißt. Diese Rotationsfrequenz wird ebenfalls erfasst. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte wird durch Dreifachbestimmungen gewährleistet.

Tabelle 3-1: Übersicht der vermessenen Volumenströme im Borosilikatreaktor und im Edelstahlreaktor für VE-Wasser und Galinstan[®].

Reaktor	Medium	Volumenströme	Abstufungen
Borosilikat	VE-Wasser	150 – 900 ml min ⁻¹	150 ml min ⁻¹
Edelstahl	VE-Wasser	100 – 800 ml min ⁻¹	100 ml min ⁻¹
Edelstahl	Galinstan	180 – 520 ml min ⁻¹	unregelmäßig

Tabelle 3-2: Übersicht der untersuchten Bereiche der Filmdickenbestimmung sowie zugehörige (Rotations-)Reynoldszahlen.

Reaktor	Medium	Volumenströme	Rotationsfreq.	Re	Re_{Rot}
Borosilikat	VE-Wasser	150 - 900 ml min ⁻¹	625 - 982 min ⁻¹	17 - 102	35500 - 55800
Edelstahl	VE-Wasser	100 - 700 ml min ⁻¹	617 - 876 min ⁻¹	12 - 85	31200 - 44400
Edelstahl	Galinstan	270 - 430 ml min ⁻¹	876 - 1006 min ⁻¹	32 - 140	84000 - 138000

Äquivalent werden die Versuche im Edelstahlreaktor für Wasser und für Galinstan® durchgeführt. Beim Edelstahlreaktor wird am Reaktorausgang eine Endoskopkamera positioniert, die einen Blick in das Rohrinne ermöglicht. Dadurch kann das Einsetzen und Abreißen der Ringströmung beobachtet werden. Eine Übersicht der Messbereiche gibt *Tabelle 3-1*.

3.2.3 Untersuchung der Filmdicke

Die Methode der Messung des Nachlaufs zur Bestimmung der Filmdicke zeigt für den Fallfilmreaktor gute Ergebnisse und wird deshalb auf den rotierenden Reaktor übertragen. Die Messbereiche der Filmdickenuntersuchung sind in *Tabelle 3-2* zusammengefasst. Zunächst werden Volumenstrom und Rotationsfrequenz eingestellt bis ein stationärer Zustand vorliegt. Zeitgleich wird die Zufuhr der Flüssigkeit gestoppt und die aus dem Reaktor austretende Flüssigkeit gesammelt. Durch gravimetrische Bestimmung kann, wie bei den Untersuchungen aus Abschnitt 3.2.2, die Masse der im Reaktor befindlichen Flüssigkeit aufgenommen werden. Die mittlere Filmdicke im Reaktor wird unter Annahme einer gleichmäßig verteilten Ringströmung berechnet:

$$\delta = R - \sqrt{R^2 - \frac{m}{\pi \cdot \rho_L \cdot L}} \quad (3-16)$$

3.2.4 Verweilzeitverhalten

Die durchgeführte Untersuchung wird in das Verweilzeitverhalten der flüssigen Phase (VE-Wasser) und das Verweilzeitverhalten der Gasphase unterteilt. Die flüssige Phase wird im Borosilikatreaktor untersucht, indem VE-Wasser vor dem Reaktoreingang mit einer Elektrolytlösung (Kochsalzlösung mit 0,6 g L⁻¹) stoßmarkiert wird. Das Antwortsignal wird im Auffangbehälter am Reaktorende mit einer Leitfähigkeitsmessung aufgenommen. Zwei Leiterenden befinden sich im Auffangbehälter so positioniert, dass sie dauerhaft mit Flüssigkeit benetzt sind. Die Leiterenden sind an einen Wechselstromkreis mit einer Frequenz von 2 kHz und einer Spannungsamplitude von 10 V angeschlossen. Aus der gemessenen Stromstärke wird die Leitfähigkeit der Flüssigkeit bestimmt. Die Konzentration der Lösung ist so gewählt, dass die Konzentration des Salzes linear mit der Leitfähigkeit des Wassers korreliert. Um den Einfluss der Zuleitung und des Auffangbehälters zu berücksichtigen, werden zusätzlich Antwortsignale ohne zwischengeschalteten Reaktor aufgenommen. Das reine Antwortsignal des Reaktors wird durch Entfaltung der Signale berechnet. Untersucht wird der Einfluss des Volumenstroms und der Rotationsfrequenz auf das Verweilzeitverhalten der flüssigen Phase.

Tabelle 3-3: Übersicht der unterschiedlichen Volumenströme und Rotationsfrequenzen für die Verweilzeituntersuchung von VE-Wasser im Borosilikatreaktor.

Volumenstrom / ml min ⁻¹	Rotationsfrequenzen / min ⁻¹	Re	Re_{Rot}
150	506 - 982	17	30400 - 55800
300	625 - 982	34	35500 - 55800
600	714 - 982	68	40500 - 55800
900	714 - 982	102	40500 - 55800

Tabelle 3-4: Versuchseinstellungen für die Verweilzeituntersuchungen der Gasphase im rotierenden Rohr.

Betriebsmodus	$\dot{V}_L / \text{l min}^{-1}$	$\dot{V}_G / \text{l min}^{-1}$		rpm / min^{-1}		
Gleichstrom (GL)	0	3	10	0		
	0.7	3	10	617	746	876
Gegenstrom (GE)	0	3	10	0		
	0.7	3	10	617	746	876

Eine Übersicht des untersuchten Messbereichs zeigt *Tabelle 3-3*. Die Bereiche der untersuchten Rotationsfrequenz werden mit zunehmendem Volumenstrom kleiner, da die minimale Rotationsfrequenz zur Ausbildung einer Ringströmung mit dem Volumenstrom steigt.

Das Verweilzeitverhalten der Gasphase wird im Edelstahlreaktor untersucht. Der Ablauf einer Messung ist äquivalent zu den Untersuchungen des Fallfilmreaktors und in Abschnitt 2.2.3 nachzulesen. Untersucht wird der Einfluss der Rotation auf die Verweilzeit der Gasphase bei unterschiedlichen Gasvolumenströmen sowie der Einfluss des Betriebsmodus (vgl. *Tabelle 3-4*). Der Flüssigvolumenstrom wird bei dieser Untersuchung nicht variiert.

3.3 Modellierung des rotierenden Filmreaktors

Für die theoretische Studie des rotierenden Filmreaktors wird ein CFD - Modell mit der Software ANSYS Fluent 19.3 erstellt. Das Modell wird so konfiguriert, dass zunächst die experimentellen Untersuchungen abgebildet werden um anschließend Untersuchungen der Pyrolysereaktion und der Partikelabtrennung durchzuführen. Die Grenzen und Randbedingungen des Modells werden festgelegt. Es folgt ein detailliertes Modell zur Betrachtung der Filmströmung. Anschließend wird auf die Modellierung der Gasphase mit Reaktion eingegangen, sowie die Beschreibung der Kohlenstoffpartikel gezeigt.

3.3.1 Modellgeometrie und Randbedingungen

Die Geometrie des CFD-Modells ist an die Geometrie der Versuchsanlage angelehnt. Das Modell besteht aus zwei statischen Behältern, welche am Eingang und am Ausgang des rotierenden Rohres platziert werden. An den beiden statischen Behältern sind Gaseingang und Gasausgang angebracht. Eine Übersicht der Geometrie inklusive der Randbedingungen von Impuls- und Wärmetransport zeigt *Abbildung 3-7*. Die Längen L_x und die Radien R_x des Reaktors sind variabel einstellbar. An den Wänden der statischen Behälter gilt die Haftbedingung und die Geschwindigkeit der Wand beträgt Null. Zudem wird keine Wärmeübertragung mit der Umgebung zugelassen. Das rotierende Rohr wird als bewegliche Wand betrachtet. Auch hier gilt die Haftbedingung, jedoch werden in axialer und tangentialer Richtung die Geschwindigkeiten der Filmoberfläche, in die jeweilige Richtung, vorgegeben. Weiterhin wird die Temperatur des Films entlang des Reaktors berechnet und als

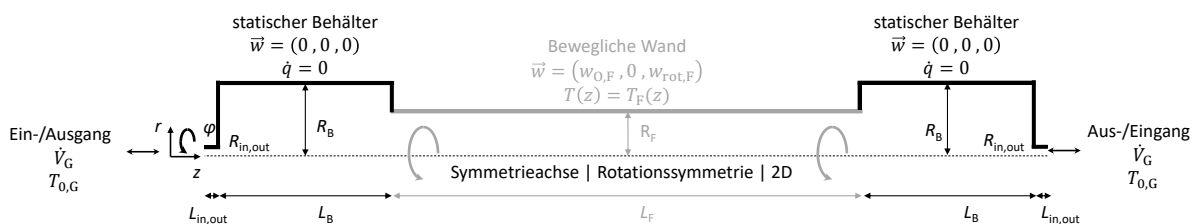


Abbildung 3-7: Aufbau des CFD-Modells des rotierenden Filmreaktors inklusive Randbetrachtung bezüglich Impuls- und Wärmetransport.

Temperaturrandbedingung vorgegeben. Die Beschreibung der aufgegebenen Randbedingungen, sowie die ausgewählten physikalischen Modelle zur Beschreibung der Gasphase werden in den Folgeabschnitten behandelt.

3.3.2 Modellierung des Films

Vergleichbar zum Fallfilmreaktor dient der flüssige Film im rotierenden Rohrreaktor als Schutz der Wand. Um die Filmströmung besser zu verstehen, wird eine mathematische Beschreibung des Films benötigt. Ziel der Modellierung ist es, die Ergebnisse einfacher Ansätze mit denen einer detaillierten mathematischen Beschreibung zu vergleichen.

Einfache Modelle zur Beschreibung der Filmdicke stellen beispielsweise die Modelle von Cowen et al.⁷⁸ Gl. (3-8) und der Ansatz von Suppiah Singaram et al.⁸⁵ Gl. (3-10) – Gl. (3-13) dar. Für eine detaillierte Beschreibung des Films wurden die Navier-Stokes-Gleichungen (NSG) verwendet. Die zu beschreibende Aufgabenstellung zeigt *Abbildung 3-8*. Die Aufstellung der Gleichungen erfolgt in Zylinderkoordinaten sodass der Ursprung in der Rohrmitte und am Filmanfang liegt. Anschließend erfolgt eine Koordinatentransformation,

$$r = R - y , \quad \frac{\partial}{\partial r} = - \frac{\partial}{\partial y} , \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} , \quad (3-17)$$

sodass die transformierte radiale Koordinate y ihren Ursprung an der Rohrwand hat. Die NSG in y , φ , und z werden durch Gl. (3-18) – Gl. (3-20) repräsentiert, wobei das System als stationär ($\partial/\partial t = 0$) angenommen wird. Zusätzlich werden Änderungen in azimuthaler (φ -) Richtung ausgeschlossen ($\partial/\partial \varphi = 0$):

$$-u \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{v^2}{R-y} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{1}{R-y} \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{u}{(R-y)^2} \right) + \omega^2 (R-y) \quad (3-18)$$

$$-u \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{uv}{R-y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - \frac{1}{R-y} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{v}{(R-y)^2} \right) \quad (3-19)$$

$$-u \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - \frac{1}{R-y} \frac{\partial w}{\partial y} \right) + g \cdot \sin \alpha. \quad (3-20)$$

Zudem gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{u}{R-y} - \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad (3-21)$$

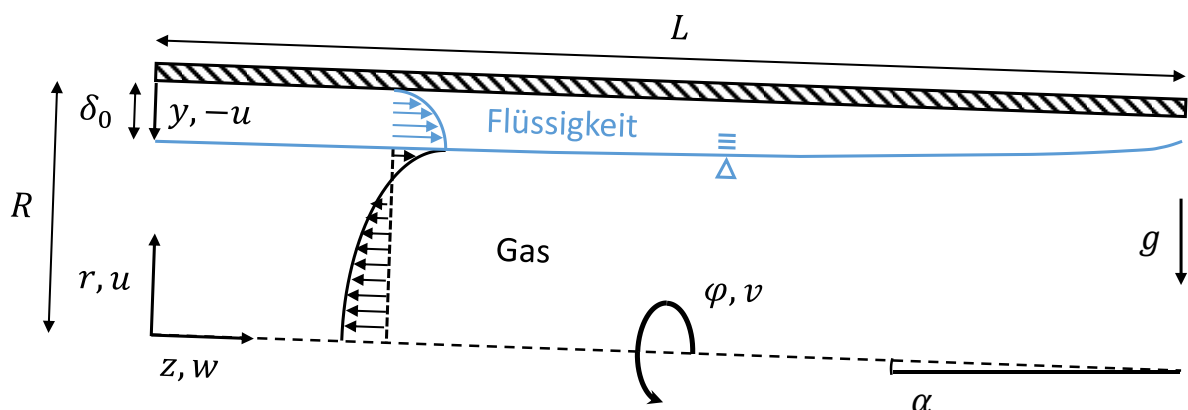


Abbildung 3-8: Skizze der Problemstellung zur Beschreibung der Filmströmung in einem rotierenden Rohr.

Zur weiteren Vereinfachung der Gleichungen werden die erhaltenen Gleichungen, mithilfe der nachfolgenden Ausdrücke, in die dimensionslose Form überführt. Entdimensionierte Größen werden dabei immer mit einer Tilde ($\tilde{}$) gekennzeichnet:

$$\begin{aligned}\tilde{w} &= \frac{w}{w_0}, & w_0 &= \frac{\dot{V}}{\pi \cdot R^2 \cdot \delta_0 \cdot (2 - \delta_0)}, & \delta_0 &= \frac{\delta_0}{R}, \\ \tilde{u} &= -\frac{u}{w_0 \cdot \gamma}, & \gamma &= \frac{\delta_0}{L}, & \tilde{y} &= \frac{y}{\delta_0}, & \tilde{\delta}(\tilde{z}) &= \frac{\delta(z)}{\delta_0}, \\ \tilde{z} &= \frac{z}{L}, & \tilde{v} &= \frac{v}{\omega \cdot R}, & \tilde{p} &= \frac{p \cdot \delta_0^2}{\nu \cdot \rho \cdot w_0 \cdot L}.\end{aligned}\quad (3-22)$$

Die mit Index 0 gekennzeichneten Größen bezeichnen die Variablen an der Stelle $z = 0$. h kennzeichnet die Filmhöhe und ν die kinematische Viskosität des Fluids. Durch Einsetzen der dimensionslosen Größen werden drei dimensionslose Kennzahlen gebildet:

$$Re = \frac{w_0 \cdot \delta_0}{\nu}, \quad Re_{rot} = \frac{\omega \cdot R^2}{\nu} \quad \text{und} \quad Fr = \frac{w_0^2}{g \cdot \delta_0}. \quad (3-23)$$

Die resultierenden dimensionslosen Kennzahlen sind die Reynoldszahl der Filmströmung Re , die Rotationsreynoldszahl Re_{rot} und die Froude-Zahl Fr . Die Gleichungen liegen nun vollständig in dimensionsloser Form vor:

$$\begin{aligned}Re \cdot \gamma^3 \cdot \left(\tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{w} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{z}} \right) &= \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} + \gamma^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial \tilde{y}^2} - \gamma^2 \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial \tilde{y}^2} + \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{y}} + \left(\frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \right)^2 \tilde{u} \right) \\ &+ \frac{Re_{rot}^2}{Re} \tilde{\delta}_0^3 \gamma \frac{1}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \left((1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0)^2 + \tilde{v}^2 \right),\end{aligned}\quad (3-24)$$

$$\begin{aligned}Re \cdot \gamma \cdot \left(\tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{w} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{z}} - \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \tilde{u} \tilde{v} \right) &= \frac{\partial^2 \tilde{v}}{\partial \tilde{y}^2} - \gamma^2 \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{y}} - \left(\frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \right)^2 \tilde{v},\end{aligned}\quad (3-25)$$

$$Re \cdot \gamma \cdot \left(\tilde{u} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{w} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{z}} \right) = -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{w}}{\partial \tilde{y}^2} + \gamma^2 \frac{\partial^2 \tilde{w}}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{y}} \right) + \sin(\alpha) \cdot \frac{Re}{Fr} \quad (3-26)$$

und

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{z}} - \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \tilde{u} = 0. \quad (3-27)$$

Durch eine Schmierfilmapproximation werden Gl. (3-24) bis Gl. (3-26) weiter vereinfacht. Unter der Annahme, dass die Länge des Rohres L sehr viel größer ist als die Filmdicke zu Beginn δ_0 , wird $\gamma^2 \ll 1$. Zudem sollen die viskosen Kräfte in der Filmströmung die Trägheitskräfte dominieren, sodass $Re \cdot \gamma \ll 1$ gilt. Dies ist bei verhältnismäßig kleinen Volumenströmen der Fall. Unter Berücksichtigung dieser Annahmen vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$0 = \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} + \frac{Re_{rot}^2}{Re} \tilde{\delta}_0^3 \gamma \frac{1}{1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0} \left((1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0)^2 + \tilde{v}^2 \right), \quad (3-28)$$

$$0 = \frac{\partial^2 \tilde{v}}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y}\tilde{\delta}_0} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{y}} - \left(\frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y}\tilde{\delta}_0} \right)^2 \tilde{v} \quad (3-29)$$

und

$$0 = -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{w}}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{y}\tilde{\delta}_0} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{y}} \right) + \sin(\alpha) \cdot \frac{Re}{Fr}. \quad (3-30)$$

Zur Lösung des Gleichungssystems aus Gl. (3-27) bis Gl. (3-30) werden Randbedingungen benötigt. Allgemein sind die Randbedingungen an einer freien Grenzfläche ($y = \delta$) definiert als:

$$[\vec{n} \cdot \vec{T} \cdot \vec{n}] = 2\bar{H}\sigma \quad [\vec{t} \cdot \vec{T} \cdot \vec{n}] = \vec{t} \cdot \nabla\sigma \quad u = w \cdot \frac{\partial\delta}{\partial z} \quad (3-31)$$

Hier repräsentiert \vec{T} den Spannungstensor, \vec{n} den Normalenvektor zur Grenzfläche, \vec{t} den Vektor tangential zur Grenzfläche, \bar{H} die mittlere Krümmung und σ die Oberflächenspannung. Als weitere Randbedingungen gelten die Haftbedingung an der Rohrwand ($y = 0$) und eine Integralbedingung welche besagt, dass der Volumenstrom über die Filmfläche konstant ist:

$$u(y = 0) = 0, \quad v(y = 0) = \omega \cdot R, \quad w(y = 0) = 0 \quad (3-32)$$

und

$$\dot{V} = 2\pi \cdot \int_{R-\delta}^R w(r) \cdot r \cdot dr. \quad (3-33)$$

Mithilfe der dimensionslosen Größen und Kennzahlen (Gl. (3-22) und Gl. (3-23)) und der Einführung der Kapillarzahl

$$Ca = \frac{\eta \cdot w_0}{\sigma} \quad (3-34)$$

werden die Randbedingungen an den Stellen $\tilde{y} = 0$ und $\tilde{y} = \tilde{\delta}(\tilde{z})$ entdimensioniert:

$$\tilde{y} = 0: \quad \tilde{u} = 0, \quad \tilde{v} = 1, \quad \tilde{w} = 0; \quad (3-35)$$

$$\frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{y}} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{\delta}(\tilde{z})\tilde{\delta}_0} \tilde{v} = 0, \quad (3-36)$$

$$\tilde{y} = \tilde{\delta}(\tilde{z}): \quad \tilde{u} = -\tilde{w} \cdot \frac{d\tilde{\delta}}{d\tilde{z}}, \quad \tilde{p} = \tilde{p}_\infty + \frac{\gamma}{Ca} \cdot \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{\delta}(\tilde{z})\tilde{\delta}_0} + \frac{\gamma^3}{Ca} \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}};$$

$$\text{Integral:} \quad 1 - \frac{\tilde{\delta}_0}{2} = \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{w} d\tilde{y} - \tilde{\delta}_0 \int_0^{\tilde{\delta}} \tilde{w} \cdot \tilde{y} \cdot d\tilde{y}. \quad (3-37)$$

Unter der Annahme schwacher Kapillarkräfte ist $\gamma^3/Ca \ll 1$, sodass die Druckrandbedingung unter Gl. (3-36) vereinfacht werden kann. Mithilfe der aufgestellten Randbedingungen können sowohl die Geschwindigkeitsgleichungen als auch der Druckverlauf analytisch gelöst werden. Durch Lösung von Gl. (3-29) wird das Geschwindigkeitsprofil der Umlaufgeschwindigkeit gelöst:

$$\tilde{v}(\tilde{y}, \tilde{z}) = 1 - \tilde{y} \cdot \tilde{\delta}_0. \quad (3-38)$$

Anschließend kann unter Verwendung des Profils der Umlaufgeschwindigkeit das Profil des Druckverlaufs in radialer Richtung berechnet werden:

$$\begin{aligned} \tilde{p}(\tilde{y}, \tilde{z}) = \tilde{p}_\infty + \frac{\gamma}{Ca} \cdot \frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{\delta}(\tilde{z})\tilde{\delta}_0} + \frac{Re_{rot}^2}{Re} \tilde{\delta}_0^3 \gamma \\ \cdot \left(2 \cdot (\tilde{\delta}(\tilde{z}) - \tilde{y}) + \tilde{\delta}_0 \cdot (\tilde{y}^2 - \tilde{\delta}(\tilde{z})^2) \right). \end{aligned} \quad (3-39)$$

Das Geschwindigkeitsprofil in axialer Richtung wird durch Lösung von Gl. (3-26) ermittelt:

$$\begin{aligned} \tilde{w}(\tilde{y}, \tilde{z}) = \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} - \sin \alpha \frac{Re}{Fr} \right) \frac{1}{2\tilde{\delta}_0^2} \\ \cdot \left(\frac{\tilde{\delta}_0 \tilde{y}}{2} \cdot (\tilde{\delta}_0 \tilde{y} - 2) - (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})) \ln(1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0) \right). \end{aligned} \quad (3-40)$$

Zuletzt wird die Kontinuitätsgleichung Gl. (3-27) gelöst, um die radiale Geschwindigkeit $\tilde{u}(\tilde{y}, \tilde{z})$ zu erhalten:

$$\tilde{u} = \frac{\int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \cdot \left. \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{z}} \right|_{\xi, \tilde{z}} d\xi}{1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{y}}. \quad (3-41)$$

Die Lösung des integralen Terms der Gleichung Gl. (3-41) ist im Anhang B.2.1 detailliert aufgeführt. Alle aufgestellten Gleichungen sind noch von der unbekanntem Größe $\tilde{\delta}(\tilde{z})$ abhängig. Gesucht wird also eine Differentialgleichung deren Lösung den Verlauf von $\tilde{\delta}(\tilde{z})$ beschreibt. Aus der noch ungenutzten Randbedingung aus Gl. (3-36) wird durch Einsetzen von Gl. (3-40) und Gl. (3-41) für $\tilde{y} = \tilde{\delta}(\tilde{z})$ und auflösen die Differentialgleichung zur Beschreibung des dimensionslosen Filmhöhe entlang der dimensionslosen Länge \tilde{z} aufgestellt:

$$\frac{\partial^2 \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}^2} = -\tilde{w} \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}) \cdot \frac{2\tilde{\delta}_0}{a_1 a_3} - \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} - \frac{Re}{Fr} \cdot \sin \alpha \right) \cdot \frac{a_2}{a_1 a_3} + 2 \left(\frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \right)^2 \frac{a_4}{a_3}. \quad (3-42)$$

Die Konstanten a_1 bis a_4 sind ebenfalls in Anhang B.2.1 definiert. Der Ausdruck für $\partial \tilde{p} / \partial \tilde{z}$ wird aus der integralen Randbedingung Gl. (3-37) gewonnen und der Ausdruck für $\partial \tilde{\delta} / \partial \tilde{z}$ kommt aus der analytischen Ableitung des Druckprofils Gl. (3-39) inkl. Auflösen nach $\partial \tilde{\delta} / \partial \tilde{z}$. Die nicht-lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung Gl. (3-42) kann beispielsweise numerisch mit der Software Matlab R2020a gelöst werden. Die Randbedingung an der Stelle $\tilde{z} = 0$ ergibt sich durch die dimensionslose Anfangshöhe $\tilde{\delta}_0$ zu $\tilde{\delta}(\tilde{z} = 0) = 1$. Am Ende des Reaktorrohres ist die Randbedingung nicht eindeutig, da die Filmdicke am Ausgang nicht eindeutig ermittelt werden konnte. Der halbempirisch bestimmte Ausdruck von Suppiah Singaram et al. Gl. (3-11) setzt bspw. voraus, dass die Filmdicke am Rohraustritt null ist. Dies ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll, da für eine Filmdicke von null kein Volumen ausströmen kann. Möglich sind am Reaktorende Filmdicken im Bereich $0 < \tilde{\delta} < 1$. Für die theoretischen Betrachtungen wird daher die Randbedingung am Reaktorausgang zwischen $0,1 \leq \tilde{\delta}(\tilde{z} = 1) \leq 0,9$ variiert und durch die Variation entstehende Abweichungen als Fehler diskutiert. Zudem wird in späteren Diskussionen immer die mittlere Filmdicke über die gesamte Länge des Reaktors verglichen, da die einfachen Korrelationen wie bspw. Gl. (3-8) oder Gl. (3-13) auch mittlere Filmdicken ausgeben.

Neben der Filmdicke und Oberflächengeschwindigkeit, wird die Temperatur des Films entlang der axialen Koordinate des Reaktors berechnet. Unter Berücksichtigung einer mittleren Filmdicke kann die

Betrachtung des Wärmetransportes im Film kann wie beim Fallfilmreaktor behandelt werden. Die Temperatur entlang des Films wird entsprechend Gl. (3-43) bis Gl. (3-45) berechnet, welche Gl. (2-40) bis Gl. (2-42) für den Fallfilmreaktor entsprechen:

$$\frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{2\pi R}{\dot{m}_L c_{P,L}} \cdot \dot{q}_W - \frac{2\pi(R - \delta)}{\dot{m}_L c_{P,L}} \cdot \dot{q}_{LG}, \quad (3-43)$$

$$\dot{q}_W = \frac{T_{\text{Ofen}} - T_L}{\frac{R}{\lambda_W} \cdot \ln\left(\frac{R + d_W}{R}\right) + \frac{1}{\alpha_{WL}}} \quad (3-44)$$

und

$$\alpha_{WL} = Nu \cdot \lambda_L \cdot \left(\frac{g}{v_L^2}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3-45)$$

Die Nußelt-Zahl berechnet sich entsprechend Gl. (3-14) und Gl. (3-15). Der Stofftransport zum Film wird nicht näher betrachtet, da im rotierenden Reaktor nur der globale Reaktionsmechanismus in der Gasphase untersucht und auf die Aufteilung in homogene Gasphasenreaktion und heterogene Oberflächenreaktion verzichtet wird.

3.3.3 Modellierung der Gasphase

Der Bilanzraum für die Beschreibung des rotierenden Filmreaktors umfasst die gesamte Gasphase des Reaktors. Diese wird durch bereits in *Abbildung 3-7* schematisch dargestellt. Berücksichtigt werden sowohl die Bereiche der statischen Behälter, als auch der rotierende Teil zwischen den Behältern.

In Abschnitt 3.1.4 wird erklärt, dass laminar eintretende Strömungen in rotierenden Rohre destabilisiert werden können. Im Gegensatz dazu können turbulent eintretende Strömungen stabilisiert werden. Zur Abbildung solcher Effekte wird ein Turbulenzmodell benötigt. Zwei Modelle sind für die Modellierung von rotierenden Strömungen besonders geeignet: das k - ω -SST Modell, sowie das k - ε -RNG-swirl-flow Modell.⁷⁰ In Voruntersuchungen werden die Experimente von Kikuyama et al. mit beiden⁸⁸⁻⁹⁰ Turbulenzmodellen simulativ nachvollzogen und verglichen (siehe Anhang B.2.2). Das k - ω -SST-Modell zeigt im Bereich der höchsten untersuchten Re_{Rot} sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Das k - ε -RNG-swirl-flow bildet den Einfluss bei geringen Rotationsfrequenzen besser ab. Für die weiterführenden Simulationen wird das k - ω -SST-Modell ausgewählt, da dieses im Bereich der untersuchten Re_{Rot} gute Ergebnisse liefert. Das k - ω -SST-Modell ist ein zwei-Gleichungs-Turbulenzmodell wobei k die kinetische Energie und ω die spezifische Dissipationsrate beschreiben. Der Zusatz SST steht für „Shear Stress Transport“. Die Größen k und ω werden über eigene Transportgleichungen ausgedrückt:

$$k: \quad \frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k \bar{u}_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \eta_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \beta^* f_{\beta^*} k \omega, \quad (3-46)$$

$$\omega: \quad \frac{\partial(\rho \omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \omega \bar{u}_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + \alpha \frac{\omega}{k} \eta_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \beta f_\beta \omega^2. \quad (3-47)$$

Zusätzlich wird die turbulente Viskosität η_t mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$\eta_t = \frac{\rho k}{\omega} \cdot \frac{1}{\max\left(\frac{1}{\alpha^*}, \frac{SF_2}{a_1 \omega}\right)}. \quad (3-48)$$

Die Größen α , α^* , β , β^* , f_β , f_{β^*} , a_1 und F_2 sind modellspezifische Konstanten. Genauere Informationen zum k - ω -SST-Modell können den Veröffentlichungen von Menter^{99, 100} entnommen werden.

Tabelle 3-5: Kinetische Parameter für den globalen Reaktionsansatz nach Catalán et al.⁷¹

Reaktion	k_0	E_A	n
global	$1,4676 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$284986 \text{ J mol}^{-1}$	1,0809

Die Implementierung der Pyrolysereaktion erfolgte äquivalent zum Fallfilmreaktor. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde über den kinetischen Ansatz von Catalán et al.⁷¹

$$r = k(T) \cdot c_{\text{CH}_4}^n \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{eq}}}\right) \quad (3-49)$$

abgebildet. Die zur Berechnung der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_{eq} notwendigen thermodynamischen Zustandsgrößen wurden ebenfalls übernommen:

$$\Delta_r g(T) = \nu_{\text{CH}_4} \cdot g(T)_{\text{CH}_4} + \nu_{\text{H}_2} \cdot g(T)_{\text{H}_2} + \nu_{\text{C}} \cdot g(T)_{\text{C}} \quad (3-50)$$

und

$$g(T)_i = h(T)_i - T \cdot s(T)_i. \quad (3-51)$$

Der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie für die globale Reaktion sind *Tabelle 3-5* zu entnehmen.

3.3.4 Modellierung der Partikel

Auch die Simulation der Kohlenstoffpartikel wird aus dem Modell des Fallfilmreaktors übernommen. Die verschiedenen Injektionspunkte werden entsprechend *Abbildung 3-9* im Reaktor angeordnet. Der injizierte Partikelmassenstrom wird an die Reaktionsgeschwindigkeit gekoppelt. Der Abstand zwischen den Injektionspunkten beträgt in radialer Richtung 2 mm und in axialer Richtung 2 cm, sodass final 935 Injektionspunkte im Reaktor vorhanden sind. Bei der Kräftebilanz am Partikel muss eine weitere Kraft, in Form der Zentrifugalkraft, auf den Partikel berücksichtigt werden:

$$F_z = m_p \cdot \frac{v^2}{r}. \quad (3-52)$$

3.4 Ergebnisse aus den experimentellen und theoretischen Studien

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen und theoretischen Untersuchungen ausgewertet und diskutiert. Zunächst liegt der Fokus der experimentellen Untersuchungen auf der Ausbildung einer Ringströmung und der Ermittlung der Filmdicke. Anschließend werden die experimentell ermittelten Filmdicken mit den Ergebnissen aus den theoretischen Berechnungen der Filmdicke verglichen. Mit der Untersuchung des Rotationseinflusses auf das Verweilzeitverhalten des flüssigen Films soll ermittelt werden, ob die Annahme eines laminaren Geschwindigkeitsprofils innerhalb des Films gerechtfertigt ist. Danach werden die Einflüsse von Rotation und Betriebsmodus auf die Gasphasenströmung durch weitere Verweilzeituntersuchungen bestimmt. Die finalen theoretischen Studien des Reaktionsverhaltens der Methanpyrolyse im rotierenden Filmreaktor und die Abtrennung des Kohlenstoffs schließen das Kapitel ab.

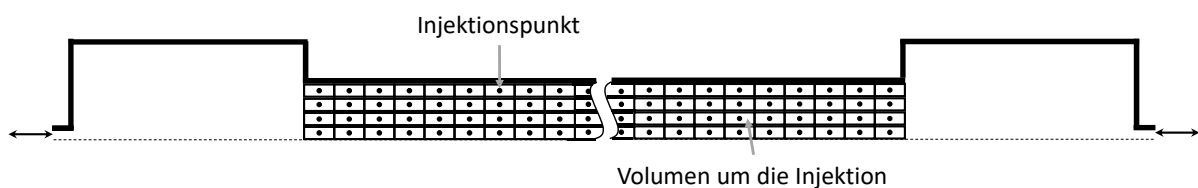


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Partikelinjektionspunkt und der umgebenden Volumina für den rotierenden Filmreaktor.

3.4.1 Einsetzen und Abreißen der Filmströmung

Da eine stabile Ringströmung für die Funktion des rotierenden Filmreaktors obligatorisch ist, wird das Betriebsfenster der Ringströmung experimentell bestimmt. Zunächst wird entsprechend Abschnitt 3.2.2 die Poolströmung, bzw. die korrespondierende Pool-Reynoldszahl Re_{Pool} bestimmt. Das Einsetzen und Abreißen der Ringströmung wird im Borosilikat- und im Edelstahlreaktor beobachtet (Vgl. *Abbildung 3-10*). Im Borosilikatrohr zeichnet die einsetzende Ringströmung eine klare Grenze zu dem Bereich, in dem die Ringströmung noch nicht ausgebildet ist. Diese Grenze wandert beim Einsetzen entlang des Reaktors. Auch beim Abreißen der Ringströmung wandert die Grenze entlang des Reaktors, mit dem Unterschied dass dabei die Ringströmung aufgelöst wird (weiße Pfeile, *Abbildung 3-10 a*) und *Abbildung 3-10 b*)).

Im Edelstahlreaktor wird dasselbe Phänomen über die Endoskopkamera beobachtet. Während in *Abbildung 3-10 c*) noch die Poolströmung zu erkennen ist, kann in *Abbildung 3-10 d*) und *Abbildung 3-10 e*) die Wanderung der einsetzenden Ringströmung beobachtet werden. *Abbildung 3-10 f*) zeigt die vollständig ausgebildete Ringströmung. Die ermittelten Rotationsfrequenzen des Einsetzens und Abreisens der Filmströmung und die daraus berechnete Froude-Zahl, werden gegen die Pool-Reynoldszahl aufgetragen (*Abbildung 3-11*). Die schwarz ausgefüllten Symbole markieren das Abreißen der Ringströmung und die leeren Symbole das Einsetzen. Berücksichtigt wurden Messungen mit VE-Wasser und Galinstan®. Die in *Abbildung 3-11 b*) eingezeichneten Fehlerbalken an den Messwerten resultieren aus den Standardabweichungen der experimentellen Bestimmungen der Pool-Reynoldszahl (horizontal) und der Rotationsfrequenz bei Einsetzen und Abreißen der Ringströmung (vertikal). Dargestellt werden zur besseren Übersicht nur die Standardabweichungen > 2 % (Werte in Anhang B.1.2). In der Auftragung der Froude-Zahl sind die Standardabweichungen nicht dargestellt. Die blauen Quadrate repräsentieren Literaturwerte von Chatterjee et al.⁸² Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die von Chatterjee et al.⁸² aufgestellte Korrelation.

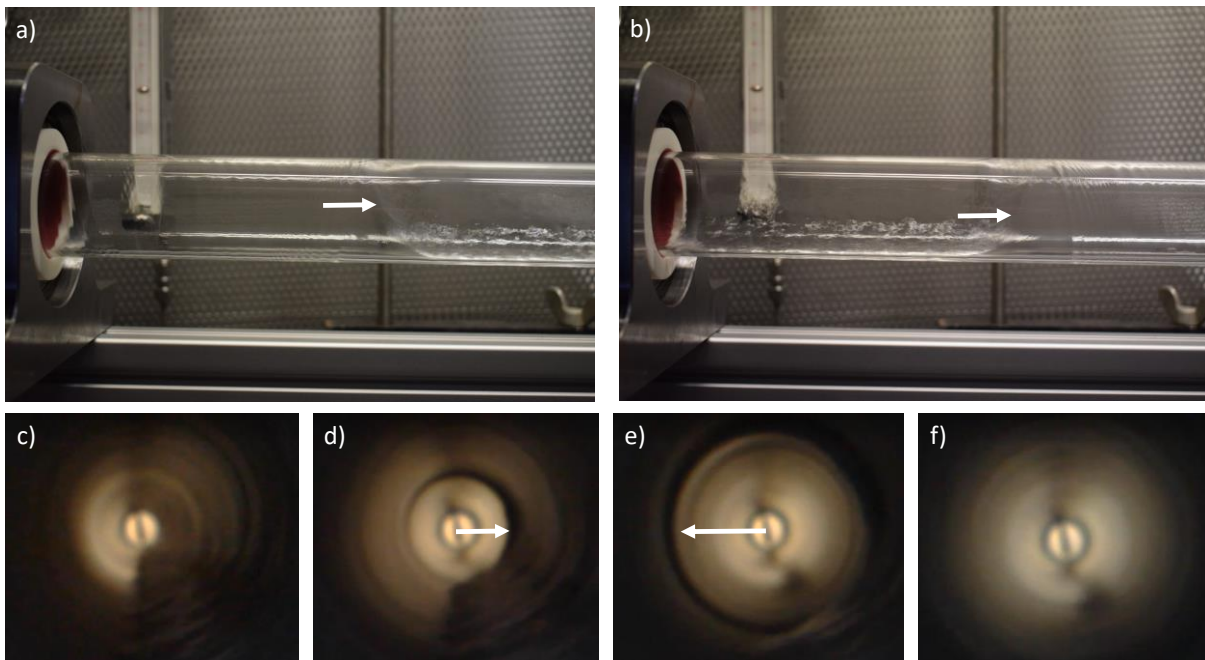


Abbildung 3-10: a) Einsetzen und b) Abreißen der Ringströmung im Borosilikatrohr. c) Poolströmung, d) - f) Einsetzen der Ringströmung im Edelstahlreaktor mit Wanderung der Grenze durch den Reaktor in Richtung des Beobachtungspunkts.

Das Abreißen der Ringströmung im Edelstahlreaktor liegt größtenteils unterhalb den von Chatterjee bestimmten Werten. Dies gilt vor allem für die Messungen mit Galinstan® und bedeutet, dass nach dem erstmaligen Einsetzen der Ringströmung die Rotationsfrequenz zum Erhalt der Strömungsform weiter herabgesetzt werden kann als durch die Korrelation beschrieben. Für die Messungen mit Wasser im Edelstahlrohr liegen die Rotationsfrequenzen und Froude-Zahlen ebenfalls unterhalb der Korrelation von Chatterjee et al.⁸². Von diesem Muster weichen nur die Ergebnisse bei Pool-Reynoldszahlen <1200 ab. Ein möglicher Grund für diese Abweichung könnte sein, dass die Zudosierung der Flüssigkeit bei kleinen Volumenströmen (Pool-Reynoldszahlen) nicht gleichmäßig genug war. Im Edelstahlreaktor wird mit einer Schlauchpumpe zudosiert. Je geringer der Volumenstrom, desto stärker pulsiert der Zustrom zum Reaktor. Die Pulsation könnte die Stabilität der Ringströmung negativ beeinflusst haben, weshalb die Froude-Zahl bzw. die Rotationsfrequenz zur Aufrechterhaltung der Ringströmung größer ist als bei Chatterjee et al.⁸². Dies wird insofern bestätigt, dass bei sehr geringer Pool-Reynoldszahl im Borosilikatrohr die Grenze unterschritten wird. Dort wird die Dosierung mit einer Kreiselradpumpe und einem Stellventil gesteuert. Allerdings befinden sich die Froude-Zahlen bei höheren Volumenströmen bzw. Pool-Reynoldszahlen leicht oberhalb der Grenze. Da dies aber auch für einen Teil der Messwerte von Chatterjee et al.⁸² gilt, kann der Schluss gezogen werden, dass die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturergebnissen gut übereinstimmen. Dies gilt auch für den Einsatz des flüssigen Metalls Galinstan®.

3.4.2 Ermittlung der Filmdicke

Die Untersuchungen im Fallfilmreaktor zeigen, dass die Filmdicke und die daraus resultierende Filmgeschwindigkeit Einfluss auf das Verhalten des Reaktors nehmen. In beiden Versuchsanlagen (Borosilikatreaktor und Edelstahlreaktor) wird die Filmdicke experimentell nach Abschnitt 3.2.3 ermittelt. Die mittleren Filmdicken für Wasser und Galinstan werden in Abhängigkeit der Reynoldszahl und der Rotationsreynoldszahl aufgetragen (Vgl. *Abbildung 3-12*). Jede Versuchseinstellung wird mehrfach bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung vom aufgetragenen Mittelwert. Sowohl für Wasser als auch für Galinstan® nimmt die mittlere Filmdicke mit steigender Reynoldszahl zu. Ein höherer Volumenstrom an Flüssigkeit bedeutet ein höheres Flüssigkeitsvolumen im Reaktor wodurch die Filmdicke größer wird. Gleichzeitig nimmt die Filmdicke

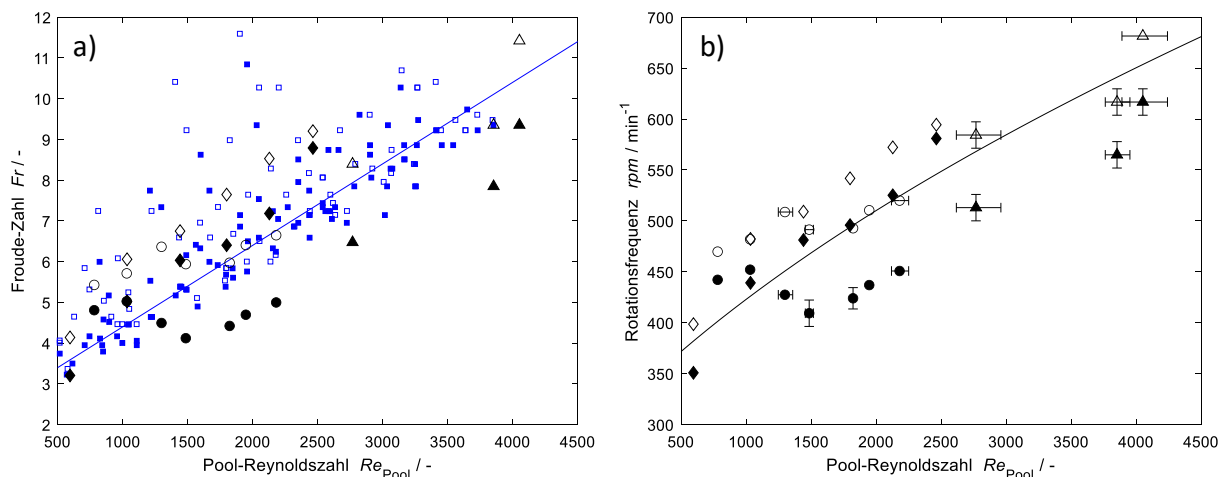


Abbildung 3-11: Experimentell bestimmte a) Froude-Zahl Fr und b) Rotationsfrequenz bei Einsetzen und Abreißen der Ringströmungen von Wasser und Galinstan® in Abhängigkeit der Pool-Reynoldszahl im Edelstahl Reaktor \circ Einsetzen Wasser, \bullet Abreißen Wasser, \triangle Einsetzen Galinstan®, \blacktriangle Abreißen Galinstan®, und im Borosilikat Reaktor: \diamond Einsetzen VE-Wasser, \blacklozenge Abreißen VE-Wasser, mit Daten aus der Literatur: \square Einsetzen Chatterjee et al.⁸², \blacksquare Abreißen Chatterjee et al.⁸², – Korrelation Chatterjee et al.⁸²

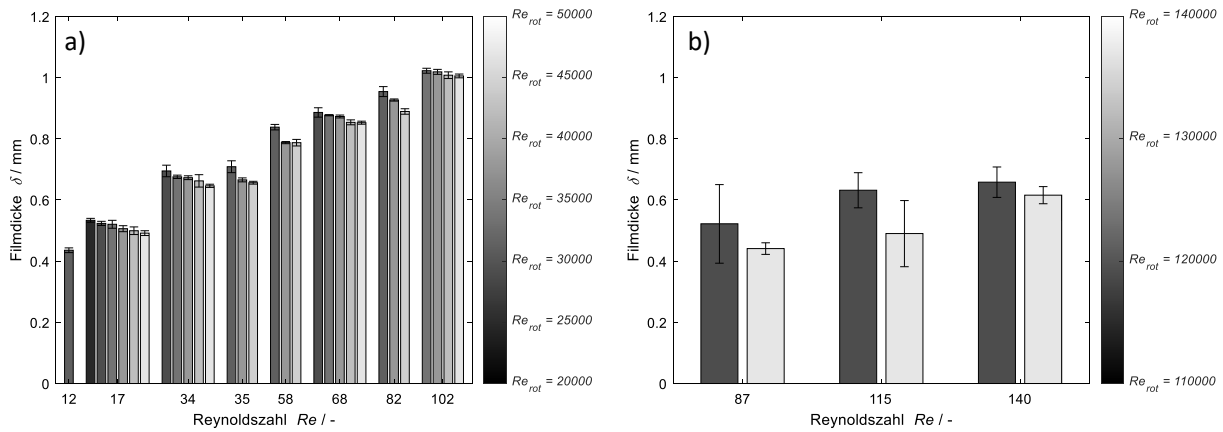


Abbildung 3-12: Experimentell ermittelte Filmdicken für a) VE-Wasser im Borosilikat- und Edelstahlreaktor, sowie für b) Galinstan® im Edelstahlreaktor in Abhängigkeit der Reynolds- und Rotationsreynoldszahl.

bei konstanter Reynoldszahl und Erhöhung der Rotationsreynoldszahl ab. Durch die erhöhten Zentrifugalkräfte bei größerer Rotationsfrequenz wird die freie Grenzfläche in Richtung der Rohrwand gedrückt. Die Konsequenz ist eine geringere Filmdicke.

3.4.3 Modellierung der Filmdicke

Für die Simulation eines rotierenden Reaktors wird eine mathematische Beschreibung der Filmdicke in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter benötigt. Unter Vorgabe der Prozessparameter werden Filmdicken über die Korrelationen nach Gl. (3-13) und von Cowen et al.⁷⁸ nach Gl. (3-10) berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. In Gl. (3-13) werden zunächst die Koeffizienten von Suppiah Singaram et al.⁸⁵ $\kappa_1 = 12,45$, $\kappa_2 = 1/3$, $\kappa_3 = 1/3$ und $\kappa_4 = -2/3$ eingesetzt. *Abbildung 3-13* zeigt die Paritätsdiagramme zwischen den berechneten Werten nach Gl. (3-13) und Gl. (3-10), sowie den Messwerten aus dieser Arbeit. Zusätzlich sind ausgewählte Messergebnisse aus der Veröffentlichung von Suppiah Singaram et al.⁸⁵ aufgetragen. Die Berechnung mit Gl. (3-13) überschätzt die Messergebnisse dieser Arbeit stark (*Abbildung 3-13 a*). Die vorhergesagte Filmgröße

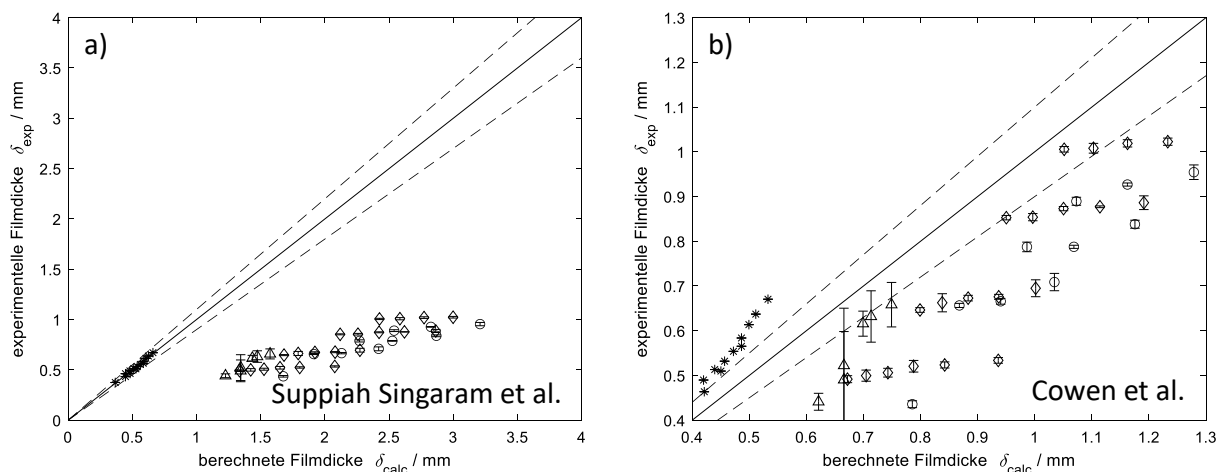


Abbildung 3-13: Experimentell ermittelte Filmdicken aus dieser Arbeit und der Literatur⁸⁵ im Vergleich mit berechneten Filmdicken nach a) Suppiah Singaram et al.⁸⁵ und b) Cowen et al.⁷⁸: \diamond Wasser Borosilikat, \circ Wasser Edelstahl, \triangle Galinstan® Edelstahl, $*$ Suppiah Singaram et al.⁸⁵, (–) Paritätslinie, (– –) $\pm 10\%$ Linie.

ist wesentlich größer als die experimentell ermittelte. Die Korrelation von Cowen et al.⁷⁸ überschätzt die Ergebnisse dieser Arbeit ebenfalls, während die experimentellen Daten von Suppiah Singaram et al.⁸⁵ unterschätzt werden (*Abbildung 3-13 b*). Ein Unterschied zwischen den Experimenten aus der Literatur⁸⁵ und dieser Arbeit war, dass die Messstrecke in dieser Arbeit leicht geneigt ist (Borosilikatrohr 2,3° Edeldstahlrohr 3°), wodurch die Filmströmung und Filmdicke durch die Schwerkraft beeinflusst werden.

Für eine genauere Betrachtung wird das aufgestellte Modell nach Gl. (3-42) (von hier an NSG-Modell genannt) verwendet, da hier eine Berücksichtigung des Neigungswinkels vorliegt. Aufgrund der nicht eindeutigen Randbedingung, wird diese am Reaktorausgang variiert, sodass Verläufe der Filmdicke für $\delta(\tilde{z} = 1) = [0,1 \ 0,5 \ 0,9]$ berechnet werden. Die dimensionslosen Filmdickenprofile sind für die jeweilige Randbedingung, ebenso wie das Profil von Suppiah Singaram et al.⁸⁵ nach Gl. (3-11), für Neigungswinkel von 0° und 3° in *Abbildung 3-14* dargestellt. Im Verlauf nach Gl. (3-11) verringert sich die Filmdicke schneller als beim NSG-Modell. Die Entdimensionierung erfolgt mit der jeweiligen Anfangsfilmhöhe. Für Gl. (3-11) kann diese direkt an der Stelle $z = 0$ berechnet werden. Für das NSG-Modell ergibt sich die dimensionsbehaftete Filmhöhe bei $z = 0$ aus der Lösung der Differentialgleichung. Das bedeutet, dass die mittlere Filmdicke, aus dem Profil von Gl. (3-11) nicht zwangsläufig am kleinsten ist.

Der Einfluss des Neigungswinkels ist im Vergleich von *Abbildung 3-14 a*) und b) gut zu erkennen. Im waagerechten Rohr (0°) wird die Ausbreitung des Films lediglich durch den Druckgradienten innerhalb des Films erzeugt. Bei vorhandener Neigung strömt der Film zusätzlich durch den Einfluss der Erdbeschleunigung. Dies führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Filmdicke (Vgl. *Abbildung 3-14 b*)). Bereits bei geringer Neigung des Rohres kann die Filmdicke bereits sehr gut durch eine mittlere Filmdicke beschrieben werden. Ein Paritätsdiagramm der experimentell bestimmten Filmdicken und der mit dem NSG-Modell berechneten Filmdicke ist in *Abbildung 3-15* dargestellt. Teil a) der Abbildung zeigt den Einfluss der variierenden Randbedingung. Die eingezeichneten Punkte repräsentieren die mittlere Filmdicke für $\delta(\tilde{z} = 1) = 0,5$ während die Fehlerbalken nach links und rechts die Bereiche bis $\delta(\tilde{z} = 1) = 0,1$ und $\delta(\tilde{z} = 1) = 0,9$ abdecken. Die höchste Genauigkeit, unter den drei verwendeten

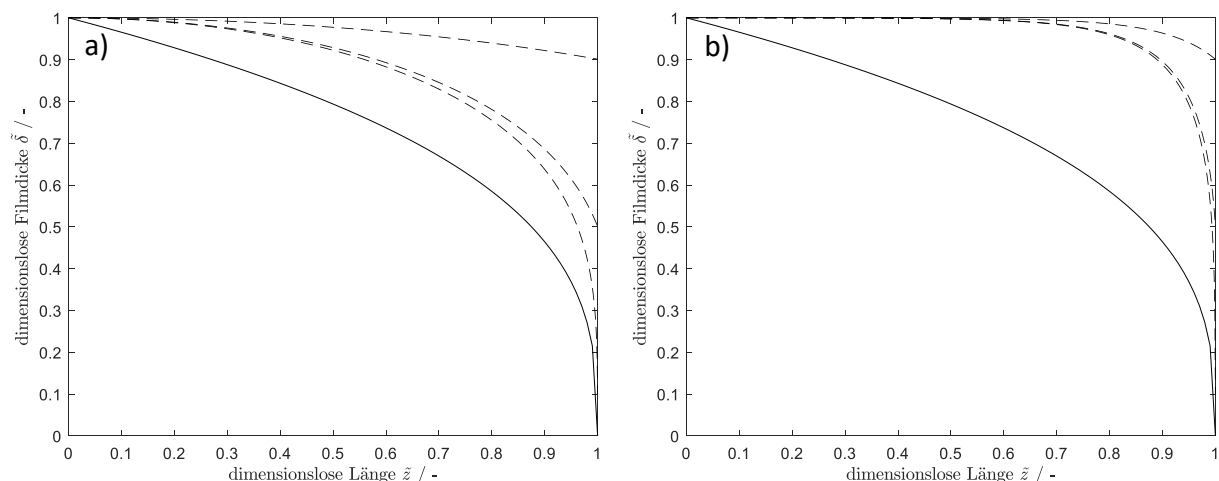


Abbildung 3-14: Vergleich der Filmverläufe entlang des Reaktors nach (–) Gl. (3-11)⁸⁵ und (– –) dieser Arbeit (Gl. (3-42)) mit $\delta(\tilde{z} = 1) = [0,1 \ 0,5 \ 0,9]$ für $Re = 74$, $Re_{Rot} = 35415$ (bei 600 min^{-1}) im a) waagerechten Rohr und b) unter 3° Neigung.

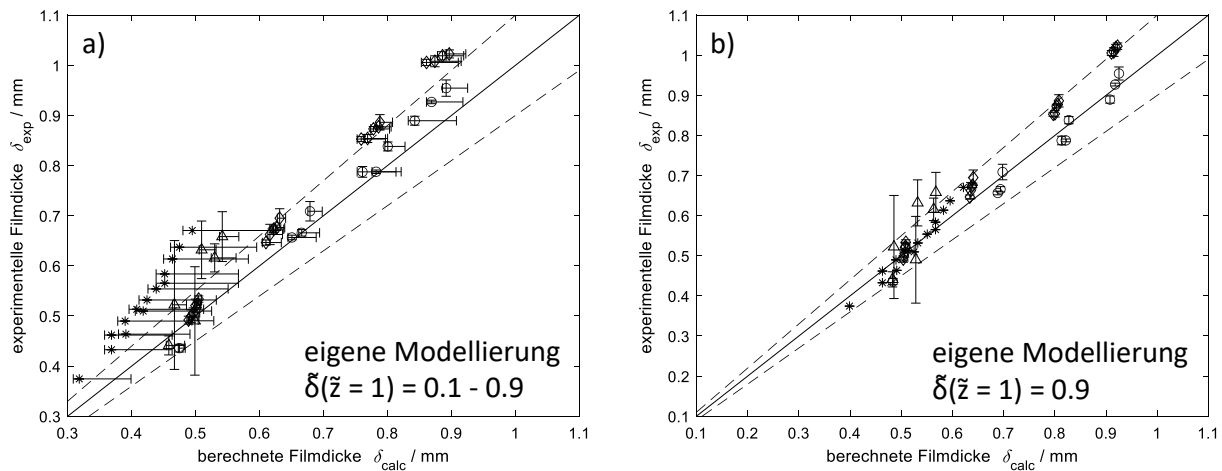


Abbildung 3-15: Paritätsdiagramm zum Vergleich der eigenen Modellierung nach Gl. (3-42) mit den experimentellen Ergebnissen: \diamond Wasser/Borosilikat, \circ Wasser/Edelstahl, \triangle Galinstan®/Edelstahl, $*$ Suppiah Singaram et al.⁸⁵, $(-)$ Paritätslinie, $(--)$ $\pm 10\%$.

Randbedingungen, erreicht das NSG-Modell für $\delta(z=1) = 0,9$. Dieser Fall ist in *Abbildung 3-15 b*) dargestellt. Die höhere Detailtiefe des NSG-Modells, erlaubt eine Vorhersage der Filmdicke mit Abweichungen im Bereich von $\pm 10\%$. Neben den Messwerten dieser Arbeit werden auch die Daten aus der Literatur⁸⁵ im Bereich von $\pm 10\%$ vorhergesagt werden.

Für die Implementierung in eine CFD Simulation ist die Lösung des NSG-Modells sehr aufwendig. Deshalb wird die Möglichkeit einer einfach zu implementierenden Gleichung für die Berechnung der Filmdicke in Abhängigkeit der vorgegebenen Parameter in Betracht gezogen. Der integrierte Ansatz nach Gl. (3-13) erscheint geeignet, da die Gleichung auf Basis einer Dimensionsanalyse entwickelt und mit Parametern angepasst wurde.⁸⁵ Die Parameter κ_1 und κ_4 werden unter Minimierung der Fehlerquadratsumme über alle Messungen dieser Arbeit angepasst. Der Vergleich mit den Messergebnissen sowie mit den Ergebnissen aus dem NSG-Modell ist in *Abbildung 3-16* dargestellt.

Die Anpassung der Parameter führt dazu, dass ein Großteil der gemessenen Filmdicken im Bereich einer Abweichung von 10 % abgebildet wird. Bei den Messungen im Borosilikatrohr werden die Werte bei größeren Filmdicken unterschätzt. Die Daten der Experimente mit Galinstan® werden gut

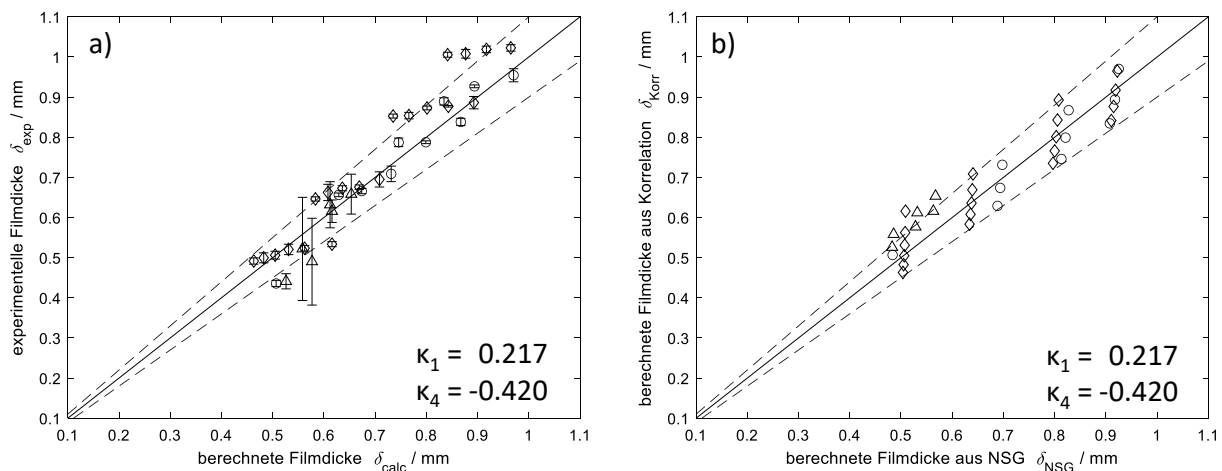


Abbildung 3-16: Paritätsdiagramme des Modells nach Gl. (3-13) und a) den Messergebnissen dieser Arbeit, sowie b) des NSG-Modells: \diamond Wasser/Borosilikat, \circ Wasser/Edelstahl, \triangle Galinstan®/Edelstahl, $(-)$ Paritätslinie, $(--)$ $\pm 10\%$.

abgebildet. Zu berücksichtigen ist auch, dass zwei Messungen mit Galinstan® eine sehr große Messunsicherheit vorweisen. Der zusätzliche Vergleich des Modells nach Gl. (3-13) und des NSG-Modells zeigt ebenfalls gute Übereinstimmungen, sodass die angepasste Korrelation, als einfache Beschreibung der mittleren Filmdicke in der CFD-Simulation verwendet werden kann.

3.4.4 Verweilzeitverhalten der Flüssigphase

Das Strömungsverhalten im Film wird mithilfe einer Verweilzeituntersuchung der flüssigen Phase im Borosilikatrohr untersucht. Die ermittelten Verweilzeitsummenkurven für $Re = 17$ und $Re = 102$ bei jeweils kleinster und größter Rotationsfrequenz zeigt *Abbildung 3-17* (Weitere Verweilzeitsummenkurven in Anhang B.1.3). Die ermittelten Verweilzeitsummenkurven zeigen, dass die Filmströmung eher einer laminaren Strömung als einer turbulenten ähnelt. Eine Erhöhung der Rotationsfrequenz hat kaum einen Einfluss auf den Verlauf der Verweilzeitsummenkurven. Eine Messung bei höheren Volumenströmen wurde nicht durchgeführt, sodass über einen möglichen Übergang zur turbulenten Strömung bei höheren Volumenströmen keine Aussage getroffen werden kann. Die Annahme, die Filmströmung laminar zu berechnen ist aber im untersuchten Bereich gerechtfertigt.

3.4.5 Verweilzeitverhalten der Gasphase

Der Einfluss von Rotation, Filmströmung und Betriebsmodus auf die Gasströmung wird anhand einer Verweilzeituntersuchung abgebildet. Die Untersuchung des Fallfilmreaktors zeigte bereits, dass die Filmströmung erheblichen Einfluss auf die Durchmischung der Gasphase nehmen kann. Die Untersuchungen im rotierenden Reaktor konzentrieren sich daher mehr auf die Einflüsse des Betriebsmodus und der Rotation als auf die Variation der Filmströmung.

Die Auswertung der gemessenen Verweilzeitsummenkurven erfolgt identisch der Vorgehensweise beim Fallfilmreaktor. Das Reaktorsignal $E_R(t)$ wird durch Variation der Bodensteinzahl so angepasst, dass dessen Faltung mit dem experimentellen Eingangssignal $E_{P,exp}(t)$, dem Antwortsignal des

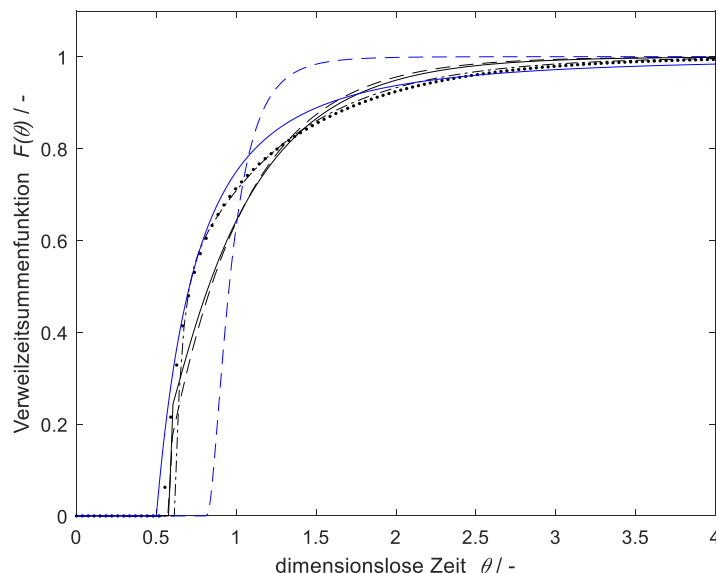


Abbildung 3-17: Verweilzeitsummenkurven für die Messungen der Verweilzeit des VE-Wasserfilms im rotierenden Borosilikatrohr, verglichen mit den analytischen Lösungen für eine laminare und eine turbulente Strömung: (—) $Re = 17$ | $rpm = 506 \text{ min}^{-1}$, (---) $Re = 17$ | $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, (- - -) $Re = 102$ | $rpm = 714 \text{ min}^{-1}$, (· · ·) $Re = 102$ | $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, (—) laminares Strömungrohr, (---) turbulente Strömung (1/7-Potenz).

