

VT-Forschungsbericht 2021-03

Entwicklung und Test eines Modell-Reaktors für die Untersuchung der thermochemischen Umwandlung von Biomassesuspensionen

Dipl.-Ing. Göksel Özüylasi

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Verbrennungstechnik
Stuttgart



DLR

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt



Herausgeber

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

**Institut für
Verbrennungstechnik**

Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart

Telefon
Telefax

(0 7 11) 68 62 - 3 08
(0 7 11) 68 62 - 5 78

Als Manuskript gedruckt.
Abdruck oder sonstige Verwendung
nur nach Absprache mit dem Institut gestattet

D93, Stuttgart

Entwicklung und Test eines Modell-Reaktors für die Untersuchung der thermochemischen Umwandlung von Biomassesuspensionen

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Göksel Özüylasi

aus Karaman, Türkei

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel
Mitberichterin: Jun.-Prof. Dr.-Ing. Alba Dieguez Alonso

Tag der mündlichen Prüfung: 1. September 2021

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt
Universität Stuttgart

2021

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Clemens Naumann in der Abteilung Chemische Kinetik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Uwe Riedel am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart angefertigt.

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Riedel für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen, seine Unterstützung und Betreuung herzlichst bedanken. Frau Prof. Dr. Alba Dieguez Alonso vom Institut für Strömungstechnik und Thermodynamik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg danke ich für Ihr Interesse und die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt meinem fachlichen Betreuer Herrn Dr. Naumann für die wertvollen Diskussionen und Gespräche rund um die Arbeit und darüber hinaus, für seinen großen Einsatz und die herausragende Betreuung. Herrn Dr. Eberhard Nicke vom DLR-Institut für CO₂-arme Industrieprozesse in Zittau danke ich für sein bemerkenswertes Engagement und viele hilfreiche Ratschläge, die im Endspurt dieser Arbeit von enormer Bedeutung waren.

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Verbrennungstechnik danke ich für die interessanten Gespräche und eine wundervolle Arbeitsumgebung. Allen voran gilt mein Dank Frau Dr. Trupti Kathrotia und Herrn Dr. Quentin Fradet für die sehr gute Zusammenarbeit. Den Herren Norbert Ackermann, Jürgen Zahel und Jens Kreeb danke ich für ihre Unterstützung im technischen Bereich. Ferner möchte ich mich bei Herrn Dr. Torsten Methling, Frau Dr. Elke Goos, Frau Dr. Marina Braun-Unkhoff, Frau Dr. Sandra Richter und Herrn Dr. Dominik Schuler bedanken.

Schließlich danke ich meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	11
Nomenklatur	13
Abstract	17
Kurzfassung	19
1 Grundlagen	21
1.1 Energiewende und synthetische Biokraftstoffe	22
1.2 Das Biomass-to-Liquid-Verfahren am Beispiel von bioliq	26
2 Modellierung und Validierung	37
2.1 Modellierung des Vergasungsprozesses	37
2.2 Validierungsreaktoren und ihre Zweckmäßigkeit	40
3 Design des Modell-Reaktors HTFPR¹	43
3.1 Auslegung und Design	44
3.1.1 Forschungsaufgabe	44
3.1.2 Laborinfrastruktur	50
3.2 Aufbau des Modell-Reaktors HTFPR	51
3.2.1 Gaszufuhr- und Brennermodul – Entwicklung und Einsatz	52
3.2.2 Reaktorheizbereich	67
3.2.3 Probeentnahme und -aufbereitung	74
3.2.4 Nachbehandlung des Abgases	76

¹Hochtemperatur-Flashpyrolyse-(Modell-)Reaktor

3.3	Mess- und Versuchstechnik	77
3.3.1	Temperaturmessung	77
3.3.2	Gasmassenstrom Mess- und Regelgeräte	80
3.3.3	Gasanalyseeinheit	81
3.3.4	Dosierung der Testsubstanzen	84
3.4	Versuchs- und Anlagensteuerung	86
4	Leistungsbewertung und Versuche	91
4.1	Leistungsbewertung des HTFPR	92
4.1.1	Reaktorgasstrom	92
4.1.2	Temperaturprofile	99
4.1.3	Dosierung der Testsubstanz	108
4.2	Versuchsdurchführung und Messergebnisse	114
4.2.1	Vorbereitung des HTFPR	114
4.2.2	Methode der Probeentnahme	115
4.2.3	Testreihe mit Dodecan und Vergleich mit dem Reaktormodell	120
5	Zusammenfassung	127
	Literatur	129
	Anhang	137
	A Stoffwerte	139
	B Massenspektren	141

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bereinigte CO ₂ -Daten von antarktischen Eisbohrkern-Messungen [6] . . .	21
1.2	Entwicklung der Anteile erneuerbarer Energien in den Sektoren Strom, Wärme und Verkehr [7]	22
1.3	Stromüberschuss und -defizit im Energiesystem [14]	24
1.4	Technologieschema des bioliq-Verfahrens [23]	27
1.5	Herstellung der Biomassesuspension in einer Schnellpyrolyse-Anlage [31] .	29
1.6	Flugstromvergaser der bioliq-Pilotanlage [32]	30
1.7	Numerische Simulation der thermochemischen Vorgänge im Vergaser [32]	32
1.8	Thermochemische Vorgänge im Flugstromvergaser [34]	33
1.9	Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur [30]	34
2.1	Globalreaktionen des Virtuelle-Spezies-Modells [41]	39
3.1	Temperatur in der Primärzone der REGA [35]	45
3.2	Entwurf der beheizten und durchströmten Reaktionszone des Reaktors .	46
3.3	Laminare Strömung innerhalb der zylindrischen Reaktionszone	47
3.4	Wärmezufuhr in die Reaktionszone	48
3.5	Zusammenfassende Skizze der Überlegungen zum Design des HTFPR . .	49
3.6	Gesamtaufbau des HTFPR	51
3.7	Übersicht der Gaszufuhr- und Brennermodule	52
3.8	Zuführung von Oxidator und Brennstoff in den Verbrennungsbereich . . .	54
3.9	Ebenen-Konzept des Brenners	55
3.10	„Rohr-In-Rohr“-Design mit konzentrisch angeordneten Brennstoff- und Oxidator-Kanälen	56
3.11	Versuchsaufbau eines einzelnen Rohr-In-Rohr-Brenners	57
3.12	Versuchsfoto der Flamme des Rohr-In-Rohr-Brenners	57
3.13	Aufbau des McKenna-Brenners [59]	59

3.14	Aufbau des Bronze-Sintermatrix-Brenners	59
3.15	Flache CH ₄ /O ₂ -Flamme des BS-Brenners	60
3.16	Temperaturprofile mit und ohne H ₂ /O ₂ -Flamme	61
3.17	Experiment mit Modell-Keramikkbrenner Version 1	63
3.18	Modell-Keramikkbrenner Version 2	63
3.19	Konzept der räumlich getrennten Zuführung im Keramikkbrenner [60]	64
3.20	Aufbau des Keramikkbrenners [60]	64
3.21	CH ₄ /O ₂ -Flammenbild des Keramikkbrenners	65
3.22	Querschnitt des Gaszufuhrmoduls	66
3.23	Strömungsgleichrichter des Gaszufuhrmoduls	67
3.24	Querschnitt des HTFPR	68
3.25	Heizsegment des Reaktorheizbereichs	69
3.26	Übergänge des Reaktorheizbereichs	70
3.27	Allgemeine Maße der Reaktorkammern am Beispiel Reaktorkammer „Unten“	71
3.28	Elektrischer Anschluss der Heizelemente	72
3.29	Keramischer Verteiler	73
3.30	Linearführung der Probeentnahmesonde	74
3.31	Probeentnahmesonde	75
3.32	Schematische Darstellung der Probeaufbereitung	75
3.33	Aufbau des Moduls zur Abgasnachbehandlung	76
3.34	Temperaturmessstellen im und unterhalb des Gaszufuhrmoduls	78
3.35	Kerntemperatur Messapparatur	79
3.36	Temperaturmessstellen in der Reaktionszone	80
3.37	Aufbau der Gasanalyseinheit bestehend aus Massenspektrometer und Gaschromatograph	81
3.38	Verlauf des Füllstands der Probekammer über der Zeit	82
3.39	Eingebaute Dosiervorrichtung im Gaszufuhrmodul	84
3.40	Prinzipieller Aufbau einer Exzentrerschneckenpumpe [66]	85
3.41	Schematische Darstellung der Gasdosierungseinheit	86
3.42	Schema der HTFPR-Anlagensteuerung	87
3.43	Benutzeroberfläche der Heizungsregelung	88
3.44	Abhängigkeit des elektrischen Widerstands eines Heizelements von der Temperatur	90
4.1	Reaktionszone des HTFPR	92

4.2	Durchströme Flächen am Eintritt in die Reaktionszone	93
4.3	Ergebnisse einer 2D-CFD Rechnung bei $T = 600\text{ °C}$ und $\dot{V}_{\text{TG}} = 281/\text{min}$.	95
4.4	Radiale Strömungsgeschwindigkeit in verschiedenen Höhen der Reaktionszone bei $T = 600\text{ °C}$ und $\dot{V}_{\text{TG}} = 281/\text{min}$	96
4.5	Vergleich zwischen 2D- und Plug-Flow-Strömung	97
4.6	Kennzahlen der Plug-Flow-Reaktorströmung bei unterschiedlichen Temperaturen und Volumenströmen	98
4.7	Spülgasstrom vor dem Experiment	99
4.8	Eingestellte Sollwerte T_{R} und gemessene Temperaturprofile in Reaktionszone	100
4.9	Temperaturprofil vor und nach Justierung	101
4.10	Abweichung von der Solltemperatur an den Rändern der Reaktionszone .	102
4.11	Einfluss der Gasvolumenströme auf die gemessene Temperatur	103
4.12	Einfluss der Richtung der Sondenbewegung auf die Temperaturmessung .	104
4.13	Einfluss der Geschwindigkeit der Sondenbewegung auf die Temperaturmessung	105
4.14	Temperaturprofil in Reaktionszone bei $T_{\text{R}} = 500 - 700\text{ °C}$	106
4.15	Temperaturprofil in Reaktionszone bei $T_{\text{R}} = 800 - 1000\text{ °C}$	107
4.16	Temperaturprofil in Reaktionszone bei $T_{\text{R}} = 1100 - 1300\text{ °C}$	108
4.17	Bestimmung der Tropfengröße	109
4.18	Tropfengröße in Abhängigkeit der Temperatur für Dodecan bei $0,02\text{ g/min}$ und Abweichung vom Soll-Massenstrom	110
4.19	Tropfengröße in Abhängigkeit der Temperatur für EG bei $0,02\text{ g/min}$ und Abweichung vom Soll-Massenstrom	112
4.20	Tropfengröße in Abhängigkeit der Temperatur für Biomassesuspension bei $12,5\text{ l/min}$ und Abweichung vom Massenstrom bei 20 °C	113
4.21	Instationäre CFD-Simulation eines fallenden Dodecan-Tropfens in der Reaktionszone	115
4.22	Produktgaskolben in einer Plug-Flow-Strömung	116
4.23	Visuelle Bestimmung der Zeit t_{init}	118
4.24	Messung der Signalintensität von Dodecan und Gesamtionenstrom TIC [72]	119
4.25	Experimentelle Bestimmung der Trägergasgeschwindigkeit	120
4.26	Relative Spezieshäufigkeiten Teil 1	121
4.27	Relative Spezieshäufigkeiten Teil 2	122
4.28	Eigenschaften des PFR-Reaktormodells	123
4.29	Ergebnisse des PFR-Reaktormodells [74]	124

A.1	Stoffwerte von Dodecan [58]	139
A.2	Stoffwerte von Ethylenglycol [58]	139
A.3	Dichte und dynamische Viskosität von Helium [58]	140
B.1	Massenspektren	141

Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete Mess- und Regelgeräte für Gaseströme	81
4.1	He-Plug-Flow-Strömung bei $T = 800\text{ °C}$	94
4.2	He-Plug-Flow-Strömung bei $T = 300\text{ °C}$	97
4.3	He-Plug-Flow-Strömung bei $T = 1300\text{ °C}$	97
4.4	Spezifikationen der Dodecan Versuchsreihe	120

Nomenklatur

Lateinische Symbole

A	Fläche	(m ²)
c	Konzentration	(mol/m ³)
d	Durchmesser	(m)
D	Durchmesser	(m)
F	Kraft	(kg·m/s ²)
g	Erdbeschleunigung	(m/s ²)
G	Gewichtskraft	(N)
I	Elektrischer Strom	(A)
k	Reaktionskoeffizient	(variabel)
l	Strecke	(m)
L	Länge	(m)
m	Masse	(kg)
\dot{m}	Massenstrom	(kg/s)
N	Anzahl	(–)
n	Drehzahl	(1/s)
p	Druck	(N/m ²)
P	Elektrische Leistung	(W)
\dot{q}	Flächenbezogene Wärmestromdichte	(W/m ²)
\dot{Q}	Wärmestrom	(W)
Re	Reynolds-Zahl	(–)
r	Radius	(m)
R	Elektrischer Widerstand	(Ω)
t	Zeit	(s)
T	Temperatur	(K)

u	Geschwindigkeit	(m/s)
U	Elektrische Spannung	(V)
v	Geschwindigkeit	(m/s)
V	Volumen	(m ³)
\dot{V}	Volumenstrom	(m ³ /s)
x	Dimension	(m)
y	Dimension	(m)
z	Dimension	(m)

Griechische Symbole

Δ	Differenz, Spanne	(-)
η	Dynamische Viskosität	(Pa·s)
ρ	Dichte	(kg/m ³)
σ	Oberflächenspannung	(kg/s ²)

Tiefgestellte Indizes

C	CoFlow-Gasstrom
chem	Chemisch
D	Dosierspülgasstrom
DS	Dosierspitze
füll	Befüllen
ges	Gesamt
HE	Heizelement
i	Nummerierung
i	Spezies
init	Initialisieren
K	Kerngasstrom
krit	Kritische Reynolds-Zahl
max	Maximal
min	Minimal
M	Mantelfläche

M	Mantel-Gasstrom
p	Passives Segment
PF	Plug-Flow
PNL	Probeentnahmeleitung
PZ	Primärzone
R	Reaktor
rad	Radiative
TG	Trägergas
Tr	Tropfen
Trafo	Transformator
verweil	Verweilen
warte	Abwarten
ZR	Zentralrohr

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
atm	Atmosphärischer Druck
ANM	Abgasnachbehandlungsmodul
BP	Before Present (1950)
BS-Brenner	Bronze-Sintermatrix-Brenner
BtL	Biomass-to-Liquid
CFD	Computational Fluid Dynamics
CtL	Coal-to-Liquid
DME	Dimethylether
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EE	Erneuerbare Energien
EG	Ethylenglycol
FBR	Wirbelschichtreaktor, Fluidized Bed Reactor
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GtL	Gas-to-Liquid
HMI	Human-Machine-Interface

HTE	Hochtemperaturthermoelement
HTFPR	Hochtemperatur-Flashpyrolyse-(Modell-)Reaktor
HVIGasTech	Helmholtz Virtual Institute for Gasification Technology
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
MS	Massenspektrometer
MTE	Mantelthermoelement
OpenFOAM	Open Source Field Operation and Manipulation
PFR	Plug-Flow-Reaktor
PN	Probeentnahmestelle
ppm	Anteile pro Million, Parts Per Million
PTFE	Polytetrafluorethylen
RANS	Reynolds-Averaged Navier-Stokes
REGA	Research Entrained Flow Gasifier
RiR-Konzept	Rohr-in-Rohr-Konzept
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
Syngas	Synthesegas
TIC	Gesamtionenstrom, Total Ion Current
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VSM	Virtuelle-Spezies-Modell

Abstract

The transformation of today's energy system into a sustainable energy system is the significant challenge of the coming decades. In the course of the transformation, the energy industry must be decarbonized, but important areas such as the aviation sector will continue to depend on chemical energy sources for a long time. In this context, the use and processing of biogenic residues has great potential. The raw material is first compressed into an energy dense slurry and then converted into synthesis gas in an entrained flow gasifier, which is finally used to produce hydrocarbons in a Fischer-Tropsch process. The thermochemical conversion of the biomass in the gasifier is the crucial part of this so-called biomass-to-liquid (BtL) process and at the same time the major scientific/technical challenge.

Efficient and economical entrained flow gasifiers for the conversion of biomass into synthesis gas have to be designed with numerical tools that allow accurate prediction while requiring little computing time. While fluid mechanics and heat transport are generally well understood, the prediction of reaction kinetics in entrained flow gasifiers is an extremely difficult task and needs to be addressed scientifically. The validation of the predicted values with experimental data from chemical model reactors is crucial in the development of suitable reaction models.

The aim of this work is to design and build an atmospheric research and model reactor that emulates the high temperature environment in an entrained flow gasifier and enables a detailed study of pyrolysis and gasification of biomass slurries. The focus of the proposed and developed "High Temperature Flash Pyrolysis (Model) Reactor" (HTFPR) is on the chemical-kinetic process and on being able to investigate it decoupled from other physical processes. In addition, a simple geometry for simple CFD (computational fluid dynamics) modellability as well as a modular design of the model reactor is decisive.

The thesis begins with the design of the HTFPR model reactor and the laboratory infrastructure. For this purpose, the design criteria of the reactor are described in detail. A close look is taken at the construction of the reactor and the essential assemblies and modules

are shown. The design process of a combined gas-supply and burner module is highlighted and discussed in depth. The other components of the design are the reactor heating area where the reaction zone is located and the thermochemical conversion process takes place, the sampling apparatus for the product gas to be analysed and the aftertreatment system of the excess product gas. The measuring instruments and experimental equipment used are then presented, in particular the dosing devices for the test substances that were built. Finally, the control system developed for the test rig is described.

The second part of the thesis begins with a review of the reactor's performance. The desired good flow characteristics in the model reactor were proven. Extensive further measurements – both of the temperature profiles in the reaction zone under different operating conditions and of the droplets produced from various test substances – confirm the successful design of the model reactor. Subsequently, the experimental preparation of the reactor and a method of taking product gas samples are described. The thesis then concludes with a comparison of the results of a series of experiments with the substance dodecane and the predicted values of a numerical reactor model, as well as a summary.

Kurzfassung

Die Transformation des heutigen Energiesystems in ein nachhaltiges Energiesystem ist die große Herausforderung der nächsten Jahrzehnte. Im Zuge des Umbaus muss die Energiewirtschaft dekarbonisiert werden, wichtige Bereiche wie der Luftfahrtsektor sind jedoch auch langfristig auf chemische Energieträger angewiesen. Hier hat die Verwendung und Verarbeitung von biogenen Reststoffen großes Potential. Der Rohstoff wird zunächst zu einer energiedichten Suspension komprimiert und danach in einem Flugstromvergaser in ein Synthesegas umgewandelt, welches schließlich in einem Fischer-Tropsch-Verfahren zu Kohlenwasserstoffen konvertiert wird. Die thermochemische Umwandlung der Biomasse im Vergaser ist der entscheidende Prozessschritt dieses sogenannten Biomass-to-Liquid-(BtL)-Verfahrens und gleichzeitig die größte wissenschaftliche/technische Herausforderung.

Effiziente und wirtschaftliche Flugstromvergaser für die Umwandlung von Biomasse zu Synthesegas müssen mit numerischen Werkzeugen ausgelegt werden, die eine akkurate Vorhersage ermöglichen und dabei wenig Rechenzeitbedarf haben. Während strömungsmechanische Effekte und der Wärmetransport allgemein gut erforscht sind, stellt sich die Situation bei der Vorhersage der Reaktionskinetik im Flugstromvergaser als äußerst schwierig dar und ist eine wissenschaftliche Frage, die beantwortet werden muss. Entscheidend bei der Entwicklung geeigneter Reaktionsmodelle ist die Validierung der Vorhersage mit experimentellen Daten aus chemischen Modell-Reaktoren.

Das Ziel dieser Arbeit ist das Design und der Aufbau eines atmosphärischen Forschungs- und Modell-Reaktors, der die Hochtemperaturumgebung in einem Flugstromvergaser nachbildet und eine detaillierte Untersuchung der Pyrolyse und Vergasung von Biomassesuspensionen erlaubt. Bei dem hier vorgeschlagenen und entwickelten „Hochtemperatur-Flashpyrolyse-(Modell-)Reaktor“ (HTFPR) ist das Augenmerk auf den chemisch-kinetischen Prozess gerichtet und darauf, diesen entkoppelt von anderen physikalischen Prozessen untersuchen zu können. Darüber hinaus ist eine einfache Geometrie für eine einfache CFD-Modellierbarkeit

(Computational Fluid Dynamics) sowie eine modulare Bauweise des Modell-Reaktors entscheidend.

Die Arbeit beginnt zunächst mit der Auslegung des Modell-Reaktors HTFPR sowie der Laborinfrastruktur. Hierzu werden die Designkriterien des Reaktors anhand von Entwurfskizzen detailliert beschrieben. Es wird ein genauer Blick auf die Konstruktion des Reaktors geworfen und es werden die wesentlichen Baugruppen und Module gezeigt. Der Designprozess eines Gaszufuhr- und Brennermoduls wird hierbei hervorgehoben und ausführlich besprochen. Die weiteren Bestandteile der Konstruktion sind der Reaktorheizbereich, in dem sich die Reaktionszone befindet und der thermochemische Umwandlungsprozess abläuft, die Vorrichtung zur Entnahme von Proben des zu untersuchenden Produktgases und das System zur Nachbehandlung des überschüssigen Produktgases. Nachfolgend werden die verwendeten Messgeräte und Versuchsapparate vorgestellt, darunter insbesondere die entwickelten Dosiervorrichtungen der Testsubstanzen. Anschließend wird das Steuerungs- und Regelungssystem, das für den Prüfstand umgesetzt wurde, beschrieben.

Der zweite Teil der Arbeit beginnt mit der Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Reaktors. Die gewünschten guten Strömungseigenschaften im Modell-Reaktor konnten nachgewiesen werden. Umfangreiche weitere Messungen – sowohl der Temperaturprofile in der Reaktionszone bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen als auch der erzeugten Tropfen unterschiedlich beschaffener Testsubstanzen – belegen das erfolgreiche Design des Modell-Reaktors. Im Anschluss wird die Vorbereitung des Reaktors für Versuche sowie eine Methode der Entnahme von Produktgasproben beschrieben. Die Arbeit schließt dann mit einem Vergleich der Ergebnisse einer Versuchsreihe mit der Substanz Dodecan und den berechneten Werten eines numerischen Reaktormodells sowie einer Zusammenfassung ab.

1 Grundlagen

Die Folgen der Erderwärmung sind deutlich spürbar und belegt [1]. Eine Analyse der Fakten [2] lässt keinen Zweifel daran zu, dass die auf fossilen Energieträgern beruhende Industrialisierung zu dieser weltumspannenden Bedrohung geführt hat (Abb. 1.1) und aktuelle Krisen verblasen angesichts der Herausforderungen, die der anthropogene Klimawandel gesellschaftlich, ökonomisch und ökologisch über die nächsten Jahrzehnte [3] für die gesamte Menschheit mit sich bringt. Vor diesem Hintergrund konnten sich im Jahr 2015 auf der internationalen Klimakonferenz nahezu alle Staaten der Erde verbindlich auf das gemeinsame Ziel einigen, die Erderwärmung bis zum Jahr 2100 auf möglichst $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber der vorindustriellen Zeit zu begrenzen [4]. Das „Übereinkommen von Paris“ beinhaltet, dass jeder Staat dazu einen eigenen Klimaschutzplan entwickelt und Maßnahmen ergreift, die zur Erreichung der Ziele notwendig sind. In Deutschland und auch für die Europäische Union insgesamt wurden Klimaschutzpläne [5] beschlossen, die unter anderem eine nahezu vollständige Neutralität der Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2050 vorsehen. Mag dieses Vorhaben ehrgeizig und mit großen Anstrengungen für Gesellschaft und Wirtschaft verbunden sein, so ist sie jedoch dennoch notwendig und muss konsequent verfolgt werden.

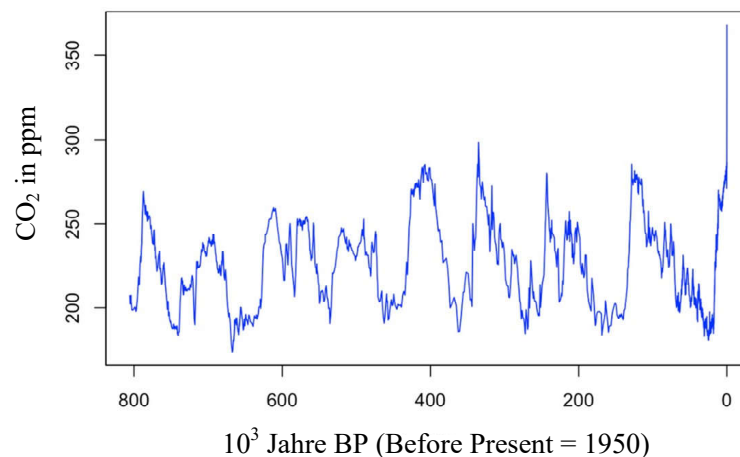


Abbildung 1.1: Bereinigte CO₂-Daten von antarktischen Eisbohrkern-Messungen [6]

1.1 Energiewende und synthetische Biokraftstoffe

Der Klimaschutzplan in Deutschland erfordert eine grundlegende Umwandlung der Energiewirtschaft, sodass dem Ökosystem ab dem Jahr 2050 nahezu keine zusätzlichen Treibhausgase hinzugefügt werden. Konsequenterweise führt der Weg zu diesem Ziel über den Einsatz von erneuerbaren Energien (EE), wie Wind- und Sonnenenergie und der Biomasse. Neben dem Einsatz von EE sind die weiteren Säulen einer nachhaltigen Energiewirtschaft die effiziente Nutzung der vorhandenen Energie und die Begrenzung des absoluten Energieverbrauchs.

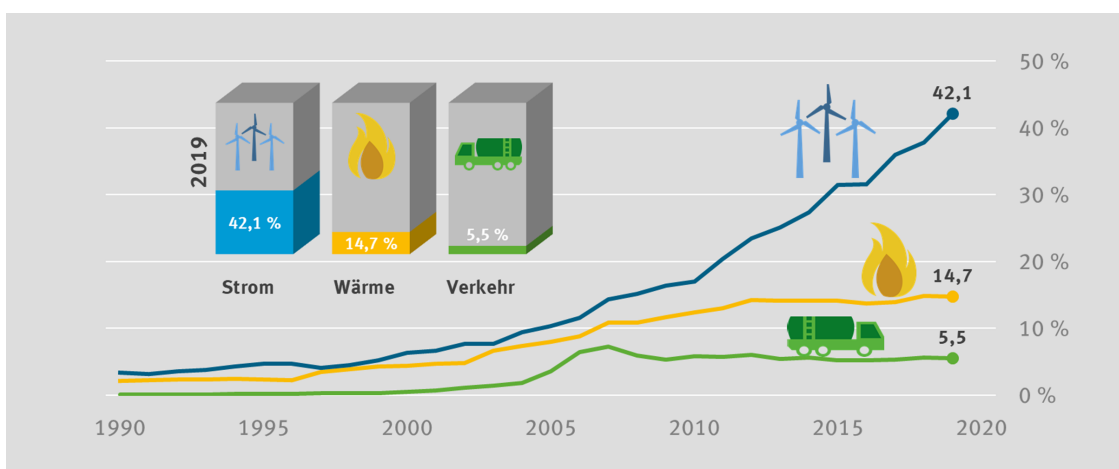


Abbildung 1.2: Entwicklung der Anteile erneuerbarer Energien in den Sektoren Strom, Wärme und Verkehr [7]

Sowohl heute als auch in Zukunft kommt der Biomasse bzw. Bioenergieträgern, die aus der Biomasse erzeugt werden, im Vergleich zu Wind- und Sonnenenergie eine besondere Rolle zu. Aktuelle Daten zeigen einen Anteil der Bioenergie am Primärenergieverbrauch, der höher ist als der kombinierte Anteil aller übrigen EE [8]. Speziell im Wärme- und im Verkehrssektor werden EE zu über 85 % von Bioenergieträgern, wie Biodiesel, Holz und Biogas repräsentiert und selbst in der Stromerzeugung ist der Anteil der Biomasse gleichauf mit Sonnenenergie und wird alleine von der Windenergie übertroffen [7].

Andererseits deutet ein Blick in Abb. 1.2 darauf hin, dass die Transformation der Energiewirtschaft einen langwierigen Prozess darstellt und nicht von der Biomasse getragen werden wird. Im Stromsektor stützt sich die Energiewende vor allem auf die bewährten Technologien der Photovoltaik und Windenergieanlagen und die EE haben hier einen Anteil von über 40 % erreicht. Auf der anderen Seite ist allerdings auch zu sehen, dass EE im Wärme- und Verkehrssektor bisher ein geringes Gewicht verglichen mit fossilen Energieträgern haben und dass deren

Entwicklung stagniert. Dabei ist in diesen Bereichen die Notwendigkeit einer nachhaltigen Ausrichtung enorm. Auf den Wärmesektor entfällt etwa die Hälfte des Energieverbrauchs in Deutschland [9]. Etwa die Hälfte dieses Wärmeverbrauchs wird als Prozesswärme genutzt. Allerdings sind energieintensive Industrieprozesse, wie die Metallerzeugung und die chemische Industrie, auf Grund ihres Bedarfs an Prozesswärme bei hohen bis sehr hohen Temperaturen [10] kaum zu elektrifizieren. Biomasse als Energieträger stellt, außer in Nischenanwendungen, keine wirtschaftliche Alternative für die Wärmeerzeugung dar.

Eine ähnliche, wenn nicht sogar größere, Herausforderung ist die Situation im Verkehrssektor, in dem vergleichbare Energiemengen wie im Stromsektor benötigt werden. Das Merkmal dieses Bereichs der Energiewirtschaft ist die starke Abhängigkeit von Mineralöl bzw. von flüssigen Kraftstoffen als Energieträger. Während für den Individualverkehr zunehmend Elektroantriebe und damit Strom als Energieform zur Verwendung kommt, sind für den Straßenschwerlastgüterverkehr, für die Schifffahrt und insbesondere die Luftfahrt flüssige Kraftstoffe unverzichtbar [11]. Die bisherige Erzeugung und Verwendung der Biomasse in Form von Energiepflanzen als Quelle für flüssige Kraftstoffe, sogenannte Biokraftstoffe erster Generation, ist unter den Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit und der sozialen Verträglichkeit sehr umstritten und auf Grund dessen auch limitiert [12].

Das Zwischenfazit der Energiewende in Deutschland kann bis hierhin lauten, dass große Fortschritte auf dem Weg zur Treibhausgasneutralität vor allem im Stromsektor erzielt wurden. In der nächsten Phase muss es gelingen, den Fortschritt mit Hilfe der bisher gewonnenen Erfahrungen und technologischen Entwicklungen auf die gesamte Energiewirtschaft auszudehnen und parallel dazu die Forschungsarbeit in den Bereichen zu intensivieren, die essentiell für eine erfolgreiche Energiewende sind und in denen weiterhin Wissenslücken bestehen.

Wie eingangs erwähnt, sind die Grundpfeiler einer nachhaltigen Energiewirtschaft der Wechsel von fossilen zu erneuerbaren Energieträgern, sowie die effiziente Nutzung der vorhandenen Energie zusammen mit einer Reduktion des Energieverbrauchs. Das Schlüsselkonzept für die nächste Phase der Energiewende, das diese Prinzipien vereint, ist die Sektorenkopplung [13]. Die Idee hinter der Sektorenkopplung ist eine ganzheitliche Betrachtung aller Sektoren des Energiesystems, die durch den Austausch von Kopplungsprodukten miteinander vernetzt sind und als zusammenhängendes System optimiert werden können. Charakteristisch für die Sektorenkopplung ist eine ausgeweitete Nutzung der erneuerbaren elektrischen Energie im gesamten Energiesystem, wodurch die Dekarbonisierung des Energiesystems vorangetrieben wird. Die in begrenzter Menge zur Verfügung stehende Biomasse muss speziell in den Bereichen

zur Verwendung kommen, in denen eine Elektrifizierung energetisch nicht sinnvoll oder nur schwer möglich ist [11]. Zudem ist Biomasse in Abwesenheit fossiler Energieträger der einzig verbleibende Kohlenstofflieferant und daher für den nicht-energetischen Einsatz vor allem in der Chemieindustrie zukünftig wertvoll.

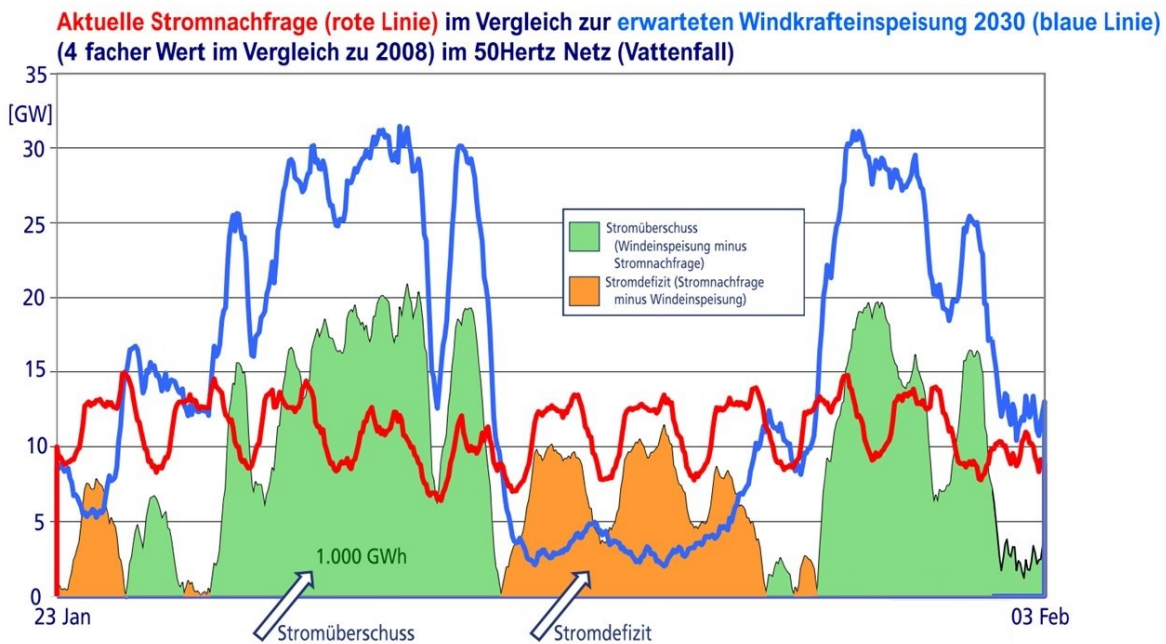


Abbildung 1.3: Stromüberschuss und -defizit im Energiesystem [14]

Wind und Sonne sind unerschöpfliche, allerdings stark fluktuierende, Energiequellen und die Technologien zur Energieumwandlung sind ausgereift und erzeugen kostengünstigen, erneuerbaren Strom. Für die erfolgreiche und wirtschaftliche Umsetzung der Energiewende in Deutschland bis 2050 lässt sich davon profitieren, indem die Energiesektoren miteinander vernetzt und weitestgehend elektrifiziert werden. Bei der Vernetzung der Sektoren sind Kopplungstechnologien zur Wandlung und Speicherung der Energie entscheidend, die energieeffizient sind und die Sicherheit der Energieversorgung gewährleisten. In Abb. 1.3 ist das Stromangebot der Stromnachfrage gegenübergestellt und verdeutlicht die Problematik der fluktuierenden Energiequellen. Über einen Zeitraum von mehreren Tagen ergeben sich Abschnitte sowohl des Überangebots an Strom als auch der Unterversorgung, wobei es sich hier um gewaltige Energiemengen handelt, die ausgeglichen werden müssen. Dieser Effekt verstärkt sich, je größer der Anteil der EE ist. Langzeitstabile und günstig lagerbare Energiespeicher, mit denen sich auch längere „Dunkelflauten“ oder saisonale Schwankungen überbrücken lassen, gewinnen dadurch immer mehr an Bedeutung.

Für die beschriebenen Anforderungen eignen sich insbesondere synthetisch hergestellte chemische Energieträger, wie Wasserstoff, Methan und Kohlenwasserstoffe, aus erneuerbaren Quellen. Da sich die physikalischen Eigenschaften nicht von den Eigenschaften der entsprechenden fossilen Erzeugnisse unterscheiden, liegen die Vorteile auf der Hand. Zum einen handelt es sich um Gase bzw. Flüssigkeiten und als solche sind sie hinsichtlich der Lagerfähigkeit und Speicherdauer den Energieformen Wärme und Strom überlegen. Vorhandene Transportwege und Speicherkapazitäten für Erdgas und Mineralöl können, nach einer Anpassung an die spezifischen Eigenschaften des Wasserstoffs [15], weitergenutzt werden. Zum anderen enthält Wasserstoff keinen Kohlenstoff und ist damit eine aussichtsreiche Option für die Dekarbonisierung von Industrieprozessen, sowohl als Energieträger als auch als Reduktionsmittel. Synthetisch hergestelltes Methan profitiert von der weiten Verbreitung und Nutzbarkeit von fossilem Erdgas in allen Energiesektoren und ist daher beim stufenlosen Übergang von fossilen zur erneuerbaren Energieträgern eine Schlüsselkomponente. Flüssige Kohlenwasserstoffe aus der Fischer-Tropsch-(FT)-Synthese schließlich sind in der Luftfahrt und für die stoffliche Nutzung unerlässlich.

Das FT-Syntheseverfahren ist eine in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts in Deutschland ursprünglich für die Verflüssigung von Kohle entwickelte Technologie [16], die großtechnisch zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen genutzt wird [17] und die als Verfahren zur Herstellung von Flugkraftstoff zugelassen ist. Das Fischer-Tropsch-Verfahren setzt zur Umwandlung in Kohlenwasserstoffe ein Gemisch aus H_2 und CO ein, das Synthesegas genannt wird. Als Quelle für die Herstellung des Synthesegases kommen alle energiereichen Rohstoffe in Frage, unabhängig ob fossil oder erneuerbar, und damit neben Kohle auch Biomasse. Grundsätzlich sind für eine nachhaltige Nutzung der Biomasse die Kriterien der ökologischen Bilanz und der gesellschaftlichen Akzeptanz entscheidend. Im Unterschied zu Wind- und Sonnenenergie sind die Landflächen, auf denen Biomasse wächst und damit auch die Biomasse selbst, begrenzt vorhanden. Der Anbau von Biomasse als Rohstoff für chemische Energieträger steht also in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion und zur Verwendung als Wertstoff. Zudem sind Treibhausgasemissionen und Umweltfolgen, die durch den Einsatz von Düngemitteln und den hohen Wasserverbrauch entstehen, zu berücksichtigen [18]. Im Rahmen der Energiewende muss daher sukzessive auf eigens für die energetische Nutzung angebaute Bioenergieträger verzichtet werden. Stattdessen sollten biogene Reststoffe verwendet werden, deren verfügbare Mengen bis zu 13-17% des Primärenergiebedarfs im Jahr 2050 decken können [19].

Der Hauptbestandteil dieser Reststoffe, das Strukturmaterial Lignozellulose, lässt sich in einem thermochemischen Verfahren unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen in das gewünschte Synthesegas konvertieren und nachfolgend daraus der BtL-Kraftstoff herstellen. Bei diesem thermochemischen Verfahren handelt es sich um eine Technologie im Stadium der Forschung und Entwicklung mit großer Relevanz für ein Energiesystem ohne fossile Energieträger, das in wenigen anspruchsvollen Bereichen auf nachhaltige Kohlenstoffquellen angewiesen ist. International werden in verschiedenen Pilot- und Demonstrationsanlagen [20] die Herausforderungen des Verfahrens adressiert, die der kommerziellen Herstellung von BtL-Biokraftstoffen aus Reststoffen im Wege stehen. Das bioliq-Projekt [21] in Deutschland verfolgt dazu einen vielversprechenden Ansatz, bei dem die Restbiomasse in dezentralen Anlagen zunächst energetisch verdichtet und dann in eine Großanlage transportiert werden soll. Dort findet in einem Flugstromvergaser die thermochemische Konversion in das Synthesegas und darauf folgend die Herstellung von BtL-Kraftstoffen im FT-Syntheseverfahren statt. Insbesondere die physikalisch-chemischen Vorgänge im Flugstromvergaser, der Schlüsselkomponente des Verfahrens zur Umwandlung von Restbiomasse, sind noch nicht ausreichend verstanden und Hauptgegenstand der, auch hier beschriebenen, Forschungsaktivitäten.

1.2 Das BtL-Verfahren am Beispiel von bioliq

Das wirtschaftliche und ökologische Potential von biogenen Reststoffen als erneuerbare Energiequelle wird in der bioliq-Pilot- und Demonstrationsanlage des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) erprobt, für dessen innovatives Konzept das KIT ausgezeichnet wurde [22]. Das bioliq-Verfahren sieht zwei voneinander unabhängige Prozessstufen vor. In der dezentralen Stufe wird in zahlreichen, regional verteilten Kleinanlagen die Rohbiomasse gesammelt und durch eine sogenannte Schnellpyrolyse in seiner Energiedichte wesentlich erhöht. Das Zwischenprodukt wird danach in eine zentrale Großanlage transportiert und in dieser zweiten Stufe des bioliq-Verfahrens in einem Flugstromvergaser in ein Synthesegas, auch Syngas genannt, konvertiert, woraus schließlich nach einer FT-Synthese der BtL-Kraftstoff und chemische Grundchemikalien entstehen. In Abb. 1.4 ist das Technologieschema des Verfahrens zusammengefasst. Das Zwischenprodukt nach der Schnellpyrolyse ist das sogenannte Biosyncrude. Es handelt sich um eine Suspension, die sich aus Kondensaten, auch als „Pyrolyseöl“ bezeichnet, und festen Koks- und Aschepartikeln zusammensetzt.