Tabelle 3-6: ermittelte Bodensteinzahlen der Verweilzeitexperimente im rotierenden Rohr.

	$\dot{V}_G = 3 \text{ l min}^{-1} \mid Re = 48$		$\dot{V}_G = 10 \text{ l min}^{-1} \mid Re = 159$	
	Gegenstrom	Gleichstrom	Gegenstrom	Gleichstrom
$rpm = 0 \text{ min}^{-1}$	28	28	15	15
$rpm = 617 \text{ min}^{-1}$	7	11	16	29
$rpm = 746 \text{ min}^{-1}$	7	9	14	24
$rpm = 875 \text{ min}^{-1}$	7	7	13	19

Gesamtsystems $E_{G,exp}(t)$ bestmöglich entspricht (Minimierung von Gl. (2-31)). Die ermittelte Bodensteinzahl dient zur Charakterisierung der (Rück)vermischung. Die Bodensteinzahlen zeigt *Tabelle 3-6*. Die Darstellungen der Verweilzeitdichtefunktionen und Messdaten für $Re = 48$ und für $Re = 159$ sind in Anhang B.1.4 zu finden. Validiert werden die Verweilzeitexperimente mit dem CFD-Modell, mit dessen Hilfe beobachtete Phänomene visualisiert und erklärt werden.

Aufgrund des symmetrischen Reaktors (Vgl. *Abbildung 3-7* – Achsensymmetrie für $z = 0,5 L_{ges}$), liegt für den Fall ohne Rotation und ohne Film kein Unterschied zwischen Gleich- und Gegenstrom vor. Die Bodensteinzahlen liegen für $Re = 48$ bei 28 und für $Re = 159$ bei 15. Diese sind ungefähr im Größenbereich der Werte des Fallfilmreaktors im Gleichstrom (39 und 12). Das Gas wird am Eingang nicht umgelenkt, sondern strömt parallel zur Rotationsachse in den Reaktor. Dadurch dringt ein Teil

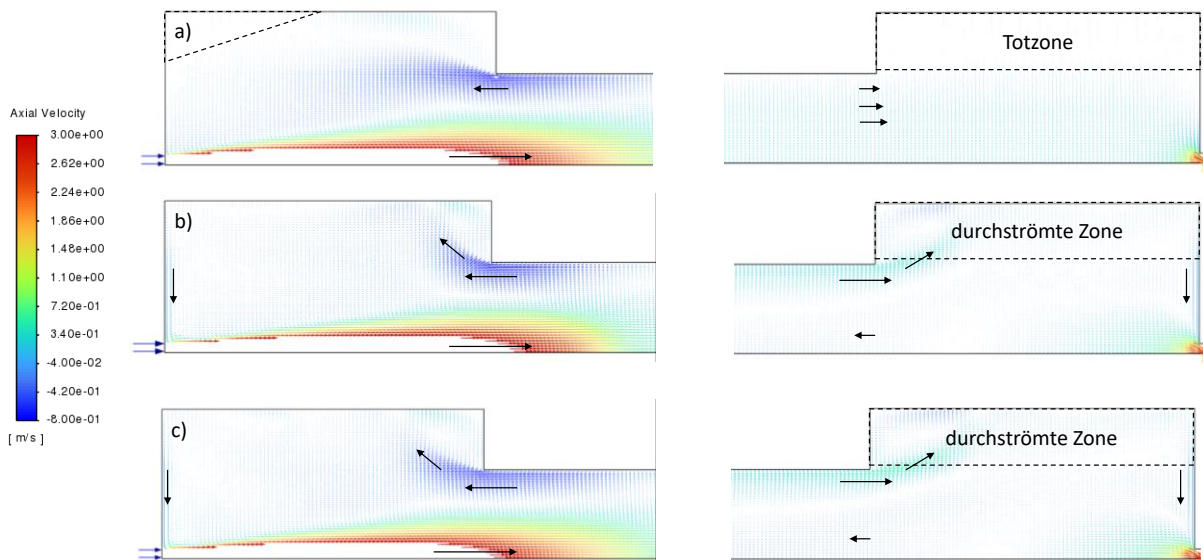


Abbildung 3-18: Strömungsrichtung (Pfeile) und Strömungsgeschwindigkeit (Pfeillänge und Farbcodierung) im Bereich der statischen Behälter am (links) Reaktoreingang und (rechts) Reaktorausgang. Die zusätzlich eingezeichneten Pfeile verdeutlichen die jeweilige Richtung der Strömung. Dargestellt wurden die Geschwindigkeitsverteilungen für $Re = 159$ und a) ohne Rotation, b) mit $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $rpm = 617 \text{ min}^{-1}$ sowie c) mit $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $rpm = 895 \text{ min}^{-1}$.

des Gases weit in den Reaktor ein und Zonen des statischen Behälters werden schlecht durchströmt. Die Konsequenz ist die Entstehung von Totzonen, welche die Verweilzeitverteilung zusätzlich verbreitern. Diese werden zusätzlich im statischen Behälter am Ausgang ausgebildet, welches die CFD-Simulation visualisiert (Abbildung 3-18 a)).

Unter dem Einfluss von Filmströmung und Rotation wird die Verweilzeitverteilung für $Re = 159$ enger (Bo = 16 und Bo = 29). Die einsetzende Rotation sorgt zwar für eine Verwirbelung und Durchmischung in den statischen Behältern, verkleinert aber die Totzonen (Vgl. Abbildung 3-18 b)), wodurch die resultierende Verteilung enger wird. Mit weiter steigender Rotationsfrequenz nimmt die Verwirbelung in den statischen Behältern zu. Der größere Wirbel sorgt für mehr Rückvermischung, sodass der Indikator in Form der Bodensteinzahl wieder sinkt. Eine Destabilisierung der Strömung und damit das Abflachen des Geschwindigkeitsprofils (Turbulenz/turbulentes Strömungsprofil) spielt für die Verweilzeitverteilung des Gesamtreaktors vermutlich keine entscheidende Rolle. Der Vergleich von Gegenstrom und Gleichstrombetrieb zeigt, dass auch die relativ langsame Filmströmung im Gegenstromprinzip für zusätzliche Rückvermischung sorgt. Die ermittelten Bodensteinzahlen sind kleiner als die im Gleichstrom.

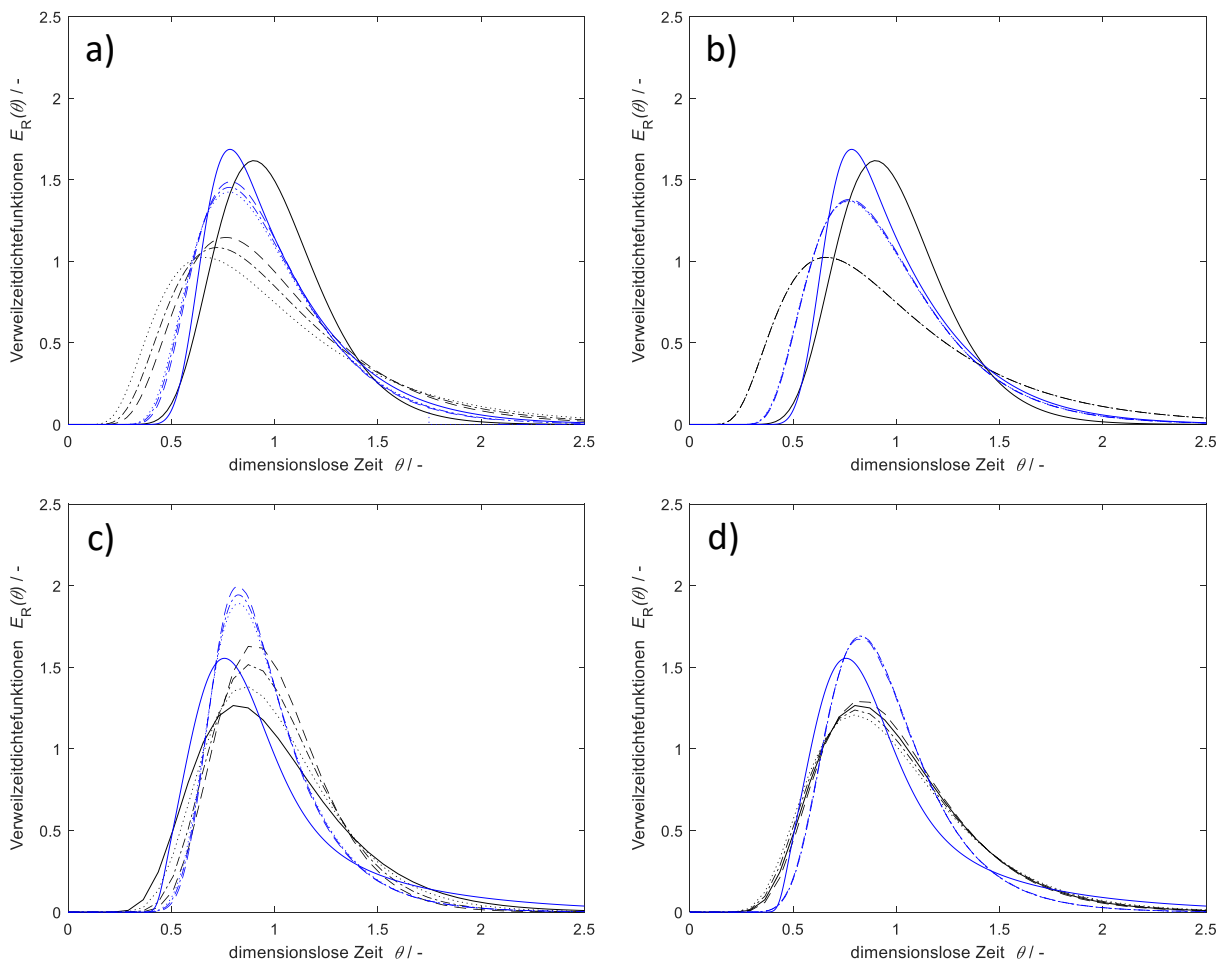


Abbildung 3-19: Vergleich der Verweilzeitdichtefunktionen aus experimentellen Messungen (schwarz) und aus den Simulationen (blau) im a) Gleichstrom ($Re = 48$), b) Gegenstrom ($Re = 48$), c) Gleichstrom ($Re = 159$), d) Gegenstrom ($Re = 159$), (—) ohne Rotation und Film, (---) $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $\text{rpm} = 617 \text{ min}^{-1}$, (- - -) $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $\text{rpm} = 749 \text{ min}^{-1}$ (- · -) $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $\text{rpm} = 875 \text{ min}^{-1}$.

Für kleinere Volumenströme ($Re = 48$) zeigt sich ein leicht verändertes Bild. Die engste Verweilzeitverteilung liegt für den Fall ohne Filmströmung und Rotation vor. Durch die geringe Eingangsgeschwindigkeit dringt der eintretende Gasstrom nicht so weit in das rotierende Rohr vor. Der Gasstrom durchströmt die statischen Behälter gleichmäßiger, sodass weniger bzw. kleinere Totzonen entstehen. Die Filmströmung und der Einfluss der Rotation sorgen wieder für Vermischung innerhalb der statischen Behälter und damit für eine breitere Verweilzeitverteilung. Dieser Effekt wird mit Zunahme der Rotationsfrequenz gesteigert.

Neben den experimentellen Untersuchungen wird das Verweilzeitverhalten mit dem CFD-Modell abgebildet. Den Vergleich für $Re = 48$ und $Re = 159$ im Gleichstrom und Gegenstrom zeigt *Abbildung 3-19*. Das qualitative Verhalten der Verweilzeitdichtefunktion wird durch die Simulation vergleichbar abgebildet. Die Verweilzeitverteilungen der Simulation sind insgesamt etwas enger als im Experiment. Mögliche Gründe können Effekte sein, welche in der Simulation nicht berücksichtigt werden, wie bspw. die Rohrleitung zur Aufgabe der Flüssigkeit, der Einfluss der spritzenden Flüssigkeit am Ausgang des rotierenden Rohres oder die Erwärmung des Rohres und des Gases durch Reibung im Bereich der Gleitringdichtungen. Darüber hinaus kann eine Vielzahl an Abweichungen aus der experimentellen Messung und Auswertung resultieren. Trends und Tendenzen können aber bestätigt werden. Bei $Re = 48$ wird die Verteilung für Gleichstrom und Gegenstrom breiter. Während im Gleichstrom die Abstufung bei Erhöhung der Rotationsfrequenz zu sehen ist, wird die Verweilzeitdichtefunktion im Gegenstrom kaum verändert. Für $Re = 159$ wird die Verteilung durch Einsetzen der Filmströmung und Rotation wie im Experiment zunächst enger. Weitere Erhöhung führt dann wieder zu einer breiteren Verweilzeitverteilung. Im Gegenstrom ist der Effekt durch Rotationserhöhung wiederum kaum zu sehen.

Bei der Bewertung der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die gemessenen und simulierten Verweilzeitverteilungen immer für den gesamten Reaktor (statische Behälter und rotierendes Rohr) aufgenommen wurden. Für die Pyrolysereaktion sind die Verweilzeitverteilung und der Wärmeeintrag in der Reaktionszone des Reaktors entscheidend. Daher wird unter Hinzunahme der von Wärmetransport und Reaktion der rotierende Rohrreaktor weiter untersucht.

3.4.6 Simulation der Methanpyrolyse im rotierenden Filmreaktor

Für die Simulation der Pyrolysereaktion im rotierenden Filmreaktor wird die Geometrie im Vergleich zu den strömungsmechanischen Untersuchungen leicht modifiziert. Der Reaktorradius bleibt unverändert, da aus den experimentellen Daten die Existenz einer voll ausgebildeten Ringströmung nachweisbar ist. Der Radius der statischen Behälter wird verringert, um Totvolumina zu minimieren.

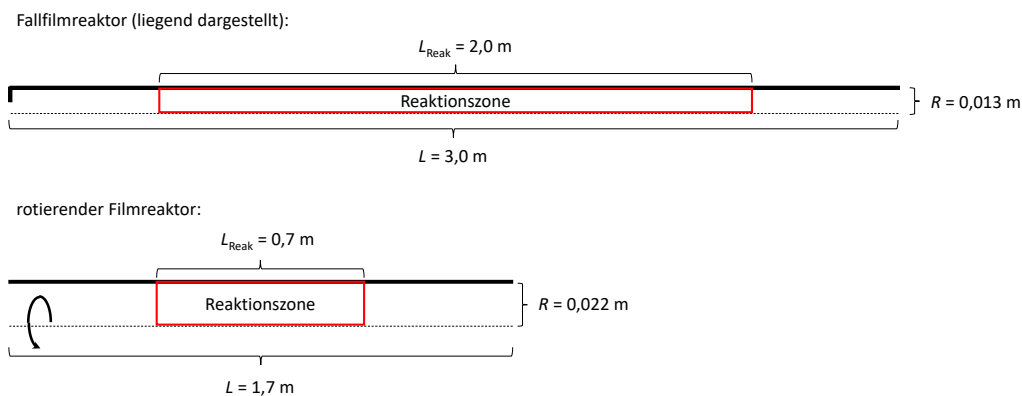


Abbildung 3-20: Vergleich der Filmzonen (ohne statische Behälter bzw. Flüssigkeitseingänge) und Reaktionszonen bei der Modellierung von Fallfilmreaktor und rotierendem Reaktor. Die Abstände vor und hinter der Reaktionszone zum Rohreingang bzw. Rohrausgang sind gleich, ebenso die Volumina der Reaktionszone. Das Verhältnis von Länge zu Radius ist nicht maßstabsgetreu dargestellt.

Tabelle 3-7: Betriebsparameter für die Simulation des rotierenden Filmreaktors und Geometrieänderungen im Vergleich zum Modell für die Verweilzeituntersuchungen.

Parameter	Einheit	VWZ-Modell	Reaktionsmodell
R_F	m	0,022	0,022
$R_{in,out}$	m	0,0025	0,0025
R_B	m	0,037	0,03
L_F	m	1,0	1,7
L_B	m	0,08	0,08
$\dot{V}_{G,0}$	L min ⁻¹	3 / 10	16,5
$\dot{V}_{L,0}$	L min ⁻¹	0,7	0,167 – 1,5
<i>rpm</i>	min ⁻¹	617 - 875	600 - 1200
T_{max}	K	298,15	1600
$T_{G,0}$	K	298,15	900
$T_{L,0}$	K	298,15	900 / 1600
zugeführtes Gas		Luft / Stickstoff	Methan
Flüssigkeit	-	VE-Wasser	Zinn

Die Länge des rotierenden Rohres wurde auf 1,7 m erhöht. Die Reaktionszone, in der eine konstante maximale Temperatur an der Reaktorwand vorliegt, wurde so definiert, dass die Volumina (rot markiert in *Abbildung 3-20*) im Fallfilmreaktor und im rotierenden Filmreaktor gleich sind. Eine Übersichtstabelle der variierten Parameter und Ergebnisse der Simulation ist im Anhang zu finden. Als Vergleichsgröße dient der Umsatz von Methan. Für die Verwendung einer externen Wärmequelle wurden Flüssigvolumenstrom und Rotationsfrequenz in jeweils drei Stufen variiert. Zudem wird der Einfluss des Betriebsmodus untersucht. Die wichtigsten Betriebsparameter sind in *Tabelle 3-7* zusammengefasst.

Für den Wärmeeintrag über den heißen Film wird allein der Unterschied zwischen Gleichstrom- und Gegenstrombetrieb bei einem Flüssigvolumenstrom von $\dot{V}_L = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ und einer Rotationsfrequenz von $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$ studiert. Die axialen Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit an verschiedenen radialen Positionen des Reaktors sind in *Abbildung 3-21* dargestellt.

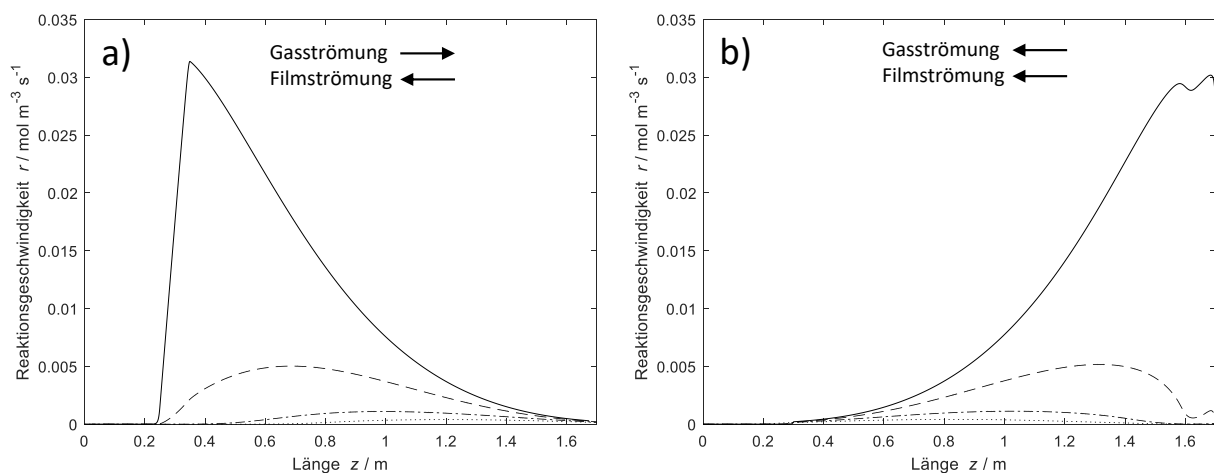


Abbildung 3-21: Reaktionsgeschwindigkeit entlang der Reaktorlänge im rotierenden Filmreaktor a) im Gegenstrom und b) im Gleichstrom für $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$ und $\dot{V}_L = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ in Abhängigkeit verschiedener radialer Positionen im Reaktor: (\cdots) $r = 0 \text{ m}$, ($\cdots\cdots$) $r = 0,015 \text{ m}$, ($-\cdots-$) $r = 0,020 \text{ m}$ und ($-$) $r = 0,022 \text{ m}$.

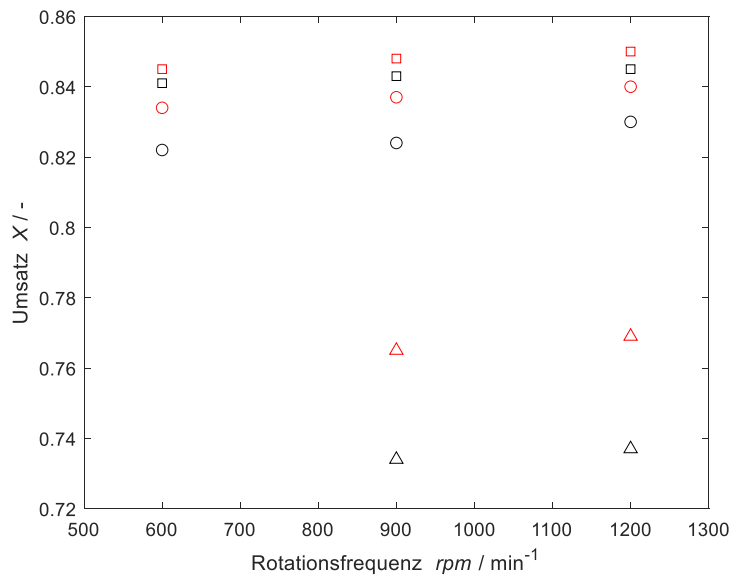


Abbildung 3-22: Umsätze in Abhängigkeit der Rotationsfrequenz rpm, für verschiedene \dot{V}_L □ 0,167 L min⁻¹, ○ 0,5 L min⁻¹, △ 1,5 L min⁻¹ und Betriebsmodi: rot Gleichstrom und schwarz Gegenstrom.

Die erreichten Umsätze im Gegenstrom (99,1 %) und im Gleichstrom (98,9 %) entsprechen nahezu dem Vollumsatz. Im Gegenstrom ist das Methan bis zum Austritt abreagiert wodurch die Reaktion auf die Filmzone beschränkt bleibt. Im Gleichstrom entsteht im statischen Behälter am Reaktoreingang bereits eine starke Vermischung (äquivalent zu *Abbildung 3-18 b*) und *Abbildung 3-18 c*), wodurch der Bereich des Behälters vorgeheizt wird und die Reaktionszone teilweise in den Behälter verschoben wird. Dies ist daran zu erkennen dass bei $z = 1,7$ m, also am Reaktoreingang die höchste Reaktionsgeschwindigkeit existiert. Dieser Effekt ist vor allem im Bereich nahe des Films ausgeprägt, da dort die Temperatur in der Gasphase am größten ist. Der Betrieb des Reaktors im Gegenstrom ist für diesen Fall vorteilhaft, da die Reaktion vollständig im Bereich des flüssigen Films stattfindet.

Für die Nutzung einer externen Wärmequelle zum Erhitzen des Films wurden umfangreichere Studien durchgeführt. Die erzielten Umsätze unter Variation von Rotationsfrequenz, Flüssigvolumenstrom und Betriebsmodus zeigt *Abbildung 3-22*.

Da für $\dot{V}_L = 1,5$ L min⁻¹ und $rpm = 600$ min⁻¹ keine Ringströmung zu erwarten ist, werden diese Simulationen nicht durchgeführt. Der Einfluss der Rotationsfrequenz scheint gegenüber den anderen beiden Parametern vernachlässigbar. Der Anstieg des Umsatzes bei Verdopplung der Rotationsfrequenz von 600 min⁻¹ auf 1200 min⁻¹ verbleibt unterhalb von 1 %. Etwas stärker ist der Einfluss des Betriebsmodus. Durch Änderung des Betriebsmodus vom Gegenstrom in den Gleichstrombetrieb wird der Umsatz gesteigert. Das liegt an den gleichmäßigeren Strömungsprofilen im Gleichstrombetrieb und daraus resultierenden höheren Temperaturen bis in die Reaktormitte (Vgl. *Abbildung 3-23*). Im Gleichstrom ist die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Filmgeschwindigkeit und Reaktormitte ($r = 0$ m) geringer als im Gegenstrom. Zudem existiert im Gegenstrom eine Rückströmung. Durch die höhere Durchmischung sinkt die Temperatur vor allem im Bereich zwischen $z = 0,7$ m und $z = 1,0$ m (Vgl. *Abbildung 3-23 c*) und *Abbildung 3-23 d*). Die Folge ist ein geringerer Umsatz.

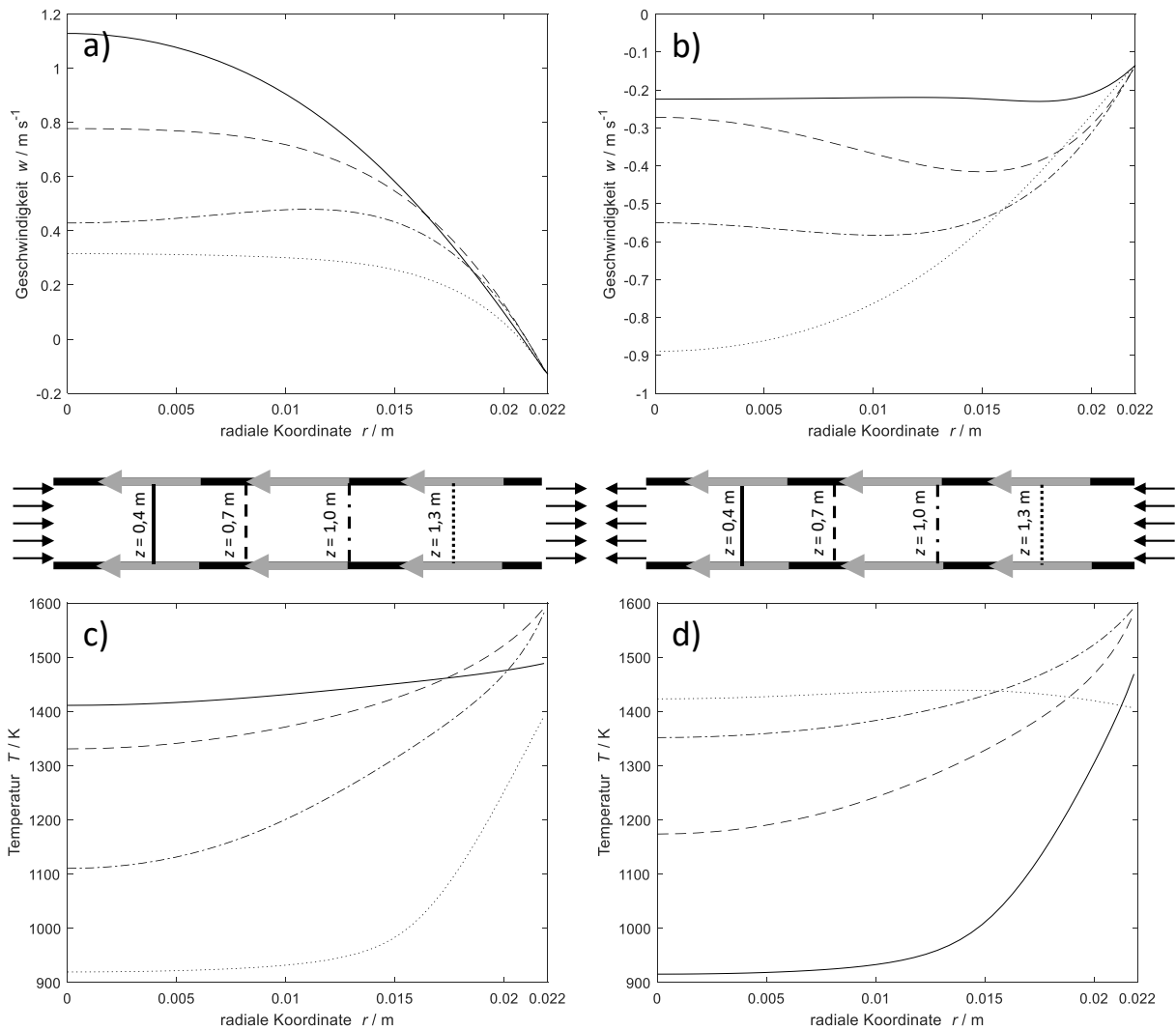


Abbildung 3-23: Radiale Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und um b) Gleichstrom, sowie radiale Temperaturprofile im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom für verschiedene Positionen entlang der Reaktorachse: (–) $z = 0,4$ m, (---) $z = 0,7$ m, (- - -) $z = 1,0$ m, und (··) $z = 1,3$ m.

Der größte Einfluss wird bei der Verdreifung bzw. Drittelung des Flüssigvolumenstroms erzielt. Die Auswirkung begründet sich jedoch weniger in der Beeinflussung der Gasströmung, als durch den Wärmeeintrag in den Film. Für das Modell wird angenommen, dass an der Rohraußenwand das Temperaturprofil der externen Wärmequelle anliegt. Durch den höheren Flüssigvolumenstrom erhöht sich die Masse aufzuheizenden Mediums wodurch der Film langsamer aufgewärmt und abgekühlt werden kann. Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten werden im Bereich > 1300 K erreicht. Die treibende Kraft beim Aufheizen und Abkühlen des Films ist die Temperaturdifferenz zwischen Wand und Film. Beim Aufheizen wird die Triebkraft immer kleiner je näher die Filmtemperatur der Wandtemperatur kommt. Das bedeutet, dass es relativ lange dauert um den Film bei großen Massenströmen von 1300 K auf 1600 K zu heizen. Beim Abkühlen ist die Triebkraft anfangs sehr groß wodurch schnell Temperaturen unterhalb von 1300 K erreicht werden. Der Bereich im Reaktor in dem hohe Temperaturen vorliegen schrumpft somit bei steigendem Volumenstrom. Das Resultat ist anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten in *Abbildung 3-24* zu erkennen. Mit steigendem Volumenstrom verringern sich der Bereich der Reaktion und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit. Das Temperaturprofil des Films könnte trotz Erhöhung des Flüssigvolumenstroms gleich gehalten werden. Die Konsequenz wäre eine größere aufzubringende Heizleistung an der Reaktorwand.

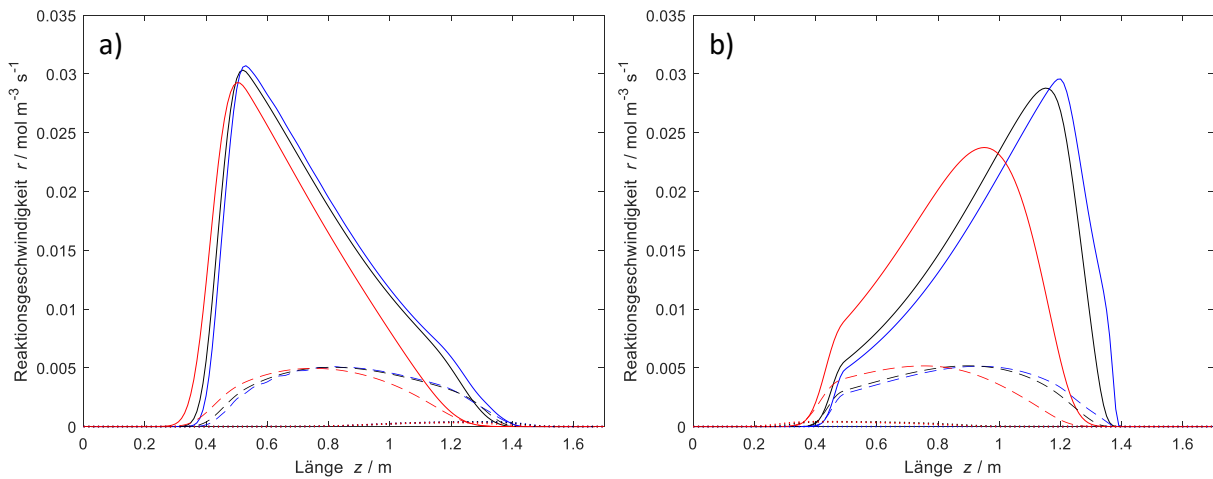


Abbildung 3-24: Reaktionsgeschwindigkeiten im rotierenden Filmreaktor a) im Gegenstrom und b) im Gleichstrom für $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$ und Flüssigvolumenströmen von (blau) $\dot{V}_L = 0,167 \text{ L min}^{-1}$, (schwarz) $\dot{V}_L = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ und (rot) $\dot{V}_L = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ an verschiedenen radialen Positionen im Reaktor (···) $r = 0 \text{ m}$, (---) $r = 0,020 \text{ m}$, (-) $r = 0,022 \text{ m}$.

Obwohl die Volumina der Reaktionszonen (Vgl. *Abbildung 3-20*) zwischen Fallfilmreaktor und rotierendem Filmreaktor gleich groß sind, sind die Umsätze im Fallfilmreaktor höher. Grund ist die höhere Temperatur in der Reaktormitte, infolge des kleineren Radius. Trotz der ungünstigeren Geometrie liegt der höchste, mit externen Wärmequelle, erzielte Umsatz mit über 85 % nur geringfügig hinter dem Fallfilmreaktor im Gegenstrom (89,4 % Umsatz).

Ein großer Vorteil des rotierenden Filmreaktors, gegenüber dem Fallfilmreaktor, soll die **Abtrennung der entstehenden Kohlenstoffpartikeln** sein. Entsprechend Abschnitt 3.3.4 werden an 935 Positionen im rotierenden Filmreaktor Injektionspunkte platziert. Für $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$, $\dot{V}_L = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ und $\dot{V}_G = 16,5 \text{ L min}^{-1}$ wird die Partikelabtrennung im Gleich- und im Gegenstrom untersucht. Mithilfe der Software ANSYS Fluent R19.3 werden die Massenströme an Kohlenstoff aufgenommen, welche den Reaktor durch den Ausgang verlassen, bzw. auf den flüssigen Film oder eine Reaktorwand treffen und dort haften bleiben. Die jeweiligen Anteile dieser Massenströme wurden in *Abbildung 3-25* dargestellt.

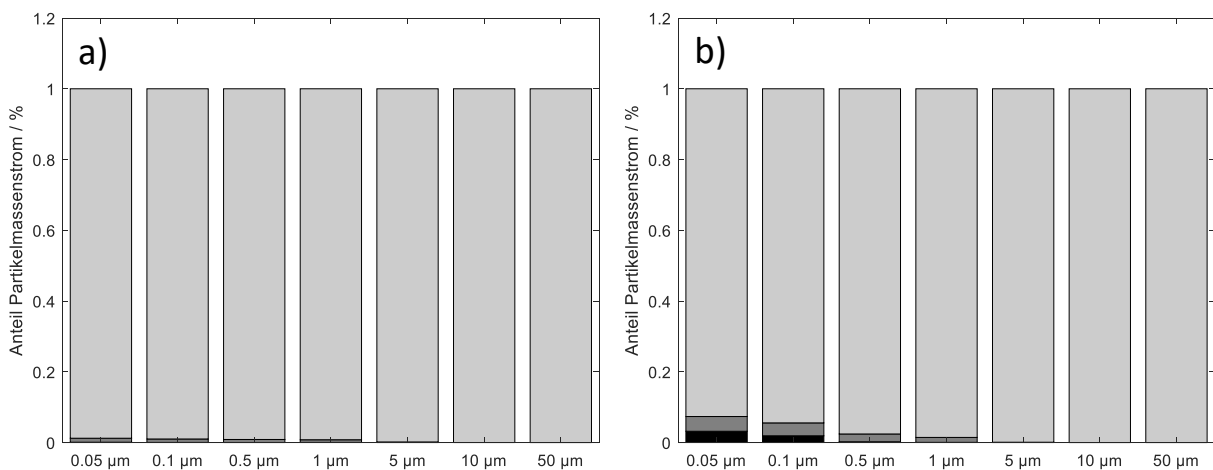


Abbildung 3-25: Anteile am Partikelmassenstrom in Abhängigkeit der injizierten Partikelgröße und des Ortes an dem der Partikel den Reaktor verlässt bzw. an dem der Partikel verbleibt ■ Reaktorwand ■ Reaktorausgang □ flüssiger Film für a) den Gegenstrombetrieb und b) den Gleichstrombetrieb.

Der Vorteil des rotierenden Filmreaktors gegenüber dem Fallfilmreaktor wird hinsichtlich der Partikelabtrennung deutlich. Bei injizierten Partikelgrößen ab $5\ \mu\text{m}$ werden alle Partikel vollständig über den flüssigen Film abgetragen. Bei kleineren Partikeln werden im Gegenstrom vereinzelt Partikel durch den Rektorausgang ausgetragen. Im Gleichstrom wird die durch den Ausgang mitgerissene Fraktion mit sinkendem Partikeldurchmesser größer. Vereinzelt werden auch Partikel an der Reaktorwand gefunden. Grundsätzlich werden die Partikel, durch die von der Rotation erzeugten Fliehkräfte, in Richtung der Reaktorwand bzw. des flüssigen Films gedrückt. Dies wird anhand von *Abbildung 3-26* verdeutlicht. Diese zeigt die Trajektorien eines Partikels nach Injektion. Die farbliche Kennzeichnung der Partikeltemperatur dient nur zur leichteren Einordnung des Rektorauschnitts. Auch im Reaktorzentrum entstehende Partikel werden in Richtung Wandfilm gedrückt. Am Rektorausgang (rechte Seite) treffen einige wenige Partikelbahnen auf die Wand des statischen Behälters. Die Entstehung dieser Partikel fand vorwiegend am Ausgang des rotierenden Rohres statt, sodass die Restlänge nicht mehr ausreichend war, um die Partikel über die Filmströmung abzutrennen. Eine mögliche Lösung wäre beispielsweise eine Verschiebung der Heizzone, sodass die Länge am Ausgang der rotierenden Filmzone zur Partikelabtrennung genügt.

Die Simulation der Methanpyrolyse im rotierenden Filmreaktor zeigt, dass das grundlegende Konzept funktioniert. Bei Einsatz eines vorgeheizten Films bei $1600\ \text{K}$ ist nur dann vorteilhaft, wenn im Gegenstrombetrieb innerhalb des Reaktors vollständiger Umsatz erreicht wird. Durch die Verwirbelung am Übergang zwischen rotierendem Rohr und statischem Behälter wird heißes Gas in den Bereich unbenetzter Wände gelangen. In diesen Bereichen entstehender Kohlenstoff würde im Reaktor verbleiben und mit der Zeit zu Verblockungen führen. Beim Einsatz einer externen Wärmequelle zum Aufheizen des Films wird gezeigt, dass die Reaktion im Bereich der Filmzone im rotierenden Rohr gehalten werden kann. Die Frequenz der Rotation wirkt sich kaum auf den Umsatz aus. Der Betriebsmodus nimmt Einfluss in Form gleichmäßigerer Strömungsprofile und resultierender höherer Temperaturen im Gleichstrombetrieb. Der Flüssigvolumenstrom hat den größten Einfluss, da eine konstante Wandtemperatur des rotierenden Rohres angenommen wird. Bei einem höheren Volumenstrom heizt sich der Film langsamer auf und es resultiert ein geringerer Umsatz. Partikel unterschiedlicher Größe konnte im Vergleich zum Fallfilmreaktor verbessert separiert werden. Ab einer Partikelgröße von $5\ \mu\text{m}$ gelingt sogar die vollständige Abtrennung über den flüssigen Film.

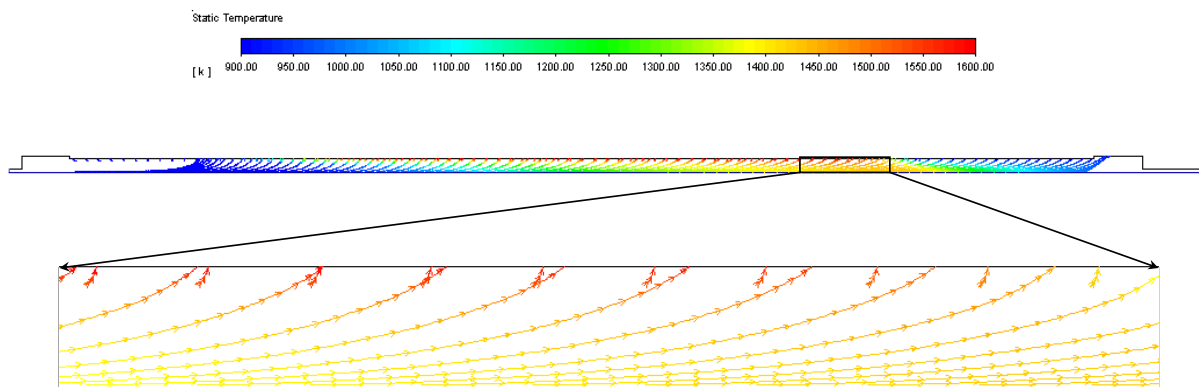


Abbildung 3-26: Partikeltrajektorien im rotierenden Filmreaktor nach Partikelinjektion für $\dot{V}_G = 16,5\ \text{L min}^{-1}$, $\dot{V}_L = 0,5\ \text{L min}^{-1}$, $\text{rpm} = 900\ \text{min}^{-1}$ und $d_p = 0,1\ \mu\text{m}$ im Gleichstrombetrieb.

3.5 Zusammenfassung

Die Verwendung eines rotierenden Filmreaktors für die Pyrolyse von Methan wurde in diesem Kapitel genauer untersucht. Grundlegende und weiterführende Fragestellungen wurden hinterfragt:

- Unter welchen Bedingungen bildet sich eine vollständige Ringströmung aus?
- Welche Filmdicke stellt sich im stationären Betrieb ein und von welchen Parametern hängt diese ab?
- Wie kann die Filmdicke mathematisch beschrieben werden?
- Inwiefern wird die Strömungsform des flüssigen Films durch die Rotation des Rohres beeinflusst?
- Wie verhält sich die Gasphasenströmung unter Beeinflussung von Rotation, Filmvolumenstrom und Betriebsmodus?
- Welche Auswirkung haben die genannten Faktoren auf die Produktion von Wasserstoff aus Methan?
- Verbessert die vorhandene Rotation des Reaktors die Abtrennung der Kohlenstoffpartikeln aus der Gasphase?

Zunächst wurde das Einsetzen und das Abreißen der Filmströmung experimentell untersucht. Zwei Versuchsanlagen, die eine mit einem Borosilikatrohr und die andere mit einem Edelstahlrohr, wurden eingesetzt. Beide Versuchsanlagen standen unter einem Neigungswinkel von 2,3 ° bzw. 3,0 °. Neben VE-Wasser wurde im Edelstahlreaktor das bei Raumtemperatur flüssige Metall Galinstan® als Fluid eingesetzt. Die Untersuchungen zeigten, dass zwischen Einsetzen und Kollaps der Ringströmung eine Hysterese vorliegt. Der Vergleich mit Korrelationen aus der Literatur zeigte, dass die Existenz einer Ringströmung mit Erfüllung der Ungleichung

$$Fr > 2,4 + 0,002 \cdot Re_{Pool} \quad (3-53)$$

mit hoher Wahrscheinlichkeit vorliegt. Auch das flüssige Metall Galinstan® erfüllt die Ungleichung treffend. Nachteilig an der Vorhersagemethode ist jedoch, dass die notwendige Pool-Reynoldszahl Re_{Pool} experimentell bestimmt werden muss.

Die Bestimmung der Filmdicke erfolgte in beiden Versuchsanlagen. Im Borosilikatrohr wurde nur VE-Wasser eingesetzt. Der Edelstahlreaktor wurde sowohl mit VE-Wasser als auch mit Galinstan® betrieben. Die Filmdickenbestimmung erfolgte über eine Messung des im stationären Betrieb im Reaktor befindlichen Flüssigkeitsvolumens. Die Filmdicke stieg mit zunehmendem Flüssigkeitsvolumenstrom. Die Erhöhung der Rotationsfrequenz führte zu einem dünneren Film. Die Messergebnisse wurden mit aufgestellten Korrelationen aus der Literatur verglichen und eine große Diskrepanz festgestellt. Die Korrelationen haben die tatsächlich gemessene Filmdicke stark überschätzt. Ursache waren die Neigungswinkel der Versuchsanlagen. Basierend auf den Navier-Stokes-Gleichungen und mithilfe einer Schmierfilmapproximation wurde ein komplexeres Modell (NSG-Modell) zur Beschreibung der Filmdicke abgeleitet. Unter Verwendung des NSG-Modells konnten die Messergebnisse der Filmdicke und die Ergebnisse aus der Literatur mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ vorhergesagt werden. Um dennoch auf eine einfache Beschreibung der Filmdicke in Abhängigkeit von Volumenstrom und Rotationsfrequenz zurückgreifen zu können, wurden zwei der vier Parameter aus dem halbempirischen Ansatz von Suppiah Singaram et al.⁸⁵ so modifiziert, dass die Messergebnisse dieser Arbeit ebenfalls zufriedenstellend abgebildet werden konnten.

Durch Verweilzeituntersuchungen des flüssigen Films und der Gasphase wurde das Strömungsverhalten im rotierenden Filmreaktor näher untersucht. Bei der Pyrolyse von Methan gilt, dass wenig Rückvermischung, also ein ideales Rohrreaktorverhalten die Umsetzung von Methan begünstigt. Die Verweilzeituntersuchungen der Flüssigkeit bestätigten die Modellannahme, dass im

Film trotz Rotation und Variation des Volumenstroms, im untersuchten Bereich, eine laminare Strömung vorliegt. In der Gasphase wird bei kleinen Volumenströmen durch Einsetzen der Rotation und Auftreten einer Filmströmung das Gas stärker durchmischt als im ruhenden, nicht rotierenden Reaktor ohne Filmströmung. Als Maß zur Bewertung diente die Bodensteinzahl, welche aus der Verweilzeitverteilung des Reaktors bestimmt wurde. Bei höheren Volumenströmen ($Re_G = 159$) steigt die Bodensteinzahl zunächst infolge auftretender Rotation. Eine Erhöhung der Rotationsfrequenz führt jedoch zurück zu einer Verbreiterung der Verteilung. Im Vergleich der Betriebsmodi konnte gezeigt werden, dass der Gleichstrombetrieb zu wesentlich engeren Verweilzeitverteilungen führt.

Nach Abschluss der experimentellen Untersuchungen wurde ein CFD-Modell des rotierenden Reaktors erstellt. Mit diesem Modell wurde die Verweilzeituntersuchung des Laborreaktors (Edelstahl) simuliert. Die Ergebnisse des Modells stimmten qualitativ mit den Beobachtungen aus den Experimenten überein. Quantitativ sind die simulierten Verweilzeitverteilungen enger. Gründe können beispielsweise Vereinfachungen in der Modellgeometrie oder auch Messungenauigkeiten in den Experimenten sein. Das Modell wurde als ausreichend valide erklärt und wurde zur Untersuchung der Methanpyrolyse um Wärmeeintrag und Reaktion erweitert.

Für die Simulation der Pyrolyse wurde das Reaktorvolumen, in Form einer Verlängerung des Reaktors unter gleichbleibendem Radius, vergrößert. Zudem wurde die Position und Länge der externen Wärmequelle so gewählt, dass das potentiell beheizte Reaktionsvolumen genauso groß wie das des zuvor untersuchten Fallfilmreaktors ist. Der kritische Punkt des Verfahrens ist der Wärmeeintrag in den Reaktor bzw. in die Reaktormitte. Trotz der höheren Wärmeübergänge im rotierenden System, lagen die Umsätze im rotierenden Filmreaktor unterhalb des Fallfilmreaktors. Bei fast doppelt so großen Radius des rotierenden Systems war dieses Ergebnis zu erwarten. Eine Verkleinerung des Rohrdurchmessers würde aber auch veränderte Rotationsfrequenzen und Flüssigvolumenströme bedeuten. Im untersuchten Betriebsfenster wirkte sich die Variation des Flüssigkeitsvolumenstroms am stärksten auf den Umsatz aus. Für das Aufheizen der größeren Masse wird eine größere Strecke im Reaktor benötigt. Die Reaktionszone wird dadurch kleiner und der Umsatz sinkt. Die Variation der Rotationsfrequenz hatte kaum einen Einfluss und im Gleichstrom wurden höhere Umsätze als im Gegenstrom erzielt. Durch Änderung der Heizmethode, mittels einer bereits vorgeheizten Films kann im rotierenden Filmreaktor, ähnlich wie beim Fallfilmreaktor Vollumsatz $> 99\%$ erreicht werden. Allerdings muss beachtet werden, dass bei Aufgabe des heißen Films infolge von Vermischungseffekten am Übergang zwischen rotierendem Rohr und statischem Behälter heißes Gas in die statischen Behälter gelangen und dort abreagieren könnte. Dort entstehender Kohlenstoff kann zu Verblockungen des Reaktors führen.

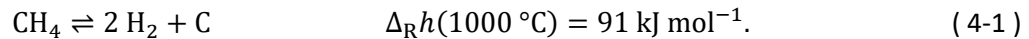
Abschließend wurde noch die Abtrennung der Partikeln untersucht. Anders als im Fallfilmreaktor, wird der Kohlenstoff für fast alle untersuchten Partikelgrößen vollständig über den flüssigen Film ausgeführt. Die Rotation des Reaktors sorgt durch auftretenden Fliehkräfte für die Bewegung der Partikeln zur Reaktorwand, welche durch den Film geschützt wird.

Das Funktionsprinzip des rotierenden Filmreaktors, sowie die Auswirkungen verschiedener Einflussgrößen auf den Reaktorbetrieb konnten ausgearbeitet werden. Stärken des rotierenden Reaktors liegen in der garantierten Filmbildung bei ausreichend Rotation und Flüssigkeit, dem höheren Wärmeübergang zum Film und der verbesserte Abtrennung der Partikel. Schwächen des Reaktorsystems sind die aufwändige Konstruktion mit beweglichen Bauteilen unter extremen Bedingungen. Weiterhin wird ein einfaches Scale-up des Systems schwierig, da ähnlich wie beim Fallfilmreaktor parallele Reaktionsrohre aufgestellt werden müssten.

4 Kinetische Untersuchungen der Methanpyrolyse

Für eine verfahrenstechnische Auslegung eines Reaktors ist das Wissen über die im Reaktor ablaufenden Reaktionen wünschenswert. Dafür werden kinetische Modelle der ablaufenden Reaktionen verwendet und mit der Reaktorsimulation verbunden. Dafür muss zwischen Detailgrad des Modells, Genauigkeit der Beschreibung und (Rechen)aufwand abgewogen werden.

Methan zerfällt bei der Pyrolysereaktion unter dem Einfluss sehr hoher Temperaturen ($> 1000\text{ °C}$) zu elementarem Wasserstoff und Kohlenstoff:



Der, hinter der Pyrolyse ablaufende, Mechanismus ist jedoch weitaus komplexer als die Globalreaktion aus Gl. (4-1). Eine grobe Zusammenfassung der wichtigsten Reaktionsschritte ist in *Abbildung 4-1* schematisch dargestellt, wobei die Reaktionen in einen homogenen Gasphasenmechanismus und einen heterogenen Oberflächenmechanismus aufgeteilt werden.

Im ersten Schritt entstehen aus Methan, durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms Methylradikale. Diese rekombinieren zu C_2 -Spezies. Weitere Abspaltung von Wasserstoffatomen der C_2 -Spezies führt zur Entstehung von Ethinradikalen, welche aromatische Verbindungen formen. An diese Aromaten können weitere Ethinradikale addiert werden.¹⁰¹ Es resultieren erste polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Dieser Vorgang kann durch den HACA-Mechanismus (Hydrogen-abstraction- C_2H_2 -addition) beschrieben werden.¹⁰¹ Die anschließende Bildung der Kohle über Polyine wird in einem weiteren Modell von Krestinin¹⁰² beschrieben. Durch Kollision mehrerer PAK entstehen erste Keimpartikel, welche koagulieren. An der Oberfläche der Keimpartikel können sich weitere PAK oder radikalische Spezies anlagern. Die daraus entstehenden primären Rußpartikel haben eine Größe von 10 – 80 nm, sind weitestgehend sphärisch und haben ein Kohlenstoff zu Wasserstoffverhältnis von 8:1. Wenn die primären Partikel weiter wachsen oder sich zusammenlagern, bilden sich größere Partikelagglomerate, welche zumeist nicht mehr sphärisch sind.¹⁰³

Eine weitere Möglichkeit der Kohlenstoffbildung ist die Bildung an der Reaktorwand. Dies kann bspw. an der Oberfläche eines Metallkatalysators, eines beliebigen Reaktormaterials oder an der Kohlenstoffoberfläche selbst geschehen.¹⁰⁴ Die radikalischen C_2 -Spezies reagieren an der Wand ab, bleiben dort haften und bilden eine Kohlenstoffschicht. An dieser Schicht können wieder Ethinradikale oder PAK abreagieren, sodass die dort befindliche Kohlenstoffschicht wächst.

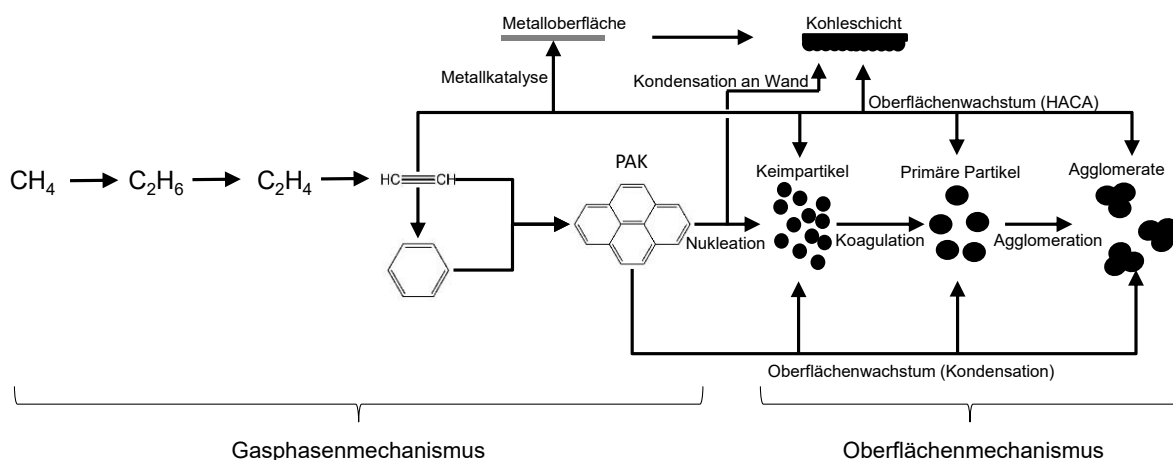


Abbildung 4-1: Schematischer Reaktionsmechanismus der Pyrolysereaktion nach.^{47, 103, 105, 106}

Für die mathematische Beschreibung des komplexen Mechanismus wurden verschiedene kinetische Modelle entwickelt. Eine gute Übersicht bietet die Veröffentlichung von Fau et al.¹⁰⁷. Eine der ersten mechanistischen Beschreibungen stellen Chen et al.^{108, 109} auf. Der Mechanismus umfasst 16 irreversible Reaktionen und beschreibt die Zersetzung von Methan bis hin zu C₄-Spezies. Auch die weiterführende Bildung erster aromatischer Verbindungen in Form von Benzol wird in der Literatur untersucht.^{105, 110-112} Einen sehr umfangreichen Mechanismus, mit 119 irreversiblen Reaktionen bis zur Bildung von Benzol, beschreiben Billaud et al.¹¹³. Reaktionsmodelle welche die Bildung von Kohlenstoff berücksichtigen, basieren größtenteils auf Grundlage von Verbrennungsmechanismen unter Vernachlässigung aller Reaktionen an denen Sauerstoff beteiligt ist. Sinaki et al.^{114, 115} erstellen auf Grundlage des Verbrennungsmechanismus von Appel et al.¹⁰¹, einen ausführlichen Mechanismus zur Beschreibung der Methanpyrolyse. Der finale Mechanismus besteht aus 244, zumeist reversiblen Reaktionen.

Trotz der Detailtiefe beschränkt sich eine große Anzahl kinetischer Modelle auf globale Reaktionsmechanismen, da diese mit sehr geringem Aufwand leicht in komplexere Reaktormodelle implementiert werden können. Eine Übersicht ausgewählter globaler kinetischer Ansätze für die Modellierung der Methanpyrolyse zeigt *Tabelle 4-1*. Die Reaktionsraten werden durch die folgenden drei kinetischen Ansätze beschrieben:

$$r = k \cdot c_{\text{CH}_4}^n \quad (4-2)$$

$$r = k \cdot c_{\text{CH}_4}^n - \frac{k}{K_{\text{eq}}} \cdot c_{\text{H}_2}^m \quad (4-3)$$

$$r = k \cdot c_{\text{CH}_4}^n \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{eq}}} \right) \quad (4-4)$$

Hier symbolisiert k die Geschwindigkeitskonstante, c_i die Konzentration des Stoffes i , n und m die Reaktionsordnungen von Hin- und Rückreaktion und K_{eq} die Gleichgewichtskonstante. Zumeist wird der einfachste Potenzansatz nach Gl. (4-2), ohne Berücksichtigung einer Gleichgewichtsreaktion verwendet. Zudem wird eine Reaktion erster Ordnung angenommen. Am stärksten davon weichen Dahl et al.¹¹⁶ ab, welche die Reaktionsordnung mit 4,4 angeben. Die Untersuchungen von Dahl et al.¹¹⁶ und Trommer et al.¹¹⁷ unterscheiden sich von anderen Studien, in dem zusätzliche Kohlenstoffpartikel am Eingang in den Gasstrom gegeben werden. Möglicherweise treten dadurch katalytische Effekte auf, wodurch die höhere Reaktionsordnung und die kleineren Aktivierungsenergien (<162 kJ mol⁻¹) zu erklären sind. Abanades et al.^{118, 119} ermitteln drei Stoßfaktoren für vorgegebene Aktivierungsenergien. Diese betragen 147 kJ mol⁻¹ (für katalytische Effekte), 350 kJ mol⁻¹ (für eine rein thermische Reaktion) und 250 kJ mol⁻¹ (für eine Mischung). Aus diesen Modellen entwickeln Patrianakos et al.⁷³ ein Modell, welches eine Gasphasenreaktion und eine Reaktion am Reaktor bzw. an Kohlenstoffoberflächen berücksichtigt.

Die Existenz einer Rückreaktion, bzw. einer Gleichgewichtsreaktion berücksichtigen Kobayashi und Steinberg¹²⁰, Keipi et al.⁷² und Catalán et al.⁷¹. Kobayashi und Steinberg¹²⁰ nutzen Experimente bei geringen Temperatur, hohen Drücken und langen Verweilzeiten (20-100 s) als Modellgrundlage. Sie berichten von katalytischen Effekten aufgrund des im Reaktor abgelagerten Kohlenstoffs. Diese umgehen Keipi et al.⁷² indem sie nach jedem Versuch in ihrem Festbettreaktor (inerte Schüttung) Ablagerungen von Kohlenstoff mit Luft verbrannten. Catalán et al.⁷¹ zeigen, dass mit dem Modell von Keipi et al.⁷² theoretisch Umsätze oberhalb des Gleichgewichts berechnet werden können. Auf Basis der Messdaten von Keipi et al.⁷² erstellen sie ein neues Modell.

Tabelle 4-1: Übersicht verschiedener kinetischer Untersuchungen der Methanpyrolyse unter Variation von Reaktormaterial und Reaktionsbedingungen.

Reaktor	Material	d / m	T / K	p / kPa	Gase	y_{CH_4}	τ / s	Gl.	k	$E_A / kJ mol^{-1}$	$n, m / -$	Jahr	Literatur
STR	Cu		1750-2700	2068	CH ₄ /Ar	0,1	<0,0025	(4-2)	3,80e13	391,6	1	1972	Napier und Subrahmanyam ¹²¹
PFR	Inc617	0,0254	700-900	2820-5610	CH ₄	1	20-100	(4-4)	5,30e3	130,959	1	1992	Kobayashi und Steinberg ¹²⁰
PFR	AlSint	0,004-0,009	1473-1773	100	(CH _{4,0.93} /Ar _{0.07})/H ₂ or He	0,2-0,5	<0,6	(4-2)	1,00e13	366	1	1995	Olsvik et al. ¹¹²
FWPFR	Graph.	0,076	1533-2144	100	Erdgas/H ₂	0,09-0,15		(4-2)	6,00e11	208	4,4	2002	Dahl et al. ¹¹⁶
VRwCP			600-1040										
MFR	Stahl	0,1	>900		CH ₄ /Ar	Ca. 0,15	Ca. 9	(4-2)	7,54e6	162	1	2004	Trommer et al. ¹¹⁷
PFR			>900						1,07e6	147			
PFR	Graph.	0,01	1563-1813	101	CH ₄ /Ar	0,09-0,15	<0,5	(4-2)	2,00e8	147	1	2006	Abanades und Flamant ¹¹⁸
PFR	Graph.	0,01	1563-1813	101	CH ₄ /Ar	0,09-0,15	<0,5	(4-2)	2,5e7-4,5e7 5e8-8e8	147 250	1	2007	Abanades und Flamant ^{118, 119}
PFR	Graph.	0,004	1670-1770	25-40	CH ₄ /Ar	0,1-0,33	0,012-0,035	(4-2)	4,5e13-5,5e13 1,47e8 6,6e13	350 205 370	1	2009	Rodat et al. ¹²² Rodat et al. ¹²³
PFR	Graph.	0,01	1563-1813	101	CH ₄ /Ar	0,09-0,15	<0,5	(4-2)	1,00e14 2500	400 150	1	2011	Patrianakos et al. ⁷³
PFR CPMR	Al ₂ O ₃	0,0508	1023-1373	100	CH ₄ /N ₂	0,0153-0,224	120-1700	(4-2)	1,20e5 5,43e15	177,8 420,7	1	2017	Paxman et al. ¹²⁴
PFR/PBR	FeCrAl	0,073	1070-1450	100	CH ₄ /N ₂	0,008-0,16	15-47	(4-3)	1,57e12	337,12	1,123/0,9296	2017	Keipi et al. ⁷²
PFR/PBR	FeCrAl	0,073	1070-1450	100	CH ₄ /N ₂	0,008-0,16	15-47	(4-4)	1,47e10	285	1,0809	2020	Catalán et al. ⁷¹

Der erste Teil dieser Arbeit fokussiert sich auf die Entwicklung und Charakterisierung von Filmreaktorkonzepten. Zur Untersuchung verschiedener Betriebsparameter auf die Pyrolysereaktion eignet sich das Modell von Catalán et al.⁷¹ sehr gut. Der Kohlenstoff wird im ersten Teil als inerter Partikel betrachtet, welcher keinen weiteren Einfluss auf die Reaktion nimmt.

Ziel dieses Kapitels ist die kinetische Modellierung der Methanpyrolyse weiter zu vertiefen. Herausfordernd ist, dass das Reaktionsmodell trotz der größeren Tiefe nicht zu komplex wird. Sowohl die Gasphasenreaktion, als auch die Kombination von Gasphasen- und Oberflächenreaktion werden berücksichtigt. Im Rahmen eines statistischen Versuchsplans werden zunächst die Einflüsse des Methananteils im Reaktionsgas, der hydrodynamischen Verweilzeit im Reaktor und verschiedener Temperaturprofile untersucht. Insbesondere Temperaturprofile innerhalb des Reaktors werden in den Studien von Keipi et al.⁷² und Catalán et al.⁷¹ nicht vollumfänglich berücksichtigt. Zudem werden die Versuche in Reaktoren vier verschiedener Materialien durchgeführt und der Einfluss, des sich ablagernden Kohlenstoffs, studiert. Im Gegensatz zu den Experimenten von Keipi et al.⁷² wird der Reaktor nicht nach jedem Versuch freigebrannt. Kinetische Parameter, sowohl für jeden Reaktor einzeln, als auch für die ganzheitliche Untersuchung über alle Reaktoren, werden geschätzt. Die ermittelten Modelle werden zur Validierung mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen.