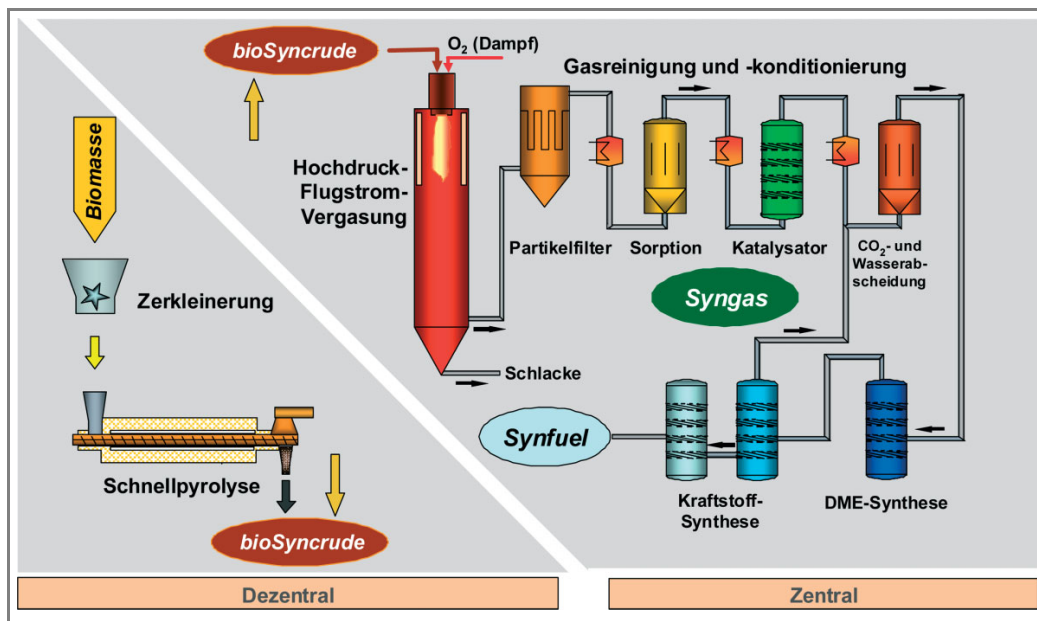


Abbildung 1.4: Technologieschema des bioliq-Verfahrens [23]

Die Kernpunkte für eine nachhaltige Nutzung der Biomasse im Sinne der Energiewende, die dieses Verfahren adressiert, sind:

- Die **Wirtschaftlichkeit** einer Biomass-to-Liquid-Anlage, in Abb. 1.4 als zentrale Stufe gezeigt, steigt stark mit der Menge an synthetischen Kraftstoffen und anderen chemischen Produkten, die innerhalb eines Jahres produziert werden können. Auf Grund der hohen Investitionskosten ist der Betrieb einer großen Anlage, mit entsprechend hoher Produktionsmenge, sinnvoller als mehrere kleine BtL-Anlagen. Auf der anderen Seite ist die Menge des Rohstoffs zu beachten, die für eine Anlage dieser Größe benötigt wird. Der volumetrische Energieinhalt von Stroh als Beispiel für einen biogenen Reststoff ist etwa 20-fach geringer als der des produzierten Synthesekraftstoffs [24]. Der Versuch, die benötigte Menge Rohstoff zur BtL-Anlage zu transportieren, würde auf Grund der anfallenden Kosten das gesamte Vorhaben unwirtschaftlich machen. Eine sinnvolle Alternative stellen regional verteilte Kleinanlagen für die Erhöhung des Rohstoffenergieinhalts dar, deren technische Komplexität und damit Investitionsaufwand relativ niedrig ist [25]. Das Volumen des Zwischenprodukts sinkt auf ein Zehntel des ursprünglichen Werts bei etwa gleichbleibendem Energieinhalt [26] und somit werden die Transportkosten minimiert. Diese regional verteilten Kleinanlagen werden in Abb. 1.4 als dezentraler Teil der Pilotanlage dargestellt.

- Die **Nachhaltigkeit** ergibt sich aus einem Zusammenwirken verschiedener Aspekte. Einen offensichtlich großen Beitrag leistet die Verwendung eines nachwachsenden und in großen Mengen verfügbaren biogenen Rohstoffs, der für sich betrachtet CO₂-neutral bleibt. Negative Einflüsse auf die CO₂-Bilanz, wie sie bei der Bereitstellung und beim Transport des Rohstoffs entstehen, können minimiert werden. Dies gelingt durch den Einsatz von Restbiomasse bzw. biogenen Abfällen aus der Land- und Forstwirtschaft, das heißt, es werden nicht allein zucker- oder ölhaltigen Pflanzenteile verwertet, sondern die gesamte Pflanze wird energetisch genutzt und dadurch gleichzeitig ein „Teller-Tank-Konflikt“ vermieden. Somit entfällt auch die Notwendigkeit der Düngung [27]. Auf der anderen Seite wird in der ersten Stufe des Verfahrens die Transportökonomie erheblich verbessert, wie unter Punkt Wirtschaftlichkeit bereits beschrieben. Neben der Nutzung einer nachwachsenden Energiequelle trägt eine effiziente Prozessführung und Ausnutzung der Energieströme entscheidend zur Nachhaltigkeit des Gesamtprozesses bei. So lässt sich im zweistufigen BtL-Verfahren der bioliq-Pilotanlage nahezu der gesamte Energieinhalt des eingesetzten Rohstoffs für das BtL-Produkt und für die Prozessführung verwerten. Ausgehend von 100 % Brennwert des eingesetzten, luftgetrockneten Rohstoffs werden etwa 45 % der Energiemenge im Syntheseprodukt konserviert und 3 % gehen als thermische Energie verloren. Der Rest der Energie fällt als Hochtemperatur-Wärme oder als chemische Nebenprodukte an und kann dem Prozess wieder zugeführt werden [25]. Beim Thema Nachhaltigkeit und CO₂-Bilanz des BtL-Verfahrens am Beispiel der bioliq-Pilotanlage ist zu erwähnen, dass ein geeignetes Mischungsverhältnis zwischen CO und H₂ im Synthesegas erst nach Zufuhr von Wasserstoff oder einem weiteren Reaktionsschritt, der sogenannten Wassergas-Shift-Reaktion [28], vorliegt. Bei dieser Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) verschiebt sich das CO/H₂-Mischungsverhältnis in Richtung H₂, es entsteht jedoch gleichzeitig das Treibhausgas CO₂. Auch wenn dies keinen Effekt auf die Treibhausgas-Neutralität der Biomasse hat, so bedeutet es auf die Syntheseprodukte bezogen quasi einen Verlust an Kohlenstoff. Mit der gemittelten Summenformel C₆H₉O₄ für Lignozellulose wird im Flugstromvergaser der bioliq-Anlage ein Roh-Synthesegas mit einem Verhältnis CO/H₂ = 1,4 [29] erzeugt. Das Syntheseverfahren im bioliq-Prozess setzt jedoch ein Verhältnis von etwa CO/H₂ = 0,5 voraus.

Die wissenschaftlich-technischen Arbeiten, die sich mit der bioliq-Pilotanlage oder ähnlichen zweistufigen BtL-Forschungsanlagen [20] befassen, konzentrieren sich auf die Teile des Gesamtprozesses, die sich grundsätzlich von kommerziellen Coal-to-Liquid-(CtL)- oder Gas-to-Liquid-

(GtL)-Anlagen unterscheiden. Dies betrifft somit die Prozessschritte vom Biomasse-Rohstoff bis zum gereinigten und konditionierten Synthesegas in Abb. 1.4. Die nachfolgenden Verfahrensschritte, also die Synthese und Produktion von synthetischen Brennstoffen und Grundchemikalien, sind wohlbekannt und unterscheiden sich nicht von der Herstellung aus Kohle und Erdgas. Somit liegt der Fokus der Forschungsaktivitäten auf dem dezentralen Bereich des zweistufigen BtL-Verfahrens und insbesondere auf der thermochemischen Umwandlung des Zwischenprodukts Biosyncrude im Flugstromvergaser, das im nächsten Abschnitt näher beschrieben wird.

Schnellpyrolyse und Herstellung der Biomassesuspension

In den dezentralen Anlagen des bioliq-Verfahrens wird der lufttrockene Biomasserohstoff gesammelt und in einem Schnellpyrolysereaktor zum Zwischenprodukt verarbeitet, das Biosyncrude genannt wird. Das Biosyncrude hat eine zehnfach höhere Energiedichte als die Ausgangsbiomasse und ist eine Suspension aus Kondensaten, die bei dieser Art der Pyrolyse aus Biomasse vorrangig entstehen [30], sowie Koks- und Aschepartikeln.

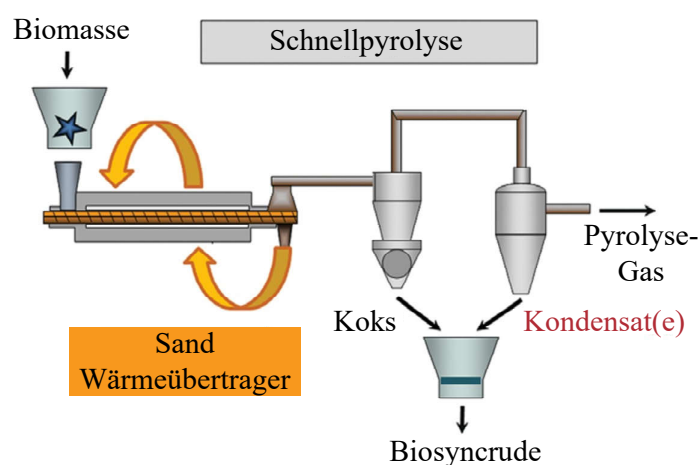


Abbildung 1.5: Herstellung der Biomassesuspension in einer Schnellpyrolyse-Anlage [31]

In Abb. 1.5 wird der Prozess schematisch dargestellt. Die Biomasse wird zunächst zerkleinert und dem Reaktor zugeführt. Die Schnellpyrolyse zeichnet sich durch eine schnelle Aufheizung der Biomasse auf etwa 500 °C aus, auf die eine rasche Abkühlung innerhalb von wenigen Sekunden folgt. Abhängig vom Ursprung der Biomasse, liegt der Anteil der Kondensate (Pyrolyseöl) auf die Masse bezogen bei ca. 60 % und der Anteil der Feststoffe (Pyrolysekoks) bei 20 % [31]. Den Rest bildet ein Pyrolysegas, das zur Trocknung der Ausgangsbiomasse und

zur Aufheizung von Sand dient, der mit der Biomasse im Reaktor vermengt wird. Sand bzw. andere wiederverwendbare Wärmeübertrager optimieren den Übergang der Wärme auf die Biomasse und können nach der Pyrolyse recycelt und wieder im Reaktor eingesetzt werden. Der Brennwert der entstehenden Biomassesuspension ist vergleichbar mit dem Brennwert von Braunkohle [30] und beträgt etwa 23 kJ/kg, wenn Stroh als Rohstoff zum Einsatz kommt. Oberhalb einer Temperatur von 40 °C sinkt die Viskosität der Suspension und sie wird leicht pumpfähig. Wichtig für die Lagerfähigkeit und für den späteren Einsatz im Flugstromvergaser ist eine ausreichend geringe Größe der Partikel, die aus dem porösen Feststoff entstehen [24]. In diesem Zustand ist der wirtschaftliche Transport der Biomasse möglich und es folgt der nächste Prozessschritt in der zentralen Anlage.

Hochdruckflugstromvergaser

Im zentralen Teil des Verfahrens (Abb. 1.4) findet die eigentliche thermochemische Umwandlung der Biomassesuspension in ein Rohsynthesegas statt. Dies geschieht in einem Flugstromvergaser, bei dem prinzipiell die Beschickung gemeinsam mit dem Vergasungsmittel in den Reaktor gedrückt wird, wie in Abb. 1.6 dargestellt, und dort bei Temperaturen ab 1200 °C innerhalb weniger Sekunden fast vollständig vergast, wobei eine maximale Partikelgröße von 0,1 mm vorausgesetzt wird [29]. Bei hohen Betriebsdrücken bis 100 bar ermöglicht ein Flugstromvergaser, große Mengen des zugeführten Materials innerhalb kurzer Zeit in ein qualitativ hochwertiges Produktgas umzuwandeln.

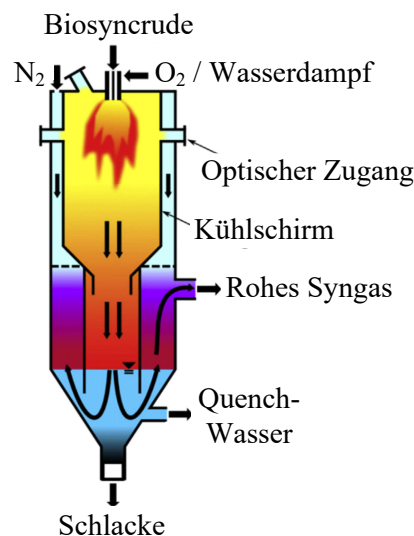


Abbildung 1.6: Flugstromvergaser der bioliq-Pilotanlage [32]

Die Biomassesuspension wird in der Düse des bioliq-Flugstromvergaser mit Hilfe von Wasserdampf zerstäubt und mit reinem O₂ als Vergasungsmittel teiloxydiert, wodurch eine sehr hohe Temperatur erreicht und dadurch der Teer- und Methangehalt des Produktgases vernachlässigbar klein wird. Der Betriebsdruck des Vergasers ist abhängig von der Art der nachfolgenden Kraftstoffsynthese [30] und beträgt 40 bar bei einer FT-Synthese und 80 bar bei einer Methanol- oder Dimethylethersynthese [24]. Auf Grund der Beschickung mit aschehaltiger Biomasse und einer Temperatur im Vergaser oberhalb des Ascheschmelzpunkts, ist der Flugstromvergaser mit einem speziellen Kühlschirm ausgelegt. Die Asche setzt sich auf dem Kühlschirm als Schlacke ab und schützt diesen vor Korrosion. Gleichzeitig wird durch geschickte Temperaturführung im Vergaser erreicht, dass die Schlacke schmelzflüssig bleibt und nach unten abfließen kann, wo sie nach einem Quench entfernt wird [33]. Der Hochdruckflugstromvergaser der bioliq-Pilotanlage ist so konzipiert, dass Biomasse unterschiedlichen Ursprungs, unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften und unterschiedlicher Beschaffenheit eingesetzt werden kann. Voraussetzung ist, dass Temperaturen im Vergaser zwischen 1200-1600 °C erreicht werden und die Größe der Partikel ausreichend klein ist, sodass eine komplette Umsetzung innerhalb der Reaktionszone möglich ist.

Der Vergasungsprozess im Flugstromvergaser

Auf Grund der Fähigkeit eines Flugstromvergaser, qualitativ hochwertiges Synthesegas aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien zu erzeugen und dabei die zugeführte Masse fast vollständig und mit hohem Durchsatz in das Produkt umzuwandeln, ist diese Technologie die bevorzugte Methode zur Vergasung und Veredelung von niederwertigen Energieträgern. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von Biomasse als Rohstoff und sehr heterogenen Biomassesuspensionen. Die bisherige Auslegung und Anwendung der Technologie des Flugstromvergaser beruht auf Erfahrungswerten, die in der Praxis gewonnen wurden, allerdings nicht auf detailliertem Verständnis der physikalisch-chemischen Vorgänge im Flugstromvergaser [32]. Es ist daher entscheidend, ein tiefgehendes, wissensbasiertes Verständnis der Prozesse zu erlangen und effiziente Auslegungswerkzeuge zu entwickeln, damit die thermochemische Umwandlung von biogenen Reststoffen auf großtechnischer Ebene nachhaltig und wirtschaftlich ausgeführt werden kann.

In Abb. 1.7 und Abb. 1.8 werden die thermochemischen Prozesse am Beispiel des Hochdruckflugstromvergaser der bioliq-Pilotanlage beleuchtet. Die Abb. 1.7 ist das Ergebnis einer

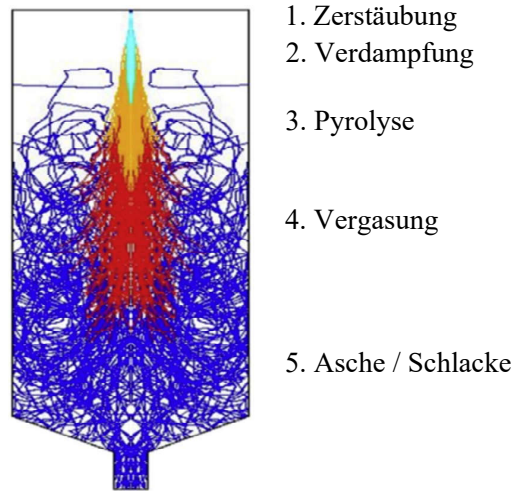


Abbildung 1.7: Numerische Simulation der thermochemischen Vorgänge im Vergaser [32]

vereinfachten numerischen Simulation der Vorgänge im Vergaser und betrachtet den Vergasungsfortschritt mit Fokus auf die eingesprühete Suspension. Die Darstellung zeigt einerseits die Teilprozesse, in die sich die Vergasung des Ausgangsstoffs prinzipiell einteilen lässt und die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Andererseits wird der impulsbehaftete bzw. turbulente Charakter der Strömung deutlich.

1. Das Biosyncrude tritt zunächst als zerstäubte Masse mit hoher Geschwindigkeit in den Flugstromvergaser ein. Für die zugrundeliegende Simulation wurde die Größenverteilung der Suspensionstropfen experimentell bestimmt und in der Simulation als Anfangsbedingung vorgegeben. Die Tropfen selbst wurden als Feststoffpartikel mit Flüssigkeitsmantel angenommen.
2. Die Suspensionstropfen heizen sich auf und der flüssige Mantel der Tropfen verdampft, sodass der feste Kern freiliegt.
3. Die Kokspartikel heizen sich auf und pyrolysieren. Es entstehen Kokspartikel zweiter Generation, die sich in ihren Eigenschaften von den ursprünglichen Kokspartikeln unterscheiden.
4. Die wesentlichen Merkmale der Kokspartikel zweiter Generation sind die erhöhte Reaktivität und eine Struktur, die die Vergasung der Partikel begünstigt. Infolge von Heterogenreaktionen mit den umgebenden Vergasungsmedien gehen die festen Partikel in die Gasphase über.

- Die inerte Aschefraktion der Ausgangsstoffs setzt sich teilweise als Schlacke an den Wänden des Flugstromvergasers ab. Der Rest der Asche ist infolge der hohen Temperaturen gasförmig und verlässt den Vergaser zusammen mit dem Produktgas.

Einen genaueren Einblick in den Umwandlungsprozess der Biomassesuspension erlaubt Abb. 1.8. Es werden die festen, flüssigen und gasförmigen Bestandteile differenziert dargestellt und mit Pfeilen, die physikalische Prozesse symbolisieren, Umwandlungspfade aufgezeigt. Neben den homogenen und heterogenen chemischen Reaktionen treten Phänomene des Wärmetransports auf, die beispielsweise zur Verdampfung der flüssigen Phase der Suspension führen, aber auch fluiddynamische Effekte, die das Synthesegas vom unteren Bereich in den oberen Bereich des Vergasers zirkulieren lassen, und Stofftransportphänomene, wie der Porendiffusion von Flüchtigen im aufgeheizten Kokspartikel. Die Komplexität der Vorgänge im Vergaser wird maßgeblich durch Kopplung verschiedener physikalischer Prozesse bestimmt. So hat die vorherrschende lokale Temperatur und die Aufheizgeschwindigkeit der Komponenten einen starken Einfluss auf die Pyrolyse sowohl der flüssigen als auch der festen Phase [32] und damit nachfolgend auf die Stoffzusammensetzung, die durch Vergasungsreaktionen in das Produktgas umgesetzt wird.

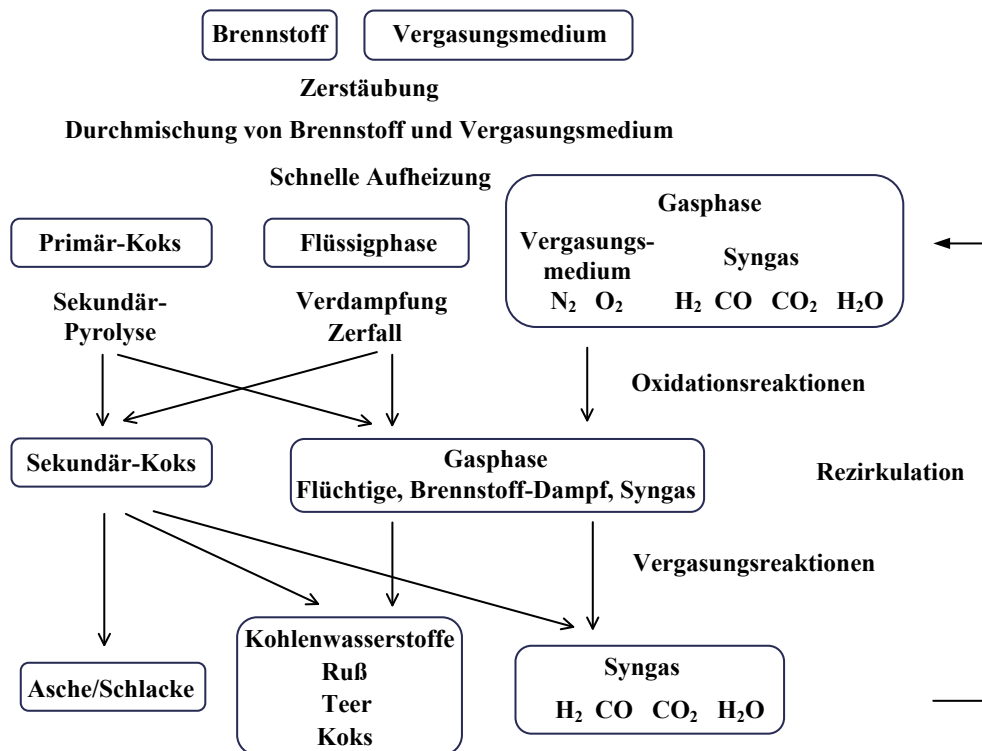


Abbildung 1.8: Thermochemische Vorgänge im Flugstromvergasers [34]

Verantwortlich für die hohen Temperaturen von über 1200 °C im Flugstromvergaser und Heizraten zwischen 10^4 - 10^5 K/s [32] im Bereich der Einsprühung der Suspension sind einerseits exotherme Reaktionen der verdampften flüssigen Phase und der flüchtigen Bestandteile des Kokspartikels mit dem Sauerstoff, der in den Vergaser geblasen wird. Andererseits legen Erkenntnisse der Forschungsarbeiten am atmosphärischen Flugstromvergaser REGA (Research Entrained Flow Gasifier) [34] des KIT nahe, dass die Oxidation von Synthesegas, das im Laufe des Umwandlungsprozesses im Vergaser gebildet und durch Rezirkulation in das Nahfeld der Einsprühung gelangt, einen stabilisierenden Einfluss auf die unterstöchiometrische Flamme der Suspension hat [35]. Der Wärmeeintrag an dieser Stelle hilft somit, den eingebrachten Brennstoff zu verdampfen und zu pyrolysieren, prägt aber auch auf Grund der hohen Heizrate die Struktur und Reaktivität des Kokspartikels zweiter Generation [36]. Nachdem die Aufheizung, Verdampfung und Pyrolyse des Brennstoffs abgeschlossen ist, liegt eine Stoffzusammensetzung bestehend aus gasförmigen und festen Zwischenprodukten vor, die in den folgenden homogenen und heterogenen Vergasungsreaktionen mit den Vergasungsmedien O_2 und H_2O weiter in Schlacke und Produktgas (siehe Abb. 1.8) umgewandelt wird. Maßgeblich für die Reaktionskinetik der Gasphasen- bzw. homogenen Reaktionen sind Temperatur und Druck, während die heterogenen Vergasungsreaktionen, also die Reaktionen des Kokspartikels zweiter Generation mit den Vergasungsmedien, zusätzlich mit der Struktur des Partikels zusammenhängen.

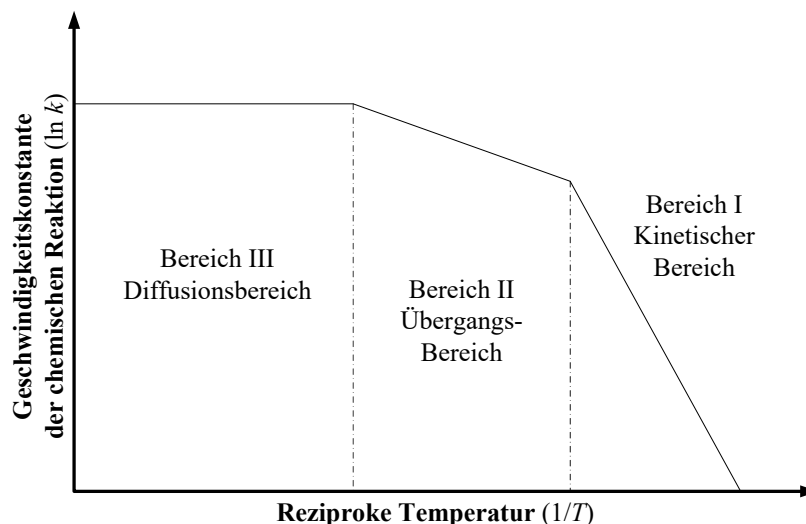


Abbildung 1.9: Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur [30]

Die Reaktionsrate der Koksvergasung zweiter Generation wird bestimmt durch heterogene Reaktionen des Vergasungsmediums mit dem Feststoff und durch Diffusion der gasförmigen

Stoffe in die Grenzschicht und die Poren des Partikels. Die Abb. 1.9 zeigt schematisch die Geschwindigkeitskonstante der Vergasungsreaktion, die über der reziproken Temperatur aufgetragen ist. Demzufolge ergibt sich eine Unterteilung in drei Bereiche, je nachdem, welche physikalischen Effekte geschwindigkeitsbestimmend für die Vergasungsreaktion sind. Bei niedrigen Temperaturen, Bereich I, wirkt sich die starke Abhängigkeit der Reaktionskinetik heterogener Reaktionen limitierend auf den Vergasungsfortschritt aus. Demgegenüber ist im Bereich III bei hohen Temperaturen der Stofftransport der Gase durch die Grenzschicht des Partikels entscheidend für die Reaktionsrate. Da die Diffusion durch die Grenzschicht kaum temperaturabhängig ist [30], zeigt sich dies durch eine konstante Rate über der Temperatur. Im Bereich II schließlich ist die Geschwindigkeit der Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, wobei diese vergleichbar mit der Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen ist, sodass Bereich II einen Übergang darstellt. Hier ergibt sich die Reaktionsrate aus der Überlagerung von Stofftransport und Reaktionskinetik.

2 Modellierung und Validierung

Dieses Kapitel beschreibt in Abschnitt 2.1 die Herausforderung der numerischen Vorhersage des Vergasungsprozesses in Flugstromvergäsern, die in der heterogenen Beschaffenheit des zugeführten Brennstoffs begründet liegt. Diese Heterogenität hat ein komplexes Reaktionsgeschehen im Vergaser zur Folge, das mit bisherigen Rechenmodellen nur schwer wiedergegeben werden kann. Mit dem sogenannten Virtuelle-Spezies-Modell wird an dieser Stelle ein neuer und vielversprechender Ansatz der Modellierung erläutert, der die thermochemische Umwandlung von Biomassesuspensionen mit hoher Genauigkeit und wenig Rechenzeitbedarf vorhersagen kann.

Der folgende Abschnitt 2.2 bespricht die Notwendigkeit von experimentellen Daten für das Verständnis der Vergasungsprozesse in Flugstromvergäsern und für die Validierung von chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen. Hier werden wichtige Arten von chemischen Reaktoren mit ihren Betriebseigenschaften genannt und es wird besprochen, welchem Zweck die Messungen mit diesen Reaktoren bei der Beschreibung des Vergasungsprozesses zuzuordnen sind. Der Bedarf nach einem Forschungsreaktor, der die Hochtemperaturumgebung in einem Flugstromvergaser nachbilden und reaktionskinetische Daten der Umwandlung von Biomassesuspensionen bereitstellen kann, wird schließlich deutlich.

2.1 Modellierung des Vergasungsprozesses

Im Virtuellen Institut HVIGasTech [37] kooperieren Forschungszentren der Helmholtz-Gemeinschaft sowie weitere europäische Institute mit dem Ziel, eine detaillierte Wissensbasis für die Entwicklung und den Betrieb von Vergasungsanlagen im technischen Maßstab zu schaffen. Dabei kommen die wissenschaftlichen und technischen Kompetenzen der jeweiligen Einrichtungen zu verschiedenen Aspekten der Prozesse im Vergaser zum Tragen und sollen im

Virtuellen Institut ermöglichen, den Prozess der Wandlung von niederwertigen zu hochwertigen Energieträgern ganzheitlich zu beschreiben. Der Schwerpunkt der Forschungsarbeiten des Instituts ist die numerische Vorhersage des thermochemischen Umwandlungsprozesses von Brennstoff Suspensionen, zum Beispiel des Biosyncrudes, in Hochdruckflugstromvergasern. Die besondere Herausforderung dabei ist die Mehrphasigkeit der Stoffzusammensetzung während des gesamten Vergasungsprozesses und ein komplexes Reaktionsgeschehen, der mit der heterogenen Beschaffenheit der Brennstoff Suspension zusammenhängt und sich über Pyrolyse, Vergasung und Oxidation des Brennstoffs erstreckt. Das Ergebnis ist, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, ein System gekoppelter, physikalischer Vorgänge bei hohen Temperaturen und Drücken. Als solches ist die numerische Simulation in allen Einzelheiten als Auslegungsmethode von Flugstromvergasern nicht zielführend, da sie sehr zeit- und kostenintensiv ist. Stattdessen müssen mathematische Modelle entwickelt werden, die zugleich effizient in der Berechnung sind und dennoch die physikalischen Ereignisse mit hoher Genauigkeit wiedergeben.

Die Hauptschwierigkeit bei der Entwicklung eines geeigneten Modells stellt die Komplexität des mehrphasigen Brennstoffs dar, der in der Zusammensetzung und den Anteilen der Spezies variiert und damit einhergehend ein sehr weites Spektrum an Molmassen beinhaltet [30]. Bisherige Lösungsansätze sehen entweder starke Vereinfachungen der Teilprozesse zu Gunsten einer kurzen Berechnungsdauer vor oder eine sehr detaillierte Beschreibung der Vorgänge mit hochauflösenden numerischen Verfahren und enormem Berechnungsaufwand. Beispielhaft sind zwei Forschungsarbeiten [38, 35] des HVIGasTech, die experimentelle Daten der Vergasung von Ethylenglycol (EG) als Modellbrennstoff bei atmosphärischem Druck verwenden und mit chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen für die Beschreibung von EG ([39, 40]) arbeiten. Ethylenglycol wird hierbei auf Grund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften und des ähnlichen Verhältnisses von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatomen als Surrogat des Pyrolyseöls, sowohl bei Simulationen als auch bei Experimenten, verwendet. Obwohl beide Arbeiten gute Ergebnisse im Rahmen des angewandten Ansatzes machen, sind die Schwächen bezogen auf die Genauigkeit der berechneten Ergebnisse bzw. auf den Berechnungsaufwand klar erkennbar. Darüber hinaus ist zu beachten, dass sich beide Arbeiten auf Versuchsergebnisse mit reinem EG ohne Feststoffanteil beziehen.

Ein vielversprechender und neuer Ansatz [41, 42], der als Virtuelle-Spezies-Modell im nächsten Abschnitt erläutert wird, soll den Spagat zwischen Genauigkeit und Recheneffizienz schaffen und ist dabei auch in der Lage, Biomassesuspensionen zu berechnen.

Virtuelle-Spezies-Modell

Das Virtuelle-Spezies-Modell (VSM) wurde am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelt. Für die Berechnung der reaktiven Strömung kommt ein CFD-Löser des Softwarepakets OpenFOAM [43] mit einem auf den Brennstoff angepassten Gasphasen-Reaktionsmechanismus zum Einsatz, während die Turbulenz der Strömung mit dem Reynolds-Averaged-Navier-Stokes-(RANS)-Ansatz modelliert wird, der im Falle von axialsymmetrischen Vergasergeometrien und stationären Zustandsberechnungen eine geeignete Wahl darstellt [44]. Mehrphasigkeit wird in diesem Modell mit dem Euler-Euler-Ansatz [42] beschrieben. Im Vergleich zum Euler-Lagrange-Ansatz werden nicht einzelne Teilchen einer Phase in einem umgebenden Fluidkontinuum verfolgt, sondern beide Phasen werden als eigenständige Kontinua mit jeweils eigenen Erhaltungsgleichungen betrachtet. Diese Herangehensweise führt letztlich zu einem besseren Abbild der Mehrphasigkeit im Reaktor und lässt eine genauere Modellierung der Phasenübergänge und Interaktionen, beispielsweise der Verdampfung der Flüssigkeit, zu.

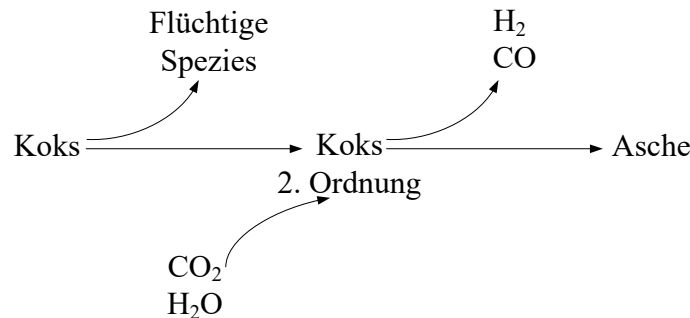


Abbildung 2.1: Globalreaktionen des Virtuelle-Spezies-Modells [41]

Die Umwandlung der Feststoff-Partikel ist die größte Schwierigkeit bei der Berechnung von Suspensionen im Vergasungsprozess und zeichnet das Modell aus. In Abb. 2.1 wird das Reaktionsmuster gezeigt, wie in diesem Modell das Feststoff- bzw. Kokspartikel zunächst pyrolysiert wird und Masse verliert und im zweiten Schritt mit CO₂ und H₂O vergast, bis nur noch Asche übrigbleibt. Es wird der in der Rußmodellierung erfolgreich angewandte [45] und auch bei Pyrolysemodellierung von Zellulose erprobte [46] Sektional-Ansatz eingesetzt. Analog zur Rußmodellierung werden die zahlreichen chemischen Spezies im Feststoffanteil der Suspension in eine beherrschbare Anzahl an Massenklassen, sogenannte BINs bzw. virtuelle Partikelklassen, unterteilt. Jede Partikelklasse ist stellvertretend für ein bestimmtes Spektrum an Molmassen im Brennstoff. Aus der Größenverteilung der im Brennstoff enthaltenen

Partikel lässt sich die Molmassenverteilung der Partikel folgern [42] und hierdurch die BINs des Ausgangsstoffs festlegen. Dabei setzt das VSM die Kenntnis der brennstoffspezifischen Eigenschaften des Ausgangsstoffs voraus, erlaubt dadurch aber die Modellierung beliebiger Biomassesuspensionen.

2.2 Validierungsreaktoren und ihre Zweckmäßigkeit

Für das Verständnis der Prozesse im Flugstromvergaser und für die Validierung von numerischen Modellen, die diese Prozesse auflösen können, sind experimentelle Daten notwendig. Es werden zeitlich und örtlich aufgelöste Daten von Spezies bei hohen Temperaturen, Drücken und Aufheizraten benötigt und diese müssen von mehrphasigen biogenen Substanzen stammen. Flugstromvergaser im Pilotmaßstab [47, 48, 49], wie der bioliq-Vergaser [31], werden bei Drücken zwischen 30-80 bar und Temperaturen bis 1600 °C betrieben. Es kommen unterschiedliche Brennstoffe, darunter auch Biomassesuspensionen, bei Massendurchsätzen bis 500 kg/h zum Einsatz. Messungen am Ein- und Ausgang des Vergasers dienen der Beurteilung des Gesamtsystems, ausgefeiltere Messmethoden sind auf Grund der Betriebsbedingungen allerdings nur sehr eingeschränkt und unter hohem Aufwand möglich. Weitere Flugstromvergaser im Labormaßstab [50, 51, 52] werden insbesondere für die Untersuchung von Vergasungsreaktionen eingesetzt und erlauben eine gute Kontrolle der Randbedingungen.

Der atmosphärische Flugstromvergaser im Labormaßstab REGA [34] wurde speziell dafür ausgelegt, die numerische Modellierung des Vergasungsprozesses im Kontext des HVIGasTech zu unterstützen. Der REGA ermöglicht nicht nur die Messung von Spezies am Ein- und Ausgang, sondern auch Probeentnahmen und Lasermessmethoden in verschiedenen Höhen des Reaktors. Der Vergaser wird mit Biomassesuspension, aber auch mit dem Modell-Brennstoff Ethylenglycol betrieben, der ähnliche physikalische Eigenschaften wie eine Biomassesuspension besitzt [40] und dabei wesentlich einfacher zu modellieren ist. Ein Teil des eingesprühten Brennstoffs – der Massenstrom des Brennstoffs beträgt 15 kg/h – oxidiert und erzeugt Temperaturen von bis zu 2500 K im Nahfeld der Flamme [35]. Die Verweilzeit der Produktgase im Vergaser liegt bei etwa 3 s. Vergaseranlagen wie diese ermöglichen ein gutes Verständnis für den Vergasungsprozess als Ganzes und werden verwendet, um numerische Modelle zu validieren. Kinetische Daten von Reaktionen, die die Umwandlung von Biomasse unter Vergaserbedingungen beschreiben, müssen jedoch mit Versuchswerkzeugen gewonnen werden, die einen detaillierteren Einblick in diesen Prozess erlauben. Thermogravimetrische Analysen (TGA)

sind hierfür weit verbreitet und einfach zu betreiben, haben aber den Nachteil geringer Heizraten von 5-200 K/min [53] und einer sich ändernden Gasatmosphäre im Ofen, sodass zwischen Pyrolyse und Vergasung der Probe kaum zu unterscheiden ist [54]. Auf der anderen Seite bieten Wirbelschichtreaktoren (FBR) zwar hohe Heizraten wie in Flugstromvergasern und lange Verweilzeiten der Spezies in der Reaktionszone, aber eine schlechte Zugänglichkeit für Messungen [55].

3 Design des Modell-Reaktors HTFPR

In diesem Kapitel wird das Design des HTFPR und der Aufbau des Prüfstands besprochen. Der Abschnitt 3.1 stellt zunächst die entscheidenden Kriterien des thermochemischen Umwandlungsprozesses vor, die für das Design maßgeblich sind und erklärt dabei auch die Aufgabe des HTFPR, die Reaktionskinetik in einem Flugstromvergaser entkoppelt von anderen physikalischen Prozessen zu modellieren. Die Herausforderung beim Design ist, die Hochtemperaturumgebung in einem Flugstromvergaser nachzubilden und den Umwandlungsprozess auf die Größen Temperatur und Verweilzeit zurückzuführen.

Die Überlegungen zum Design des Reaktors dienen in Abschnitt 3.2 als Grundlage für den Aufbau des Modell-Reaktors. Im elektrisch beheizten Reaktorheizbereich (Abschnitt 3.2.2) befindet sich die Reaktionszone, die am oberen Ende von einem Gaszufuhr- und Brennermodul (Abschnitt 3.2.1) abgeschlossen wird. Die Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme dieses Moduls erzeugt einen laminaren Gasstrom sehr hoher Temperatur, in dem die thermochemische Umwandlung der Testsubstanz stattfindet. Es werden verschiedene Brenner-Designs im Detail besprochen. Aus Experimenten geht jedoch hervor, dass diese nicht für einen Dauerbetrieb im Reaktor geeignet sind, sodass ein Gaszufuhrmodul ohne Brenner entwickelt und eingesetzt wird. Der Wärmeeintrag in die Reaktionszone erfolgt damit ausschließlich durch die elektrische Heizung im Reaktorheizbereich. Am unteren Ende der Reaktionszone wird eine Probe des Produktgases, das bei der Umwandlung der zu untersuchenden Testsubstanz entstanden ist, mit einer Sonde (Abschnitt 3.2.3) entnommen. Der größte Teil des heißen Produktgases wird allerdings nach dem Austritt aus dem Reaktor im Nachbehandlungssystem (Abschnitt 3.2.4) abgekühlt und in die Abluftleitung des Labors geleitet.

Der Abschnitt 3.3 zeigt die Mess- und Versuchstechnik, die im HTFPR eingesetzt wird. Insbesondere zeigt dieser Abschnitt verschiedene Dosiervorrichtungen, um Einzeltropfen hochviskoser und partikelbeladener Testsubstanzen zu erzeugen. Zum Abschluss des Kapitels wird in Abschnitt 3.4 die Anlagensteuerung des HTFPR im Detail besprochen.

3.1 Auslegung und Design

Die Anforderungen an den Reaktorprüfstand lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. In der ersten Gruppe sind Anforderungen, die der Erfüllung der Forschungsaufgabe dienen. Die Anforderungen in der zweiten Gruppe beziehen sich auf praktische Aspekte des Prüfstands, beispielsweise die Unterbringung des Prüfstands im Labor und den Anschluss an die Laborinfrastruktur.

3.1.1 Forschungsaufgabe

Der Prüfstand wird als atmosphärischer Fallrohr-Strömungsreaktor ausgelegt, der die Hochtemperaturumgebung innerhalb eines Flugstromvergasers nachbildet, sodass die thermochemische Umwandlung, also Hochtemperatur-Flashpyrolyse und Vergasung, von Substanzen im Detail untersucht werden kann. Es handelt sich daher um einen Modell-Reaktor in dem Sinne, dass bestimmte physikalische Prozesse in einer kontrollierten Umgebung abgebildet und modelliert werden. Das Ziel ist ein verbessertes Verständnis der chemischen Prozesse im Flugstromvergaser im Allgemeinen und die Gewinnung von Daten zur Validierung von chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen, wie des Virtuelle-Spezies-Modells (siehe Abschnitt 2.1). Im Gegensatz zu technischen Reaktoren, bei denen die makroskopische Betrachtung des Gesamtsystems im Vordergrund steht und in denen eine Vielzahl an physikalischen Prozessen miteinander gekoppelt ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen (siehe Abschnitt 1.2), hilft der HTFPR Prüfstand, den chemischen Umwandlungsprozess entkoppelt zu betrachten und ihn dabei auf möglichst wenige, gut zu kontrollierende Parameter zurückzuführen.

Die entscheidenden Parameter bezüglich der Pyrolyse bzw. Vergasung [30] sind

- die **Aufheizrate** der zu untersuchenden Testsubstanz in der Reaktionszone,
- die **Temperatur** in der Reaktionszone des Reaktors und
- die **Verweilzeit** der Spezies in der Reaktionszone.

Der Modell-Reaktor soll möglichst Temperaturen und Aufheizraten erreichen, die in technischen Flugstromvergäsern oder Forschungsreaktoren wie der REGA auftreten, damit die Randbedingungen der thermochemischen Umwandlung vergleichbar sind. Typischerweise

erreichen Flugstromvergaser etwa 1200°C in der Reaktionszone und bis zu 2000°C und darüber hinaus in der Zone der Brennstoffzuführung (Abb. 3.1).

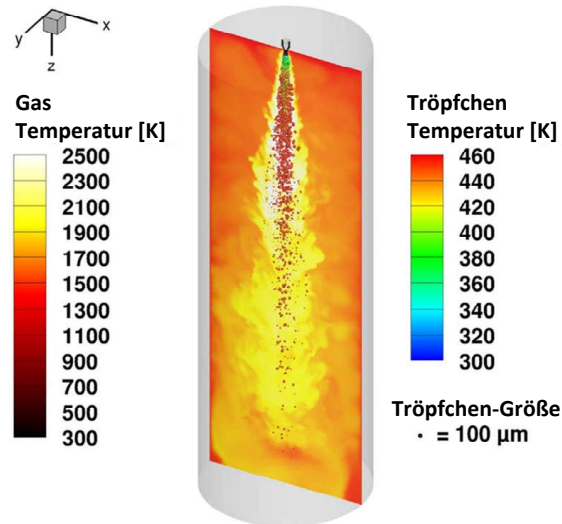


Abbildung 3.1: Temperatur in der Primärzone der REGA [35]

Dabei heizen sich die Substanzen, die der Reaktionszone zugeführt werden, mit einer Rate im Bereich um 10^4 K/s auf. Der zu entwerfende Reaktor soll daher diese Werte erreichen können. Des Weiteren ist die Verweilzeit eine wesentliche reaktionskinetische Größe, die möglichst ausgedehnt werden soll. Bei der Verweilzeit handelt es sich um die Zeitspanne, über die sich eine Spezies in der Reaktionszone des Reaktors aufhält. Dabei ist die Initialisierung des Reaktionssystems gleichzusetzen mit dem Eintritt der Testsubstanz in die Reaktionszone.

Größe und Beschaffenheit des Tropfens orientieren sich am Spray, das in den bioliq-Vergaser bzw. die REGA eingesprüht wird. Bei diesem Spray haben die Tropfen einen Durchmesser von etwa $100\ \mu\text{m}$ [35] und bestehen prinzipiell aus einer viskosen Flüssigkeit, die auch feste Partikel enthalten kann. Der Modell-Reaktor muss also mit einer Dosiervorrichtung ausgerüstet sein, die ähnlich große Tropfen einer viskosen Flüssigkeit generieren kann, allerdings mit dem Unterschied, dass Einzeltropfen erzeugt werden und diese ohne Eigenimpuls in die Reaktionszone eintreten, das heißt, fallengelassen werden. Einerseits wird dadurch die Aufenthaltszeit des Tropfens in der Reaktionszone maximiert und es bildet sich eine größere Menge an verdampfter Phase im Reaktor. Andererseits ist die Zufuhr in Einzeltropfen für eine geeignete Modellierung der thermochemischen Umwandlung wichtig, um eine gut definierte chemische Umgebung im Reaktor gewährleisten zu können, in die die Testsubstanz bei der Initialisierung eintritt. Eine kontinuierliche Zufuhr oder ein Spray würde zu einer gegenseitigen

Beeinflussung der Tropfen führen, da die verdampfte Phase der Tropfen die Gasatmosphäre nachfolgender Tropfen verändert. Die Gasatmosphäre, die bei Initialisierung in der Reaktionszone vorliegt und den einfallenden Tropfen umgibt, gehört zu den zu kontrollierenden Parametern des Modell-Reaktors und bestimmt, wie die thermochemische Umwandlung im Reaktor klassifiziert wird. Wenn beispielsweise die Pyrolyse einer Substanz untersucht werden soll, muss eine Atmosphäre ohne Sauerstoff vorliegen.

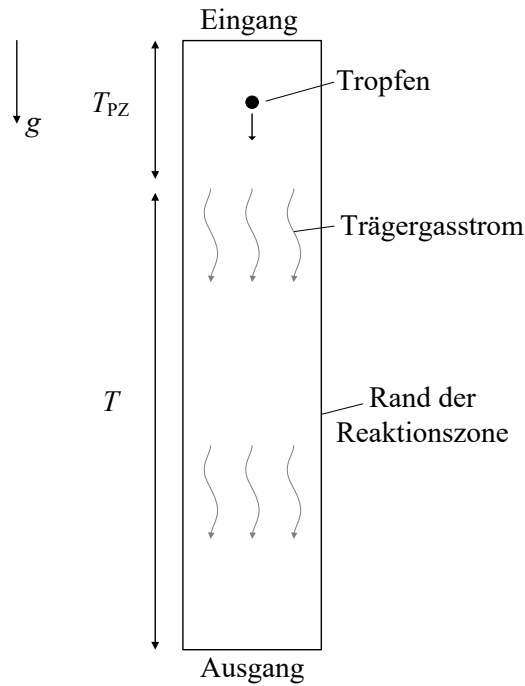


Abbildung 3.2: Entwurf der beheizten und durchströmten Reaktionszone des Reaktors

Ein Tropfen der Testsubstanz mit dem Durchmesser D_{Tr} tritt bei der Zeit $t = 0$ s mit der Geschwindigkeit $v = 0$ m/s in einen Kanal ein, der von einem Gas durchströmt wird, und fällt auf Grund der Schwerkraft g hindurch. Die Ränder des Kanals begrenzen die Reaktionszone. Im oberen Bereich der Reaktionszone, der Primärzone, herrscht die Temperatur T_{PZ} , die sich von der Temperatur T im restlichen Bereich der Reaktionszone unterscheiden kann. Die Aufheizrate bezieht sich auf die eingebrachte Testsubstanz und ist die Änderungsgeschwindigkeit der Tropfentemperatur T_{Tr} . Diese ist abhängig von der Umgebungstemperatur und ist daher am Eintritt des Tropfens in die Reaktionszone am größten. Während seines Falls reduziert sich die Masse m_{Tr} des Tropfens, da die flüssige Phase kontinuierlich verdampft und in die umgebende Gasatmosphäre übergeht. Diese gasförmige Substanz ist nun Teil des umgebenden Gasstroms und wird von diesem getragen, daher kann der Gasstrom auch als Trägergasstrom bezeichnet werden. Im Trägergasstrom findet nun, abhängig von der Temperatur in der

Reaktionszone sowie von der Verweilzeit in der Reaktionszone, die kontinuierliche Umwandlung der Spezies statt, die ursprünglich dem Tropfen der Testsubstanz entstammen. Somit ist das Produktspektrum, das an das untere Ende der Reaktionszone gelangt, das Ergebnis der eingebrachten Substanz und der Einflussgrößen Temperatur und Zeit. Die Abb. 3.2 zeigt eine erste Entwurfskizze der Reaktionszone des Modell-Reaktors, abgeleitet aus den bisherigen Überlegungen.

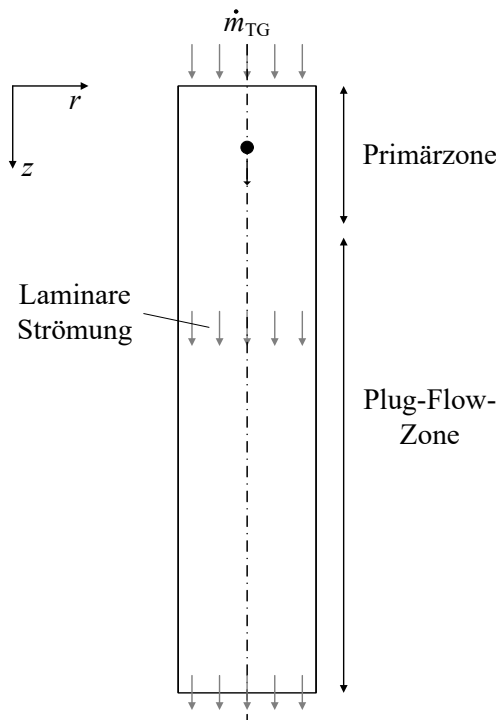


Abbildung 3.3: Laminare Strömung innerhalb der zylindrischen Reaktionszone

Im nächsten Schritt des Entwurfs besteht die Aufgabe in der Realisierung der Reaktionszone aus Abb. 3.2, die mit einer Propfen- bzw. Plug-Flow-Strömung [56] vergleichbar ist. Dabei gilt die Annahme, dass der zugeführte Tropfen rasch verdampft. Die Frage ist daher, wie der Modell-Reaktor aufgebaut sein muss, damit das Produktspektrum einer Ausgangssubstanz auf die beiden reaktionskinetischen Größen Temperatur und Zeit zurückgeführt und andere Abhängigkeiten minimiert werden können. Entscheidend hierbei ist die Trägergasströmung in der Reaktionszone und die Wärmequelle der Reaktionszone. Indem der Kanal als zylindrisches Rohr mit dem Radius r ausgelegt wird und der Massenstrom \dot{m}_{TG} des Trägergases über die gesamte Querschnittsfläche $A = \pi \cdot r^2$ und mit geringer Reynolds-Zahl Re [57] in die Reaktionszone eintritt, ist das Ergebnis eine wirbelfreie, laminare Rohrströmung. Der Einfluss der Strömung auf den Umwandlungsprozess der Spezies kann dadurch klein gehalten werden.

Damit ist ein konvektiver Rücktransport der chemischen Spezies gegen die Strömungsrichtung ausgeschlossen. Die Anforderung an die Wärmequelle ist eine homogene Temperatur sowohl im Plug-Flow-Bereich als auch in der Primärzone des Reaktors (siehe Abb. 3.3). Letztere soll sich durch eine besonders hohe „Flash-Temperatur“ auszeichnen. Der Begriff bezieht sich dabei auf die sehr hohe Aufheizrate des Tropfens, die damit verbunden ist. Die Trägergasströmung soll somit innerhalb kurzer Zeit nach Eintritt in die Reaktionszone die geforderte Flash-Temperatur haben und im weiteren Verlauf bis zum Ende der Reaktionszone eine gleichmäßige Temperatur, die niedriger als die Flash-Temperatur ist, behalten. Der Modell-Reaktor soll diese Aufgabe mit zwei unterschiedlichen Wärmequellen, dargestellt in Abb. 3.4, erfüllen.

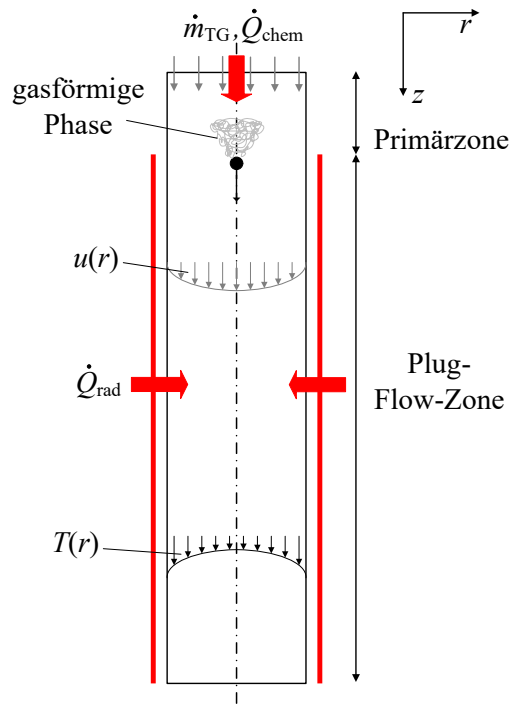


Abbildung 3.4: Wärmezufuhr in die Reaktionszone

Im Plug-Flow-Bereich findet die Wärmezufuhr \dot{Q}_{rad} in die Reaktionszone mit Hilfe einer externen Strahlungsquelle statt. In der Primärzone erfolgt der Wärmeeintrag \dot{Q}_{chem} durch eine unterstöchiometrische Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme, die einerseits den Trägergasstrom in Form von Wasserdampf bereitstellt und andererseits sehr hohe Temperaturen erzeugt. Im Vergleich zum idealisierten Fall einer Reaktionszone, in der die Spezieskonzentrationen räumlich allein von der Position in z -Richtung abhängen, spielen im realen Fall des Modell-Reaktors auch Wandeffekte und damit die radiale Position eine Rolle und müssen bei der Auslegung bedacht werden. Auf Grund der laminaren Trägergasströmung und der Wärmezufuhr, die

größtenteils über die Mantelfläche der Reaktionszone zugeführt wird, ergeben sich die schematisch dargestellten Profile der Temperatur T und der Geschwindigkeit u in r -Richtung der Reaktionszone. Der Durchmesser des Reaktors muss im Verhältnis zur Größe des Tropfens der Testsubstanz so gewählt werden, dass die verdampfte Phase und die entstehenden Produkte im zentralen Bereich der Reaktionszone transportiert werden, in dem die Temperatur und Geschwindigkeit annähernd unabhängig von der radialen Position sind. Dadurch werden zudem chemische Reaktionen zwischen Produktspezies und der Wand unterbunden.

Die Abb. 3.5 zeigt das Ergebnis der grundsätzlichen Überlegungen zum Design des HTFPR. Neben dem Durchmesser D der Reaktionszone ist als weitere geometrische Größe die Länge L der Reaktionszone eingetragen. Diese bestimmt die Fallzeit des Tropfens und die Verweilzeit der Produktspezies in der Reaktionszone. Die Reaktionszone hat eine einfache, achsensymmetrische Form und ermöglicht daher eine gute Kontrolle der Randbedingungen. Die Energieströme $\dot{q}_{\text{rad}} \cdot A_M$ über die Mantelfläche und $\dot{q}_{\text{chem}} \cdot A$ über den Querschnitt am Eingang sind gleichmäßig und der Massenstrom des Trägergases ist so gewählt, dass eine laminare bzw. nicht-turbulente Strömung entsteht und die CFD-Modellierung deutlich erleichtert wird. Zusätzlich trägt die Dosierung der Testsubstanz als Einzeltropfen zu einer einfachen Modellierung bei.

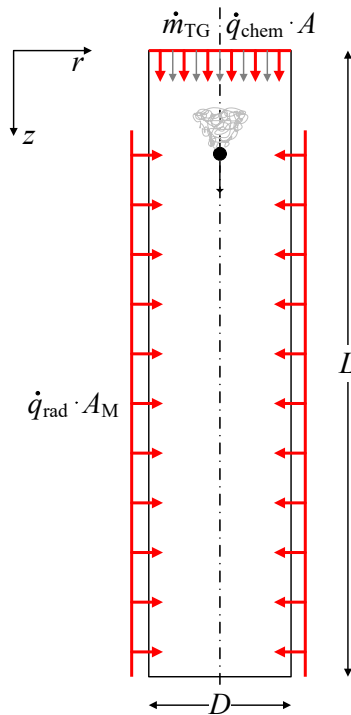


Abbildung 3.5: Zusammenfassende Skizze der Überlegungen zum Design des HTFPR

3.1.2 Laborinfrastruktur

Bei der Festlegung der geometrischen Dimensionen der Reaktionszone und damit auch des gesamten Reaktorprüfstands sind sowohl die Forschungsaufgabe, also die Untersuchung der thermochemischen Umwandlung der Testsubstanzen bzw. der Modell-Brennstoffe, als auch Limitierungen des Labors, in dem der Prüfstand aufgebaut wird, maßgeblich. Als Referenzgröße wird zunächst der Durchmesser D_{Tr} des Tropfens herangezogen. Dieser hat einen minimalen Durchmesser der Reaktionszone D_{min} zur Folge, bei dem Wandeffekte bei der Auswertung des Produktspektrums weitgehend vernachlässigt werden können. Die Mindestlänge L_{min} hingegen ergibt sich daraus, dass der Ausgang der Reaktionszone eine Wärmeenergiesenke darstellt. Denn bei den angestrebten, hohen Temperaturen im Inneren des Reaktors wird der Wärmetransport von der Wärmestrahlung dominiert [58], sodass der Einfluss der „kalten“, weil unbeheizten, Austrittsfläche im Verhältnis zur Fläche der beheizten Ränder der Reaktionszone (siehe Abb. 3.5) klein gehalten werden muss.

Beim Durchmesser D und auch bei der Länge L der Reaktionszone sind in Bezug auf die Forschungsaufgabe keine Grenzen nach oben gesetzt. Dennoch ergeben sich aus ökonomischer Sicht und durch Spezifikationen der Prüfstandsumgebung Limitierungen. So dürfen beispielsweise die Betriebskosten des Prüfstands bei der Auslegung nicht außer Acht gelassen werden. Diese hängen quadratisch mit dem Durchmesser der Reaktionszone zusammen, sodass eine Vergrößerung des Durchmessers einen großen Effekt auf den Bedarf nach Gasen und Heizleistung hat. Die Länge des Reaktors wird durch die Deckenhöhe des Labors begrenzt, in dem der Prüfstand aufgebaut wird. Da die Verweilzeit der Spezies in der Reaktionszone direkt mit der Länge der Reaktionszone zusammenhängt und dies ein Hauptkriterium bei der Auslegung des HTFPR ist, richtet sie sich daher an der Höhe des Laborraums aus. Für die Konstruktion des Modell-Reaktors hat das die Konsequenz, dass das Reaktorrohr, also die Umrandung der Reaktionszone, aus mehreren Stücken bestehen muss, die gestapelt werden.

3.2 Aufbau des Modell-Reaktors HTFPFR

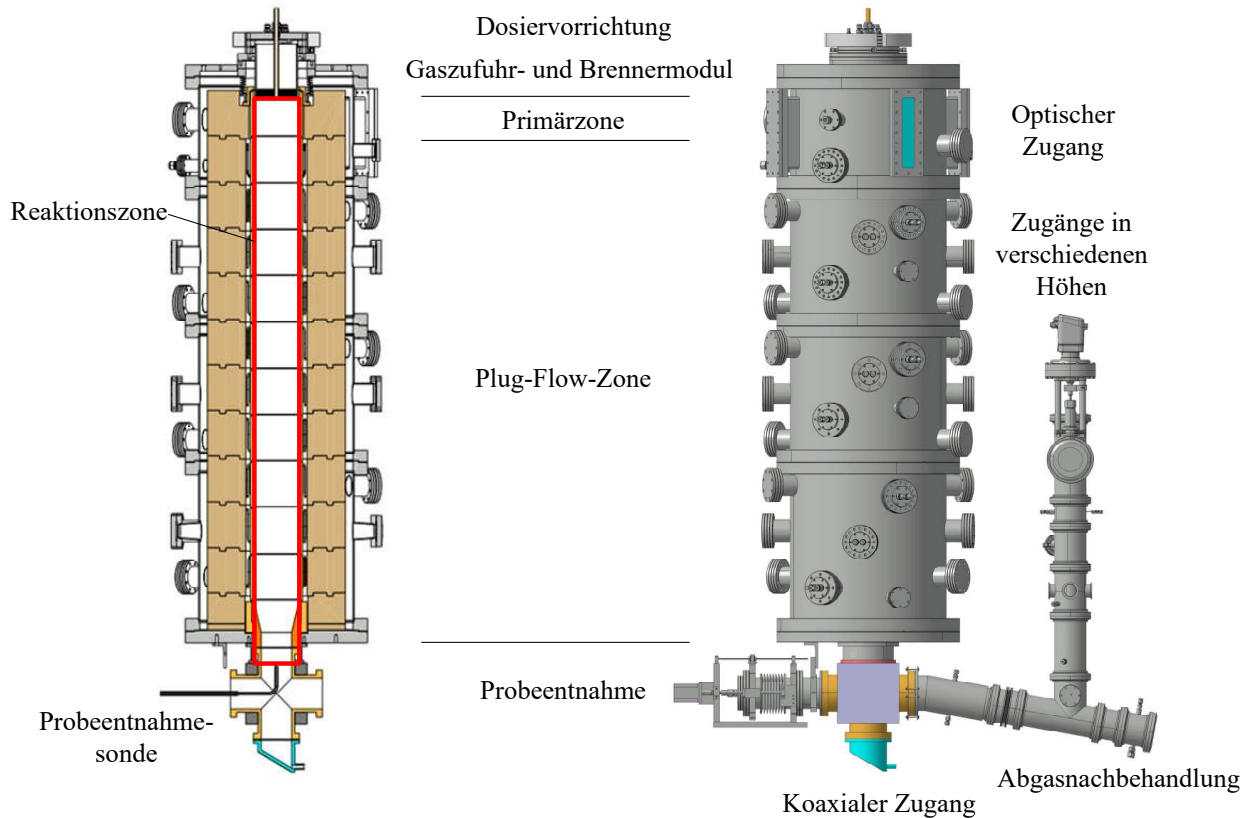


Abbildung 3.6: Gesamtaufbau des HTFPFR

Der Gesamtaufbau des HTFPFR ist in Abbildung 3.6 dargestellt. An der obersten Position des HTFPFR befindet sich das Trägergaszufuhr- und Brennermodul inklusive einer Dosiervorrichtung für die Zuführung der zu untersuchenden Testsubstanz. Der einfallende Tropfen gelangt auf seiner Bahn durch den Reaktor als Erstes in die Primärzone der Reaktionszone, was einen plötzlichen, hohen Temperaturanstieg für den Tropfen bedeutet. Es folgt der Übergang in die elektrisch beheizte Plug-Flow-Zone konstanter Reaktortemperatur. Der Großteil der Verweilzeit der entstehenden Produktspezies in der Reaktionszone verstreicht in dieser Zone. Anschließend wird im unteren Bereich der Reaktionszone eine Probe des Produktgases durch eine niedrig temperierte Sonde entnommen und die thermochemischen Reaktionen werden dadurch unterbrochen.

Die Entnahmeleitung führt die Probe des Produktgases in die Aufbereitungsvorrichtung und schließlich zur Gasanalyseeinheit, in der das Produktspektrum untersucht wird. Diese werden in nachfolgenden Kapiteln dargestellt und sind in Abb. 3.6 nicht eingezeichnet. Zu sehen ist

jedoch das Modul der Abgasmachbehandlung. Bevor das restliche Produktgas aus dem Reaktor in die Abluft des Labors geleitet werden kann, muss es hier abgekühlt und unverbrannter Brennstoff aus dem Reaktor verbrannt werden. In der Abbildung stechen als weiteres wichtiges Merkmal des HTFPR zahlreiche Zugänge zur Reaktionszone – verteilt über die gesamte Höhe des Reaktors – hervor. Diese können für optische Messverfahren oder für Probeentnahmen in verschiedenen Höhen genutzt werden. Unterhalb der Reaktionszone besitzt der Reaktor eine weitere Öffnung, die als optischer Zugang und für Temperaturmessungen der Reaktionszone verwendet wird.

3.2.1 Gaszufuhr- und Brennermodul – Entwicklung und Einsatz

Dieses Modul bildet nach oben hin den Abschluss der Reaktionszone und enthält einerseits die Vorrichtung für die Dosierung der Testsubstanz und sorgt andererseits für die Zufuhr des Trägergases in den Reaktor. Für den Einsatz im HTFPR wurden zwei unterschiedliche Arten von Gaszufuhrmodulen entwickelt, die wiederum in verschiedenen Varianten ausgeführt wurden (siehe Abb. 3.7). Eine Art ist die Ausführung als Brennermodul und die andere als reines Gaszufuhrmodul ohne Wärmeeintrag durch eine Flamme. Die Aufgabe des Moduls ist das Erzeugen einer Flash-Temperatur in der Primärzone des HTFPR und einer laminaren Strömung in der Plug-Flow-Zone.

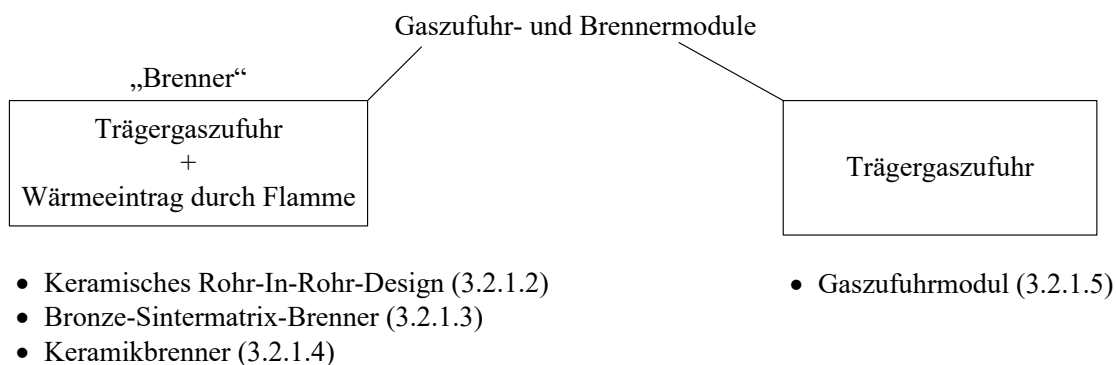


Abbildung 3.7: Übersicht der Gaszufuhr- und Brennermodule

Im Folgenden wird der Entwicklungsprozess der unterschiedlichen Varianten (Abb. 3.7) und die Ergebnisse der durchgeführten Tests in chronologischer Folge wiedergegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen dieser Arbeit das Gaszufuhrmodul (Abschnitt 3.2.1.5) im HTFPR betrieben wurde und daher in allen weiteren Kapiteln dieses zu sehen ist.

3.2.1.1 Ausführung als Brennermodul

Die Brennermodule, kurz „Brenner“, sind neben der elektrischen Heizung der Plug-Flow-Zone die zweite Energiequelle, mit der das Trägergas und die Testsubstanz im Reaktor aufgeheizt werden. Der Brenner setzt die chemisch gebundene Energie eines Oxidator/Brennstoff-Gemischs in einer Flamme frei und erzeugt gleichzeitig die Gaszusammensetzung, die als Trägergas den Substanztropfen umgibt und die entstandenen Produkte der Pyrolyse bzw. Vergasung mitführt. Für die Analyse der entnommenen Probe aus dem Reaktor ist daher ein entscheidendes Kriterium, dass das Trägergas von den Produktspezies der thermochemischen Umwandlung einfach zu unterscheiden und zu trennen ist. Für diesen sogenannten „sauberen Hintergrund“ ist eine Wasserstoff/Sauerstoff-Verbrennung auf Grund der hohen adiabatischen Flammentemperatur von etwa 3000 K und der Abwesenheit von Kohlenstoffatomen besonders geeignet.

Neben dem Wärmeeintrag der Flamme und der daraus resultierenden hohen Aufheizrate des zugeführten Tropfens, wirkt sich Wasserdampf als Produkt der H_2/O_2 -Flamme positiv auf die Homogenität der Temperatur in der Reaktionszone aus, da H_2O einerseits die Strahlungsenergie der elektrischen Heizung absorbiert und auf Grund seiner thermo-physikalischen Eigenschaften ein guter Wärmeübertrager und Energiespeicher ist.

Die zweite, überaus wichtige Aufgabe des Moduls ist es, das Trägergas mit geringer Geschwindigkeit und wirbelfrei in die Reaktionszone einzuleiten. Die Geschwindigkeit der Strömung bestimmt die Verweilzeit der Pyrolyseprodukte in der Reaktionszone und ist dementsprechend zu minimieren. Damit liegt gleichzeitig eine laminare Strömung vor. Dies hat neben einer längeren Verweilzeit gegenüber einer turbulenten Strömung den Vorteil, dass die Trajektorie des zentral zugeführten Tropfens der Testsubstanz nicht beeinflusst wird und der Tropfen nicht mit der Reaktorwand kollidieren und dort haften bleiben kann. Für ein homogenes und wirbelfreies Strömungsbild ist weiterhin wichtig, dass das Trägergas gleichmäßig über den gesamten Querschnitt der Reaktionszone zugeführt wird und möglichst keine Abhängigkeit des Geschwindigkeitsprofils vom Radius vorliegt.

Neben diesen beiden Aufgaben des Brenners, dem Wärmeeintrag und der gleichmäßigen Gaszufuhr, spielt der Sicherheitsaspekt bei der Entwicklung des Brenners eine große Rolle. Oxidator und Brennstoff müssen getrennt in den Bereich, in dem die Verbrennung stattfinden soll, eingeleitet werden, wenn ein Flammenrückschlag in das Plenum nicht ausgeschlossen werden kann.

Bei einem gegebenen Durchmesser D der Reaktionszone und einer gewünschten Heizleistung des Brenners stellt sich die Frage nach dem geeigneten Weg, den Oxidator und den Brennstoff in den Verbrennungsbereich zu führen. Unter der Annahme, dass ein Flammenrückschlag nicht ausgeschlossen werden kann, müssen Oxidator und Brennstoff in separaten Kanälen in den Verbrennungsbereich gelangen. Für die Ermittlung der Anzahl und Anordnung der Kanäle wird zunächst die Bruttoreaktionsgleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ betrachtet. Diese sagt aus, dass für eine stöchiometrische Verbrennung der Volumenstrom \dot{V}_{H_2} des Wasserstoffs doppelt so groß sein muss wie der Volumenstrom \dot{V}_{O_2} des Sauerstoffs.

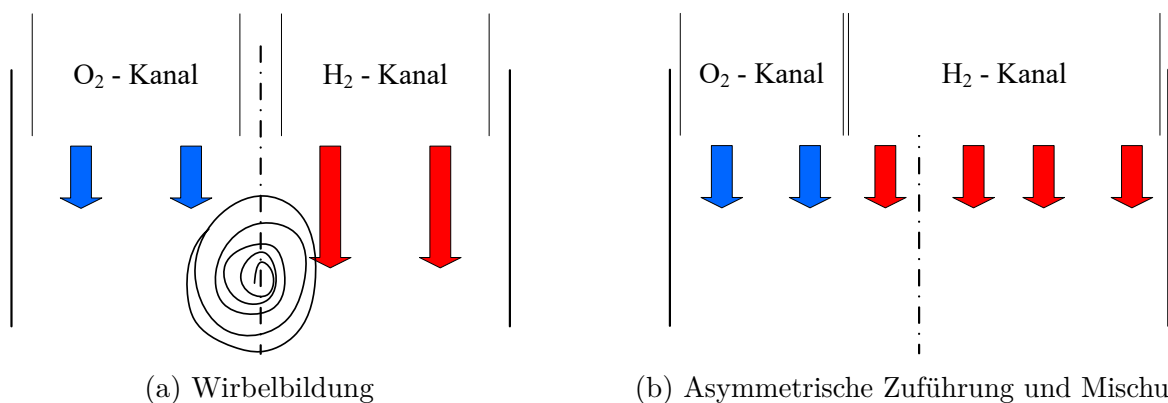
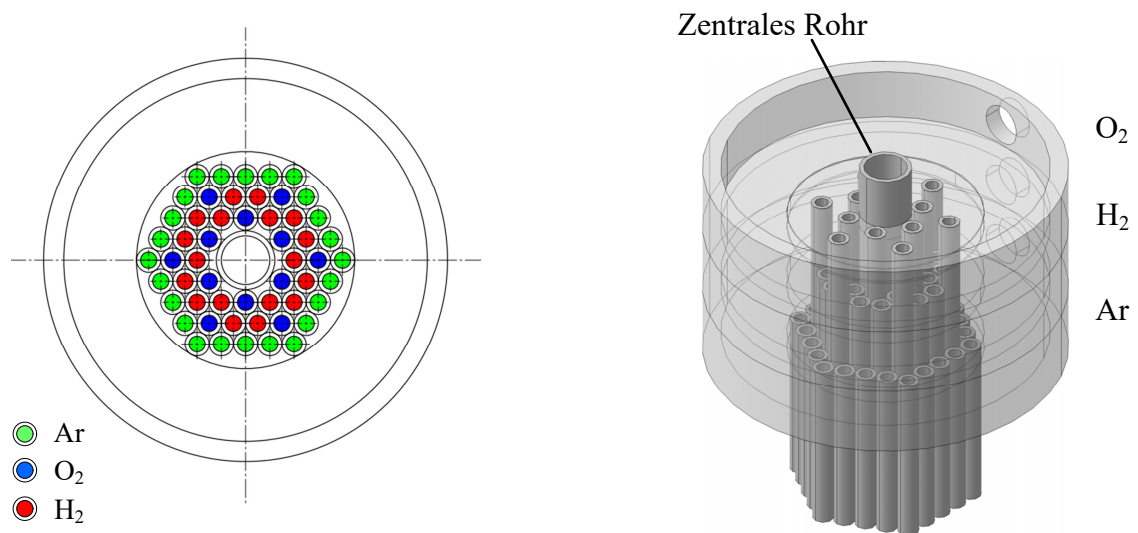


Abbildung 3.8: Zuführung von Oxidator und Brennstoff in den Verbrennungsbereich

Damit eine Wirbelbildung, wie in 3.8a skizziert, vermieden wird, müssen die Austrittsgeschwindigkeiten der Gasströme aus den Kanälen gleich groß sein. Dies führt zur Bedingung, dass die Querschnittsfläche des H_2 -Kanals doppelt so groß sein muss wie die Fläche des O_2 -Kanals. Ein Extrembeispiel einer Möglichkeit der Kanalanordnung ist in 3.8b dargestellt. Hier werden H_2 und O_2 getrennt zugeführt und die Strömung ist zunächst wirbelfrei. Die Durchmischung beider Gase jedoch, die allein durch Diffusion der Stoffe geschieht, ist asymmetrisch und unzureichend, was zu einer heterogenen Wärmefreisetzung und letztlich inhomogenen Strömung in der Primärzone des Reaktors führt.

Indem, wie in 3.9 dargestellt, zahlreiche kleine Kanäle verwendet werden, kann das Problem der asymmetrischen Durchmischung weitestgehend vermieden werden. In 3.9a ist der Querschnitt dieses frühen Brennerkonzepts gezeichnet. Die blau ausgefüllten Kanäle sind für die Zuführung des Sauerstoffs vorgesehen, durch die roten gelangt der Wasserstoff in den Verbrennungsbereich. Umschlossen werden O_2 und H_2 durch Argon, das als inertes Gas die Flamme eingrenzt und das Material im Außenbereich schützt. Viele kleine Kanäle verbessern dabei nicht nur die Durchmischung, sondern auch den Ausfüllgrad der runden Querschnittsfläche der

Reaktionszone. Insgesamt ergibt sich ein besseres Strömungsbild. Ein wichtiger Effekt dieser Unterteilung in zahlreiche kleine Kanäle ist zudem, dass das brennbare Gemisch und damit die Wärmefreisetzung näher an das zentrale Rohr heranrückt, durch das die Testsubstanz in den Reaktor gelangt.



(a) Querschnitt und Anordnung der Rohre

(b) Gruppierung der Rohre in Ebenen

Abbildung 3.9: Ebenen-Konzept des Brenners

Die konstruktive Umsetzung hingegen ist die Herausforderung dieses Konzepts. Grundsätzlich muss sichergestellt werden, dass sich Oxidator und Brennstoff nicht unkontrolliert mischen können. Die zunächst naheliegende Option hierfür ist, jeden Kanal einzeln mit der entsprechenden Gassorte zu versorgen und damit Dichtheit zu gewährleisten. In Anbetracht der Anzahl und Größe der Kanäle ist diese Option allerdings nur mit sehr großem Aufwand realisierbar. In 3.9b wird eine weitere Option für die Gasversorgung der Kanäle gezeigt, die in ähnlicher Form in allen Brenner-Prototypen für den HTFPR angewendet wird. In diesem „Ebenen-Konzept“ werden die Kanäle nach Gassorte gruppiert und gemeinsam in verschiedenen Höhen bzw. Ebenen versorgt.

3.2.1.2 Das Rohr-In-Rohr-Design

Ausgehend von diesem Ebenen-Konzept, zeigt Abb. 3.10 ein erstes Brenner-Design. Die Kanäle der Gaszufuhr ragen am unteren Ende des Brenners weit heraus, sodass die Wärmefreisetzung der Flamme in einigem Abstand zu den Strukturteilen des Brenners stattfindet und die

thermische Belastung des Brenners reduziert ist. In diesem Design sind die Strukturteile aus Edelstahl, während die runden Kanäle aus dem keramischen Werkstoff Al_2O_3 bestehen. Dieser Werkstoff zeichnet sich durch hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber extremen Temperaturen aus und wird an vielen Stellen des Modell-Reaktors eingesetzt.

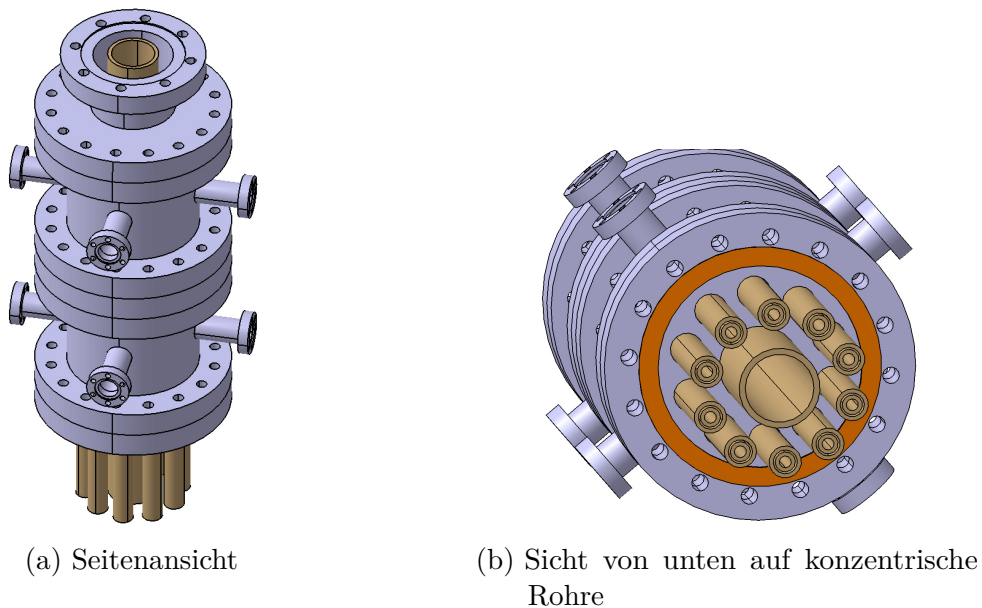
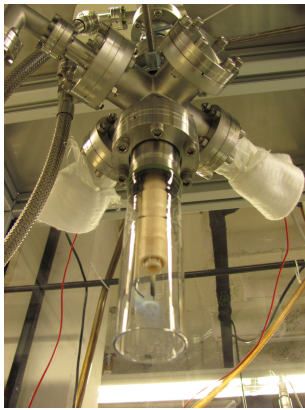


Abbildung 3.10: „Rohr-In-Rohr“-Design mit konzentrisch angeordneten Brennstoff- und Oxidator-Kanälen

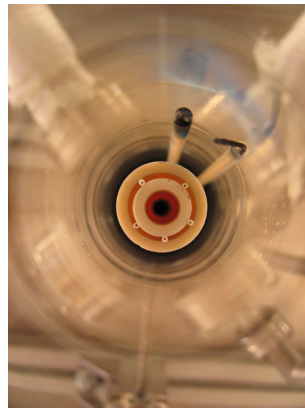
Die Besonderheit dieses Brenner-Designs ist die Anordnung der Brennstoff/Oxidator-Kanäle zueinander, die sich prinzipiell von der in Abb. 3.9 gezeigten Anordnung unterscheidet und die Abdichtung der Kanäle wesentlich vereinfacht, jedoch auf Kosten eines geringeren Ausfüllgrades der Querschnittsfläche. Bei diesem „Rohr-In-Rohr“-Konzept, dessen Aufbau in Abb. 3.10a zu sehen ist, befinden sich die O_2 -Rohre konzentrisch in den H_2 -Rohren (Abb. 3.10b) und die Austrittsflächen sind so gewählt, dass $A_{\text{H}_2} = 2 \cdot A_{\text{O}_2}$ gilt und sie somit den erforderlichen Volumenströmen für eine stöchiometrische Verbrennung entsprechen. Darüber hinaus ist die Vermischung von Brennstoff und Oxidator auf Grund der konzentrischen Anordnung der Rohre verbessert und es gibt, anders als bei der Umrandung mit Argon in Abb. 3.9a, keine Bereiche der Flammenlöschung und damit keinen überschüssigen Sauerstoff im Trägergas, der die Pyrolyse der Testsubstanz stören würde.

Zur Überprüfung der Rohr-In-Rohr-Konzepts wurde ein einzelner der zehn Rohr-In-Rohr-Brenner, die in Abb. 3.10b zu sehen sind, gefertigt und in einem Laborversuch erprobt. Die Abb. 3.11 zeigt den Aufbau dieses Brenners mit den charakteristischen Kammern für die

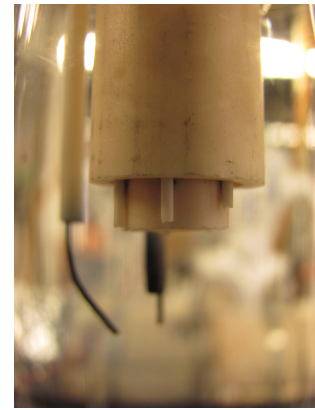
seitliche Zufuhr der eingesetzten Gase, das heißt von H_2 und O_2 sowie Ar als umhüllendes Schutzstromgas (Abb. 3.11a).



(a) Gesamtaufnahme



(b) Sicht von unten



(c) Sicht von der Seite

Abbildung 3.11: Versuchsaufbau eines einzelnen Rohr-In-Rohr-Brenners

In den Teilzeichnungen Abb. 3.11b und Abb. 3.11c sind die konzentrischen Enden der Keramikrohre in Nahaufnahme zu sehen inklusive der Zündvorrichtung bestehend aus zwei isolierten Wolframdrähten, an deren Spitze ein Zündfunken generiert wird. Im Ringspalt der Keramikrohre fallen zudem weitere Keramikröhrchen auf, die an dieser Stelle als Abstandshalter dienen. Ein exemplarisches Bild der Flamme bei diesem Brenner wird in Abb. 3.12 gezeigt.