4.1 Statistische Versuchsplanung - Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren

Bei umfangreichen experimentellen Untersuchungen mit einer Vielzahl zu variierender Einflussparameter, erreichen die Planung und die Auswertung der Versuchsreihen sehr schnell ein hohes Maß an Komplexität. Eine effiziente Möglichkeit zur Durchführung und Auswertung solcher Problemstellungen bietet die Methode der statistischen Versuchsplanung. Diese führt zu einer Minimierung der Versuchsanzahl durch systematische Definition von Systemgrenzen, Eingangs- und Ergebnisgrößen. Eingangsgrößen werden differenziert in konstante und variable Größen. Die wichtigsten Begrifflichkeiten zur statistischen Versuchsplanung sind folglich kurz erklärt.

Faktoren sind variable Eingangsgrößen welche im Rahmen des Versuchsplans variiert werden. Parameter sind Eingangsgrößen bzw. Prozessgrößen die während der Untersuchungen konstant gehalten werden. Als Stufen bzw. Level werden die unterschiedlichen Niveaus der verschiedenen Faktoren bezeichnet. Ein statistischer Versuchsplan besteht aus mindestens zwei Stufen. Die Wirkung eines Faktors auf das System wird als Effekt bezeichnet. Eben solcher wird mittels der Kontrastmethode durch die Differenz der (Mittel)werte einer Stufe bestimmt, wodurch er zum Qualitätsmerkmal wird. Eine Abhängigkeitsbeziehung zwischen verschiedenen Effekten kann nicht immer komplett ausgeschlossen werden. Diese Abhängigkeit wird Wechselwirkungseffekt genannt.¹²⁵

Der bekannteste statistische Versuchsplan ist der Vollfaktorplan. Es handelt sich dabei um ein lineares Modell, welches für Systeme mit geringer Faktor- und Stufenzahl einfach und schnell umzusetzen ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei relativ großen Stufenabständen das System hinreichend genau abgebildet werden kann. Allerdings nimmt die Versuchsanzahl durch das Hinzufügen weiterer Faktoren oder Stufen stark zu. Die Anzahl an Versuchen Z nimmt für einen N -stufigen Versuchsplan mit F Faktoren gemäß

$$Z = N^F \quad (4-5)$$

zu. Das ergibt für einen 2-stufigen Versuchsplan mit vier Faktoren 16 Versuche und bei Hinzunahme eines fünften Faktors bereits 32 Versuche. Zur Reduzierung der Versuchsanzahl werden daher teilfaktorielle Versuchspläne verwendet. Die Herausforderung bei der Aufstellung eines teilfaktoriellen Plans liegt in der Reduzierung der Versuchsanzahl, bei minimalem Informationsverlust.

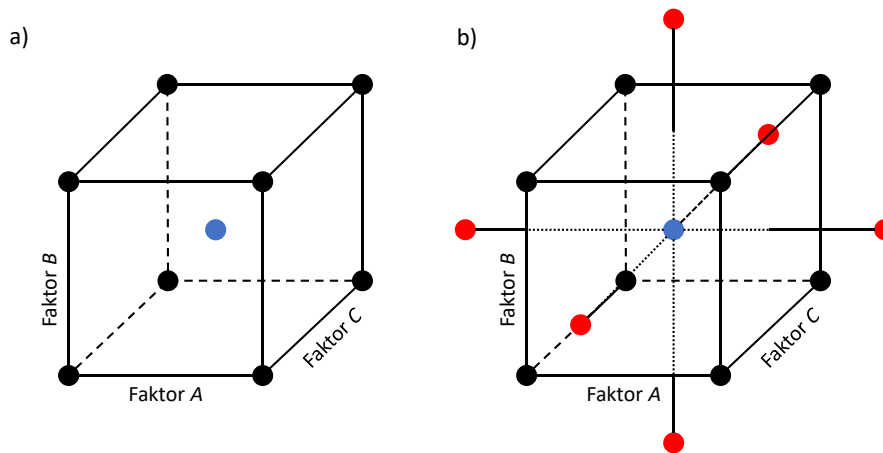


Abbildung 4-2: Beispielhafte Faktorstufen für einen a) vollfaktoriellen Versuchsplan und einen b) Versuchsplan im Central-Composite-Design.

Wird ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen einzelnen Faktoren vermutet, ist mindestens ein dreistufiger Versuchsplan aufzustellen. Die quadratischen Einflüsse der Haupteffekte können ansonsten nicht abgebildet werden.

Ein Modell zur Abbildung nichtlinearer Zusammenhänge ist das Central-Composite-Design (CCD). Ein lineares zweistufige Modell kann einfacherweise auf ein dreistufiges quadratisches Modell erweitert werden. Die Rahmenstruktur besteht dabei wie beim Vollfaktorplan (Vgl. *Abbildung 4-2 a*) aus einem Würfel und wird anschließend durch Mittelpunkte zu einer Sternstruktur aufgewertet (Vgl. *Abbildung 4-2 b*). Das CCD bietet darüber hinaus den Vorteil, dass der Abstand S aller Faktoren (rot und schwarz) zum Gesamtmittelpunkt (blau) gleich ist. Bildlich vorgestellt liegen somit alle Zustände der Faktoren auf der Oberfläche einer Kugel um den Gesamtmittelpunkt. Dies bedeutet für die Fehlerbetrachtung, dass die Varianz der Vorhersage vom Abstand S abhängt und nicht von der Richtung. Letztlich führt ein Versuchsplan gemäß CCD bei drei Faktoren und einem dreistufigen Plan zu 15 Versuchen anstelle von 27 im Vollfaktorplan. Damit wird die Anzahl durchzuführender Experimente fast halbiert.¹²⁵

4.2 Anlagen und Methoden zur Untersuchung der Pyrolyse von Methan

Die experimentelle Durchführung der Methanpyrolyse stellt hohe Anforderungen an die verwendete Versuchsanlage. Unter anderem müssen die verwendeten Materialien den hohen Temperaturen ($> 1000\text{ °C}$) standhalten können. Weiterhin ist sicherzustellen, dass Verblockungen durch sich ablagernden Kohlenstoff detektiert werden, da diese zu Druckaufbau im Reaktor führen. Dieser Abschnitt befasst sich zunächst mit dem Aufbau der verwendeten Versuchsanlage. Anschließend werden die aufgestellten Versuchspläne und die Durchführung der Versuche erläutert.

4.2.1 Laboranlage für die Pyrolyse von Methan

Abbildung 4-3 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanlage für die Methanpyrolyse. Die Volumenströme von Methan (Messer® 99.1 %) und Stickstoff (Messer® 99.5 %) wurden bei Raumtemperatur von zwei Durchflussreglern – Methan (Vögtlin – red-y smart series), Stickstoff (Bronckhorst EL-FLOW Select F-201CV) vorgegeben, zusammengeführt und in den Reaktor geleitet. Dieser befindet sich in einem elektrischen Ofen (Nabertherm® R 50/250/13, Arbeitsrohr: $L = 450\text{ mm}$) mit dem Temperaturen von bis zu 1300 °C erreicht werden können. Vor und hinter dem Reaktor befindet sich jeweils eine Probenahme Stelle in Form eines, mit einem Septum versehenen, T-Stücks. Durch die Beprobung vor und hinter dem Reaktor kann der Methanumsatz bestimmt werden. Der Filter F1, direkt hinter dem Reaktor dient dazu, Kohlenstoffpartikel aus dem Gasstrom abzutrennen,

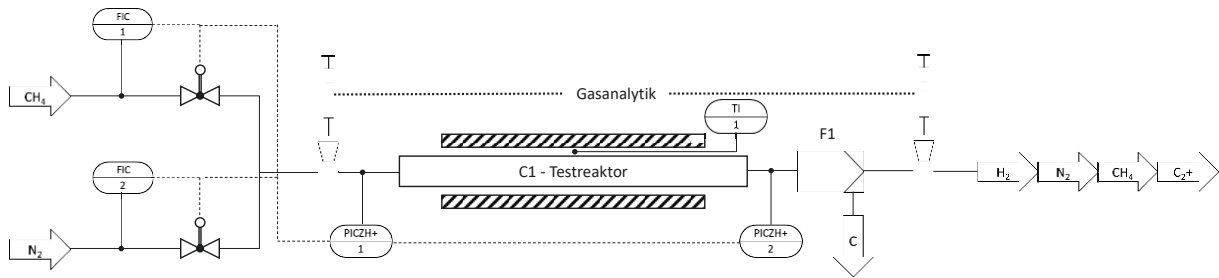


Abbildung 4-3: Schematischer Aufbau der Pyrolyseanlage.

bevor diese nachfolgende Rohrleitungen ($D_a = 6 \text{ mm}$) verstopfen. Um mögliche Verblockungen durch Kohlenstoffablagerungen identifizieren zu können, sind vor dem Reaktor C1 und vor dem Filter F1, Drucksensoren eingebaut. Ein alleiniger Druckanstieg vor dem Reaktor impliziert, dass eine Verstopfung vor dem zweiten Drucksensor, also im Reaktor, vorhanden ist. Steigt der Druck an beiden Drucksensoren an, liegt die Verstopfung im Filter oder in der nachgeschalteten Peripherie. Die Drucksensoren sind mittels Prozessleitsystem (Labview) mit den Durchflussreglern von Methan und Stickstoff verbunden. Bei Überschreitung eines ersten Grenzdrucks wird die Methanzufuhr gestoppt und der Reaktor mit 50 ml min^{-1} inertisiert. Steigt der Druck nach Abschaltung von Methan weiter an, wird an einem zweiten Grenzwert der Stickstoffstrom gestoppt. Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme wurde das Arbeitsrohr des Ofens, also der Bereich außerhalb des Reaktors dauerhaft mit Stickstoff umspült, damit bei möglichem Wasserstoffaustritt im Ofenraum inerte Bedingungen vorliegen. Zudem wird im Arbeitsrohr des Ofens die Temperatur an der Reaktoraußenwand mit einem Thermoelement (Typ N) gemessen.

Die Beprobung des Reaktionsgemisches erfolgt vor und hinter dem Reaktor mit einer $20 \mu\text{l}$ Gasspritze. Diese Proben werden mithilfe eines Gaschromatographen (Shimadzu® GC-2010 Plus) vermessen. Die für die Trennung eingesetzte Säule ist vom Typ HP-Plot molecular sieve $30 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm}$, $50 \mu\text{m}$ (19095P-MS0) der Firma Agilent. Als Trägergas wird Helium 5.0 (Messer®) bei einem Volumenstrom von 5 ml min^{-1} eingesetzt. Der Wärmeleitfähigkeitssensor (WLD) wird bei einer Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Die genauen Einstellungen der GC-Methode stehen in Tabelle C-2.

Für die Durchführung der Versuche stehen insgesamt vier Reaktoren zur Verfügung. Die eingesetzten Reaktormaterialien sind Aluminiumoxid (AlSint), Quarzglas (Quarz), Siliziumcarbid (SiC) und ein hochlegierter Edelstahl (253MA). Die Reaktoren wurden mithilfe von Rohrverschraubungen an die vor- und nachgeschaltete Peripherie der Versuchsanlage angeschlossen werden. Die Maße der einzelnen Reaktoren sind in *Tabelle 4-2* aufgeführt.

Tabelle 4-2: Maße, maximale Einsatztemperatur und zusätzliche Modifikationen der vier verwendeten Testreaktoren.

Material	d_i / m	d_o / m	L / m	$T_{\text{max}} / \text{K}$	Modifikation
AlSint	0,0200	0,0260	0,6	1561,15	
Quarz	0,0220	0,0280	0,6	1469,15	Verengungen bei 10 cm und 45 cm, Calciumoxid (CaO) Beschichtung zwischen den Verengungen.
SiC	0,0200	0,0260	0,6	1573,15	
253MA	0,0209	0,0265	0,6	1469,15	

Zur besseren Vergleichbarkeit haben alle Reaktoren einen ungefähren Durchmesser von 20 mm. Die maximale Betriebstemperatur wird entweder durch die Stabilität des Materials oder durch die maximal mögliche Ofentemperatur begrenzt. Der Quarz-Reaktor unterliegt der Besonderheit, im vorgesehenen Reaktionsbereich mit Calciumoxid (CaO) beschichtet zu sein. Die Beschichtung spielt bei der Entfernbarkeit des Kohlenstoffs aus dem Reaktor eine wichtige Rolle. Diese wird ausführlich in Kapitel 5 behandelt.

4.2.2 Aufstellung des statistischen Versuchsplans

Der Einfluss des Volumenstroms (damit verbunden der hydrodynamischen Verweilzeit), des Molanteils von Methan und der Temperatur auf den Umsatz wird mit einem statistischen Versuchsplan untersucht. Das in Abschnitt 4.1 beschriebene CCD eignet sich besonders gut, da hiermit auch nicht-lineare Zusammenhänge abgebildet werden können. Diese werden speziell bei der Variation der Temperatur vermutet. *Tabelle 4-3* zeigt den Versuchsplan am Beispiel des SiC-Reaktors, mit den Stufen der jeweiligen Faktoren in dimensionsloser und dimensionsbehafteter Form. Zudem sind die vermessenen Temperaturbereiche der jeweiligen Reaktoren aufgelistet.

Aus den dimensionslosen Stufen der einzelnen Faktoren, mit „-1“ als minimalem und „+1“ als maximalem Wert, erfolgt die Einstellung der Versuchsparameter. Die maximalen und minimalen Werte von Volumenstrom und Methananteil bleiben für jeden Versuchsreaktor konstant. Lediglich die Temperaturbereiche unterscheiden sich. Der Versuchsplan wird für jeden Reaktor randomisiert

Tabelle 4-3: Allgemeiner dimensionsloser Versuchsplan für die statistische Versuchsplanung. Zudem werden die dimensionsbehafteten Stufen exemplarisch für den SiC-Reaktor dargestellt. Im unteren Abschnitt sind die untersuchten Temperaturbereiche für die einzelnen Reaktoren aufgelistet.

Versuchs-Nr.	Faktoren und Stufen			Beispiel SiC		
	T^*	$y_{\text{CH}_4}^*$	\dot{V}_{tot}^*	$T_{\text{SiC}} / \text{K}$	y_{CH_4}	$\dot{V}_{\text{tot}} / \text{ml min}^{-1}$
1	-1	0	0	1341,15	0,700	200,0
2	-0,577	-0,577	0,577	1391,15	0,585	257,7
3	-0,577	-0,577	-0,577	1391,15	0,585	142,3
4	-0,577	0,577	0,577	1391,15	0,815	257,7
5	-0,577	0,577	-0,577	1391,15	0,815	142,3
6	0	0	0	1458,15	0,700	200,0
7	0	0	0	1458,15	0,700	200,0
8	0	0	0	1458,15	0,700	200,0
9	0	1	0	1458,15	0,900	200,0
10	0	-1	0	1458,15	0,500	200,0
11	0	0	1	1458,15	0,700	300,0
12	0	0	-1	1458,15	0,700	100,0
13	0,577	0,577	0,577	1524,15	0,815	257,7
14	0,577	0,577	-0,577	1524,15	0,815	142,3
15	0,577	-0,577	0,577	1524,15	0,585	257,7
16	0,577	-0,577	-0,577	1524,15	0,585	142,3
17	1	0	0	1573,15	0,700	200,0

	AlSint	Quarz	SiC	253MA
$T_{\text{min}} / \text{K}$	1319,15	1318,15	1341,15	1318,15
$T_{\text{max}} / \text{K}$	1561,15	1469,15	1573,15	1469,15

durchgeführt. Die Versuche 6 bis 8 repräsentieren Mittelpunktversuche und werden sowohl zu Beginn, in der Mitte und zum Ende einer Versuchsreihe durchgeführt. Dadurch wird gewährleistet, dass der Einfluss durch akkumulierenden Kohlenstoff noch vernachlässigbar ist.

4.2.3 Versuchsdurchführung

Vor der eigentlichen Durchführung der Versuche, wird für jeden Reaktor ein axiales Temperaturprofil auf verschiedenen Temperaturniveaus aufgenommen. Dazu werden die Reaktoren bei dem maximalen Volumenstrom (300 ml min^{-1}) mit Stickstoff gespült. Eine Beeinflussung des Temperaturprofils durch konvektiven Wärmetransport soll berücksichtigt bzw. ausgeschlossen werden. Mit einem Thermoelement des Typs N werden die Temperaturen im Abstand von 4,5 cm entlang der Reaktorlänge aufgenommen. Nach Verschiebung des Thermoelements wird fünf Minuten bis zur Einstellung einer konstanten Temperatur gewartet. Im Gegensatz zu dem in *Abbildung 4-3* dargestellten Temperatursensor, wird diese Temperatur im Reaktorrohr gemessen.

Für die Auswertung der Versuche ist sicherzustellen, dass das System am eingestellten Betriebspunkt stationär ist. Zu Beginn eines Versuches wird der Zielvolumenstrom mit Stickstoff vorgegeben bis die Temperatur konstant ist. Durch die entstehenden Kohlenstoffablagerungen im Reaktor wird die Temperatur während der Pyrolyse im Arbeitsrohr an der Außenwand des Reaktors gemessen (Vgl. *Abbildung 4-3*). Nach Erreichen des stationären Zustands im Stickstoffbetrieb, werden Methan- und Stickstoffvolumenstrom entsprechend des Betriebspunkts eingestellt. Nach einer kurzen Einlaufzeit von 2 Minuten wird die erste Probe vor dem Reaktor entnommen und ausgewertet. Anschließend wird im Abstand von ca. 4 Minuten (Länge eines GC-Durchlaufs) der Reaktorausgang beprobt. Die Beprobung wird so lange wiederholt, bis sich am Reaktorausgang ein konstanter Wert eingestellt hat, mindestens jedoch fünfmal. Nach Erreichen eines konstanten Werts wird ein neuer Betriebspunkt angefahren und vermessen.

Im Unterschied zu den Versuchen von Keipi et al.⁷² wird der Reaktor nicht nach jedem vermessenen Betriebspunkt gereinigt. Reinigungen des Reaktors werden im Abstand von ein bis zwei Versuchstagen durchgeführt, sodass eine vollständige Verblockung während des Experimente ausgeschlossen werden kann.

4.3 Kinetische Untersuchung – globales Reaktionsmodell

Zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik wird ein idealer Rohrreaktor mit axialem Temperaturprofil angenommen. Für die Reaktion wird ein homogenes Gasphasenmodell verwendet (Vgl. *Tabelle 4-1*). Eine Modifikation, um (katalytische) Effekte aufgrund sich anlagernden Kohlenstoffs zu berücksichtigen wird implementiert. Als Vorbild dient dazu das Modell von Patrianakos et al.⁷³ welche die Gesamtreaktion in eine homogene Gasphasenreaktion und eine heterogene Oberflächenreaktion unterteilen. Diese wird mithilfe der Stoffbilanz eines idealen Rohrreaktors mathematisch beschrieben:

$$\dot{n}_{\text{CH}_4}|_z - \dot{n}_{\text{CH}_4}|_{z+\Delta z} = r_{\text{hom}} \cdot \Delta V(z) + r_{\text{het}} \cdot (A_w(z) + A_c(z)). \quad (4-6)$$

\dot{n} beschreibt den Molenstrom, r die Reaktionsrate und $\Delta V(z)$ das Volumen des differentiellen Elements an der Stelle z . Durch die Ablagerung von Kohlenstoff während der Reaktion, variiert das differentielle Volumen entlang der Reaktorlänge. Dies gilt ebenfalls für die Fläche der (katalytisch) aktiven Wand $A_w(z)$ und die Fläche durch zusätzlich entstehende Kohlenstoffpartikel $A_c(z)$. Diese Größen hängen von der Masse des produzierten Kohlenstoffs ab und können wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta V(z) = 0.25\pi \cdot d_1^2 \Delta z - \frac{m_c(z)}{\rho_c \theta} = \Delta V_0 \cdot \left(1 - \frac{V_c(z)}{\Delta V_0}\right), \quad (4-7)$$

$$A_w(z) = \pi(d_i - 2\delta_C(z))\Delta z \quad (4-8)$$

und

$$A_C(z) = N_P \cdot A_P = \frac{m_C(z)}{\rho_C \cdot V_P} \cdot A_P = \frac{3 \cdot m_C(z)}{\rho_C \cdot r_P}. \quad (4-9)$$

ΔV_0 bezeichnet das kohlenstofffreie Volumen der Länge Δz im leeren Reaktor. Mit der Masse an Kohlenstoff im Volumenelement $m_C(z)$, der Dichte von Kohlenstoff ρ_C (2000 kg m⁻³), des Lückengrads der Kohlenstoffschicht θ (74 % für die dichteste Kugelpackung), der Schichtdicke des Kohlenstoffs an der Wand δ_C , der Anzahl an Partikeln N_P , der Partikeloberfläche A_P und dem Partikelradius r_P , werden das Volumen und die Oberflächen berechnet. Für die Fläche der aktiven Wand A_w wird angenommen, dass sich diese durch den Aufbau der Kohlenstoffschicht verringert. Die Beschreibung der Schichtdicke ergibt sich dann zu:

$$\delta_C(z) = 0.5 \cdot d_i - \sqrt{\frac{d_i^2}{4} - \frac{m_C(z)}{\pi\theta\rho_C\Delta z}} \quad (4-10)$$

und

$$m_C(z) = m_0(z) + \phi \cdot M_C \cdot \dot{n}_{CH_4,0} \cdot t \cdot \left. \frac{\partial X}{\partial z} \right|_z \Delta z. \quad (4-11)$$

Der Anteil des im Reaktor verbleiben Kohlenstoffs wird mit ϕ bezeichnet. Aufgrund des vorhandenen Volumenstroms kann angenommen werden, dass Kohlenstoffpartikel pneumatisch durch den Reaktor transportiert bzw. aus dem Reaktor ausgetragen werden. Für die homogene Reaktionsgeschwindigkeit kann einer der aus der Literatur bekannten Ansätze (Gl. (4-2) bis Gl. (4-4)) verwendet werden. Die heterogene Oberflächenreaktion wird mittels des Ansatzes aus Gl. (4-2) beschrieben. Unter Berücksichtigung der Variation der Molzahl, wird der Umsatz als Funktion von Molzahl und Konzentration dargestellt:

$$n_{CH_4} = n_{CH_4,0} \cdot (1 - X), \quad n_{H_2} = n_{H_2,0} + 2 \cdot n_{CH_4,0}X, \quad n_{N_2} = n_{N_2,0}, \quad (4-12)$$

$$n_\Sigma = n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{N_2} = n_{\Sigma 0} + n_{CH_4,0} \cdot X = n_{CH_4,0} \cdot (N + X) \quad (4-13)$$

und

$$c_i = \frac{n_i}{n_\Sigma} \cdot \frac{p}{RT} = \frac{y_i p}{RT}. \quad (4-14)$$

c_i , \dot{n}_i und y_i stehen für Konzentration, Molenstrom und Molenanteil der Komponente i , p repräsentiert den Betriebsdruck, R ist die allgemeine Gaskonstante und T die Betriebstemperatur. Die Verwendung einer Taylor-Approximation der linken Seite von Gl. (4-6) führt zu:

$$\frac{\dot{n}_{CH_4,0}}{A_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial z} = r_{\text{hom}} \cdot \left(1 - \frac{V_C(z)}{\Delta V_0}\right) + \frac{r_{\text{het}}}{\Delta V_0} \cdot (A_w(z) + A_C(z)). \quad (4-15)$$

Weitere Umformungen mit

$$\dot{n}_{CH_4,0} = c_{CH_4,0} \cdot \dot{V}_0, \quad c_{CH_4,0} = y_{CH_4,0} \cdot \frac{p_0}{RT_0} = y_{CH_4,0} \cdot c_0 \quad (4-16)$$

und

$$y_{\text{CH}_4,0} = \frac{n_{\text{CH}_4,0}}{n_{\Sigma 0}} = \frac{1}{N}, \quad \frac{n_{\text{H}_2,0}}{n_{\text{CH}_4,0}} = B \quad \text{und} \quad Da_j = k_{j,0} \cdot \tau \cdot c_0^{n-1} \quad (4-17)$$

föhren zur Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial x} = & Da_{\text{hom}} \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{hom}}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \cdot \left(\frac{1-X}{N+X}\right)^n \\ & \cdot \left(1 - \frac{V_C(z)}{\Delta V_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{(B+2X)^2 \cdot c_0 T_0}{(1-X) \cdot (N+X) \cdot T \cdot K_{\text{eq}}}\right) \\ & + Da_{\text{het}} \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{het}}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right) \cdot \left(\frac{1-X}{N+X}\right) \cdot \left(\frac{A_w(z) + A_C(z)}{\Delta V_0}\right) \cdot \left(\frac{\beta}{k_{\text{het}} + \beta}\right) \end{aligned} \quad (4-18)$$

unter Verwendung von Gl. (4-4) für die homogene und Gl. (4-2) für die heterogene Reaktion. Da es sich bei der heterogenen Reaktion um eine Oberflächenreaktion handelt, muss der Stofftransport zur Oberfläche berücksichtigt werden. Die Konzentration an der Oberfläche wird über den Stofftransportkoeffizienten β und die Geschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion mit der Konzentration in der Gasphase gekoppelt:

$$c_{\text{CH}_4,w} = \frac{\beta}{k_{\text{het}} + \beta} \cdot c_{\text{CH}_4} \quad (4-19)$$

Wird nur die homogene Reaktion berücksichtigt, vereinfacht sich Gl. (4-18), indem die Kohlenstoffmasse $m_C(z)$ und die Geschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion k_{het} gleich Null gesetzt werden

$$\frac{\partial X}{\partial x} = Da_{\text{hom}} \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{hom}}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \cdot \left(\frac{1-X}{N+X}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{(B+2X)^2 \cdot c_0 T_0}{(1-X) \cdot (N+X) \cdot T \cdot K_{\text{eq}}}\right) \quad (4-20)$$

Gl. (4-18) und Gl. (4-20) berücksichtigen, dass die Pyrolysereaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, weshalb Gleichgewichtskonstante K_{eq} bestimmt werden muss. Dazu werden die bereits in den CFD-Simulationen verwendeten Ausdrücke genutzt (Gl. (2-47)).

4.4 Ergebnisse

Zunächst werden die Ergebnisse der Vorversuche dargestellt. Für jeden Reaktor wird bei verschiedenen Volumenströmen eine Verweilzeitverteilung aufgenommen. Die Ergebnisse werden in Anhang C.3 beschrieben. Die Untersuchung ergibt, dass die Reaktoren in guter Näherung als ideale Strömungsrohre betrachtet werden können. Es folgt die Ermittlung der Temperaturprofile. Daran schließen die Ergebnisse der statistischen Untersuchung an. Abschließend werden die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung dargestellt.

4.4.1 Temperaturprofile

Für alle vier Testreaktoren werden Temperaturprofile bei verschiedenen Temperaturen, über eine Länge von 45 cm in 4,5 cm Schritten bestimmt. Die gemessenen Temperaturen werden zur besseren Vergleichbarkeit mit der jeweils eingestellten Ofentemperatur $T_{\text{Ofen,max}}$ entdimensioniert. Die einzustellenden Temperaturen $T_{\text{Ofen,max}}$ werden entsprechend der dimensionslosen Temperaturstufen und der Grenzen des Temperaturbereichs (Tabelle 4-3 zu entnehmen) berechnet. Die Umrechnung erfolgt mit der Gleichung

$$T_{\text{Ofen,max}}(T^*) = \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{2} \cdot T^* + \frac{T_{\text{max}} + T_{\text{min}}}{2} \quad (4-21)$$

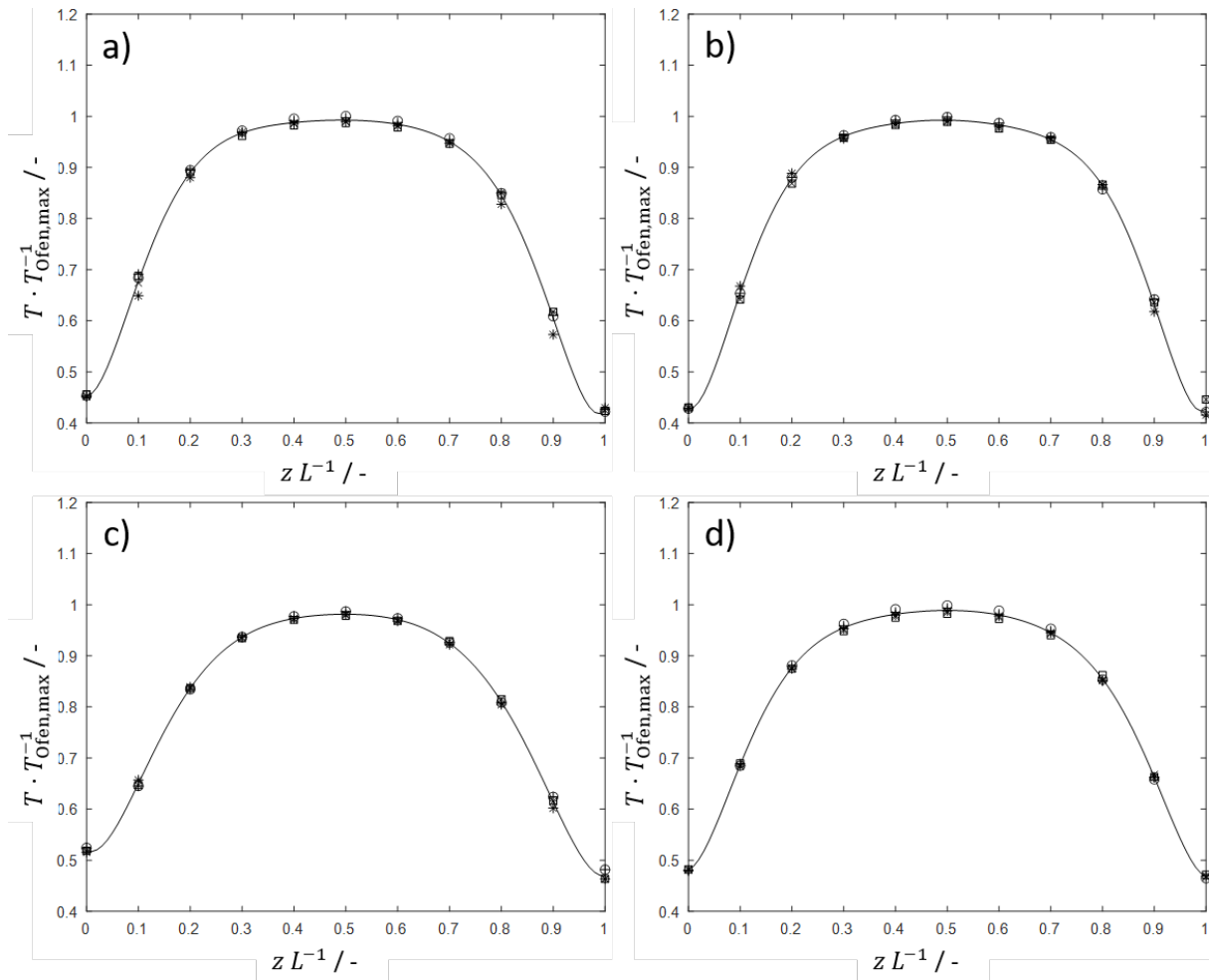


Abbildung 4-4: Dimensionlose Temperaturprofile für a) AlSiInt, b) Quarz, c) SiC und d) 253MA bei $\dot{V}_{N_2} = 300 \text{ ml min}^{-1}$ für $T^* = \circ -1 \quad + -0.577 \quad * 0 \quad x 0.577 \quad \square 1$. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine polynomische Näherungsfunktion zur Beschreibung des dimensionslosen Temperaturprofils.

Die dimensionslose Darstellung der Temperaturprofile und dessen Unabhängigkeit vom eingestellten Temperaturniveau zeigt *Abbildung 4-4*. Alle dimensionslosen Temperaturen liegen sehr dicht zusammen, sodass die Modellierung der Temperatur durch eine polynomische Fitfunktion der Form

$$T(x) = T_{\text{Ofen,max}} \cdot (a_8 \cdot x^8 + a_7 \cdot x^7 + a_6 \cdot x^6 + a_5 \cdot x^5 + a_4 \cdot x^4 + a_3 \cdot x^3 + a_2 \cdot x^2 + a_1 \cdot x + a_0) \quad (4-22)$$

über alle Temperaturniveaus eine sehr genaue Beschreibung ermöglicht. Die ermittelten Koeffizienten der polynomischen Funktion sind in Tabelle C-4 im Anhang C dargestellt. Alle vier Temperaturprofile weisen eine sehr symmetrische Form auf, wodurch eine Verzerrung des Temperaturprofils durch konvektiven Wärmetransport ausgeschlossen wurde. Der Vergleich der Profile untereinander zeigt, dass beim SiC-Reaktor (*Abbildung 4-4 c*) der Bereich der maximalen Temperatur deutlich kürzer ist als bei den anderen Reaktoren. Grund dafür ist vermutlich die hohe Wärmeleitung des SiC wodurch ein Großteil der Wärmemenge über den Reaktor nach außen abgeleitet wird. Die größten Abweichungen innerhalb eines Reaktormaterials treten in den Randbereichen bei $x = z \cdot L^{-1} = 0,1$ bzw. $0,9$ auf. Die dort gemessenen Temperaturen liegen in dem Messbereich des Thermoelements, in welchem die Messunsicherheit am größten ist. Da die dort vorliegenden Temperaturen deutlich unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, sind die dort auftretenden Abweichungen für die Auswertung und Modellierung nur von geringer Bedeutung.

4.4.2 Statistische Versuchsplanung

Für die Auswertung des statistischen Versuchsplans werden via Gaschromatographie die Umsätze des Methans bestimmt. Die ermittelten Umsätze können in Abhängigkeit der dimensionslosen Faktoren durch eine nicht-lineare Funktion der Form

$$X_{\text{fit}} = C_1 + C_2 \cdot T^* + C_3 \cdot \dot{V}^* + C_4 \cdot y^* + C_5 \cdot T^{*2} \quad (4-23)$$

beschrieben werden. Alle Terme welche direkte Wechselwirkungen zwischen zwei Faktoren beschreiben, sowie die quadratischen Einflüsse des Methananteils und des Volumenstroms wurden in einer Vorauswahl als nicht signifikant und vernachlässigbar deklariert. Neben den linearen Effekten der einzelnen Faktoren, wird nur noch der quadratische Effekt der Temperatur berücksichtigt. Die Auswertung erfolgt mit dem Rechenprogramm MATLAB® 2021a unter Verwendung der Funktion „Nicht-lineares Regressionsmodell“ (fitlm). Für Gl. (4-23) werden die Koeffizienten C_1 - C_5 bestimmt. Die Werte sowie die zugehörigen p-Werte, Bestimmtheitsmaße und Wurzeln der Fehlerquadratsumme (RMSE-Wert), welche eine Aussage über die Signifikanz der Faktoren und die Genauigkeit der Beschreibung geben, sind in *Tabelle 4-4* dargestellt.

Ein kleiner RMSE-Wert sowie ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 \approx 1$ deuten auf eine hohe Genauigkeit der Modellfunktion hin. Für alle vier Reaktoren können die Werte mit dem Modell gut abgebildet werden, wobei die Genauigkeiten bei den Materialien AlSint und SiC noch besser sind als bei Quartz und 253MA. Für die Einstufung der Signifikanz wurde der p-Wert verwendet. Ist dieser für einen Effekts $> 1E-3$, bedeutet dies, dass der Effekt zu 99,9 % signifikant ist. Die Variation des Methananteils hat somit keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz (C_4 in *Tabelle 4-4*). Bei genauerer Betrachtung steigt der Umsatz durch Verringerung des Methananteils im Eingangsstrom leicht. Dies ist auch durch das negative Vorzeichen des Koeffizienten C_4 zu erkennen. Die Einflüsse von Volumenstrom und Temperatur sind dagegen signifikant. Das Vorzeichen des jeweiligen Faktors bestimmt, ob der Umsatz mit zunehmendem Faktor abnimmt (-) oder zunimmt (+). Wie erwartet, wird der Umsatz durch Temperaturerhöhung in hohem Maß gesteigert, während er durch Erhöhung des Volumenstroms und der damit verbundenen Abnahme der Verweilzeit sinkt.

*Tabelle 4-4: Angepasste Konstanten C_1 - C_5 und zugehörige p-Werte, Bestimmtheitsmaße und Wurzel der Fehlerquadratsumme (RMSE) für alle vier Testreaktoren. Signifikante Einflüsse sind im unteren Bereich der Tabelle mit * markiert.*

	AlSint		Quarz		SiC		253MA	
	Wert	p-Wert	Wert	p-Wert	Wert	p-Wert	Wert	p-Wert
C1	7,15E-01	1,09E-19	5,80E-01	1,82E-16	6,83E-01	3,69E-20	5,37E-01	1,10E-16
C2	3,25E-01	1,19E-13	2,43E-01	9,80E-10	3,30E-01	1,67E-14	3,18E-01	2,94E-11
C3	-4,18E-02	4,80E-04	-6,18E-02	2,51E-04	-5,45E-02	1,22E-05	-7,90E-02	3,79E-05
C4	-5,92E-04	9,48E-01	-1,29E-02	2,91E-01	-2,26E-03	7,73E-01	1,94E-03	8,79E-01
C5	-7,89E-02	2,08E-04	-2,53E-03	8,97E-01	-1,09E-01	2,36E-06	-2,60E-02	2,48E-01
R^2	0,9915		0,9736		0,9939		0,9791	
RMSE	0,0191		0,024		0,0165		0,027	
ϵ	*		*		*		*	
T^*	*		*		*		*	
\dot{V}^*	*		*		*		*	
y^*								
T^{*2}	*				*			

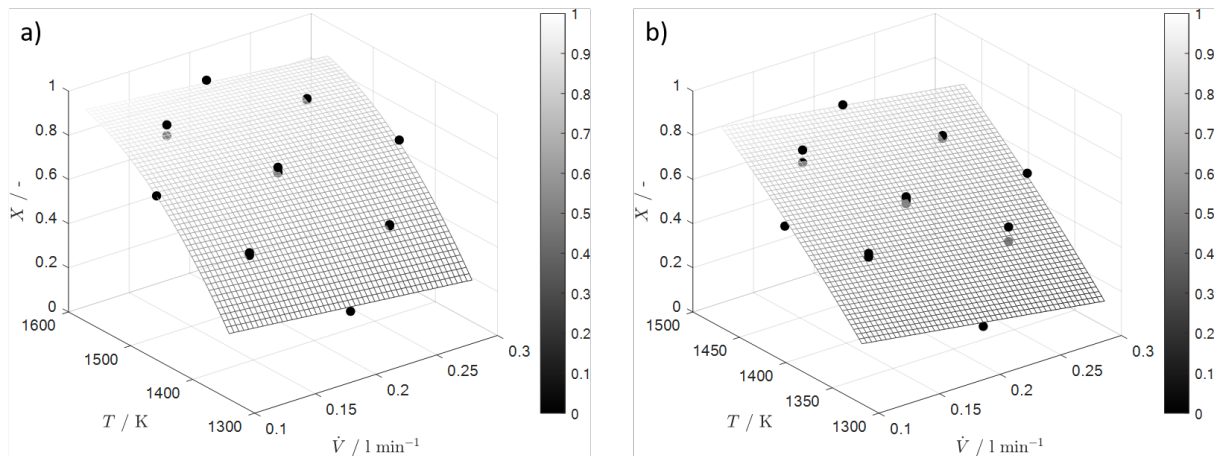


Abbildung 4-5: Experimentell bestimmter Umsatz \bullet und angepasste Modellfunktion (Flächengraph) für die Reaktoren aus a) SiC und b) 253MA, aufgetragen gegen die eingestellte Ofentemperatur T und den Volumenstrom \dot{V} . Die Tönung der Fläche ist abhängig vom Umsatz X .

Für die keramischen Materialien AlSiInt und SiC sind die quadratischen Einflüsse der Temperatur signifikant. Das negative Vorzeichen weist darauf hin, dass sich der Umsatz dem Maximalwert von 1 annähert und diesen mit steigender Temperatur erreicht. Beim hochlegierten Edelstahlreaktor (253MA) und beim Quarzreaktor ist der quadratische Einfluss der Temperatur nicht signifikant. Der Grund dafür ist der engere Temperaturbereich der Experimente, in welchem nur eine lineare Abhängigkeit festgestellt wird. Um die Unterschiede zu visualisieren, werden die Ergebnisse der Parameterschätzung in *Abbildung 4-5* für SiC und 253MA dargestellt. In *Abbildung 4-5 a)* zeigt die Krümmung der Fläche in Abhängigkeit der Temperatur den quadratischen Zusammenhang, während die Abhängigkeit vom Volumenstrom linear verläuft. Die stärkste Krümmung fällt im Bereich der höchsten Temperaturen auf, indem sich der Umsatz dem Maximalwert von 1 nähert. Gegensätzlich dazu zeigt *Abbildung 4-5 b)* sowohl bezüglich der Temperatur als auch des Volumenstroms lineares Verhalten. Bei weiterer hypothetischer Erhöhung der Temperatur ist auch für die Reaktoren aus Edelstahl und Quarz mit einem signifikanten quadratischen Effekt zu rechnen.

Nach der Einordnung des Einflusses von Methananteil, Verweilzeit und Temperatur auf die Pyrolysereaktion wird in nachfolgenden Abschnitten die kinetische Beschreibung genauer studiert.

4.4.3 Kinetische Untersuchung

Für die kinetischen Untersuchungen werden die Experimente aus der statistischen Versuchsplanung verwendet. Aufgrund der kleinen Durchmesser und vergleichsweise geringen Volumenströme wird ein radiales Temperaturprofil vernachlässigt. Zudem wird vorerst der Einfluss des entstehenden Kohlenstoffs vernachlässigt und die Reaktion als reine Gasphasenreaktion betrachtet.

Sieben der kinetischen Modelle aus *Tabelle 4-1* werden mit den experimentellen Daten verglichen. Dazu wurde Gl. (4-20) unter Verwendung der kinetischen Ansätze Gl. (4-2) bis Gl. (4-4) numerisch gelöst. Die Temperaturen wurden mithilfe von Gl. (4-22), unter Verwendung der zugehörigen Koeffizienten (*Tabelle C-4* im Anhang C) und der maximalen Temperatur im Reaktor berechnet. Diese Temperaturprofile werden auch zur Berechnung aller thermodynamischen Daten verwendet. *Abbildung 4-6* zeigt das Paritätsdiagramm der experimentellen Umsätze und der mit dem jeweiligen kinetischen Modell berechneten Umsätze für alle Materialien. Die Modelle von Paxman et al.¹²⁴(\diamond) und Kobayashi und Steinberg¹²⁰(\times) unterschätzen die experimentellen Werte, während Rodat et al.¹²²(\star)

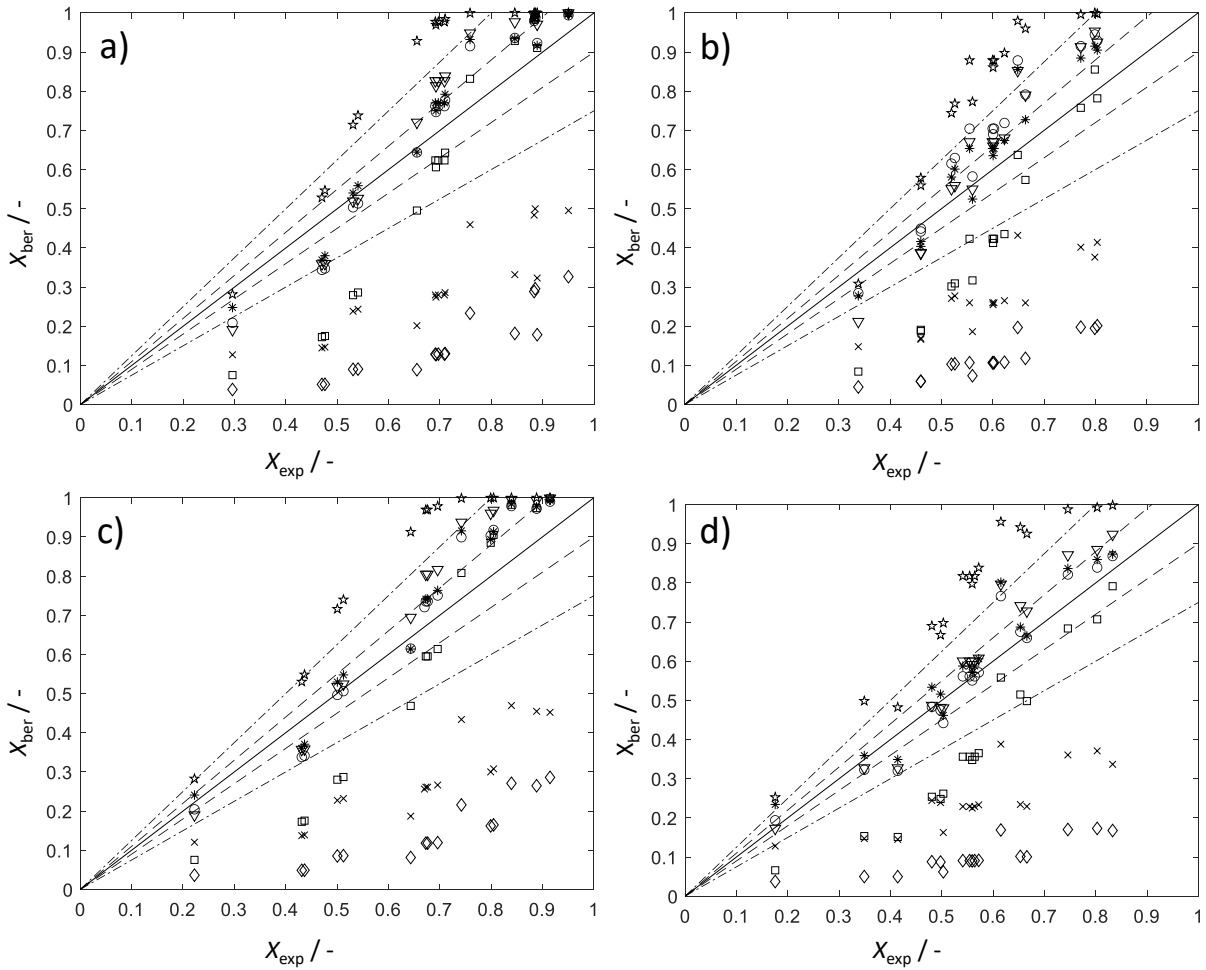


Abbildung 4-6: Paritätsdiagramm simulierter und experimenteller Umsätze, unter Verwendung der Modelle von ○ Catalán et al.⁷¹, × Kobayashi und Steinberg¹²⁰, □ Olsvik et al.¹¹², * Abanades et al.¹¹⁹, ☆ Rodat et al.¹²², ◇ Paxman et al.¹²⁴, ▽ Keipi et al.⁷², für die Materialien: a) AlSint, b) Quarz, c) SiC und d) 253MA. Die Abweichungen von der (-) Paritätslinie sind für (--) 10 % und (- -) 25 % angegeben.

diese überschätzt. Die Kinetik von Olsvik et al.¹¹² (□) stimmt im Bereich der Umsätze > 70 % gut überein, unterschätzt aber den Bereich kleinerer Umsätze. Die Modelle von Abanades et al.¹¹⁹ (*), Keipi et al.⁷² (▽) und Catalán et al.⁷¹ (○) zeigen über einen breiten Umsatzbereich gute Übereinstimmung. Besonders für den Edelstahlreaktor (Vgl. Abbildung 4-6 b) liegen die meisten Werte im Bereich von ±10 %. Zur Beschreibung dieser Abweichungen mit einer quantitativen Größe wird das Bestimmtheitsmaß des Paritätsdiagramms eingeführt:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (X_{\text{exp}} - X_{\text{ber}})^2}{\sum (X_{\text{exp}} - \bar{X}_{\text{exp}})^2} \quad (4-24)$$

Tabelle 4-5: Bestimmtheitsmaße R^2 des Paritätsdiagramms unter Verwendung verschiedener kinetischer Modelle und Reaktoren.

Modell Material	AlSint	Quarz	SiC	253MA
Abanades et al. ¹¹⁹	0,7842	0,4917	0,5773	0,8399
Keipi et al. ⁷²	0,5907	0,2727	0,4166	0,7765
Catalán et al. ⁷¹	0,7729	0,1194	0,8884	0,8781

Tabelle 4-6: Schätzparameter und Bestimmtheitsmaße R^2 für die individuelle Anpassung jedes Reaktormaterials unter Verwendung von Gl. (4-20) mit $n = 1$.

Parameter	Einheit	AlSint	Quartz	SiC	253MA
$k_{\text{hom},0}$	s^{-1}	2,7258E+06	7,3178E+05	3,5010E+07	4,6525E+09
$E_{\text{A,hom}}$	J mol^{-1}	1,8588E+05	1,7270E+05	2,1565E+05	2,7103E+05
R^2	-	0,8971	0,7836	0,8884	0,8780

Die Bestimmtheitsmaße für die Modelle von Abanades et al.¹¹⁹, Keipi et al.⁷² und Catalán et al.⁷¹ zeigt Tabelle 4-5. Unter Begutachtung der Werte liefert das Modell von Catalán et al.⁷¹ die größten Übereinstimmungen. Lediglich für den Quarzreaktor ist das Bestimmtheitsmaß am kleinsten. Dies trifft allerdings auf alle Modelle zu.

Individuelle Parameterschätzung für jedes Reaktormaterial

Um die experimentellen Daten genauer zu beschreiben, werden die kinetischen Parameter des Stoßfaktors k_0 und der Aktivierungsenergie E_A bei konstanter Reaktionsordnung $n = 1$ unter Minimierung der Fehlerquadratsumme jedes einzelnen Materials abgeschätzt. Die ermittelten

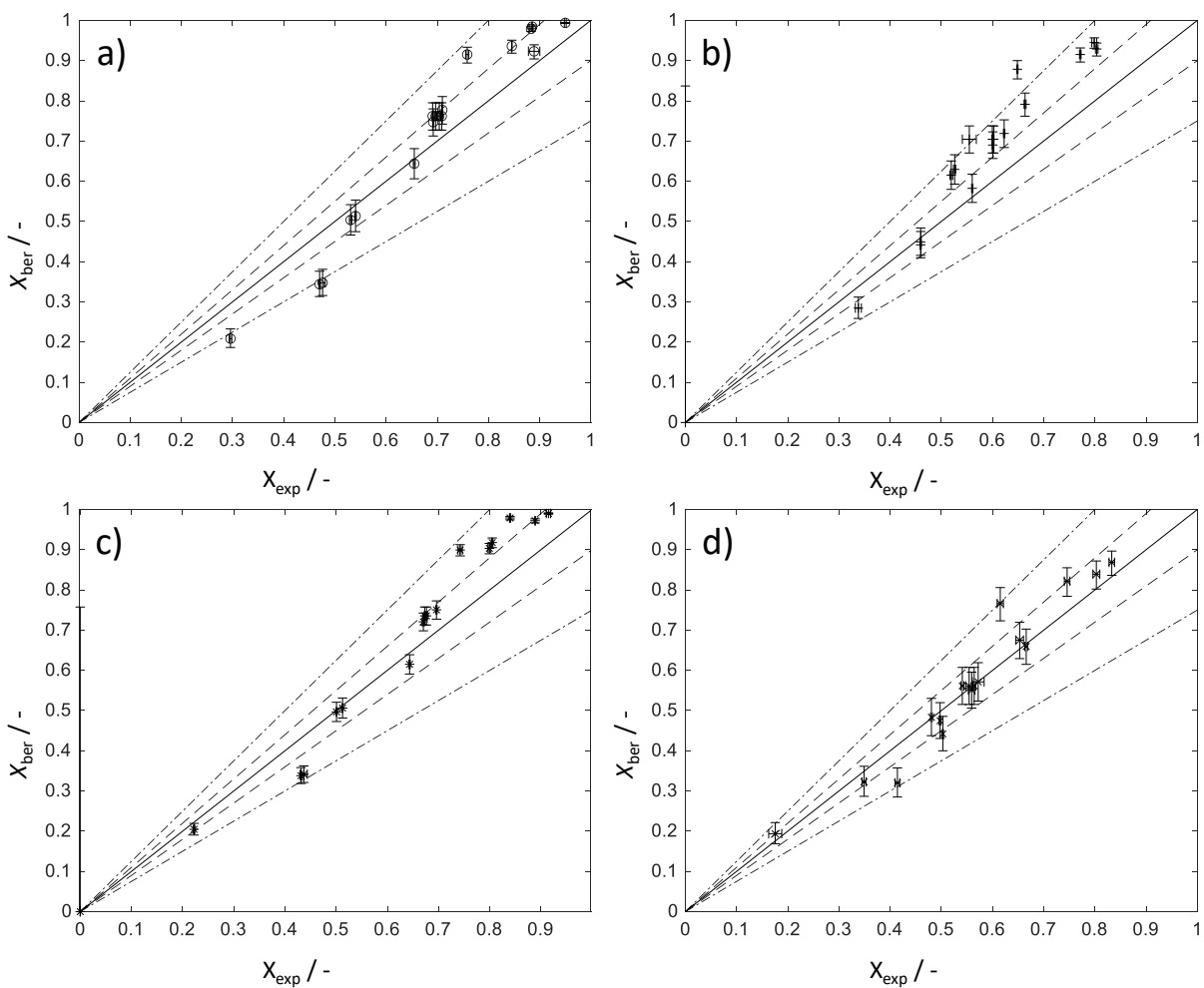


Abbildung 4-7: Paritätsdiagramme der berechneten und experimentellen Umsätze für a) AlSint, b) Quarz, c) SiC und d) 253MA. Die Abweichungen von der (—) Paritätslinie sind für (---) 10 % und (-.-) 25 % angegeben.

Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien sind in *Tabelle 4-6* aufgeführt. Die zugehörigen Paritätsdiagramme zeigt *Abbildung 4-7*. Unter Anpassung der zwei Parameter kann ein Großteil der Daten mit Abweichungen < 10 % abgebildet werden. Eine Abweichung von 25 % wird nur beim AlSint-Reaktor im Bereich kleiner Umsätze überschritten. Die korrespondierenden Bestimmtheitsmaße sind höher als die der Literaturmodelle (Vgl. *Tabelle 4-5*). Für den 253MA- und den SiC-Reaktor werden keine Verbesserungen zum Modell von Catalán et al.⁷¹ erzielt. Die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien für den AlSint- und den Quarzreaktor ähneln denen von Paxman et al.¹²⁴ und Trommer et al.¹¹⁷, welche ebenfalls einen AlSint-Reaktor verwendeten. Die kinetischen Parameter für den SiC-Reaktor stimmen eher mit denen von Rodat el al.¹²² und Abanades et al.¹¹⁹ überein. Auch hier ist das Reaktormaterial eine Gemeinsamkeit, da kohlenstoffbasierte Reaktormaterialien verwendet werden.

2-Parameter-Modell (2-P-M) und 3-Parameter-Modell (3-P-M)

Obwohl die kinetischen Parameter für die einzelnen Materialien voneinander abweichen, wird eine globale Parameterschätzung durchgeführt, indem Stoßfaktor und Aktivierungsenergie unter Minimierung der Fehlerquadratsumme aller experimentellen Daten variiert werden. Dieses Modell wird weiterführend als 2-Parameter-Modell (2-P-M) deklariert. Für eine weitere Untersuchung wird zusätzlich zu Stoßfaktor und Aktivierungsenergie, die Reaktionsordnung n der Hinreaktion mit angepasst. Die Ergebnisse dieser Parameterschätzung werden als 3-Parameter-Modell (3-P-M) bezeichnet. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 4-7* und *Abbildung 4-8* zusammengefasst. Stoßfaktoren und Aktivierungsenergie liegen für das 2-P-M wie erwartet zwischen den Werten aus den vorherigen individuellen Anpassungen jedes Einzelmaterials. Die Bestimmtheitsmaße haben sich nicht wesentlich verringert (Vgl. *Tabelle 4-6*).

Beim 2-P-M sind fast alle Werte im Bereich < 25 % Abweichung. Oberhalb von 50 % Umsatz ist der Großteil der Werte sogar im Bereich < 10 %. Dabei ist zu erkennen, dass bis zu einem Umsatz von 70 % die Werte eher unterschätzt und oberhalb der 70 % überschätzt werden.

Beim 3-P-M sind Stoßfaktor und Aktivierungsenergie deutlich größer als zuvor. Zudem wird die Reaktionsordnung mit 2,44 abgeschätzt. Die hohe Reaktionsordnung könnte ein Hinweis darauf sein, dass vernachlässigte Effekte, wie radiale Temperaturprofile oder der gebildete Kohlenstoff die Reaktion beeinflussen. Insgesamt werden die experimentellen Daten durch den zusätzlichen Freiheitsgrad genauer vorhergesagt. Im Vergleich mit der Literatur postulieren einzig Dahl et al.¹¹⁶ eine Reaktionsordnung $\gg 1$. Stoßfaktor und Aktivierungsenergie des 3-P-M ähneln eher den Parameter von Patrianakos et al.⁷³. Dahl et al.¹¹⁶ mischen dem Gasstrom Kohlenstoffpartikel zur Beobachtung

Tabelle 4-7: Fitparameter und Bestimmtheitsmaße R^2 für die globalen kinetischen Anpassungen.

Parameter	Einheit	2-P-M	3-P-M
$k_{\text{hom},0}$	s^{-1}	5,9736E+07	1,2512E+14
$E_{\text{A,hom}}$	J mol^{-1}	2,2187E+05	4,0399E+05
n	-	1,0000E+00	2,44E+00
R^2_{AlSint}	-	0,8654	0,8775
R^2_{Quarz}	-	0,7167	0,8694
R^2_{SiC}	-	0,8822	0,9424
R^2_{253MA}	-	0,8861	0,9355
R^2	-	0,8677	0,9477

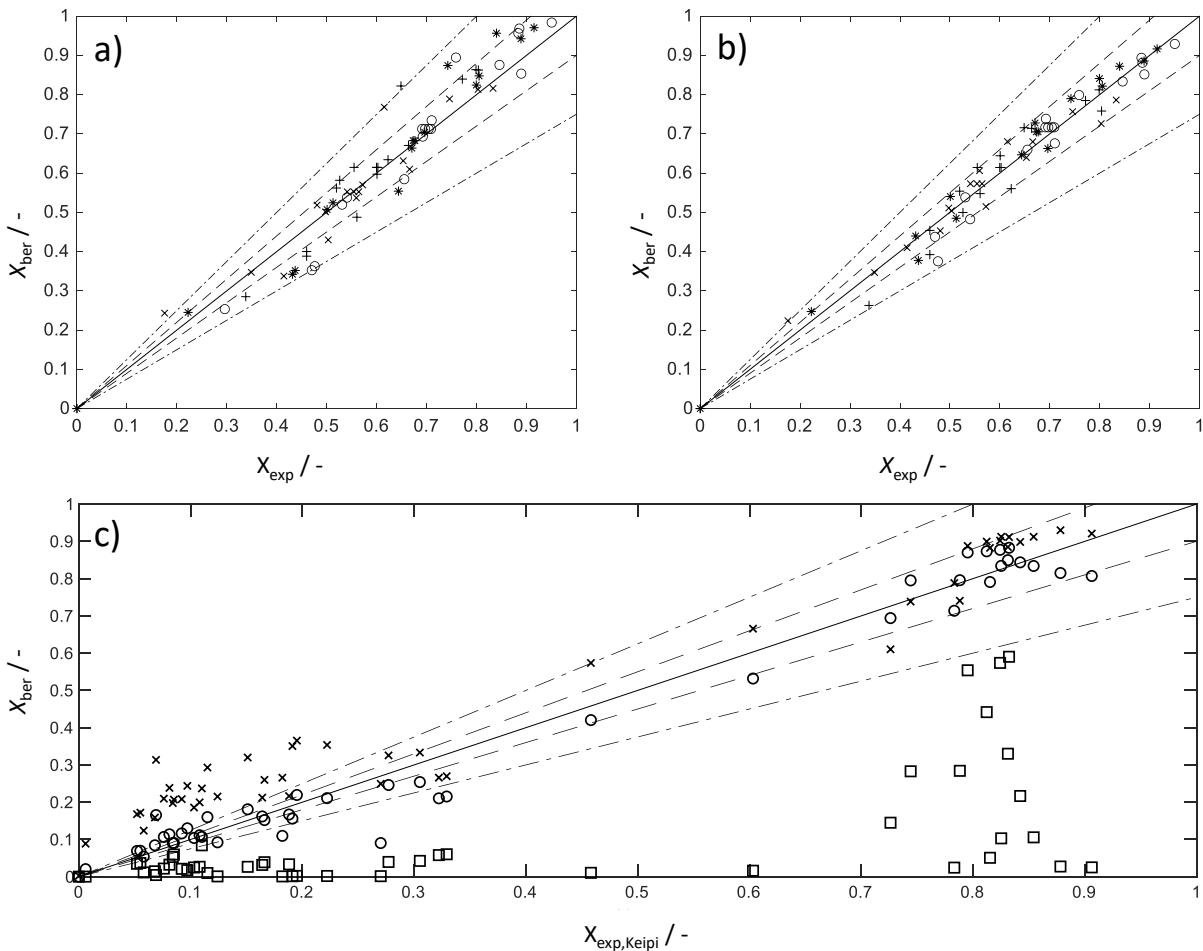


Abbildung 4-8: Paritätsdiagramm für die globale Anpassung der kinetischen Parameter für die Reaktormaterialien \circ ALSiInt, $+$ Quarz, $*$ SiC, x 253MA für a) 2-P-M und b) 3-P-M. c) Vergleich der experimentellen Daten von Keipi et al.⁷² mit dem Modell von \circ Keipi et al.⁷², dem x 2-P-M und dem \square 3-P-M.

katalytischer Effekte bei und Patrianakos et al.⁷³ berücksichtigen neben der Gasphasenreaktion noch eine Oberflächenreaktion. In beiden Fällen könnten also katalytische Effekte eine Rolle gespielt haben.

Vor einer genaueren Untersuchung des Kohlenstoffeinflusses auf die Reaktion, werden das 2-P-M und das 3-P-M mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Die Experimente von Keipi et al.⁷² werden mit dem (x) 2-P-M und dem (□) 3-P-M nachgestellt und zusammen mit den berechneten Umsatz nach dem Modell von (o) Keipi et al.⁷² im Paritätsdiagramm dargestellt (Vgl. *Abbildung 4-8 c*). Das Modell von Keipi et al.⁷² zeigt, wie zu erwarten, die kleinsten Abweichungen. Das 2-P-M, bildet vor allem im Bereich $> 70\%$ die experimentellen Umsätze gut ab. Im Bereich kleiner Umsätze werden die Experimente überschätzt.