Abbildung 3.12: Versuchsfoto der Flamme des Rohr-In-Rohr-Brenners

Als Ergebnis der Experimente lässt sich festhalten, dass das Rohr-In-Rohr-Konzept erfolgreich im Laborversuch getestet wurde und ein sicheres und stabiles Betriebsverhalten in einem weiten Bereich des H_2/O_2 -Mischungsverhältnisses möglich ist. Dennoch wurde das Konzept im Rahmen dieser Arbeit nicht in einer hochskalierten Version mit mehreren Rohr-In-Rohr-Brennern realisiert und im HTFPR eingesetzt. Der Grund hierfür lässt sich mit Hilfe der Abb. 3.10b erklären, in dem die Sicht von unten auf die Gasaustrittsfläche des Brenners gezeigt wird, wenn mehrere Brenner um einen zentralen Kanal angeordnet werden. Es fällt auf, dass der Abstand der Brenner-Anordnung zum zentralen Rohr groß ausfällt. Das resultiert daraus, dass die Befestigung und Abdichtung der Keramikrohre in den Bodenflanschen des Brenners große Areale auf diesen Flanschen versperren. Insgesamt bedeutet dies, dass ein großer Teil der Querschnittsfläche des Brenners nicht für einen Energieeintrag genutzt wird. Dieser konstruktiv bedingte Abstand ist besonders ungünstig nahe zum zentralen Rohr, durch das der Tropfen der zu untersuchenden Testsubstanz in die Reaktionszone eintritt.

3.2.1.3 Bronze-Sintermatrix-Brenner

Parallel zur Entwicklung des neuartigen Rohr-In-Rohr-(RiR)-Designs, wird ein Brenner-Design für den Einsatz im HTFPR adaptiert, das sich konzeptionell klar unterscheidet, jedoch für viele Fragestellungen in der Verbrennungsforschung weithin erprobt ist. Bei dieser als „McKenna-Brenner“ bekannten Technologie, dargestellt in der Abb. 3.13, werden die bereits vorgemischten Anteile an Oxidator und Brennstoff in ein Plenum geleitet und gelangen über eine poröse Bronze-Sintermatrixplatte, in der Abbildung als Brennerplatte bezeichnet, in den Verbrennungsbereich und es stabilisiert sich oberhalb der Platte eine flache Flamme. In die Platte ist ein Kupfer-Kühlring für ein Kühlmedium eingebettet, sodass die Temperatur der Platte reguliert werden kann. Durch einen Sintermatrix-Ring neben der Platte kann zudem ein Schutzgas bzw. „CoFlow“-Gas zur Eingrenzung der Flamme zugeführt werden. Durch seinen einfachen Aufbau und seine gut kontrollierbaren Randbedingungen hat sich dieses Brenner-Design in der Erforschung von atmosphärischen Flammen etabliert.

In Abb. 3.14 ist der Aufbau eines „Bronze-Sintermatrix-(BS)-Brenners“ zu sehen, der vom McKenna-Brenner für den Einsatz im HTFPR abgeleitet wurde. Die Orientierung des BS-Brenners ist so dargestellt, wie dieser im HTFPR eingebaut ist. Die Bronze-Sintermatrixplatte, in dessen Zentrum sich das Rohr für die Dosierung der Testsubstanz befindet, wird durch ein thermisches Verfahren mit dem unteren Teil des Brenners verbunden und bildet neben dem Plenum einen Ringkanal für das Schutzgas. Das vorgemischte Gasgemisch aus Oxidator und

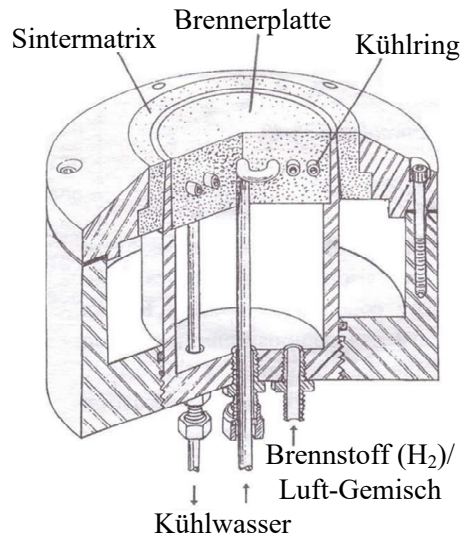


Abbildung 3.13: Aufbau des McKenna-Brenners [59]

Brennstoff strömt durch den Deckelflansch in das Plenum und weiter in die Reaktionszone des Reaktors, wo sich direkt unterhalb der Bronzeplatte eine flache Flamme ausbildet. Aus Sicherheitsgründen ist bei Brennern, die dem McKenna-Design nachempfunden sind, eine gute Abdichtung des Plenums von entscheidender Bedeutung, da sich im Plenum eine große Menge des vorgemischten und damit brennbaren Gasgemischs befindet und sich nicht entzünden darf. Darüber hinaus ist das Plenum des BS-Brenners mit Edelmetallkügelchen gefüllt, um somit das Gasvolumen im Plenum zu verringern.

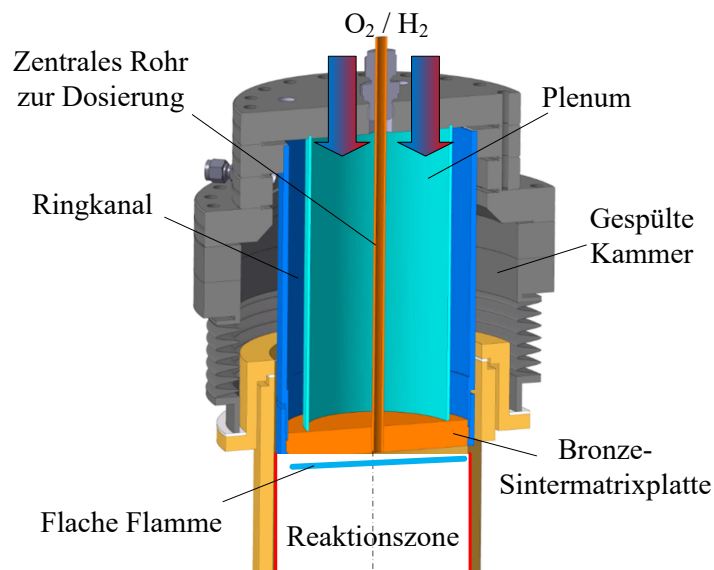


Abbildung 3.14: Aufbau des Bronze-Sintermatrix-Brenners

In Abb. 3.15 ist das Flammenbild bei einer Erprobung des Brenners in einem Versuchsstand zu sehen, bei dem Methan als Brennstoff verwendet und die Flamme durch das charakteristische blaue Leuchten sichtbar wird. Es ist ersichtlich, dass die Flamme bei diesem Brenner-Design nahezu die gesamte Querschnittsfläche der Reaktionszone für die Wärmefreisetzung ausnutzt und dabei eine homogene Trägergasströmung erzeugt. Im Vergleich zum RiR-Brenner-Design in Abb. 3.10b fällt weiterhin die Nähe der Brennstoff/Oxidator-Austrittsfläche zum Zentralrohr der Dosierung auf, wodurch der Wärmetransport zur Testsubstanz hin erleichtert ist. Der entscheidende Unterschied zum „keramischen“ RiR-Design ist jedoch die Notwendigkeit der Kühlung der Bronze-Sintermatrixplatte. Ohne diese heizt die fast aufsitzende flache Flamme das Material über die thermische Belastungsgrenze hinaus auf und zerstört den Brenner.

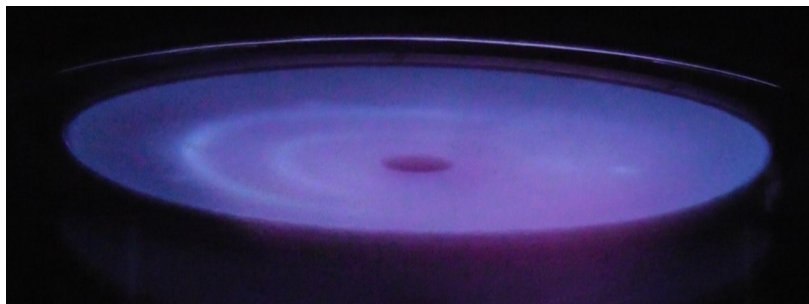


Abbildung 3.15: Flache CH_4/O_2 -Flamme des BS-Brenners

Das Ergebnis dieses Entwicklungspfads ist ein gekühlter Brenner, der sich in Vorversuchen stabil und gut beherrschbar über einen weiten Bereich der Brennstoff/Oxidator-Zusammensetzung zeigte und als Brenner-Modul im HTFPR installiert und unter Einsatzbedingungen weiter erprobt wurde.

Test des Bronze-Sintermatrix-Brenners im HTFPR

Die Abb. 3.16 zeigt gemessene Temperaturprofile im Reaktor bei nominellen Reaktortemperaturen T_R zwischen 500-1200 °C mit und ohne Wärmefreisetzung durch eine H_2/O_2 -Flamme. Die schwarze Linie in den Unterabbildungen zeigt als Referenz jeweils das gemessene Temperaturprofil ohne den Einsatz einer Flamme. Ausgehend von der Position der Probeentnahmesonde PN steigt die Temperatur bis zur Stelle des ersten Heizsegments im Reaktorheizbereich stark an. Hier entspricht die Isttemperatur der Solltemperatur des Reaktors und bleibt bis zum zehnten Heizsegment etwa auf einem Niveau. In der Primärzone zwischen Brenneroberfläche und Heizsegment #10 nimmt die gemessene Temperatur bis zur Oberfläche der

Brenners wieder stark ab. Für eine detaillierte Diskussion der Temperaturprofile in der Reaktionszone des HTFPR ohne Betrieb eines Brenners sei auf Abschnitt 4.1.2 verwiesen. In diesem Abschnitt liegt der Fokus der Diskussion auf dem Einfluss einer Brennerflamme auf das Temperaturprofil in der Primärzone des Reaktors.

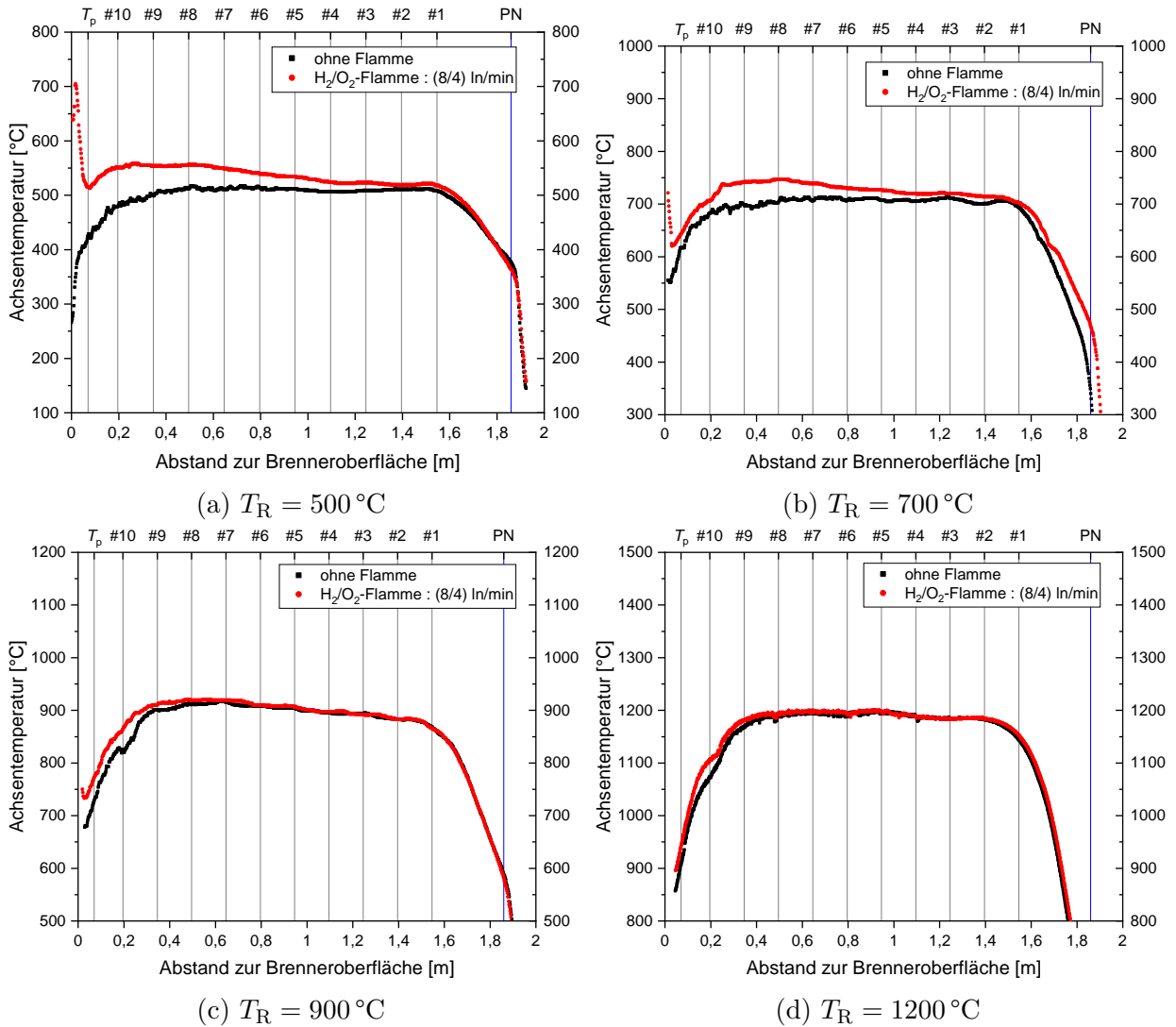


Abbildung 3.16: Temperaturprofile mit und ohne H_2/O_2 -Flamme

Mit der Wärmefreisetzung durch eine Flamme wird bezweckt, den Temperaturabfall in der Primärzone des Reaktionszone nicht nur zu kompensieren, sondern die Temperatur deutlich über die Reaktortemperatur anzuheben, um den Tropfen der zu untersuchenden Testsubstanz einem „Temperaturflash“ (siehe Abschnitt 3.1.1) auszusetzen. Der Effekt der Flamme kann bei der Reaktortemperatur $T_R = 500\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Die Temperaturmessung

mit Flamme zeigt direkt unterhalb der Brenneroberfläche einen deutlichen Unterschied. Insgesamt ist die gemessene Temperatur in der Primärzone höher als der Sollwert des Reaktorheizbereichs. Nichtsdestotrotz sticht hervor, dass die Temperatur schon wenige Zentimeter stromabwärts annähernd auf den Sollwert abfällt. Schon bei der nächsthöheren Reaktortemperatur $T_R = 700\text{ °C}$ ist zu sehen, dass der Wärmeeintrag durch die Flamme nicht ausreicht, um den Temperaturabfall in der Primärzone zu kompensieren oder gar einen Temperaturflash zu erzeugen. Bei $T_R = 1200\text{ °C}$ schließlich ist kein Unterschied zwischen Betrieb mit und ohne Flamme zu erkennen. Offensichtlich genügt die eingebrachte Wärmeleistung durch die Flamme nicht, um bei Reaktortemperaturen oberhalb von 500 °C die Wärmeverluste in der Primärzone bzw. die Differenz zur elektrisch beheizten Zone auszugleichen. Dennoch ist eine Steigerung der zugeführten Wärmeleistung ausgeschlossen. Der Grund hierfür ist die thermische Belastungsgrenze der Bronze-Sintermatrix, wodurch schon bei moderaten Reaktortemperaturen eine Wasserkühlleistung erforderlich ist, die etwa 50 % der Leistung entspricht, die durch die Flamme eingebracht wird.

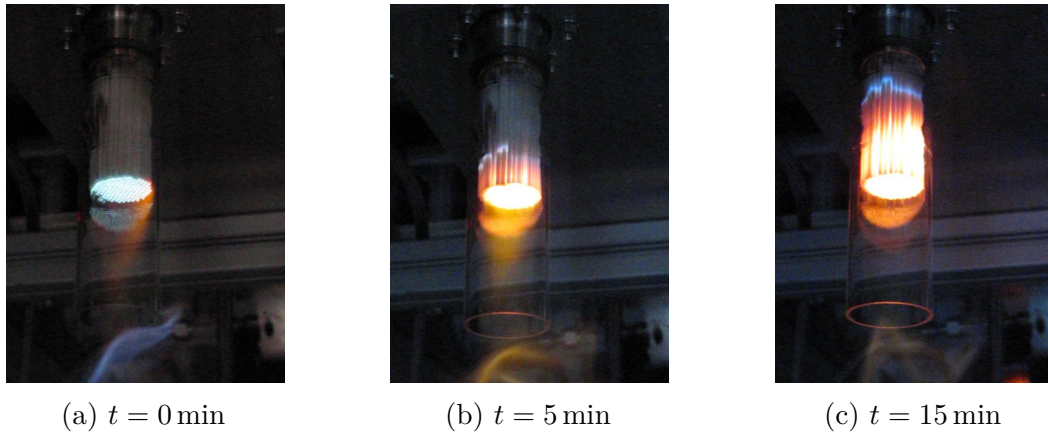
Das Ergebnis der Tests mit dem Bronze-Sintermatrix-Brenner zeigt deutlich, dass dieser nur bei sehr niedrigen Reaktortemperaturen $T_R < 500\text{ °C}$ einen merklichen Unterschied zum Betrieb ohne Flamme bewirkt.

3.2.1.4 Entwicklung des Keramikbrenners

Die Idee einer geschlossenen Gasaustrittsfläche bzw. Brenneroberfläche, die bis an das zentrale Rohr der Substanzdosierung heranreicht, unterscheidet den Bronze-Sintermatrix-(BS)-Brenner vom RiR-Konzept und ist der Grund für dessen Entwicklung und Einsatz im HTFPR. Der Bronze-Werkstoff der Sintermatrix erfordert jedoch eine Kühlung, um der Hochtemperatur-Umgebung des Reaktors standzuhalten, sodass große Energiemengen aus der Primärzone der Reaktionszone entfernt werden und nicht zur Temperaturerhöhung beitragen. Dies ist der Grund für die Entwicklung eines weiteren, „Keramikbrenner“ genannten Brenner-Designs, der die Vorteile der RiR- und BS-Konzepte vereinen soll. Auf der einen Seite also das Verwenden des keramischen Werkstoffs Al_2O_3 in der Oxidationszone, sodass auf eine Kühlung verzichtet werden kann, und auf der anderen Seite eine Brenneroberfläche, die den gesamten Querschnitt der Reaktionszone ausfüllt und das zentrale Rohr umschließt.

Der erste Meilenstein der Entwicklung ist ein kleinskaliges Modell des Keramikbrenners, bei dem zahlreiche Keramikrohre zusammengefasst und in einiger Entfernung von der Brenner-

oberfläche mit einem Klebstoff verbunden und abgedichtet werden. Das Oxidator/Brennstoff-Gemisch wird vorgemischt eingeleitet und verbrannt. Eine zeitliche Abfolge des Flammenbilds ist in Abb. 3.17 zu sehen.



(a) $t = 0$ min

(b) $t = 5$ min

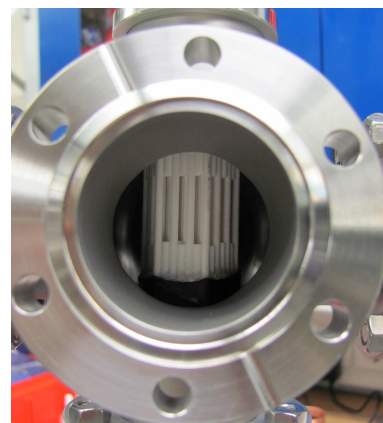
(c) $t = 15$ min

Abbildung 3.17: Experiment mit Modell-Keramikkbrenner Version 1

Auf Grund der Vormischung ergibt sich zunächst eine homogene, flache Flamme an der Austrittsfläche des Modell-Brenners. Im Verlauf heizen sich die Spitzen der Keramikrohre auf, sodass sich die Flammenfront innerhalb der Keramikrohre stabilisiert. Dadurch heizen sich die Rohre weiter auf und die Flammenfront wandert sukzessive in Richtung der Zuführung des Gasmischs bzw. an die Stelle des Klebstoffs. Auf Grund dessen muss der Betrieb bei diesem Modell-Brenner nach wenigen Minuten unterbrochen werden. Das Experiment unterstreicht allerdings die Temperaturbeständigkeit des keramischen Werkstoffs.



(a) Gesamtansicht



(b) Zuführung des Oxidators durch seitlichen Zugang

Abbildung 3.18: Modell-Keramikkbrenner Version 2

Die nächste Entwicklungsstufe ist ein Modell (Abb. 3.18), in dem das Konzept der getrennten Zuführung von Oxidator und Brennstoff in verschiedenen Ebenen, wie in Abb. 3.9 gezeigt, angewendet wird. Die Konzeptskizze in Abb. 3.19 zeigt anhand einer Kombination aus einem Stab und zwei unterschiedlich langen Rohren, wie ein kompakter und skalierbarer Brenner geschaffen werden kann, der einen Betrieb ohne Kühlung zulässt.

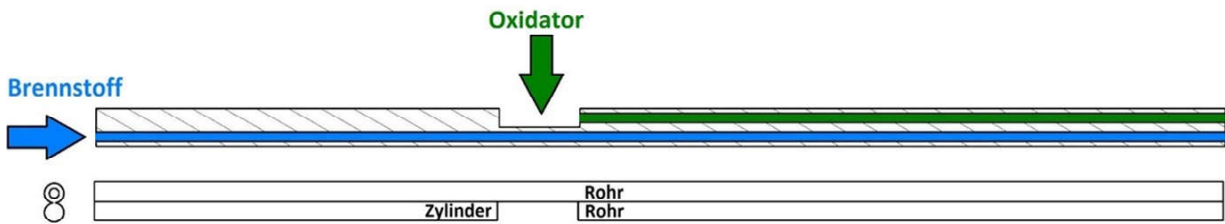
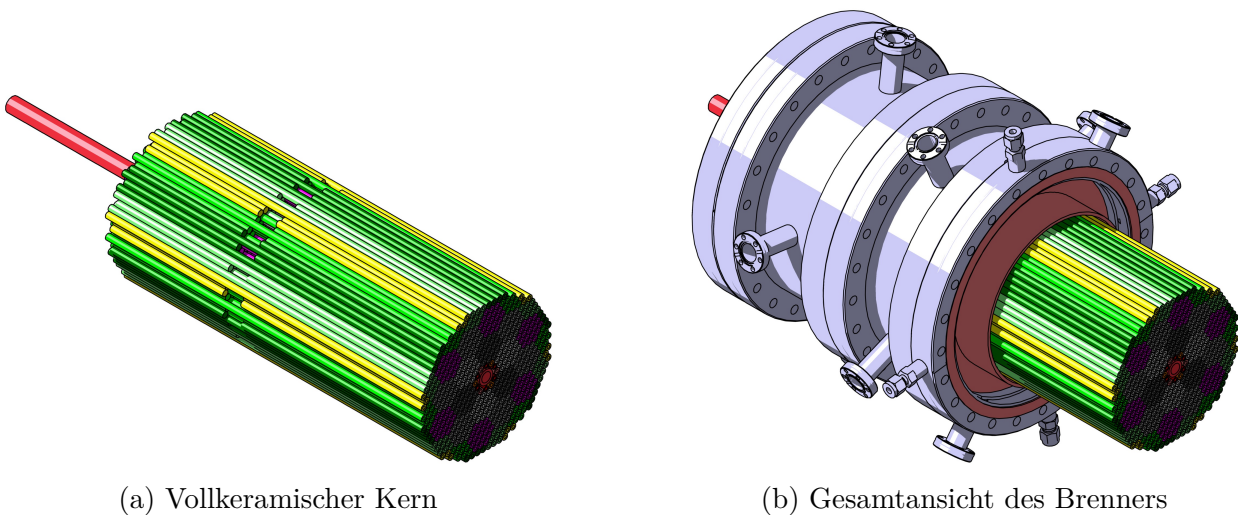


Abbildung 3.19: Konzept der räumlich getrennten Zuführung im Keramikbrenner [60]

Der Keramikbrenner schließlich ist die Anwendung dieses Modell-Designs in einem wesentlich vergrößerten Maßstab inklusive eines zentralen Rohrs für die Zuführung der Testsubstanz. In Abb. 3.20a ist der vollkeramische Kern des Brenners zu sehen, dessen Durchmesser etwa dem der Reaktionszone entspricht und den Querschnitt der Reaktionszone somit ähnlich gut ausfüllt wie der BS-Brenner. Die Gesamtaufbau des Brenners ist in Abb. 3.20b dargestellt und zeigt diesen zusammen mit den umgebenden Edelstahl-Kammern. Es wird deutlich, dass ein großer Teil des keramischen Kerns in die Reaktionszone des Reaktors hineinragt, wenn der Brenner installiert wird.

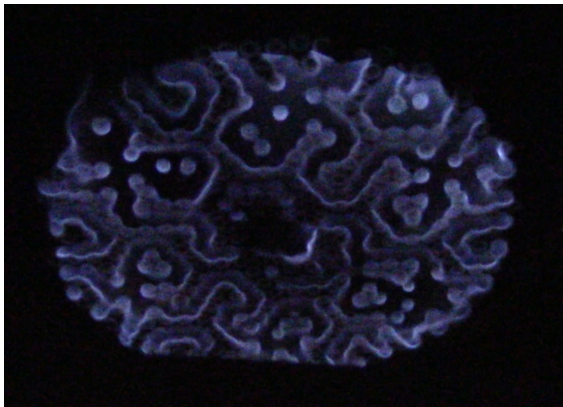


(a) Vollkeramischer Kern

(b) Gesamtansicht des Brenners

Abbildung 3.20: Aufbau des Keramikbrenners [60]

Der Keramikbrenner wurde in einem separaten Versuchsstand in einer Reihe von Experimenten erprobt. Die Experimente zeigten ein gutes Flammenbild, das die Gaspfade der Keramikrohre des Brenners nachempfunden und in Abb. 3.21a sichtbar ist, als auch hohe Abgastemperaturen. Sie brachten indes auch Mängel der Konstruktion hervor, sodass der Brenner bei Dauerversuchen und Betriebspunktänderungen zu instabilem Verhalten neigte (siehe Abb. 3.21b). Grund hierfür sind Probleme bei der Abdichtung der Keramikbauteile insbesondere im zentralen Bereich des Brenners. Diese sind einerseits darauf zurückzuführen, dass die thermische Obergrenze des Dichtmaterials überschritten wird, da der Kühleffekt durch das ausströmende Gas nicht ausreicht. Die zweite Ursache sind allgemein relativ große Formabweichungen der Keramikbauteile, die auf Grund des Brenner-Designs und der großen Anzahl der Teile zum Tragen kommen und die Dichtung zusätzlich erschweren.



(a) Zu Beginn des Versuchs



(b) Instabiles Verhalten im Dauerversuch

Abbildung 3.21: CH_4/O_2 -Flammenbild des Keramikbrenners

Das Ergebnis der Vorversuche mit dem Keramikbrenner ist, dass dieses Brenner-Design der harschen Umgebung in der Reaktionszone nicht standhalten kann und daher auf einen Einsatz im HTFPR verzichtet werden muss.

Insgesamt zeigen die Versuche mit den keramischen Brenner-Designs eine hervorragende Eignung des keramischen Materials für den Einsatz bei hohen Temperaturen ohne die Notwendigkeit einer Kühlung. Auf Grund der guten Abdichtung der Keramikrohre und dem daraus resultierenden stabilen Verhalten auch im Dauerbetrieb wird das Rohr-In-Rohr-Design (siehe Abschnitt 3.2.1.2) für zukünftige Entwicklungen bevorzugt. Der nächste Schritt hierbei kann die technische Detaillierung des Brenners in Abb. 3.10 sein.

3.2.1.5 Ausführung als Gaszufuhrmodul

Alle bisher gezeigten Module sind als Brenner konzipiert und tragen die Wärmeenergie einer Verbrennung in die Reaktionszone des Reaktors ein. Im Gegensatz dazu wird bei dem in Abb. 3.22 gezeigten Modul keine Flamme erzeugt, sondern es dient ausschließlich der Zufuhr eines Trägergases in die Reaktionszone und enthält die Dosiervorrichtung der zu untersuchenden Testsubstanz.

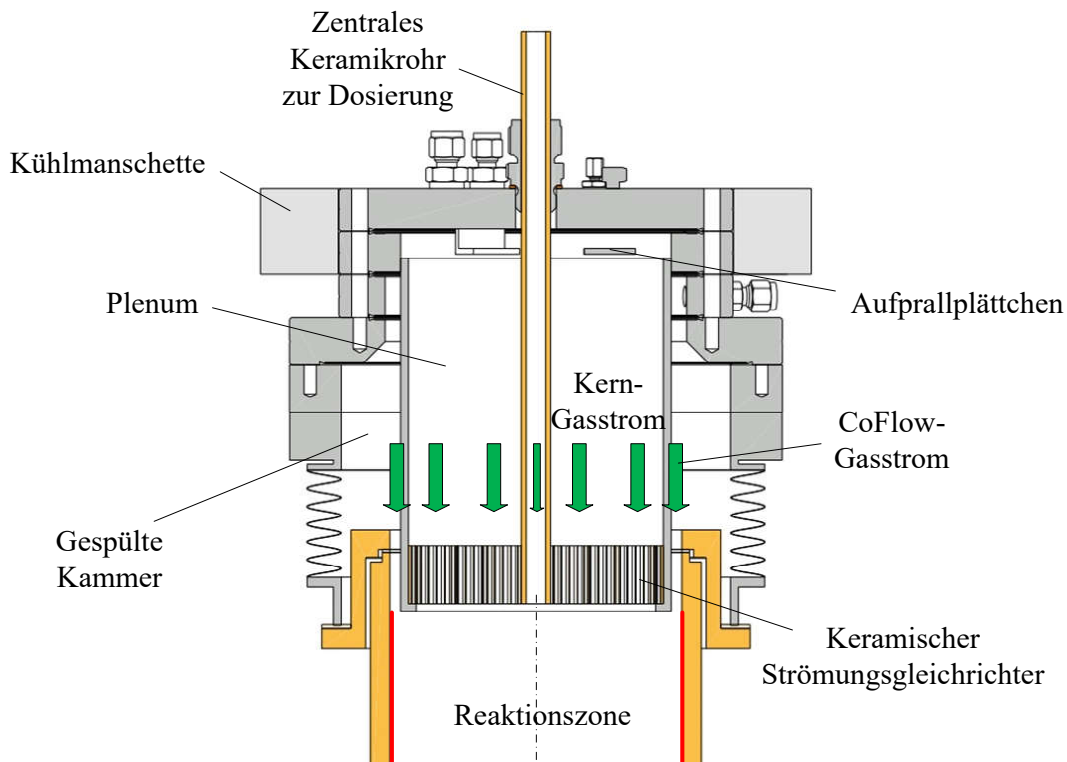


Abbildung 3.22: Querschnitt des Gaszufuhrmoduls

Durch den Deckelflansch, an dem das keramische Dosierrohr in einer Klemmringverschraubung befestigt ist, gelangt das Trägergas in das Plenum des Gaszufuhrmoduls, wobei der gerichtete Trägergasstrom zunächst an Aufprallplättchen unterhalb des Deckelflansches abgebremst und diffus verteilt wird. Ein Schutzgasstrom ist bei diesem Gaszufuhrmodul, im Gegensatz zu den Brennern, nicht erforderlich, es wird jedoch ein Spülgasstrom in der umgebenden Kammer eingesetzt, um dem Temperaturanstieg des Edelstahlwerkstoffs in Folge von Wärmeleitung entgegenzuwirken. Dieser umrandet als „CoFlow“ den zentralen „Kern“-Trägergasstrom in der Reaktionszone. Beim Einsatz des Gaszufuhrmoduls im HTFPR wird in allen Gasströmen Helium auf Grund seiner sehr guten Eigenschaften als Wärmeübertrager eingesetzt.

Der keramische Strömungsgleichrichter (Abb. 3.23) am unteren Ende des Moduls erfüllt die wichtigen Aufgaben, den Kern-Gasstrom gleichmäßig der Reaktionszone des Reaktors zuzuführen und gleichzeitig aufzuheizen. Die Gleichrichter-Platte muss nicht gekühlt werden. Sie absorbiert die Strahlungsenergie der Plug-Flow-Zone und überträgt diese Energie wiederum an das Trägergas, das hindurch strömt.

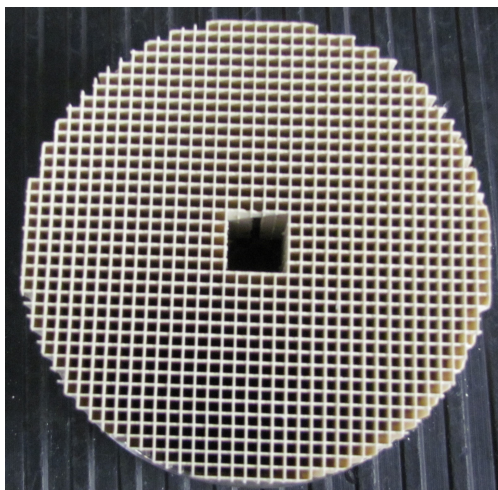


Abbildung 3.23: Strömungsgleichrichter des Gaszufuhrmoduls

Die Kühlmanschette am oberen Ende des Moduls dient lediglich der Kühlung der Klemmringverschraubung im Deckelflansch, da sich hierin ein flexibler PTFE-Klemmring befindet, dessen zulässige Temperatur sonst überschritten würde – eine Folge der Wärmeleitung durch die Edelstahl-Bauteile des Moduls. Die Kühlmanschette besteht aus zwei Aluminium-Halbschalen mit eingearbeiteten Kupferleitungen für das Kühlmedium.

3.2.2 Reaktorheizbereich

In den Grenzen des elektrisch auf bis zu 1300 °C beheizten keramischen Reaktorheizbereichs befindet sich die Reaktionszone des HTFPR und hier finden die thermochemischen Umwandlungsprozesse der zu untersuchenden Testsubstanz statt. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Aufbau des Reaktorheizbereichs und der dazugehörigen Heizung, dem Übergang von Gaszufuhrmodul zum Reaktorheizbereich und vom Reaktorheizbereich zum keramischem Verteiler am unteren Ende des Reaktors, der den Produktgasstrom umlenkt und Zugänge in die Reaktionszone bietet, sowie mit den umhüllenden Edelstahl-Reaktorkammern. In Abb. 3.24 gibt das Querschnittsbild des Reaktors hierzu einen Überblick über die Bestandteile.

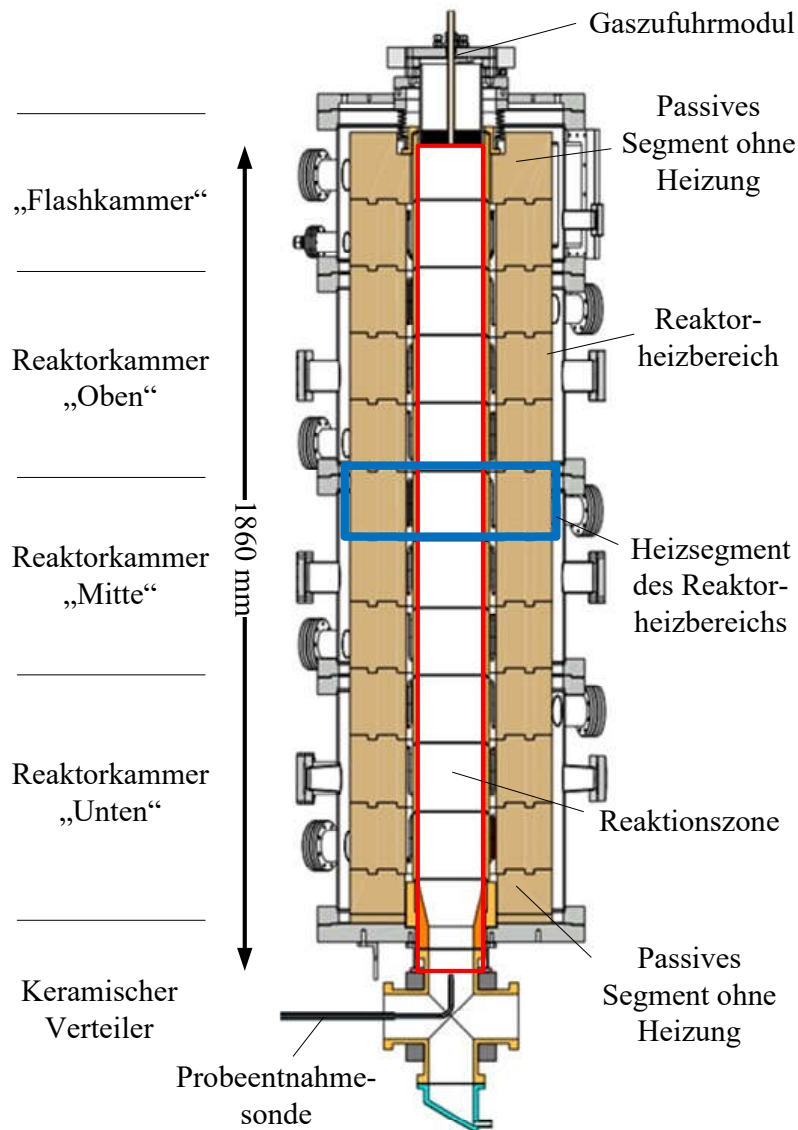


Abbildung 3.24: Querschnitt des HTFPR

Der Reaktorheizbereich ist unterteilt in separate und gestapelte Heizsegmente. Diese enthalten, wie in Abb. 3.25a gezeigt, ein keramisches Reaktorrohrelement mit dem Innendurchmesser $D = 150$ mm, das von einem Molybdändisilicid-(MoSi_2)-Heizelement flächendeckend beheizt wird (siehe Abb. 3.25b). Die thermische Isolation besteht ebenfalls aus keramischem Material. Am oberen und unteren Ende schließt der Reaktorheizbereich mit Segmenten ohne aktive Heizung ab und die thermische Isolation rückt hierdurch näher an das Reaktorrohr. Die Gesamtlänge der Reaktionszone des Modell-Reaktors ergibt sich zu $L = 1860$ mm, beginnend beim Gaszufuhrmodul an der Austrittsfläche des Trägergases und endend innerhalb des keramischen Verteilers an der Stelle der Probeentnahme.

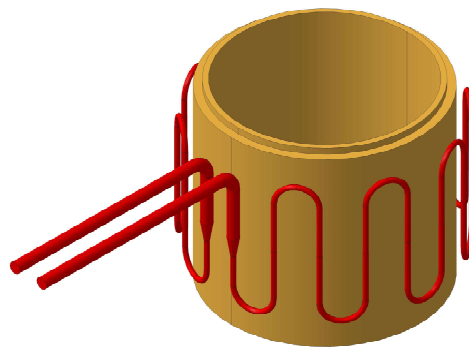
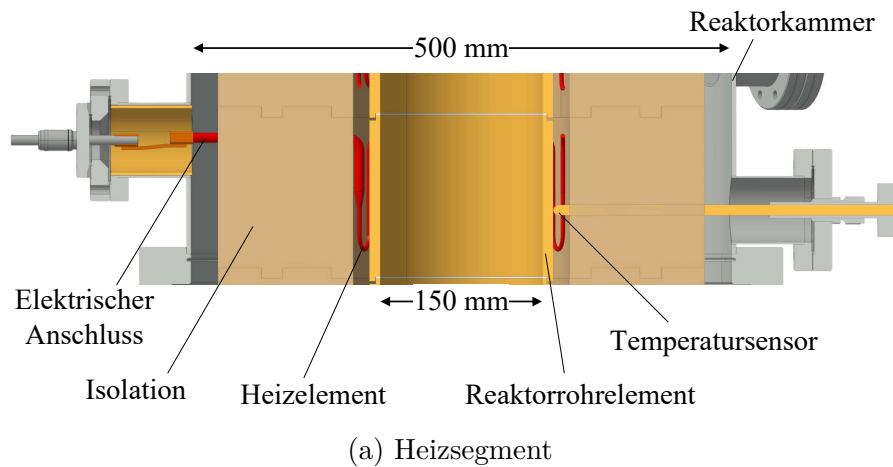


Abbildung 3.25: Heizsegment des Reaktorheizbereichs

Jedes Heizsegment des Reaktorheizbereichs wird mit Hilfe eines Temperatursensors überwacht, dessen Messspitze Kontakt mit der Außenwand eines Reaktorelements hat. Der Sensor wird dabei an einem Flansch am seitlichen Zugang einer Reaktorkammer befestigt. Gegenüber des Temperatursensors befindet sich der elektrische Anschluss des Heizelements.

Die Unterteilung des Reaktorheizbereichs in Segmente hat verschiedene Gründe:

- Der Zusammenbau des HTFPR wird erleichtert,
- thermische Spannungen im Reaktorrohr breiten sich nicht aus,
- das Temperaturprofil in der Reaktionszone lässt sich genauer regeln und
- im Schadenfall genügt der Austausch eines Segments.

Der erste Punkt in dieser Auflistung ist zurückzuführen auf den Wunsch einer möglichst ausgedehnten Verweilzeit der Testsubstanz im Reaktor, das heißt einer möglichst langen Reaktionszone, und auf die Begrenzung durch die Deckenhöhe des Prüfstands-Labors. Eine Stapelung von einzelnen Segmenten ermöglicht im Ergebnis einen längeren Reaktorheizbereich. Ein weiterer Vorteil dieser Bauweise ist, dass das Risiko von Rissen im Reaktorrohr, beispielsweise in der Aufheiz- und Abkühlphase, reduziert wird. Durch den Einsatz einzeln regelbarer Heizelemente lässt sich wiederum Wärmeverlusten an den Enden des Reaktorheizbereichs, an denen aus Gründen der thermischen Belastung der Strukturteile auf das Heizelement verzichtet wird, entgegenwirken. Nicht zuletzt ist aus ökonomischen Gesichtspunkten eine modulare Bauweise hilfreich, wenn hochbeanspruchte Bauteile ersetzt werden können.

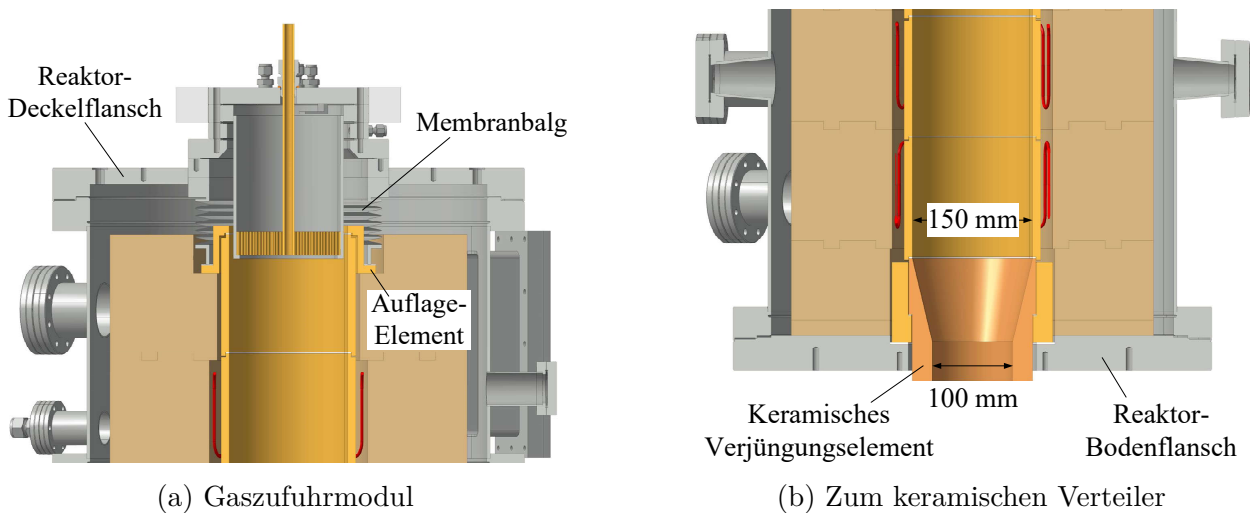


Abbildung 3.26: Übergänge des Reaktorheizbereichs

Den Vorteilen steht jedoch der Nachteil dieser Bauweise gegenüber, dass an den Kontaktflächen der Reaktorelemente Gasströme aus der Reaktionszone heraus auftreten. Keramische Dichtungen an diesen Stellen und ein leichter Überdruck im Bereich zwischen Kammerwand und Reaktorrohr, vereinfachend Heizungsbereich genannt, können diese verhindern.

Wie bereits erwähnt, liegt das Augenmerk am oberen und unteren Ende des Reaktorheizbereichs auf der Wärmedämmung der heißen Zone, um die Belastung des Deckel- und Bodenflanschs des Reaktors gering zu halten (siehe Abb. 3.26). Daher sind die Segmente an diesen Stellen des Reaktorheizbereichs ohne Heizelemente ausgeführt. Der Membranbalg im Übergangsbereich von Gaszufuhrmodul zum Reaktorheizbereich (Abb. 3.26a) muss auf Grund seiner dünnwandigen Struktur besonders gegen hohe Temperaturen geschützt werden. Er sitzt mit seiner Dichtfläche auf dem keramischen Auflageelement am obersten Teil des

Reaktorrohrs auf. Dies führt einerseits zu einer Zentrierung des Reaktorrohrs und andererseits findet, auch bei Wärmeausdehnung, eine Abdichtung zwischen den Bereichen innerhalb und außerhalb des Reaktorrohrs statt. Das untere Ende des Reaktorheizbereichs, am Übergang zum Verteiler (Abb. 3.26b), endet mit einem Zirconiumoxid-(ZrO_2)-Element, das den Durchmesser der Reaktionszone kurz vor der Probeentnahme auf 100 mm verjüngt. Dieser schlecht wärmeleitende, keramische Werkstoff und der Luftspalt zwischen der Verjüngung und der Öffnung im Bodenflansch soll die Wärmeübertragung von der heißen Zone auf das Metall gering halten.

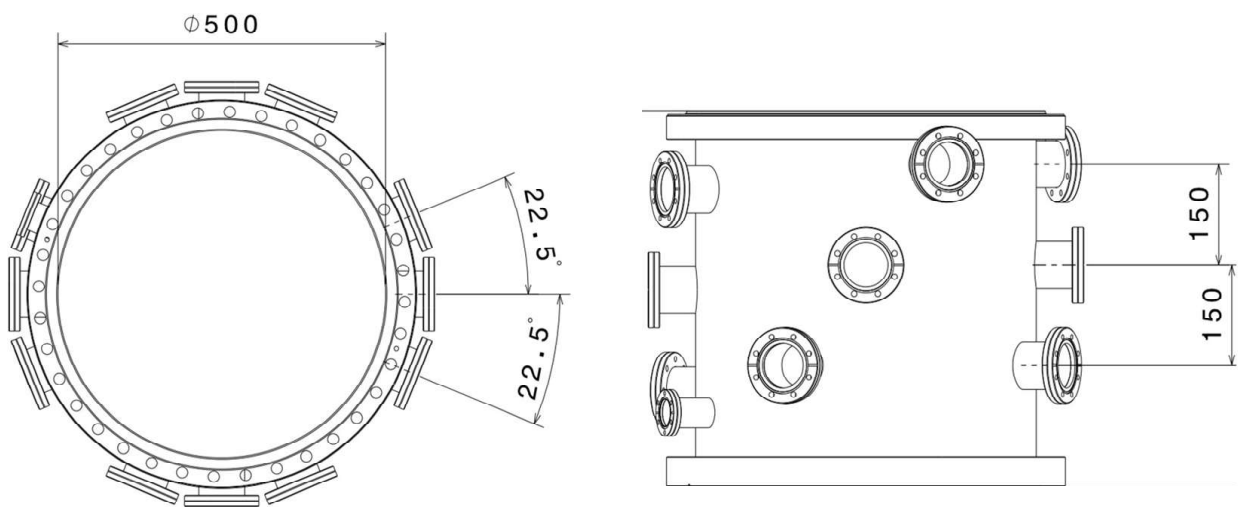


Abbildung 3.27: Allgemeine Maße der Reaktorkammern am Beispiel Reaktorkammer „Unten“

Der Reaktorheizbereich wird eingehaust von vier Edelstahlkammern (siehe Abb. 3.24), die gestapelt und gasdicht miteinander verschraubt werden. In den Kammern „Oben“, „Mitte“ und „Unten“ befinden sich jeweils drei Heizsegmente des Reaktorheizbereichs. In der „Flashkammer“, die die Primärzone der Reaktionszone enthält, ist das erste und oberste Heizsegment in Strömungsrichtung untergebracht. Die Abb. 3.27 zeigt am Beispiel der Reaktorkammer „Unten“ den Aufbau einer Reaktorkammer. Sie lässt sich in drei Ebenen unterteilen, die jeweils einem Heizsegment des Reaktorheizbereichs zugeordnet werden. Zu jeder Ebene gehören vier Anschlussöffnungen bzw. Zugänge, die über den Umfang der Kammer gleichverteilt sind. Zwei dieser Zugänge sind belegt durch den elektrischen Anschluss und den Temperatursensor (Abb. 3.25), die übrigen Zugänge sind nicht belegt und können für messtechnische Aufgaben oder zur Probeentnahme genutzt werden. Im Fall der Flashkammer sind zudem vier große, mit Saphir-(Al_2O_3)-Fenster bestückte, Zugänge vorhanden, die optische Messungen an der zugeführten Testsubstanz in der Primärzone ermöglichen.

3.2.2.1 Elektrischer Anschluss der Heizelemente

Die Abb. 3.28 zeigt den elektrischen Anschluss des Heizelements durch einen Zugang der Reaktorkammer im Detail. Der Anschluss des Heizelements, der durch die thermische Isolation des Heizsegments geführt wird, steht dem Kupferkontakt eines Flanschs zur Stromdurchführung gegenüber (Abb. 3.28a). Die Verbindung der Kontakte wird mit flexiblen Kupferbändern realisiert, die einerseits den Umgebungstemperaturen an dieser Stelle des Reaktors widerstehen können und andererseits Vorteile gegenüber starren Verbindungen haben, da sie die Wärmeausdehnung der Reaktionsstrecke gegen die z -Richtung ausgleichen.

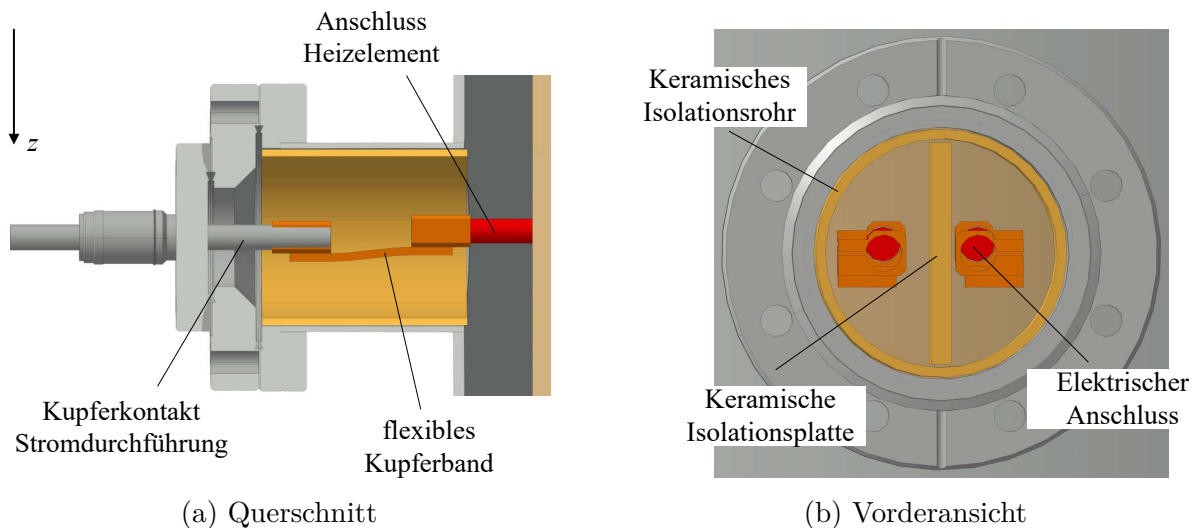


Abbildung 3.28: Elektrischer Anschluss der Heizelemente

Die elektrische Isolation der Kontakte mit Hilfe von einfachen keramischen Bauteilen, dargestellt in Abb. 3.28b, verhindert mögliche Kurzschlüsse und ist temperaturbeständig. Hierzu werden Isolationsrohr und -platte in den Zugang der Reaktorkammer eingeführt.

3.2.2.2 Keramischer Verteiler

Der keramische Verteiler folgt in Strömungsrichtung dem Reaktorheizbereich und schließt an diese an (Abb. 3.24). Es hat die Aufgabe, den von der Reaktionszone kommenden Produktgasstrom umzulenken und mit seinen Anschlüssen den Zugang in den Bereich der Reaktionszone zu ermöglichen.

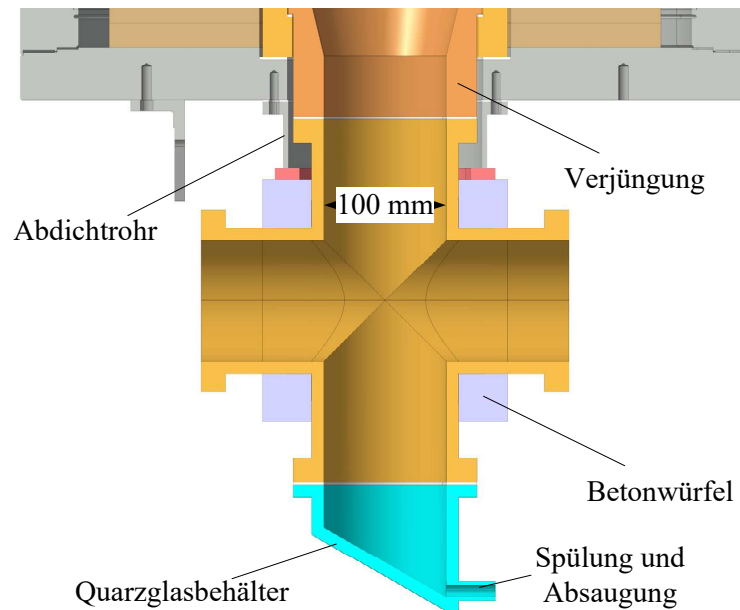


Abbildung 3.29: Keramischer Verteiler

Aufgebaut ist der Verteiler aus vier separaten Keramikelementen, die an den Verbindungsflächen gasdicht verspannt und mit einem feuerfesten Beton vergossen wurden, wodurch für den Verteiler keine Kühlvorrichtung notwendig ist. Der Verteiler sitzt auf einem Edelstahlblech auf, das wiederum mit dem Bodenflansch des HTFPR verschraubt ist. Der obere Anschluss des Verteilers wird hierbei zusammen mit einer Keramikdichtung an die Verjüngung des Reaktorrohrs gepresst und dadurch abdichtet. Das Edelstahl-Abdichtrohr schließlich, das in Abb. 3.29 eingezeichnet ist, versperrt den Pfad vom Heizbereich des HTFPR nach außen und somit sind keine unkontrollierten Gasströme aus dem Reaktorinneren möglich.

An die seitlichen Anschlüsse des Verteilers werden die Module zur Abgasnachbehandlung und zur Probeentnahme montiert, wie in der Gesamtansicht Abb. 3.6 gezeigt. Der untere Anschluss dient hauptsächlich als Zugang für die Temperaturmessung der Reaktionszone oder wird, wie in Abb. 3.29 zu sehen, mit einem schrägen Quarzglasbehälter verschlossen, sodass Rückstände der zugeführten Testsubstanz gesammelt und zusammen mit einem Spülstrom abgesaugt werden können. Durch die Schräge des Behälters kann gleichzeitig das visuelle Bild aus der Reaktionszone erfasst werden.

3.2.3 Probeentnahme und -aufbereitung

3.2.3.1 Probeentnahmesonde

Nach der thermochemischen Umwandlung und der Verweilzeit der Testsubstanz in der Reaktionszone wird eine Probe des entstandenen Produktgases mit Hilfe einer Sonde entnommen und der Vorrichtung zur Probeaufbereitung zugeführt. Das Schema des Probeentnahmemoduls ist in Abb. 3.30 dargestellt. Sowohl die Probeentnahmesonde, als auch die Probeleitung zur Aufbereitungsvorrichtung sind derart temperiert, dass die Probe nicht an der Innenwand der Leitung kondensiert, aber gleichzeitig durch den plötzlichen Temperaturabfall im Vergleich zur Reaktionszone alle chemischen Reaktionen abbrechen. Die Sonde ist über einen Durchführungsflansch mit der Linearführung verbunden, die am seitlichen Anschluss des keramischen Verteilers befestigt ist. Die Linearführung ist mit einem Membranbalg gasdicht gekapselt und ermöglicht, die Spitze der Probeentnahmesonde entlang des Durchmessers der Reaktionszone mit einer hohen Genauigkeit und automatisiert zu positionieren und dadurch die radiale Abhängigkeit des Produktspektrums zu erfassen.

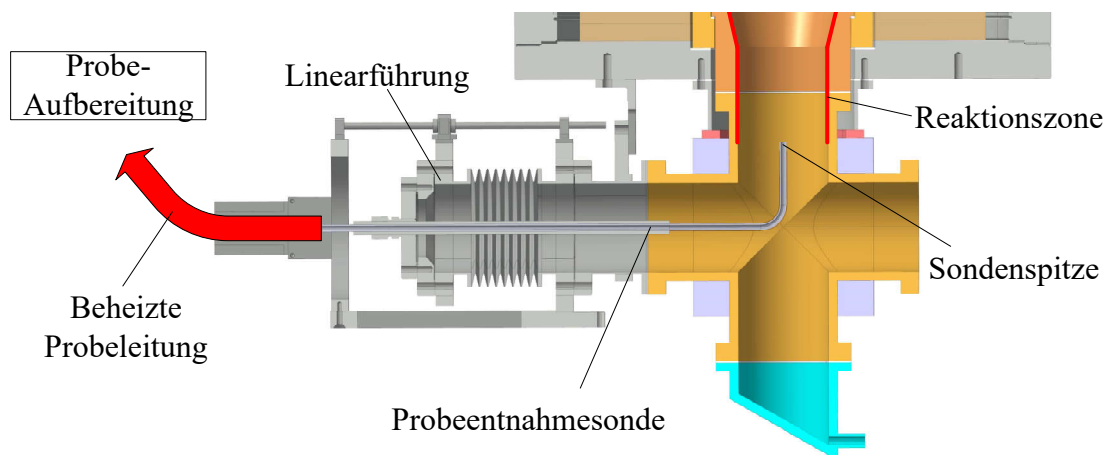


Abbildung 3.30: Linearführung der Probeentnahmesonde

Die Probeentnahmesonde, zu sehen in Abb. 3.31, ist ein Inconel-Rohr mit einem Innendurchmesser von 5 mm, dessen vorderer Teil um 90° gebogen ist. Mit einem unwickelten Heizelement wird der hintere Teil der Probeentnahmesonde beheizt und führt durch die Wärmeleitung im Material zu einer Temperierung des gesamten Rohrs. Eine aufgepresste Edelstahl-Ummantelung dient dem mechanischen Schutz des Heizelements und wird als Dichtfläche in der Klemmringverschraubung des Flanschs genutzt, in welcher die Sonde

festgeklemmt ist. Im Heizelement der Sonde ist eine Temperatursonde eingearbeitet und wird zur Regelung eingesetzt.

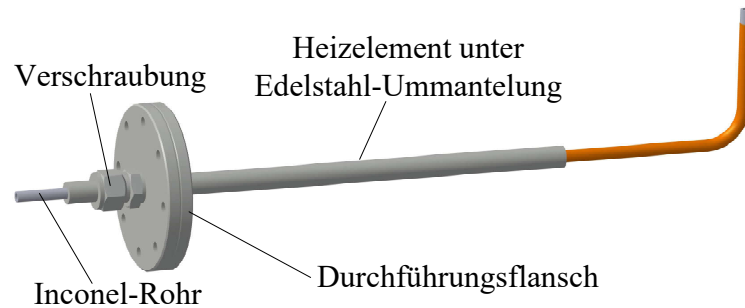


Abbildung 3.31: Probeentnahmesonde

3.2.3.2 Probeaufbereitung

Die aus der Reaktionszone des HTFPR entnommene Probe wird im nächsten Schritt der Probeaufbereitung zugeführt. Der nötige Unterdruck hierfür in der Probeleitung wird von einer Förderpumpe aufgebracht, die an einem T-Stück kurz vor der Gasanalyseeinheit mit der Leitung verbunden ist. Die Probeaufbereitung ermöglicht prinzipiell zwei Pfade vom HTFPR bis zur Gasanalyseeinheit.

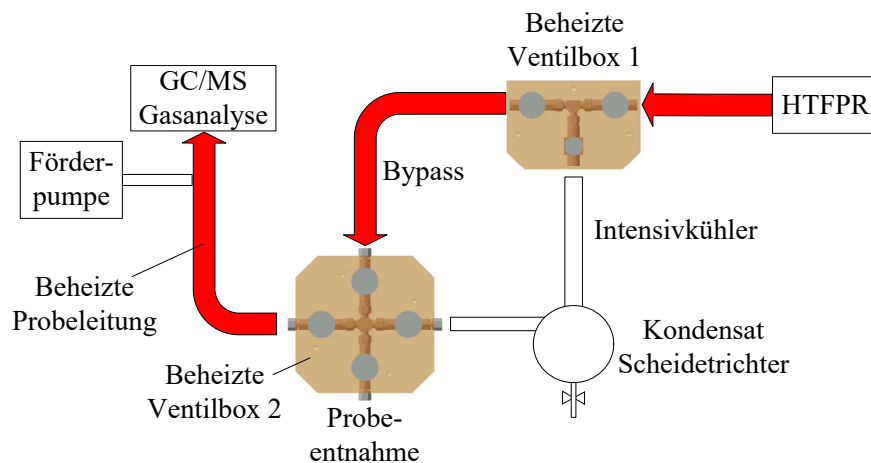


Abbildung 3.32: Schematische Darstellung der Probeaufbereitung

Im ersten Pfad wird die Probe über einen Intensivkühler geleitet, um hier das in der Probe enthaltene Wasser zu kondensieren. Dies ist erforderlich, wenn der Reaktor mit einem Brennermodul und einer H_2/O_2 -Flamme betrieben wird, da eine mit Wasser belastete Probe

die Analyse erheblich verzögert. Im Kondensat gelöste Produkte können mit entsprechenden Analyseverfahren untersucht werden. Dies ist aber nicht Teil dieser Arbeit. Bei einem Betrieb des Reaktors mit dem Gaszufuhrmodul und dem Trägergas Helium kann der Intensivkühler im Bypass überbrückt werden. Die im Trägergas gelösten Produkte werden entlang der Probeleitung auf Temperatur gehalten und kondensieren nicht. Die schematische Darstellung in Abb. 3.32 verdeutlicht den Aufbau des Leitungssystems und der Probeaufbereitungsvorrichtung. Das gesamte Leitungssystem, von der Probeentnahmesonde über die Probeaufbereitungsvorrichtung bis hin zur Analyseeinheit, wird auf eine Temperatur von 200 °C beheizt.

3.2.4 Nachbehandlung des Abgases

Der Aufbau des Moduls zur Abgasnachbehandlung (ANM) ist in Abb. 3.33 gezeigt. Im Modul wird der Großteil des Produktgases aus der Reaktionszone konditioniert, sodass es in das Abluftsystem des Labors geleitet werden kann. Die Temperatur des Abgases muss dafür auf eine Temperatur unter 100 °C gekühlt werden. Im Falle eines Reaktorbetriebs mit einer unterstöchiometrischen Flamme muss darüber hinaus aus Sicherheitsgründen der im Produktgasstrom verbliebene Brennstoff verbrannt werden.

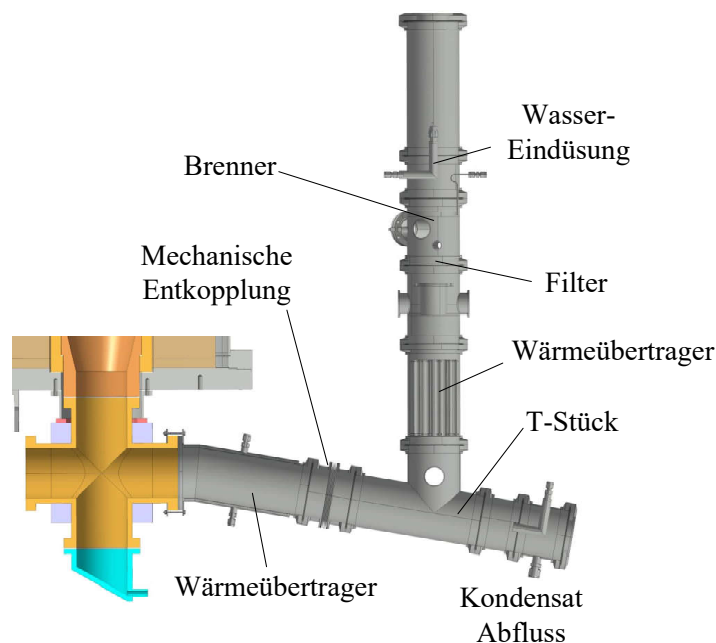


Abbildung 3.33: Aufbau des Moduls zur Abgasnachbehandlung

Nach der Umlenkung im keramischen Verteiler, gelangt der Produktgasstrom in das ANM. Das erste Bauteil, ein doppelwandiger Wärmeübertrager, erzeugt ein leichtes Gefälle und ermöglicht auf diese Weise dem kondensierenden Wasser, vom Verteiler weg abzufließen. Der Kühler entzieht dem Gasstrom Energie und leitet sie über das Kühlmedium ab. Es folgt eine mechanische Entkopplung, um eine mögliche Wärmeausdehnung der Bauteile gegeneinander zu kompensieren. Im T-Stück gelangt der Gasstrom in den senkrechten Teil des ANM und anschließend weiter in einen zweiten Wärmeübertrager. Eine aufgesetzte Edelstahl-Filterronde fängt an dieser Stelle mögliche Verunreinigungen im Gasstrom auf. Im nun folgenden Brenner kann überschüssiger Brennstoff abgebrannt und das Abgas durch eine Wassereindüsung gleich wieder abgekühlt werden. Das letzte Bauteil in Strömungsrichtung ist ein Verbindungsstück zur Abluftleitung.

3.3 Mess- und Versuchstechnik

Im ersten Teil des Kapitels wird die verwendete Mess- und Analysetechnik vorgestellt und näher beschrieben. Es handelt sich dabei um Temperaturmesstechnik, sowohl für die Überwachung des HTFPR als auch für die wissenschaftliche Aufgabe, und Mess- und Regelgeräte für Gasmassenströme. Danach wird die Gasanalyseeinheit für die Untersuchung der Produktgasprobe dargestellt. Der zweite Teil des Kapitels hat Dosiervorrichtungen zum Gegenstand, mit denen Einzeltropfen der zu untersuchenden Testsubstanz erzeugt werden.

3.3.1 Temperaturmessung

Die Temperatur ist ein wesentlicher Parameter der wissenschaftlichen Untersuchung im Modell-Reaktor und wird an entscheidenden Stellen der Reaktionszone gemessen und aufgezeichnet. Es handelt sich hier um die Temperatur der Testsubstanz vor dem Versuch, die Temperatur im Eintrittsbereich des Trägergases und die Temperatur innerhalb der Reaktionszone. In Abb. 3.34 ist zunächst der Eintrittsbereich in die Reaktionszone dargestellt. Im zentralen Rohr des Gaszufuhrmoduls befindet sich die Dosierleitung, an deren Spitze sich der zu untersuchende Tropfen ablöst. Hier ist ein Typ-K (NiCr-Ni) Mantelthermoelement (MTE) [61] mittels einer Aluminium-Quetschhülse an der Dosierleitung befestigt. Im Strömungsgleichrichter des Gaszufuhrmoduls sind weitere Typ-K MTE an drei radialen Positionen (27 mm, 47 mm und 66 mm) platziert und geben Auskunft über die Randbedingung am Eingang des Trägergases

in die Reaktionszone. Die Messspitzen befinden sich innerhalb der Kanäle des Gleichrichters etwa 5 mm oberhalb der Austrittsfläche. Die MTE werden durch Klemmringverschraubungen des Gaszufuhrmoduls geführt und an ihren Mantelrohren abgedichtet.

Für die Messwerterfassung der Typ-K Sensoren werden RedLab USB-TC-Geräte der Firma Meilhaus Electronic GmbH verwendet [62]. An der Außenwand der Reaktorrohre und 70 mm unterhalb des Gleichrichters wird die Temperatur T_p des passiven Isoliersegments mit einem Typ-S (Pt10Rh-Pt) Hochtemperaturthermoelement (HTE) gemessen, der von einem keramischen Schutzrohr umhüllt und an einem Zugang der Reaktorkammer angeschlossen ist. Die Messwerterfassung erfolgt mit dem UTC-USB-Gerät der OMEGA Engineering GmbH [63].

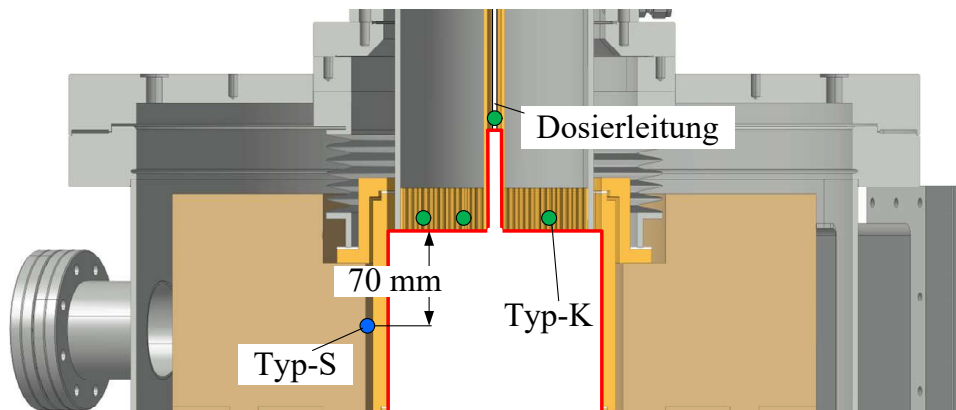


Abbildung 3.34: Temperaturmessstellen im und unterhalb des Gaszufuhrmoduls

Innerhalb der Reaktionszone wird ein kontinuierliches Temperaturprofil der sogenannten Kerntemperatur in Abhängigkeit der Position auf der Symmetrieachse gemessen. Die Messsonde besteht aus einem 2280 mm langen, keramischen Rundstab mit einem Durchmesser von 8,5 mm und vier Bohrungen, durch die die Leiter zweier Typ-S Thermoelemente mit den Leiterdurchmessern 0,5 mm und 0,25 mm durchgeführt werden. Die Abb. 3.35b zeigt, wie die Messstellen der Thermoelemente in den beiden Spalten der Sondenspitze angebracht sind. Die Spannungssignale der Thermoelemente werden von Verstärkern MAX31856 der Firma Adafruit in Temperaturwerte konvertiert und mit einer Frequenz von 1 Hz ausgegeben.

Die Messapparatur der Temperatursonde ist in Abb. 3.35a skizziert. Die Sonde ist über zwei kleine Rollen, die am Rundstab befestigt sind, auf einem Stahlseil aufgehängt, welches wiederum auf einer Seilrolle aufgewickelt ist. Durch Umdrehung der Seilrolle kann die Sonde nun vertikal bewegt werden. Als Antrieb der Seilrolle wird ein Schrittmotor verwendet, der die exakte Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit und damit der Bewegungsgeschwindigkeit

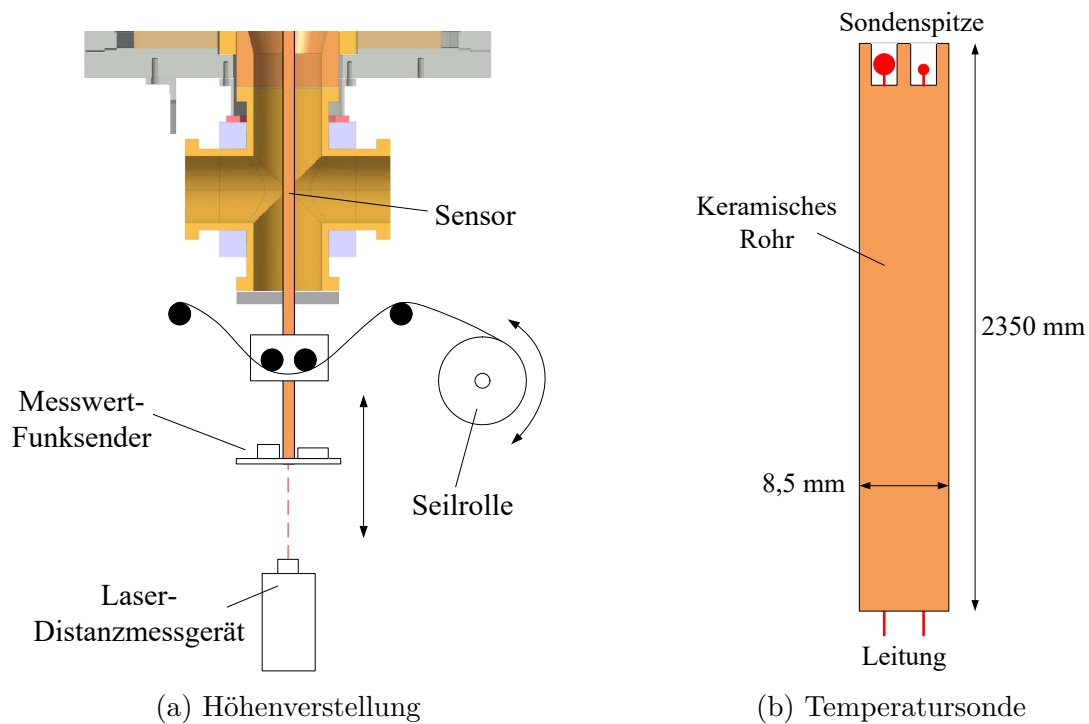


Abbildung 3.35: Kerntemperatur Messapparatur

der Temperatursonde in Achsrichtung ermöglicht. Die Bewegungsgeschwindigkeit beeinflusst auf Grund der thermischen Trägheit des Sondenmaterials die Temperaturmessung und muss daher berücksichtigt werden, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben wird. Ferner ist für die Bestimmung der Temperatur in der Reaktionszone entscheidend, dass die Position der Sondenspitze in z -Richtung ermittelt wird. Hierfür ist das Laser-Distanzmessgerät LLD-150-RS232 der Firma WayCon Positionsmesstechnik GmbH im Einsatz, dessen Strahl an einer Scheibe am unteren Ende der Temperatursonde reflektiert wird. Das Distanzmessgerät erlaubt eine Positionsbestimmung mit einer Genauigkeit und Auflösung von unter 1 mm. Sowohl Temperatur als auch Position werden über Funk an ein Datenverarbeitungssystem übermittelt und gespeichert.

Mit Entnahme der Produktgasprobe aus der Reaktionszone werden die chemischen Reaktionen „eingefroren“. Wie in Abschnitt 3.2.3.2 beschrieben, muss die gesamte Probeleitung auf einer Temperatur von 200 °C gehalten werden. Hierfür werden Pt100 Widerstandstemperaturfühler und ein HT 61 Temperaturregelgerät von HORST GmbH eingesetzt.

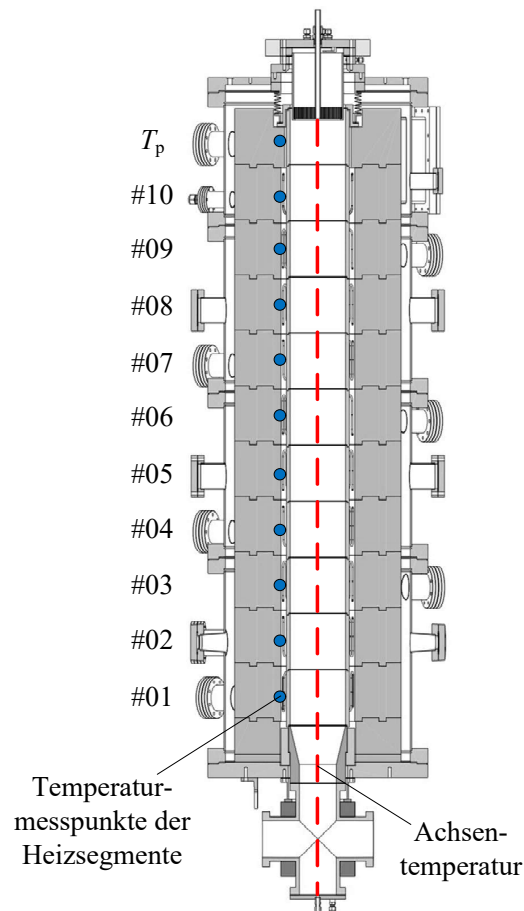


Abbildung 3.36: Temperaturmessstellen in der Reaktionszone

Während bisher Temperatursensoren besprochen wurden, die für die experimentelle Auswertung entscheidend sind, besitzt der HTFPR weitere Sensoren für die Überwachung und den Betrieb des Reaktors. Dabei handelt es sich insbesondere um die Temperatursensoren der Heizsegmente in Abb. 3.36. Sie sind an die Heizungsregelung angeschlossen und liefern diesem 4-20 mA Signale, die mit Temperatur-Messumformern TTH300 der Firma ABB Automation Products GmbH generiert wurden. Bei den Sensoren handelt es sich um Typ-S (Pt10Rh-Pt) Thermoelemente, die von von einem keramischen Schutzrohr umhüllt werden.

3.3.2 Gasmassenstrom Mess- und Regelgeräte

Messung und Regelung der Gasmassenströme werden im HTFPR-Prüfstand mit El-Flow-Geräten der Firma Bronkhorst durchgeführt. Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick.

Kalibrierkurve (ln/min)	Medium	Vordruck (bar)	Hinterdruck (bar)
(0)...4...200	Ar	3	1
(0)...1...50	Ar	3	1
(0)...1...50	CH ₄	3	1
(0)...8...400	H ₂	3	1
(0)...0,2...10	He	3	1
(0)...7...350	He	3	1
(0)...1...50	O ₂	4	1
(0)...6...300	O ₂	3	1

Tabelle 3.1: Verwendete Mess- und Regelgeräte für Gaseströme

3.3.3 Gasanalyseeinheit

Das aus der Reaktionszone des HTFPR stammende Produktgas wird, nachdem es die Aufbereitungsvorrichtung verlassen hat, in der beheizten Probeleitung mit Hilfe einer Förderpumpe zur Gasanalyseeinheit transportiert (siehe Abb. 3.37) und tritt zunächst in das Verschaltungsmodul ein.

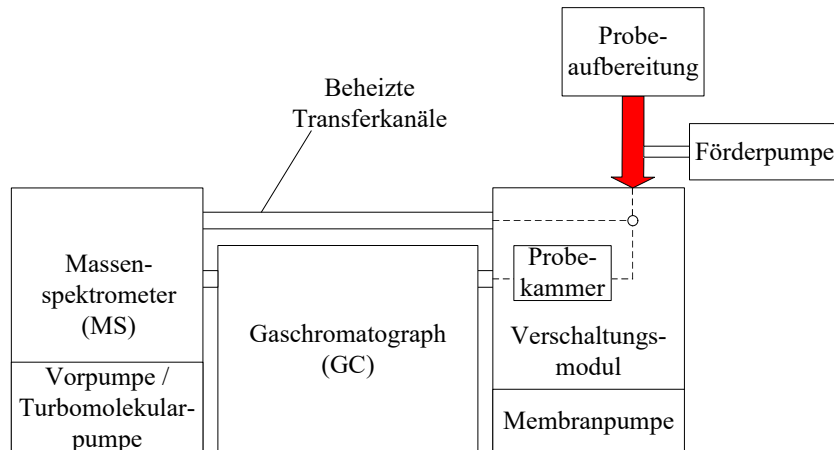


Abbildung 3.37: Aufbau der Gasanalyseeinheit bestehend aus Massenspektrometer und Gaschromatograph

Das Verschaltungsmodul ist ein speziell für den HTFPR entwickeltes Produkt der Firma Joint Analytical Systems GmbH. Es besitzt mehrere elektrisch bedienbare Multiportventile, die derart verschaltet werden können, dass der Betrieb der Gasanalyseeinheit in zwei unterschiedlichen Modi möglich wird. Alle nicht benutzen bzw. inaktiven Anschlüsse, Leitungen und Multiportventile werden stets mit einem He-Gasstrom gespült, um Ansammlungen zu

vermeiden. Darüber hinaus sind alle Elemente des Verschaltungsmoduls mit Medienkontakt auf eine Temperatur von 180 °C eingestellt, sodass keine Kondensation auftreten kann.

Online-Messung bzw. MS-Betrieb

Im ersten Modus wird der Produktgasstrom aus dem Reaktor direkt in den Massenspektrometer (MS) geleitet und es findet eine kontinuierliche Online-Untersuchung des Massenspektrums statt. Der benötigte Unterdruck, um das Produktgas vom Eingang der Verschaltungseinheit bis in die Ionisationskammer des MS zu befördern, wird von einer Turbomolekularpumpe erzeugt.

Offline-Messung bzw. GC/MS-Betrieb

Im Offline-Betriebsmodus wird eine 1 ml große Probekammer, die sich innerhalb der Verschaltungseinheit befindet und vorher mit einer Membranpumpe evakuiert wird, mit dem Produktgas befüllt. Die Abb. 3.38 zeigt den Füllstand der Probekammer über der Zeit aufgetragen. Innerhalb von 20 s findet der Ausgleich der Probekammer mit dem atmosphärischen Druck des Reaktors statt und die Füllrate ist zwischen 2-10 s annähernd linear. Außerhalb dieses Zeitfensters ist die Füllmenge somit nicht proportional zur Füllzeit.

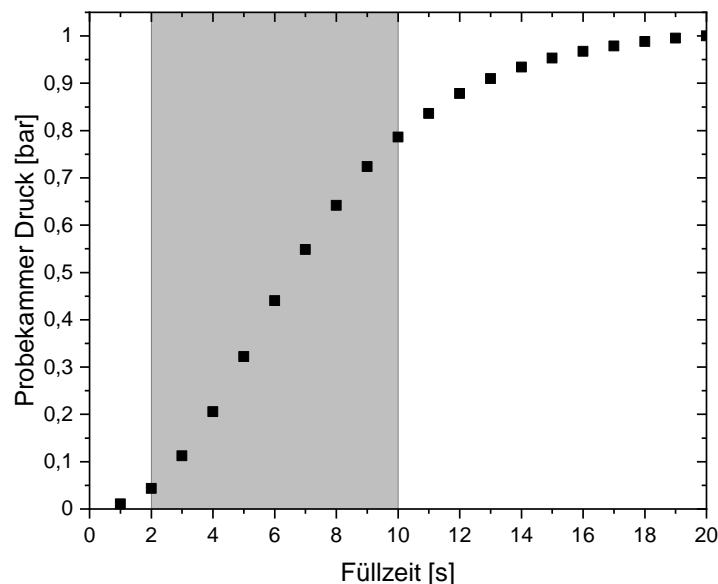


Abbildung 3.38: Verlauf des Füllstands der Probekammer über der Zeit

Nachdem die Probekammer befüllt ist, drückt ein He-Hilfsgasstrom die Probe in die Trennsäule des Gaschromatographen (GC) und es findet die Trennung der enthaltenen Spezies statt, die dann in einer zeitlichen Abfolge in das MS gespült und identifiziert werden.

GC/MS-Gerät

Das GC/MS-Gerät der Gasanalyseeinheit ist das GCMS-QP2010 Ultra NCI der Firma Shimadzu. Der Kapillargaschromatograph besitzt eine Präzisionsflusssteuerung und erlaubt die Kontrolle sämtlicher Trägergasparameter. Es kommen unterschiedliche Trennsäulen zum Einsatz, abhängig davon, welche Stoffklassen in der Produktverteilung zu erwarten sind. Für die Auftrennung von sauerstoffhaltigen Substanzen, beispielsweise Alkoholen und Ketonen, aber auch flüchtigen Kohlenwasserstoffen, wird die Trennsäule Rt-Q-BOND der Firma Restek verwendet. Sie hat einen Innendurchmesser von 0,25 mm bei einer Länge von 30 m. Speziell für leichte Alkane, Alkene und Alkine kommt die Trennsäule GS-GasPro der Firma Agilent J&W zum Einsatz. Innendurchmesser und Länge betragen hier 0,32 mm und 60 m. Neben der Wahl der Trennsäule ist das angewandte Temperaturprogramm des GC-Ofens entscheidend für die Auftrennung der Probe. Eine gute Auftrennung gelingt, indem die Trennsäule nach einem Schema aufgeheizt und für jede Probenkomponente eine optimale Temperatur getroffen wird [64].

Für die Trennsäule GS-GasPro wird das Temperaturprogramm

Gradient [K/min]	Solltemperatur [°C]	Haltedauer [min]
	40	3
5	240	150

verwendet, während für die Trennsäule Rt-Q-BOND das Temperaturprogramm

Gradient [K/min]	Solltemperatur [°C]	Haltedauer [min]
	40	10
10	240	3200

zum Einsatz kommt.