Das 3-P-M unterschätzt die Experimente von Keipi et al.⁷² sehr stark. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Molanteile von Methan bei den Experimenten von Keipi et al.⁷² mit maximal 0,16 deutlich kleiner waren als bei den Experimenten dieser Arbeit (0,5 – 0,9). Die hohe Reaktionsordnung führt bei kleinen Konzentrationen zu geringen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Zusätzliche Oberflächenreaktion an der Reaktorwand und an Kohlenstoffablagerungen (2-R-M)

Um den Einfluss des gebildeten Kohlenstoffs genauer zu untersuchen, wird der Pyrolyseprozess bei Umsätzen $> 60\%$ für mehrere Stunden betrieben. In regelmäßigen Abständen wird der Umsatz gemessen und protokolliert. Am Ende eines Versuchs werden der Reaktor und der Filter gewogen um

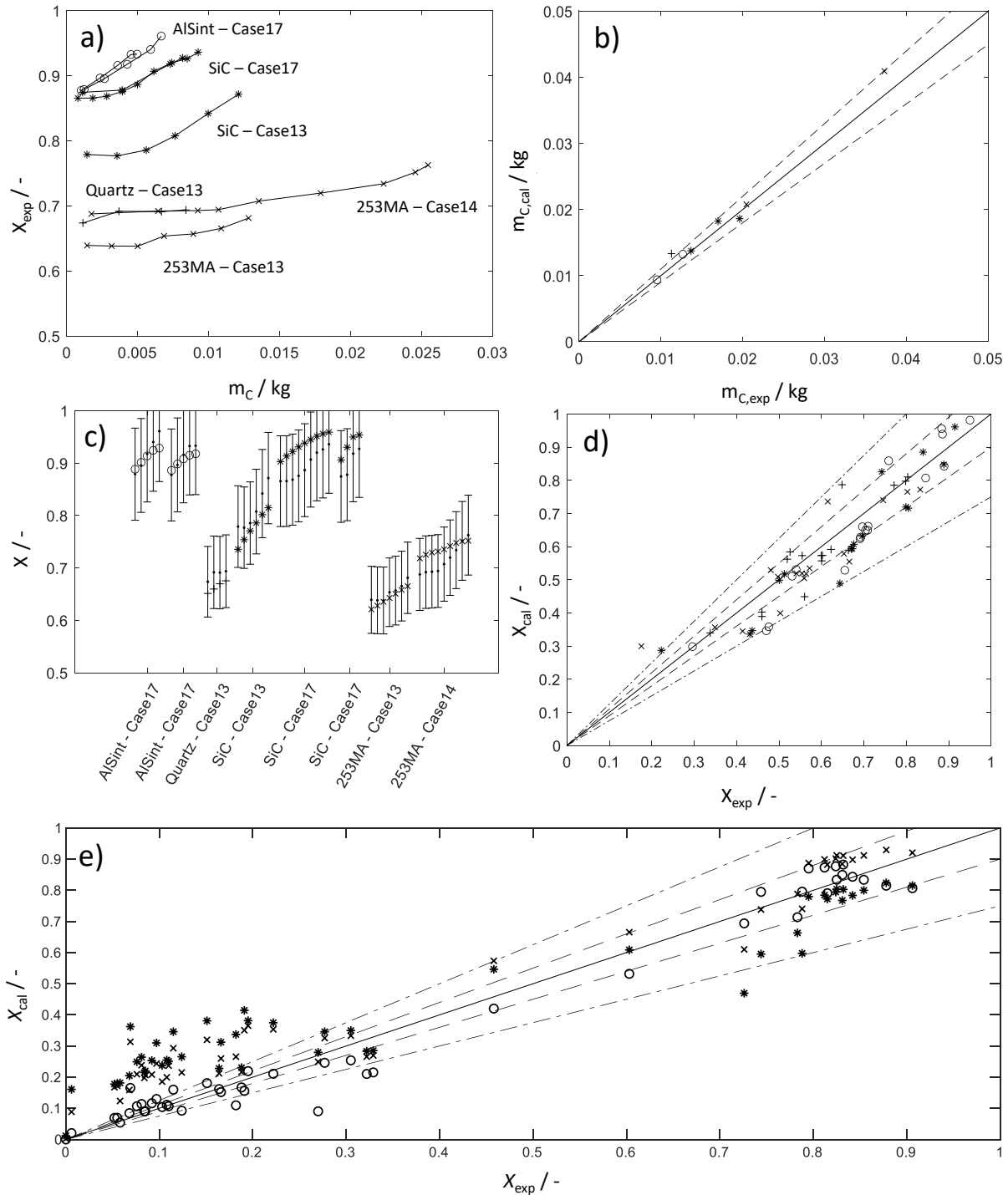


Abbildung 4-9: a) Umsatz X als Funktion der Kohlenstoffmasse m_c innerhalb des Reaktors für verschiedene Versuchseinstellungen und Reaktormaterialien. b) Paritätsdiagramm der experimentell bestimmten Kohlenstoffmasse im Reaktor und der vorhergesagten Kohlenstoffmasse im Reaktor. c) gemessener Umsatz (mit 10 % Abweichung) und * berechneter Umsatz mit dem 2-R-M. d) Paritätsdiagramm aller Umsatzmessungen dieser Arbeit im Vergleich mit dem 2-R-M für \circ AlSint, $+$ Quarz, $*$ SiC, \times 253MA. e) Paritätsdiagramm der Experimente von Keipi et al.⁷² im Vergleich mit \circ Keipi's Modell, \times 2-P-M und $*$ 2-R-M.

den produzierten Kohlenstoff zu ermitteln. Ca. 70 % der Gesamtmasse an Kohlenstoff verbleiben im Reaktor und 30 % gelangen in den Filter. Mithilfe dieser Information und unter der Annahme, dass aus Methan nur Wasserstoff und Kohlenstoff gebildet werden, kann für jeden Messpunkt die zugehörige Kohlenstoffmasse im Reaktor theoretisch berechnet werden. *Abbildung 4-9 a)* zeigt die Abhängigkeit

Tabelle 4-8: kinetische Parameter für das 2-R-M.

Parameter Einheit	$k_{\text{hom},0}$ s^{-1}	$E_{\text{A,hom}}$ J mol^{-1}	$k_{\text{het},0}$ s^{-1}	$E_{\text{A,het}}$ J mol^{-1}
Wert	1,2297E+05	1,5333E+05	5,2224E+05	3,5843E+05

des Umsatzes von der Kohlenstoffmasse im Reaktor. In allen vier Reaktoren steigt der Umsatz mit zunehmender Kohlenstoffmasse. Zudem zeigen die Verläufe von AlSint-Case17 und SiC-Case17 eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, während *Abbildung 4-9 b)* zeigt, dass die vorhergesagten, berechneten Kohlenstoffmassen im Reaktor, gut mit den experimentell bestimmten Kohlenstoffmassen im Reaktor übereinstimmen.

Die Stoßfaktoren $k_{\text{hom},0}$ und $k_{\text{het},0}$, sowie die Aktivierungsenergien $E_{\text{A,hom}}$ und $E_{\text{A,het}}$ werden für die Aufstellung eines kinetischen Modells unter Verwendung von Gl. (4-18) und Minimierung der Fehlerquadratsumme geschätzt. Da dieses Modell sowohl die homogene Gasphasenreaktion, als auch die heterogene Oberflächenreaktion berücksichtigt, wird es als **2-Reaktionen-Modell (2-R-M)** bezeichnet. Datengrundlage für diese Parameterschätzung sind nur die Langzeitversuche, nicht aber die zuvor durchgeführten kinetischen Experimente. *Abbildung 4-9 c)* zeigt, dass die experimentellen Umsätze aus den Langzeitversuchen (Vgl. *Abbildung 4-9 a)*) mit dem 2-R-M gut beschrieben werden. Alle berechneten Werte liegen im Abweichungsintervall von 10 %. Die kinetischen Parameter enthält *Tabelle 4-8*. Die Stoßfaktoren sind deutlich kleiner als bei den vorherigen Anpassungen. Die Aktivierungsenergie der heterogenen Oberflächenreaktion ist wesentlich größer als die der homogenen Gasreaktion. Das bedeutet, dass der Einfluss der Oberflächenreaktion bei hohen Temperaturen steigt. Der Unterschied zu den kinetischen Parametern von Patrianakos et al.⁷³ ist sehr groß. Dies kann an den abweichenden Betriebsfenstern der Untersuchungen liegen, da Patrianakos et al.⁷³ Methananteile von maximal 0,15 einsetzen und Verweilzeiten < 0,5 s untersuchen. In den Experimenten dieser Arbeit liegen die Methananteile im Reaktionsgas zwischen 0,5 und 0,9, und die Verweilzeiten im heißen Reaktor zwischen 7 s und 25 s.

Abschließend wird das 2-R-M verwendet, um die Messwerte der kinetischen Experimente dieser Arbeit und die Werte von Keipi et al.⁷² zu reproduzieren, wodurch das Modell validiert werden soll. Um den entstandenen Kohlenstoff in den Experimente von Keipi et al.⁷² zu berücksichtigen, werden 900 s Reaktionszeit (siehe Keipi et al.⁷²) angenommen, sodass eine vorhandene Kohlenstoffmasse im Reaktor überschlagen werden kann. Die zugehörigen Paritätsdiagramme zeigen *Abbildung 4-9 d)* und *Abbildung 4-9 e)*. Für die Experimente dieser Arbeit (*Abbildung 4-9 e)*) fällt auf, dass bei Umsätzen > 80 % die Abweichungen vorwiegend < 10 % sind und die Werte im Bereich von 50 % Umsatz eher unterschätzt werden. Insgesamt bildet das 2-R-M die Daten gut ab. Im Vergleich mit den Daten von Keipi et al.⁷² verhält sich das 2-R-M ähnlich dem 2-P-M, welches im Bereich kleiner Umsätze die Daten überschätzt, dafür aber im hohen Umsatzbereich gute Übereinstimmungen zeigt.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die globale Pyrolysereaktion von Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff untersucht. Im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung wurden vier Rohre der Materialien, Aluminiumoxid (AlSint), Siliziumcarbid (SiC), hochlegierter Edelstahl (253MA) und Quarzglas (Quarz) als Reaktor für die Pyrolysereaktion eingesetzt. Der Quarzreaktor wurde von innen mit Calciumoxid beschichtet. Der Einsatz und die Hintergründe dieser Beschichtung werden in Kapitel 5 behandelt.

Im Rahmen der statistischen Versuchsplanung wurden die Temperatur und der Gasvolumenstrom als größte Einflussfaktoren des Umsatzes identifiziert. Eine ausführliche Studie zur kinetischen Beschreibung wurde anhand der Experimente aus der statistischen Versuchsplanung angehängt. Dazu wurden Temperaturprofile entlang des Reaktors für jedes Reaktormaterial aufgenommen und mit

einer polynomischen Funktion mathematisch beschrieben. Anschließend wurde ein theoretisches Modell eines idealen Rohrreaktors aufgestellt, durch Variation des Geschwindigkeitsansatzes (Gl. (4-2) bis Gl. (4-4)) und Verwendung unterschiedlicher kinetischer Parameter (Stoßfaktor k_0 , Aktivierungsenergie E_A und Reaktionsordnung n) flexibel gehandhabt werden konnte.

Zunächst wurde identifiziert, dass die kinetischen Beschreibungen von Abanades et al.¹¹⁹, Keipi et al.⁷² und Catalán et al.⁷¹ die Messdaten dieser Arbeit teilweise treffend beschreiben. Durch Anpassung der kinetischen Parameter k_0 und E_A für ein konstantes $n = 1$, wurde die mathematische Beschreibung individuell für jeden Reaktor genauer. Anschließend wurde, trotz teilweise großer Unterschiede des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie eine globale Anpassung über alle Reaktormaterialien durchgeführt. Dabei wurden zunächst nur der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie geschätzt (2-P-M) und anschließend noch die Reaktionsordnung berücksichtigt (3-P-M). Die Beschreibung mit dem 2-P-M war im Vergleich zu den individuellen Anpassungen vergleichbar. Ein Großteil der Experimente konnte mit Abweichungen $< 10\%$ beschrieben werden. Das 3-P-M zeigte deutlich genauere Beschreibungen aufgrund der größeren Anzahl an Freiheitsgraden. Die Modelle wurden zusätzlich verwendet, um die experimentellen Daten von Keipi et al.⁷² zu beschreiben. Dabei zeigte das 2-P-M vor allem im Bereich hoher Umsätze ($> 80\%$) gute Übereinstimmungen. Das 3-P-M unterschätzt die Daten sehr stark. Grund dafür ist vermutlich, dass die Reaktionsordnung des 3-P-M mit 2,44 abgeschätzt wurde. Die Molanteile von Methan bei denen Keipi et al.⁷² operierten waren $< 16\%$ während die Molanteile in dieser Arbeit zwischen 50 % und 90 % Methan im Reaktionsgas lagen. Kleine Konzentrationen führen bei großer Reaktionsordnung zu langsamen Reaktionsraten, weshalb das 3-P-M ausschließlich zur Beschreibung der Daten in dieser Arbeit verwendet werden sollte.

Zuletzt wurde der Einfluss des Kohlenstoffs auf die Reaktion untersucht. Das mathematische Modell wurde um eine heterogene Oberflächenreaktion erweitert. Diese berücksichtigt die für die Reaktion verfügbare Oberfläche, in Abhängigkeit der Kohlenstoffmasse im Reaktor. Bei konstanten Versuchsparametern mit Umsätzen $> 60\%$ wurden Langzeitversuche über mehrere Stunden durchgeführt. Der Umsatz wurde zu verschiedenen Zeitpunkten ermittelt. Es konnte für alle Versuche ein Zusammenhang zwischen steigendem Umsatz und steigender Masse Kohlenstoff im Reaktor identifiziert werden. Durch gravimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs im Reaktor und im Filter nach Versuchsende, konnte bestimmt werden, dass 70 % des produzierten Kohlenstoffs im Reaktor verblieben und 30 % im Filter hinter dem Reaktor aufgefangen wurden. Daraus wurde die Menge des gebildeten Kohlenstoffs im Reaktor berechnet. Mithilfe der Langzeitversuche wurden die kinetischen Parameter für die homogene und die heterogene Reaktion angepasst (2-R-M), wodurch die Umsätze und Kohlenstoffmassen der Langzeitversuche gut vorhergesagt werden konnten. Dieses Modell wurde abschließend zum Vergleich mit den Versuchen aus der statistischen Versuchsplanung und denen von Keipi et al.⁷² verglichen. Insgesamt konnten diese Daten ähnlich adäquat beschrieben werden wie mit dem 2-P-M.

Sowohl mit dem 2-P-M als auch mit dem 2-R-M lassen sich große Teile der eigenen Experimente als auch der Experimente aus der Literatur beschreiben. Im Bereich hoher Umsätze, welche im Rahmen der Pyrolysereaktion erzielt werden sollen, performen beide Modelle mit höherer Genauigkeit als im Bereich kleiner Umsätze. 2-P-M und 2-R-M sind im Bereich der hohen Umsätze robuste und ausreichend genaue Modelle für die Beschreibung der Pyrolysereaktion. Das 3-P-M lieferte zwar für die Experimente dieser Arbeit deutlich genauere Vorhersagen, ist aber außerhalb des untersuchten Betriebsfensters weniger robust. Das zeigen die großen Abweichungen in den Vorhersagen experimenteller Daten aus der Literatur.

5 Alternative Strategien zur Entfernung von Pyrolysekohlenstoff

Viele verschiedene Reaktorkonzepte für die Methanpyrolyse wurden bereits vorgeschlagen und entwickelt. Dies reicht von Fest-, Wirbel-, oder Wanderbettreaktoren, über Blasensäulen und Filmreaktoren, bis hin zu Plasmareaktoren^{18, 21, 28-30}. Die Entwicklung dieser Konzepte verfolgt vorwiegend das Ziel, die Methanpyrolyse in einen kontinuierlichen Prozess zu integrieren. Die größte Herausforderung dabei ist die Produktion des Kohlenstoffs, dessen Bildung vor allem an den heißesten Stellen im Reaktor stattfindet. Dies führt bei den meisten Reaktorkonzepten zu Verblockungen im Bereich der Heizelemente oder Wände über welche die Wärme zugeführt wird. Auch bei den, intensiv experimentell untersuchten Blasensäulenreaktoren, werden Kohlenstoffablagerungen im Bereich des Schmelzmetalls und vor allem an den Wänden oberhalb der Flüssigkeit gefunden.⁴⁰⁻⁴⁴

Eine Alternative zu den zahlreichen Reaktorkonzepten ist die Verwendung eines halbkontinuierlichen Verfahrens. Bei diesem Konzept wird die Verblockung des Reaktors durch den Kohlenstoff in Kauf genommen. Der Prozess besteht aus mehreren parallel angeordneten Reaktoren, welche sich entweder im Reaktionsbetrieb oder im Reinigungsbetrieb befinden. Der Reinigungsprozess beinhaltet die teilweise Abkühlung und Inertisierung des Reaktors, sowie die mechanische Entfernung des Pyrolysekohlenstoffs. Für die mechanische Entfernung ist der Einsatz von Stempelpressen, wie sie beispielsweise früher in Kokereien verwendet wurden, denkbar.

Aufgrund der hohen Temperaturen während der Pyrolyse sind die Verblockungen durch den Kohlenstoff sehr fest, wodurch ein großer Kraftaufwand notwendig ist. Zudem könnte das Reaktormaterial bei der Entfernung stark beansprucht werden. Eine Möglichkeit, diese Beanspruchung zu verringern ist der Einsatz einer sogenannten Opferschicht. Die Reaktorwand wird vorweg mit einer Schicht bedeckt. Die Schicht schirmt die Reaktorwand vor den Kohlenstoffablagerungen ab, sodass sich der Kohlenstoff nicht direkt an die Wand anlagern kann. Zur Entfernung der Schicht, kann diese entweder aus dem Reaktor ausgewaschen werden, oder sie verringert den Kraftaufwand zur Entfernung des Kohlenstoffs. Die Verwendung einer Opferschicht erprobten bereits González Rebordinos et al.¹²⁶. Unter Verwendung einer Opferschicht aus Natriumchlorid schirmen sie Kohlenstoffablagerungen während des BrOx-Prozesses teilweise von der Reaktorwand ab. Die von González Rebordinos et al.¹²⁶ erzeugte Schicht ist nicht gleichmäßig aufgetragen, wodurch sich Kohlenstoff in Bereichen des Reaktors an der Wand ablagert.

In diesem Kapitel werden alternative Strategien zur Entfernung von Kohlenstoff aus Pyrolysereaktoren näher untersucht. Thematisiert werden die mechanische Entfernung des Kohlenstoffs und der Einsatz einer Opferschicht (aus Calciumoxid) zum Schutz der Wand und zur Erleichterung der Kohlenstoffentfernung. Für die Auftragung einer Opferschicht, werden Methoden zur Reaktorbeschichtung und zur Qualitätskontrolle der aufgetragenen Schichten entwickelt. Unter Verwendung der Qualitätskontrolle, werden Betriebsparameter abgeleitet, die zu einer ausreichend starken und gleichmäßigen Beschichtung führen. Im Rahmen der Untersuchungen zur mechanischen Entfernung, werden drei unbeschichtete Testreaktoren (AlSiInt, SiC und 253MA), sowie der beschichtete Testreaktor (Quarzglas mit CaO-Beschichtung), durch die Methanpyrolyse mit Kohlenstoff verblockt. Der Ort der Verblockung und die Art des produzierten Kohlenstoffs werden mithilfe einer Endoskopkamera sowie analytischen Untersuchungen des Kohlenstoffs identifiziert. Abschließend werden die Reaktoren mit einer Pressvorrichtung vom Kohlenstoff befreit, die notwendige Kraft aufgenommen und im Zusammenhang mit der zu entfernenden Kohlenstoffmasse diskutiert.

5.1 Beschichtung und Qualitätskontrolle eines Rohrreaktors

Das Ziel einen Reaktor innenliegend zu beschichten, um Kohlenstoffablagerungen bei der Methanpyrolyse von der Reaktorwand abzuschirmen ist an drei Aufgabenstellungen gebunden, welche im folgenden Abschnitt behandelt werden. Zunächst muss ein geeignetes Material zur Beschichtung ausgewählt werden. Anschließend wird eine Methode zur Auftragung des Stoffes auf den Reaktor entwickelt und abschließend die Qualität der Schicht überprüft. Als eingesetzter Reaktor dient ein Laborreaktor aus Quarzglas, da dieser den hohen Pyrolysetemperaturen widersteht und eine einfache visuelle Beurteilung des Konzepts ermöglicht.

Eine Schutzschicht für den Einsatz bei der Methanpyrolyse muss die hohen Reaktionstemperaturen aushalten, leicht aus dem Reaktor zu entfernen sein und gegenüber dem Reaktormaterial und den Edukten und Produkten inert sein. Qualitätsmerkmale der Schicht sind unter anderem, die Stärke und Gleichmäßigkeit des aufgetragenen Materials.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen zur Auswahl eines geeigneten Materials, zur Entwicklung einer Beschichtungsapparatur und einer Qualitätskontrolle der Schicht durchgeführt. Die Studien sind im Anhang D.1 zu finden. Im Folgenden werden die Versuchsapparaturen sowie die wichtigsten Informationen kurz ausgeführt.

5.1.1 Beschichtung von Rohrreaktoren

Der Reaktor wird zunächst mit Calciumhydroxid beschichtet. Dieses wird während des Aufheizprozesses des Pyrolysereaktors ab Temperaturen von 550 °C zu Calciumoxid gebrannt, sodass die Schutzschicht aus Calciumoxid besteht. Das Material erfüllt alle zuvor definierten Anforderungen bzgl. Temperaturbeständigkeit und inertem Verhalten. Der zu beschichtende Quarzreaktor ist an den Stellen 10 cm und 45 cm verjüngt. Da die Beschichtung aus einer Suspension heraus erfolgt, garantieren die Verjüngungen, dass die Suspension im vorgesehenen Bereich verbleibt (Vgl. *Abbildung 5-1*).

Die Versuchsapparatur zum Beschichten des Quarzreaktors zeigt *Abbildung 5-2*. Als Antrieb wird ein Rührermotor (9), mit einstellbarer Drehzahl eingesetzt. Der Reaktor ist in zwei Stehlager (3) (UPC 207 Grauguss) eingespannt um eine gleichmäßigere, geführte Drehbewegung zu ermöglichen. Zudem wird eine induktive Heizvorrichtung installiert. Diese besteht aus einem Konduktor (7) in Form eines \varnothing 6 mm Stahlrundstabs welcher drehbar in der Reaktormitte gelagert wird. Auf der Seite des Motors wird der Konduktor von einem speziell angefertigten Bohrfutteraufsatz im Motor gehalten. Auf der anderen Seite des Reaktors ist eine 3D-gedruckte Haltevorrichtung (2) eingesetzt. Diese hat neben der Halterungsöffnung für den Konduktor noch weitere Öffnungen. Diese dienen zum Befüllen des Reaktors und erleichtern den Luftaustausch im Reaktor. Zur Verbindung von Antrieb und Reaktor wird der Bohrfutterflansch am Motor mit dem Glasflansch des Reaktors verbunden.

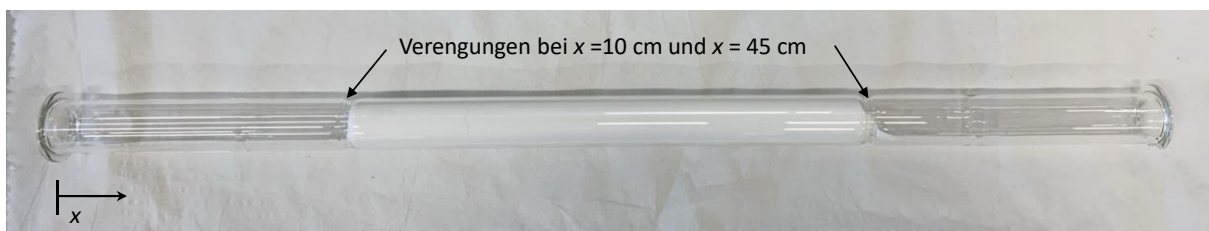


Abbildung 5-1: Beschichteter Quarzreaktor mit Rohrverengungen bei $x = 10$ cm und $x = 45$ cm.

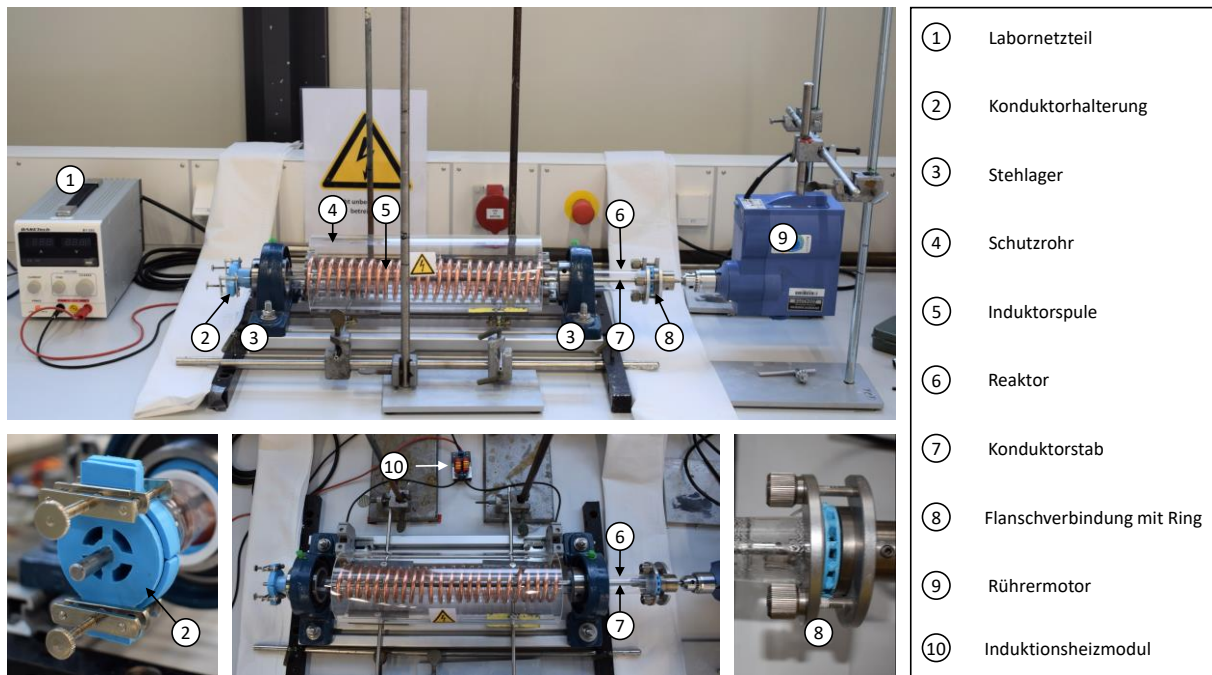


Abbildung 5-2: Induktiv beheizte Versuchsanlage zur Beschichtung der Quarzreaktoren.

Zwischen die beiden Flansche wird ein zusätzlicher 3D-gedruckter Ring (8) gesetzt. Dieser besitzt, ähnlich einem Kreisrad, seitliche Öffnungen. Bei Rotation des Ringes wird ein Luftstrom durch den Reaktor erzeugt, wodurch warme feuchte Luft abtransportiert werden kann und frische Luft durch die Öffnungen der Konduktorhalterung (2) nachströmt. Dies beschleunigt den Verdampfungs- bzw. Trocknungsprozess im Reaktor. Als Induktor (5) wird ein weiches Kupferrohr mit \varnothing 6 mm und 1 mm Wandstärke verwendet, welches zu einer Spule gewickelt wird. Die Wechselspannung für den Induktor wird von einem 120 W Induktionsheizmodul (10) bereitgestellt, welches durch ein Labornetzteil versorgt wurde. Als Kontaktschutz dient ein PMMA-Zylinder (4) welcher die Induktorspule abschirmt. Die Verbindung zwischen Induktorspule und Induktionsheizmodul wird durch zwei Reihenklemmen hergestellt.

Die experimentelle Durchführung der Beschichtungsversuche wird nach festen Arbeitsabläufen durchgeführt:

1. Einspannen des Reaktors in die Beschichtungsvorrichtung
2. Einwiegen des Salzes im Becherglas
3. Dosieren von 20 g Wasser und homogenisieren
4. Gleichmäßiges Verteilen von 15 ml Suspension im Reaktor mit einer Spritze (Schlauchaufsatz)
5. Starten der Rotation und Einstellen der gewünschten Rotationsfrequenz.
6. Einstellen von Spannung (12 V) und maximaler Stromaufnahme am Labornetzteil.
7. Einschalten der induktiven Heizung.
8. Warten bis Flüssigkeit vollständig abgedampft ist.
9. Abstellen der Wärmezufuhr und der Rotation.

Die optimalen Einstellungen zur Beschichtung werden mithilfe eines zweistufigen Vollfaktorplans aus der statistischen Versuchsplanung ermittelt¹²⁵. Die Details dieser Versuchsreihen werden in Anhang D.1.2 ausgeführt. Als Ergebnis resultieren die Betriebsparameter aus *Tabelle 5-1*, mit denen eine starke, gleichmäßige Schicht erzeugt wird.

Tabelle 5-1: Betriebsparameter zur Beschichtung eines Pyrolysereaktors.

Parameter Einheit	max. Stromstärke I_{\max} A	Anteil $m_{\text{Ca(OH)}_2}/m_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{g (g}_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$	Rotationsfrequenz rpm min^{-1}
Wert	1,9	0,5	400

Bei Einschalten der Induktionsheizung beträgt die Stromstärke am Labornetzteil 1,68 A. Diese ergibt sich aus der angelegten Spannung (12 V) und dem Widerstand des Induktionsmoduls. Durch Änderung der Temperatur verändert sich auch der Widerstand durch das Induktionsmodul und die Stromstärke steigt bis zu einem Maximum von 2,0 A. Das Labornetzteil wird so eingestellt, dass durch Variation der ausgegebenen Spannung die Stromstärke konstant bei 1,9 A gehalten wird.

5.1.2 Methode zur Quantifizierung der Schichtqualität

Bewertungskriterien für eine Schutzschicht der Reaktorwand sind eine starke und gleichmäßige Schichtdicke. Durch reine Sichtkontrolle, kann zwar eine grobe Aussage über die Qualität getätigt werden, quantitative Größen erleichtern die Bewertung der Schichtqualität vielfach. Daher wird eine optische Analysevorrichtung zur Quantifizierung entworfen. Der Aufbau ist in *Abbildung 5-3* dargestellt. Der Reaktor wird um die Längsachse drehbar gelagert und mittels einer Flanschverbindung mit einem Rührmotor (9) verbunden. Die eigentliche Messvorrichtung wird auf einem konstruierten Messwagen installiert. Über das Labornetzteil (1) wird ein Schrittmotor (2) mit Spannung versorgt. Der Schrittmotor bewegt den Messwagen über ein, mit einer Zahnleiste (3) verbundenes Zahnrad. Die Räder des Wagens werden durch ein Vierkantprofil (5) geführt. In dem Profil befinden sich Kontaktsensoren (6). Löst ein Rad des Messwagens einen Sensor aus, wird die Drehrichtung des Schrittmotors geändert (programmiert mit Labview), sodass dieser dauerhaft vor und zurück fährt. Am Messwagen sind eine LED (8) und ein Lichtsensor (7) installiert. Die LED kann in den beschichteten Reaktor (4) eingeführt werden, während dieser rotiert. Das vom Lichtsensor aufgezeichnete Messsignal wird ebenso wie die Position der LED im Reaktor aufgezeichnet. Das Signal des Lichtsensors variiert zwischen 1 V (abgeschaltete LED) und 10 V (keine Schicht im Reaktor). Zur Auswertung des Signals wird der Reaktor in 50 Teilabschnitte geteilt. Für diese Teilabschnitte wird aus den Messdaten eine mittlere Lichtintensität berechnet. Zwei beispielhafte Auswertungen zeigt *Abbildung 5-4*. Die Diagramme basieren auf 10 Fahrten des Messwagens (hin und zurück). Die Schicht des Reaktors in

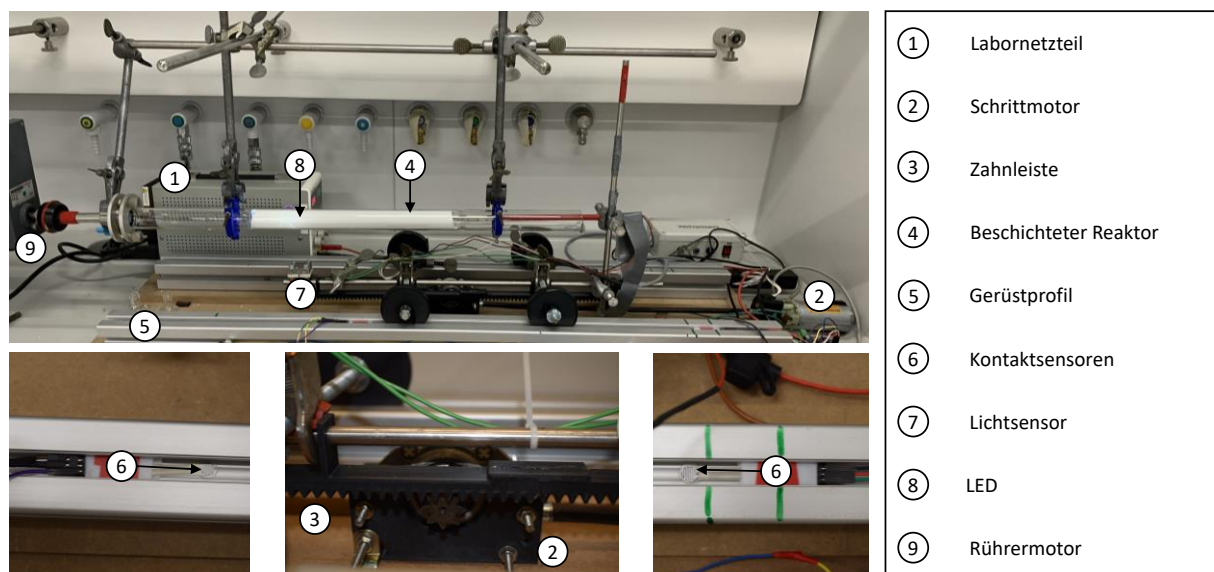


Abbildung 5-3: Versuchsaufbau zur Qualitätsüberprüfung der Schicht im Reaktor.

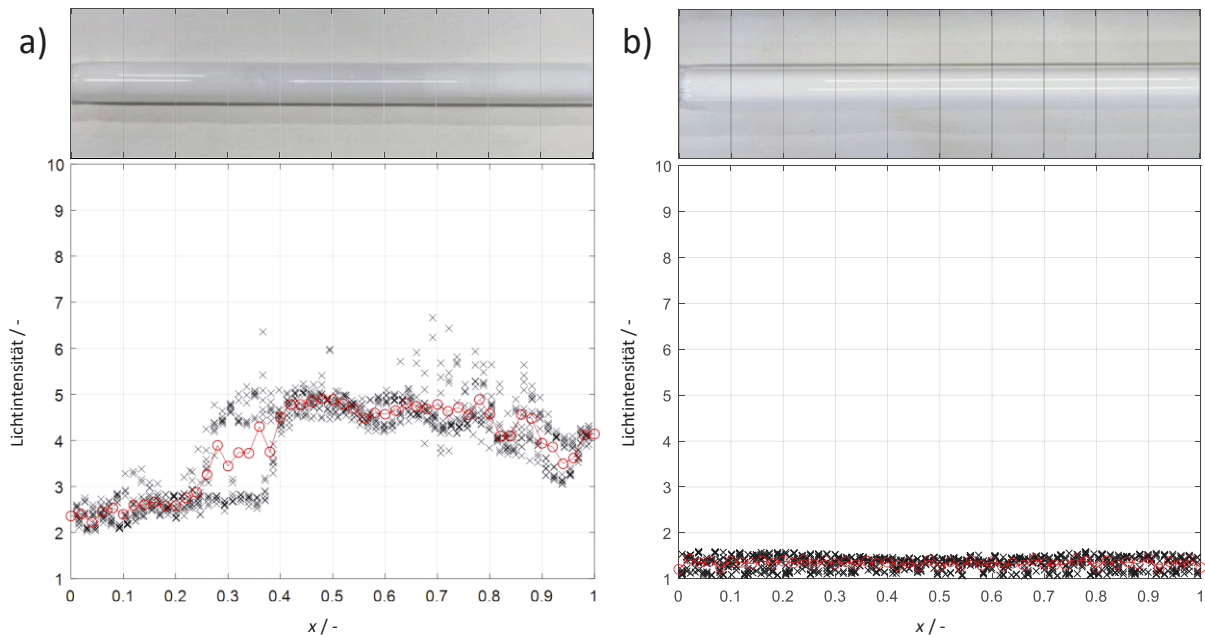


Abbildung 5-4: Beispielsignale zweier beschichteter Reaktoren mit zugehörigem Bild des Reaktors in Abhängigkeit der dimensionslosen Reaktorlänge x . Die \times Messdatenpunkte und \circ mittlere Lichtintensität sind für 50 Kleinabschnitte im Reaktor aufgetragen. Der untersuchte Reaktorbereich umfasst nur den beschichteten Bereich des Quarzreaktors, zwischen den Verjüngungen. a) ungleichmäßig beschichteter Reaktor und b) gleichmäßig beschichteter Reaktor.

Abbildung 5-4 a) ist deutlich dünner und ungleichmäßiger als die Schicht im Reaktor in Abbildung 5-4 b). Zudem sind im Bereich zwischen $x = 0,25$ und $x = 0,4$ Unregelmäßigkeiten entlang des Rohrumfanges vorhanden. Dies wird durch das stark streuende Signal deutlich.

Die entwickelte Methode ermöglicht eine zuverlässige Bewertung der Schichtstärke und Gleichmäßigkeit. Auf eine Kalibrierung zur quantitativen Bestimmung der Schichtdicke wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

5.2 Experimentelle Verkokung und Entfernung des Kohlenstoffs

Für die Untersuchung der Entfernung von Pyrolysekohlenstoff aus den Reaktoren werden verschiedene Versuchsaufbauten benötigt. Die Versuchsaufbauten und die jeweilige Versuchsdurchführung werden im folgenden Abschnitt näher beleuchtet. Dabei wird zunächst auf die Anlage zur Verkokung der Reaktoren eingegangen. Anschließend wird der Versuchsaufbau zur Quantifizierung der Kohlenstoffentfernung erklärt.

5.2.1 Verkokung der Reaktoren

Für die Verkokung der einzelnen Reaktoren wird die für die kinetischen Untersuchungen vorhandene Versuchsanlage (Vgl. Kapitel 4.2.1) verwendet. Für jeden Reaktor werden die Betriebsbedingungen so gewählt, dass in möglichst kurzer Zeit, viel Kohlenstoff produziert wird. Die Betriebsbedingungen für die Reaktoren sind in *Tabelle 5-2* zusammengefasst. Die Verkokung der Reaktoren wird durchgeführt, bis der Drucksensor (PICZH+ 1 – Vgl. *Abbildung 4-3*) vor dem Reaktor auf einen Wert von $1,5 \text{ bar}_{\text{abs}}$ angestiegen ist. Anschließend wird die Verkokung gestoppt und der Reaktor abgekühlt. Bei der ersten Überschreitung des Grenzwertes ist die Ursache häufig eine Akkumulation von Kohlenstoff an der Rohrverengung am Ausgang des Reaktors und nicht im Reaktorzentrum. Daher wurde bei den Versuchen AISint-1, SiC-1, 253MA-1 und 253MA-2 nach der Abkühlung die Rohrverengung am Ausgang

Tabelle 5-2: Einstellungen der Verkokungsversuche nach Reaktormaterial.

Versuch	$\dot{V}_{N_2} / \text{ml min}^{-1}$	$\dot{V}_{CH_4} / \text{ml min}^{-1}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	Laufzeit t / s
AlSint-1	47	210	1505	8880
AlSint-2	60	140	1561	7860
AlSint-3	60	140	1561	12855
SiC-1	47	210	1524	12290
SiC-2	60	140	1573	17654
SiC-3	60	140	1573	12750
Quarz-1	47	210	1437	10520
Quarz-2	47	210	1437	11440
Quarz-3	47	210	1437	9550
253MA-1	47	210	1437	18070
253MA-2	26	116	1437	40315
253MA-3	30	70	1401	17115

gereinigt, der Reaktor neu aufgeheizt und weiter verkokt. Im Anschluss an die Verkokung wird die Masse an Kohlenstoff im Reaktor gravimetrisch bestimmt, der Kohlenstoff analysiert und die Entfernung des Kohlenstoffs quantitativ untersucht.

5.2.2 Quantifizierung der Kohlenstoffentfernung

Um die zur Kohlenstoffentfernung notwendige Kraft aufzunehmen, wird eine Versuchsapparatur entwickelt. Eine schematische Darstellung der Versuchsapparatur zeigt *Abbildung 5-5*. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus drei Bereichen: der Reaktorhalterung, dem Stempel zur Kohlenstoffentfernung und der Kraftaufnahmeeinheit. In der Reaktorhalterung wird der Reaktor so eingespannt, dass der Reaktoreingang und der Reaktorausgang frei sind, sodass der Kohlenstoff herausgedrückt werden kann.

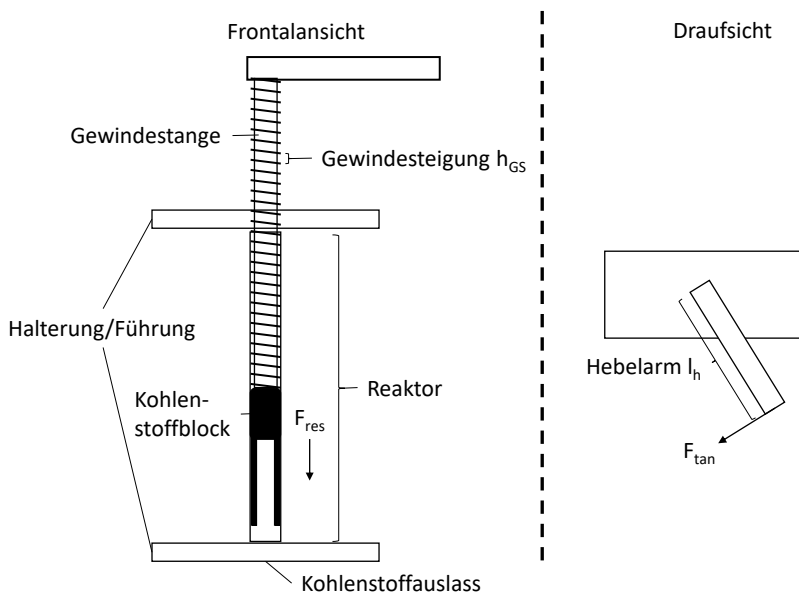


Abbildung 5-5: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur zur Quantifizierung der, für die Entfernung der Kohlenstoffablagerungen, notwendigen Kraft.

Der Stempel, bestehend aus einer Gewindestange, kann durch die Reaktorhalterung in den Reaktor eingeführt und über ein Gewinde nach oben bzw. nach unten geschraubt werden. Am oberen Ende des Stempels wird ein Hebel angebracht, mit dessen Hilfe der Stempel in den Reaktor gedreht wird. Am Ende des Hebelarms wird mithilfe eines Kraftaufnehmers die zum Drehen des Hebels notwendige Kraft gemessen. Diese kann anschließend durch Kenntnis der Gewindesteigung in die resultierende vertikale Kraft umgerechnet werden:

$$F_{\text{res}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot F_{\text{tan}} \cdot l_{\text{h}}}{h_{\text{GS}}} \quad (5-1)$$

Für die Durchführung der Kohlenstoffentfernung, wird ein fester Ablauf entwickelt, um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen. Die Durchführung dieser Kohlenstoffentfernung ist folglich aufgelistet:

1. Entfernung von losem Kohlenstoff über den Reaktoreingang durch Ausschütten.
2. Entfernung von losem Kohlenstoff über den Reaktorausgang durch Ausschütten.
3. Entfernung von Kohlenstoff mit einem Stempel von 18 mm Durchmesser mit Aufnahme der maximalen Kraft.
4. Entfernung von Kohlenstoff mit einem Stempel von 20 mm Durchmesser mit Aufnahme der maximalen Kraft.

Vor bzw. nach jedem der genannten Schritte wird die Masse des Kohlenstoffs im Reaktor gravimetrisch ermittelt. Aus den aufgenommenen Massen des Reaktors wird die Entfernbarekeit (EBK) des Kohlenstoffs aus den Reaktoren bestimmt. Diese ist definiert als ausgetragene Masse Kohlenstoff geteilt durch maximal entfernbare Masse Kohlenstoff:

$$EBK = \frac{m_{\text{RC},i} - m_{\text{R},0}}{m_{\text{RC},0} - m_{\text{R},0}} \quad (5-2)$$

Der Index R,0 bezeichnet den Reaktor in vollständig gereinigtem Zustand bzw. vor der Verkokung. RC,0 steht für den verkokten Reaktor vor dem ersten Reinigungsschritt und RC,i für den verkokten Reaktor nach Reinigungsschritt i.

5.3 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Entsprechend der Methodik aus Abschnitt 5.2.1 werden die verschiedenen Reaktoren verblockt. Im Anschluss wird die Bildung, Art und Position der Kohlenstoffverblockung studiert. Für den Quarzreaktor wird der Schutzmechanismus durch die CaO-Schicht diskutiert. Zuletzt wird die Entfernung des Kohlenstoffs aus dem Reaktor bewertet. Als quantitative Größe dient die Entfernbarekeit (EBK) des Kohlenstoffs, welche nach Gl. (5-2) berechnet wird.

5.3.1 Kohlenstoffverblockungen in Rohrreaktoren

Die Verteilung des Kohlenstoffs im Pyrolysereaktor wird von innen mit einer Endoskopkamera untersucht. *Abbildung 5-6* und *Abbildung 5-7* (weitere in Anhang D.2.1) zeigen beispielhaft die Ergebnisse der Kameraaufnahmen für die Reaktoren aus hochlegiertem Edelstahl (253MA) und Aluminiumoxid (AlSint). Die roten Markierungen kennzeichnen die Position der Kamera und die Blickrichtung. Zusätzlich sind die Position des Arbeitsrohres und des beheizten Bereichs, sowie das Temperaturprofil des Reaktors bei maximaler Pyrolysetemperatur dargestellt. Die Positionskennzeichnung der Bildaufnahmen orientiert sich am Eingang des Arbeitsrohres an dem die Messung des Temperaturprofils begonnen hat.

Im Edelstahl-Reaktor (253MA) (Vgl. *Abbildung 5-6*) ist die Reaktorwand bereits nach 5 cm leicht bedeckt. Ab 10 cm wird ein erhöhtes Kohlenstoffaufkommen beobachtet. Der Kohlenstoff besitzt eine

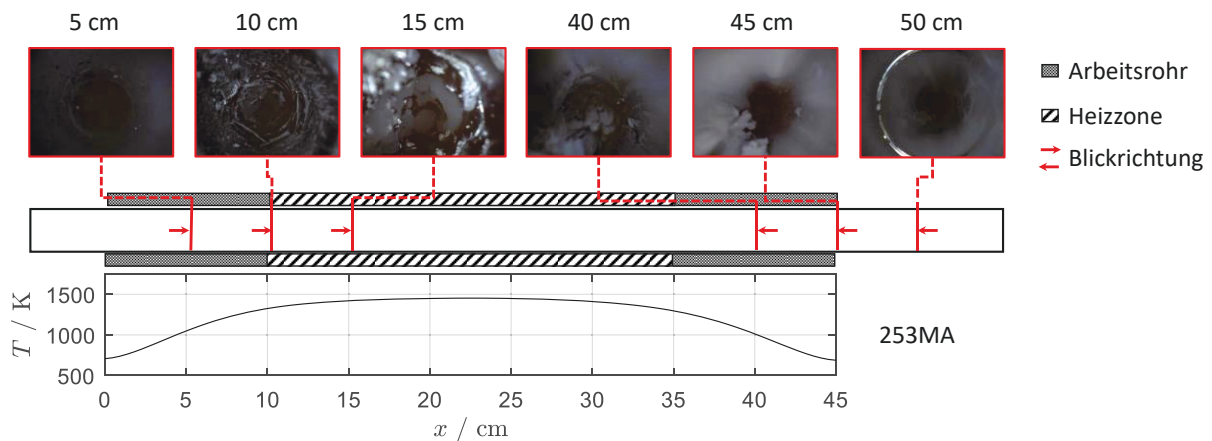


Abbildung 5-6: Endoskopieaufnahmen nach Verkokung im 253MA-Reaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.

glatte silbrig glänzende Oberfläche. Dies ist im Bereich von 15 cm eindeutig zu sehen. Allerdings zeichnet sich hier auch der Beginn der Kohlenstoffverblockung ab. Diese befindet sich in dem Bereich des Ofens, in welchem dauerhaft die höchsten Temperaturen vorliegen. Am Reaktorausgang ergibt sich ein ähnliches Bild. Das Ende der Verblockung tritt bei 40 cm auf, bereits außerhalb der heißen Zone. Der im heißen Bereich des Reaktors produzierte Kohlenstoff wird vom Gasstrom aus der heißen Zone getragen und sammelt sich etwas weiter hinten im Reaktor. Im Gegensatz zum Kohlenstoff vor der Verblockung, sieht dieser Kohlenstoff eher pulverartig aus und glänzt bzw. reflektiert nicht.

Beim ALSint-Reaktor (Abbildung 5-7) werden bereits einige Aufnahmen vor Beginn des Arbeitsrohres (Position -5 cm) gemacht. Bei -5 cm und bei 0 cm, also am Beginn des Arbeitsrohres ist die Reaktorwand noch frei von Kohlenstoff. Die Temperaturen waren dort < 900 K sodass noch keine Reaktion stattgefunden hat. Erst bei 5 cm ist Kohlenstoff zu erkennen. Ähnlich der anderen Reaktoren ist der Kohlenstoff silbrig glänzend, mit glatter Oberfläche. Im ALSint-Reaktor liegt bei 5 cm jedoch mehr Kohlenstoff vor als im 253MA-Reaktor. Grund dafür ist die bereits um ca. 150 K höhere Temperatur. Der Beginn des Kohlenstoffblocks ist bei 15 cm zu finden, welches mit dem Beginn der heißen Zone korreliert. Vom Reaktorausgang gibt es nur eine Aufnahme außerhalb des Reaktors, da so viel Kohlenstoff akkumuliert, dass der Reaktor bis zum Rohrausgang voll sitzt. Der Kohlenstoff am Reaktorausgang ist wieder schwarz und nicht glänzend.

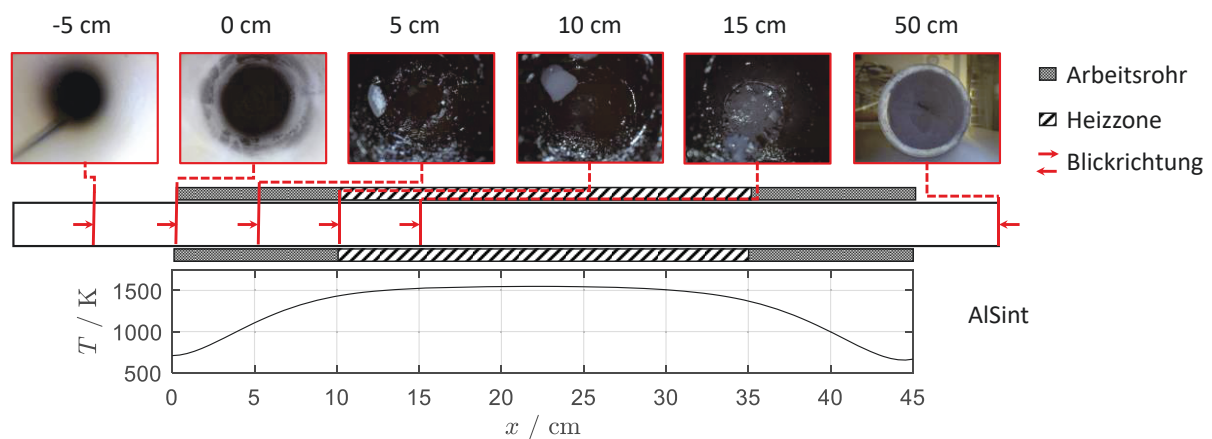


Abbildung 5-7: Endoskopieaufnahmen nach Verkokung im ALSint-Reaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.

Zusammenfassend liegt der Beginn des Kohlenstoffblocks immer 15 cm bis 20 cm hinter dem Eingang des Arbeitsrohres. Unter Berücksichtigung der Temperaturprofile, deckt sich das mit dem Beginn der heißesten Zone. Durch die hohen Temperaturen wird hier der meiste Kohlenstoff gebildet. Es resultiert die Verblockung. Das Ende der Verblockung liegt für alle vier Reaktoren hinter der heißen Zone. Der Grund dafür ist, dass in der heißen Zone entstehender Kohlenstoff noch konvektiv weiter transportiert wird und erst weiter hinten im Reaktor akkumuliert.

5.3.2 Analyse des Kohlenstoffs

Die Kohlenstoffe am Eingang und am Ausgang unterscheiden sich auf den Endoskopaufnahmen optisch. Daher werden die Kohlenstoffproben zunächst außerhalb des Reaktors verglichen. *Abbildung 5-8 a)* zeigt den Kohlenstoff vom Reaktorausgang und b) den Kohlenstoff aus dem vorderen Reaktorteil bzw. direkt von der Reaktorwand. Der Kohlenstoff vom Reaktorausgang war tiefschwarz und pulverartig während der Kohlenstoff vom Reaktoreingang bzw. von der Wand, silbrig glänzend mit glatter Oberfläche war. Eine Analyse des Betriebsforschungsinstituts in Düsseldorf (BFI) mittels Raman-Spektroskopie zeigt, dass trotz der unterschiedlichen Optik überwiegend amorpher Kohlenstoff vorliegt.

Lediglich in den Proben der Wand werden geringe Anzeichen von graphiterem Kohlenstoff gefunden. Zusätzlich werden EDX-Spektren (EDX = Energiedispersive Röntgenspektroskopie) und Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durch den Lehrstuhl Biomaterialien und Polymerwissenschaften der Technischen Universität Dortmund aufgenommen. Beispielaufnahmen und Spektren dazu zeigt *Abbildung 5-9*. An der Wand haben sich Partikel im Bereich 50-100 µm gebildet, während die Partikel des pulverigen Kohlenstoffs vom Reaktorausgang deutlich kleiner sind. Der Kohlenstoff an der Wand verweilt dauerhaft in der heißen Zone, wodurch die Partikel wachsen können, während der pulverige Kohlenstoff nach Bildung aus der heißen Zone getragen wurde. Die EDX-Spektren zeigen vorwiegend vier Peaks. Der vorderste und der letzte Peak dienen nicht zur Identifikation einer Spezies. Der zweite hohe Peak gibt die Anwesenheit von Kohlenstoff an und der dritte (sehr kleine) Peak die Anwesenheit von Sauerstoff. Dies kommt vor, da die Aufnahme unter Vakuum durchgeführt wird. Technisch wird kein vollständiges Vakuum erreicht, wodurch die Messung von geringen Sauerstoffmengen plausibel ist. Insbesondere bei den Proben aus dem beschichteten Reaktor fällt auf, dass neben dem Kohlenstoff noch weitere Elemente wie Si, Ca, Sr, Al detektiert werden. Das Vorhandensein dieser Elemente resultiert vermutlich aus der Beschichtung.

Zusammenfassend ist der produzierte Kohlenstoff sehr rein, mit kleinen Verunreinigungen durch die Beschichtung im Quarzreaktor. Als Kohlenstoffart liegt, trotz der zunächst optisch unterschiedlichen Erscheinungsform, fast ausschließlich amorpher Kohlenstoff vor.

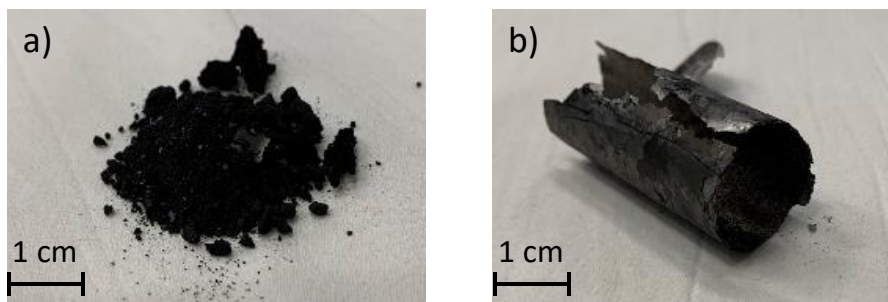


Abbildung 5-8: Kohlenstoff vom a) Reaktorausgang und b) Reaktoreingang.

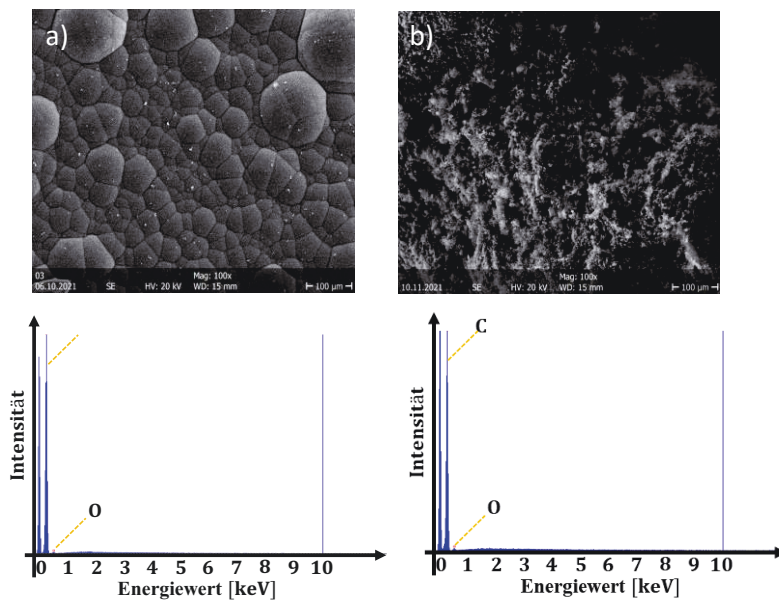


Abbildung 5-9: REM-Aufnahme des Kohlenstoffs aus dem 253MA Reaktor inklusive Darstellung des EDX-Spektrums. Die Größenordnung der Aufnahme liegt im Bereich von $100\ \mu\text{m}$ und erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von $30\ \text{kV}$. a) Kohlenstoffablagerungen direkt von der Wand, b) Kohlenstoff vom Reaktorausgang.

5.3.3 Schutzfunktion der Beschichtung

Nachfolgend wird die Schutzfunktion der aufgetragenen Calciumoxidschicht im Quarzreaktor untersucht. *Abbildung 5-10 a)* zeigt den Quarzreaktor nach der Beschichtung, *Abbildung 5-10 b)* nach der Pyrolyse und (unten) nach Reinigung inklusive ausspülen des Reaktors. Auf der linken Seite ist der Reaktoreingang und auf der rechten Seite der Reaktorausgang.

Die aufgetragene Schicht (identisch mit *Abbildung 5-4 – b)*) erscheint in der Qualitätskontrolle sehr gleichmäßig und dicht. Nach Auswertung des zentralen Bildes zeigt sich, dass vor allem im vorderen Bereich (direkt hinter der ersten Verjüngung) viel Kohlenstoff an die Wand gelangt war. Im hinteren Bereich der zwischen den Markierungen befindlichen Reaktionszone ist eine graue Färbung der Beschichtung zu erkennen. Hier hat die Schicht die Reaktorwand deutlich besser abgeschirmt als vorne im Reaktor. Die nicht beschichtete Zone am Reaktorausgang ist vollständig mit Kohlenstoff belegt. Im unteren Bild ist derselbe Reaktor nach der Reinigung abgebildet. Die Ablagerung am Eingang der

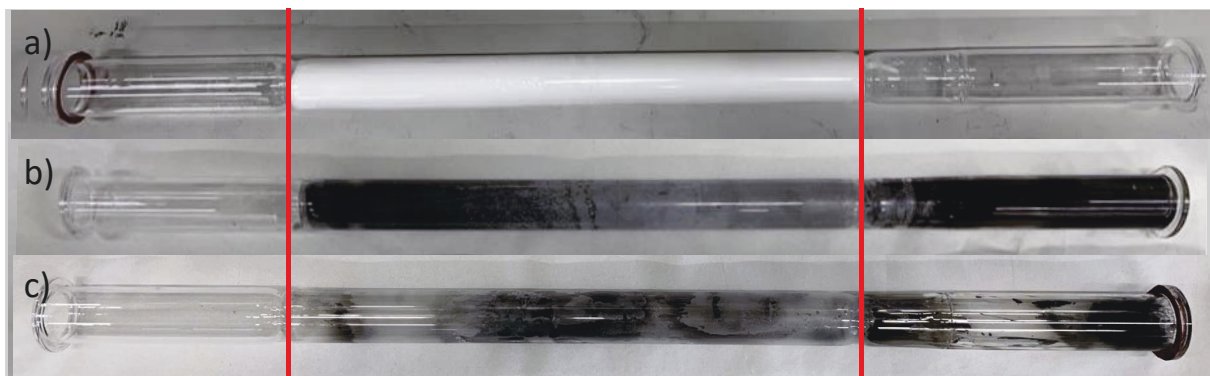


Abbildung 5-10: Quarzreaktor a) nach Beschichtung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, b) nach Durchführung der Pyrolyse und c) nach Entfernung des Kohlenstoffs inklusive Spülung. Im Reaktorbetrieb strömt die Gasphase von links nach rechts.

Tabelle 5-3: Gesamtmassen des gebildeten Kohlenstoffs während der Verkokungsversuche (Vgl. Tabelle 5-2) in den verschiedenen Reaktoren.

Reaktor	AlSint	253MA	SiC	Quarz
$d_{i,R} / \text{mm}$	20	20,9	20	22
Versuch	$m_{C,0} / \text{g}$	$m_{C,0} / \text{g}$	$m_{C,0} / \text{g}$	$m_{C,0} / \text{g}$
1	8,64	16,07	11,99	9,56
2	7,37	33,2	9,66	10,23
3	9,18	4,01	8,06	9,112

Reaktionszone können zusammen mit der Schicht fast vollständig entfernt werden, während im Reaktorzentrum einige Kohlenstoffrückstände verbleiben. Am Ende der Reaktionszone lässt sich der Kohlenstoff wieder besser entfernen. Trotzdem verbleiben auch am Reaktorausgang einige Kohlenstoffreste. Vermutlich ist die CaO-Schicht im Reaktor nicht vollständig dicht, so dass beispielsweise Methan hinter die Schicht an die Reaktorwand diffundiert oder sogar geströmt ist. Das Resultat ist der entstehende Kohlenstoff an der Wand. Trotzdem kann vor allem im hinteren Bereich der Reaktionszone die Wand vor einem Großteil der Ablagerungen geschützt werden. Ein vollständiger Schutz der Reaktorwand ist gegenwärtig mit der aufgetragenen Schicht nicht zu realisieren.

5.3.4 Entfernbarekeit des Kohlenstoffs

Die Entfernbarekeiten werden aus den Mittelwerten von drei Messungen berechnet. Es muss berücksichtigt werden, dass bei diesen Messungen jeweils unterschiedliche Gesamtmassen an Kohlenstoff im Reaktor befindlich sind, da das Verblocken des Reaktors nicht immer bei identischen Kohlenstoffmasse stattfindet bzw. die Verblockungsreaktionen bewusst verschieden lang betrieben wird. Die gebildeten Gesamtmassen an Kohlenstoff sind in *Tabelle 5-3* aufgelistet. Die Betriebspunkte und Laufzeiten sind *Tabelle 5-2* zu entnehmen.

Bei den Materialien AlSint, SiC und Quarz wird der Versuch jeweils so lange gefahren, bis der maximale Betriebsdruck von 1,5 bar_{abs} an der Druckmessung vor dem Reaktor die Anlage abgeschaltet hat. Die Kohlenstoffmassen bei Abschaltung sind für alle Reaktoren aus keramischem Material im Bereich von 10 g ± 2 g. Beim Quarzreaktor sitzt zuerst die Querschnittsverengung am Ausgang des Reaktor zu. Der

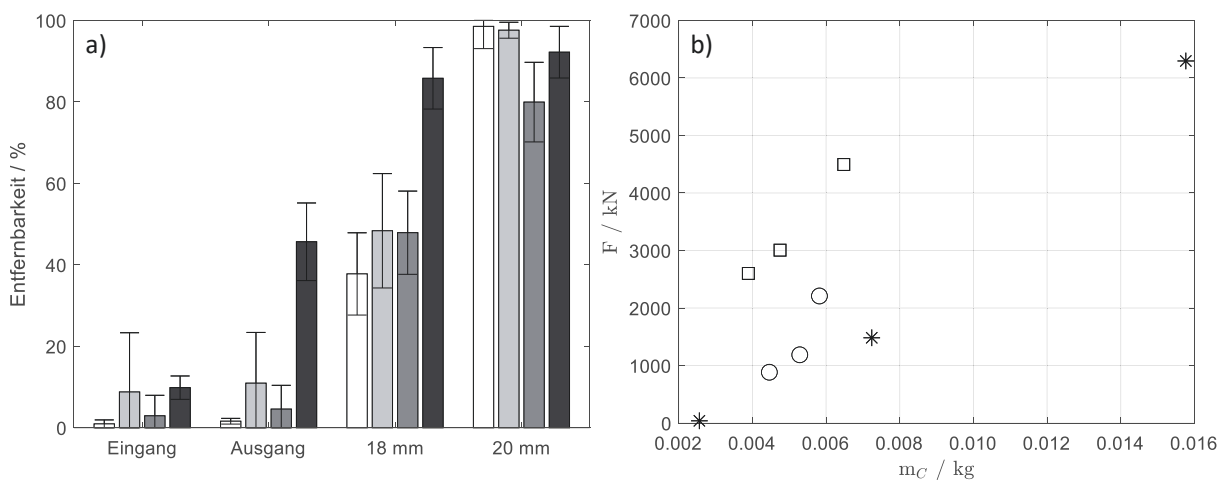


Abbildung 5-11: a) Anteile des entfernten Kohlenstoffs nach dem jeweiligen Reinigungsschritt für die verschiedenen Reaktoren aus ■ Quarz, ■ 253MA, ■ SiC, □ AlSint. b) Maximalkraft beim Reinigungsprozess mit der 20 mm Gewindestange für * 253MA, □ AlSint, ○ SiC.