Das Quadrupol-Massenspektrometer der Gasanalyseeinheit arbeitet mit einer Messgeschwindigkeit von 20 000 atomaren Maßeinheiten pro Sekunde (u/s) und Elektronenstoßionisation mit variabler Ionisierungsenergie zwischen 10-200 eV. In allen Messungen, sowohl im Online- als auch im Offline-Betrieb, wird ein Massenbereich von 2-500 u abgetastet.

3.3.4 Dosierung der Testsubstanzen

Die Dosierung erfolgt durch das zentrale, keramische Rohr des Gaszufuhrmoduls. Ein Kreuzstück, das am oberen Ende des keramischen Rohrs montiert ist (siehe Abb. 3.39a), dient als Befestigungspunkt für die Dosierleitung der zu untersuchenden Substanzen. Die seitlichen Anschlüsse des Kreuzstücks werden benötigt, um ein Thermoelement durchzuführen, das an der Spitze der Dosierleitung (Abb. 3.39b) die Temperatur misst. Am Anschluss gegenüber wird der Dosier-Spülgasstrom eingespeist, der das zentrale Rohr spült. Andererseits kann an dieser Stelle auch gasförmiger Modellbrennstoff in das Reaktorinnere geführt werden.

Es stehen zwei unterschiedliche Dosiergeräte für flüssige Modellbrennstoffe und eines für gasförmige Modellbrennstoffe zur Verfügung.

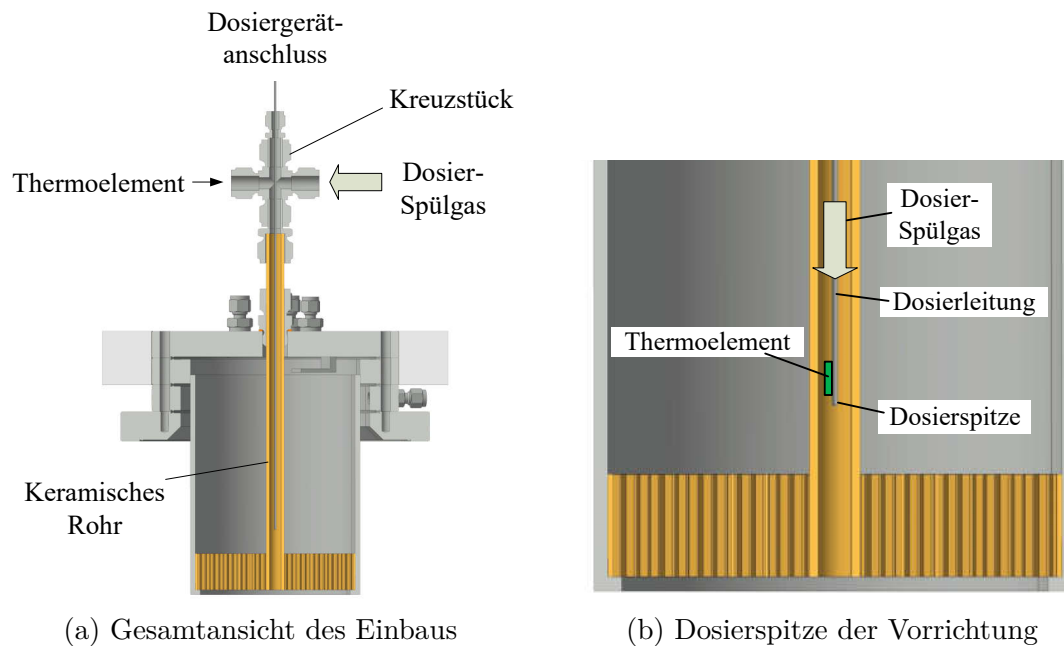


Abbildung 3.39: Eingebaute Dosiervorrichtung im Gaszufuhrmodul

Exzentrerschneckenpumpe

Die Exzentrerschneckenpumpe VISCO.pump [65] der Beinlich Pumpen GmbH ist in der Lage, hochviskose und partikelbehaftete Medien mit einem Förderstrom zwischen 0,01-1,5 ml/min zu fördern. Der prinzipielle Aufbau einer Exzentrerschneckenpumpe ist in Abb. 3.40 dargestellt. Die wichtigsten Komponenten der Pumpe sind der feststehende Stator und der darin rotierende

Rotor. Der Rotor, auch als „Schnecke“ bezeichnet, besteht aus Edelstahl und ist ausgelegt als Rundgewindeschraube mit großer Steigung. Der Stator ist gefertigt aus einem Elastomer und besitzt ebenfalls ein Rundgewinde, jedoch mit doppelter Steigung. Es bilden sich zwischen Rotor und Stator somit Volumina, die mit dem Fördermedium gefüllt sind und durch die Drehung des Rotors kontinuierlich zum Ausgang der Pumpe transportiert werden. Der Förderstrom lässt sich mit der Umdrehungszahl der Schnecke, die von einem Elektromotor angetrieben wird, regulieren.

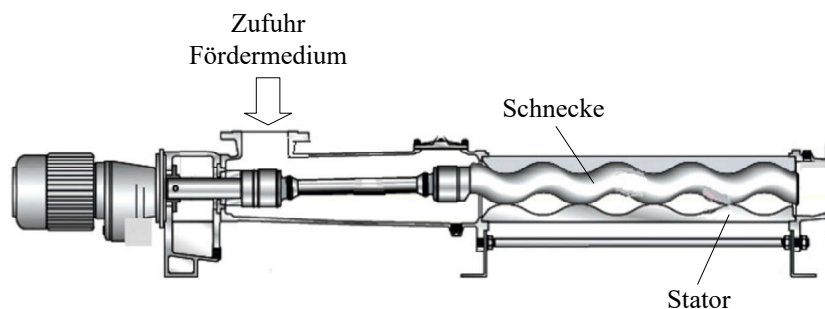


Abbildung 3.40: Prinzipieller Aufbau einer Exzentrerschneckenpumpe [66]

Hochdruckdosierpumpe

Mit der Hochdruckdosierpumpe WaDose der Firma FLUSYS GmbH steht eine weitere Möglichkeit zur Förderung von Testsubstanzen zur Verfügung. Im Unterschied zur Exzentrerschneckenpumpe ist die Pumpe für partikelfreie Fördermedien mit niedriger Viskosität bis maximal 40 mPa·s geeignet, kann jedoch deutlich kleinere Mengen bis 0,001 ml/min bei sehr hohen Drücken fördern. Zudem besitzt diese Pumpe eine Massenstrommessgerät, sodass eine präzise Einstellung des Förderstroms möglich ist.

Gasimpuls-Dosiervorrichtung

Die Gasdosiereinheit in Abb. 3.41 besteht aus einer Kammer mit einem definierten Volumen von 12 ml und zwei elektromagnetischen Ventilen am Ein- und Ausgang. An das Eingangsventil ist das Reservoir einer gasförmigen Testsubstanz über einen Druckminderer angeschlossen. In der Kammer selbst werden Druck p und Temperatur T des Gases gemessen, um mit der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase die Stoffmenge in der Kammer zu berechnen.

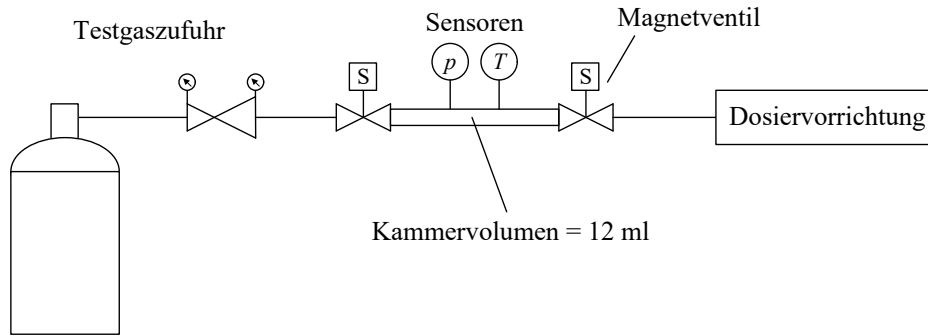


Abbildung 3.41: Schematische Darstellung der Gasdosierungseinheit

Mit Hilfe einer Automatik wird die Kammer des Dosiergeräts über Atmosphärendruck befüllt und die Stoffmenge, wie oben beschrieben, berechnet. Nach dem Entspannen über das Ausgangsventil und der Zuführung des Testgases in den Reaktor, wird das Ausgangsventil wieder geschlossen und die Stoffmenge erneut festgestellt. Die Differenz ist die zugeführte Dosiermenge in den Reaktor.

3.4 Versuchs- und Anlagensteuerung

Grundsätzlich dient die Steuerung des Prüfstands dazu, Betriebs- und Versuchsparameter vorzugeben und zu überwachen, sodass ein sicherer Betrieb des Reaktors möglich ist und Experimente durchgeführt werden können. Das Aufgabenfeld der Steuerung besteht dementsprechend aus den Teilbereichen

- Kontrolle der Rand- und Anfangsbedingungen der Reaktionszone im HTFPR,
- Betrieb des Prüfstands bestehend aus HTFPR und zugehöriger Infrastruktur und
- Gewährleistung der Sicherheit von Personen und Sachwerten.

Die notwendige Technik zur Erfüllung dieser Aufgaben umfasst Sensoren, mit denen physikalische Größen erfasst werden und Aktoren, die eine Veränderung dieser physikalischen Größen herbeiführen können. Speziell für die Kontrolle der Reaktionszone ist in Abschnitt 3.3 die notwendige Mess- und Versuchstechnik aufgeführt und beschrieben. Für den Betrieb und die Sicherheit sind an wichtigen Stellen weitere Sensoren und Aktoren eingebaut. Dazu

gehören beispielsweise Halbleiterrelais für die Steuerung der Heizung im Reaktor und Oberflächentemperaturfühler, die zwar nicht für den Betrieb der Anlage notwendig sind, jedoch als Gefahrenhinweis für Personen dienen.

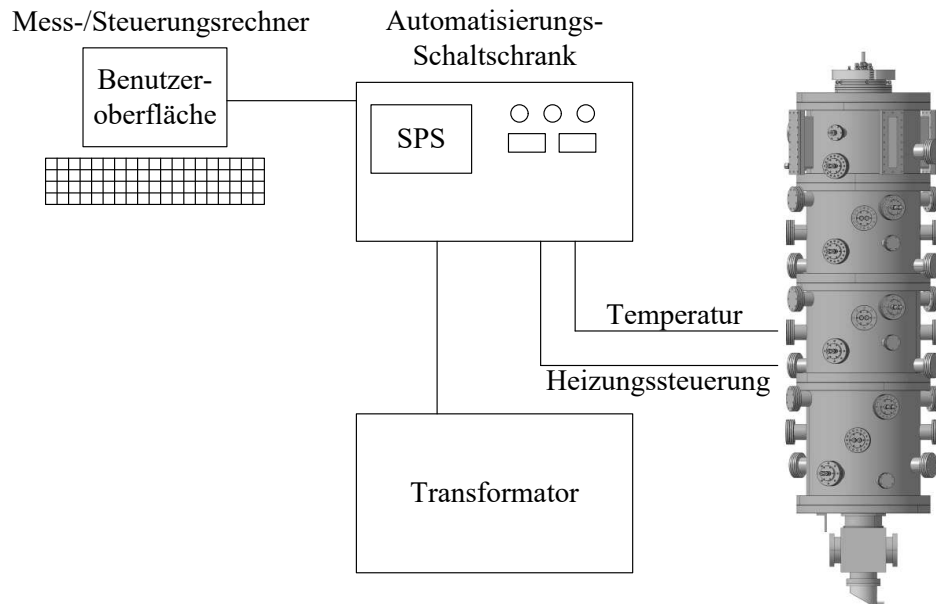


Abbildung 3.42: Schema der HTFPR-Anlagensteuerung

Neben Sensoren und Aktoren sind die wesentlichen Komponenten der Anlagensteuerung die Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) und die Mensch-Maschine-Schnittstelle (HMI). Die SPS, die in Abb. 3.42 schematisch dargestellt ist, besteht aus einer Recheneinheit der Firma Siemens (S7-300), in dem der Steuerungs-Algorithmus der Anlage hinterlegt ist und Eingabe/Ausgabe-Baugruppen für den Signalaustausch mit Sensoren und Aktoren. Das Programm wurde in der Entwicklungsumgebung Step 7 der Firma Siemens entwickelt und läuft während des Betriebs der Anlage im Hintergrund ab. Abhängig von eingehenden Informationen werden automatisch Handlungsvorschriften ausgeführt, die entweder einen definierten Betriebszustand der Anlage halten, sie in einen anderen Zustand übergehen lassen oder Sicherheitsmaßnahmen einleiten, falls Betriebsgrenzen überschritten werden.

Die Bestandteile des Hardware-Teils der HMI sind mechanische Bauelemente, Leuchten und digitale Anzeigen an den Schaltschränken der Steuerung (siehe Abb. 3.42). Sie dienen dazu, die Anlage ein- und auszuschalten und einen raschen Überblick über den Zustand der Anlage zu gewinnen. Der Großteil der Interaktionsmöglichkeiten mit der Anlagensteuerung werden jedoch im rechnergestützten Teil der HMI zur Verfügung gestellt. Hierfür ist ein Mess- und Steuerungsrechner vorhanden, auf dem die Benutzeroberfläche des Software-Teils der HMI

ausgeführt wird. Diese teilt dem Benutzer den Betriebszustand und die Versuchsparameter mit und erlaubt ihm, in den Prozess einzugreifen. Zentraler Bestandteil des Software-Teils der HMI ist die Heizungsregelung, die im Folgenden erläutert wird.

Heizungsregelung

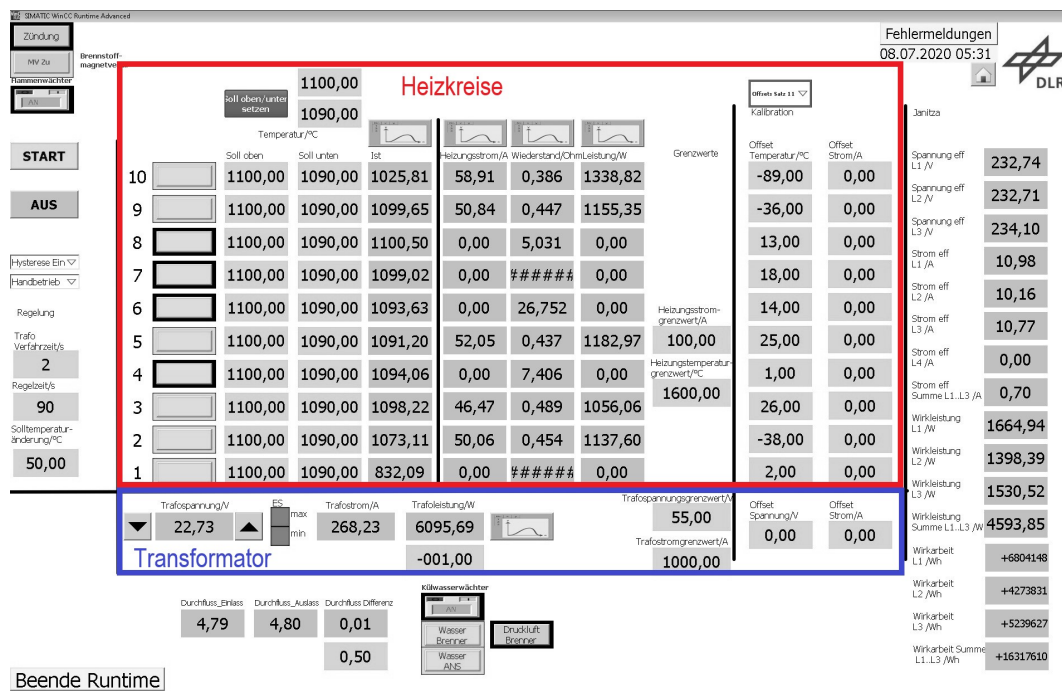


Abbildung 3.43: Benutzeroberfläche der Heizungsregelung

Die Abb. 3.43 zeigt die Benutzeroberfläche der Heizungsregelung des Reaktors, mit Hilfe dessen die Temperatur im Reaktor eingestellt und kontrolliert wird. Die Benutzeroberfläche unterteilt sich im Wesentlichen in zwei Bereiche. Der mittlere, rot umrahmte Bereich repräsentiert die Heizsegmente, mit denen die Reaktionszone des HTFPR elektrisch beheizt wird, zeilenweise mit Bedien- und Anzeigeelementen. Die Regelung der Heizsegmente funktioniert nach dem Prinzip der Zweipunktregelung [67], das heißt, bei Unterschreiten der eingestellten Solltemperatur wird das Heizelement über ein Relais versorgt und bei Überschreiten wird es abgeschaltet. Die Isttemperatur wird hierbei mit einem Temperatursensor festgestellt, über den jedes Heizsegment verfügt. Alternativ kann die Heizungsregelung auch mit einer Hysterese, einem oberen und unteren Schwellenwert, betrieben werden, wodurch sich die Schalthäufigkeit der Heizsegmente verringert und die Lebensdauer der Heizelemente erhöht.

Rechts neben den Temperaturfeldern befinden sich Anzeigeelemente, die zu elektrischen Kennwerten der Heizsegmente Auskunft geben. Diese sind zum einen die gemessenen Ströme der Heizelemente und zum anderen die berechneten Widerstands- und Leistungswerte. Der Heizsegmente-Bereich der Benutzeroberfläche schließt mit den Offset-Werten ab, die jedem Heizsegment zugewiesen und listenweise hinterlegt werden können. Diese Offset-Werte werden den Isttemperaturen der Heizsegmente hinzugerechnet und sind ein Mittel der Heizungskalibrierung, deren Erläuterung über den Rahmen dieses Abschnitts hinausgeht und daher im Abschnitt 4.1.2 nachzulesen ist.

Ein Transformator (Abb. 3.42) versorgt die Heizelemente bzw. Heizwiderstände mit einem Gesamtgleichstrom von bis zu 1000 A bei einer Gleichspannung U_{Trafo} zwischen 0-55 V. Mit Hilfe eines Motors im Transformator lässt sich der Abgriff der Sekundärspannung, die U_{Trafo} entspricht und parallel an jedem Heizelement anliegt, verfahren und somit variabel einstellen. Die elektrische Leistung $P_{\text{HE},i}$ des Heizelements i lässt sich mit

$$P_{\text{HE},i} = U_{\text{Trafo}} \cdot I_{\text{HE},i} \quad (3.1)$$

$$= \frac{U_{\text{Trafo}}^2}{R_{\text{HE},i}} \quad (3.2)$$

berechnen, dabei fließt der Strom $I_{\text{HE},i}$ durch das Heizelement und wird vom Widerstand $R_{\text{HE},i}$ begrenzt. Das bedeutet, die benötigte Leistung, um eine bestimmte Solltemperatur in der Reaktionszone der Reaktors zu erreichen und zu halten, hängt von der Spannung des Transformators und vom Widerstandswert der Heizelemente ab.

In Abb. 3.43 sind im unteren Bereich der Benutzeroberfläche die Bedienfelder des Motors zu sehen, mit denen dieser hoch- und herunterbewegt werden kann, um die Spannung des Trafos zu verändern. Die Anzeigefelder geben die aktuellen Werte der Spannung, des Stroms und der Leistung des Trafos wider. Der Widerstand $R_{\text{HE},i}$ hingegen ist zwar ein variabler, aber nicht frei wählbarer Parameter. Die Heizelemente, die aus elektrischer Sicht lediglich ohmsche Widerstände darstellen, ändern ihren Widerstandswert abhängig von der Temperatur, wie in Abb. 3.44 zu sehen ist. Diese Abhängigkeit muss bei der manuellen Veränderung von U_{Trafo} im Aufheiz- und Abkühlprozess des Reaktors berücksichtigt werden, da die Temperatur mit zeitlicher Verzögerung ein Gleichgewicht erreicht und die Transformatorspannung nachjustiert werden muss.

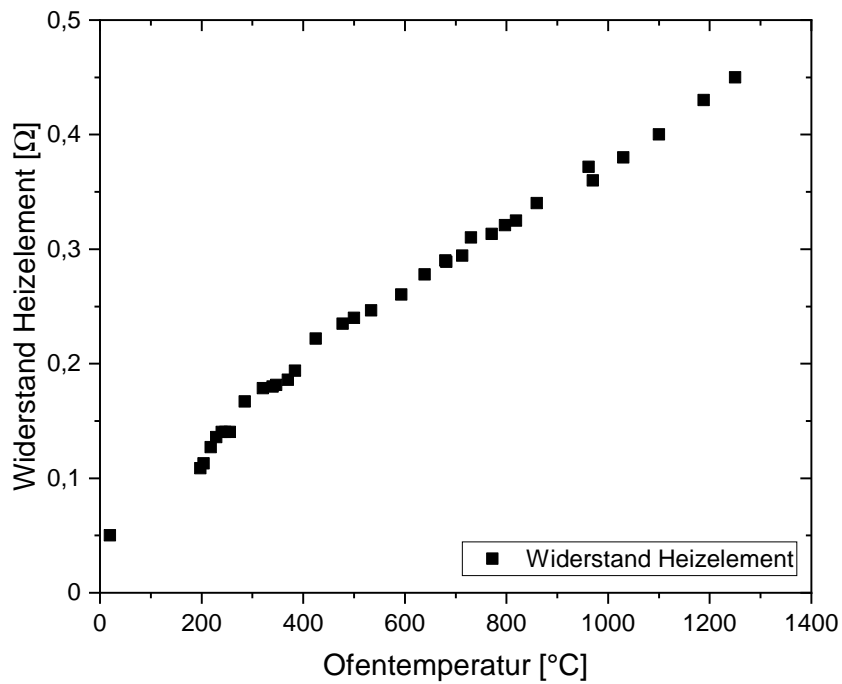


Abbildung 3.44: Abhängigkeit des elektrischen Widerstands eines Heizelements von der Temperatur

4 Leistungsbewertung und Versuche

Der erste Teil des Kapitels beschreibt und bewertet die Leistungsfähigkeit des Reaktors. Als Grundlage dienen die Designkriterien in Abschnitt 3.1, nach denen der HTFPR die Produktverteilung einer zugeführten Testsubstanz allein als Funktion der Temperatur und der Verweilzeit wiedergeben soll.

Der Abschnitt 4.1.1 belegt mit Hilfe von Plug-Flow-Berechnungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, dass die Strömung in der Reaktionszone als laminar angenommen werden darf. Zugleich dienen diese Berechnungen als Abschätzung der Verweilzeiten, die mit dem HTFPR eingestellt werden können. Die Ergebnisse einer 2D-CFD-Simulation bestätigen zudem die Gültigkeit der gemachten Plug-Flow-Berechnungen im Kernbereich der Reaktorströmung. Der Abschnitt 4.1.2 zeigt die gemessenen Temperaturprofile auf der Mittelachse des Reaktors, beginnend am Gaszufuhrmodul am oberen Ende der Reaktionszone bis zur Probeentnahmestelle am Ausgang aus der Reaktionszone. Die Heizungsregelung des HTFPR ermöglicht gleichmäßige und genaue Temperaturprofile im beheizten Bereich der Reaktionszone und die Reaktortemperatur kann in einem weiten Bereich eingestellt werden. Das Fehlen eines Wärmeeintrags durch eine Flamme (siehe Abschnitt 3.2.1) macht sich jedoch in der Primärzone des Reaktors sehr stark als Gefälle im Temperaturprofil bemerkbar. In Abschnitt 4.1.3 werden die Tropfengrößen von Dodecan, Etyhlenglycol und Biomassesuspension in Abhängigkeit der Tropfentemperatur bestimmt und die Ergebnisse diskutiert. Die Größe des Tropfens definiert die Stoffmenge der Testsubstanz und ist daher ein entscheidender Parameter eines Versuchs.

Zu Beginn des zweiten Teils wird die Vorbereitung des HTFPR für Versuche mit Testsubstanzen geschildert (Abschnitt 4.2.1). Darauf folgt in Abschnitt 4.2.2 eine Beschreibung der Probeentnahmemethode, die das Einfangen einer Produktgasprobe mit einer bestimmten Verweilzeit in der Reaktionszone möglich macht. Den Abschluss bildet in Abschnitt 4.2.3 eine Versuchsreihe mit Dodecan als Testsubstanz und der Vergleich mit den berechneten Werten eines Reaktormodells.

4.1 Leistungsbewertung des HTFPR

4.1.1 Reaktorgasstrom

Im Trägergasstrom des Reaktors werden die gasförmigen Produkte der zu untersuchenden Testsubstanz zur Probeentnahmesonde transportiert. Die Strömungsgeschwindigkeit ist laminar ausgelegt, sodass keine Verwirbelungen der Strömung auftreten. Es ergibt sich eine stationäre Strömung in der Reaktionszone.

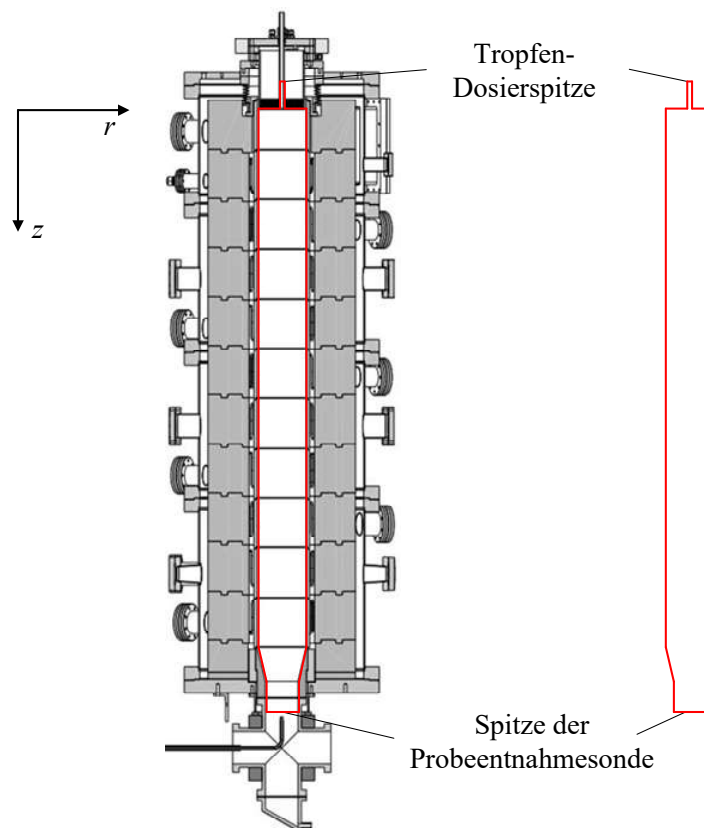


Abbildung 4.1: Reaktionszone des HTFPR

In Abb. 4.1 ist die Reaktionszone bzw. das Strömungsgebiet dargestellt. Es beginnt an oberster z -Position mit der Spitze der Dosierleitung, an der die Testsubstanz abtropft. Der Durchmesser der Reaktionszone an dieser Stelle beträgt $D_{ZR} = 10 \text{ mm}$ und entspricht dem Innendurchmesser des keramischen Zentralrohrs des Gaszufuhrmoduls (Abb. 4.2b). Hier tritt der „Doserspül“-Gasstrom in die Reaktionszone ein. In der Ebene darunter befinden sich die Eintrittsflächen der Gasströme „Kern“ und „CoFlow“ (Abb. 4.2a).

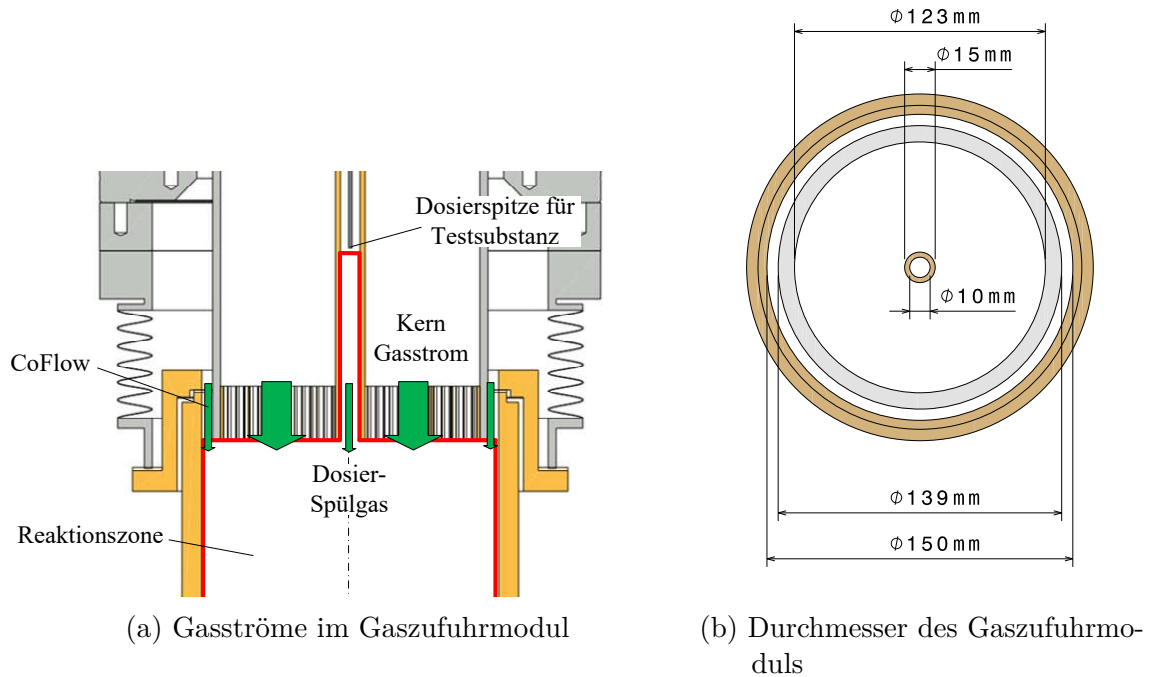


Abbildung 4.2: Durchströme Flächen am Eintritt in die Reaktionszone

Der CoFlow \dot{V}_C tritt durch den äußeren Ringspalt in die Reaktionszone ein, während der Kern-Strom \dot{V}_K durch den keramischen Strömungsgleichrichter einströmt, der den Großteil der Gesamtfläche ausmacht. Die kleinste Querschnittsfläche hat das keramische Zentralrohr des „Dosierspül“-Gasstroms \dot{V}_D . Die Summe dieser Einzelströme ist der Trägergasstrom \dot{V}_{TG} und wird im Folgenden für prinzipielle Berechnungen der Strömung herangezogen. Die Einzelströme werden entsprechend ihrer Austrittsflächen so gewählt, dass sich eine uniforme Strömungsgeschwindigkeit beim Eintritt in die Reaktionszone ergibt. Es gilt insgesamt

$$\dot{V}_{TG} = \dot{V}_C + \dot{V}_K + \dot{V}_D, \quad (4.1a)$$

$$\dot{V}_K = 150 \cdot \dot{V}_D = 4,5 \cdot \dot{V}_C. \quad (4.1b)$$

In der Tabelle 4.1 sind Kennzahlen einer Strömung bei einer Temperatur $T = 800^\circ\text{C}$ aufgelistet. In dieser vereinfachten Betrachtung wird angenommen, dass die Temperatur homogen in der gesamten Reaktionszone herrscht und die Strömungsgeschwindigkeit ortsunabhängig ist. Es handelt sich demnach um eine Plug-Flow-Strömung und als Trägergas wird hier für

alle Einzelströme in Gleichung (4.1) Helium verwendet.

Trärgasstrom $\dot{V}_{\text{TG},20^\circ\text{C}}$	l/min	15	28	60	120	240	480
Geschwindigkeit u_{PF}	cm/s	5,2	9,7	20,7	41,4	82,9	165,7
Reynolds-Zahl	–	7	14	29	58	116	233
Verweilzeit	s	33,5	18,0	8,4	4,2	2,1	1,0

Tabelle 4.1: He-Plug-Flow-Strömung bei $T = 800^\circ\text{C}$

Zunächst wird die Geschwindigkeit u_{PF} der Plug-Flow-Strömung berechnet. Es gilt

$$u_{\text{PF}} = \frac{\dot{V}_{\text{TG}}}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (4.2)$$

mit dem Rohrdurchmesser $D = 150\text{ mm}$ (siehe Abb. 4.2b) und dem Volumenstrom bzw. Trärgasstrom

$$\dot{V}_{\text{TG}} = \dot{V}_{\text{TG},20^\circ\text{C}} \cdot \frac{T}{293,15\text{ K}} \quad (4.3)$$

Zusammen mit den Werten für die Dichte ρ und die dynamische Viskosität η (siehe Abb. A.3) des Trärgases Helium, ergeben sich für die Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot u \cdot D}{\eta} \quad (4.4)$$

die tabellierten Werte. Aus ihnen geht hervor, dass die kritische Reynolds-Zahl $\text{Re}_{\text{krit}} \approx 2300$ für Rohrströmungen [57] deutlich unterschritten wird (siehe auch Tabellen 4.2 und 4.3). Vereinfachend wird hier für das Strömungsgebiet des HTFPR ebenfalls Re_{krit} als Umschlagpunkt von laminarer zu turbulenter Strömung herangezogen. In der letzten Zeile ist die Verweilzeit eines gedachten schmalen Fluidkolbens im Strömungsgebiet eingetragen. Es handelt sich um die Zeit, die eine Plug-Flow-Strömung mit dem Volumenstrom \dot{V} benötigt, um das gesamte Gas im Strömungsgebiet zu verdrängen. Für die Berechnung der Verweilzeit $t = V/\dot{V}$ wird das Volumen $V = 30,71$ der Reaktionszone aus Abb. 4.1 verwendet.

Die Abb. 4.3 und 4.4 zeigen die Ergebnisse einer 2D-CFD Berechnung mit einem Helium-Trärgasstrom von 28 l/min in der Reaktionszone des HTFPR (Abb. 4.1). Es lassen sich wesentliche Schlüsse daraus ziehen. So ist zu sehen, dass die Strömungsgeschwindigkeit in der

Reaktionszone eine Funktion der radialen Position und damit nicht unabhängig von dieser ist.

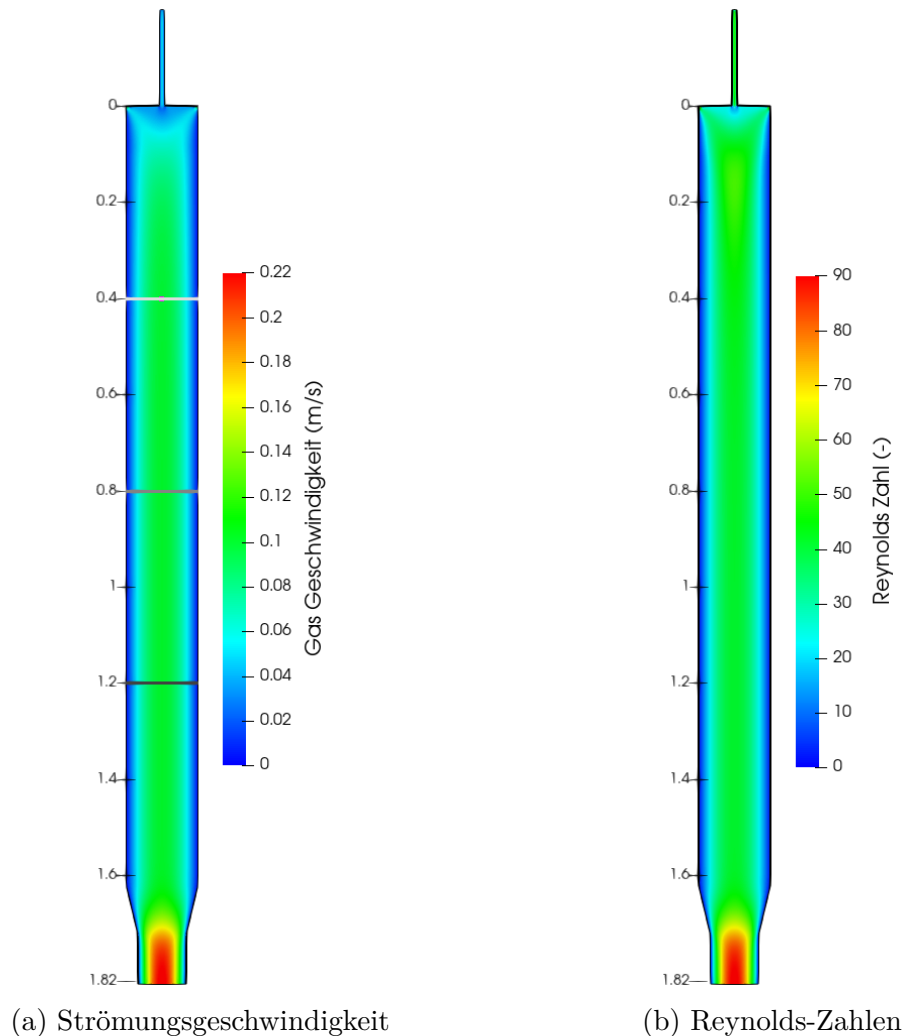


Abbildung 4.3: Ergebnisse einer 2D-CFD Rechnung bei $T = 600\text{ °C}$ und $\dot{V}_{\text{TG}} = 281/\text{min}$

Es ist offensichtlich in Abb. 4.4, dass das Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Parabelform gleicht und die Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Reaktionszone höher ist als im Wandbereich. Diese Abbildung macht jedoch auch deutlich, dass das Auslegungskriterium des HTFPR, laminare Strömungen zu erzeugen, erfüllt ist. Das Profil erreicht in der Primärzone der Reaktionszone seine endgültige Form und behält sie bis zur Stelle der Probeentnahme. Zudem zeigt der Vergleich der Werte zwischen CFD und Plug-Flow-Berechnung insgesamt eine gute Übereinstimmung und lässt somit den Schluss zu, dass im Kernbereich der Reaktionszone die Plug-Flow-Annahme akzeptabel bezüglich der radialen Abhängigkeit ist.

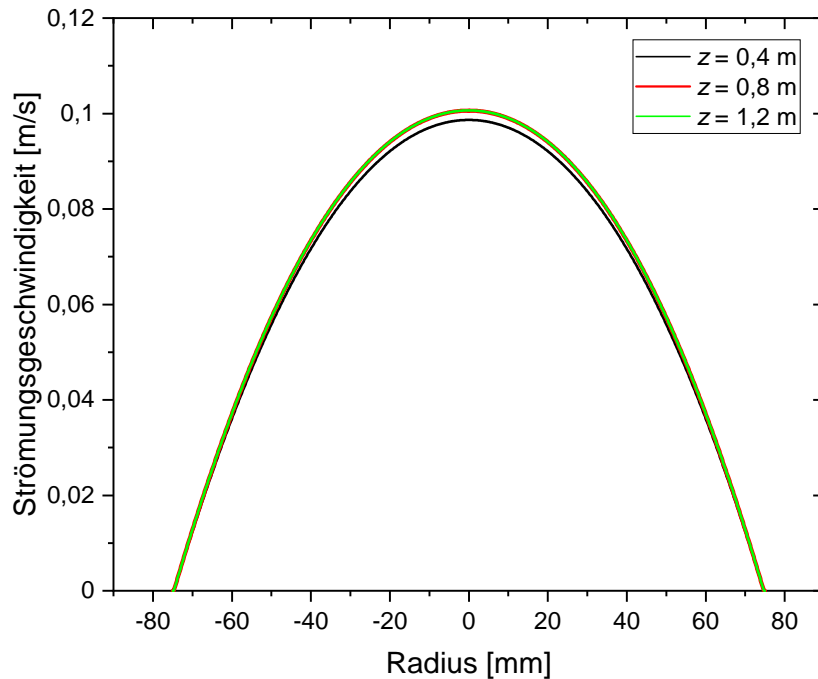


Abbildung 4.4: Radiale Strömungsgeschwindigkeit in verschiedenen Höhen der Reaktionszone bei $T = 600\text{ °C}$ und $\dot{V}_{\text{TG}} = 281/\text{min}$

Einen wichtigen Hinweis für den Vorgang der Probeentnahme und folglich für die Untersuchung der entstehenden Produktspezies gibt die Abb. 4.5a. Das Bild zeigt den Masseanteil einer gasförmigen Markierungssubstanz an der Position der Probeentnahme über der Zeit. Die Substanz wird dem Strömungsgebiet bei $t = 10\text{ s}$ zugeführt. Ab $t = 22\text{ s}$ steigt die Kurve an, somit beträgt die Verweilzeit im Strömungsgebiet mindestens 12 s . Das Geschwindigkeitsprofil in Abb. 4.4 hat allerdings zur Folge, dass es sich bei diesem Verlauf nicht um eine Sprungfunktion handelt, wie bei einer Plug-Flow-Strömung zu erwarten ist (Abb. 4.5b), sondern um eine allmähliche Zunahme. Die entstehenden Produktspezies im HTFPR verteilen sich daher über einen deutlich längeren Zeitraum. Bei den Bedingungen der Abb. 4.5a sind dies etwa 13 s , beginnend bei $t = 22\text{ s}$ und bis $t = 35\text{ s}$. Dies muss bei Untersuchungen mit Testsubstanzen berücksichtigt werden.

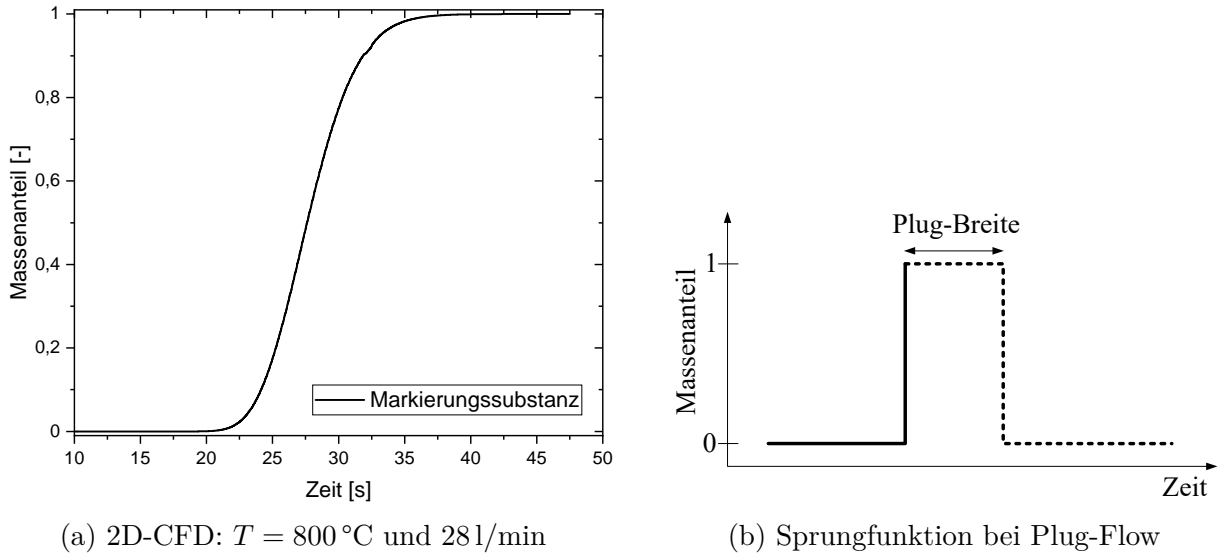


Abbildung 4.5: Vergleich zwischen 2D- und Plug-Flow-Strömung

Die Tabellen Tabellen 4.1 bis 4.3 geben einen Überblick über die Kennzahlen der Reaktorströmung unter der Annahme eines Plug-Flows und dienen der prinzipiellen Bewertung. Es handelt sich um berechnete Werte bei einer niedrigen, mittleren und hohen Reaktortemperatur sowie bei einer Auswahl von Volumenströmen des Trägergases Helium, die das Spektrum der Gasströme mit den Massenflussreglern des Prüfstands (siehe Abschnitt 3.3.2) wiedergeben.