Reaktor muss zur Reinigung dieser Verengung vollständig abgekühlt werden. Die Beschichtung hat sich beim Abkühlen teilweise gelöst, sodass ein erneutes Aufheizen nicht zielführend ist und direkt die Entfernbarekeit untersucht wird. Der 253MA-Reaktor wird in Versuch 1 und Versuch 2 bis zur Verblockung gefahren. Aufgrund des geringeren Volumenstroms bei Versuch 2 kann bis zur Abschaltung durch Drucküberschreitung die doppelte Masse an Kohlenstoff im Reaktor akkumuliert werden. Der dritte Versuch wird vorzeitig abgebrochen, wodurch die dort zu entfernende Kohlenstoffmasse deutlich geringer ist. Die Entfernbarekeit des Kohlenstoffs wird gemäß Abschnitt 5.2.2 und Gl. (5-2) ermittelt und die Ergebnisse in *Abbildung 5-11* dargestellt.

Im Quarzreaktor ist durch den Abkühlvorgang bereits eine Menge Kohlenstoff inklusive der CaO-Beschichtung abgeplatzt. Daher ist die Entfernbarekeit beim Quarzreaktor bereits nach ausschütten von Eingang und Ausgang sowie nach der Reinigung mit der 18 mm Gewindestange mit ca. 85 % deutlich höher als bei allen anderen Reaktoren (38-50 %). Bei den anderen drei Reaktoren wird beobachtet, dass nach den ersten beiden Reinigungsstufen (Eingang und Ausgang) maximal 10 % des Gesamtkohlenstoffs entfernt werden kann. Mit der 18 mm Gewindestange wird im Anschluss bis zu 50 % des Kohlenstoffs entfernt. Nach der letzten Reinigungsstufe können bei allen Reaktoren außer dem 253MA Reaktor über 90 % des Kohlenstoffs entfernt werden. Bei SiC und AlSint wird der Kohlenstoff nahezu vollständig entfernt. Dies liegt daran, dass der Reaktorinnendurchmesser mit 20 mm exakt dem Durchmesser der Gewindestange entspricht. Der Quarzreaktor und der 253MA Reaktor haben einen geringfügig höheren Durchmesser (Vgl. *Tabelle 5-3*). Daher verblieb der Anteil von 10-15 % Rückstand im Reaktor. Für die Bestimmung der EBK wird einmal mit der Gewindestange durch den Reaktor gefahren. Nach mehrfachen Wiederholungen kann auch für den 253MA-Reaktor und den Quarzreaktor der Kohlenstoff in vergleichbarer Quantität ausgetragen werden.

Neben der Entfernbarekeit (EBK) wird die Kraft aufgenommen, welche notwendig ist, um den verbleibenden Kohlenstoff mit der 20 mm Gewindestange aus dem Reaktor zu schieben. Die ermittelte Kraft wird gegen die Masse zu entfernenden Kohlenstoffs vor dem letzten Reinigungsschritt aufgetragen. Dies zeigt *Abbildung 5-11 b*). Der Quarzreaktor wird nicht berücksichtigt, weil die aufzubringende Kraft unterhalb des Messbereichs liegt. Dementsprechend leicht ist der Kohlenstoff aus dem Quarzreaktor zu entfernen. Für die weiteren Materialien steigt die notwendige Kraft mit zunehmender Kohlenstoffmasse im Reaktor.

Im 253MA Reaktor ist die Kraft bei gleicher Kohlenstoffmasse geringer als für SiC. Die Umrechnung in eine spezifische Kraft (Kraft pro g Kohlenstoff) zeigt, dass der Kohlenstoff unterschiedlich fest an der Reaktorwand haftet. Die größte spezifische Kraft liegt beim AlSint-Reaktor vor. Die geringste spezifische Kraft wird beim 253MA-Reaktor beobachtet. Jedoch ist bei diesem der Reaktordurchmesser größer als der Durchmesser der Gewindestange, wodurch der Kohlenstoff nicht direkt an der Wand abgetragen wird. Kritisch zu hinterfragen ist, dass für jede Kohlenstoffmasse nur eine Einzelmessung vorliegt. Zwar ergeben Messergebnisse ein plausibles Gesamtbild, mögliche Fehlmessungen fallen jedoch erst durch Reproduktionsversuche auf.

5.4 Zusammenfassung

Die Entstehung und Entfernung von Kohlenstoffablagerungen in Rohrreaktoren verschiedener Materialien wurde untersucht. Neben der Kohlenstoffart, wurde die Entfernbarekeit des Kohlenstoffs sowie der Schutz der Reaktorwand durch eine zusätzliche Beschichtung mit Calciumoxid untersucht.

Verschiedene Vorversuche haben Calciumoxid als geeignetes Material zur Bildung einer Schutzschicht für die Reaktorwand identifiziert. Für die Auftragung der Schicht wurde eine Versuchsapparatur entwickelt. Der zu beschichtende Rohrreaktor wurde mit einer Suspension von Calciumhydroxid befüllt und, zur gleichmäßigen Verteilung der Suspension, kontinuierlich um die Längsachse rotiert. Zeitgleich wurde das Reaktorinnere durch eine induktive Heizung erwärmt, sodass die Flüssigkeit abgedampft

wurde und die Schutzschicht im Reaktor verblieb. Für die Qualitätskontrolle der Schicht wurde eine weitere Messvorrichtung entworfen. Mithilfe eines Messwagens wurden eine LED (im Reaktor) und ein Lichtsensor (außerhalb des Reaktors) entlang des Reaktors bewegt. Dieser wurde und die Längsachse drehbar gelagert und mit einem Rohrmotor rotiert. Entlang der Länge und des Umfangs des Reaktors konnte ein Lichtsignal vermessen werden. Die Intensität des Signals hat angezeigt, ob eine starke und gleichmäßige Schicht vorlag. Mit der Beschichtungsmethode konnten zuverlässig gleichmäßige Schichten erzeugt werden. Die Methode zur Qualitätskontrolle eignete sich ebenfalls sehr gut zur Charakterisierung der Schicht.

In vier verschiedenen Reaktoren (AlSint, SiC, 253MA und Quarz) wurden Verkockungsexperimente durchgeführt. Dabei wurde in den Reaktoren für 2 h - 11 h Methan pyrolysiert bis infolge der Kohlenstoffablagerungen der Reaktordruck 1,5 bar_{abs} überstieg. Mithilfe einer Endoskopkamera wurden Bilder des Reaktorinneren aufgenommen um die Verblockungen zu lokalisieren. Das vordere Ende der Verblockungen befand sich in dem Bereich der höchsten Temperaturen im Reaktor. Das Ende der Verblockung lag meist deutlich hinter dieser Zone. Das lag daran, dass in der heißen Zone gebildeter Kohlenstoff noch vom Gasstrom aus der Zone gefördert wurde und sich erst weiter hinten im Reaktor gesammelt hat. Zudem wurde beobachtet, dass der Kohlenstoff im vorderen Bereich des Reaktors eine glatte, leicht glänzende Oberfläche hatte und der Kohlenstoff am Reaktorausgang pulvrig und schwarz war. Untersuchungen des Kohlenstoffs mit Raman- und EDX-Spektroskopie sowie REM-Aufnahmen zeigten, dass der Kohlenstoff trotz der optischen Differenzen rein und von amorpher Struktur war.

Nach der Kohlenstoffbeschaffenheit wurde die Schutzfunktion der aufgetragenen Calciumoxidschicht im Quarzreaktor begutachtet. Die Schicht konnte den Kohlenstoff nicht ganzheitlich von der Wand fernhalten. Dafür lösten sich Schicht und Kohlenstoff nach Abkühlung des Reaktors bereits leicht von der Wand, wodurch das Entfernen des Kohlenstoffs aus dem beschichteten Reaktor stark vereinfacht wurde. Die Entfernbarkeit des Kohlenstoffs wurde auch für die anderen Reaktoren untersucht. Bei den keramischen Reaktoren aus SiC und AlSint ließen sich über 96 % des Kohlenstoffs durch einmalige Reinigung entfernen. Im 253MA Reaktor waren es nur knapp 80 %. Dies lag aber daran, dass der Stempel (Gewindestange) zur Entfernung des Kohlenstoffs für SiC- und AlSint-Reaktor passgenau war, während der 253MA-Reaktor einen etwas größeren Durchmesser hatte. Nach mehrmaliger Reinigung konnte auch im 253MA-Reaktor nahezu aller Kohlenstoff entfernt werden.

Die Kraft zur Entfernung des Kohlenstoffs stieg mit der zu entfernenden Masse an Kohlenstoff im Reaktor. Dabei hing diese neben der Masse des Kohlenstoffs auch von der Beschaffenheit des Reaktormaterials ab. Aufgrund unterschiedlicher Oberflächenstruktur und Bindungskräfte an die Wand kamen diese Unterschiede vermutlich zustande. Dennoch konnte gezeigt werden, dass eine mechanische Entfernung des Kohlenstoffs, unabhängig vom Reaktormaterial, eine alternative Lösung darstellt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Weg zu einer klimafreundlicheren Zukunft führt unweigerlich über die Dekarbonisierung der wichtigsten Wirtschaftssektoren Energie, Bausektor, Verkehr, Industrie und Landwirtschaft. Emissionsfrei produzierter Wasserstoff leistet einen großen Beitrag auf diesem Weg, als alternativer Energiespeicher, Energieträger oder Treibstoff. Die bekannteste Methode der CO₂-freien Wasserstoffherstellung ist die Elektrolyse von Wasser mit Strom aus regenerativen Energien. Der spezifische Energieaufwand der Elektrolyse ist jedoch deutlich höher als bei alternativen Prozessen wie beispielsweise der Pyrolyse von Methan. Dieses Verfahren benötigt für die Methanspaltung nur etwa ein Siebtel der spezifischen Energiemenge der Elektrolyse. Unter Aufbringung thermischer Energie wird Methan in Wasserstoff und Kohlenstoff gespalten. Der Kohlenstoff fällt in fester Form an und kann als verkäufliches Nebenprodukt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöhen. Der Kohlenstoff erzeugt aber auch verfahrenstechnische Herausforderungen, da dieser bevorzugt in den Bereichen der größten Temperatur gebildet wird, dort akkumuliert und den Reaktor verblockt.

In dieser Arbeit wurden Filmreaktor Konzepte und Strategien zur Vermeidung und Entfernung von Pyrolysekohlenstoff untersucht. Darin eingegliedert wurde eine kinetische Studie der Pyrolysereaktion unter Berücksichtigung des Einflusses von Bildung und Ablagerung des Kohlenstoffs.

Die wichtigsten Untersuchungen und Erkenntnisse der verschiedenen Konzepte und Strategien werden in diesem Kapitel zusammengefasst. Am Ende jeder Zusammenfassung wird noch ein kurzer Ausblick auf weiterführende Arbeiten gegeben.

6.1 Fallfilmreaktor

Die Hydrodynamik von Flüssigkeit und Gasphase wurde im Fallfilmreaktor experimentell und theoretisch untersucht. Durch Bestimmung des Nachlaufs wurde gezeigt, dass für den verwendeten Laborreaktor Korrelationen aus der Literatur, zur Berechnung der Filmdicke valide sind. Weiterführende Verweilzeitstudien der Gasphase zeigten, dass im Gleichstrom ein optimales Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasvolumenstrom existiert, sodass in der Filmzone ein Pfropfenströmungsprofil ausgebildet werden konnte. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsoberfläche des Fallfilms entsprach in diesem Fall, der mittleren Geschwindigkeit der Gasphase. Bei sehr kleinen Gasvolumenströmen können Rückströmungen innerhalb der Gasphase auftreten, während bei größeren Volumenströmen ein Geschwindigkeitsmaximum in der Rohrmitte auftritt.

Mithilfe der Software ANSYS Fluent R19.3 wurde ein Modell zur Simulation des Fallfilmreaktors aufgestellt, mit dem das Verweilzeitverhalten der experimentellen Untersuchungen gut abgebildet wurde. Anschließend wurden der Wärmeeintrag, die Reaktion von Methan und die Abtrennung des Kohlenstoffs untersucht. Das CFD-Modell wurde mit der 1D+1D Simulation des Fallfilmreaktors von Munera-Parra²⁹ verglichen. Es wurde gezeigt, dass die Berücksichtigung von Strömungs-, Konzentrations- und Temperaturprofilen in der Gasphase einen erheblichen Einfluss auf das Umsatzverhalten der Reaktion nimmt und keinesfalls zu vernachlässigen ist.

Das Reaktordesign wurde durch geringere Rohrdurchmesser und Verlängerung des Reaktors optimiert. Verschiedene Studien zeigten, dass der Gleichstrombetrieb für die Durchführung der Methanpyrolyse im Fallfilmreaktor vorteilhaft ist. Durch die geringere Vermischung der Gasphase werden höhere Temperaturen erzielt und höhere Umsätze resultierten. Der Wärmeeintrag über einen auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Film verlängerte die Reaktionszone, wodurch das Reaktorvolumen umfänglicher genutzt und Vollumsatz erzielt werden konnte.

Die Abtrennung des produzierten Kohlenstoffs wurde durch in der Gasphase injizierte Partikel untersucht. Die Verfolgung der Partikeltrajektorien unter Variation des Partikeldurchmessers zeigte, dass im Gleichstrom mehr als 75 % des gebildeten Kohlenstoffs über den Film abgetrennt werden

konnte. Die restlichen 25 % verließen den Reaktor durch den Gasausgang. Die Trennleistung des Reaktors hing vom Betriebsmodus und Partikeldurchmesser ab.

Für die Verwendung als Methanpyrolysereaktor, sollte der Fallfilmreaktor in weiterführenden Studien berücksichtigt werden. Wichtige Erkenntnisse zur Betriebsweise des Fallfilmreaktors konnten in dieser Arbeit mithilfe der CFD-Simulation und begleitenden Experimenten gesammelt werden. In weiteren Arbeiten sollte eine Laboranlage aufgebaut werden, in welchem die Pyrolysereaktion, sowie Studien zum Aufheizen und Abkühlen des flüssigen Metalls untersucht werden können. Eventuell könnten noch alternative Filmmedien, wie flüssige Salze untersucht werden. Insbesondere die Benetzung der Wand unter Reaktionsbedingungen ist essenziell für den Erfolg des Verfahrens. Weitere Studien sollten die Abtrennung des Kohlenstoffs aus der Metallschmelze umfassen. Für eine Skalierung des Verfahrens müssen weitere Informationen zum Verhalten der Reaktion und des Reaktors unter Druck durchgeführt werden. Die Skalierung des Reaktors könnte durch eine Parallelisierung der Fallrohre durchgeführt werden. Innerhalb einer ausführlichen Wirtschaftlichkeitsstudie sollte identifiziert werden, bei welchen Bedingungen ein Fallfilmreaktor mit Blick auf den Gesamtprozess betrieben werden sollte. Der Vergleich mit alternativen Verfahren rundet das Gesamtbild ab. Kritische Punkte sind vor allem die vollständige Benetzung der Fallfilmrohre, die großen Wärmemengen zum Aufheizen und Abkühlen der Filmströmung, sowie die Abtrennung des Kohlenstoffs, zunächst aus der Gasphase und anschließend aus dem flüssigen Metall.

6.2 Rotierender Filmreaktor

Ein alternatives Filmreaktorkonzept stellt der rotierende Filmreaktor dar. Im Vergleich zum Fallfilmreaktor existiert der zusätzliche Freiheitsgrad der Rotation zur Erzeugung eines geschlossenen Wandfilms.

Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass mit dem flüssigen Metall Galinstan[®], vollständige Ringströmungen realisierbar waren. Das Einsetzen und Abreißen der Ringströmung korrelierte in Experimenten mit VE-Wasser und Galinstan[®] sehr gut mit Messdaten und Korrelationen aus der Literatur, sodass eine minimal notwendige Rotationsfrequenz zur Ausbildung einer vollständigen Ringströmung ermittelt werden konnte.

Filmdicken wurden, mit der zuvor evaluierten Methode der Messung des Nachlaufs, für VE-Wasser und Galinstan[®] gemessen. Steigende Volumenströme und sinkende Rotationsfrequenzen erhöhten die gemessene Filmdicke. Zur mathematischen Beschreibung des Films, wurde mithilfe der Navier-Stokes-Gleichungen und einer Schmierfilmapproximation ein Modell (NSG-Modell) aufgestellt, mit dem unter anderem die Filmdicke entlang des Reaktors berechnet werden konnte. Experimentelle Daten aus Literatur, sowie die Messdaten dieser Arbeit konnten mit Abweichungen < 10 % vorhergesagt werden. Insbesondere die Berücksichtigung des Neigungswinkels des rotierenden Rohres ist ein großer Mehrwert im Vergleich zu vielen (halbempirischen) Korrelationen aus der Literatur.

Verweilzeituntersuchungen des flüssigen Films rechtfertigten die Annahme einer laminaren Filmströmung im untersuchten Betriebsfenster. Das Verweilzeitverhalten der Gasphase zeigte, dass die Filmströmung und die Rotation Einfluss auf die Verweilzeitverteilung nehmen. Höhere Rotationsfrequenzen verstärken die Vermischungen in der Gasphase. Der Vergleich von Gleich- und Gegenstrom zeigte insbesondere bei höheren Volumenströmen engere Verweilzeitverteilungen im Gleichstrom.

Die CFD-Simulation des rotierenden Filmreaktors bestätigte die experimentell beobachteten Trends der Verweilzeituntersuchungen der Gasphase. Mithilfe des CFD-Modells wurden Parameterstudien für die Verwendung des rotierenden Filmreaktors als Pyrolysereaktor durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse daraus waren, dass im Gegenstrombetrieb größere Vermischungen auftreten, welche

sich negativ auf den erzielten Umsatz auswirken. Der Reaktor sollte somit im Gleichstrom betrieben werden. Durch Nutzung einer externen Wärmequelle konnte die Reaktionszone innerhalb der Filmzone gehalten werden. Die Nutzung eines auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Film als Wärmequelle erhöht das Reaktionsvolumen und steigert den Umsatz. Allerdings kann durch die starke Vermischung am Übergang zwischen rotierendem Rohr und statischen Behältern heißes Gas in die Behälter gelangen, dort reagieren und Kohlenstoff angereichert werden.

Die Injektion und Verfolgung von Kohlenstoffpartikeln wurde äquivalent zum Fallfilmreaktor durchgeführt und ausgewertet. Vor allem bei großen Partikelgrößen konnte die vollständige Abtrennung gewährleistet werden. Je kleiner die Partikel wurden, desto eher wurden diese in die statischen Behälter gefördert und verließen den Reaktor zum Teil durch den Gasausgang. Trotzdem konnten über 90 % des Kohlenstoffs, tendenziell sogar > 95 % über den flüssigen Film separiert werden.

Das Funktionsprinzip des rotierenden Filmreaktors konnte mithilfe von experimentellen Untersuchungen, sowie unterstützenden und weiterführenden CFD-Simulationen bestätigt werden. Der zusätzliche Freiheitsgrad ermöglicht die vollständige Benetzung der Reaktorwand auch bei geringen Flüssigkeitsströmen. Zudem ist die Abtrennung entstehender Kohlenstoffpartikeln effizienter als im Fallfilmreaktor. Die Skalierung des rotierenden Filmreaktors ist komplizierter als beim Fallfilmreaktor. Eine Parallelisierung mehrerer Rohre erfordert einen hohen apparativen Aufwand, da jedes Rohr rotiert werden müsste. Zudem wären unter Beibehaltung der aktuell vorgeschlagenen Bauart hohe Anforderungen an das Reaktormaterial zu stellen, welches neben der Belastung durch die Rotation auch den hohen Temperaturen widerstehen muss.

Die Durchführung der Methanpyrolyse im rotierenden Filmreaktor sollte in weiterführenden Arbeiten experimentell validiert werden. Besonders die Ausbildung der Ringströmung unter Temperatureinfluss sowie die Abtrennung des Pyrolysekohlenstoffs sind von Interesse. Zudem erscheint eine detaillierte Bewertung des Reaktorkonzepts, bzw. der Reaktorkonstruktion erstrebenswert. Möglicherweise können durch alternative Bauarten des Reaktors vereinfachte Scale-up Möglichkeiten erarbeitet werden.

6.3 Kinetische Untersuchungen

Durch kinetische Untersuchungen der Pyrolysereaktion wurden verschiedene Einflüsse auf die Reaktion besser verstanden. Vier Reaktoren, verschiedener Materialien, wurden für die experimentellen, kinetischen Untersuchungen eingesetzt. Im Unterschied zu vergleichbaren Studien aus der Literatur, wurde ein orts aufgelöstes Temperaturprofilen entlang der Reaktorachse berücksichtigt. Mithilfe eines statistischen Versuchsplans wurden Pyrolysetemperatur und Verweilzeit im Reaktor als die größten Einflussparameter des Methanumsatzes identifiziert. Für die kinetische Modellierung wurde unter Annahme eines idealen Rohrreaktors, ein Modell zur Beschreibung des Umsatzes entlang des Reaktors entwickelt. Die Reaktion wurde zunächst mit einem globalen Reaktionsmodell in der Gasphase beschrieben. Parameterschätzungen des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie für jeden Reaktor zeigten Unterschiede zwischen den Materialien. Die abgeschätzten Parameter waren aber alle vergleichbar mit Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien verschiedener Publikationen. Eine gemeinsame, globale Schätzung über alle Versuche dieser Arbeit zeigte, dass mit den ermittelten kinetischen Parametern ein Großteil der Versuchsergebnisse mit einer Genauigkeit von 10 % berechnet werden konnte. Dieses Modell wurde als Zwei-Parameter-Modell (2-P-M) tituiert.

Unter zusätzlicher Abschätzung der Reaktionsordnung (Drei-Parameter-Modell – 3-P-M) wurde die Vorhersagegenauigkeit der Messdaten dieser Arbeit erhöht. Die ermittelte Reaktionsordnung lag bei 2,44, also deutlich oberhalb der von den meisten Autoren postulierten Reaktionsordnung von 1.

Insbesondere bei der Vorhersage von experimentellen Literaturdaten mit kleinen Methankonzentrationen traten große Unterschiede auf. Das Modell war weniger robust, als das 2-P-M welches auch bei kleineren Methankonzentrationen im Eingangsgemisch vertretbare Vorhersagen lieferte.

Mittels verschiedener Langzeitversuche wurde der Einfluss des entstehenden Pyrolysekohlenstoffs auf die Reaktion untersucht. Trotz abnehmenden Reaktorvolumens (durch akkumulierten Kohlenstoff) nahm der Umsatz über die Zeit zu. Dies ließ auf einen beschleunigenden Effekt durch die Kohlenstoffablagerungen schließen und wurde in allen vier Reaktoren beobachtet. Die gravimetrische Auswertung zeigte, dass bei den vorliegenden Bedingungen, ca. 70 % des Kohlenstoffs im Reaktor verblieben und ca. 30 % im nachgeschalteten Filter landeten. Unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Oberflächenreaktion im Reaktor, wurde der Einfluss des gebildeten Kohlenstoffs modelliert (2-R-M). Der durchströmte Querschnitt des Reaktors wurde durch Ablagerungen an der Wand verkleinert, die für die Reaktion verfügbare Oberfläche aber vergrößert. Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der Gasphasen- und der Oberflächenreaktion wurde erneut abgeschätzt. Grundlage der Parameterschätzung waren die durchgeführten Langzeitversuche und nicht die kinetischen Experimente aus dem statistischen Versuchsplan. Die Ergebnisse der Langzeitversuche konnten mithilfe des 2-R-M mit Abweichungen $< 10\%$ beschrieben werden. Die Vorhersage der Umsätze aus den kinetischen Experimenten und der Literatur zeigte vergleichbare Ergebnisse zum 2-P-M. Zwar lagen im Bereich kleiner Umsätze ($< 30\%$) auch Abweichungen $> 25\%$ vor, im Bereich großer Umsätze ($> 80\%$) waren die Abweichungen bei maximal 10% .

Die kinetischen Untersuchungen zeigten Temperatur und Verweilzeit als größte Stellschrauben der Reaktion. Zudem wurden mit dem 2-P-M und dem 2-R-M zwei robuste kinetische Modelle aufgestellt. Hervorzuheben ist der im 2-R-M berücksichtigte Einfluss, des sich ablagernden Kohlenstoffs. Das 3-P-M war für das untersuchte Betriebsfenster genauer in der Vorhersage als 2-P-M und 2-R-M jedoch weniger robust, da die Vorhersagen experimentellen Daten aus der Literatur außerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Betriebsfensters sehr ungenau wurden. Dennoch konnte mit einfachen Modellen eine gute Beschreibung der Pyrolysereaktion bewerkstelligt werden.

Weiterführende Untersuchungen sollten die Bildung und den Einfluss des Kohlenstoffs weiter beleuchten. Die Vorhersage entstehender Verblockungen im Reaktor, bzw. eine Korrelation zwischen sich akkumulierendem Kohlenstoff und ansteigendem Druckverlust über den Reaktor sind bei der Betrachtung neuer Reaktorkonzepte hilfreich. Im Hinblick auf eine mögliche Pyrolyse in Reaktoren nach Vorbild früherer Kokereien ermöglicht eine solche Korrelation Vorhersagen möglicher Reinigungszyklen.

6.4 Kohlenstoffbildung und mechanische Entfernung

Die Vermeidung einer Verblockung des Reaktors durch Kohlenstoff ist für die Durchführung eines kontinuierlichen Methanpyrolyseprozesses die größte Herausforderung. Auch bei Schmelzmetallreaktoren, wie Blasensäulen wurden Ablagerungen von Kohlenstoff oberhalb, aber auch im Bereich der flüssigen Phase gefunden. Die Filmreaktoren erscheinen als eine weitere gute Alternative, unterlagen aber noch keinem vollständigen Praxistest.

Für den Fall, ein vollkontinuierliches Verfahren nicht realisieren zu können, wurde eine einfache Alternative unter Inkaufnahme einer Kohlenstoffverblockung mit anschließender mechanischer Reinigung untersucht. Da die zur Entfernung eines Kohlenstoffblocks notwendige Kraft sehr groß werden kann, wurde zusätzlich eine Variante zur Minderung dieser Kraft untersucht. Eine Schicht aus Calciumoxid wurde dazu verwendet den Kohlenstoff nicht direkt an die Wand gelangen zu lassen und dadurch die mechanische Reinigung des Reaktors zu vereinfachen.

Calciumoxid wurde in dieser Arbeit als geeignetes Beschichtungsmaterial identifiziert. Eine Methode zur Beschichtung, sowie zur Qualitätskontrolle der Schicht, hinsichtlich ausreichender Schichtstärke und Gleichmäßigkeit, wurden entwickelt und Beschichtungsparameter zur zuverlässigen Produktion gleichmäßiger und ausreichend starker Schichten abgeleitet. Der Kohlenstoff konnte durch die Schicht nicht vollständig von der Wand ferngehalten werden, doch lösten sich Teile der Calciumoxidschicht direkt nach dem Abkühlen von der Reaktorwand inklusive des Kohlenstoffs. Der Kraftaufwand zur mechanischen Reinigung wurde dadurch stark reduziert.

Neben dem beschichteten Quarzreaktor wurden auch die drei anderen Reaktoren aus der kinetischen Untersuchung eingesetzt und in Langzeitversuchen mit Kohlenstoff verblockt. Untersuchungen mit einer Endoskopkamera im Inneren des Reaktors zeigten, dass die Verblockung dort begann, wo die heißeste Zone im Reaktor vorlag. Das Ende der Verblockung befand sich deutlich hinter dieser heißesten Zone im Reaktor. Der dort entstandene Kohlenstoff wurde aufgrund der Gasströmung bis in den hinteren Abschnitt des Reaktors gefördert und setzte sich erst dort ab. Trotz optischer Unterschiede, zeigten Analysen des Kohlenstoffs, dass dieser fast ausschließlich von amorpher Struktur war. Nur geringfügige Hinweise auf das Vorhandensein von Graphitstrukturen wurden gefunden.

Die Kohlenstoffverblockungen wurden mit einer Apparatur zur Entfernung des Kohlenstoffs aus den Reaktoren geholt. Nach zwei Vorreinigungsstufen wurde der Kohlenstoff im letzten Reinigungsschritt mit einer Gewindestange aus dem Reaktor gedrückt. Beim beschichteten Quarzreaktor hatten sich Teile der Schicht bereits abgelöst, sodass der Kohlenstoff ohne Kraftaufwand aus dem Reaktor entfernt wurde. Bei den anderen drei Reaktoren wurde eine Zunahme der notwendigen Kraft mit steigender Kohlenstoffmasse beobachtet. Zudem unterschieden sich die aufzuwendenden Kräfte bei gleicher Masse für verschiedene Reaktoren. Der notwendige Kraftaufwand ist folglich vom Reaktormaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Zudem konnte mit dem letzten Reinigungsschritt der Kohlenstoff quasi vollständig aus den Reaktoren entfernt werden.

Der Einsatz eines halbkontinuierlichen Pyrolyseverfahrens mit mechanischer Entfernung als Alternative zu einem kontinuierlichen Verfahren sollte durchaus in Erwägung gezogen werden. Das Prinzip der mechanischen Reinigung funktioniert. Weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit eines halbkontinuierlichen Verfahrens sind durchzuführen. Auch sollten gesonderte Überlegungen in das Design eines zu reinigenden Reaktors fließen. Dass in dieser Arbeit entwickelte 2-R-M mit Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung und Ablagerung ist für diese Art von Studie sehr hilfreich.

Literaturverzeichnis

- [1] Schmeja, T.; Albert, R.; Angrick, M.; Bade, M.; Balzer, F.; Bertram, A. Klimaschutzplan 2050 der Bundesregierung–Diskussionsbeitrag des Umweltbundesamtes. *Dessau-Roßlau: Online Publikation* **2016**. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/klimaschutzplan-2050-der-bundesregierung>
- [2] United Nations Adoption of the Paris agreement. 21st Conference of the Parties, United Nations Framework Convention on Climate Change. 2015.
- [3] BVerfG Beschluss des Ersten Senats vom 24. März 2021 - 1 BvR 2656/18 -, Rn. 1-270,, - 1 BvR 2656/18 -, Rn. 1-270,, 2021; http://www.bverfg.de/e/rs20210324_1bvr265618.html.
- [4] Fortschrittsbericht zur Umsetzung der Nationalen Wasserstoffstrategie. *Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz*, 2022.
- [5] International Energy Agency Hydrogen - Energy system overview. online, 2022; <https://www.iea.org/reports/hydrogen#>.
- [6] Postels, S.; Abánades, A.; von der Assen, N.; Rathnam, R. K.; Stückrad, S.; Bardow, A. Life cycle assessment of hydrogen production by thermal cracking of methane based on liquid-metal technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 23204–23212. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.167>
- [7] Grigoriev, S. A.; Fateev, V. N.; Bessarabov, D. G.; Millet, P. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 26036–26058, Progress in Hydrogen Production and Utilization. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>
- [8] Boysen, D. A. The thermal conversion pathway panel methane pyrolysis technologies. 2021; <https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-09/h2-shot-summit-panel2-methane-pyrolysis.pdf>.
- [9] Marín Arcos, J. M.; Santos, D. M. F. The hydrogen color spectrum: techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production. *Gases* **2023**, *3*, 25–46. DOI: 10.3390/gases3010002
- [10] Keipi, T.; Tolvanen, H.; Konttinen, J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: comparison to competing technologies. *Energy Conversion and Management* **2018**, *159*, 264–273. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>
- [11] Machhammer, O.; Bode, A.; Hormuth, W. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale. *Chemical Engineering & Technology* **2016**, *39*, 1185–1193. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201400151>
- [12] Palmer, C.; Tarazkar, M.; Gordon, M. J.; Metiu, H.; McFarland, E. W. Methane pyrolysis in low-cost, alkali-halide molten salts at high temperatures. *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, *5*, 6107–6123. DOI: 10.1039/d1se01408k
- [13] Parkinson, B.; Matthews, J. W.; McConnaughy, T. B.; Upham, D.; McFarland, E. W. Techno-economic analysis of methane pyrolysis in molten metals: decarbonizing natural gas. *Chemical Engineering & Technology* **2017**, *40*, 1022–1030. DOI: 10.1002/ceat.201600414
- [14] von Wald, G. A.; Masnadi, M. S.; Upham, D. C.; Brandt, A. R. Optimization-based techno-economic analysis of molten-media methane pyrolysis for reducing industrial sector CO2 emissions. *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, *4*, 4598–4613. DOI: 10.1039/d0se00427h

- [15] Yukesh Kannah, R.; Kavitha, S.; Preethi; Parthiba Karthikeyan, O.; Kumar, G.; Dai-Viet, N. V.; Rajesh Banu, J. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods - a review. *Bioresource Technology* **2021**, *319*, 124175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>
- [16] Machhammer, O.; Bode, A.; Hormuth, W. Ökonomisch/ökologische Betrachtung zur Herstellung von Wasserstoff in Großanlagen. *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *4*, 409–418. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201400151>
- [17] Riley, J.; Atallah, C.; Siriwardane, R.; Stevens, R. Technoeconomic analysis for hydrogen and carbon co-production via catalytic pyrolysis of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 20338–20358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.151>
- [18] Abbas, H. F.; Wan Daud, W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: a review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1160–1190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>
- [19] Muradov, N.; Smith, F.; T-Raissi, A. Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction. *Catalysis Today* **2005**, *102-103*, 225–233, 1st International Symposium on Carbon for Catalysis "CARBOCAT-1". DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.018>
- [20] Sánchez-Bastardo, N.; Schlögl, R.; Ruland, H. Methane pyrolysis for CO₂-free H₂ production: a green process to overcome renewable energies unsteadiness. *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92*, 1596–1609. DOI: [10.1002/cite.202000029](https://doi.org/10.1002/cite.202000029)
- [21] Dagle, R. A.; Dagle, V.; Bearden, M. D.; Holladay, J. D.; Krause, T. R.; Ahmed, S. An overview of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value-added solid carbon products. *PNNL-26726, Pacific Northwest National Lab. (PNNL)*, Richland, WA (United States), **2017**, <https://doi.org/10.2172/1411934>
- [22] Kreysa, G. Climate protection by an alternative use of methane - the carbon moratorium. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 49–55. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800232>
- [23] Msheik, M.; Rodat, S.; Abanades, S. Methane cracking for hydrogen production: a review of catalytic and molten media pyrolysis. *Energies* **2021**, *14*, 3107. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14113107>
- [24] Bayat, N.; Rezaei, M.; Meshkani, F. CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers production by methane decomposition over nickel-alumina catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2016**, *33*, 490–499. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.010>
- [25] Bayat, N.; Rezaei, M.; Meshkani, F. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 5494–5503.
- [26] Bayat, N.; Rezaei, M.; Meshkani, F. Methane decomposition over Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts for production of CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 1574–1584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.053>
- [27] Bayat, N.; Rezaei, M.; Meshkani, F. Methane dissociation to CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts. *Fuel* **2017**, *195*, 88–96. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.039>
- [28] Muradov, N. Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels. In *Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, San Ramon, California (US), May 9-11, **2000**, *1*, 70-97. <https://www.nrel.gov/docs/fy01osti/28890.pdf>

- [29] Munera Parra, A. A. Reactor Design, Modeling and optimization for the high-temperature methane pyrolysis and the reverse water-gas shift reaction. Ph.D. thesis, Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2018.
- [30] Scapinello, M.; Delikonstantis, E.; Stefanidis, G. D. The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2017**, *117*, 120–140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.024>
- [31] Patel, S.; Kundu, S.; Halder, P.; Marzbali, M. H.; Chiang, K.; Surapaneni, A.; Shah, K. Production of hydrogen by catalytic methane decomposition using biochar and activated char produced from biosolids pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 29978–29992. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.036>
- [32] Palmer, C.; Tarazkar, M.; Kristoffersen, H. H.; Gelinas, J.; Gordon, M. J.; McFarland, E. W.; Metiu, H. Methane pyrolysis with a molten Cu-Bi alloy catalyst. *Acs Catalysis* **2019**, *9*, 8337–8345. DOI:10.1021/acscatal.9b01833
- [33] Upham, D. C.; Agarwal, V.; Khechfe, A.; Snodgrass, Z. R.; Gordon, M. J.; Metiu, H.; McFarland, E. W. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon. *Science* **2017**, *358*, 917–921. DOI: 10.1126/science.aao5023
- [34] Schultz, I.; Agar, D. W. 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* **2015**, *40*, 11422–11427. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.126>
- [35] Bode, A.; Anderlohr, C.; Bernnat, J.; Flick, F.; Glenk, F.; Klingler, D.; Kolios, G.; Scheiff, F.; Wechsung, A.; Hensmann, M. Feste und fluide Produkte aus Gas – FfPaG. *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)*, Förderkennzeichen (FKZ) 033RC1301 A – G, 2018.
- [36] Monolith Inc. The monolith process - online presentation. 2023; <https://monolith-corp.com/-methane-pyrolysis>.
- [37] Tyrer, D. Production of Hydrogen. US patent, US1803221A, 1931.
- [38] Steinberg, M. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *International Journal of Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 771–777. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00128-1)
- [39] Serban, M.; Lewis, M. A.; Marshall, C. L.; Doctor, R. D. Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 705–713. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef020271q>
- [40] Gulevich, A. V.; Martynov, P. N.; Gulevsky, V. A.; Ulyanov, V. V. Technologies for hydrogen production based on direct contact of gaseous hydrocarbons and evaporated water with molten Pb or Pb-Bi. *Energy Conversion and Management* **2008**, *49*, 1946–1950. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.12.028>
- [41] Martynov, P. N.; Gulevich, A. V.; Orlov, Y. I.; Gulevsky, V. A. Water and hydrogen in heavy liquid metal coolant technology. *Progress in Nuclear Energy* **2005**, *47*, 604–615. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.05.063>
- [42] Plevan, M.; Geißler, T.; Abánades, A.; Mehravaran, K.; Rathnam, R.; Rubbia, C.; Salmieri, D.; Stoppel, L.; Stückrad, S.; Wetzels, T. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: experiments and kinetic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 8020–8033. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.062>

- [43] Geißler, T.; Abánades, A.; Heinzl, A.; Mehravarán, K.; Müller, G.; Rathnam, R. K.; Rubbia, C.; Salmieri, D.; Stoppel, L.; Stückrad, S.; Weisenburger, A.; Wenninger, H.; Wetzel, T. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *299*, 192–200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.066>
- [44] Geißler, T.; Plevan, M.; Abánades, A.; Heinzl, A.; Mehravarán, K.; Rathnam, R. K.; Rubbia, C.; Salmieri, D.; Stoppel, L.; Stückrad, S.; Weisenburger, A.; Wenninger, H.; Wetzel, T. 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* **2015**, *40* (41), 14134–14146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.102>
- [45] Rahimi, N.; Kang, D.; Gelinas, J.; Menon, A.; Gordon, M. J.; Metiu, H.; McFarland, E. W. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts. *Carbon* **2019**, *151*, 181–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.041>
- [46] Munera Parra, A. A.; Agar, D. W. Molten metal capillary reactor for the high-temperature pyrolysis of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (19), 13641–13648, Special Issue on The 21st World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2016), 13-16 June 2016, Zaragoza, Spain. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.044>
- [47] Keuchel, F.; Heinlein, M.; Hohlmann, J.; Agar, D. W. Analysis and simplification of kinetic models for methane chlorination and pyrolysis. *Chemie Ingenieur Technik* **2022**, *94* (5), 712–719. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202100179>
- [48] Keuchel, F.; Raveendran, T.; Agar, D. W. Simulation of chlorine-mediated autothermal methane pyrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *48* (8), 2949–2958. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.122>
- [49] Kraume, M. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*; Springer, 2004.
- [50] Hartley, D. E.; Murgatroyd, W. Criteria for the break-up of thin liquid layers flowing isothermally over solid surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1964**, *7*, 1003–1015. DOI: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(64\)90042-0](https://doi.org/10.1016/0017-9310(64)90042-0)
- [51] Ponter, A. B.; Davies, G. A.; Ross, T. K.; Thornley, P. G. The influence of mass transfer on liquid film breakdown. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1967**, *10*, 349–352. DOI: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(67\)90151-2](https://doi.org/10.1016/0017-9310(67)90151-2)
- [52] El-Genk, M. S.; Saber, H. H. Minimum thickness of a flowing down liquid film on a vertical surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2001**, *44*, 2809–2825. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00326-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00326-4)
- [53] Morison, K. R.; Worth, Q. A. G.; O’dea, N. P. Minimum wetting and distribution rates in falling film evaporators. *Food and Bioproducts Processing* **2006**, *84*, 302–310. DOI: <https://doi.org/10.1205/fbp06031>
- [54] Ishigai, S.; Nakanisi, S.; Koizumi, T.; Oyabu, Z. Hydrodynamics and heat transfer of vertical falling liquid films : part 1, classification of flow regimes. *Bulletin of JSME* **1972**, *15*, 594–602. DOI: 10.1299/jsme1958.15.594
- [55] Nußelt, W. Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure* **1916**, *60*, 542–579.

- [56] Brötz, W. Über die Vorausberechnung der Absorptionsgeschwindigkeit von Gasen in strömenden Flüssigkeitsschichten 1. *Chemie Ingenieur Technik* **1954**, *26*, 470–478.
DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.330260809>
- [57] Brauer, H. Strömung and Wärmeübergang bei Rieselfilmen. *VDI Forschungsheft* **1956**, *457*, B22.
- [58] Helbig, K. Messung zur Hydrodynamik und zum Wärmetransport bei der Filmverdampfung. Ph.D. thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2007.
- [59] Feind, K. Strömungsuntersuchungen bei Rieselfilmen. *VDI-Forschungsheft* **1960**, *481*, 5–35.
- [60] Rößler, H.; Wiesenhöfer, W.; Glasmacher-Remberg, C.; Breucker, C. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.b04_329.pub2
- [61] Schnabel, G.; Schluender, E. U. Wärmeübergang von senkrechten Wänden an nichtsiedende und siedende Rieselfilme. *Verfahrenstechnik* **1980**, *14*, 79–83.
- [62] Schnabel, G. *VDI-Wärmeatlas*; Springer, 2019; 1701–1709.
- [63] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Hofmann, H.; Gmehling, J.; Onken, U.; Renken, A.; Hinrichsen, K.-O.; Palkovits, R. *Technische Chemie*; John Wiley & Sons, 2013.
- [64] Gilliland, E. R.; Sherwood, T. K. Diffusion of vapors into air streams. *Industrial & Engineering Chemistry* **1934**, *26*, 516–523.
- [65] Avdonin, Y. A.; Olevskii, V. M.; Popov, D. M. Investigation of mass transfer in tubes with irrigated walls with counterflow of gas. *International Chemical Engineering* **1967**, *7*, 258.
- [66] Käst, W. Untersuchungen zum Wärme-und Stoffübergang an freien Flüssigkeitsoberflächen. *Chemische Technik* **1966**, *18*, 152–159.
- [67] Braun, D.; Hiby, J. W. Der gaseitige Stoffübergangskoeffizient am Rieselfilm. *Chemie Ingenieur Technik* **1970**, *42*, 345–349.
- [68] Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1998.
- [69] Keßler, F. Numerische Entfaltung von Meßwertfunktionen zur zeitdynamischen Signalanalyse. *Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft* **1989**, *41*, 211–221.
DOI: 10.24355/dbbs.084-201308081144-0
- [70] ANSYS Inc. ANSYS FLUENT 12.0 - UDF Manual. *Theory Guide* **2009**.
- [71] Catalán, L. J. J.; Rezaei, E. Coupled hydrodynamic and kinetic model of liquid metal bubble reactor for hydrogen production by noncatalytic thermal decomposition of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 2486–2503.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.143>
- [72] Keipi, T.; Li, T.; Lovas, T.; Tolvanen, H.; Konttinen, J. Methane thermal decomposition in regenerative heat exchanger reactor: experimental and modeling study. *Energy* **2017**, *135*, 823–832.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.176>

- [73] Patrianakos, G.; Kostoglou, M.; Konstandopoulos, A. One-dimensional model of solar thermal reactors for the co-production of hydrogen and carbon black from methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 189–202, 11th International Conference: Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.061>
- [74] Sommerfeld, M. Bewegung fester Partikel in Gasen und Flüssigkeiten. In *VDI-Wärmeatlas*, 12. Auflage.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2019; 1543–1559.
- [75] Al-Sibai, F. *Experimentelle Untersuchungen der Strömungscharakteristik und des Wärmeübergangs bei welligen Rieselfilmen*; Cuvillier Verlag, 2006.
- [76] Medina, I.; Scholl, S.; Rädle, M. Film thickness and glycerol concentration mapping of falling films based on fluorescence and near-infrared technique. *Micromachines* **2022**, *13* (12), 2184–2199.
DOI: 10.3390/mi13122184
- [77] Visscher, F.; van der Schaaf, J.; Nijhuis, T. A.; Schouten, J. C. Rotating reactors - a review. *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, *91*, 1923–1940.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.021>
- [78] Cowen, G.; Norton-Berry, P.; Steel, M. L. Chemical process on the surface of a rotating body. 1982; US Patent 4,311,570.
- [79] Hewitt, G. F.; Roberts, D. N. *Studies of two-phase flow patterns by simultaneous x-ray and fast photography*; Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England (United Kingdom), 1969.
<https://www.osti.gov/servlets/purl/4798091>
- [80] Taitel, Y.; Dukler, A. E. A model for predicting flow regime transitions in horizontal and near horizontal gas-liquid flow. *AIChE Journal* **1976**, *22*, 47–55. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690220105>
- [81] Mayinger, F. *Strömung und Wärmeübergang in Gas-Flüssigkeits-Gemischen*; Springer-Verlag, 2013.
- [82] Chatterjee, S.; Sugilal, G.; Prabhu, S. V. Flow transitions in a partially filled rotating inclined pipe with continuous flow. *Experimental Thermal and Fluid Science* **2017**, *83*, 47–56.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.12.007>
- [83] Baghernejad, Y.; Hajidavalloo, E.; Hashem Zadeh, S. M.; Behbahani-Nejad, M. Effect of pipe rotation on flow pattern and pressure drop of horizontal two-phase flow. *International Journal of Multiphase Flow* **2019**, *111*, 101–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.11.012>
- [84] Wongwises, S.; Khankaew, W.; Vetchsupakhun, W. Prediction of liquid holdup in horizontal stratified two-phase flow. *Science & Technology Asia* **1998**, *3* (2), 48–59.
- [85] Suppiah Singaram, S.; Lodha, H.; Jachuck, R. J. Experimental investigation of continuous single-phase rimming flow in a horizontal rotating cylinder. *AIChE Journal* **2014**, *60*, 3939–3950.
DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.14569>
- [86] Pedley, T. J. On the instability of viscous flow in a rapidly rotating pipe. *Journal of Fluid Mechanics* **1969**, *35*, 97–115. DOI: <https://doi.org/10.1017/S002211206900098X>
- [87] Mackrodt, P.-A. Stability of Hagen-Poiseuille flow with superimposed rigid rotation. *Journal of Fluid Mechanics* **1976**, *73*, 153–164. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0022112076001304>
- [88] Murakami, M.; Kikuyama, K. Turbulent flow in axially rotating pipes. *Journal of Fluids Engineering* **1980**, *102* (1), 97–103. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.3240633>

- [89] Kikuyama, K.; Murakami, M.; Nishibori, K.; Maeda, K. Flow in an axially rotating pipe: a calculation of flow in the saturated region. *Bulletin of JSME* **1983**, *26*, 506–513.
DOI: <https://doi.org/10.1299/jsme1958.26.506>
- [90] Nishibori, K.; Kikuyama, K.; Murakami, M. Laminarization of turbulent flow in the inlet region of an axially rotating pipe: fluids engineering. *JSME International Journal* **1987**, *30*, 255–262.
DOI: <https://doi.org/10.1299/jsme1987.30.255>
- [91] Reich, G.; Beer, H. Fluid flow and heat transfer in an axially rotating pipe - I. Effect of rotation on turbulent pipe flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1989**, *32*, 551–562.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(89\)90143-9](https://doi.org/10.1016/0017-9310(89)90143-9)
- [92] Reich, G.; Weigand, B.; Beer, H. Fluid flow and heat transfer in an axially rotating pipe - II. Effect of rotation on laminar pipe flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1989**, *32*, 563–574.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(89\)90144-0](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(89)90144-0)
- [93] Song, F.; Ewing, D.; Ching, C. Y. Experimental investigation on the heat transfer characteristics of axial rotating heat pipes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2004**, *47*, 4721–4731.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.06.001>
- [94] Hassan, H.; Harmand, S. Effect of using nanofluids on the performance of rotating heat pipe. *Applied Mathematical Modelling* **2015**, *39*, 4445–4462.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apm.2014.12.023>
- [95] Lian, W.; Chang, W.; Xuan, Y. Numerical investigation on flow and thermal features of a rotating heat pipe. *Applied Thermal Engineering* **2016**, *101*, 92–100.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.110>
- [96] Uddin, Z.; Harmand, S.; Ahmed, S. Computational modeling of heat transfer in rotating heat pipes using nanofluids: A numerical study using PSO. *International Journal of Thermal Sciences* **2017**, *112*, 44–54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2016.09.035>
- [97] Wang, H.; Tang, Y.; Liu, M.; Zhu, S.; Zheng, K.; Du, X. Experimental study on heat transfer performance of axially rotating heat pipe in steady state. *International Journal of Thermal Sciences* **2023**, *184*, 107975. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107975>
- [98] Seghir-Ouali, S.; Saury, D.; Harmand, S.; Phillipart, O.; Laloy, D. Convective heat transfer inside a rotating cylinder with an axial air flow. *International Journal of Thermal Sciences* **2006**, *45*, 1166–1178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2006.01.017>
- [99] Menter, F. R. Zonal two equation k- ω turbulence models for aerodynamic flows. *23rd Fluid Dynamics, Plasmadynamics, and Lasers Conference*, Orlando, Florida (US), July 6-9, 1993.
DOI: <https://doi.org/10.2514/6.1993-2906>
- [100] Menter, F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal* **1994**, *32*, 1598–1605. DOI: [10.2514/3.12149](https://doi.org/10.2514/3.12149)
- [101] Appel, J.; Bockhorn, H.; Frenklach, M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons. *Combustion and Flame* **2000**, *121*, 122–136. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00135-2)
- [102] Krestinin, A. V. Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis. *Combustion and Flame* **2000**, *121*, 513–524. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00167-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00167-4)

- [103] Naydenova, I.; Nullmeier, M.; Warnatz, J.; Vlasov, P. A. Detailed kinetic modeling of soot formation during shock-tube pyrolysis of C₆H₆: Direct comparison with the results of time-resolved laser-induced incandescence (LII) and cw-laser extinction measurements. *Combustion Science and Technology* **2004**, *176*, 1667–1703. DOI: 10.1080/00102200490487544
- [104] Fau, G.; Gascoin, N.; Steelant, J. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: a review on the catalytic effect and the coke production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *108*, 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.022>
- [105] Frenklach, M.; Wang, H. In *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*; Bockhorn, H., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 165–192. DOI: 10.1007/978-3-642-85167-4_10
- [106] Albright, L. F.; Marek, J. C. Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1988**, *27*, 755–759. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00077a006>
- [107] Fau, G.; Gascoin, N.; Gillard, P.; Steelant, J. Methane pyrolysis: literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *104*, 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.04.006>
- [108] Chen, C.-J.; Back, M. H.; Back, R. A. The thermal decomposition of methane. II. Secondary reactions, autocatalysis and carbon formation; non-Arrhenius behaviour in the reaction of CH₃ with ethane. *Canadian Journal of Chemistry* **1976**, *54*, 3175–3184. DOI:
- [109] Chen, C.-J.; Back, M. H.; Back, R. A. The thermal decomposition of methane. I. kinetics of the primary decomposition to C₂H₆ + H₂; rate constant for the homogeneous unimolecular dissociation of methane and its pressure dependence. *Canadian Journal of Chemistry* **1975**, *53*, 3580–3590. DOI: <https://doi.org/10.1139/v75-516>
- [110] Dean, A. M. Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry*; **1990**, *94*:4. DOI: 10.1021/j100367a043
- [111] Fincke, J. R.; Anderson, R. P.; Hyde, T. A.; Detering, B. A. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 1425–1435.
- [112] Olsvik, O.; Rokstad, O. A.; Holmen, A. Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen. *Chemical Engineering & Technology* **1995**, *18*, 349–358. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.270180510>
- [113] Billaud, F.; Gueret, C.; Weill, J. Thermal decomposition of pure methane at 1263 K. Experiments and mechanistic modelling. *Thermochimica Acta* **1992**, *211*, 303–322. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)87029-A](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)87029-A)
- [114] Younessi Sinaki, M. Numerical modeling of methane decomposition for hydrogen production in a fluidized bed reactor. Ph.D. thesis, University of Waterloo, Waterloo (Ontario, Canada), 2014.
- [115] Younessi Sinaki, M.; Matida, E. A.; Hamdullahpur, F. Development of a reaction mechanism for predicting hydrogen production from homogeneous decomposition of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2936–2944. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.002>
- [116] Dahl, J. K.; Barocas, V. H.; Clough, D. E.; Weimer, A. W. Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 377–386. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00140-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00140-9)

- [117] Trommer, D.; Hirsch, D.; Steinfeld, A. Kinetic investigation of the thermal decomposition of CH₄ by direct irradiation of a vortex-flow laden with carbon particles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 627–633. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.07.001>
- [118] Abanades, S.; Flamant, G. Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor. *Solar Energy* **2006**, *80*, 1321–1332. DOI: 10.1016/j.solener.2005.11.004
- [119] Abanades, S.; Flamant, G. Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1508–1515. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.038
- [120] Kobayashi, A.; Steinberg, M. The thermal decomposition of methane in a tubular reactor. *BNL-47159, Brookhaven National Laboratory (BNL)*, Upton, NY, **1992**, DOI: 10.2172/5636430
- [121] Napier, D. H.; Subrahmanyam, N. Pyrolysis of methane in a single pulse shock tube. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **1972**, *22*, 303–317. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.2720220303>
- [122] Rodat, S.; Abanades, S.; Coulié, J.; Flamant, G. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *146*, 120–127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.008>
- [123] Rodat, S.; Abanades, S.; Sans, J.-L.; Flamant, G. Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype. *Solar Energy* **2009**, *83*, 1599–1610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.05.010>
- [124] Paxman, D.; Trottier, S.; Flynn, M. R.; Kostiuik, L.; Secanell, M. Experimental and numerical analysis of a methane thermal decomposition reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 25166–25184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.134>
- [125] Siebertz, K.; Hochkirchen, T.; van Bebber, D. *Statistische Versuchsplanung*; Springer, 2010.
- [126] Gonzalez Rebordinos, J.; Tian, R.; Robert, N.; Agar, D. W. Carbon retrieval and purification in the BrOx cycle for CO₂-free energy. *Chemical Engineering Research and Design* **2018**, *140*, 283–291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.030>
- [127] Chase, M. NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9* **1998**, American Institute of Physics, Woodbury, NY.
- [128] Alchagirov, B. B.; Chochoeva, A. M. Temperature dependence of the density of liquid tin. *High Temperature* **2000**, *38*, 44–48.
- [129] Kirshenbaum, A. D.; Cahill, J. A.; Grosse, A. V. The density of liquid silver from its melting point to its normal boiling point 2450°K. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1962**, *24*, 333–336. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(62\)80188-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(62)80188-2)
- [130] Plevachuk, Y.; Sklyarchuk, V.; Hoyer, W.; Kaban, I. Electrical conductivity, thermoelectric power and viscosity of liquid Sn-based alloys. *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 4632–4635.