Trägergasstrom $\dot{V}_{TG,20^\circ C}$	l/min	15	28	60	120	240	480
Geschwindigkeit u_{PF}	cm/s	2,8	5,2	11,1	22,1	44,3	88,5
Reynolds-Zahl	–	11	21	45	90	180	360
Verweilzeit	s	62,8	33,6	15,7	7,9	3,9	2,0

Tabelle 4.2: He-Plug-Flow-Strömung bei $T = 300\text{ °C}$

Trägergasstrom $\dot{V}_{TG,20^\circ C}$	l/min	15	28	60	120	240	480
Geschwindigkeit u_{PF}	cm/s	7,6	14,2	30,4	60,7	121,5	242,9
Reynolds-Zahl	–	6	10	22	44	89	177
Verweilzeit	s	22,9	12,3	5,7	2,9	1,4	0,7

Tabelle 4.3: He-Plug-Flow-Strömung bei $T = 1300\text{ °C}$

Die Tabellenwerte zeigen einen linearen Anstieg der Reynolds-Zahl mit der Strömungsgeschwindigkeit nach Gleichung (4.4). Bezüglich der Reaktortemperatur nimmt die Reynolds-Zahl jedoch mit steigender Temperatur ab. Dies ist auf die starke Abhängigkeit der Dichte und dynamischen Viskosität des Trägergases von der Temperatur zurückzuführen, die in Abb. A.3

dargestellt wird. Der Vergleich des Extremwerts $Re = 360$ bei der Temperatur $T = 300\text{ °C}$ mit $Re_{krit} \approx 2300$ für Rohrströmungen unterstreicht indes, dass von einer laminaren Strömung während des Betriebs des HTFPR ausgegangen werden darf.

Zusätzlich zur Auflistung in diesen Tabellen zeigt Abb. 4.6 den Verlauf der Verweilzeit und der Strömungsgeschwindigkeit über dem Volumenstrom des Trägergases. Bei Volumenströmen über 100 l/min ist die Verweilzeit der Plug-Flow-Strömung unter 10 s und kann bei sehr hohen Temperaturen auch unterhalb einer Sekunde liegen, wenn die Strömungsgeschwindigkeit nahezu $2,5\text{ m/s}$ (Abb. 4.6b) bei einer Länge des Strömungsgebiets von $1,86\text{ m}$ beträgt. Auf der anderen Seite ist die Verweilzeit etwa eine Minute, wenn sowohl die Temperatur als auch der Volumenstrom niedrig sind.

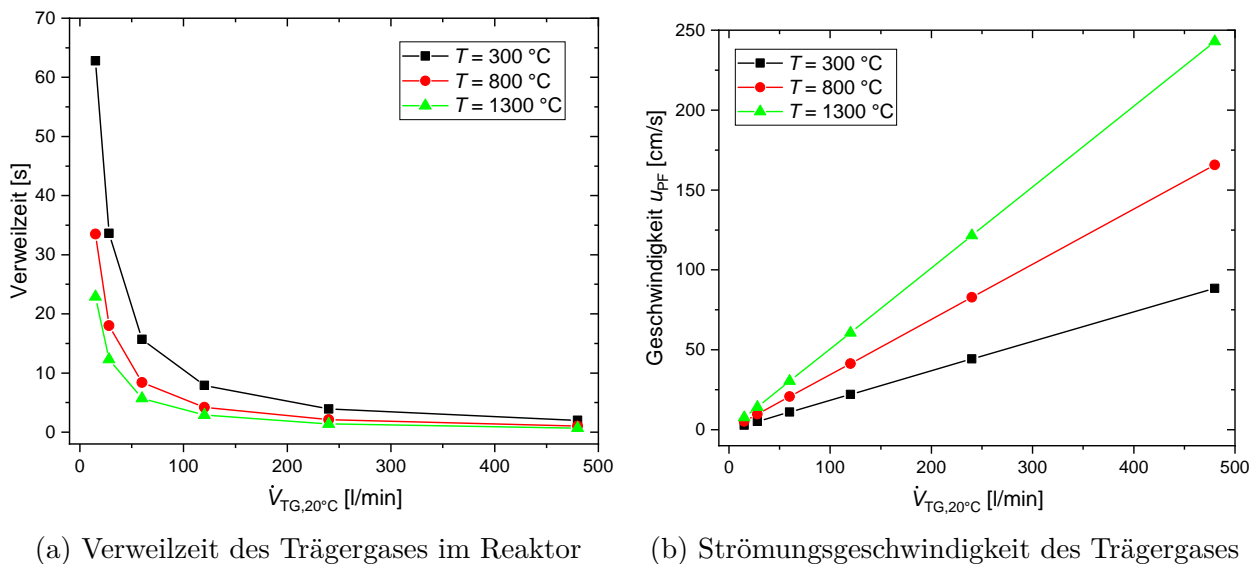


Abbildung 4.6: Kennzahlen der Plug-Flow-Reaktorströmung bei unterschiedlichen Temperaturen und Volumenströmen

In Abb. 4.6a ist ein weiterer Aspekt zu beobachten, der für die Versuchsdurchführung mit Testsubstanzen relevant ist. So zeigt sich, dass die Verweilzeit der Strömung bei den Temperaturen 300 °C und 800 °C identisch ist mit 34 s , wenn der Volumenstrom des Trägergases von 28 l/min auf 15 l/min reduziert wird. Mit einer Darstellung wie in Abb. 4.6a lässt sich somit auf einfache Weise abschätzen, wie der Volumenstrom mit dem Ziel einer gleichbleibenden Verweilzeit des Produktgases bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen angepasst werden muss.

Spülgasstrom vor Beginn des Experiments

Vor einem Experiment wird der Zwischenbereich zwischen Reaktorrohr und Reaktorkammer mit dem „Mantel“-Gasstrom \dot{V}_M gespült und gleichzeitig gefüllt. Auf Grund des erzeugten Drucks gelangt das Spülgas, es wird Helium eingesetzt, zwischen den Reaktorrohrelementen hindurch in das Reaktorrohr und fließt ab. Während eines Experiments ist $\dot{V}_M = 0$ und das Gaspolster im Zwischenbereich hilft bei der Eindämmung des Trägergases.

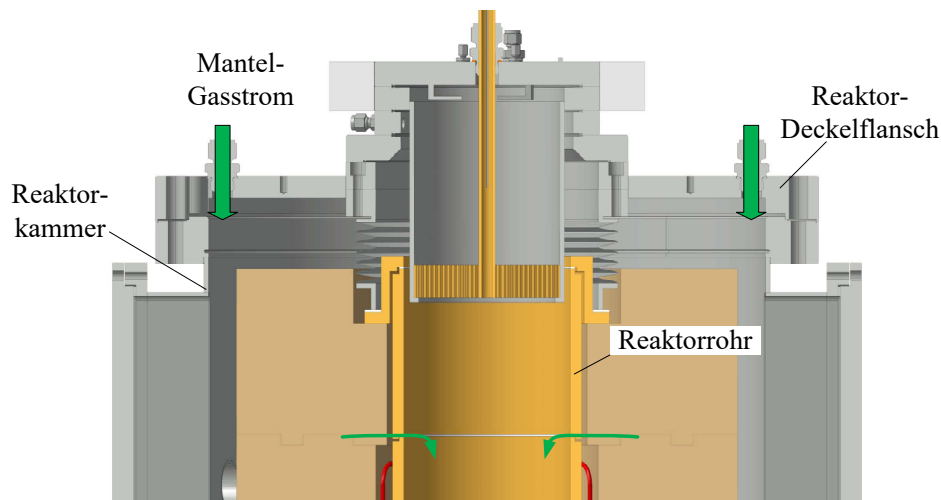


Abbildung 4.7: Spülgasstrom vor dem Experiment

4.1.2 Temperaturprofile

Die Temperaturen der Reaktionszone werden an den Rändern und auf der gesamten Symmetrieachse (siehe Abb. 3.36) mit einer Auflösung von < 1 mm gemessen. Diese wird im Folgenden auch „Achsentemperatur“ genannt. Die Aufzeichnung der Randtemperaturen erfolgt parallel zum laufenden Experiment, wohingegen das Temperaturprofil auf der Symmetrieachse einer Kalibrierung entstammt, die vor dem Experiment bei identischen Betriebsbedingungen durchgeführt wird. Die gewonnenen Temperaturdaten werden dokumentiert und dem Experiment zugeordnet.

Die Experimente werden bei Reaktortemperaturen T_R von 500-1300 °C und der Schrittweite 100 K durchgeführt. Der Wert der Reaktortemperatur ist eine nominelle Angabe und steht stellvertretend für das kalibrierte Temperaturprofil, das im stationären Zustand auf der Symmetrieachse der Reaktionszone vorliegt, wenn die Heizungsregelung der Reaktionszone

auf den Sollwert T_R eingestellt wird. Dies wird in Abb. 4.8 verdeutlicht, in der beispielhaft die gemessenen Temperaturprofile bei den Reaktortemperaturen 500 °C, 600 °C und 700 °C über dem Abstand zum Gaszufuhrmodul aufgetragen sind.

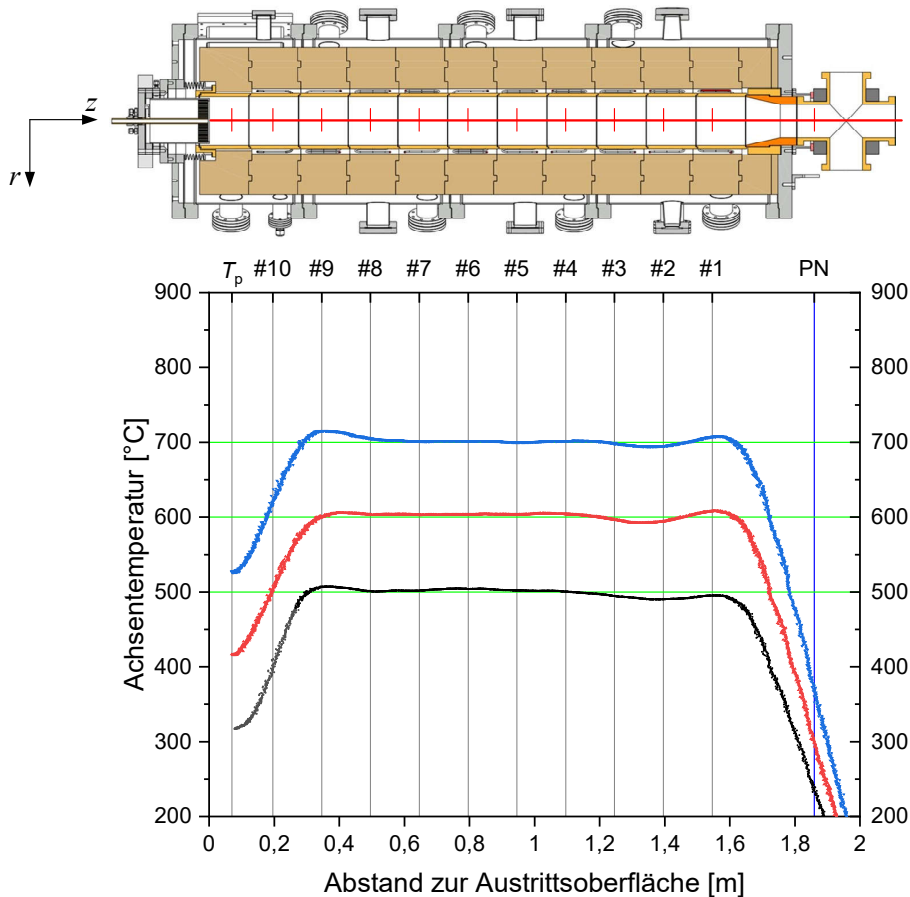


Abbildung 4.8: Eingestellte Sollwerte T_R und gemessene Temperaturprofile in Reaktionszone

Die dazugehörigen Solltemperaturen sind hier als horizontale grüne Linien eingezeichnet. Das Diagramm zeigt die Stellen, an denen die Heizsegmente #1 bis #10 inklusive Temperatursonden positioniert sind, als vertikale Linien an. Der elektrisch beheizte Teil der Reaktionszone beginnt somit bei etwa 0,1 m unterhalb des Moduls zur Gaszuführung und reicht bis 1,6 m darunter. Die beheizte Zone zeichnet sich durch eine gute Übereinstimmung der gemessenen Isttemperatur mit der eingestellten Solltemperatur des Reaktors aus. Außerhalb des direkt beheizten Bereichs weicht die gemessene Temperatur jedoch zum Teil stark von der Solltemperatur ab. Dies betrifft auf der einen Seite den unbeheizten Abschnitt zwischen der Position #1 und der Probeentnahmestelle des Produktgases, im Diagramm gekennzeichnet mit der vertikalen Linie „PN“. Unterhalb des Gaszufuhrmoduls und oberhalb des zehnten

Heizkreises sorgt der Wärmeverlust ebenfalls zu einer Temperaturabnahme, wenn auch nicht so stark wie auf der Gegenseite, da der unbeheizte Abschnitt an dieser Stelle kürzer ist. Zusätzlich zur Messung der Achsentemperatur werden Temperaturen an der Eintrittsfläche in die Reaktionszone bei $z = 0$ m und an der Außenwand der Reaktionszone, als T_p bezeichnet, bei $z = 0,07$ m aufgenommen und in den Abbildungen dargestellt.

Die Differenz zwischen der Soll- und Isttemperatur hängt von verschiedenen Parametern des Reaktorbetriebs und der Achsentemperatur selbst ab, deren Effekt auf die Abweichung anhand von Beispielen erläutert werden soll. Zunächst wird beschrieben, wie die Heizungsregelung der Heizsegmente für ein möglichst gleichmäßiges Temperaturprofil justiert wird.

Justierung und Kalibrierung der Reaktortemperatur

Die Temperaturprofile in Abb. 4.8 sind das Ergebnis von Kalibriermessungen bei den eingestellten Reaktor-Solltemperaturen T_R . Jeder Kalibriermessung geht eine Justierung der Heizungsregelung (siehe Abschnitt 3.4) voraus. Ziel ist es, innerhalb der aktiv beheizten Zone im Reaktorheizbereich eine möglichst gleichmäßige und genaue Temperatur auf der Symmetrieachse zu erzeugen. In Abb. 4.9 ist exemplarisch das Temperaturprofil einer nicht justierten Heizungsregelung und das Profil nach Eingriff in die Heizungsregelung dargestellt.

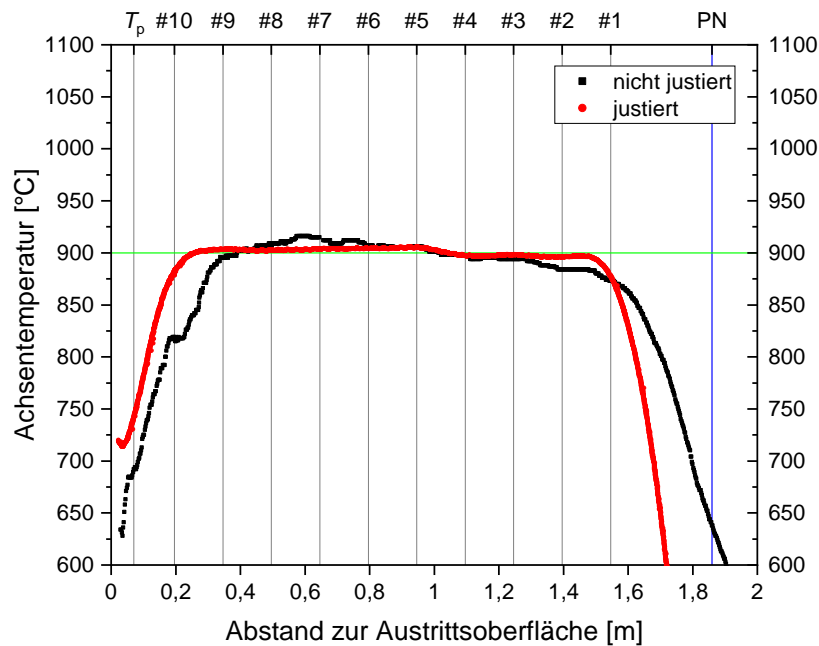


Abbildung 4.9: Temperaturprofil vor und nach Justierung

Während die Abweichung des gemessenen Profils von der Solltemperatur zuvor etwa 10 % beträgt, kann diese durch die Justierung der Regelungsparameter deutlich reduziert werden. Dies betrifft insbesondere die Randbereiche der aktiv beheizten Reaktionszone, also die Heizsegmente #1 und #10. Die Temperatursonden zur Regelung der Heizsegmente befinden sich an der Wand des Reaktorrohrs außerhalb der Reaktionszone (Abschnitt 3.3.1). Dadurch erfahren diese Sonden den Wärmeverlust an den Rändern der Reaktionszone nicht unmittelbar, wie es mit der Temperatursonde zur Messung der Achsentemperatur innerhalb des Reaktorrohrs möglich ist. Die Folge ist, dass die Heizungsregelung diese Heizsegmente bereits unterhalb der Reaktor-Solltemperatur, die auf die Temperatur auf der Symmetrieachse bezogen ist, deaktiviert. Diesem Verhalten lässt sich bei der Justierung entgegenwirken, indem den Temperaturwerten der Regelungssensoren jeweils ein Offset-Wert (Abschnitt 3.4) hinzugefügt oder abgezogen wird, abhängig von der Abweichung von Ist- zu Solltemperatur an dieser Stelle. Das Ergebnis ist das Temperaturprofil in Abb. 4.9, das nun einem Experiment zugeordnet werden kann. Zu jeder Reaktor-Solltemperatur muss ein Satz an Offset-Werten ermittelt und in der Heizungsregelung hinterlegt werden. Wichtig zu beachten ist, dass diese Offset-Werte an den Volumenstrom \dot{V}_{TG} und die Gasart des Trägergases in der Reaktionszone gebunden sind. Veränderte Bedingungen erfordern daher eine neue Justierung der Heizungsregelung.

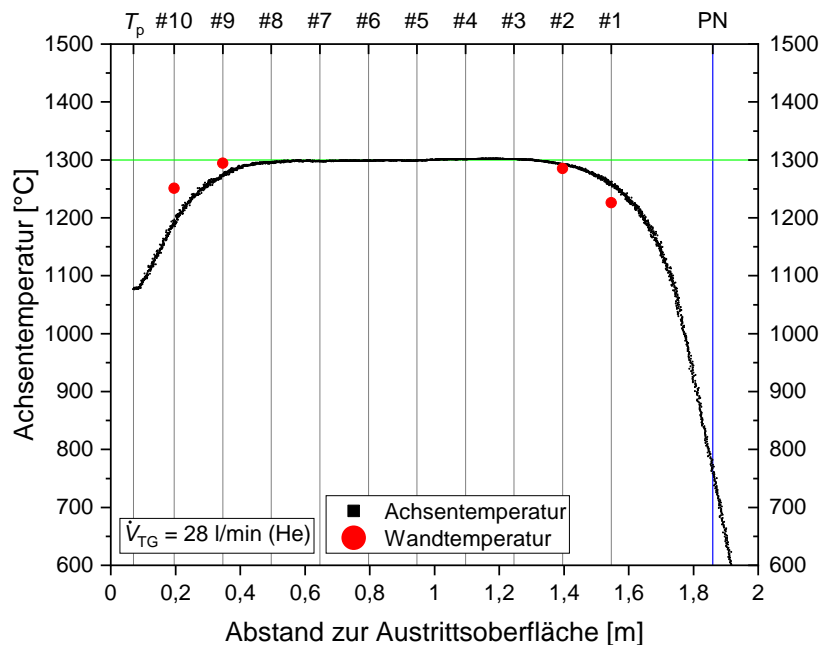


Abbildung 4.10: Abweichung von der Solltemperatur an den Rändern der Reaktionszone

Der Justierung der Heizungsregelung auf diese Art sind jedoch Grenzen gesetzt. Dies wird anhand der Abb. 4.10 geschildert und betrifft grundsätzlich alle Reaktor-Solltemperaturen,

ist allerdings bei $T_R \geq 900^\circ\text{C}$ besonders relevant. Bei diesen hohen Reaktor-Solltemperaturen werden die eingesetzten Heizelemente im oberen Drittel ihrer Leistungsfähigkeit betrieben und haben daher einen erhöhten Verschleiß. Wie in Abb. 4.10 zu sehen ist, erreicht die Temperatur der Heizsegmente #1, #2 und #9, #10 nicht den Wert der eingestellten Reaktortemperatur von 1300°C . Damit die Wandtemperaturen an diesen Stellen die nominelle Reaktortemperatur erreichen, müssten diese Heizsegmente stärker als ohnehin, auf Grund ihrer Randposition, belastet werden. Bei der Justierung der Heizungsregelung wird darauf geachtet, dass sich die elektrische Belastung der äußeren nicht wesentlich von den inneren Heizsegmenten unterscheidet. Dabei wird die Abweichung der gemessenen Temperatur von der nominellen Reaktortemperatur, hier 1300°C , in Kauf genommen. In den Fällen, in denen Heizsegmente nicht die eingestellte Solltemperatur erreichen, ist die tatsächliche Wandtemperatur in der Abbildung des Temperaturprofils eingezeichnet.

Einfluss des Betriebsvolumenstroms auf das Temperaturprofil

Der Trägergasstrom in der Reaktionszone stellt die Gasatmosphäre der thermochemischen Umwandlung dar, innerhalb der sich die Testsubstanz befindet und reagiert. Das entstehende Produktspektrum wird im Gasstrom getragen und zur Probeentnahmesonde transportiert.

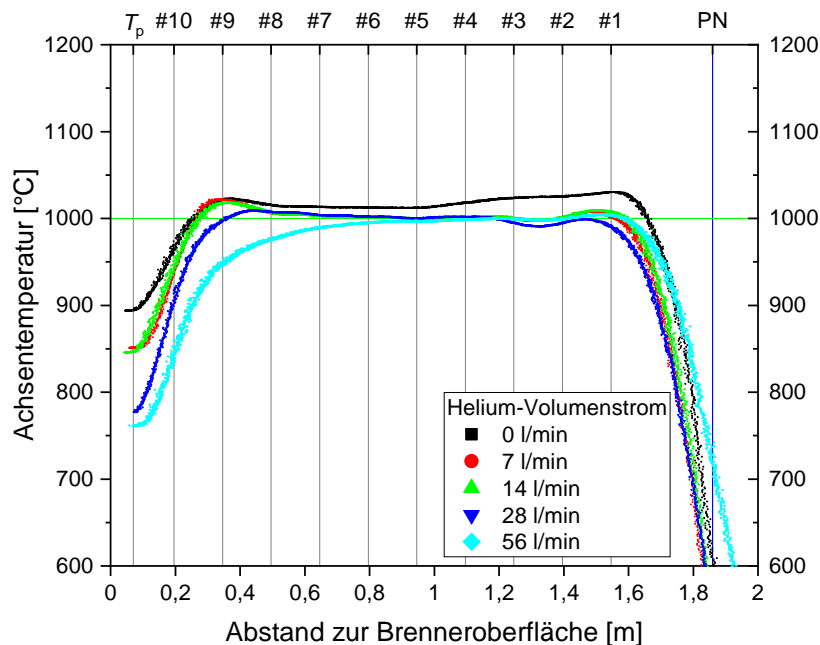


Abbildung 4.11: Einfluss der Gasvolumenströme auf die gemessene Temperatur

Der Volumenstrom wird hauptsächlich durch die Anforderungen an die Verweilzeit der Spezies in der Reaktionszone und den Anforderungen der nachfolgenden Gasanalyse definiert und wird bei den Messungen konstant gehalten. Der Einfluss unterschiedlicher Volumenströme auf die Temperaturmessung wird in Abb. 4.11 verdeutlicht. Der Volumenstrom tritt durch das Gaszufuhrmodul in die Reaktionszone ein und heizt sich auf. Je größer die Geschwindigkeit des Gasstroms ist, desto größer ist der Kühleffekt auf die Temperatursonde und desto weiter sind die Auswirkungen der Konvektion bemerkbar. Am Ausgang aus der beheizten Zone der Reaktionszone ist wiederum zu sehen, dass bei höheren Geschwindigkeiten des Gasstroms, die Wärmeenergie weiter stromab transportiert wird als bei geringeren Geschwindigkeiten und die gemessene Temperatur an der Probeentnahmestelle beim größten Volumenstrom am höchsten ist.

Einfluss der Messparameter auf die Temperaturmessung

Neben dem Trägergasstrom hat auch die Temperaturmesssonde selbst und der Messvorgang bzw. die dazugehörigen Eigenschaften der Messung einen Einfluss auf das gemessene Temperaturprofil und müssen aus Gründen der Vergleichbarkeit festgelegt werden.

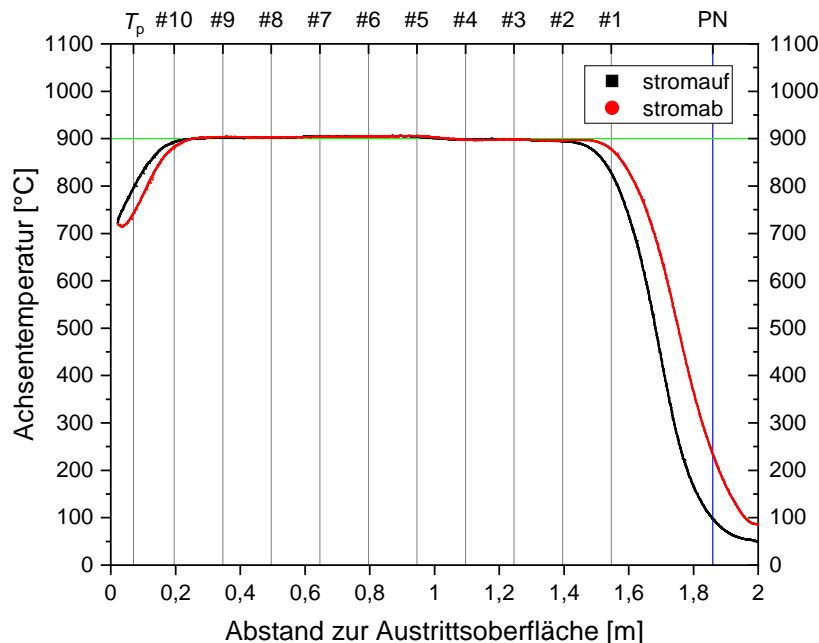


Abbildung 4.12: Einfluss der Richtung der Sondenbewegung auf die Temperaturmessung

Diese Messparameter sind zum einen, wie schnell die Temperaturmesssonde in der Reaktionszone bewegt wird und zum anderen, ob die Sonde bei der Erfassung der Daten stromab oder stromauf bewegt wird. Dies ist grundsätzlich auf die Wärmeleitfähigkeit der Temperatursonde zurückzuführen, die eine thermische Trägheit zur Folge hat. Resultierende Effekte sind in Abb. 4.12 in den Bereichen sichtbar, in denen sich Temperaturgradienten ergeben, also an beiden Enden der beheizten Reaktionszone.

Bei den Messungen in der Reaktionszone wird die Temperatursonde stromab bewegt. Die Abb. 4.13 zeigt den Effekt der thermischen Trägheit des Sondenwerkstoffs anhand unterschiedlicher Bewegungsgeschwindigkeiten der Sonde. Eine höhere Bewegungsgeschwindigkeit hat den praktischen Vorteil, dass die Messprozedur deutlich schneller abgeschlossen ist. Bei der geringsten Geschwindigkeit hingegen ist mit thermischen Gleichgewicht des Materials zu rechnen, allerdings auf Kosten langer Messprozeduren. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Messungen bei einer Geschwindigkeit von 0,48 mm/s durchgeführt. Dies stellt einen Kompromiss zwischen Dauer und Genauigkeit der Temperaturprofilmessungen dar.

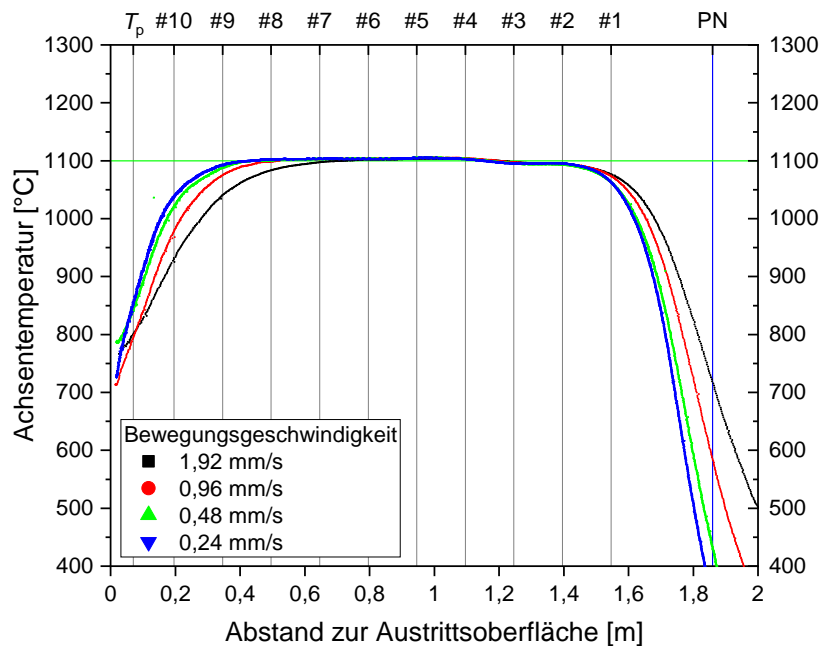


Abbildung 4.13: Einfluss der Geschwindigkeit der Sondenbewegung auf die Temperaturmessung

Gemessene Temperaturprofile im HTFPR

Die Experimente im Prüfstand finden bei Reaktortemperaturen T_R von 500-1300 °C statt, deren zuvor aufgezeichneten Temperaturprofile in den Abb. 4.14 bis 4.16 zusammengefasst sind. Abgesehen von der Reaktortemperatur werden alle Messungen bei ansonsten gleichen Messbedingungen, dies betrifft den Trägergasstrom und die Messparameter, durchgeführt. Das eingesetzte Gas und der Volumenstrom entsprechen dabei dem Trägergasstrom im Versuchsbetrieb mit Testsubstanz. Der grau hinterlegte Toleranzbalken in den Abbildungen zeigt die Grenzen für eine Abweichung von maximal $\pm 1\%$ von der Solltemperatur an.

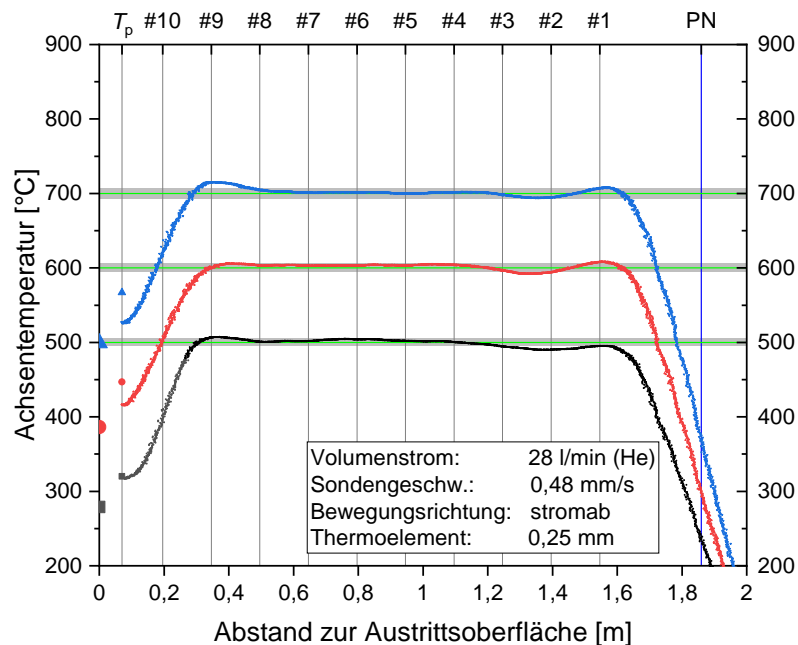


Abbildung 4.14: Temperaturprofil in Reaktionszone bei $T_R = 500 - 700\text{ °C}$

Insgesamt zeigt sich im beheizten Bereich zwischen den Heizkreisen #2 und #9 über das gesamte Spektrum eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Temperatur mit der eingestellten Solltemperatur des Reaktors. Die Abweichung beträgt hier ungefähr 1 % des eingestellten Werts.

Größere Abweichungen treten prinzipiell im unbeheizten Bereich der Reaktionszone und an den Stellen der äußeren Heizsegmente, speziell #10 und #1, auf und sind Folge der Wärmeverluste an den Rändern der Reaktionszone und der Einströmung des frischen Trägergases. Der Vergleich der Abbildungen bezogen auf die axiale Position #10 zeigt, dass der Unterschied zur Solltemperatur bei $T_R = 500\text{ °C}$ am größten ist (20 %) und bei höheren Reaktortemperaturen

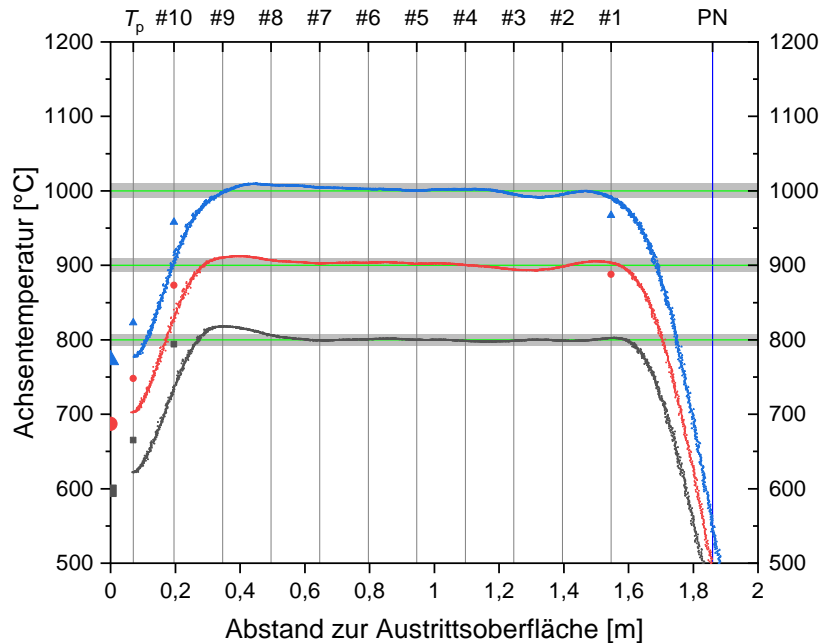


Abbildung 4.15: Temperaturprofil in Reaktionszone bei $T_R = 800 - 1000 \text{ °C}$

abnimmt ($T_R = 600 \text{ °C} : 17\%$ und $T_R = 700 \text{ °C} : 11\%$). Dies ist auf die Wärmestrahlung zurückzuführen, die gegenüber der Konvektion an Bedeutung gewinnt, je höher die umgebende Temperatur ist.

In den Abb. 4.15 und 4.16 beträgt die Temperaturdifferenz 7-8% und kann weiter reduziert werden, indem die elektrische Leistung des Heizsegments #10 weiter erhöht wird. Wie auf Seite 101 erläutert, ist die Heizungsregelung jedoch für einen schonenden Betrieb der Heizelemente eingestellt und die Wandtemperatur weicht daher von der Solltemperatur des Reaktors ab. Oberhalb des Heizsegments #10 lässt sich der Wandwärmeverlust an der, im Vergleich mit dem Sollwert, geringeren Temperatur T_p des passiven Isolationssegments ablesen. Darüber hinaus zeigt die Temperaturmessung bei der axialen Position $z = 0 \text{ m}$ der Reaktionszone, dass das zugeführte Trägergas bei Eintritt eine etwa 200 K geringere Temperatur als die nominelle Reaktortemperatur hat. Dies bedeutet zwar eine deutliche Aufheizung des Gases gegenüber dessen Lagertemperatur bei Laborbedingungen, jedoch ist die Primärzone der Reaktors ohne aktiven Wärmeeintrag an dieser Stelle grundsätzlich kälter als die beheizte Strecke stromab.

Auf der Gegenseite, an der Position #1 der beheizten Zone, ist die Abweichung der gemessenen Temperatur von der eingestellten Solltemperatur des Reaktors erst bei $T_R \geq 1200 \text{ °C}$ sichtbar. Dies fällt auf, da der Wärmeverlust über die unbeheizten Wände stromab vergleichbar

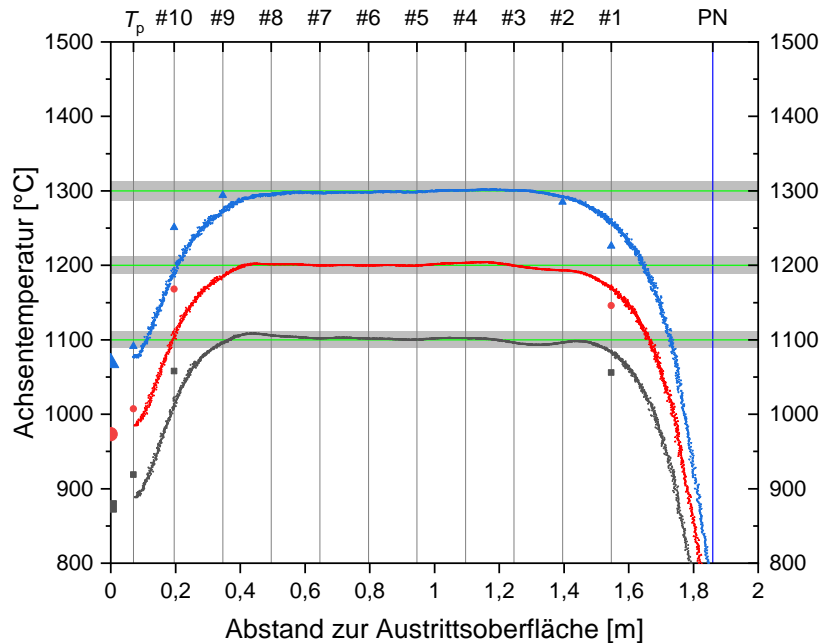


Abbildung 4.16: Temperaturprofil in Reaktionszone bei $T_R = 1100 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$

wie oberhalb der Position #10 sein muss, denn beide Positionen bilden den Abschluss der beheizten Zone und auch die angrenzenden Isolationssegmente sind identisch. Das ist einerseits in der Wärmespeicherung des Keramikmaterials der Temperatursonde begründet, die das thermische Gleichgewicht mit der kälteren Umgebung hinauszögert, wie in Abb. 4.12 gezeigt. Wichtiger jedoch ist, dass sich der Trägergasstrom nun nicht kühlend auf die Sonde auswirkt, sondern die Wärmeenergie stromab transportiert und somit die Temperatursonde aufheizt.

4.1.3 Dosierung der Testsubstanz

Der HTFPR ist ausgestattet mit Dosiergeräten für den Einsatz unterschiedlicher flüssiger und suspensionsartiger Testsubstanzen. Dazu gehören Biomassesuspensionen, wie sie in Schnellpyrolyseanlagen des bioliq-Verfahrens entstehen (Abschnitt 1.2) und Modell-Brennstoffe wie Ethylenglycol [68] und Dodecan [58]. Auf Grund ihrer Eigenschaften werden in der Dosiervorrichtung des HTFPR (Abschnitt 3.3.4) Tropfen unterschiedlicher Größe erzeugt. Die Größe des Tropfens ist dabei gleichbedeutend mit der Stoffmenge der Testsubstanz, mit der das Experiment initialisiert wird. Nachfolgend wird die Methode zur experimentellen Bestimmung der Tropfengröße beschrieben und die Ergebnisse werden mit berechneten Werten verglichen.

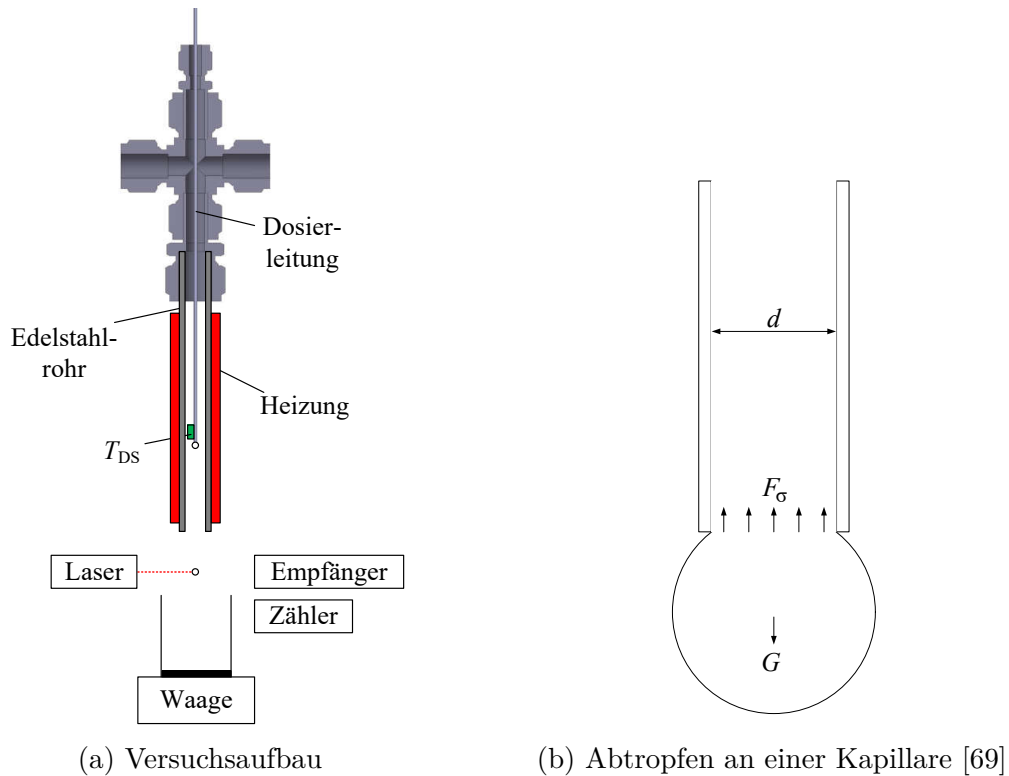


Abbildung 4.17: Bestimmung der Tropfengröße

Der schematisch dargestellte Versuchsaufbau in Abb. 4.17a ist eine Nachbildung der Dosier-
 vorrichtung, wie sie im Prüfstand zum Einsatz kommt, wobei ein Spülgasstrom in diesem
 Fall nicht nötig ist.