- [131] Sharafat, S.; Ghoniem, N. *Summary of thermo-physical properties of Sn, and compounds of Sn-H, Sn-O, Sn-C, Sn-Li, and Sn-Si and comparison of properties of Sn, Sn-Li, Li, and Pb-Li*. UCLA-UCMEP-00-31 Report, Mechanical and Aerospace Engineering Department, University of California, Los Angeles, 2000.
- [132] Giordanengo, B.; Benazzi, N.; Vinckel, J.; Gasser, J. G.; Roubi, L. Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 250-252, 377–383.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00268-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00268-9)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Die Farbgebung des Wasserstoffs (angelehnt an Grafik von Boysen ⁸ . Für die Farbgebung entscheidende Faktoren sind vor allem der genutzte Rohstoff sowie die, für die Herstellung eingesetzte Energieform. Zusätzlich sind noch Informationen zum Prozess, Nebenprodukten und eine Einstufung der Emissionen gegeben.....	1
Abbildung 1-2: Wasserstoffproduktkosten aufgetragen gegen den CO ₂ -Fußabdruck für verschiedene Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff. Die Größe der Blasen ist dabei proportional zum spez. Investment. Das Diagramm wurde aus der Studie von Machhammer et al. ^{11, 16} reproduziert.	3
Abbildung 1-3: Beispiele für Anwendungen von Kohlenstoff nach Kohlenstoffart, Wert und Marktvolumina. ^{8, 21}	4
Abbildung 1-4: Verfahrensübersicht zur Methanpyrolyse. ^{18, 21, 28-30}	5
Abbildung 1-5: Reaktortechnologien für den Methanpyrolyseprozess: a) Poröse-Wand-Reaktor, b) Wirbelbettreaktor, c) Wanderbettreaktor, d) Lichtbogenplasma-Reaktor, e) Schmelzmetallblasensäule.	7
Abbildung 2-1: a) Funktionsprinzip des Fallfilmreaktors für die Methanpyrolyse im Gleichstrombetrieb mit externer Wärmezufuhr und mit Isolierung. b) Bauarten von Überlaufkanten zur Erzeugung eines Fallfilms.	11
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für den Gleichstrombetrieb.	19
Abbildung 2-3: Schematischer Versuchsablauf der gravimetrischen Messung des Nachlaufs.	20
Abbildung 2-4: Bilanzräume für die Modellierung des Fallfilmreaktors von Munera-Parra ²⁹ sowie für das CFD-Modell dieser Arbeit mit schematischer Darstellung der Randbedingungen.	22
Abbildung 2-5: schematische Darstellung eines differentiellen Elements im Fallfilm mit zugehörigen Wärmetransportströmen.	24
Abbildung 2-6: Unterteilung der Reaktionszone in kleine Volumenelemente für die Injektion von Kohlenstoffpartikeln in der Gasphase.	28
Abbildung 2-7: Ergebnisse der Filmdickenbestimmung. a) Filmdicke aufgetragen gegen die Filmreynoldszahl: Korrelationen von (-) Brauer ⁵⁷ , (--) Al-Sibai et al. ⁷⁵ und (-) Helbig ⁵⁸ sowie experimentelle Daten von x Brötz et al. ⁵⁶ , Δ Feind et al. ⁵⁹ , □ Medina et al. ⁷⁶ und o dieser Arbeit. b) Paritätsdiagramm experimenteller Daten und der Korrelation von Brauer ⁵⁷ Gl. (2-33). ○ exp. Daten (-) Paritätslinie (--) ±10 %.....	28
Abbildung 2-8: a) Entdimensionierte Werte der Vierfachbestimmung (rot) und der resultierende Mittelwert (schwarz) für * Peripherie und o Gesamtsystem. b) Bestimmung der Verweilzeitdichtefunktionen E(t) durch numerische Ableitung.	29
Abbildung 2-9: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors E _R (t) (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen ○ E _{P,exp} (t) und * E _{G,exp} (t) sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale (-) E _G (t) für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei Re _G = 290 und variierender Filmreynoldszahl a)+e) Re _F = 0 b)+f) Re _F = 102 c)+g) Re _F = 204 d)+h) Re _F = 306.....	31
Abbildung 2-10: Strömungszustände von Film- und Gasphase im Gleichstrombetrieb: a) bei geringem Volumenstrom entsteht eine Rückströmung in der Reaktormitte, b) mittlere Geschwindigkeit	

- der Gasphase entspricht der Filmgeschwindigkeit an der Phasengrenze, c) sehr großer Volumenstrom führt zu Strömungsprofil mit maximaler Geschwindigkeit in der Reaktormitte. 32
- Abbildung 2-11: Berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ für den a) Gegenstrombetrieb und den b) Gleichstrombetrieb für $Re_G = 87$ und (–) $Re_F = 0$; (– –) $Re_F = 102$; (– ·) $Re_F = 204$; (· ·) $Re_F = 306$ 32
- Abbildung 2-12: dimensionslose Verweilzeitdichtefunktionen für $Re_G = 87$ bei variierender Flüssigkeitsreynoldszahl (–) $Re_F = 0$; (– –) $Re_F = 98$; (– ·) $Re_F = 197$ (· ·) $Re_F = 296$. Die aus den Experimenten ermittelten Funktionen sind schwarz und die Ergebnisse der Simulation blau für a) Gegenstrombetrieb und b) Gleichstrombetrieb dargestellt. 33
- Abbildung 2-13: Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und im b) Gleichstrom entlang des Reaktors für $Re_G = 87$ ohne Filmströmung und im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom mit Filmströmung ($Re_F = 98$) bei axialen Positionen von (–) 0,1 m, (– –) 0,3 m, (– ·) 0,5 m und (· ·) 0,7 m. 34
- Abbildung 2-14: dimensionslose Verweilzeitdichtefunktionen für $Re_G = 290$ bei variierender Flüssigkeitsreynoldszahl (–) $Re_F = 0$; (– –) $Re_F = 98$; (– ·) $Re_F = 197$ (· ·) $Re_F = 296$. Die aus den Experimenten ermittelten Funktionen sind schwarz und die Ergebnisse der Simulation blau für a) Gegenstrombetrieb und b) Gleichstrombetrieb dargestellt. 35
- Abbildung 2-15: a) Verweilzeitdichtefunktionen im Gleichstrom bei optimierter Geometrie für $Re_G = 290$ und (–) $Re_F = 0$ (– –) $Re_F = 55$ (– ·) $Re_F = 98$ sowie die zugehörigen Geschwindigkeits-profile b) für $Re_F = 0$, c) für $Re_F = 55$, d) für $Re_F = 98$ bei $x =$ (–) 0,1 m; (– –) 0,3 m; (– ·) 0,5 m und (· ·) 0,7 m. 36
- Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des Fallfilmreaktors mit Modellmaßen. Der blaue Bilanzraum umfasst das gesamte CFD-Modell. Zum Vergleich mit Munera-Parra²⁹ wurden nur die Ergebnisse des roten Bilanzraumes herangezogen. 37
- Abbildung 2-17: Vergleich der Simulationsergebnisse von Munera Parra mit den vier Szenarien aus der CFD Simulation. a) Umsatz, b) mittlere Gastemperatur, c) Filmtemperatur, d) die Dicke der Kohlenstoffschicht, e) die mittlere spez. Reaktionsrate in der Gasphase und f) die Reaktionsrate auf der Filmoberfläche sind gegen die dimensionslose Reaktorlänge aufgetragen mit (–) Munera Parra²⁹ * Szenario 1, ○ Szenario 2, * Szenario 3, ○ Szenario 4. 38
- Abbildung 2-18: Schematische Übersicht der Fallfilmreaktormodelle im a) Gegenstrom und b) Gleichstrom mit Informationen zur Geometrie und Eingangsgrößen. 39
- Abbildung 2-19: a) axiale Gasgeschwindigkeit und b) Temperaturprofil aufgetragen gegen die radiale Koordinate an verschiedenen axialen Positionen im Reaktor. (–) $x = 2.8$ m, (– –) $x = 2.4$ m, (– ·) $x = 1.8$ m, (· ·) $x = 1.2$ m, (–) $x = 0.6$ m, (– –) $x = 0.2$ m. 40
- Abbildung 2-20: a) Temperaturprofil im Gegenstrombetrieb im Bereich des Fallfilms ($x = 0 - 3$ m) an verschiedenen radialen Positionen im Reaktor. b) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gegenstrombetrieb. c) Temperaturprofil im Gleichstrombetrieb. d) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gleichstrombetrieb (–) $r = 0,013$ m (Film); (– –) $r = 0,012$ m; (– ·) $r = 0,01$ m; (· ·) $r = 0$ m. 41
- Abbildung 2-21: a) Temperaturprofil im Gegenstrombetrieb im Bereich des Fallfilms ($x = 0 - 3$ m) an verschiedenen radialen Positionen im Reaktor. b) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gegenstrombetrieb. c) Temperaturprofil im Gleichstrombetrieb. d) Reaktionsgeschwindigkeiten im Gleichstrombetrieb bei (–) $r = 0,013$ m (Film); (– –) $r = 0,012$ m; (– ·) $r = 0,01$ m; (· ·) $r = 0$ m. 42
- Abbildung 2-22: Anteile am Partikelmassenstrom in Abhängigkeit der injizierten Partikelgröße und des Ortes an dem der Partikel den Reaktor verlässt bzw. an dem der Partikel verbleibt ■ Reaktorwand ■ Reaktorausgang □ flüssiger Film für a) den Gegenstrombetrieb und b) den Gleichstrombetrieb. ... 43

- Abbildung 3-1: schematische Darstellung der Funktion des rotierenden Rohrreaktors. Links: Flüssigkeitsausgang im statischen Behälter. Mitte: rotierendes Rohr mit Beheizung durch externe Wärmequelle. Rechts: statischer Behälter mit Flüssigkeitseingang. Gaseingang und -ausgang werden je nach Betriebsmodus gewechselt. 47
- Abbildung 3-2: verschiedene Strömungsregime im rotierenden Rohr in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz a) Poolströmung, b) rotierende Poolströmung, c) Ringströmung mit Poolreservoir und d) voll ausgebildete Ringströmung nach Chatterjee et al.⁸² 48
- Abbildung 3-3: Einfluss der Rotation auf laminare und turbulente Strömungen nach Kikuyama et al.⁸⁸⁻⁹⁰, sowie Reich et al.^{91, 92} (-) laminare Strömung, (--) turbulente Strömung a) $Re = 600$, $Re_{rot} = \circ 250$, $\square 500$, $\diamond 1000$, $* 2000$, b) $Re = 5000$, $Re_{rot} = \circ 0$, $\square 1250$, $\diamond 2500$, $* 5000$, $\nabla 7500$, $\triangle 12500$ 51
- Abbildung 3-4: Schematischer Anlagenaufbau der Versuchsanlage zur Untersuchung des flüssigen Films. 52
- Abbildung 3-5: Detailansichten des a) Reaktoreinlaufs mit leicht verringertem Rohrquerschnitt und b) des Reaktorauslaufs mit herausspritzender Flüssigkeit. 53
- Abbildung 3-6: Schematischer Anlagenaufbau für die Untersuchung von Gas- und Flüssigphase im rotierenden Reaktor. 53
- Abbildung 3-7: Aufbau des CFD-Modells des rotierenden Filmreaktors inklusive Randbetrachtung bezüglich Impuls- und Wärmetransport. 56
- Abbildung 3-8: Skizze der Problemstellung zur Beschreibung der Filmströmung in einem rotierenden Rohr. 57
- Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Partikelinjektionspunkt und der umgebenden Volumina für den rotierenden Filmreaktor. 62
- Abbildung 3-10: a) Einsetzen und b) Abreißen der Ringströmung im Borosilikatrohr. c) Poolströmung, d) - f) Einsetzen der Ringströmung im Edelstahlreaktor mit Wanderung der Grenze durch den Reaktor in Richtung des Beobachtungspunkts. 63
- Abbildung 3-11: Experimentell bestimmte a) Froude-Zahl Fr und b) Rotationsfrequenz bei Einsetzen und Abreißen der Ringströmungen von Wasser und Galinstan® in Abhängigkeit der Pool-Reynoldszahl im Edelstahl Reaktor \circ Einsetzen Wasser, \bullet Abreißen Wasser, \triangle Einsetzen Galinstan®, \blacktriangle Abreißen Galinstan®, und im Borosilikat Reaktor: \diamond Einsetzen VE-Wasser, \blacklozenge Abreißen VE-Wasser, mit Daten aus der Literatur: \square Einsetzen Chatterjee et al.⁸², \blacksquare Abreißen Chatterjee et al.⁸², - Korrelation Chatterjee et al.⁸² 64
- Abbildung 3-12: Experimentell ermittelte Filmdicken für a) VE-Wasser im Borosilikat- und Edelstahlreaktor, sowie für b) Galinstan® im Edelstahlreaktor in Abhängigkeit der Reynolds- und Rotationsreynoldszahl. 65
- Abbildung 3-13: Experimentell ermittelte Filmdicken aus dieser Arbeit und der Literatur⁸⁵ im Vergleich mit berechneten Filmdicken nach a) Suppiah Singaram et al.⁸⁵ und b) Cowen et al.⁷⁸: \diamond Wasser Borosilikat, \circ Wasser Edelstahl, \triangle Galinstan® Edelstahl, $*$ Suppiah Singaram et al.⁸⁵, (-) Paritätslinie, (--) $\pm 10\%$ Linie. 65
- Abbildung 3-14: Vergleich der Filmverläufe entlang des Reaktors nach (-) Gl. (3-11)⁸⁵ und (--) dieser Arbeit (Gl. (3-42)) mit $\delta(\tilde{z} = 1) = [0,1 \ 0,5 \ 0,9]$ für $Re = 74$, $Re_{rot} = 35415$ (bei 600 min^{-1}) im a) waagerechten Rohr und b) unter 3° Neigung. 66

- Abbildung 3-15: Paritätsdiagramm zum Vergleich der eigenen Modellierung nach Gl. (3-42) mit den experimentellen Ergebnissen: \diamond Wasser/Borosilikat, \circ Wasser/Edelstahl, \triangle Galinstan[®]/Edelstahl, * Suppiah Singaram et al.⁸⁵, (-) Paritätslinie, (---) ± 10 %..... 67
- Abbildung 3-16: Paritätsdiagramme des Modells nach Gl. (3-13) und a) den Messergebnissen dieser Arbeit, sowie b) des NSG-Modells: \diamond Wasser/Borosilikat, \circ Wasser/Edelstahl, \triangle Galinstan[®]/Edelstahl, (-) Paritätslinie, (---) ± 10 %..... 67
- Abbildung 3-17: Verweilzeitsummenkurven für die Messungen der Verweilzeit des VE-Wasserfilms im rotierenden Borosilikatrohr, verglichen mit den analytischen Lösungen für eine laminare und eine turbulente Strömung: (-) $Re = 17$ | $rpm = 506 \text{ min}^{-1}$, (---) $Re = 17$ | $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, (·-) $Re = 102$ | $rpm = 714 \text{ min}^{-1}$, (·) $Re = 102$ | $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, (-) laminares Strömungrohr, (---) turbulente Strömung (1/7-Potenz). 68
- Abbildung 3-18: Strömungsrichtung (Pfeile) und Strömungsgeschwindigkeit (Pfeillänge und Farbcodierung) im Bereich der statischen Behälter am (links) Reaktoreingang und (rechts) Reaktorausgang. Die zusätzlich eingezeichneten Pfeile verdeutlichen die jeweilige Richtung der Strömung. Dargestellt wurden die Geschwindigkeitsverteilungen für $Re = 159$ und a) ohne Rotation, b) mit $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $rpm = 617 \text{ min}^{-1}$ sowie c) mit $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $rpm = 895 \text{ min}^{-1}$ 69
- Abbildung 3-19: Vergleich der Verweilzeitdichtefunktionen aus experimentellen Messungen (schwarz) und aus den Simulationen (blau) im a) Gleichstrom ($Re = 48$), b) Gegenstrom ($Re = 48$), c) Gleichstrom ($Re = 159$), d) Gegenstrom ($Re = 159$), (-) ohne Rotation und Film, (---) $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $rpm = 617 \text{ min}^{-1}$, (·-) $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $rpm = 749 \text{ min}^{-1}$ (·) $\dot{V}_L = 700 \text{ ml min}^{-1}$ und $rpm = 875 \text{ min}^{-1}$ 70
- Abbildung 3-20: Vergleich der Filmzonen (ohne statische Behälter bzw. Flüssigkeitseingänge) und Reaktionszonen bei der Modellierung von Fallfilmreaktor und rotierendem Reaktor. Die Abstände vor und hinter der Reaktionszone zum Rohreingang bzw. Rohrausgang sind gleich, ebenso die Volumina der Reaktionszone. Das Verhältnis von Länge zu Radius ist nicht maßstabsgetreu dargestellt. 71
- Abbildung 3-21: Reaktionsgeschwindigkeit entlang der Reaktorlänge im rotierenden Filmreaktor a) im Gegenstrom und b) im Gleichstrom für $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$ und $\dot{V}_L = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ in Abhängigkeit verschiedener radialer Positionen im Reaktor: (·) $r = 0 \text{ m}$, (·-) $r = 0,015 \text{ m}$, (---) $r = 0,020 \text{ m}$ und (-) $r = 0,022 \text{ m}$ 72
- Abbildung 3-22: Umsätze in Abhängigkeit der Rotationsfrequenz rpm , für verschiedene \dot{V}_L $\square 0,167 \text{ L min}^{-1}$, $\circ 0,5 \text{ L min}^{-1}$, $\triangle 1,5 \text{ L min}^{-1}$ und Betriebsmodi: rot Gleichstrom und schwarz Gegenstrom. 73
- Abbildung 3-23: Radiale Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und um b) Gleichstrom, sowie radiale Temperaturprofile im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom für verschiedene Positionen entlang der Reaktorachse: (-) $z = 0,4 \text{ m}$, (---) $z = 0,7 \text{ m}$, (·-) $z = 1,0 \text{ m}$, und (·) $z = 1,3 \text{ m}$ 74
- Abbildung 3-24: Reaktionsgeschwindigkeiten im rotierenden Filmreaktor a) im Gegenstrom und b) im Gleichstrom für $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$ und Flüssigvolumenströmen von (blau) $\dot{V}_L = 0,167 \text{ L min}^{-1}$, (schwarz) $\dot{V}_L = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ und (rot) $\dot{V}_L = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ an verschiedenen radialen Positionen im Reaktor (·) $r = 0 \text{ m}$, (---) $r = 0,020 \text{ m}$, (-) $r = 0,022 \text{ m}$ 75
- Abbildung 3-25: Anteile am Partikelmassenstrom in Abhängigkeit der injizierten Partikelgröße und des Ortes an dem der Partikel den Reaktor verlässt bzw. an dem der Partikel verbleibt \blacksquare Reaktorwand \blacksquare Reaktorausgang \square flüssiger Film für a) den Gegenstrombetrieb und b) den Gleichstrombetrieb. .. 75
- Abbildung 3-26: Partikeltrajektorien im rotierenden Filmreaktor nach Partikelinjektion für $\dot{V}_G = 16,5 \text{ L min}^{-1}$, $\dot{V}_L = 0,5 \text{ L min}^{-1}$, $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$ und $d_p = 0,1 \mu\text{m}$ im Gleichstrombetrieb. 76

Abbildung 4-1: Schematischer Reaktionsmechanismus der Pyrolysereaktion nach. ^{47, 103, 105, 106}	79
Abbildung 4-2: Beispielhafte Faktorstufen für einen a) vollfaktoriellen Versuchsplan und einen b) Versuchsplan im Central-Composite-Design.	83
Abbildung 4-3: Schematischer Aufbau der Pyrolyseanlage.	84
Abbildung 4-4: Dimensionslose Temperaturprofile für a) AlSiInt, b) Quarz, c) SiC und d) 253MA bei $\dot{V}_{N_2} = 300 \text{ ml min}^{-1}$ für $T^* = \circ -1 + -0.577 * 0 \times 0.577 \square 1$. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine polynomische Näherungsfunktion zur Beschreibung des dimensionslosen Temperaturprofils. ...	89
Abbildung 4-5: Experimentell bestimmter Umsatz \bullet und angepasste Modellfunktion (Flächengraph) für die Reaktoren aus a) SiC und b) 253MA, aufgetragen gegen die eingestellte Ofentemperatur T und den Volumenstrom \dot{V} . Die Tönung der Fläche ist abhängig vom Umsatz X	91
Abbildung 4-6: Paritätsdiagramm simulierter und experimenteller Umsätze, unter Verwendung der Modelle von \circ Catalán et al. ⁷¹ , \times Kobayashi und Steinberg ¹²⁰ , \square Olsvik et al. ¹¹² , $*$ Abanades et al. ¹¹⁹ , \star Rodat et al. ¹²² , \diamond Paxman et al. ¹²⁴ , ∇ Keipi et al. ⁷² , für die Materialien: a) AlSiInt, b) Quarz, c) SiC und d) 253MA. Die Abweichungen von der $(-)$ Paritätslinie sind für $(--)$ 10 % und $(-)$ 25 % angegeben...	92
Abbildung 4-7: Paritätsdiagramme der berechneten und experimentellen Umsätze für a) AlSiInt, b) Quarz, c) SiC und d) 253MA. Die Abweichungen von der $(-)$ Paritätslinie sind für $(--)$ 10 % und $(-)$ 25 % angegeben.	93
Abbildung 4-8: Paritätsdiagramm für die globale Anpassung der kinetischen Parameter für die Reaktormaterialien \circ AlSiInt, $+$ Quarz, $*$ SiC, \times 253MA für a) 2-P-M und b) 3-P-M. c) Vergleich der experimentellen Daten von Keipi et al. ⁷² mit dem Modell von \circ Keipi et al. ⁷² , dem \times 2-P-M und dem \square 3-P-M.	95
Abbildung 4-9: a) Umsatz X als Funktion der Kohlenstoffmasse m_c innerhalb des Reaktors für verschiedene Versuchseinstellungen und Reaktormaterialien. b) Paritätsdiagramm der experimentell bestimmten Kohlenstoffmasse im Reaktor und der vorhergesagten Kohlenstoffmasse im Reaktor. c) gemessener Umsatz (mit 10 % Abweichung) und $*$ berechneter Umsatz mit dem 2-R-M. d) Paritätsdiagramm aller Umsatzmessungen dieser Arbeit im Vergleich mit dem 2-R-M für \circ AlSiInt, $+$ Quarz, $*$ SiC, \times 253MA. e) Paritätsdiagramm der Experimente von Keipi et al. ⁷² im Vergleich mit \circ Keipi's Modell, \times 2-P-M und $*$ 2-R-M.	96
Abbildung 5-1: Beschichteter Quarzreaktor mit Rohrverengungen bei $x = 10 \text{ cm}$ und $x = 45 \text{ cm}$	100
Abbildung 5-2: Induktiv beheizte Versuchsanlage zur Beschichtung der Quarzreaktoren.	101
Abbildung 5-3: Versuchsaufbau zur Qualitätsüberprüfung der Schicht im Reaktor.	102
Abbildung 5-4: Beispielsignale zweier beschichteter Reaktoren mit zugehörigem Bild des Reaktors in Abhängigkeit der dimensionslosen Reaktorlänge x . Die \times Messdatenpunkte und \circ mittlere Lichtintensität sind für 50 Kleinabschnitte im Reaktor aufgetragen. Der untersuchte Reaktorbereich umfasst nur den beschichteten Bereich des Quarzreaktors, zwischen den Verjüngungen. a) ungleichmäßig beschichteter Reaktor und b) gleichmäßig beschichteter Reaktor.	103
Abbildung 5-5: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Quantifizierung der, für die Entfernung der Kohlenstoffablagerungen, notwendigen Kraft.....	104
Abbildung 5-6: Endoskopaufnahmen nach Verkokung im 253MA-Reaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.	106
Abbildung 5-7: Endoskopaufnahmen nach Verkokung im AlSiInt-Reaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.	106

Abbildung 5-8: Kohlenstoff vom a) Rektorausgang und b) Rektoreingang.	107
Abbildung 5-9: REM-Aufnahme des Kohlenstoffs aus dem 253MA Reaktor inklusive Darstellung des EDX-Spektrums. Die Größenordnung der Aufnahme liegt im Bereich von 100 μm und erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. a) Kohlenstoffablagerungen direkt von der Wand, b) Kohlenstoff vom Rektorausgang.	108
Abbildung 5-10: Quarzreaktor (oben) nach Beschichtung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (zentral) nach Durchführung der Pyrolysereaktion und (unten) nach Entfernung des Kohlenstoffs inklusive Spülung. Im Reaktorbetrieb strömt die Gasphase von links nach rechts.	108
Abbildung 5-11: a) Anteile des entfernten Kohlenstoffs nach dem jeweiligen Reinigungsschritt für die verschiedenen Reaktoren aus ■ Quarz, ■ 253MA, □ SiC, □ AlSint. b) Maximalkraft beim Reinigungsprozess mit der 20 mm Gewindestange für * 253MA, □ AlSint, o SiC.	109
Abbildung A-1: Detailansichten vom Überlauf und Ablauf, sowie vollständiger Fallfilmreaktor. Auf der Detailansicht ist die Flüssigkeit blau gefärbt um den Füllstand am Boden des Reaktors besser erkennen zu können.	141
Abbildung A-2: Kalibrierungsmessungen der Schlauchpumpe für a) Wasser und b) Galinstan®.	142
Abbildung A-3: experimentelle Verweilzeitsummen- und Dichtefunktionen des Gesamtsystems o $F_G(t)$ und o $E_G(t)$, und der Peripherie * $F_P(t)$ und * $E_P(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $Re_G = 87$ und variierender Filmreynoldszahl a)+e) $Re_F = 0$, b)+f) $Re_F = 102$, c)+g) $Re_F = 204$, d)+h) $Re_F = 306$	143
Abbildung A-4: experimentelle Verweilzeitsummen- und Dichtefunktionen des Gesamtsystems o $F_G(t)$ und o $E_G(t)$, und der Peripherie * $F_P(t)$ und * $E_P(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $Re_G = 290$ und variierender Filmreynoldszahl a)+e) $Re_F = 0$, b)+f) $Re_F = 102$, c)+g) $Re_F = 204$, d)+h) $Re_F = 306$	144
Abbildung A-5: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen o $E_{P,exp}(t)$ und * $E_{G,exp}(t)$ sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale (-) $E_G(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $Re_G = 87$ und variierender Filmreynoldszahl a)+e) $Re_F = 0$ b)+f) $Re_F = 102$ c)+g) $Re_F = 204$ d)+h) $Re_F = 306$	145
Abbildung A-6: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ für den a) Gegenstrombetrieb und den b) Gleichstrombetrieb für $Re_G = 290$ und (-) $Re_F = 0$, (--) $Re_F = 102$, (--) $Re_F = 204$, (·) $Re_F = 306$	146
Abbildung A-7: Modelleinstellungen in ANSYS Fluent R19.3 für die Betrachtung der viskosen Kräfte und den Stofftransport.	148
Abbildung A-8: Ausgewählte Spezies für die Gasphase ($\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{C}<\text{S}>$) und als Feststoff ($\text{C}<\text{S}>$ -new), sowie die Einstellungen der physikalischen Eigenschaften im Gasgemisch.	149
Abbildung A-9: Einstellungen und Spezifikation der Reaktionen im Fallfilmreaktor. Links sind die Einstellungen für die Gasphasenreaktion und rechts die Einstellungen für die Oberflächenreaktion am flüssigen Film dargestellt.	149
Abbildung A-10: Einstellungen für die Injektion von Partikeln. Links ist die Übersicht der radialen Injektionspositionen aufgeführt und rechts die Detailansicht für die Injektionen bei $r = 0,001 \text{ m}$	150
Abbildung A-11: Ausschnitte der erzeugten Netze am Rektoreingang (links), -ausgang (rechts) und in der Filmzone (Mitte).	151

Abbildung A-12: Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und im b) Gleichstrom entlang des Reaktors für $Re_G = 290$ ohne Filmströmung und im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom mit Filmströmung ($Re_F = 98$) bei axialen Positionen von (-) 0,1 m, (--) 0,3 m, (-·) 0,5 m und (··) 0,7 m.	152
Abbildung A-13: Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und im b) Gleichstrom entlang des Reaktors für $Re_G = 290$ und $Re_F = 197$, sowie im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom mit $Re_F = 296$ bei axialen Positionen von (-) 0,1 m, (--) 0,3 m, (-·) 0,5 m und (··) 0,7 m.	152
Abbildung B-1: Versuchsanlage zur Untersuchung der flüssigen Filmströmung.	153
Abbildung B-2: Versuchsanlage für Filmuntersuchungen und für Studien der Gasphasenströmung. ...	153
Abbildung B-3: Technische Zeichnung des Behälters mit Eingang der Flüssigkeit.	154
Abbildung B-4: Technische Zeichnung des Behälters mit Ausgang der Flüssigkeit.	154
Abbildung B-5: Technische Zeichnung des Behälterdeckels mit Gaszugang/ausgang.	155
Abbildung B-6: Technische Zeichnung des Behälterdeckels mit Flüssigkeitszugang und Gaszugang/ausgang.	155
Abbildung B-7: Technische Zeichnung der Lagergehäuse für die rotierende Versuchsanlage sowie die Zahnriemenscheibe zum Antrieb des rotierenden Reaktors.	156
Abbildung B-8: Verweilzeitsummenkurven für die Messungen der Verweilzeit des VE-Wasserfilms im rotierenden Borosilikatrohr, verglichen mit den analytischen Lösungen für eine laminare und eine turbulente Strömung für a) $Re = 34$ und (-) $rpm = 625 \text{ min}^{-1}$, (--) $rpm = 714 \text{ min}^{-1}$, (-·) $rpm = 893 \text{ min}^{-1}$, (··) $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, und b) $Re = 68$ (-) $rpm = 714 \text{ min}^{-1}$, (--) $rpm = 804 \text{ min}^{-1}$, (-·) $rpm = 893 \text{ min}^{-1}$, (··) $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, sowie für ein (-) laminares Strömungsrohr und eine (--) turbulente Strömung (1/7-Potenz).	158
Abbildung B-9: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen $\circ E_{P,exp}(t)$ und $* E_{G,exp}(t)$ sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale (-) $E_G(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $\dot{V}_G = 3 \text{ L min}^{-1}$ und Rotationsfrequenzen von a)+e) $rpm = 0 \text{ min}^{-1}$, b)+f) $rpm = 617 \text{ min}^{-1}$, c)+g) $rpm = 746 \text{ min}^{-1}$, d)+h) $rpm = 876 \text{ min}^{-1}$	159
Abbildung B-10: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen $\circ E_{P,exp}(t)$ und $* E_{G,exp}(t)$ sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale (-) $E_G(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $\dot{V}_G = 10 \text{ L min}^{-1}$ und Rotationsfrequenzen von a)+e) $rpm = 0 \text{ min}^{-1}$, b)+f) $rpm = 617 \text{ min}^{-1}$, c)+g) $rpm = 746 \text{ min}^{-1}$, d)+h) $rpm = 876 \text{ min}^{-1}$	160
Abbildung B-11: Vergleich der Messergebnisse von Kikuyama et al. ⁸⁸⁻⁹⁰ mit Simulationen des a) $k-\epsilon$ -RNG-Modells bei $Re = 600$, b) $k-\epsilon$ -RNG-Modells bei $Re = 1000$, c) $k-\omega$ -SST-Modells bei $Re = 600$ und d) $k-\omega$ -SST-Modells bei $Re = 1000$ für $Re_{Rot} = \diamond 500, \Delta 1000, \square 2000, \circ 4000$	164
Abbildung C-1: Reaktoren für die kinetischen Studien und oben nach unten: AlSint-Reaktor, 253MA-Reaktor, SiC-Reaktor, Quarzreaktor mit Resten von Kohlenstoff und CaO.	167
Abbildung C-2: Versuchsanlage für die Durchführung kinetischer Experimente und von den Verkokungsversuchen.	168
Abbildung C-3: Verweilzeitsummenfunktionen der vier Reaktoren (-) 253MA, (--) Quarz, (-·) AlSint, (··) SiC für $\dot{V} =$ a) 100 ml min^{-1} , b) 200 ml min^{-1} und c) 300 ml min^{-1}	170

<i>Abbildung D-1:</i>	<i>Verschiedene Mischungsverhältnisse von KF-CaF₂ auf einer Quarzplatte nach einer Stunde bei 800 °C und nach anschließendem Abwaschen inklusive mechanischer Einwirkung.</i>	<i>173</i>
<i>Abbildung D-2:</i>	<i>Verschiedene Mischungsverhältnisse von KF-CaF₂ auf einer Quarzplatte nach einer Stunde bei 1000 °C und nach anschließendem Abwaschen inklusive mechanischer Einwirkung.</i>	<i>174</i>
<i>Abbildung D-3:</i>	<i>Abwaschbarkeit und Entfernbareit von verschiedenen KF-CaF₂ Mischungen nach thermischen Belastungen zwischen 600 °C und 1000 °C. hellrot ABK 600 °C rot EBK 600 °C hellblau ABK 800 °C blau EBK 800 °C hellgrau ABK 1000 °C grau EBK 1000 °C.....</i>	<i>175</i>
<i>Abbildung D-4:</i>	<i>Probenrohr nach 2. Beschichtungsversuch (links oben) frontal nach dem Abkühlen, (Mitte oben) seitlich nach dem Abkühlen, (unten) nach der mechanischen Entfernung und (rechts) abgelöste Schicht von CaF₂.....</i>	<i>175</i>
<i>Abbildung D-5:</i>	<i>Ungleichmäßig beschichtete Reaktoren mit Intensitätsmessungen entlang der Reaktorposition.</i>	<i>176</i>
<i>Abbildung D-6:</i>	<i>Faktoren und Stufen des Versuchsplans für die optimierte Beschichtungsmethode, sowie absolute Werte.</i>	<i>178</i>
<i>Abbildung D-7:</i>	<i>Endoskopaufnahmen nach Verkokung im Quarzreaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.....</i>	<i>180</i>
<i>Abbildung D-8:</i>	<i>Endoskopaufnahmen nach Verkokung im SiC-Reaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.</i>	<i>180</i>
<i>Abbildung D-9:</i>	<i>Aufnahmen und Raman-Spektren der Kohlenstoffproben aus dem 253MA-Reaktor a) schwarzer pulverartiger Kohlenstoff vom Reaktorausgang und b) silbrig glänzender Kohlenstoff vom Reaktoreingang/ von der Reaktorwand.</i>	<i>181</i>
<i>Abbildung D-10:</i>	<i>Aufnahmen und Raman-Spektren der Kohlenstoffproben aus dem AlSint-Reaktor a) schwarzer pulverartiger Kohlenstoff vom Reaktorausgang und b) silbrig glänzender Kohlenstoff vom Reaktoreingang/ von der Reaktorwand.</i>	<i>141</i>

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1-1: Wirtschaftlichkeitsstudien zur Methanpyrolyse im Vergleich mit Dampfreformierung und Wasserelektrolyse.</i>	4
<i>Tabelle 2-1: Einteilung der fünf Strömungsregime nach Ishigai et al.⁵⁴ sowie Grenzwerte für einen Film aus Wasser.</i>	13
<i>Tabelle 2-2: Betriebsparameter für die experimentellen Verweilzeituntersuchungen im Fallfilmreaktor und zugehörige Kennzahlen.</i>	21
<i>Tabelle 2-3: Randbedingungstypen im CFD-Modell des Fallfilmreaktors. Neben der Typbezeichnung werden noch die, für die jeweilige Randbedingung, vorzugebenen Größen aufgeführt.</i>	22
<i>Tabelle 2-4: Kinetische Parameter für den globalen Reaktionsansatz, sowie für das Modell mit homogener und heterogener Reaktion in der Gasphase und an der Reaktorwand.^{71, 73}</i>	26
<i>Tabelle 2-5: Bodensteinzahlen der angepassten Verweilzeitdichtefunktionen $E_R(t)$ für $Re_G = 290$, verschiedene Filmreynoldszahlen, sowie Gegen- und Gleichstrombetrieb.</i>	30
<i>Tabelle 2-6: Bodensteinzahlen der angepassten Verweilzeitdichtefunktionen $E_R(t)$ für $Re_G = 44$, verschiedene Filmreynoldszahlen, sowie Gegen- und Gleichstrombetrieb.</i>	33
<i>Tabelle 2-7: Simulationsparameter des Vergleichsmodells²⁹ als Eingangsparameter und Randbedingungen für die CFD Simulation.</i>	36
<i>Tabelle 2-8: Geänderte Modellparameter für weiterführende Simulationen. Die Bezeichnungen der geometrischen Parameter können Abbildung 2-18 entnommen werden.</i>	39
<i>Tabelle 3-1: Übersicht der vermessenen Volumenströme im Borosilikatreaktor und im Edelstahlreaktor für VE-Wasser und Galinstan®.</i>	54
<i>Tabelle 3-2: Übersicht der untersuchten Bereiche der Filmdickenbestimmung sowie zugehörige (Rotations-)Reynoldszahlen.</i>	55
<i>Tabelle 3-3: Übersicht der unterschiedlichen Volumenströme und Rotationsfrequenzen für die Verweilzeituntersuchung von VE-Wasser im Borosilikatreaktor.</i>	55
<i>Tabelle 3-4: Versuchseinstellungen für die Verweilzeituntersuchungen der Gasphase im rotierenden Rohr.</i>	56
<i>Tabelle 3-5: Kinetische Parameter für den globalen Reaktionsansatz nach Catalán et al.⁷¹</i>	62
<i>Tabelle 3-6: ermittelte Bodensteinzahlen der Verweilzeitexperimente im rotierenden Rohr.</i>	69
<i>Tabelle 3-7: Betriebsparameter für die Simulation des rotierenden Filmreaktors und Geometrieänderungen im Vergleich zum Modell für die Verweilzeituntersuchungen.</i>	72
<i>Tabelle 4-1: Übersicht verschiedener kinetischer Untersuchungen der Methanpyrolyse unter Variation von Reaktormaterial und Reaktionsbedingungen.</i>	81
<i>Tabelle 4-2: Maße, maximale Einsatztemperatur und zusätzliche Modifikationen der vier verwendeten Testreaktoren.</i>	84
<i>Tabelle 4-3: Allgemeiner dimensionsloser Versuchsplan für die statistische Versuchsplanung. Zudem werden die dimensionsbehafteten Stufen exemplarisch für den SiC-Reaktor dargestellt. Im unteren Abschnitt sind die untersuchten Temperaturbereiche für die einzelnen Reaktoren aufgelistet.</i>	85

<i>Tabelle 4-4: Angepasste Konstanten C_1-C_5 und zugehörige p-Werte, Bestimmtheitsmaße und Wurzel der Fehlerquadratsumme (RMSE) für alle vier Testreaktoren. Signifikante Einflüsse sind im unteren Bereich der Tabelle mit * markiert.</i>	90
<i>Tabelle 4-5: Bestimmtheitsmaße R^2 des Paritätsdiagramms unter Verwendung verschiedener kinetischer Modelle und Reaktoren.</i>	92
<i>Tabelle 4-6: Schätzparameter und Bestimmtheitsmaße R^2 für die individuelle Anpassung jedes Reaktormaterials unter Verwendung von Gl. (4-20) mit $n = 1$.</i>	93
<i>Tabelle 4-7: Fitparameter und Bestimmtheitsmaße R^2 für die globalen kinetischen Anpassungen.</i>	94
<i>Tabelle 4-8: kinetische Parameter für das 2-R-M.</i>	97
<i>Tabelle 5-1: Betriebsparameter zur Beschichtung eines Pyrolysereaktors.</i>	102
<i>Tabelle 5-2: Einstellungen der Verkokungsversuche nach Reaktormaterial.</i>	104
<i>Tabelle 5-3: Gesamtmassen des gebildeten Kohlenstoffs während der Verkokungsversuche (Vgl. Tabelle 5-2) in den verschiedenen Reaktoren</i>	109
<i>Tabelle A-1: Übersicht der eingesetzten Messgeräte und Apparaturen</i>	141
<i>Tabelle A-2: Gravimetrische Bestimmung der Nachlaufmenge im Fallfilmreaktor und aus den Messwerten bestimmte mittlere Filmdicken inkl. Standardabweichungen.</i>	142
<i>Tabelle A-3: Koeffizienten zur Berechnung von Enthalpie, Entropie und spez. Wärmekapazität von Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur nach Gl. (A-2) bis Gl. (A-8)¹²⁷</i>	147
<i>Tabelle A-4: Physikalische Eigenschaften von flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur.</i>	148
<i>Tabelle A-5: mittlere Größe der Rechenzellen, Anzahl der Rechenzellen und Ergebnisse der Simulationen.</i>	150
<i>Tabelle B-1: Charakteristiken und Unterschiede der Versuchsanlagen zur Untersuchung rotierender Filmströmungen</i>	156
<i>Tabelle B-2: Messergebnisse des Einsetzens und Abreißens der Ringströmung sowie zur Bestimmung der Pool-Reynoldszahl Re_{Pool}.</i>	157
<i>Tabelle B-3: mittlere Größe der Rechenzellen, Anzahl der Rechenzellen und Ergebnisse der Simulationen.</i>	164
<i>Tabelle B-4: Versuchsparameter und Umsätze aus den Simulationen des rotierenden Filmreaktors.</i>	165
<i>Tabelle C-1: Zusammensetzung des Edelstahl 253MA (1.4835).</i>	167
<i>Tabelle C-2: GC-Einstellungen zur Analyse des Stickstoff Methan Wasserstoffgemisches</i>	168
<i>Tabelle C-3: Parameter der Kalibriergeraden.</i>	169
<i>Tabelle C-4: Koeffizienten a_8 bis a_0 für die mathematische Beschreibung der dimensionslosen Temperaturprofile</i>	169
<i>Tabelle D-1: Physikalische Eigenschaften, Gefahreinstufung und Preise verschiedener Salze/Oxide.</i>	172
<i>Tabelle D-2: Faktoren und Stufen des Versuchsplans für die optimierte Beschichtungsmethode, sowie absolute Werte.</i>	176

<i>Tabelle D-3: Auswertung der Effekte und Wechselwirkungen für die Beschichtung der Pyrolyseaktoren sowie Signifikanzniveaus der Effekte.</i>	<i>178</i>
---	------------

A. Methanpyrolyse im Fallfilmreaktor

Im Anhang 0 befinden sich Zusatzinformationen zu den Untersuchungen im Fallfilmreaktor. Diese umfassen zunächst Informationen zu der experimentellen Versuchsanlage sowie die Bearbeitung der Messergebnisse. Darüber hinaus sind Modelleinstellungen in ANSYS Fluent R19.3 dargestellt und die zusätzlichen Gleichungen zur Erstellung des Modells.

A.1 Experimentelle Untersuchungen des Fallfilmreaktors

Für die experimentellen Untersuchungen des Fallfilmreaktors wurde von der Glaswerkstatt der TU Dortmund ein Fallfilmreaktor gefertigt. Den Reaktor mit Detailansichten vom oberen Überlauf und unteren Flüssigkeitsablauf zeigt *Abbildung A-1*. Am Ablauf wurde zur besseren Sichtbarkeit der Flüssigkeit blaue Farbe eingesetzt.

Neben dem Fallfilmreaktor werden verschiedene Regler, Armaturen und Messgeräten eingesetzt. Eine Übersicht, samt Spezifikation über die eingesetzten Geräte gibt *Tabelle A-1*. Die Durchflussregler FIC 1 konnten ausgetauscht werden, sodass der maximale Stellbereich ausgenutzt werden konnte. Bei der Schlauchpumpe variieren die maximalen Förderraten nach Schlauchdicke und eingesetztem Medium.

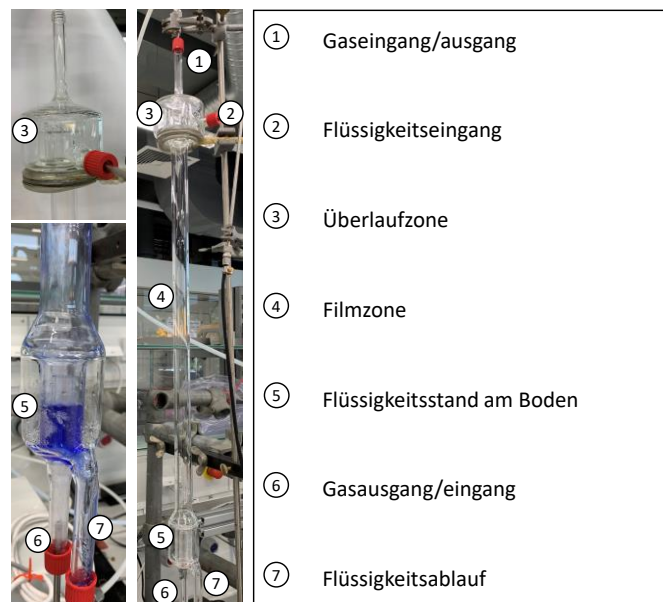


Abbildung A-1: Detailansichten vom Überlauf und Ablauf, sowie vollständiger Fallfilmreaktor. Auf der Detailansicht ist die Flüssigkeit blau gefärbt um den Füllstand am Boden des Reaktors besser erkennen zu können.

Tabelle A-1: Übersicht der eingesetzten Messgeräte und Apparaturen

Bezeichnung	Gerät	Hersteller	Max. Messwert	Max-Druck	Med.	Modell
FIC 1	Durchflussregler	Bronckhorst	15 NL min ⁻¹	10 bar	Luft	EL-FLOW
FIC 1	Durchflussregler	Bronckhorst	5 NL min ⁻¹	10 bar	N ₂ , Luft	EL-FLOW
FIC 2	Durchflussregler	Vögtlin	50 ml min ⁻¹	3 bar	N ₂ , Luft	red-y smart series
FI 4	Durchfluss	Honsberg	15 NL min ⁻¹	3 bar	N ₂	UK-020-G W0015
QIR 3	O ₂ -Messgerät	Servomex	21 % O ₂		N ₂ ,O ₂	Series 1100
P1	Schlauchpumpe	Hirschmann	Flexibel			Rotarus

A.1.1 Kalibrierung der Schlauchpumpe für VE-Wasser und Galinstan

Für die Medien Wasser und Galinstan® werden nach der Kalibrierung der Pumpe die eingestellten Volumenströmen mit ausgeliterten Volumenströmen verglichen. Die Messergebnisse zeigt *Abbildung A-2*. Bei VE-Wasser lag über den gesamten Messbereich ein linearer Zusammenhang vor. Bei Galinstan® wurde der Bereich unterteilt und zwei verschiedene Korrelationen zur Beschreibung verwendet.

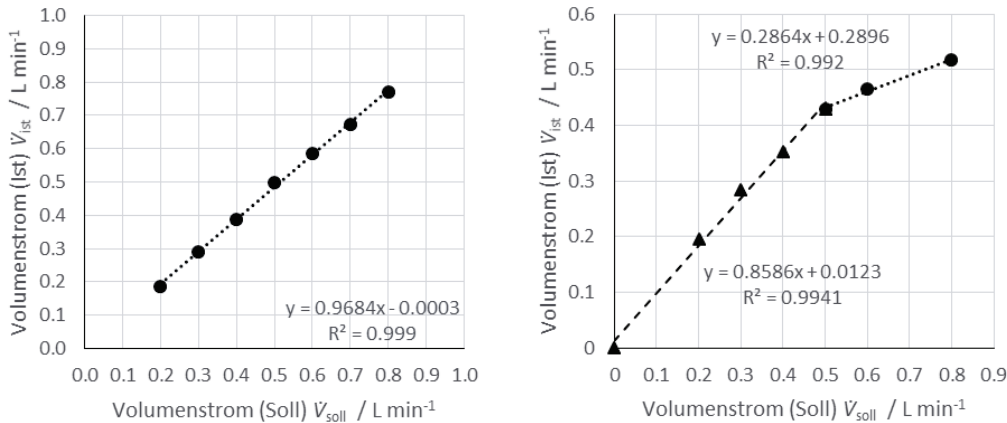


Abbildung A-2: Kalibrierungsmessungen der Schlauchpumpe für a) Wasser und b) Galinstan®.

A.1.2 Bestimmung der Filmdicke – Messergebnisse

Die Bestimmung der Filmdicke wird für sechs verschiedene Volumenströme jeweils per Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Messdaten werden in *Tabelle A-2* aufgeführt. Gemessen wird die Masse welche anschließend in eine Filmdicke samt Abweichung umgerechnet wurde.

A.1.3 Verweilzeituntersuchungen

Die gemessenen Daten aus den Verweilzeituntersuchungen sind in den *Abbildung A-3* bis *Abbildung A-4* dargestellt. Die Verweilzeitsummenfunktionen $F(t)$ entsprechen den Mittelwertkurven aus vier Messungen. Die Verweilzeitdichtefunktionen $E(t)$ wurden mithilfe zentraler Differenzen numerisch abgeleitet:

$$E(t_i) = \frac{F(t_{i+1}) - F(t_{i-1}))}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (\text{A-1})$$

Tabelle A-2: Gravimetrische Bestimmung der Nachlaufmenge im Fallfilmreaktor und aus den Messwerten bestimmte mittlere Filmdicken inkl. Standardabweichungen.

$\dot{V}_L / \text{L min}^{-1}$	Messungen			Auswertungen			
	m_1 / g	m_2 / g	m_3 / g	\bar{m} / g	s / g	δ / mm	s_δ / mm
0.48	20.1	19.69	18.75	19.51	0.69	0.31	0.01
0.68	21.94	20.49	23.18	21.87	1.35	0.35	0.02
0.97	24.46	24.92	24.22	24.53	0.36	0.39	0.01
1.26	26.36	26.24	28.28	26.96	1.14	0.43	0.02
1.45	28.82	26.32	30.75	28.63	2.22	0.46	0.03
1.94	31.61	28.98	32.32	30.97	1.76	0.49	0.03

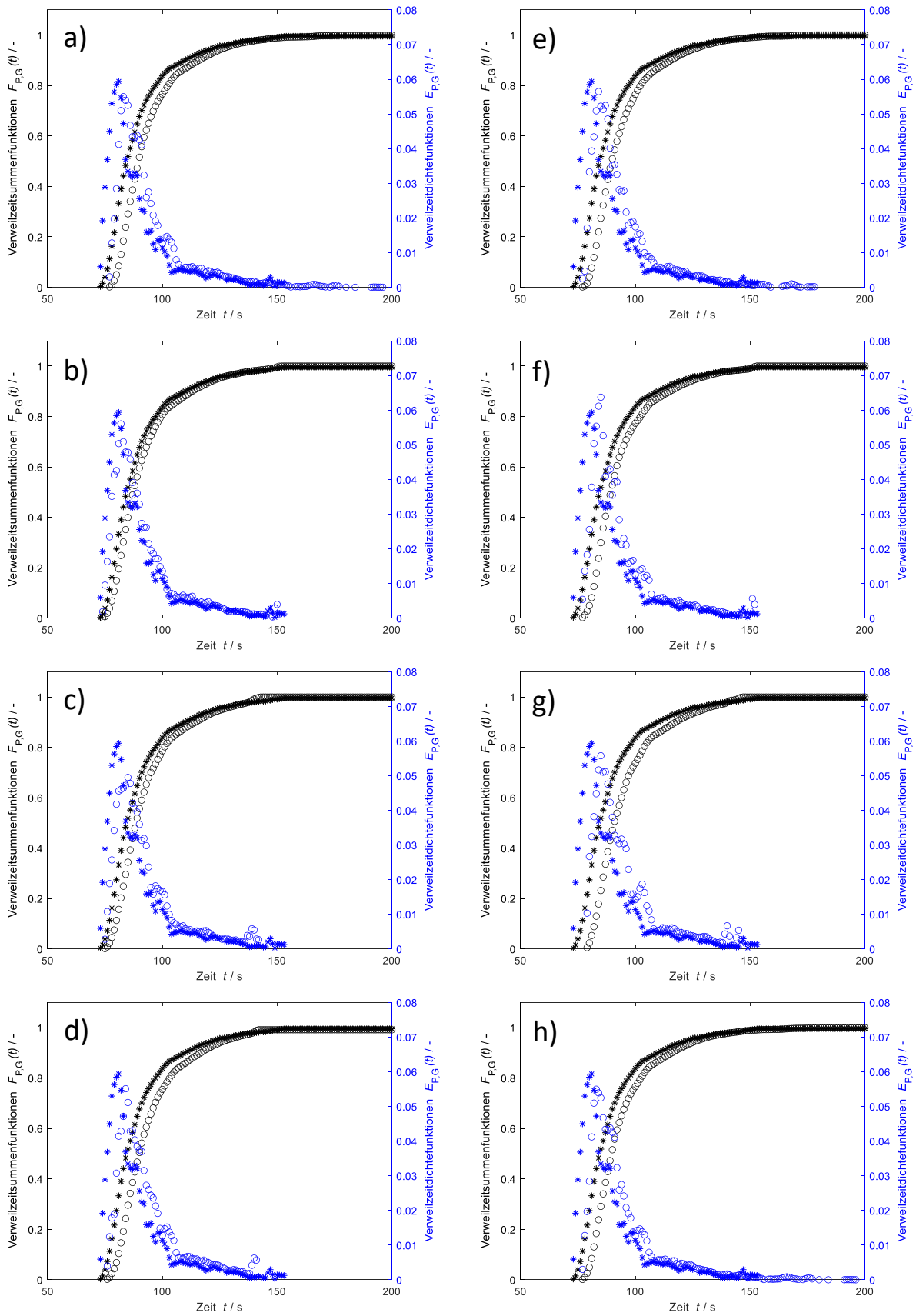


Abbildung A-3: experimentelle Verweilzeitsummen- und Dichtefunktionen des Gesamtsystems $\circ F_G(t)$ und $\circ E_G(t)$, und der Peripherie $* F_P(t)$ und $* E_P(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $Re_G = 87$ und variierender Filmreynoldszahl a)+e) $Re_F = 0$, b)+f) $Re_F = 102$, c)+g) $Re_F = 204$, d)+h) $Re_F = 306$.

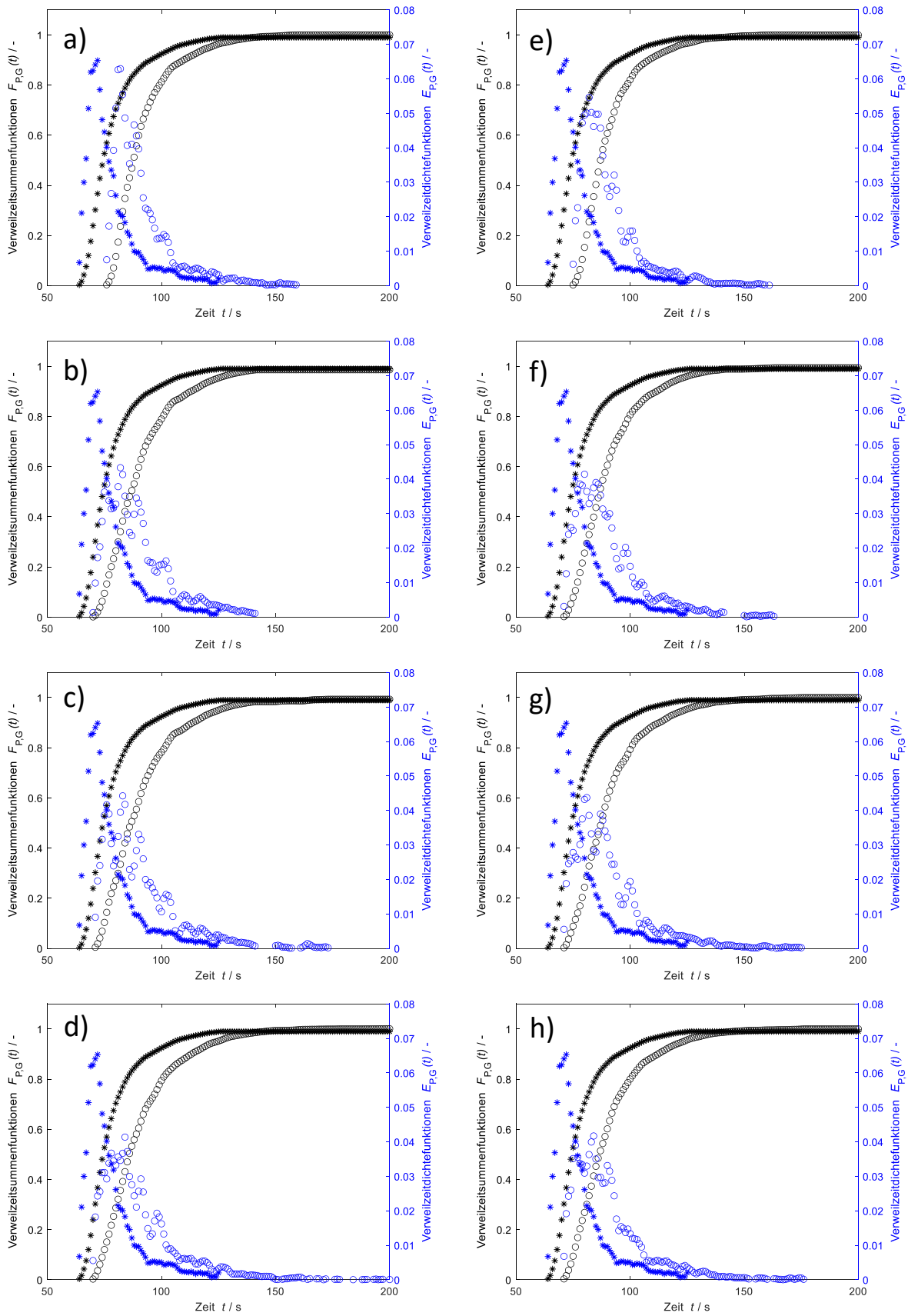


Abbildung A-4: experimentelle Verweilzeitsummen- und Dichtefunktionen des Gesamtsystems $\circ F_G(t)$ und $\circ E_G(t)$, und der Peripherie $* F_P(t)$ und $* E_P(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $Re_G = 290$ und variierender Filmreynoldszahl a)+e) $Re_F = 0$, b)+f) $Re_F = 102$, c)+g) $Re_F = 204$, d)+h) $Re_F = 306$.

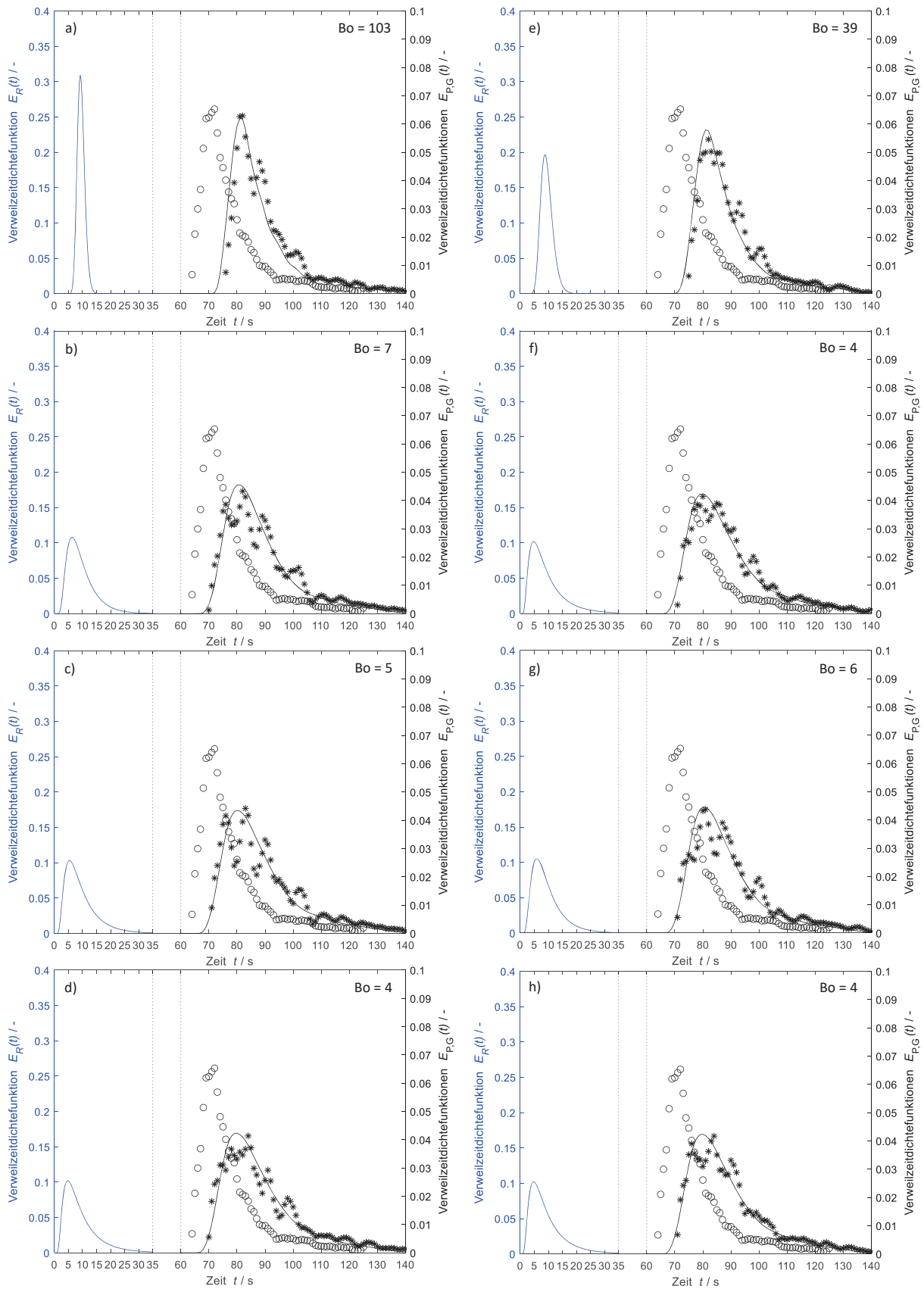


Abbildung A-5: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen $\circ E_{P,exp}(t)$ und $* E_{G,exp}(t)$ sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale $(-)$ $E_G(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $Re_G = 87$ und variierender Filmreynoldszahl a)+e) $Re_F = 0$ b)+f) $Re_F = 102$ c)+g) $Re_F = 204$ d)+h) $Re_F = 306$.

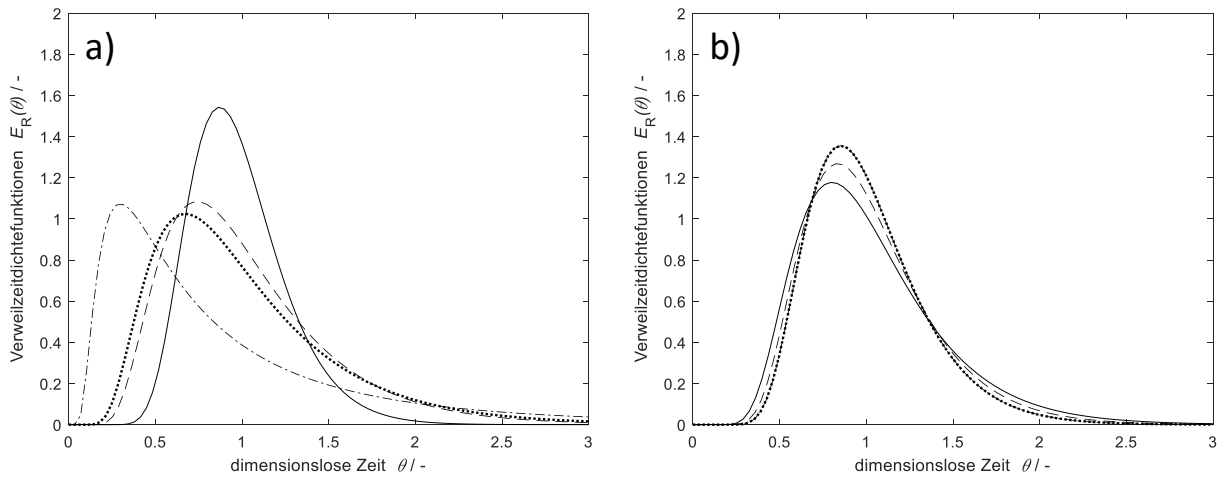


Abbildung A-6: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ für den a) Gegenstrombetrieb und den b) Gleichstrombetrieb für $Re_G = 290$ und $(-)$ $Re_F = 0$, $(--)$ $Re_F = 102$, $(-·-)$ $Re_F = 204$, $(··)$ $Re_F = 306$.

Die ermittelten Verweilzeitdichtefunktionen im Gleich- und Gegenstrombetrieb, für eine Reynoldszahl von 290 und variierende Filmvolumenströme zeigt Abbildung A-6. Im Gegenstrombetrieb fällt auf, dass bei $Re_F = 204$ vermeidlich eine Kurzschlussströmung aufgetreten ist. Tendenziell hätte diese auch bei noch höherem Flüssigvolumenstrom auftreten sollen. Vermutlich liegt bei dieser Messung ein Messfehler vor. Final kann der Fehler nicht mehr identifiziert werden.

A.2 Ergänzungen zur CFD-Modellierung

Die in Kapitel 2 dargestellten Ergebnisse umfassen die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse aus der Modellierung des Fallfilmreaktors. Weitere Ergänzungen zur Erstellung des Modells sowie Ergebnisse werden im Rahmen des Anhangs präsentiert.

A.2.1 Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen

Die thermodynamischen Zustandsgrößen Enthalpie, Entropie sowie die spezifischen Wärmekapazitäten von Methan und Wasserstoff werden mithilfe von polynomischen Korrelationen berechnet:

$$h(T_h) = 10^3 \cdot \left(a_0 + a_1 T_h + a_2 \frac{T_h^2}{2} + a_3 \frac{T_h^3}{3} + a_4 \frac{T_h^4}{4} + \frac{a_5}{T_h} \right) \text{ in J mol}^{-1} \quad (\text{A-2})$$

$$s(T_h) = a_6 + a_1 \ln(T_h) + a_2 T_h + a_3 \frac{T_h^2}{2} + a_4 \frac{T_h^3}{3} + \frac{a_5}{2T_h^2} \text{ in J (K mol)}^{-1} \quad (\text{A-3})$$

$$c_p(T_h) = \left(a_1 + a_2 T_h + a_3 T_h^2 + a_4 T_h^3 - \frac{a_5}{T_h^2} \right) \cdot \frac{10^3}{M_i} \text{ in J (kg K)}^{-1} \quad (\text{A-4})$$

$$T_h = \frac{T \text{ [K]}}{1000} \quad (\text{A-5})$$

Die zugehörigen Korrelationen befinden sich in *Tabelle A-3*.

Tabelle A-3: Koeffizienten zur Berechnung von Enthalpie, Entropie und spez. Wärmekapazität von Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur nach Gl. (A-2) bis Gl. (A-8)¹²⁷

Koeff.	Methan		Wasserstoff		Kohlenstoff
	T ≤ 1300 K	T > 1300 K	T ≤ 1000 K	1000 K < T < 2500 K	298 K < T < 6000 K
a ₀	-76.84376	-153.5327	-9.980797	-1.147438	13795.1392
a ₁	-0.703029	85.81217	33.066178	18.563083	26.62085987
a ₂	108.4773	11.26467	-11.363417	12.257357	4.53E-04
a ₃	-42.52157	-2.114146	11.432816	-2.859786	-4.46E+03
a ₄	5.862779	0.13819	-2.772874	0.268238	2.15E+06
a ₅	-0.678565	26.42221	0.158558	-1.97799	-7.87E+08
a ₆	158.7163	224.4143	172.707974	156.288133	7.10E+10
a ₇					-165.595118

Für Kohlenstoff weichen die Polynome etwas ab:

$$h(T) = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T^2}{2} + a_3 \ln(T) + \frac{a_4}{T} + \frac{a_5}{2T^2} + \frac{a_6}{3T^3} \quad \text{in J mol}^{-1} \quad (\text{A-6})$$

$$s(T) = a_7 + a_2 T + a_1 \ln(T) - \frac{a_3}{T} + \frac{a_4}{2T^2} + \frac{a_5}{3T^3} + \frac{a_6}{4T^4} \quad \text{in J (K mol)}^{-1} \quad (\text{A-7})$$

$$c_p(T) = \left(a_1 + a_2 T + \frac{a_3}{T} - \frac{a_4}{T^2} - \frac{a_5}{T^3} - \frac{a_6}{T^4} \right) \cdot \frac{10^3}{M_C} \quad \text{in J (kg K)}^{-1} \quad (\text{A-8})$$

Die zugehörigen Koeffizienten sind in *Tabelle A-3*.

A.2.2 Berechnung des Ofentemperaturprofils als externe Wärmequelle

Das Temperaturprofil des Ofens wurde unter Berücksichtigung einer externen Wärmequelle hinzugefügt. Der Verlauf des Profils setzte sich dabei aus verschiedenen Zonen zusammen. Im vordersten und im letzten Bereich wurde die Temperatur auf die Eingangstemperatur des Gases von 900 K gestellt. Dann existieren zwei Zonen in denen die Temperatur von 900 K auf die maximale Temperatur gehoben bzw. von der maximalen Temperatur wieder abgesenkt wurde. Dazwischen befand sich dann eine Zone in der die maximale Temperatur vorlag. Die mathematische Beschreibung erfolgte, aufgeteilt in fünf Zonen gemäß der Gleichungen:

$$T_{\text{Ofen}} = \begin{cases} T_1 & \text{für } x < L \cdot x_1^* \\ A_1 x^3 + A_2 x^2 + A_3 x + A_4 & \text{für } L \cdot x_1^* \leq x \leq L \cdot x_2^* \\ T_2 & \text{für } L \cdot x_2^* < x < L \cdot x_3^* \\ B_1 x^3 + B_2 x^2 + B_3 x + B_4 & \text{für } L \cdot x_3^* \leq x \leq L \cdot x_4^* \\ T_3 & \text{für } x > L \cdot x_4^* \end{cases} \quad (\text{A-9})$$

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{T_2 - T_1}{-0.5L^3(x_2^* - x_1^*)^3} & A_2 &= -1.5 \cdot A_1 L(x_2^* + x_1^*) \\
 A_3 &= -3A_1(Lx_1^*)^2 - 2A_2Lx_1^* & A_4 &= T_2 - A_1z_2^3 - A_2(Lx_2^*)^2 - A_3Lx_2^* \\
 B_1 &= \frac{T_3 - T_2}{-0.5L^3(x_4^* - x_3^*)^3} & B_2 &= -1.5 \cdot B_1 L(x_4^* + x_3^*) \\
 B_3 &= -3B_1(Lx_3^*)^2 - 2B_2Lx_3^* & B_4 &= T_2 - B_1(Lx_3^*)^3 - B_2(Lx_3^*)^2 - B_3Lx_3^*
 \end{aligned}
 \tag{A-10}$$

A.2.3 Physikalische Eigenschaften von Zinn

Als flüssiges Medium zum Betrieb des Fallfilmreaktors wurde Zinn eingesetzt. Um die Gleichungen zur Berechnung der Filmdicke lösen zu können, werden die physikalischen Eigenschaften des flüssigen Zinns in Abhängigkeit der Temperatur benötigt. Alle notwendigen, verwendeten Korrelationen sind in

Tabelle A-4: Physikalische Eigenschaften von flüssigem zinn als Funktion der Temperatur.

Eigenschaft	Korrelation	Temperatur	Quelle
$\rho_L / \text{kg m}^{-3}$	$7309 - 0.6127 \cdot T$	505K - 2753 K	128, 129
$\eta_L / \text{Pa} \cdot \text{s}$	$4.2 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{6560}{RT}\right)$	505 K – 1473 K	130
$c_{p,L} / \text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-1.43 \cdot 10^{-2} \cdot (T - 505.15) + 250.14$	505 K – 1073 K	lin. Extrap. aus ¹³¹
$\lambda_L / \text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	$14.185 + 0.0257 \cdot T$	500K – 1800K	132

Für die Wärmekapazität oberhalb von 1073 K lagen keine Messdaten vor, sodass die zugehörige Korrelation linear extrapoliert wird.

A.2.4 Modelleinstellungen in ANSYS Fluent R19.3

Dieser Abschnitt stellt die ausgewählten Modelle und eingestellten Randbedingungen in ANSYS Fluent R19.3 dar. Dazu werden Ausschnitte aus dem Originalmodell dargestellt.

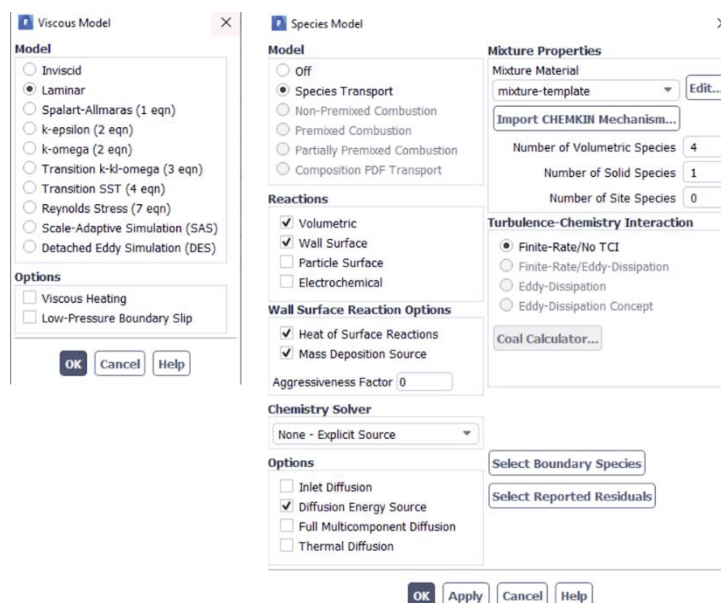


Abbildung A-7: Modelleinstellungen in ANSYS Fluent R19.3 für die Betrachtung der viskosen Kräfte und den Stofftransport.

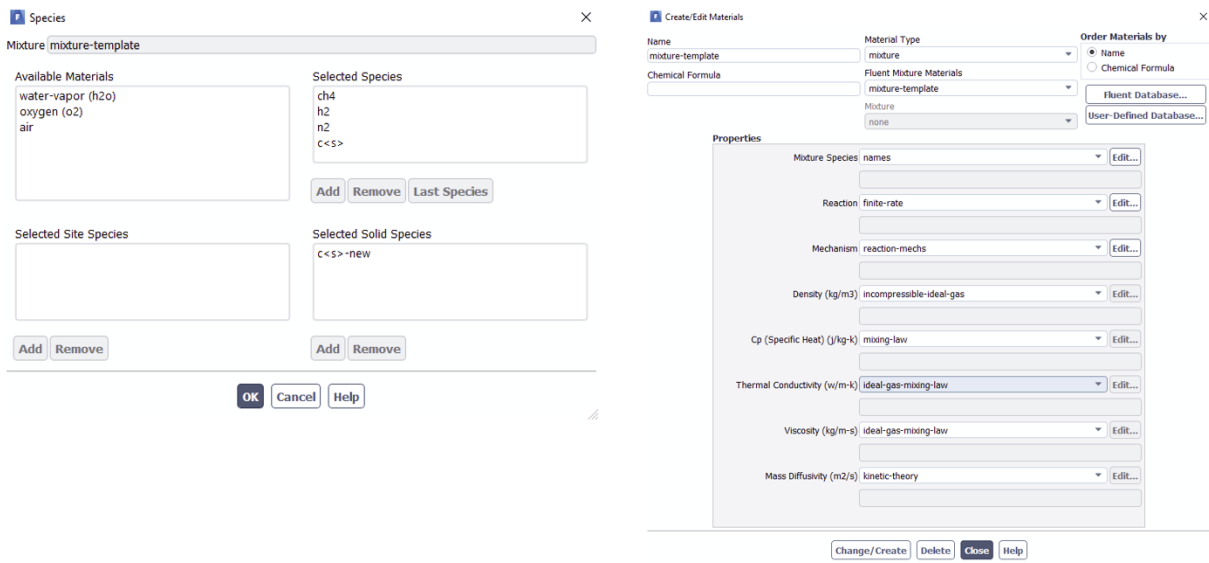


Abbildung A-8: Ausgewählte Spezies für die Gasphase (CH₄, H₂, N₂, C<S>) und als Feststoff (C<S>-new), sowie die Einstellungen der physikalischen Eigenschaften im Gasgemisch.

Als Strömungsmodell wird eine laminare Betrachtung der Gasphase ausgewählt, da die im Fallfilmreaktor untersuchten maximalen Reynoldszahlen bei 290 liegen. Die Zusammensetzung der Gasphase und die Berechnung physikalischer Größen des Gemisches, werden gesondert ausgewählt. Diese Einstellungen sind in *Abbildung A-8* dargestellt.

Neben Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff (gas) kann zusätzlich Stickstoff in den Reaktor gegeben werden, um beispielsweise eine Verdünnung des Reaktionsgases zu simulieren. Unter dem Punkt „Reaction“ (rechts im Bild) können die Reaktionen näher spezifiziert werden. Dieses zeigt *Abbildung A-9*. Neben der Gasphasenreaktion ist auch die Oberflächenreaktion hinterlegt. Soll diese vernachlässigt werden, kann sie einfach ausgeschlossen werden.

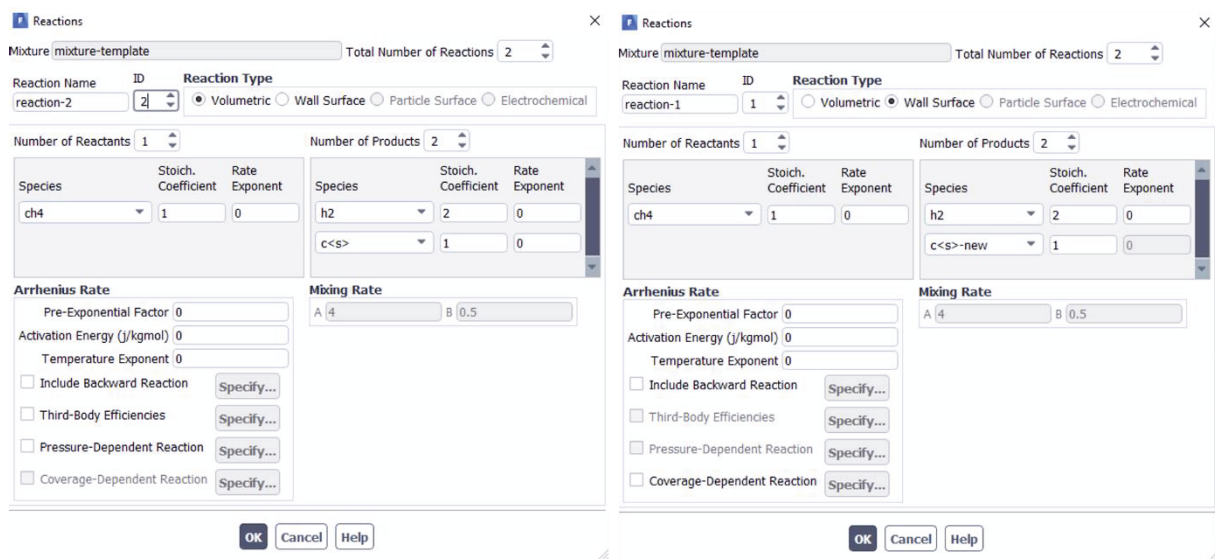


Abbildung A-9: Einstellungen und Spezifikation der Reaktionen im Fallfilmreaktor. Links sind die Einstellungen für die Gasphasenreaktion und rechts die Einstellungen für die Oberflächenreaktion am flüssigen Film dargestellt.

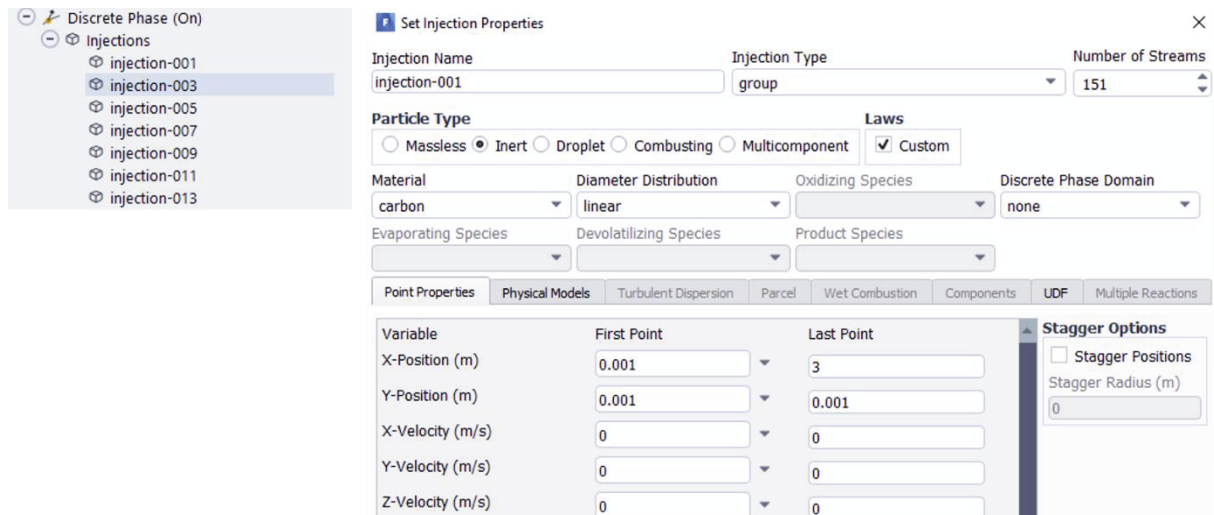


Abbildung A-10: Einstellungen für die Injektion von Partikeln. Links ist die Übersicht der radialen Injektionspositionen aufgeführt und rechts die Detailansicht für die Injektionen bei $r = 0,001$ m.

Es ist zu erkennen, dass kein Stoßfaktor und keine Aktivierungsenergie angegeben sind. Diese werden über sogenannte „User-Definiert-Funktionen“ (UDF), in der Programmiersprache C geschriebene Funktionen in das Modell eingebunden. Über die UDF werden beispielsweise auch die Geschwindigkeit des Fallfilms und dessen Temperatur berechnet, indem die in Kapitel 2 gegebenen Differentialgleichungen gelöst werden. Der Kohlenstoff wird einmal als Gasspezies und einmal als Feststoff eingefügt. Der in der Gasphase entstehende Kohlenstoff wird mittels eines über UDF programmierten Senkenterms dem Reaktor direkt wieder entzogen. Dieser „Trick“ ist notwendig um zu gewährleisten, dass das Gasvolumen ausschließlich aus Methan und Wasserstoff besteht und der Kohlenstoff später als fester Partikel berücksichtigt werden kann.

Die Einstellungen für die Partikelinjektion zeigt *Abbildung A-10*. An verschiedenen radialen Positionen im Reaktor, werden 151 Partikelinjektionspunkte entlang der Reaktorachse verteilt. Die Kopplung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt via UDF.

A.2.5 Erzeugung des Rechennetzes und Netzunabhängigkeit

Für die Erstellung des Rechennetzes wird das programminterne Meshing-Tool von ANSYS Fluent R19.3 verwendet. Das System wird 2D-rotationssymmetrisch betrachtet weshalb das Netz in einer zweidimensionalen Ebene erzeugt werden konnte. Dabei wird ein Netz aus rechtecken gewählt. Die Länge der einzelnen Rechenzellen konnte durch einen Parameter für die Wände vorgegeben werden. Um ein möglichst vom Rechennetz unabhängiges Ergebnis in den Simulationen erzielen zu können, wurden vier Rechennetze mit verschiedener Anzahl an Rechenzellen erzeugt. Als Vergleichssimulation wurde das vollständige Modell inklusive Wärmetransport und Reaktion verwendet. Als Zielgröße wurde der Umsatz am Reaktorausgang genutzt. Die Zellanzahl und errechneten Umsätze wurden in *Tabelle A-5* dargestellt. Ausschnitte des Netzes am Eingang, Ausgang und in der Filmzone sind in *Abbildung A-11* dargestellt.

Tabelle A-5: mittlere Größe der Rechenzellen, Anzahl der Rechenzellen und Ergebnisse der Simulationen.

Bezeichnung	Anzahl Zellen	Zelllänge radial	Zelllänge axial	Umsatz
grob	19920	1E-3	1E-3 – 2E-3	94,260
ist	76320	5E-4	5E-4 – 1E-3	94,794
fein	298960	2,5E-4	2,5E-4 – 5E-4	94,935
ultrafein	1182400	1,25E-4	1.25E-4 – 2,5E-4	94,974

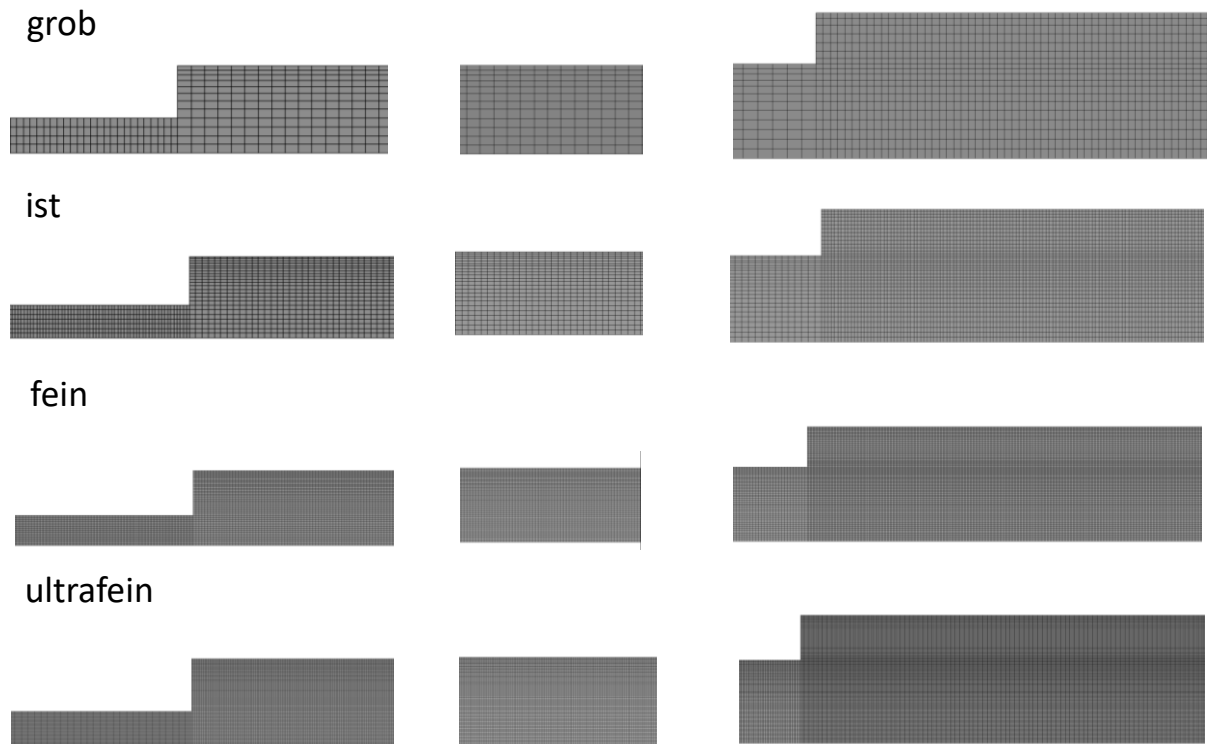


Abbildung A-11: Ausschnitte der erzeugten Netze am Reaktoreingang (links), -ausgang (rechts) und in der Filmzone (Mitte).

Durch Verfeinerung des Rechennetzes steigt der ermittelte Umsatz leicht an. Ausgehend vom „ist“-Zustand beträgt die Umsatzsteigerung bei vierfacher Zellzahl nur knapp 0,15 % und bei 16-facher Zellzahl fast 0,2 %. Bei Verringerung der Zellen auf ein Viertel, liegt der Umsatz 0,5 % tiefer. Als Kompromiss aus Genauigkeit und Rechenzeit wird das Netz mit der Bezeichnung „ist“ für die Simulationen ausgewählt.

A.2.6 Theoretische Verweilzeituntersuchung – Strömungsprofile entlang des Reaktors

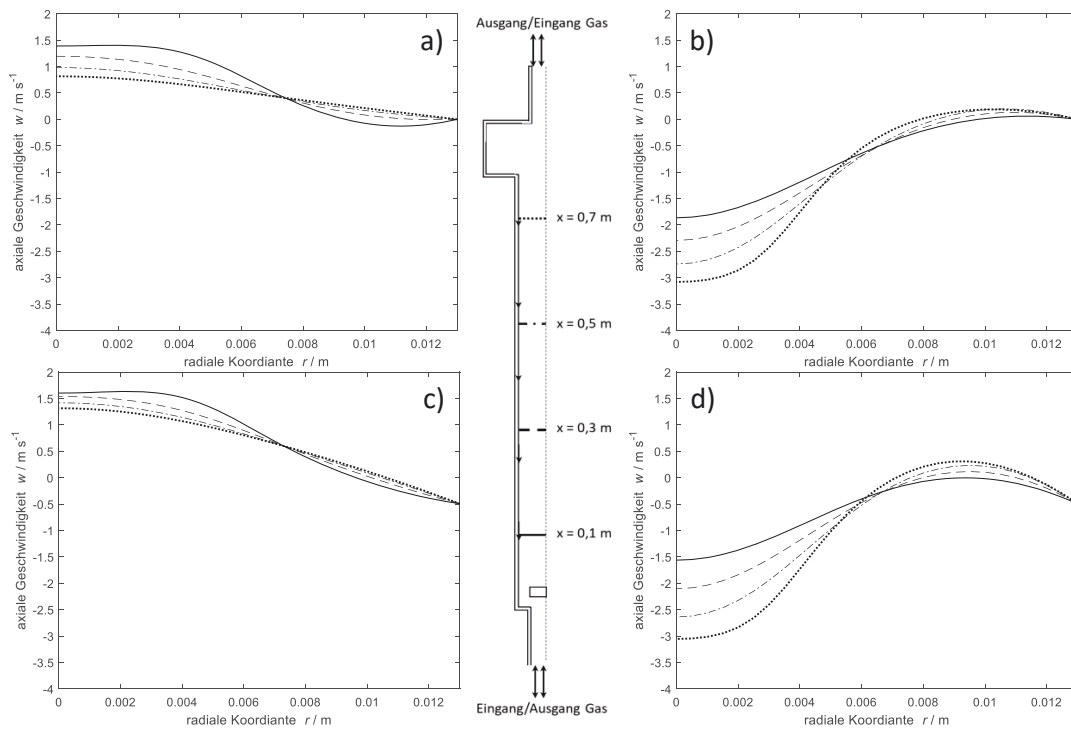


Abbildung A-12: Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und im b) Gleichstrom entlang des Reaktors für $Re_G = 290$ ohne Filmströmung und im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom mit Filmströmung ($Re_F = 98$) bei axialen Positionen von ($-$) $0,1 \text{ m}$, ($--$) $0,3 \text{ m}$, ($- \cdot -$) $0,5 \text{ m}$ und ($\cdot \cdot -$) $0,7 \text{ m}$.

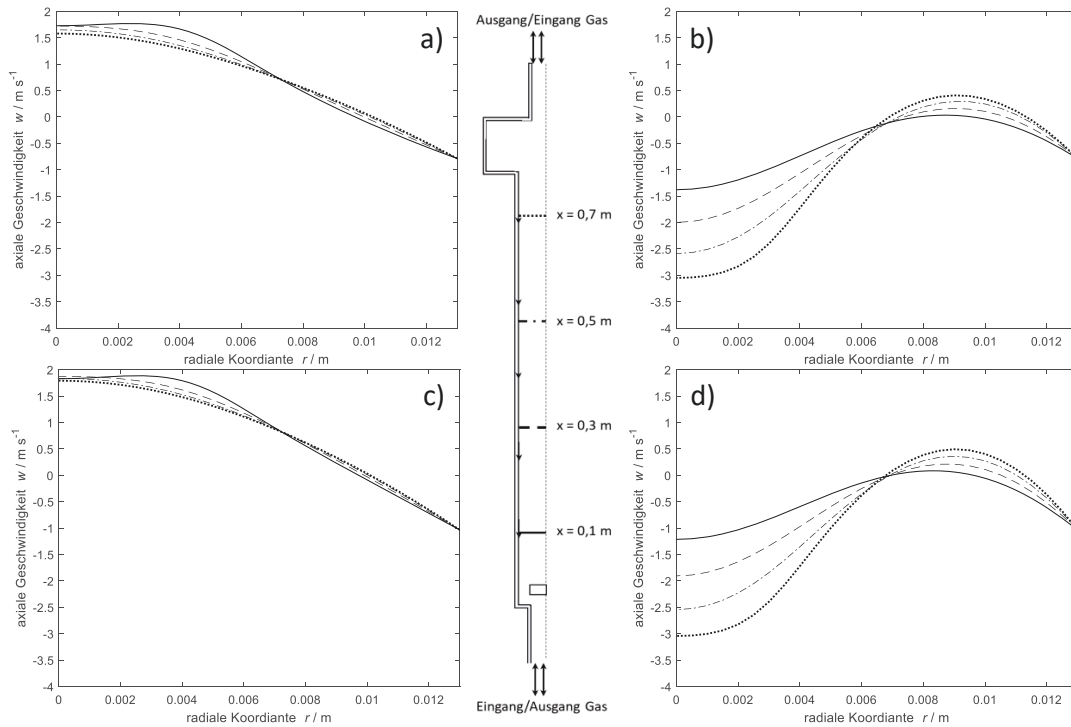


Abbildung A-13: Geschwindigkeitsprofile im a) Gegenstrom und im b) Gleichstrom entlang des Reaktors für $Re_G = 290$ und $Re_F = 197$, sowie im c) Gegenstrom und d) Gleichstrom mit $Re_F = 296$ bei axialen Positionen von ($-$) $0,1 \text{ m}$, ($--$) $0,3 \text{ m}$, ($- \cdot -$) $0,5 \text{ m}$ und ($\cdot \cdot -$) $0,7 \text{ m}$.

B. Rotierender Filmreaktor

Im Anhang B sind ergänzende Informationen zu den Untersuchungen des rotierenden Filmreaktors aufgeführt. Dabei wird zwischen Informationen zu den experimentellen Untersuchungen und den theoretischen Berechnungen des CFD-Modells unterschieden.

B.1 Experimentelle Untersuchungen

Dieser Abschnitt gibt Zusatzinformationen zu den experimentellen Untersuchungen des rotierenden Filmreaktors.

B.1.1 Versuchsanlagen

Für die Untersuchungen des rotierenden Filmreaktors werden zwei Versuchsanlagen konstruiert. Die erste Versuchsanlage (entsprechend *Abbildung 3-4*) ist in *Abbildung B-1* dargestellt.

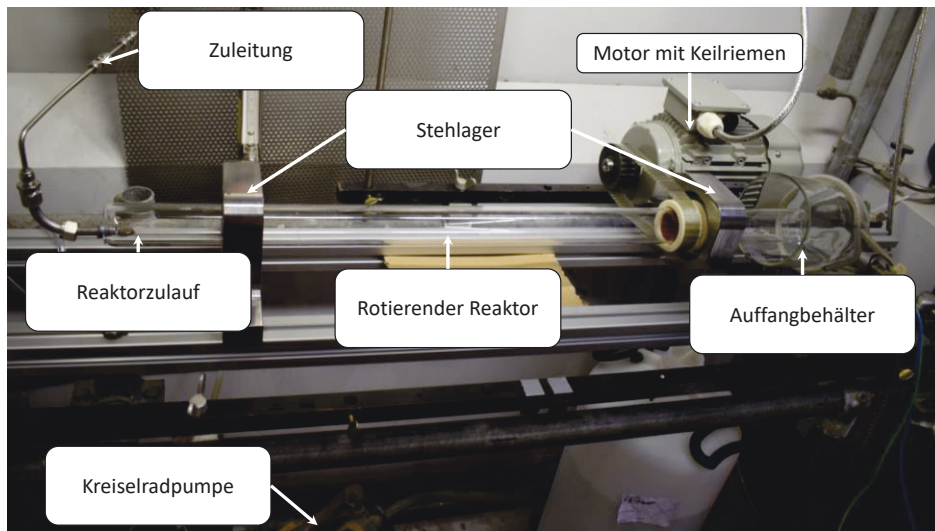


Abbildung B-1: Versuchsanlage zur Untersuchung der flüssigen Filmströmung.

Die zweite Versuchsanlage wird für Filmuntersuchungen und Studien der Gasphasenströmung eingesetzt. Diese zeigt *Abbildung B-2*. Zudem ist eine Detailansicht des statischen Behälters am Flüssigkeitseingang dargestellt.

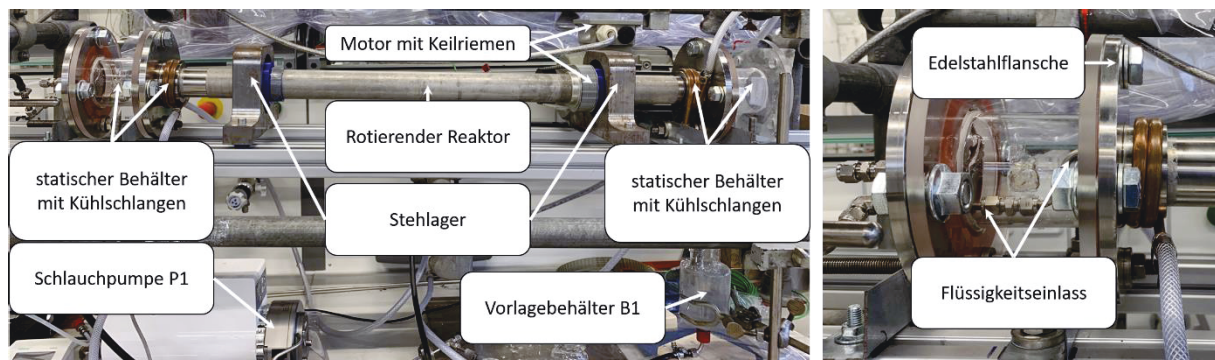


Abbildung B-2: Versuchsanlage für Filmuntersuchungen und für Studien der Gasphasenströmung.

Für weitere Details zeigen *Abbildung B-3* bis *Abbildung B-6* die technischen Zeichnungen für die Bauteile der statischen Behälter. Das gefertigte Lagergehäuse zeigt *Abbildung B-7*.

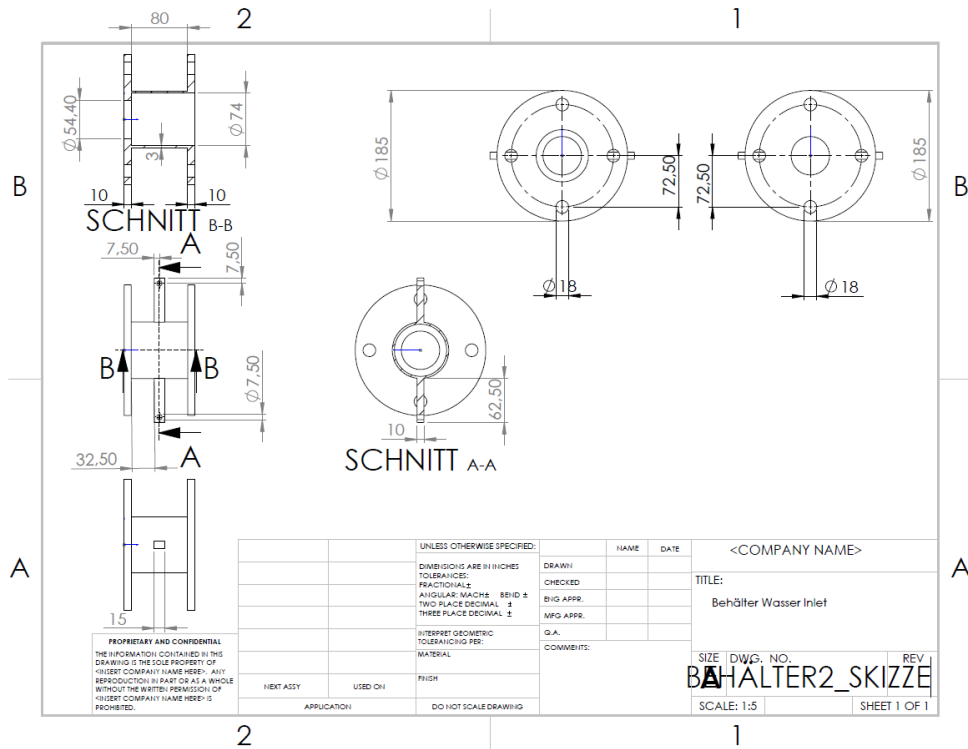


Abbildung B-3: Technische Zeichnung des Behälters mit Eingang der Flüssigkeit.

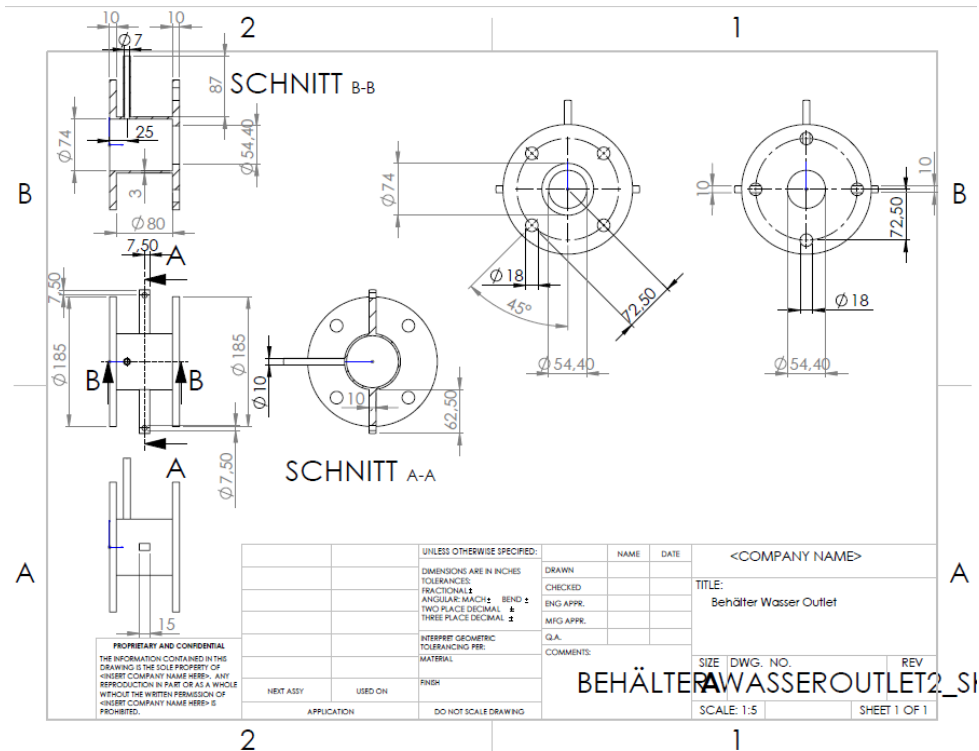


Abbildung B-4: Technische Zeichnung des Behälters mit Ausgang der Flüssigkeit.

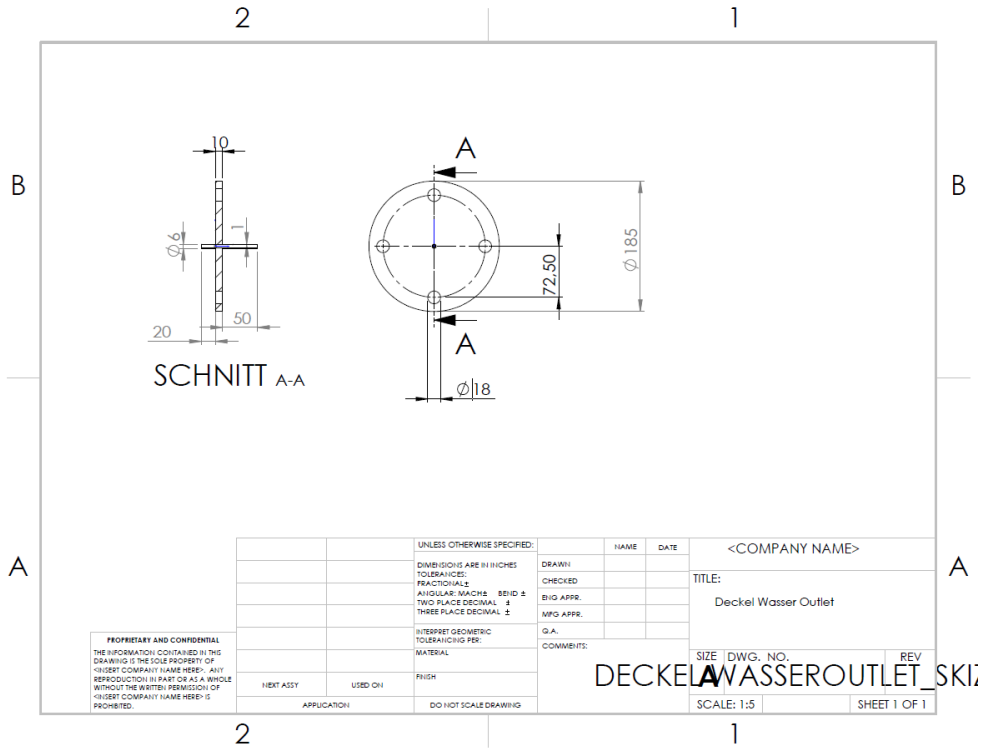


Abbildung B-5: Technische Zeichnung des Behälterdeckels mit Gaszugang/ausgang.

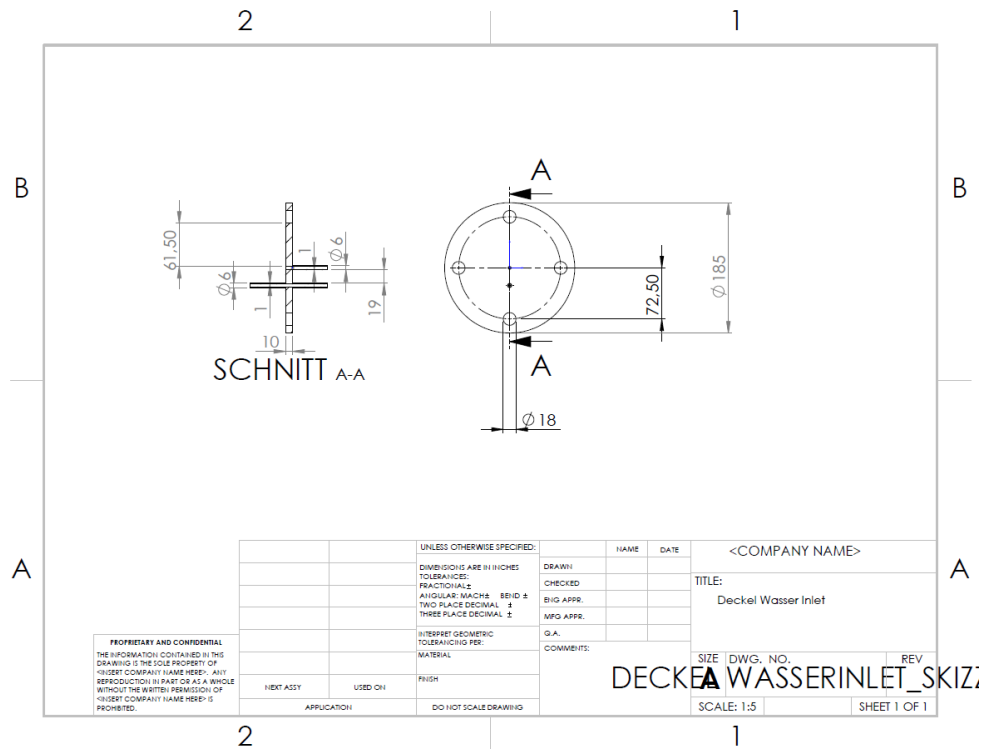


Abbildung B-6: Technische Zeichnung des Behälterdeckels mit Flüssigkeitszugang und Gaszugang/ausgang.

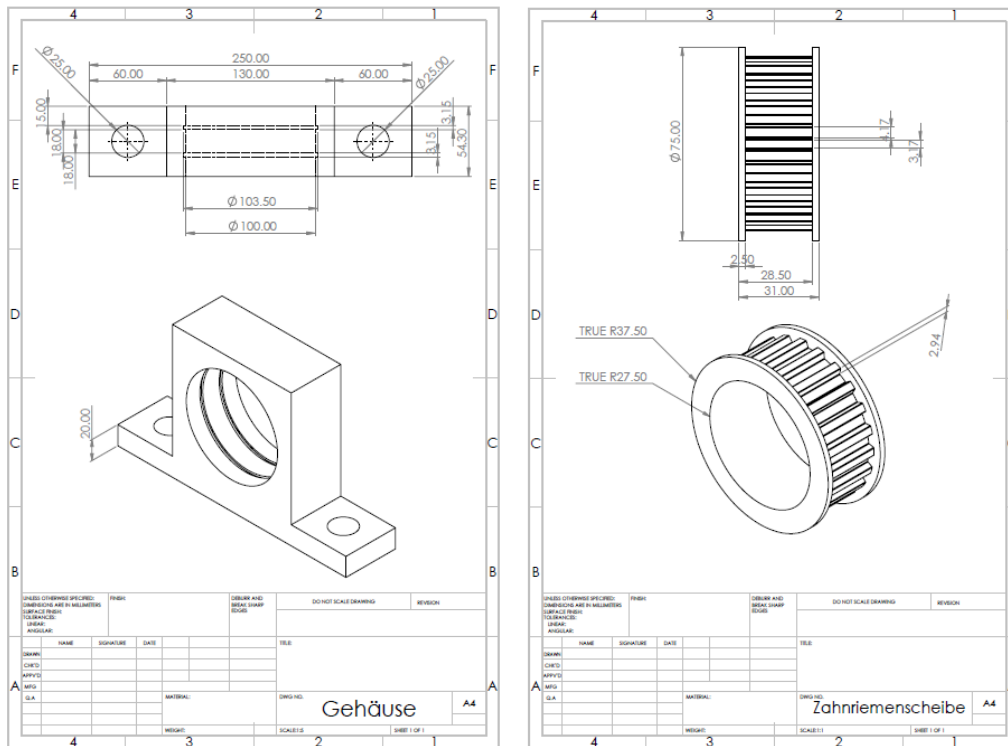


Abbildung B-7: Technische Zeichnung der Lagergehäuse für die rotierende Versuchsanlage sowie die Zahnriemenscheibe zum Antrieb des rotierenden Reaktors.

Eine Zusammenfassung der Unterschiede beider Versuchsanlagen gibt Tabelle B-1.

Tabelle B-1: Charakteristiken und Unterschiede der Versuchsanlagen zur Untersuchung rotierender Filmströmungen

Fördereinheit	Volumenstromregelung	Reaktormaterial	Medien	gasdicht	Neigung
Schlauchpumpe	Pumpendrehfrequenz	Edelstahl	VE-Wasser Galinstan®	Ja	3°
Kreiselpumpe	Schwebekörperregler	Borosilikatglas	VE-Wasser	Nein	2,3°

B.1.2 Messdaten zur Bestimmung der Ringströmung

Die Daten des Einsetzens und Abreißens der Filmströmung sind in *Tabelle B-2* dargestellt. Anhand der Daten ist die Hysterese des Einsetzens und Abreißens gut zu erkennen.

Tabelle B-2: Messergebnisse des Einsetzens und Abreißens der Ringströmung sowie zur Bestimmung der Pool-Reynoldszahl Re_{Pool} .

VE-Wasser			
$\dot{V}_L / \text{L min}^{-1}$	Re_{Pool}	$rpm_{\text{ein}} / \text{min}^{-1}$	$rpm_{\text{ab}} / \text{min}^{-1}$
0,19	780,35 $\begin{matrix} + 4,89 \\ - 4,78 \end{matrix}$	469,80 $\pm 3,74$	442,15 $\pm 6,52$
0,29	1030,35 $\begin{matrix} + 14,08 \\ - 13,37 \end{matrix}$	481,90 $\pm 2,59$	452,09 $\pm 5,65$
0,39	1297,99 $\begin{matrix} + 69,85 \\ - 50,80 \end{matrix}$	508,68 $\pm 8,33$	427,46 $\pm 6,86$
0,48	1484,77 $\begin{matrix} + 32,32 \\ - 29,83 \end{matrix}$	491,40 $\pm 7,48$	409,31 $\pm 12,96$
0,58	1822,10 $\begin{matrix} + 32,22 \\ - 30,17 \end{matrix}$	492,78 $\pm 5,00$	424,00 $\pm 10,48$
0,68	1946,77 $\begin{matrix} + 28,95 \\ - 27,40 \end{matrix}$	510,41 $\pm 6,86$	436,97 $\pm 1,50$
0,77	2180,23 $\begin{matrix} + 69,87 \\ - 62,28 \end{matrix}$	519,92 $\pm 5,40$	450,79 $\pm 2,59$
Galinstan®			
0,27	2767,96 $\begin{matrix} + 191,67 \\ - 150,90 \end{matrix}$	584,29 $\pm 12,96$	513,00 $\pm 12,96$
0,43	3853,18 $\begin{matrix} + 99,33 \\ - 90,34 \end{matrix}$	616,69 $\pm 12,96$	564,85 $\pm 12,96$
0,49	4051,89 $\begin{matrix} + 189,52 \\ - 160,66 \end{matrix}$	681,50 $\pm 12,96$	616,69 $\pm 12,96$

B.1.3 Verweilzeitverhalten der Flüssigkeit

In Kapitel 3 werden nur die Verweilzeitsummenkurven für den kleinsten und den größten untersuchten Volumenstrom dargestellt. Die Ergebnisse der weiteren Versuche zeigt ABB

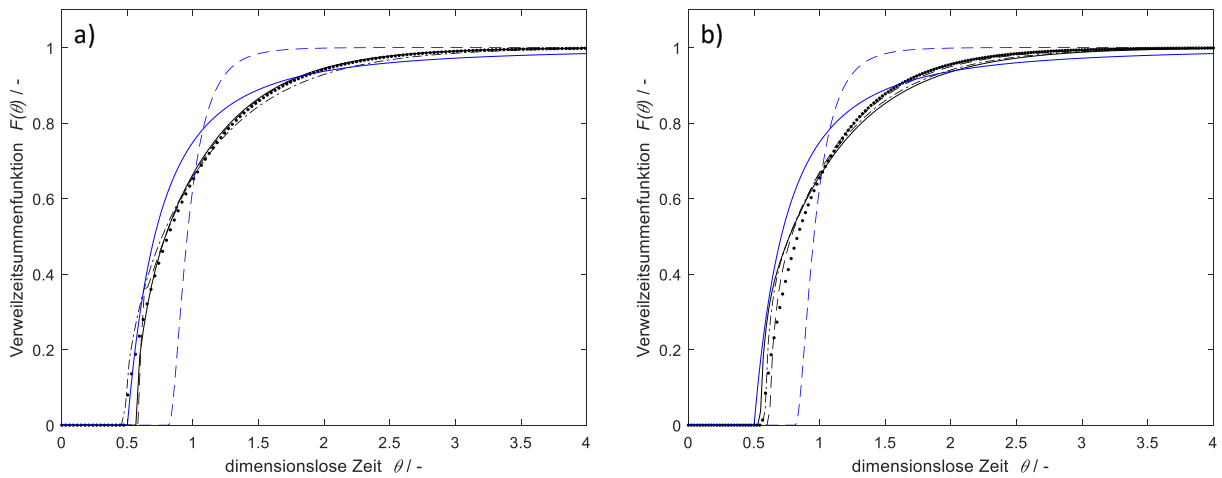


Abbildung B-8: Verweilzeitsummenkurven für die Messungen der Verweilzeit des VE-Wasserfilms im rotierenden Borosilikatrohr, verglichen mit den analytischen Lösungen für eine laminare und eine turbulente Strömung für a) $Re = 34$ und (–) $rpm = 625 \text{ min}^{-1}$, (– –) $rpm = 714 \text{ min}^{-1}$, (· –) $rpm = 893 \text{ min}^{-1}$, (· ·) $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, und b) $Re = 68$ (–) $rpm = 714 \text{ min}^{-1}$, (– –) $rpm = 804 \text{ min}^{-1}$, (· –) $rpm = 893 \text{ min}^{-1}$, (· ·) $rpm = 982 \text{ min}^{-1}$, sowie für ein (–) laminares Strömungsröhr und eine (– –) turbulente Strömung (1/7-Potenz).

B.1.4 Verweilzeitverhalten der Gasphase

Die gemessenen Verweilzeitsummenkurven und daraus ermittelten Verweilzeitdichtefunktionen für den rotierenden Filmreaktor sind *Abbildung B-9* und *Abbildung B-10* dargestellt

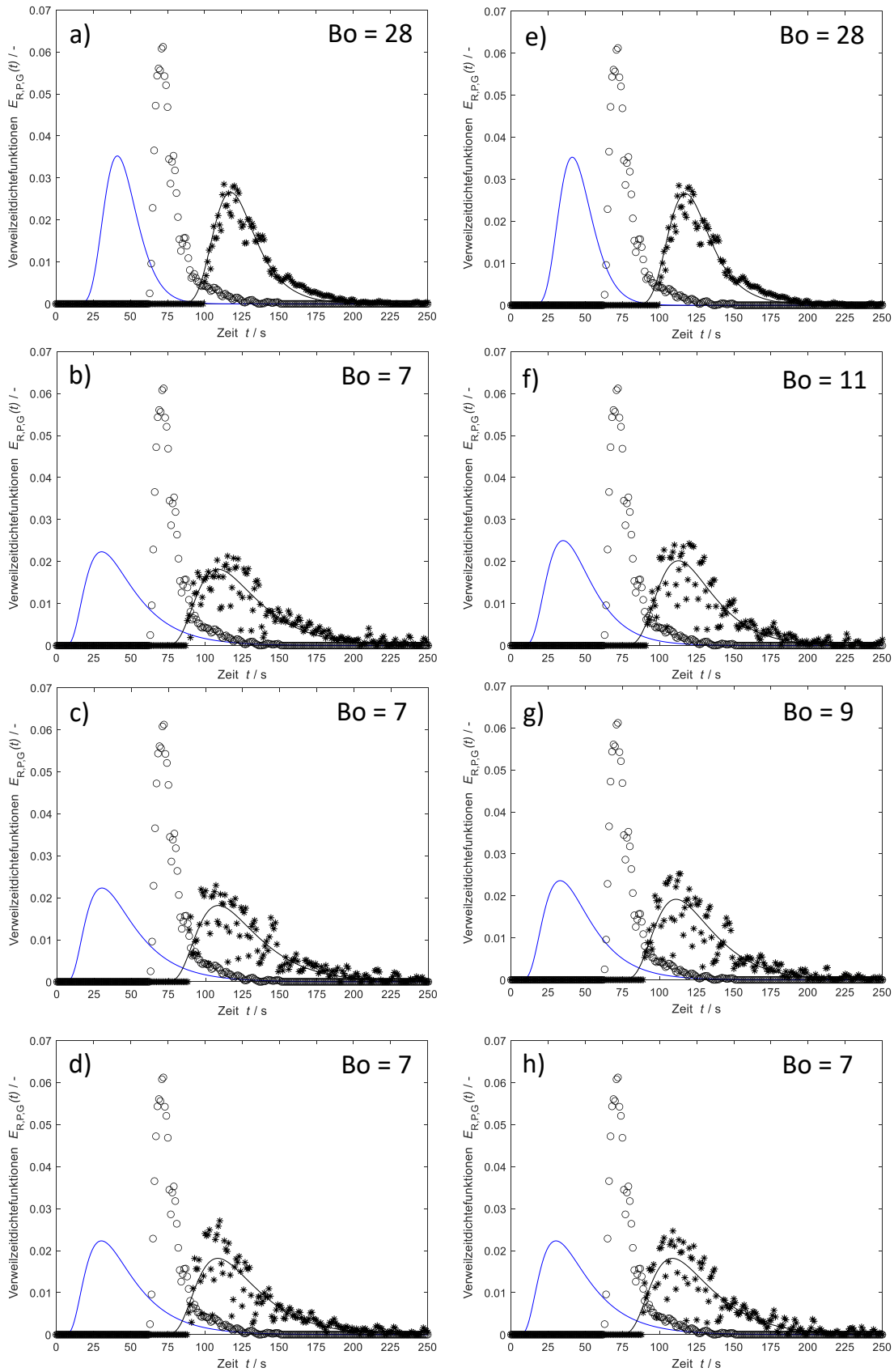


Abbildung B-9: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen $\circ E_{P,exp}(t)$ und $* E_{G,exp}(t)$ sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale (-) $E_G(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $\dot{V}_G = 3 \text{ L min}^{-1}$ und Rotationsfrequenzen von a)+e) $\text{rpm} = 0 \text{ min}^{-1}$, b)+f) $\text{rpm} = 617 \text{ min}^{-1}$, c)+g) $\text{rpm} = 746 \text{ min}^{-1}$, d)+h) $\text{rpm} = 876 \text{ min}^{-1}$.

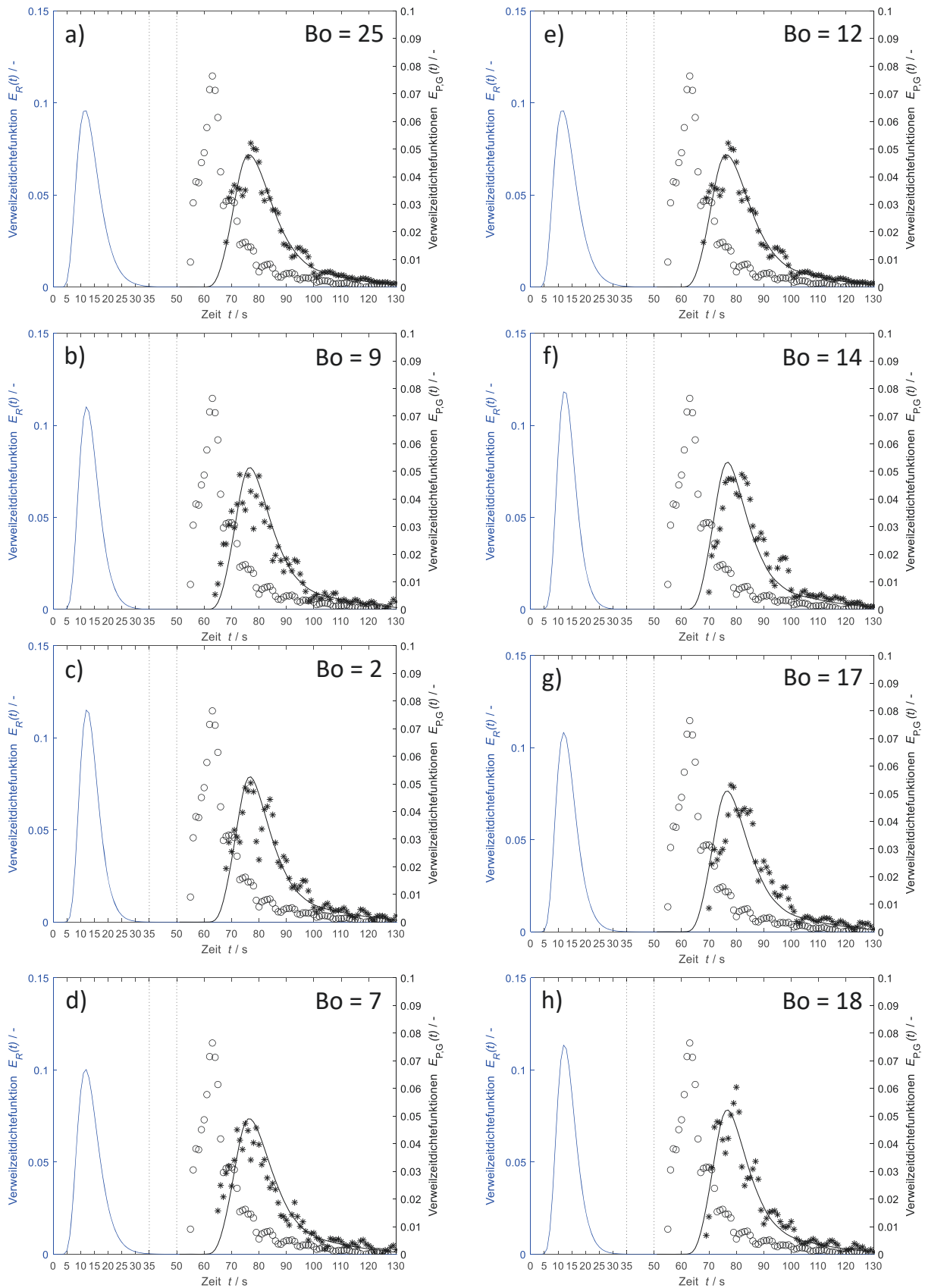


Abbildung B-10: berechnete Verweilzeitdichtefunktion des Reaktors $E_R(t)$ (blau), gemessene Verweilzeitdichtefunktionen $\circ E_{P,exp}(t)$ und $*E_{G,exp}(t)$ sowie die durch Faltung berechneten Antwortsignale $(-)$ $E_G(t)$ für a)-d) Gegenstrom und e)-h) Gleichstrom bei $\dot{V}_G = 10 \text{ L min}^{-1}$ und Rotationsfrequenzen von a)+e) $\text{rpm} = 0 \text{ min}^{-1}$, b)+f) $\text{rpm} = 617 \text{ min}^{-1}$, c)+g) $\text{rpm} = 746 \text{ min}^{-1}$, d)+h) $\text{rpm} = 876 \text{ min}^{-1}$.

B.2 CFD-Simulation des rotierenden Filmreaktors

In diesem Abschnitt sind Zusatzinformationen der simulativen Arbeiten am rotierenden Filmreaktor zu finden.

B.2.1 Ergänzungen zum NSG-Modell

Die Lösung des Integrals zur Berechnung der dimensionslosen Geschwindigkeit \tilde{u} wird folglich dargestellt. Ausgehend von Gl. (3-41) soll das darin enthaltene Integral

$$\int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \cdot \left. \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{z}} \right|_{\xi, \tilde{z}} d\xi \quad (\text{B-1})$$

gelöst werden. Aus Gl. (3-40) kann die Ableitung von \tilde{w} ermittelt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{z}} = \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{z}^2} \cdot \frac{1}{2\tilde{\delta}_0} \cdot \left(\frac{\tilde{\delta}_0 \tilde{y}}{2} \cdot (\tilde{\delta}_0 \tilde{y} - 2) - (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})) \ln(1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0) \right) \\ + \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} - \sin \alpha \frac{Re}{Fr} \right) \frac{1}{2\tilde{\delta}_0^2} \cdot \left(\tilde{\delta}_0 \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \cdot \ln(1 - \tilde{y} \tilde{\delta}_0) \right). \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

Einsetzen von Gl. (B-2) gibt den zu lösenden Ausdruck für das Integral:

$$\begin{aligned} \int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \cdot \left[\frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{z}^2} \cdot \frac{1}{2\tilde{\delta}_0} \right. \\ \cdot \left(\frac{\tilde{\delta}_0 \xi}{2} \cdot (\tilde{\delta}_0 \xi - 2) - (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})) \ln(1 - \xi \tilde{\delta}_0) \right) \\ \left. + \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} - \sin \alpha \frac{Re}{Fr} \right) \frac{1}{2\tilde{\delta}_0^2} \cdot \left(\tilde{\delta}_0 \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \cdot \ln(1 - \xi \tilde{\delta}_0) \right) \right] d\xi \end{aligned} \quad (\text{B-3})$$

Für eine bessere Übersicht wird das Integral an der Addition getrennt und einzeln gelöst. Der vordere Teil ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{z}^2} \frac{1}{2\tilde{\delta}_0} \cdot \int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \left(\frac{\tilde{\delta}_0 \xi}{2} \cdot (\tilde{\delta}_0 \xi - 2) \right. \\ \left. - (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})) \ln(1 - \xi \tilde{\delta}_0) \right) d\xi \end{aligned} \quad (\text{B-4})$$

mit

$$k_1 = \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{z}^2} \frac{1}{2\tilde{\delta}_0} \quad (\text{B-5})$$

und

$$\begin{aligned} a_1 = \int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \left(\frac{\tilde{\delta}_0 \xi}{2} \cdot (\tilde{\delta}_0 \xi - 2) \right. \\ \left. - (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})) \ln(1 - \xi \tilde{\delta}_0) \right) d\xi. \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

ist

$$a_1 = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{4} \tilde{\delta}_0^3 \tilde{y}^4 - \tilde{\delta}_0^2 \tilde{y}^3 - \frac{1}{2} \tilde{\delta}_0^2 \tilde{y}^2 \tilde{\delta}(\tilde{z}) + \tilde{y} \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z}) + \frac{3}{2} \tilde{\delta}_0 \tilde{y}^2 - \tilde{y} \right. \\ \left. + \frac{(\tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z}) - 1)(\tilde{\delta}_0 \tilde{y} - 1)^2 \ln(1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{y})}{\tilde{\delta}_0} \right]. \quad (\text{B-7})$$

Der zweite Teil des Integrals wird ebenfalls gelöst:

$$\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} - \sin \alpha \frac{Re}{Fr} \right) \frac{1}{2 \tilde{\delta}_0^2} \cdot \int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \cdot \left(\tilde{\delta}_0 \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \cdot \ln(1 - \xi \tilde{\delta}_0) \right) d\xi \quad (\text{B-8})$$

mit

$$k_2 = \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} - \sin \alpha \frac{Re}{Fr} \right) \frac{1}{2 \tilde{\delta}_0^2} \quad (\text{B-9})$$

und

$$a_2 = \int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \cdot \left(\tilde{\delta}_0 \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \cdot \ln(1 - \xi \tilde{\delta}_0) \right) d\xi \quad (\text{B-10})$$

$$a_2 = \frac{1}{4} \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \left[2 \tilde{\delta}_0 \tilde{y} - \tilde{\delta}_0^2 \tilde{y}^2 + 2(\tilde{\delta}_0 \tilde{y} - 1)^2 \ln(1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{y}) \right]. \quad (\text{B-11})$$

Die Konstanten k_1 und k_2 enthalten jeweils noch Ableitungen der Druckgleichung welche noch ermittelt werden müssen. Dazu wird Gl. (3-39) zweimal differenziert:

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} = - \frac{\gamma}{Ca} \cdot \frac{\tilde{\delta}_0}{(1 - \tilde{\delta}(\tilde{z}) \tilde{\delta}_0)^2} \left(\tilde{\delta}_0 \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \right) + 2 \frac{Re_{\text{rot}}^2}{Re} \tilde{\delta}_0^3 \gamma \\ \cdot \left(\frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z}) \frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \right) \quad (\text{B-12})$$

und

$$\frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{z}^2} = \frac{\partial^2 \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}^2} \left(2 \frac{Re_{\text{rot}}^2}{Re} \tilde{\delta}_0^3 \gamma (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})) - \frac{\gamma}{Ca} \cdot \left(\frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{\delta}(\tilde{z}) \tilde{\delta}_0} \right)^2 \right) \\ - 2 \left(\frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \right)^2 \cdot \left(\frac{\gamma}{Ca} \left(\frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})} \right)^3 + \tilde{\delta}_0^4 \frac{Re_{\text{rot}}^2}{Re} \gamma \right). \quad (\text{B-13})$$

Durch Einführung der Konstanten a_3 und a_4 wird der Ausdruck übersichtlicher:

$$a_3 = \left(2 \frac{Re_{\text{rot}}^2}{Re} \tilde{\delta}_0^3 \gamma (1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})) - \frac{\gamma}{Ca} \cdot \left(\frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{\delta}(\tilde{z}) \tilde{\delta}_0} \right)^2 \right) \quad (\text{B-14})$$

$$a_4 = \left(\frac{\gamma}{Ca} \left(\frac{\tilde{\delta}_0}{1 - \tilde{\delta}_0 \tilde{\delta}(\tilde{z})} \right)^3 + \tilde{\delta}_0^4 \frac{Re_{\text{rot}}^2}{Re} \gamma \right) \quad (\text{B-15})$$

Die Lösung des ursprünglichen Integral kann somit dargestellt werden als:

$$\int_0^{\tilde{y}} (\tilde{\delta}_0 \xi - 1) \cdot \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \tilde{z}} \Big|_{\xi, \tilde{z}} d\xi \quad (\text{B-16})$$

$$= \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{z}^2} \frac{1}{2\tilde{\delta}_0} \cdot a_1 + \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} - \sin \alpha \frac{Re}{Fr} \right) \frac{1}{2\tilde{\delta}_0^2} \cdot a_2$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial \tilde{z}^2} = \frac{\partial^2 \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}^2} \cdot a_3 - 2 \left(\frac{\partial \tilde{\delta}}{\partial \tilde{z}} \right)^2 \cdot a_4. \quad (\text{B-17})$$

B.2.2 Auswahl des Turbulenzmodells

Für die Wahl des Turbulenzmodells wird eine kurze Vorstudie durchgeführt. Die Untersuchungen von Kikuyama et al.⁸⁹ zeigen, dass die Strömung laminar einströmender Fluide durch die Rotation destabilisiert werden und ein eher turbulentes Strömungsprofil erzeugt wird. Der experimentelle Aufbau von Kikuyama et al.⁸⁸⁻⁹⁰ wird mit dem Modell simuliert. Das gemessene Geschwindigkeitsprofil wird mit den berechneten Profilen verglichen. Die Gegenüberstellung von k - ε -RNG-Modell und k - ω -SST-Modell zeigt *Abbildung B-11* für Reynoldszahlen der Gasströmung von 600 und 1000. Das k - ε -RNG-Modell zeigt für beide von Kikuyama et al.⁸⁸⁻⁹⁰ untersuchten Reynoldszahl eine gute Übereinstimmung. Das k - ω -SST-Modell ist im Bereich der höheren Reynoldszahlen ausreichend genau. Bei geringen Rotationsreynoldszahlen wird der Effekt eher überschätzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden tendenziell kleinere Reynoldszahlen und größere Rotationsreynoldszahlen eingestellt. Für diesen Bereich scheinen beide Modelle plausible Ergebnisse zu liefern. Im Rahmen der numerischen Untersuchungen kam es bei Verwendung des k - ε -RNG-Modell hin und wieder zu Konvergenzproblemen. Das k - ω -SST-Modell verhält sich besonders unter Berücksichtigung der Pyrolysereaktion robuster, weshalb es für alle Studien zugrunde gelegt wird.

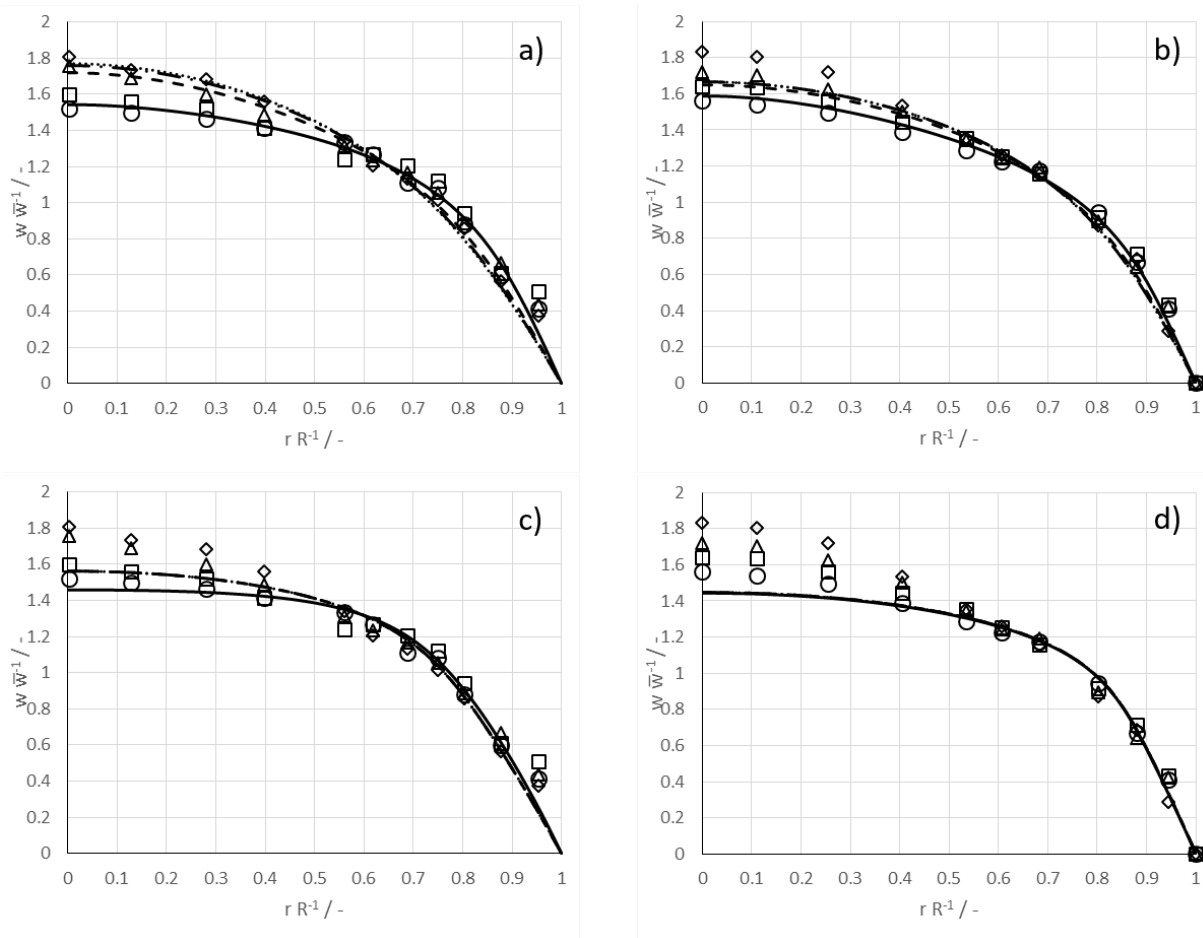


Abbildung B-11: Vergleich der Messergebnisse von Kikuyama et al.⁸⁸⁻⁹⁰ mit Simulationen des a) k - ϵ -RNG-Modells bei $Re = 600$, b) k - ϵ -RNG-Modells bei $Re = 1000$, c) k - ω -SST-Modells bei $Re = 600$ und d) k - ω -SST-Modells bei $Re = 1000$ für $Re_{Rot} = \diamond 500, \triangle 1000, \square 2000, \circ 4000$.

B.2.3 Netzunabhängigkeit

Die Erstellung des Rechnernetzes ist äquivalent zum Fallfilmreaktor. Auch für den rotierenden Filmreaktor werden verschiedene Auflösungen simuliert. Die Zelllängen, Anzahl der Rechenzellen und erzielten Umsatz bei $rpm = 900 \text{ min}^{-1}$, $\dot{V}_G = 16,5 \text{ L min}^{-1}$ und $T_{max} = 1600 \text{ K}$ sind in Tabelle gelistet.

Tabelle B-3: mittlere Größe der Rechenzellen, Anzahl der Rechenzellen und Ergebnisse der Simulationen.

Bezeichnung	Anzahl Zellen	Zelllänge radial	Zelllänge axial	Umsatz
grob	20170	1E-3	1E-3 – 2E-3	83,408
ist	78700	5E-4	5E-4 – 1E-3	84,524
fein	3110800	2,5E-4	2,5E-4 – 5E-4	84,835
ultrafein	1236400	1,25E-4	1.25E-4 – 2,5E-4	85,234

Die Auswertung der Netzunabhängigkeitsstudie zeigt, dass mit einem feineren Netz der Umsatz noch ansteigt. Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten wurde auch der rotierende Filmreaktor mit dem Netz der Bezeichnung „ist“ simuliert. Zudem können die Ergebnisse bei gleicher Netzauflösung gut mit den Ergebnissen des Fallfilmreaktors verglichen werden.

B.2.4 Versuchsplan und Ergebnisse der theoretischen Parameterstudie

Für die Parameterstudie im rotierenden Filmreaktor wird ein Versuchsplan aufgestellt und durchsimuliert. Der Versuchsplan und die erzielten Umsätze sind in Tabelle B-4 aufgelistet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-22 dargestellt. Auf eine Darstellung der Ergebnisse mit Wärmeeintrag über den heißen Film wird verzichtet, da dort zumeist Vollumsatz erreicht wird.

Tabelle B-4: Versuchsparameter und Umsätze aus den Simulationen des rotierenden Filmreaktors.

$\dot{V}_G / \text{L min}^{-1}$	$\dot{V}_L / \text{L min}^{-1}$	$\text{rpm} / \text{min}^{-1}$	Wärmeeintrag	Betriebsmodus	$X / \%$
16,5	0,5	600	heißer Film	GE	99,1
16,5	0,5	900	heißer Film	GE	99,1
16,5	1,5	900	heißer Film	GE	99,1
16,5	0,5	600	heißer Film	GL	98,9
16,5	0,5	900	heißer Film	GL	98,9
16,5	1,5	900	heißer Film	GL	99,1
16,5	0,5	600	externe Wärmequelle	GE	82,2
16,5	0,5	900	externe Wärmequelle	GE	82,4
16,5	0,5	1200	externe Wärmequelle	GE	83,0
16,5	0,167	600	externe Wärmequelle	GE	84,1
16,5	0,167	900	externe Wärmequelle	GE	84,3
16,5	0,167	1200	externe Wärmequelle	GE	84,5
16,5	1,5	900	externe Wärmequelle	GE	73,4
16,5	1,5	1200	externe Wärmequelle	GE	73,7
16,5	0,5	1200	externe Wärmequelle	GL	83,4
16,5	0,5	900	externe Wärmequelle	GL	83,7
16,5	0,5	600	externe Wärmequelle	GL	84,0
16,5	0,167	600	externe Wärmequelle	GL	84,5
16,5	0,167	900	externe Wärmequelle	GL	84,8
16,5	0,167	1200	externe Wärmequelle	GL	85,0
16,5	1,5	900	externe Wärmequelle	GL	76,5
16,5	1,5	1200	externe Wärmequelle	GL	76,9

C. Kinetische Untersuchungen

In diesem Kapitel befinden sich Zusatzinformationen zu den experimentellen Untersuchungen der Kohlenstoffbildung in verschiedenen Rohrreaktoren sowie zu den kinetischen Untersuchungen.

C.1 Versuchsanlage

Für die kinetischen Experimente werden Reaktoren aus verschiedenen Materialien eingesetzt. *Abbildung C-1* zeigt die vier eingesetzten Reaktoren. Aufgrund der hohen thermischen Belastung von Temperaturen bis teilweise 1300 °C sind auch Verfärbungen außerhalb der Reaktoren zu erkennen. Insbesondere beim 253MA-Reaktor sind die Verfärbungen durch Materialbeanspruchung deutlich zu erkennen (Vgl. glänzender Randbereich mit restlichem Reaktorrohr). Die Materialzusammensetzung des hochlegierten Edelstahlreaktors ist in *Tabelle C-1* aufgeführt.

Tabelle C-1: Zusammensetzung des Edelstahls 253MA (1.4835).

C / %	Si / %	Mn / ≤ %	P / ≤ %	S / ≤ %	Cr / %	Ni / %	N / %	Ce / %
0,05-0,12	1,40-2,50	1,00	0,045	0,015	20,0-22,0	10,0-12,0	0,12-0,20	0,03-0,08

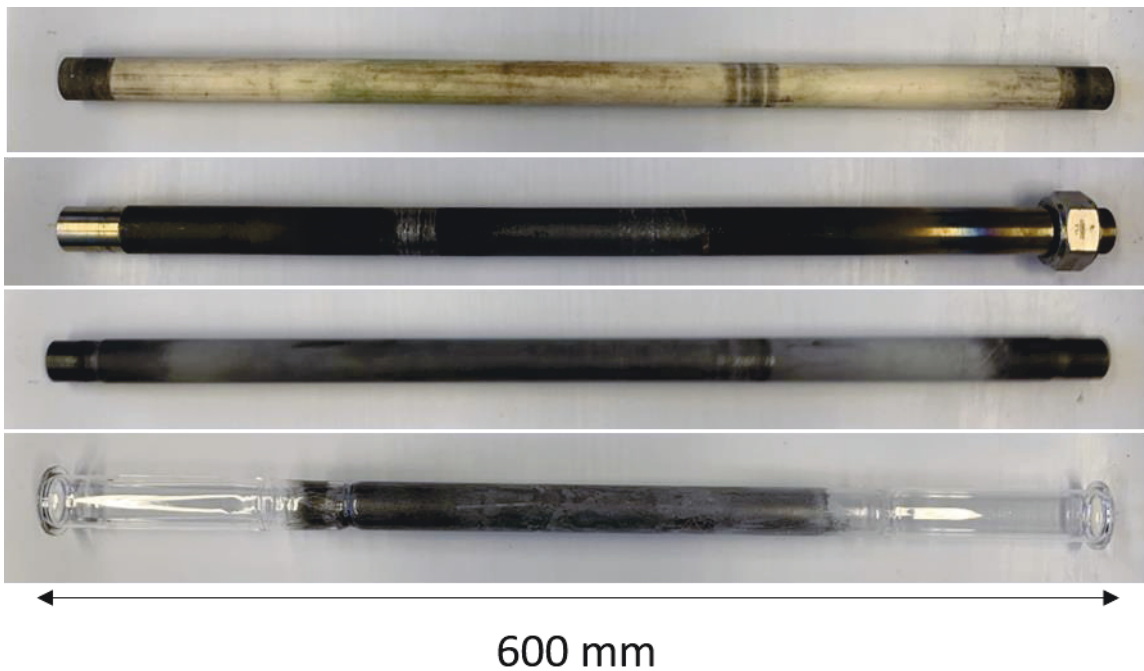


Abbildung C-1: Reaktoren für die kinetischen Studien und oben nach unten: AlSi-Reaktor, 253MA-Reaktor, SiC-Reaktor, Quarzreaktor mit Resten von Kohlenstoff und CaO.

Die aufgebaute Versuchsanlage zeigt *Abbildung C-2*.

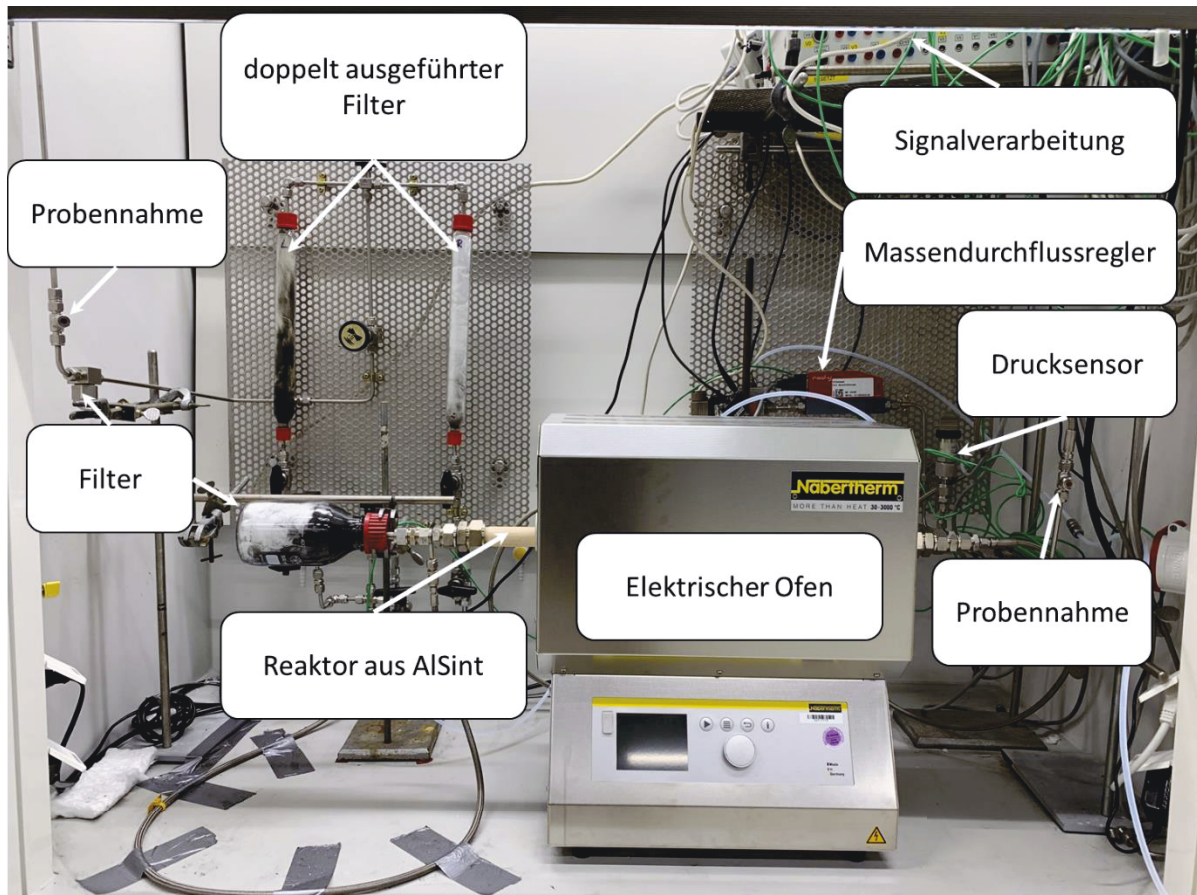


Abbildung C-2: Versuchsanlage für die Durchführung kinetischer Experimente und von den Verkokungsversuchen.

C.2 Analytik

Die Analyse der Messdaten erfolgt mittels Gaschromatographie. Die Einstellungen des Gaschromatographen werden in Tabelle C-2 dargestellt. Für die Berechnung des Umsatzes werden die Chromatogramme kalibriert, sodass die Molanteile der einzelnen Komponenten direkt aus den gemessenen GC-Flächeneinheiten ermittelt werden können. Für die Kalibrierungsmessungen werden verschiedene Gemische von Methan und Stickstoff, sowie Stickstoff und Wasserstoff, als auch

Tabelle C-2: GC-Einstellungen zur Analyse des Stickstoff Methan Wasserstoffgemisches

Injektion	Größe	Säule	Größe
Temperatur	50,00 °C	Temperatur	250,00 °C
Injektionsmodus	Split	Probennahmerate	40,00 ms
Probenentnahmezeit	1,00 min	Stop-Zeit	5,00 – 10,00 min
Flusskontrolle-Modus	Lin. Geschw.	Delay-Zeit	0,00 min
Druck	6,90 psi		
Gesamtstrom	18,60 ml min ⁻¹		
Säulenstrom	4,41 ml min ⁻¹		
Lineare Geschwindigkeit	43,80 cm s ⁻¹		
Purge-Strom	1,00 ml min ⁻¹		
Split-Ratio	3		

unterschiedliche Volumina der Gemische und von reinem Stickstoff vermessen. Aus den Daten werden dann Kalibriergeraden erstellt, sodass aus der Peakfläche der GC ein Volumen des entsprechenden Gases berechnet werden kann. Über den Volumenanteil des Stickstoffs kann dann zurückgerechnet werden, wie groß der das Volumen des Methans vor dem Reaktor ist. Davon ausgehend kann auf die Stoffmenge geschlossen werden und ein Umsatz berechnet werden. Der Umsatz berechnet sich über die Gleichung:

$$X = \frac{n_{CH_4,0} - n_{CH_4}}{n_{CH_4,0}} \quad (C-1)$$

Die Stoffmengen können mithilfe der Kalibriergeraden berechnet werden. Die Parameter der Kalibriergeraden sind in *Tabelle C-3* dargestellt.

Tabelle C-3: Parameter der Kalibriergeraden.

	N2	CH4	H2
m	21049,69	17807,28	287,76
b	-4471,21	-187,33	510,24
R ²	0,9998	0,9997	0,9952

Die Kalibriergeraden haben die Form

$$V_i = m \cdot A_i + b \quad (C-2)$$

wobei V_i das Volumen der gemessenen Komponente und A_i die gemessene GC-Fläche der Spezies i repräsentieren. Mithilfe der Volumina der Einzelkomponenten, kann der Volumenanteil und darüber der Molanteil der Komponente in der gemessenen Gasprobe ermittelt werden. Mit dem Molanteil der Umsatz ausgerechnet werden.

C.3 Kinetische Parameterschätzung

Im Rahmen der kinetischen Parameterschätzung werden Temperaturprofile des Ofens aufgenommen, entdimensioniert und an eine polynomische Funktion gefittet. Die Koeffizienten zur Beschreibung der Temperaturprofile sind in *Tabelle C-4* zu finden.

Tabelle C-4: Koeffizienten a_8 bis a_0 für die mathematische Beschreibung der dimensionslosen Temperaturprofile.

Koeffizienz	AlSint	Quartz	SiC	253MA
a8	357.632	429.829	115.153	244.809
a7	-1421.369	-1709.918	-473.227	-989.669
a6	2363.210	2830.658	847.0586	1674.488
a5	-2129.821	-2525.978	-856.852	-1535.559
a4	1114.702	1304.056	521.390	816.964
a3	-330.393	-381.535	-185.520	-245.625
a2	45.990	53.217	32.478	34.163
a1	0.023	-0.330	-0.532	0.416
a0	0.453	0.429	0.519	0.481

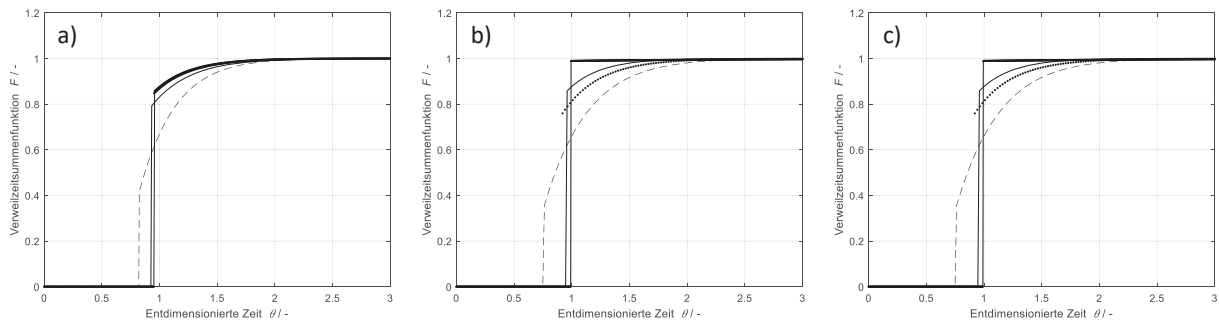


Abbildung C-3: Verweilzeitsummenfunktionen der vier Reaktoren (–) 253MA, (– –) Quarz, (· –) AlSiInt, (· ·) SiC für $\dot{V} = a) 100 \text{ ml min}^{-1}$, b) 200 ml min^{-1} und c) 300 ml min^{-1} .

Zudem wurde die Verweilzeit der vier Reaktoren vermessen. Die entfaltenen Antwortsignale der einzelnen Reaktoren sind in *Abbildung C-3* dargestellt. Anhand der Verweilzeitsummenkurven wird deutlich, dass die Annahme der Reaktoren als idealer Rohrreaktor gerechtfertigt ist. Lediglich beim Quarzreaktor geht eine stärkere Tendenz in Richtung eines laminaren Rohrreaktors. Vermutlich sind die Verjüngungen innerhalb des Reaktors und die rauere Wand infolge der CaO-Beschichtung Einflussfaktoren.

Für die Parameterschätzung werden noch Annahmen des Partikeldurchmessers und des Lückengrads der Ablagerungen benötigt. Es werden ein Partikeldurchmesser von $2 \mu\text{m}$ und ein Lückengrad von 50 % angenommen. Der Partikeldurchmesser bewegt sich damit im mittleren Bereich der bereits in den Simulationen verwendeten Partikelgrößen und der Lückengrad ist etwas geringer als bei der dichtesten Kugelpackung, da davon ausgegangen wird, dass die Kohlenstoffverblockung nicht ideal wachsen.

D. Kohlenstoffentfernung

In diesem Kapitel werden Zusatzinformationen zu den Studien der Kohlenstoffverblockung und Entfernung gegeben. Dabei werden die Voruntersuchungen zur Auswahl eines Beschichtungsmaterials, sowie die Optimierung der Beschichtungsmethode dargestellt.

D.1 Verwendung einer Opferschicht aus Salz/Keramik

Rebordinos et al.¹²⁶ verwenden eine Schutzschicht aus Natriumchlorid um Kohlenstoffablagerungen bei der Durchführung des BrOx-Zyklus an der Wand zu vermeiden. Sie finden heraus, dass bei der Auftragung der Salzschrift aus einer Salzlösung Unregelmäßigkeiten auftreten und bei der Schichtung durch Schmelzen und Erstarren Risse an der Innenseite des verwendeten Quarzreaktors entstehen.

Ein Einsatz von Natriumchlorid ist bei der Methanpyrolyse nicht realisierbar, da die Schmelztemperatur von Natriumchlorid mit 801 °C zu gering ist.

D.1.1 Auswahl eines Salzes zur Beschichtung des Reaktors bei der Methanpyrolyse

Eine optimale Opferschicht für die Nutzung bei der Methanpyrolyse zeichnet sich durch verschiedene Faktoren aus. Die Schicht muss gut aufzubringen sein, ausreichend dick bzw. dicht um die Reaktorwand vor Ablagerungen zu schützen, und nach der Reaktion einfach zu entfernen. Zudem muss die Schicht den extremen Temperaturen von über 1000 °C standhalten und chemisch inert zu den Produkten und Edukten sein um Folge- oder Nebenreaktionen zu vermeiden.

Natriumchlorid war als Opferschicht bei der Methanbromierung besonders geeignet, weil es inert gegenüber Edukten und Produkten war, bei 600 °C temperaturbeständig und gut wasserlöslich. Letztere Eigenschaft ist für den, der Reaktion nachgeschalteten, Reinigungsschritt von Vorteil. Da der Schmelzpunkt und die Wasserlöslichkeit zunächst als entscheidende Faktoren identifiziert wurden, wurde eine Vorauswahl verschiedener Salze getroffen. Eine Übersicht der Eigenschaften verschiedener Salze/Oxide ist in *Tabelle D-1* dargestellt.

Tabelle D-1: Physikalische Eigenschaften, Gefahreneinstufung und Preise verschiedener Salze/Oxide.

Stoff	Schmelzpunkt / °C	Löslichkeit in Wasser bei 20 °C / g L ⁻¹	Einstufung nach GHS
CaO	2580	1.65	
SiO ₂	1710	0.01	keine
CaF ₂	1423	0.015	keine
NiF ₂	1380	40	
MgF ₂	1263	0.13	keine
CdF ₂	1110	44	
NiCl ₂	1031	675	
NaF	993	42	
BaCl ₂	963	375	
ScCl ₂	960	539	keine
KF	858	485	
NaCl	801	358	keine

Aufgrund des hohen Gefahrenpotentials werden die Nickelsalze sowie Cadmiumfluorid nicht berücksichtigt. Stattdessen wurden Natrium-, Kalium- und Calciumfluorid, sowie Calciumoxid genauer untersucht. Natriumfluorid, Kaliumfluorid und Bariumchlorid schmelzen bereits unter 1000 °C. Calciumfluorid und Calciumoxid sind zwar schlecht wasserlöslich, widerstehen aber den hohen Temperaturen der Pyrolyse. Die ersten Vorversuche werden daher mit Calciumfluorid durchgeführt. Zusätzlich wird noch der Einfluss der Hinzugabe von Kaliumfluorid untersucht, da herausgefunden werden soll ob das Quarzglas durch eine schmelzende Komponente angegriffen wird.

Die Abwaschbarkeit (ABK) bzw. Entfernenbarkeit (EBK) des Salzes vom Reaktor sowie inertes Verhalten gegenüber dem Reaktormaterial

sind wichtig für den Pyrolyseprozess selbst, sowie die nachgeschaltete Reinigung. Daher wird für Calciumfluorid und verschiedene Mischungen von Kalium- und Calciumfluorid die ABK und EBK, sowie die Wirkung auf das einzusetzende Reaktormaterial Quarzglas untersucht. Quarzplatten (50 mm x 50 mm) werden mit 0,6 ml Suspension von Salz mit Wasser beladen. Die Suspensionen enthalten 350 (mg Salz) (ml Wasser)⁻¹. Die Quarzplatten samt Suspension werden bei 600 °C, 800 °C

und 1000 °C jeweils für eine Stunde in einem Muffelofen erhitzt. Der Innenraum des Ofens wird kontinuierlich mit Stickstoff gespült um eine inerte Atmosphäre zu generieren.

Anhand der Mischungen von KF-CaF₂ wird in nachfolgenden Experimenten der Einfluss des Schmelzens der Fluoridsalze sowie deren Abwaschbarkeit und Entfernbareit untersucht. *Abbildung D-1* (800 °C) und *Abbildung D-2* (1000 °C) zeigen die beschichteten Quarzplatten nach dem Herausnehmen aus dem Muffelofen sowie nach dem Abwaschen unter mechanischer Einwirkung. Dies bedeutet, dass neben dem Abwaschen mit Wasser zusätzlich mit einer Spülbürste auf die Platte eingewirkt wird.

An *Abbildung D-1* ist erkennbar, dass nur die 60 w% CaF₂-Schicht nach dem Abkühlen keine Risse aufweist. Allerdings sind die Risse erst beim Abkühlprozess ab einer Temperatur von < 150 °C beobachtet worden, was bedeutet, dass die Oberflächen bei Betriebstemperatur geschlossen bzw. ganz sind.

Nach der Entfernung ist zu erkennen, dass vor allem an den Rändern der Schichten vermehrt Rückstände bleiben bzw. das Quarzglas dort Schäden aufweist. Im mittleren beschichteten Bereich ist das Glas lediglich angeraut, wenngleich auch dies einen geringen Angriff des Materials voraussetzt. Die optische Beschädigung nimmt mit zunehmendem CaF₂ Massenanteil ab. Eine mögliche Erklärung für den erhöhten Angriff an der Außenkante der Schicht ist eine mögliche inhomogene Verteilung der Partikeln in der Suspension. KF-Partikeln haben sich vermutlich vermehrt an den Rändern angesammelt, sind teilweise geschmolzen und sind Grund des Glasangriffs. Dafür spricht die abnehmende Beschädigung bei zunehmendem CaF₂ Anteil.

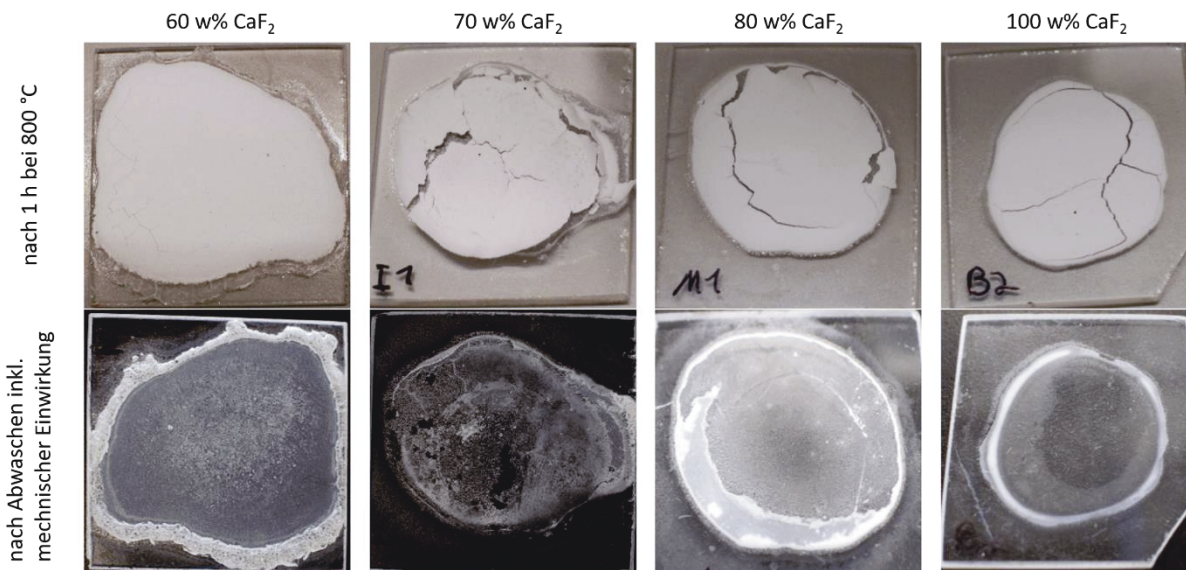


Abbildung D-1: Verschiedene Mischungsverhältnisse von KF-CaF₂ auf einer Quarzplatte nach einer Stunde bei 800 °C und nach anschließendem Abwaschen inklusive mechanischer Einwirkung.

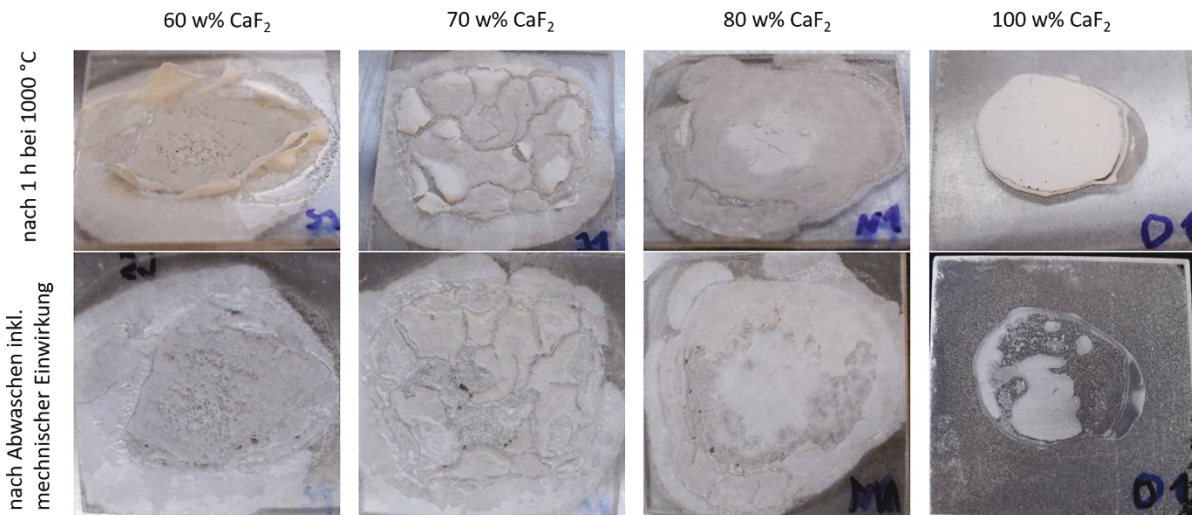


Abbildung D-2: Verschiedene Mischungsverhältnisse von KF-CaF₂ auf einer Quarzplatte nach einer Stunde bei 1000 °C und nach anschließendem Abwaschen inklusive mechanischer Einwirkung.

Die Ergebnisse bei 1000 °C bestätigen die vorherige These. Alle KF enthaltenden Proben lassen sich kaum noch von der Quarzplatte entfernen während die CaF₂ Probe nahezu vollständig entfernt werden kann. Zudem sehen die Quarzoberflächen bei den Mischungen zwischen 60-80 w% stark beschädigt aus.

Zur Quantifizierung der Ergebnisse werden die Abwaschbarkeit (ABK) und die Entfernbarekeit (EBK) der Salzsicht als geeignete Größen identifiziert und definiert.

$$ABK = \frac{m_{P,nO} - m_{P,nW}}{m_{P,nO} - m_{P,0}} \quad (D-1)$$

$$EBK = \frac{m_{P,nO} - m_{P,nmE}}{m_{P,nO} - m_{P,0}} \quad (D-2)$$

m_P bezeichnet dabei die Masse der Quarzplatte. Der Index nW steht für den Zustand nach dem Abwaschen mit 0,2 L Wasser (100 °C), nmE für den Zustand nach dem Abwaschen mit zusätzlicher mechanischer Einwirkung mittels einer Bürste, nO für den Zustand nach dem Erhitzen im Ofen und 0 für den Ausgangszustand. Eine Abwaschbarkeit bzw. Entfernbarekeit von 1 bedeuten somit die vollständige Entfernung des Salzes und ein Wert von 0 keine Entfernung. Die Ergebnisse sind in *Abbildung D-3* dargestellt.

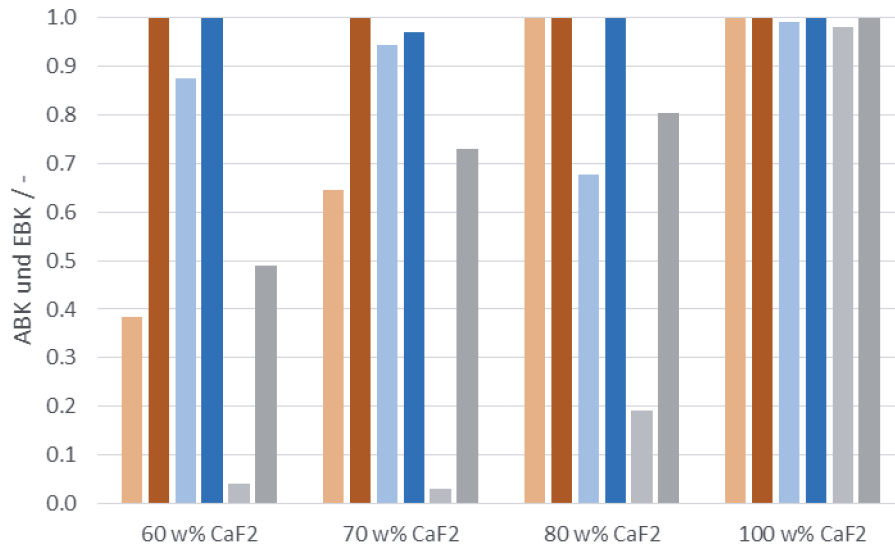


Abbildung D-3: Abwaschbarkeit und Entfernbareit von verschiedenen KF-CaF₂ Mischungen nach thermischen Belastungen zwischen 600 °C und 1000 °C. hellrot ABK 600 °C | rot EBK 600 °C | hellblau ABK 800 °C | blau EBK 800 °C | hellgrau ABK 1000 °C | grau EBK 1000 °C.

Mit zunehmendem CaF₂-Anteil steigen ABK und EBK an. Die einzige Ausnahme bildet ABK 800 °C. Besonders auffällig ist, dass durch die Überschreitung der Schmelztemperatur von KF (858 °C) ABK und EBK extrem abnehmen. Dies deutet darauf, dass durch das Schmelzen des KF eine Verbindung zum Quarzuntergrund entsteht, welche die Entfernung deutlich erschwert.

Die äquivalente Untersuchung mit CaF₂ in kleinen Quarzrohren mit 10 mm Durchmesser zeigt, dass die Beschichtung beim Abkühlen des Materials leicht abplatzt und sich vollständig entfernen lässt ohne das Quarzglas anzugreifen (Vgl. *Abbildung D-4*). Im Zusammenspiel mit der Methanpyrolyse wird jedoch beobachtet, dass auch mit der Schicht aus CaF₂ ein Angriff des Quarzglases stattfindet, weshalb alle zukünftigen Experimente mit CaO durchgeführt werden.

In einer ersten Arbeit wird herausgefunden, dass die Lagerung des Reaktors, zur Vermeidung von Erschütterungen oder Unwuchten eine wichtige Rolle für die Beschichtung spielt. Zudem wirkt sich der Wärmeeintrag über die Reaktorwand negativ auf das Beschichtungsergebnis aus, insbesondere wenn die Flüssigkeit beginnt zu sieden, werden ungleichmäßige Beschichtungsergebnisse erzeugt.

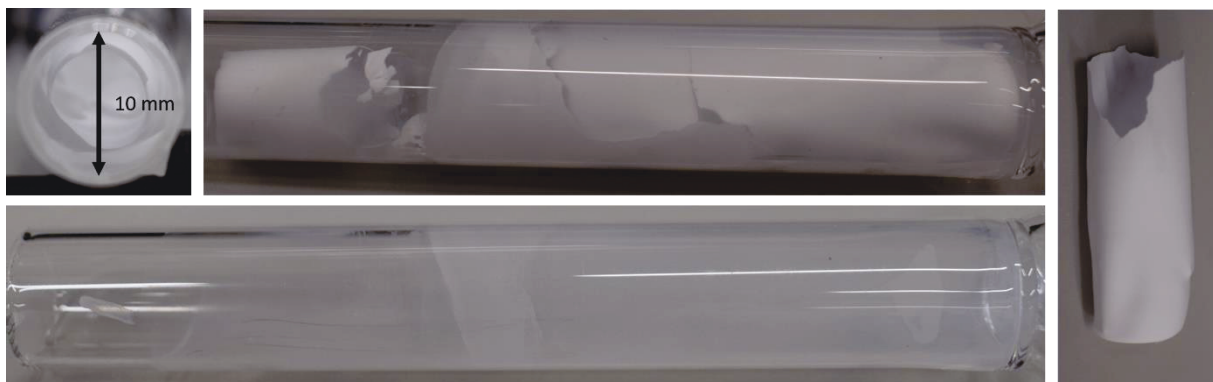


Abbildung D-4: Probenrohr nach 2. Beschichtungsversuch (links oben) frontal nach dem Abkühlen, (Mitte oben) seitlich nach dem Abkühlen, (unten) nach der mechanischen Entfernung und (rechts) abgelöste Schicht von CaF₂.

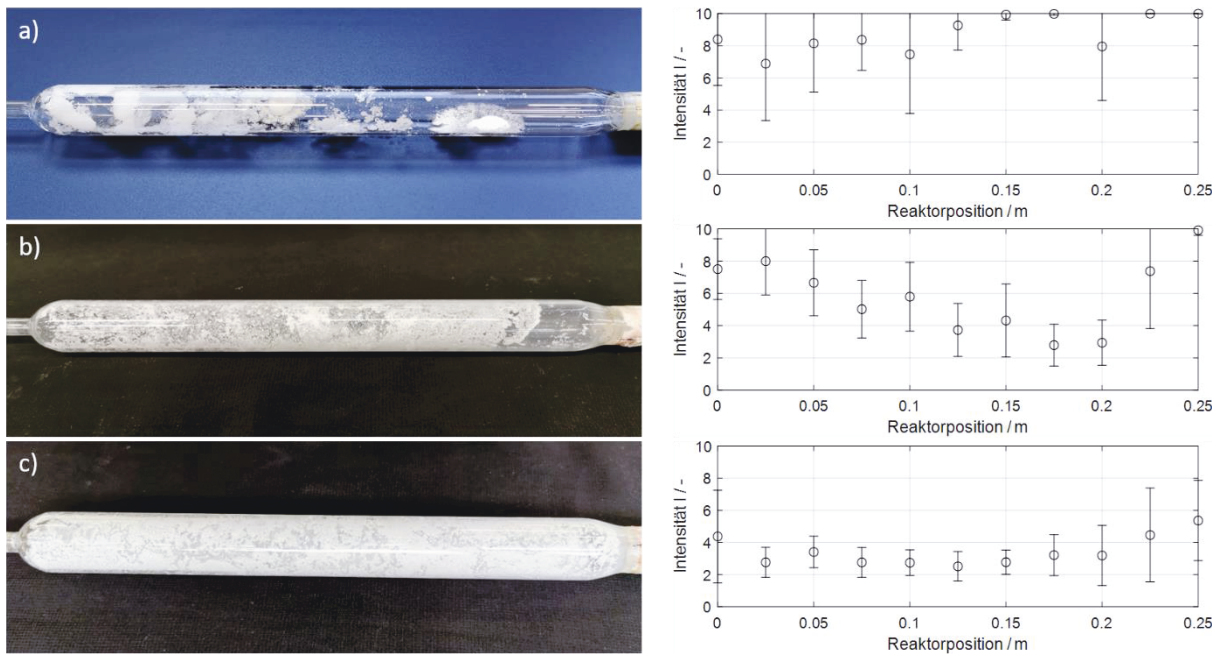


Abbildung D-5: Ungleichmäßig beschichtete Reaktoren mit Intensitätsmessungen entlang der Reaktorposition.

Um den genannten Herausforderungen entgegenzuwirken, wird die Beschichtungsmethode wie sie in Kapitel 5 beschrieben entwickelt. Zur Erzeugung geeigneter Schichtqualitäten werden die Beschichtungsparameter mittels einem statistischen Versuchsplan optimiert.

D.1.2 Studie zur optimalen Beschichtung des Pyrolysereaktors

Die verwendeten Versuchsapparaturen zur Beschichtung und Qualitätskontrolle werden bereits in Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 behandelt. Die Beschichtung mit Calciumhydroxid, welches im Reaktor zu CaO gebrannt wird, werden die Parameter, Temperatur, Konzentration (bzw. Menge Feststoff pro Anteil an Flüssigkeit) und Drehfrequenz des Reaktors mit einem Versuchsplan untersucht. Der Bereich der Drehfrequenzen wird auf 200 rpm – 400 rpm festgelegt. Im Rahmen des neuen Versuchsplans werden Suspensionen von 20 g Wasser mit 5 – 15 g Ca(OH)₂ angesetzt, sodass ein großer Bereich abgedeckt wird. Für die Untersuchung der Temperatur wurde die maximale Stromaufnahme des Labornetzteils reguliert. Diese maximale Stromaufnahme wurde zwischen 1.8 A und 2.0 A eingestellt.

Tabelle D-2: Faktoren und Stufen des Versuchsplans für die optimierte Beschichtungsmethode, sowie absolute Werte.

Versuchs- Bez.	Faktoren und Stufen			Werte		
	I^*	c^*	rpm^*	I_{max} / A	$c_{Ca(OH)_2} / g\ g^{-1}$	rpm / min^{-1}
(1)	-1	-1	-1	1.8	0.25	200
A	1	-1	-1	2.0	0.25	200
B	-1	1	-1	1.8	0.75	200
C	-1	-1	1	1.8	0.25	400
AB	1	1	-1	2.0	0.75	200
AC	1	-1	1	2.0	0.25	400
BC	-1	1	1	2.0	0.75	400
ABC	1	1	1	2.0	0.75	400
M	0	0	0	1.9	0.5	300

Auf Grundlage der Versuchsübersicht wird ein Versuchsplan aufgestellt und durchgeführt. Für höhere Genauigkeiten wird jeder Versuch doppelt ausgeführt und insgesamt sieben Mittelpunktversuche durchgeführt. Die Durchführung eines Beschichtungsexperiments wird nach einer vorgegebenen Vorgehensweise durchgeführt.

10. Einspannen des Reaktors in die Beschichtungsvorrichtung
 - a. Kontrolle, dass der Reaktor gleichmäßig rotiert
11. Einwiegen von 5 – 15 g Ca(OH)_2 im 50 ml Becherglas
12. Zudosieren von 20 g Wasser zum Ca(OH)_2
 - a. Sorgfältiges verrühren / homogenisieren der Suspension
13. Aufziehen von 15 ml Suspension in eine Spritze (mit Schlaufaufsatz)
14. Einführen des Schlaufaufsatzes in den Reaktor.
 - a. Langsames Befüllen des Reaktors mit 15 ml Suspension. Dabei wird die Spritze langsam entlang des Reaktors gezogen, sodass die Flüssigkeit möglichst gleichmäßig in Reaktor verteilt wird.
15. Entfernen des Schlauchs aus dem Reaktor.
16. Start des Rührermotor mit 50 rpm.
 - a. Prüfung, dass der Reaktor weiter unwuchtfrei rotiert und die Suspension gleichmäßig über den Reaktor verteilt wurde.
17. Einstellen der Drehfrequenz auf den Zielwert
18. Einstellen der Spannung (12 V) und der maximalen Stromaufnahme am Labornetzteil.
19. Einschalten der induktiven Heizung.
20. Regelmäßige Kontrollen
 - a. Saubere Rotation
 - b. Abfließen des abgedampften Wassers
 - c. Sichtkontrolle Restwasser im Beschichtungsbereich
21. Nach vollständigem Abdampfen
 - a. Abstellen der induktiven Heizung
 - b. Abschalten des Rührermotors nach abkühlen des Reaktors
 - c. Ausbau des Reaktors und Überführung zur Qualitätskontrolle

Nachdem der Reaktor in den Versuchsaufbau zur Qualitätskontrolle überführt wird, wird auch die Qualitätskontrolle nach einem vorgeschriebenen Ablauf durchgeführt.

1. Einspannen des Reaktors in die Versuchsanordnung
 - a. Es ist besonders darauf zu achten, dass weder mit dem Stab, noch mit der LED die Schicht beschädigt wird.
 - b. Verbinden des Reaktors mit dem Rührermotor.
2. Einschalten der LED und prüfen ob das Messsignal ankommt.
3. Fahren des Messwagens in die Startposition.
4. Einschalten des Rührermotors und einstellen einer Drehzahl von 50 rpm
5. Starten der Messung
 - a. Messwagen beginnt vorwärts und rückwärts die Messstrecke abzufahren
 - b. Werte werden aufgezeichnet und in Datei geschrieben
6. Stoppen des Messwagens nach 20 abgefahrenen Messtrecken
7. Ausbau des Reaktors aus der Messvorrichtung
8. Reinigung des Reaktors / Verwendung des Reaktors für die Pyrolyse

Die Beschichtungsexperimente werden durchgeführt. Anschließend wird die Lichtintensität entlang des beschichteten Reaktors aufgenommen und die Qualitätsgröße ϕ berechnet. Die Qualitätsgrößen jeder Einzelmessung sind in *Abbildung D-6* dargestellt. Bei den Versuchen AB1 und AC2 wurde leider

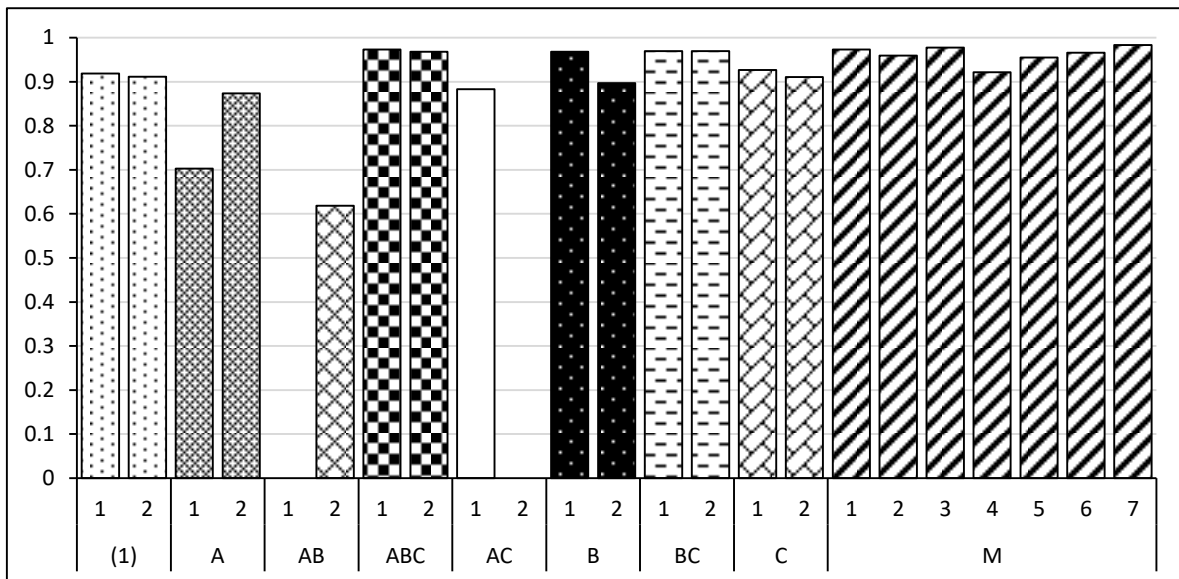


Abbildung D-6: Faktoren und Stufen des Versuchsplans für die optimierte Beschichtungsmethode, sowie absolute Werte.

beim Ausbau des Reaktors aus dem Beschichtungsaufbau bzw. beim Einbau in den Aufbau zur Qualitätsmessung die Schicht deutlich beschädigt worden, weshalb diese Messungen nicht weiter berücksichtigt werden. Ein Qualitätsparameter von 1 bedeutet eine starke und gleichmäßige Schicht, während ein Wert nahe 0 für eine ungleichmäßige, dünne oder nicht vorhandene Schicht steht.

Die Abweichungen zwischen Erstversuch und Wiederholungsversuch(en) zeigen darüber hinaus, dass sich die Beschichtungen gut reproduzieren lassen. Lediglich bei den Versuchen A und B ist die Abweichung zwischen den beiden Versuchen etwas größer. Um die bestmöglichen Einstellungen für die Beschichtung herauszustellen werden die Versuchsergebnisse entsprechend statistisch ausgewertet.

Die Erhöhung der maximalen Stromaufnahme (und damit verbunden der Temperatur) sowie die Drehzahl während der Beschichtung werden als hochsignifikante Effekte identifiziert. Die Erhöhung der Temperatur verringert dabei die Qualität der Schicht (negatives Vorzeichen des Effekts). Die höhere Temperatur und damit verbundene höhere Verdampfungsgeschwindigkeit verringern die Haftung an der Reaktorwand. Durch das Ablösen der Schicht an verschiedenen Stellen im Reaktor wird die Schicht ungleichmäßig und „löchrig“. Die Konzentration bzw. die Menge an verwendetem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Suspension zeigt keinen statistischen Effekt. Dies liegt vor allem daran, dass bei zu hoher

Tabelle D-3: Auswertung der Effekte und Wechselwirkungen für die Beschichtung der Pyrolysereaktoren sowie Signifikanzniveaus der Effekte.

Versuch	l^*	c^*	rpm^*	ϕ	Effekt	Signifikanz
(1)	-1	-1	-1	0.9150		
A	1	-1	-1	0.7880	-0.119	***
B	-1	1	-1	0.9326	-0.003	
C	-1	-1	1	0.9188	0.122	***
AB	1	1	-1	0.6186	-0.037	*
AC	1	-1	1	0.8828	0.102	***
BC	-1	1	1	0.9696	0.073	**
ABC	1	1	1	0.9707	0.056	**
M	0	0	0	0.9624		

Calciumhydroxidmasse, die Haftung an der Reaktorwand ganzheitlich nur bei hoher Drehfrequenz gegeben war. Der Einfluss der Drehfrequenz ist hingegen hoch signifikant. Eine Erhöhung führt zu einer Verbesserung der Schichtqualität. Wie schon bei den NaCl-Beschichtungen sorgt die höhere Drehfrequenz für einen höheren Anpressdruck der Schicht an die Reaktorwand und eine gleichmäßigere Verteilung der Partikeln. Die 2-fach Wechselwirkung zwischen Temperaturerhöhung und Konzentrationserhöhung ist indifferent. Die Wechselwirkungen bei denen die Drehfrequenz beteiligt ist sind hingegen signifikant bzw. hoch signifikant. Erhöhung von Temperatur und Drehfrequenz wirken sich, gemäß des Vorzeichens, positiv auf die Schichtqualität aus. Das bedeutet, dass der positive Einfluss der Drehfrequenz stärker ist, als der negative Einfluss durch die Temperaturerhöhung (bzw. Erhöhung der maximalen Stromaufnahme).

Im Vergleich mit den Ergebnissen aus der ersten Untersuchung treten zwei Unterschiede und eine Gemeinsamkeit hervor. Während die Temperatur bei der ersten Untersuchung keinen Einfluss auf die Qualität der Schicht genommen hat, scheint die schnellere Verdampfung des Wassers im zweiten Versuchsplan einen negativen Einfluss auf die Schicht zu nehmen. Eine Erhöhung der Konzentration der Schichtkomponente hat im ersten Versuchsplan (mit NaCl) eine Verbesserung der Dichtigkeit der Schicht hervorgerufen. Im aktuellen Experiment konnte statistisch kein Effekt festgestellt werden. Dies liegt vor allem daran, dass bei zu hoher Beladung, die Schicht vor dem Brennen zum CaO nicht mehr an der Wand haftet. Die Existenz einer optimalen Schichtdicke, welche vollumfänglich haften bleibt, kann angenommen werden. Der Effekt der Drehfrequenz stimmt in beiden Versuchsplänen (Experimenten) überein. Eine höhere Drehfrequenz verbessert die Qualität des Beschichtungsergebnisses. Für ein optimales Beschichtungsergebnis mit der induktiven Heizmethode sollte die Drehfrequenz hoch und maximale Stromaufnahme klein sein, sodass die Flüssigkeit möglichst langsam abgedampft wird. Die optimale Masse an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Suspension hängt dabei von der Drehzahl ab. Diese muss so gewählt werden, dass die aufgetragene Schicht dicht bzw. dick genug ist, aber diese gleichzeitig während des Beschichtungsvorgangs sowie danach, noch an der Reaktorwand haftet.

Die Auswertung der Einzelexperimente, unabhängig von der statistischen Auswertung zeigen, dass die besten Messergebnisse bei den Versuchen BC, ABC und den Mittelpunktversuchen M aufgetreten sind. In Kombination mit der hohen Drehfrequenz bleibt die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Schicht gut an der Reaktorwand haften (Vgl. BC und ABC). Die Mittelpunktversuche zeigen zudem einen guten Kompromiss zwischen Temperatur, Drehfrequenz und Konzentration. Für die Verwendung im Pyrolysereaktor wird daher eine Schicht verwendet, bei der die Suspension mit 10 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 20 g Wasser angesetzt wurde. Damit der Beschichtungsvorgang etwas beschleunigt wird, wird eine maximale Stromaufnahme von 1,9 A verwendet und die Beschichtung bei der maximalen Drehfrequenz von 400 rpm durchgeführt. Die zugehörige Schicht ist bereits in *Abbildung 5-4*(rechts) mitsamt Auswertung dargestellt. Die Schicht ist somit sehr gleichmäßig und im Bereich der maximalen, noch detektierbaren Stärke.

D.2 Kohlenstoffablagerungen im Reaktor

Für den Quarzreaktor und den SiC-Reaktor sind die Aufnahmen mit der Endoskopkamera in *Abbildung D-7* und *Abbildung D-8* dargestellt.

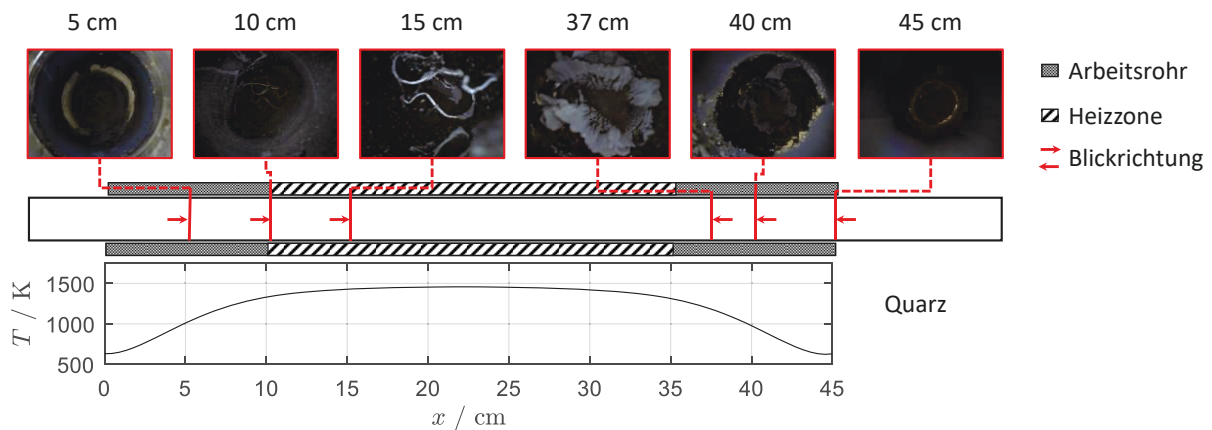


Abbildung D-7: Endoskopieaufnahmen nach Verkokung im Quarzreaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.

Im Quarzreaktor ist nach 5 cm zu sehen, dass direkt an der Wand nur geringfügig Kohlenstoff abgelagert ist. Dies war auch zu erwarten, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1000 K noch gering ist. Nach 10 cm sind die Wände bereits mit Kohlenstoff belegt. Zudem ist tiefer im Reaktor der Anfang der Verblockung zu erkennen. Diese ist bei 15 cm dann eindeutig identifizierbar. Der Kohlenstoff ragt dabei im Reaktorzentrum nach vorne (Richtung Eingang). Zudem erscheint der Kohlenstoff eine glatte leicht glänzende Oberfläche zu besitzen. Vom Reaktorausgang betrachtet endet der bei 15 cm einsetzende Kohlenstoffblock bei 37 cm. Der Kohlenstoff sieht eher pulverartig aus und absorbiert das Licht. Dies ist auch an den belegten Wänden bei 40 cm und 45 cm zu erkennen. Dort sammeln sich vorwiegend feine Kohlenstoffpartikeln welche wahrscheinlich in der heißen Gasphase entstehen und durch die Strömung in Richtung Reaktorausgang transportiert werden und sich dort ablagern.

Die Betrachtung des SiC-Reaktors zeigt ebenfalls silbrig glänzenden Kohlenstoff am Reaktoreingang und den Beginn der Verblockung bei 20 cm (Abbildung D-8). Das Ende des Kohlenstoffblocks liegt bei 35 cm genau am Ende der Heizzone. Der Kohlenstoff am Reaktorausgang ist wiederum schwarz und glänzt nicht. Zudem ist der Kohlenstoffblock im SiC-Reaktor etwas kompakter.

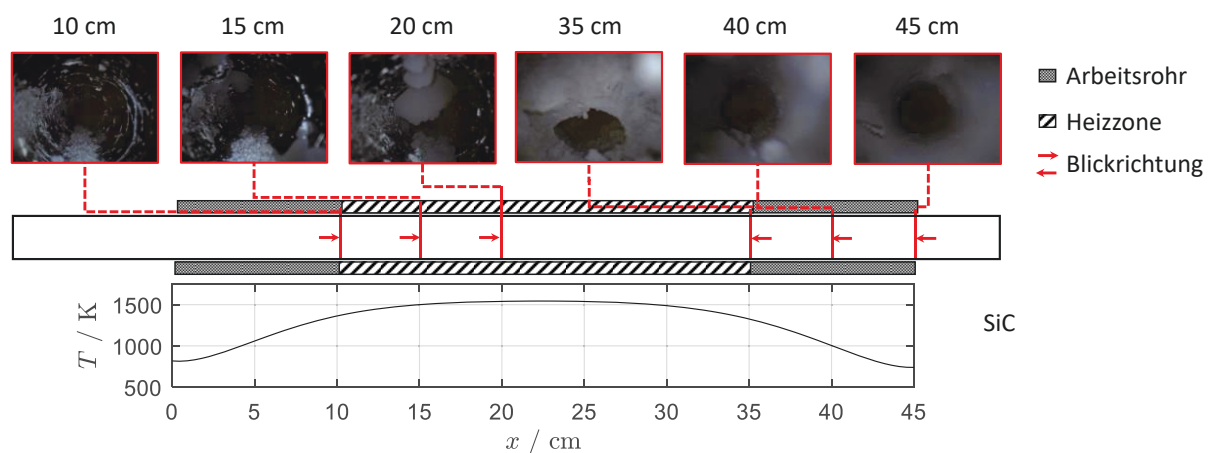


Abbildung D-8: Endoskopieaufnahmen nach Verkokung im SiC-Reaktor an verschiedenen Stellen mit zugehörigem Temperaturprofil.

D.2.1 Analyse des Kohlenstoff

Weitere Ergebnisse der Ramanuntersuchungen des gebildeten Kohlenstoffs sind nachfolgend dargestellt. Für die Untersuchung mittel Raman-Spektroskopie wurden die Proben mit Ethanol vermischt, sodass eine Suspension entstand. Die Analyse erfolgte per punktueller Messung innerhalb der Suspension. Für jede Probe werden mehrere punktuelle Messungen durchgeführt. Die in Folge gezeigten Auswertungen sind daher einzelne punktuelle Messergebnisse die aber das Ergebnis der gesamten Messungen an einer Probe repräsentieren. Entscheidend für die Auswertung der Ramanspektren ist die Position der charakteristischen Peaks. Die Peakhöhe hängt stark von den Messeinstellungen ab, sodass diese für die Auswertung weniger entscheidend ist. Alle Spektren sind weder geglättet worden noch mathematisch optimiert.

Unterschieden werden können unterschiedliche Kohlenstoffarten anhand des Verhaltens der sogenannten D-(disorder) und G-Peaks (graphite) welche bei Wellenzahlen zwischen 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} auftreten. Unterschieden werden die Kohlenstoffe zwischen kristallinen und amorphen Konfigurationen. Bei graphiteren Verbindungen tritt bei einer Wellenzahl von 2700 cm^{-1} ein charakteristischer Peak auf, wobei sich gleichzeitig die Intensität des D-Peaks stark reduziert. Aus dem 253MA Reaktor wurden sowohl Proben des silbrig glänzenden Kohlenstoffs, als auch des schwarzen pulverigen Kohlenstoffs untersucht. Die Ergebnisse zeigt *Abbildung D-9*:

Bei beiden Proben sind D-Peak und G-Peak gleichmäßig stark ausgeprägt. Zudem ist bei einer Wellenzahl von 2700 cm^{-1} ein weiterer Peak zu erkennen. Dieser deutet auf graphitere Kohlenstoffverbindungen hin, aber nur bei gleichzeitig deutlich geringerem D-Peak. Das bedeutet dass es sich in beiden Fällen um eine Mischung aus amorphen Kohlenstoffen handelt und keiner klaren Kohlenstoffart zugeordnet werden kann. Dies gilt für alle untersuchten Kohlenstoffproben. Weiter beispielhafte Messergebnisse zeigt *Abbildung D-9*.

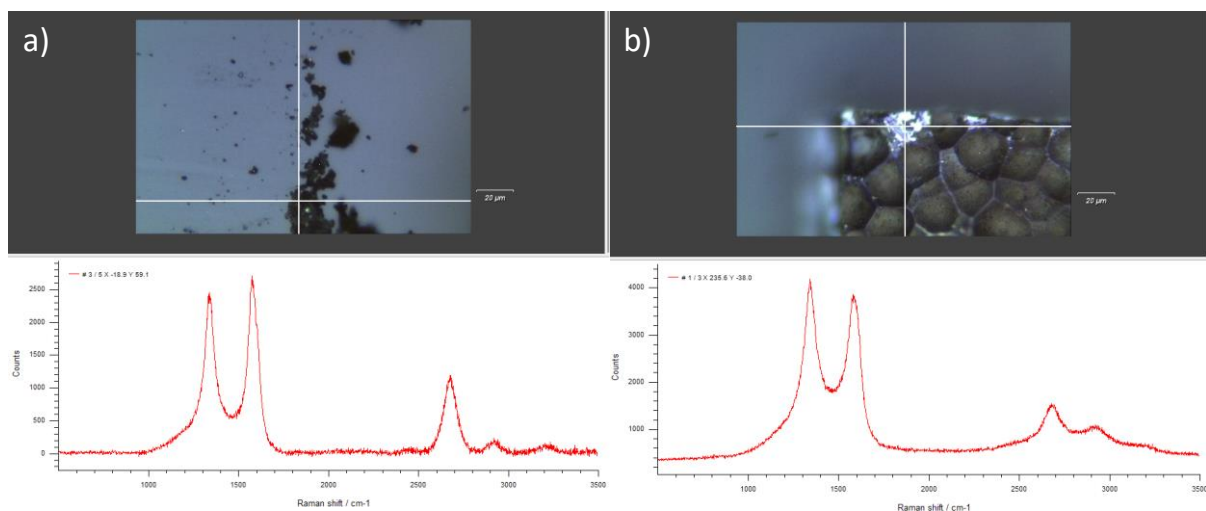


Abbildung D-9: Aufnahmen und Raman-Spektren der Kohlenstoffproben aus dem 253MA-Reaktor a) schwarzer pulverartiger Kohlenstoff vom Reaktorausgang und b) silbrig glänzender Kohlenstoff vom Reaktoreingang/ von der Reaktorwand.

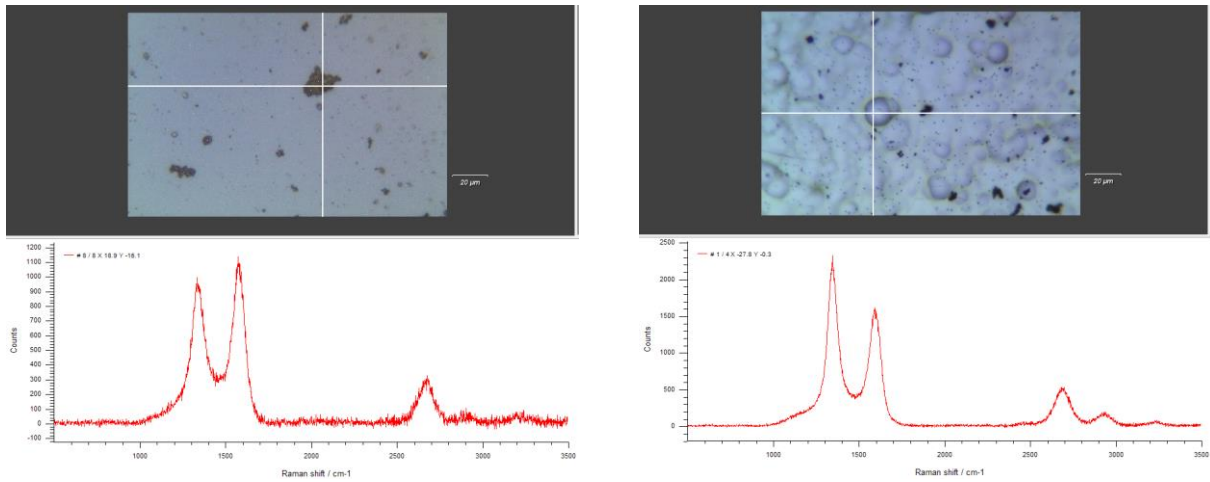


Abbildung D-10: *Aufnahmen und Raman-Spektren der Kohlenstoffproben aus dem AlSint-Reaktor a) schwarzer pulverartiger Kohlenstoff vom Reaktorausgang und b) silbrig glänzender Kohlenstoff vom Reaktoreingang/ von der Reaktorwand.*