An der Spitze der Dosierleitung, an der die Testsubstanz abtropft, wird die Temperatur
 T_{DS} mit einem Thermoelement gemessen. Die Temperatur T_{DS} wird als Regelgröße für eine
 Heizung verwendet. Das hier beheizte Edelstahlrohr ist somit dem keramischen Zentralrohr
 des Gaszufuhrmoduls nachempfunden, durch das die Dosierleitung im Modell-Reaktor geführt
 wird und das sich infolge des Reaktorbetriebs aufheizt.

Die Tropfen werden in einer Schale aufgefangen und die Masse m_{ges} bestimmt. Währenddessen
 wird die Anzahl der Tropfen N_{Tr} innerhalb einer Zeitspanne mit Hilfe einer Zähl-
 einheit ermittelt. Das Gesamtvolumen der Tropfen V_{ges} berechnet sich mit der Dichte ρ_i der Test-
 substanz i zu

$$V_{ges} = \frac{m_{ges}}{\rho_i}. \quad (4.5)$$

Das Volumen des einzelnen Tropfens lässt sich mit

$$V_{\text{Tr}} = \frac{V_{\text{ges}}}{N_{\text{Tr}}} \quad (4.6)$$

berechnen. Mit der Annahme, dass der Tropfen ein Kugelvolumen $V_{\text{Kugel}} = 4/3 \cdot \pi \cdot r_{\text{Kugel}}^3$ besitzt, ergibt sich schließlich für den Durchmesser D_{Tr} die Formel

$$D_{\text{Tr}} = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{Tr}}}{4 \cdot \pi}} \quad (4.7)$$

bzw. nach Umformung

$$D_{\text{Tr}} = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot m_{\text{ges}}}{4 \cdot \pi \cdot N_{\text{Tr}} \cdot \rho_i}} \quad (4.8)$$

Die Bestimmung der Tropfengröße wird für Ethylenglycol und Dodecan mit der Hochdruckdosierpumpe (Abschnitt 3.3.4) durchgeführt. Für die Dosierung der Biomassesuspension wird die Exzentrerschneckenpumpe eingesetzt.

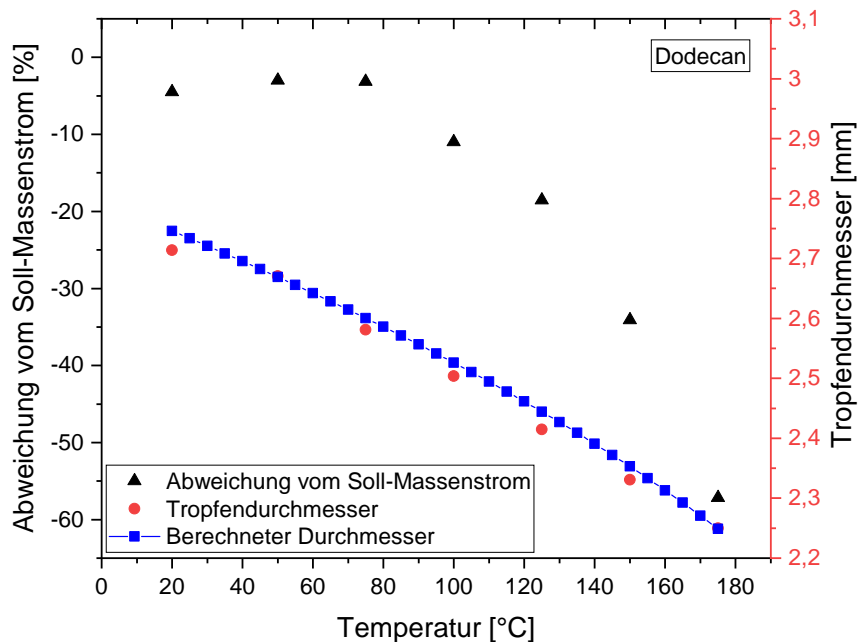


Abbildung 4.18: Tropfengröße in Abhängigkeit der Temperatur für Dodecan bei 0,02 g/min und Abweichung vom Soll-Massenstrom

Die Ergebnisse aus den Experimenten mit Dodecan sind in der Abb. 4.18 dargestellt. Die kreisförmigen Symbole sind die Werte der Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von T_{DS} . Diese kann näherungsweise mit der Temperatur der Testsubstanz gleichgesetzt werden. Der Temperaturbereich beginnt bei 20 °C und endet unterhalb der Siedetemperatur bei 175 °C. Der Massenstrom der Testsubstanz wird bei den Experimenten mit der Hochdruckdosierpumpe auf den Sollwert 0,02 g/min eingestellt, der für den Prüfstandsbetrieb typisch ist. Zu sehen ist, dass der Durchmesser des Dodecans von 2,71 mm bei 20 °C auf 2,25 mm bei 175 °C abnimmt. Dies entspricht einem um etwa 43 % kleineren Tropfenvolumen bei der höchsten Temperatur.

Die experimentell ermittelten Daten sollen nun mit theoretischen Werten verglichen werden. Hierzu wird der Modellfall einer Flüssigkeit betrachtet, die mit geringer Geschwindigkeit aus einer Kapillaren fließt und dabei einen Tropfen ausbildet (siehe Abb. 4.17b). Kurz bevor der Tropfen abreißt, ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen der Gewichtskraft $G = m_{Tr} \cdot g$ und der Oberflächenspannungs-Kraft $F_\sigma = \pi \cdot d \cdot \sigma$, mit dem Durchmesser d der Kapillaren und der Oberflächenspannung² σ der Flüssigkeit. Nach Umformung gilt für den maximal möglichen Durchmesser $D_{Tr, \max}$ des Tropfens

$$D_{Tr, \max} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot d \cdot \sigma}{\rho \cdot g}}. \quad (4.9)$$

Die temperaturabhängigen Stoffwerte für die Oberflächenspannung σ und Dichte ρ lassen sich für den relevanten Temperaturbereich aus Materialdatenbanken [70] entnehmen und sind in Anhang A aufgeführt. Zusammen mit dem Durchmesser $d = 0,9975$ mm der Dosierleitung und der Erdbeschleunigung $g = 9,81$ m/s² ergeben sich somit theoretische Werte für den Durchmesser $D_{Tr, \max}$. Diese sind in Abb. 4.18 als Quadrate zu sehen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten im gesamten Temperaturbereich. Die größte Abweichung tritt bei 20 °C auf, wobei diese umgerechnet auf das Volumen einen Unterschied von 3 % bedeutet.

Die Temperaturabhängigkeit des Tropfendurchmessers mit einem linearen Verlauf in diesem Temperaturbereich ist gut sichtbar und wird auch in Abb. 4.19 deutlich, in der die Werte des Ethylenglycols aufgetragen sind. Die größte Differenz zwischen Experiment und Berechnung ist bei 20 °C zu beobachten und bedeutet auf das Volumen des Tropfens bezogen eine

²Die Oberflächenspannung ist, im Gegensatz zur Zugspannung, nicht auf eine Angriffsfläche bezogen, sondern auf eine Länge [69]. In diesem Fall auf die Berandung $\pi \cdot d$ der Kapillaren.

Abweichung von 5 %. Beim Brennstoff Ethylenglycol fällt ein kleinerer Gradient bzw. eine geringere Abhängigkeit von der Temperatur auf. Dies gilt insbesondere im Vergleich mit den experimentellen Werten des Dodecans. Der Tropfendurchmesser des Ethylenglycols beträgt maximal 2,94 mm und ist also größer als bei Dodecan. Bei der höchsten Temperatur sinkt der Durchmesser auf 2,76 mm und das Tropfenvolumen ist somit um 17 % kleiner.

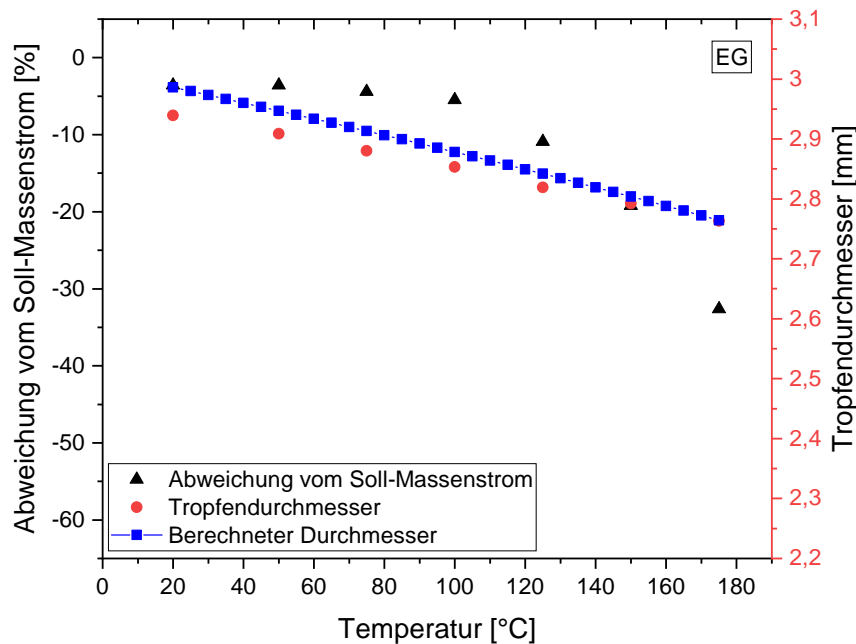


Abbildung 4.19: Tropfengröße in Abhängigkeit der Temperatur für EG bei 0,02 g/min und Abweichung vom Soll-Massenstrom

Die dreieckigen Symbole in den Abb. 4.18 und 4.19 sind ein Maß für die Abweichung von Wägemasse (siehe Abb. 4.17a) zum Sollwert des Massenflussreglers der Hochdruckdosierpumpe. Aufgetragen wird die Abweichung als prozentualer Anteil bezogen auf den Sollwert des Reglers. In den Experimenten mit Dodecan hat diese einen stabilen Wert von etwa -4% bei einer Temperatur bis einschließlich 80 °C und kann als Fehler des Massenstromreglers interpretiert werden. Bei Temperaturen über 80 °C zeigt sich jedoch eine steil größer werdende Abweichung, die sich nicht auf einen Regelfehler zurückführen lässt. Vielmehr muss das Verdampfen eines Teils der Flüssigkeit, während sich der Tropfen an der Spitze der Dosierleitung ausbildet, der Grund für die Diskrepanz sein. Diese Vermutung wird unterstützt durch den Verlauf der Dampfdruckkurve des Dodecans in Abb. A.1b, der ebenfalls bei 80 °C einen Anstieg zeigt. Als Folge dieses „Verlustes“ der Flüssigkeit durch Verdampfung ist die Wägemasse geringer als die tatsächlich durch die Pumpe geförderte Masse.

Ein ähnliches Bild zeigt sich in den Messungen mit Ethylenglycol. Auch hier wird der Regelfehler des Massenflussreglers von -4% bei bis zu 80 °C nachgewiesen und die Abweichung nimmt bei Temperaturen oberhalb von 100 °C deutlich zu.

Im Prüfstandsbetrieb würde die verdampfte Masse der Testsubstanz in die Reaktionszone gespült werden und damit das System kontaminieren. Es muss daher bei Experimenten darauf geachtet werden, die Dosierspitze T_{DS} nicht über die hier ermittelten Grenzwerte steigen zu lassen.

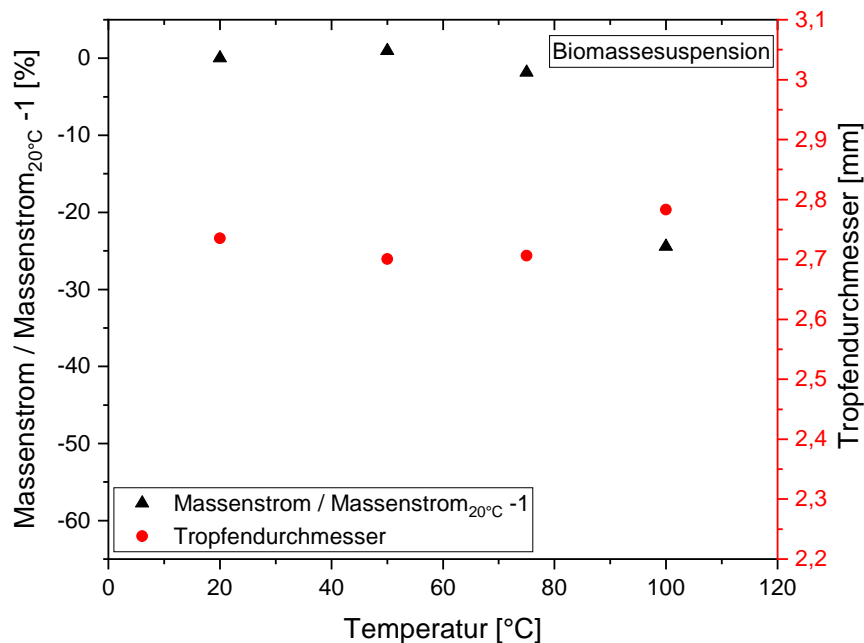


Abbildung 4.20: Tropfengröße in Abhängigkeit der Temperatur für Biomassesuspension bei $12,51/\text{min}$ und Abweichung vom Massenstrom bei 20 °C

Die Untersuchung der Biomassesuspension wird mit der Exzentrerschnecke-pumpe bei ansonsten gleichem Versuchsaufbau wie in Abb. 4.17a durchgeführt. Der Massenstrom des Brennstoffs wird bei dieser Pumpe über die Drehzahl n des Elektromotors eingestellt, da diese Pumpe keine Massenflussregelung besitzt. In diesem Versuch beträgt die Drehzahl $n = 12,51/\text{min}$ und entspricht damit einem Massenstrom von etwa $0,01\text{ g}/\text{min}$.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.20 aufgetragen. Es zeigt sich keine eindeutige Abhängigkeit des Tropfendurchmessers von der Temperatur im Bereich $20\text{--}80\text{ °C}$, sodass von einem konstantem Durchmesser $2,71\text{ mm}$ gesprochen werden kann. Bei der Temperaturerhöhung auf 100 °C und darüber hinaus tritt vereinzelt ein Effekt auf, der sich als schlagartiges Sprühen bzw. Expandieren des Tropfens beschreiben lässt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte

ein Siedeverzug sein, hervorgerufen durch die heterogene Struktur und den weiten Siedebereich von 40-150 °C [71] der Suspension. Dadurch kommt es in den Experimenten bei 100 °C zu einem „Masseverlust“ der Suspension. Die Wägemasse ist stark vermindert verglichen mit der Wägemasse bei 20 °C, wie in Abb. 4.20 zu sehen ist. Da jedoch das Sprühen gleichzeitig zu einer Beeinträchtigung der Tropfenzählung führt, wird nach Gleichung (4.8) ein unrealistisch großer Tropfendurchmesser errechnet.

Als Fazit der Tropfenversuche lässt sich sagen, dass die Tropfen von Dodecan und Biomass suspension mit dem gezeigten Versuchsaufbau bei 20 °C einen Durchmesser von 2,71 mm aufweisen, während Ethylenglycol größere Tropfen ausbildet mit $D_{Tr} = 2,94$ mm. Die Temperaturabhängigkeit des Durchmessers ist bei Dodecan am ausgeprägtesten, bei Ethylenglycol weniger ausgeprägt und bei der Suspension im betrachteten Temperaturbereich nicht erkennbar.

4.2 Versuchsdurchführung und Messergebnisse

4.2.1 Vorbereitung des HTFPR

Zunächst wird die gewünschte Temperatur $T_R (\leq 1300 \text{ °C})$ in der Heizungsregelung (Abschnitt 3.4) ausgewählt und der Reaktor heizt sich auf. Sobald der Reaktor in einem thermischen Gleichgewicht ist, wird in der auf 200 °C temperierten Probeleitung ein Unterdruck ($\text{atm} - 5 \text{ mbar}$) erzeugt, der einen kontinuierlichen Stoffstrom aus dem HTFPR zur Gasanalyseeinheit fördert. Anschließend werden in der Online-Messung die zeitlichen Verläufe der sogenannten nominellen Massen [72] von Stickstoff und Sauerstoff (m/z 28 und m/z 32) (Anhang B) im Stoffstrom beobachtet, während der Reaktor mit Hilfe des Helium-Mantel-Gasstroms gespült bzw. die enthaltene Luft aus dem Reaktor verdrängt wird. Sobald der Sauerstoffgehalt im Stoffstrom bis an die Nachweisgrenze der Gasanalyseeinheit abgesunken ist, wird der Mantel-Gasstrom abgestellt und stattdessen der Helium-Trägergasstrom geöffnet. Erneut wird das thermische Gleichgewicht im Reaktor abgewartet. Im Anschluss ist der HTFPR bereit für die Eintropfung der Testsubstanz und für die Probeentnahme. Der Tropfen hat vor Ablösung von der Spitze der Dosiervorrichtung eine Temperatur $\leq 80 \text{ °C}$ (siehe Abschnitt 4.1.3).

4.2.2 Methode der Probeentnahme

Für die Analyse des Produktgases wird ein kleines Volumen aus dem Produktgasstrom, der kontinuierlich vom Reaktor zur Gasanalyseeinheit gefördert wird, in der Probekammer (Abschnitt 3.3.3) eingeschlossen. Die Wahl der Zeitpunkte, an denen die Probekammer geöffnet und wieder geschlossen wird, ist daher ausschlaggebend für den Inhalt der Probekammer. Im Folgenden wird eine Methode beschrieben, mit Hilfe derer eine Probe mit einer bestimmten Verweilzeit t_{verweil} eingefangen und untersucht werden kann. Die Verweilzeit sagt aus, wie lange sich ein Abschnitt des Produktgasstroms in der Reaktionszone des HTFPR aufgehalten hat. Zudem ist sie, neben der Temperatur, der zentrale reaktionskinetische Parameter bei der Umwandlung der zu untersuchenden Testsubstanz. Voraussetzung für diese Methode ist, dass der Tropfen nicht vollständig in der Reaktionszone verdampft und auf Grund dessen während des Falls das umgebende Trägergas in der Reaktionszone mit der verdampften Phase der Testsubstanz „seedet“. Dies wird in der Simulation in Abb. 4.21 verdeutlicht.

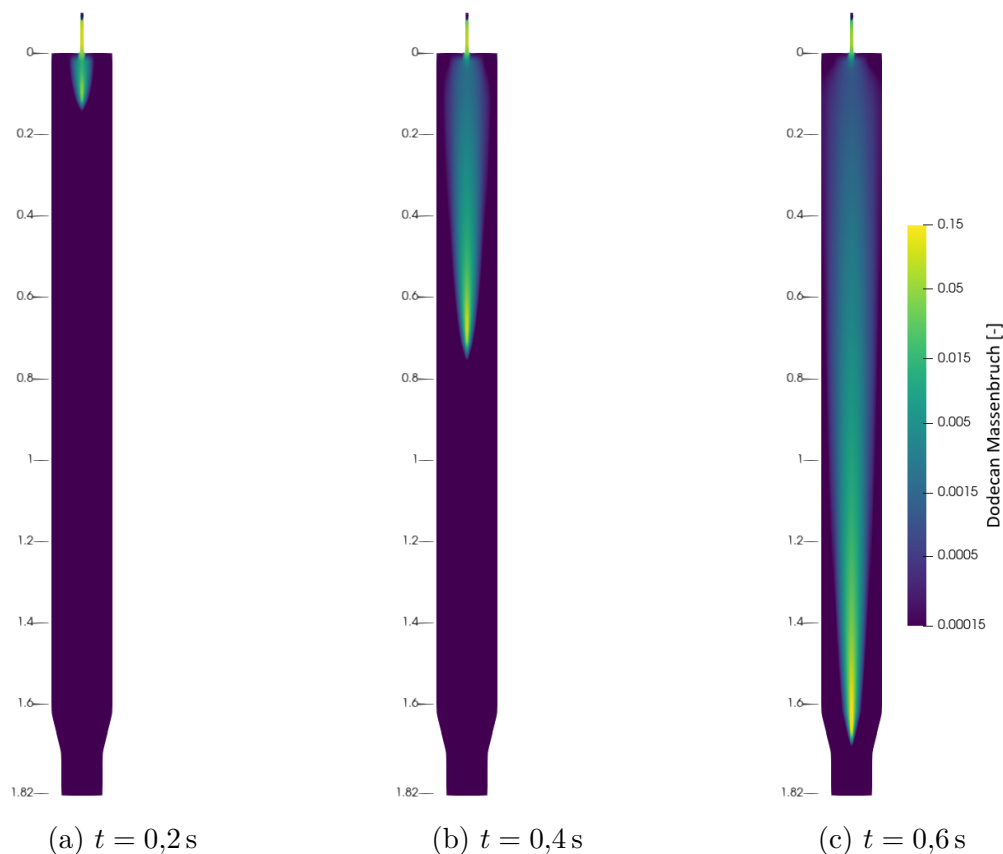


Abbildung 4.21: Instationäre CFD-Simulation eines fallenden Dodecan-Tropfens in der Reaktionszone

Befüllen der Probekammer

Entsprechend des Volumens der Probekammer lässt sie sich über einen Zeitraum von maximal $\Delta t_{\text{füll}} = 20 \text{ s}$ befüllen. In einer idealisierenden Plug-Flow-Strömung bewegt sich das Produktgas während dieser Zeitspanne um die Strecke l und bildet dabei einen gedachten Produktgaskolben, der in Abb. 4.22 schematisch dargestellt ist.

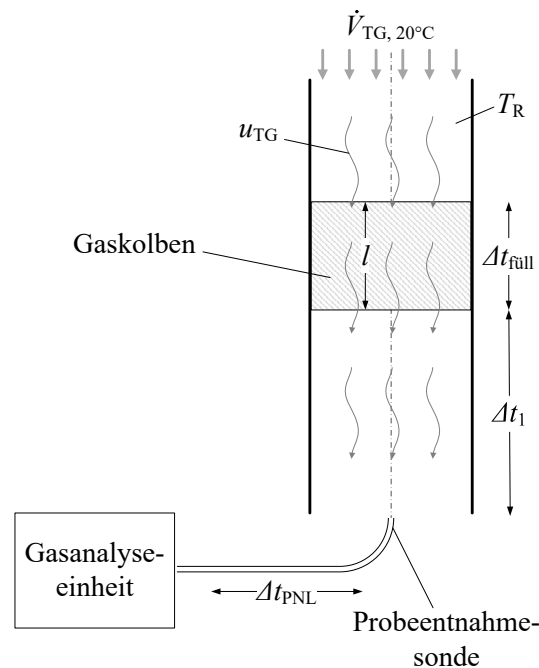


Abbildung 4.22: Produktgaskolben in einer Plug-Flow-Strömung

Die Länge l des Kolbens lässt sich vereinfachend (Abschnitt 4.1.1) mit Hilfe der Geschwindigkeit u_{TG} des Trägergases und

$$l = u_{\text{TG}} \cdot \Delta t_{\text{füll}} \quad (4.10a)$$

$$= \frac{\dot{V}_{\text{TG}, 20^\circ \text{C}}}{\pi \cdot \left(\frac{0,15 \text{ m}}{2}\right)^2} \cdot \left(\frac{T_{\text{R}}}{293,15 \text{ K}}\right) \cdot \Delta t_{\text{füll}} \quad (4.10b)$$

berechnen. Damit das Produktspektrum eines Gaskolbens mit der Verweilzeit $\Delta t_{\text{verweil}}$ untersucht werden kann, muss die Probekammer der Gasanalyseeinheit zu dem Zeitpunkt

geöffnet werden, an dem dieser Gaskolben die Gasanalyseeinheit erreicht. Hierzu werden die Gleichungen

$$\Delta t_{\text{warte}} = \Delta t_1 + \Delta t_{\text{PNL}} \quad (4.11)$$

und

$$\Delta t_{\text{verweil}} = \Delta t_1 + \frac{1}{2} \cdot \Delta t_{\text{füll}} \quad (4.12)$$

verwendet. Die Wartedauer Δt_{warte} ist die Zeit, die das Produktgas im Gaskolben bis zum Erreichen der Gasanalyseeinheit benötigt. Diese Dauer muss demnach abgewartet werden, bis die Probekammer geöffnet wird. Sie setzt sich zusammen aus Δt_1 bis zur Probeentnahmesonde und der Zeitspanne Δt_{PNL} , in der das Produktgas in der Probeentnahmeleitung gefördert wird (Abb. 4.22). Für die Verweilzeit $\Delta t_{\text{verweil}}$ ist allein der Aufenthalt des Produktgases in der Reaktionszone entscheidend. Mit $\frac{1}{2} \cdot \Delta t_{\text{füll}}$ wird berücksichtigt, dass der Gaskolben nicht unendlich schmal sein kann und in der Probekammer somit eine zeitliche Mittelung stattfindet. Insgesamt gilt die Gleichung

$$\Delta t_{\text{warte}} = \Delta t_{\text{verweil}} - \frac{1}{2} \cdot \Delta t_{\text{füll}} + \Delta t_{\text{PNL}} . \quad (4.13)$$

Der zeitliche Bezugspunkt für Δt_{warte} ist der Moment, in dem sich der Tropfen der zu untersuchenden Testsubstanz von der Dosierspitze (Abschnitt 3.3.4) löst und das Trägergas „seedet“ (Abb. 4.21). Dieser Zeitpunkt initialisiert das Experiment und wird als t_{init} in den folgenden Abbildungen eingetragen.

Bestimmung der Zeitpunkte

Direkt vor dem eigentlichen Experiment und bei identischen Bedingungen, muss zunächst in einem Vorversuch

- die Zeit in der Probenahmeleitung Δt_{PNL} mit Hilfe

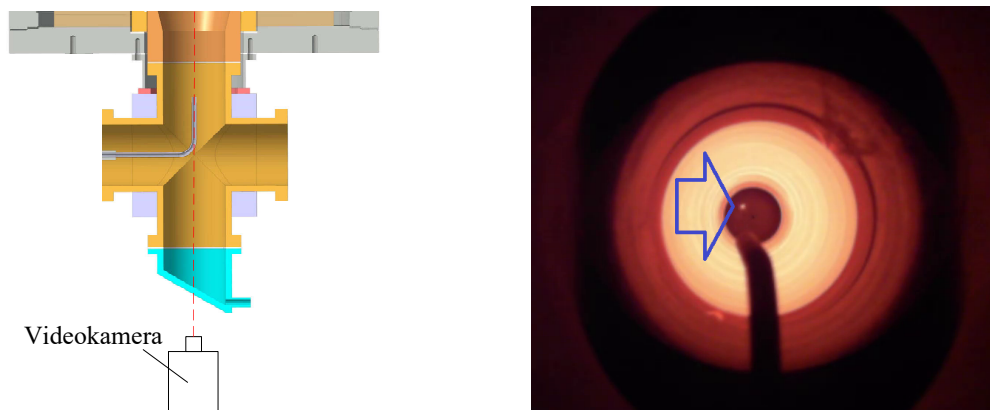
- des Initialisierungszeitpunkts t_{init}

bestimmt werden. Die weiteren entscheidenden Größen der Methode,

- Verweilzeit $\Delta t_{\text{verweil}}$ der Probe und
- die Befüllungszeit $\Delta t_{\text{füll}}$ der Probekammer,

können bis zu einem gewissen Grad frei gewählt werden.

Die Bestimmung von t_{init} wird auf visuellem Weg durchgeführt, dazu wird mit einer Videokamera (Abb. 4.23a) das Innere des Reaktors beobachtet und das Erscheinen des abgelösten Tropfens (Abb. 4.23b) als Zeitpunkt t_{init} dokumentiert. Fehler bei der Bestimmung von t_{init} bewegen sich in einem Rahmen von etwa +1 s. In Relation zur Verweilzeit, die in Abschnitt 4.1.1 für eine Plug-Flow-Strömung abgeschätzt wurde und bei einem typischen Volumenstrom des Trägergases von 28 l/min etwa 12-34 s beträgt, ist dieser Fehler somit gleichbedeutend mit bis zu 8 % der Verweilzeit.



(a) Positionierung der Videokamera (b) Eintritt des Tropfens in die Reaktionszone

Abbildung 4.23: Visuelle Bestimmung der Zeit t_{init}

Die Initialisierungszeit t_{init} kann nun mit der Aufnahmezeit der Online-Messung synchronisiert werden und es ergibt sich ein exemplarischer Verlauf mit der Testsubstanz Dodecan, der in Abb. 4.24 zu sehen ist.

Hier ist das elektrische Signal der Ionen mit der nominellen Masse m/z 57 aufgetragen, die auf Dodecan hinweisen (Abb. B.1). Es handelt sich um die verdampfte Phase des Tropfens, die sich bei der Initialisierung des Experiments (Abb. 4.21) in direkter Nähe zur Probeentnahmesonde befindet und abgesaugt wird, ohne dass sie sich bei den vorherrschenden Temperaturen zersetzt.

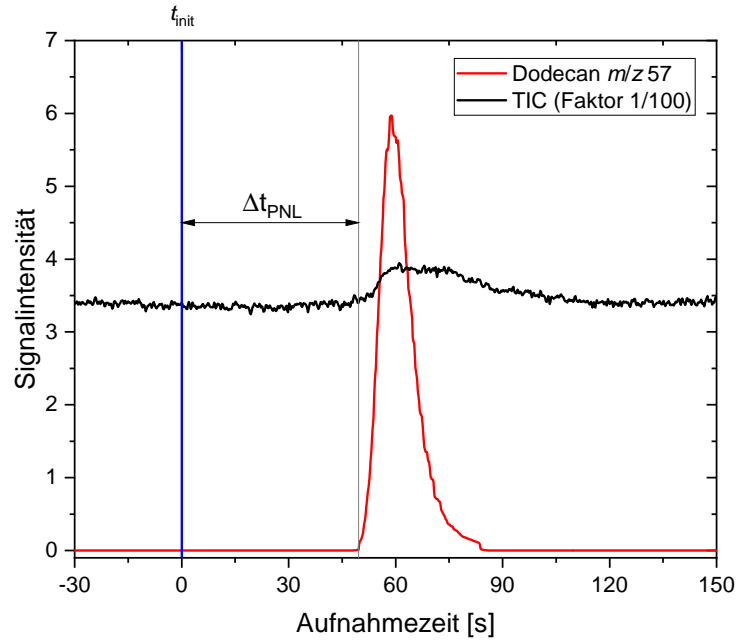


Abbildung 4.24: Messung der Signalintensität von Dodecan und Gesamtionenstrom TIC [72]

Somit ist der Zeitraum zwischen t_{init} , eingetragen als blaue Linie, und dem Anstieg des Signals von Dodecan die gesuchte Zeit Δt_{PNL} des Produktgases in der Probeentnahmeleitung. Der Fehler bei der Bestimmung Δt_{PNL} liegt in einem Bereich von ± 1 s. Ebenfalls aufgetragen ist der Gesamtionenstrom TIC (Total Ion Current), dessen Verlauf auf die Zu- und Abnahme der Produktspezies im Produktgasstrom hindeutet.

Die Verweilzeit $\Delta t_{\text{verweil}}$ der Probe in der Reaktionszone und die Befüllungszeit $\Delta t_{\text{füll}}$ der Probekammer sind eng verknüpft mit der Volumenstrom $\dot{V}_{\text{TG},20^\circ\text{C}}$ des Trägergases und der Reaktortemperatur T_{R} , wie die Gleichung (4.10) einer idealen Plug-Flow-Strömung zeigt. So muss beispielsweise der Volumenstrom des Trägergases an eine veränderte Reaktortemperatur angepasst werden, wenn die Verweilzeit über eine Reihe von Experimenten konstant gehalten werden soll. Bei der Verwendung dieses einfachen Plug-Flow-Ansatzes ist jedoch darauf zu achten, dass die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktionszone von der radialen Position abhängt, wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt wurde. Im Kernbereich der Reaktionszone ist Plug-Flow eine akzeptable Annahme bezüglich der radialen Abhängigkeit.

Die Strömungsgeschwindigkeit auf der Symmetrieachse des Reaktors $u_{\text{TG}}(r=0)$ (Abb. 4.25a) lässt sich experimentell bestimmen als Differenz zwischen der Zeit des Produktgases in der Probeentnahmeleitung Δt_{PNL} , wie zuvor beschrieben, und der Zeit, die eine gasförmige Substanz vom Eintritt in die Reaktionszone bis zur Gasanalyseeinheit benötigt. Mit Hilfe einer Dosier-

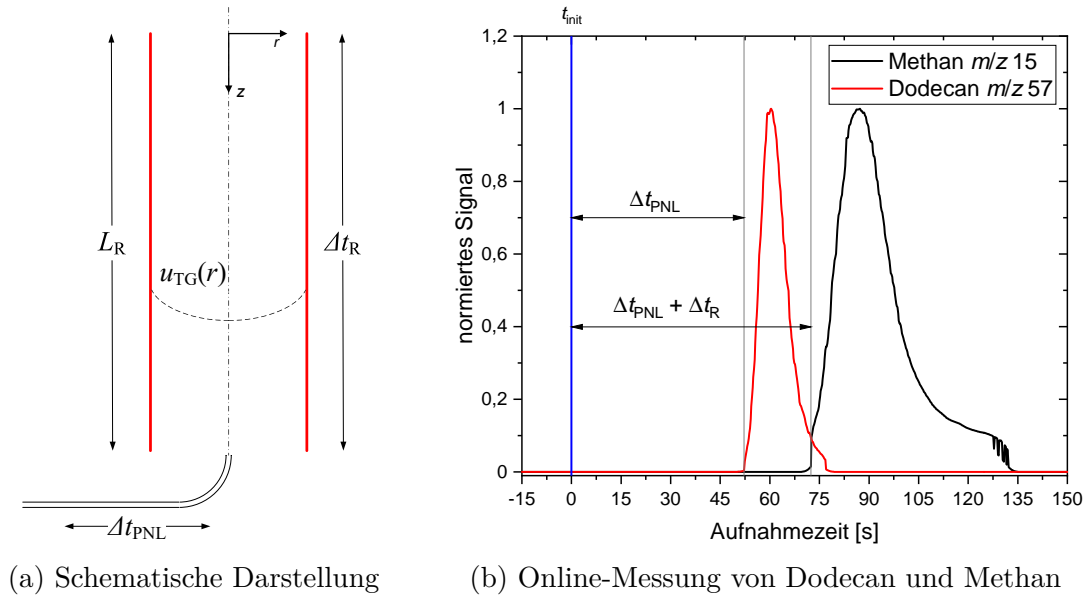


Abbildung 4.25: Experimentelle Bestimmung der Trägergasgeschwindigkeit

vorrichtung (Abschnitt 3.3.4) wird ein Methan-Gasimpuls in den Trägergasstrom injiziert und der Verlauf des Signals beobachtet. In Abb. 4.25b wird dies demonstriert. Aus der Zeit Δt_R und der Länge L_R kann schließlich ein genauerer Wert für die Strömungsgeschwindigkeit $u_{TG}(r=0)$ und $\Delta t_{\text{verweil}}$ errechnet werden.

4.2.3 Testreihe mit Dodecan und Vergleich mit dem Reaktormodell

In den vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben, wie der HTFPR für ein Experiment vorbereitet wird (Abschnitt 4.2.1) und eine Versuchsmethode (Abschnitt 4.2.2) im Detail gezeigt. In diesem Abschnitt werden die Pyrolyse-Messergebnisse einer Testreihe mit der Testsubstanz Dodecan gezeigt und mit berechneten Ergebnissen eines Reaktormodells verglichen.

T_R	500 – 1200 °C	nomielle Reaktortemperatur
$\dot{V}_{TG, 20^\circ C}$	28 l/min	He-Trägergasstrom
T_{DS}	≤ 80 °C	Temperatur Dosierspitze
T_{PNL}	200 °C	Temperatur Probeentnahmeleitung
$\Delta t_{\text{füll}}$	20 s	Probekammer Befüllungszeit
Δt_1	0 s	Probeentnahme Verzögerung

Tabelle 4.4: Spezifikationen der Dodecan Versuchsreihe

In Tabelle 4.4 sind die Spezifikationen der Experimente zusammengetragen. Der Gasstrom wird nicht an die Reaktortemperatur angepasst, sondern konstant gehalten. Die Reaktortemperatur wird in 100 K-Schritten verändert.

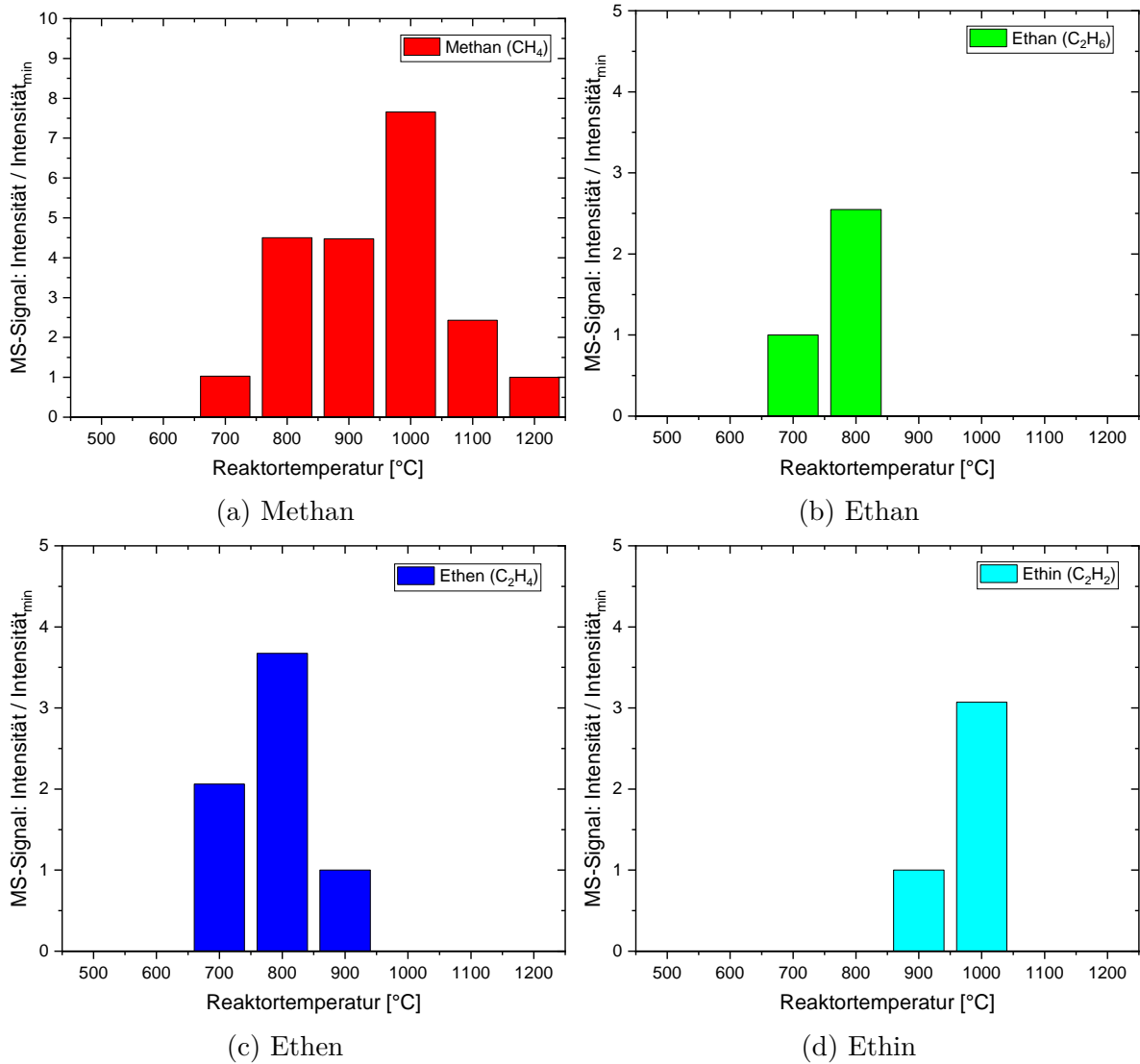


Abbildung 4.26: Relative Spezieshäufigkeiten Teil 1

Die Messergebnisse der Experimente sind in Abb. 4.26a und 4.27 zu sehen. Auf der y -Achse sind Messwerte der Gasanalyseeinheit aufgetragen, die eine Aussage über die Häufigkeit einer Spezies treffen. Es handelt sich um qualitative Ergebnisse. Die gemessenen Werte für eine Spezies i beziehen sich auf den minimalen Wert, der in der Testreihe für diese Spezies gemessen wurde. So wurde der minimale Messwert für Methan im Experiment mit der Reaktortemperatur $T_R = 1200\text{ °C}$ ermittelt (Abb. 4.26a). Bei 1000 °C wurde demnach ein

etwa achtmal höherer Wert gemessen. Bei den Temperaturen 500 °C und 600 °C konnte kein Methan nachgewiesen werden bzw. die Menge an Methan war unterhalb der Nachweisgrenze der Gasanalyseeinheit.

Der Nachweis der Produktspezies hängt maßgeblich von der Ausgangsmenge an gasförmigem Dodecan ab, die dem System zugeführt wird. Je höher die Ausgangsmenge der Testsubstanz, desto höher die Menge der Produktspezies. Auf Grund des fehlenden Wärmeeintrags durch eine Flamme (Abschnitt 3.2.1) in der Primärzone der Reaktionszone wird letztlich der Nachweis an Produktspezies erschwert.

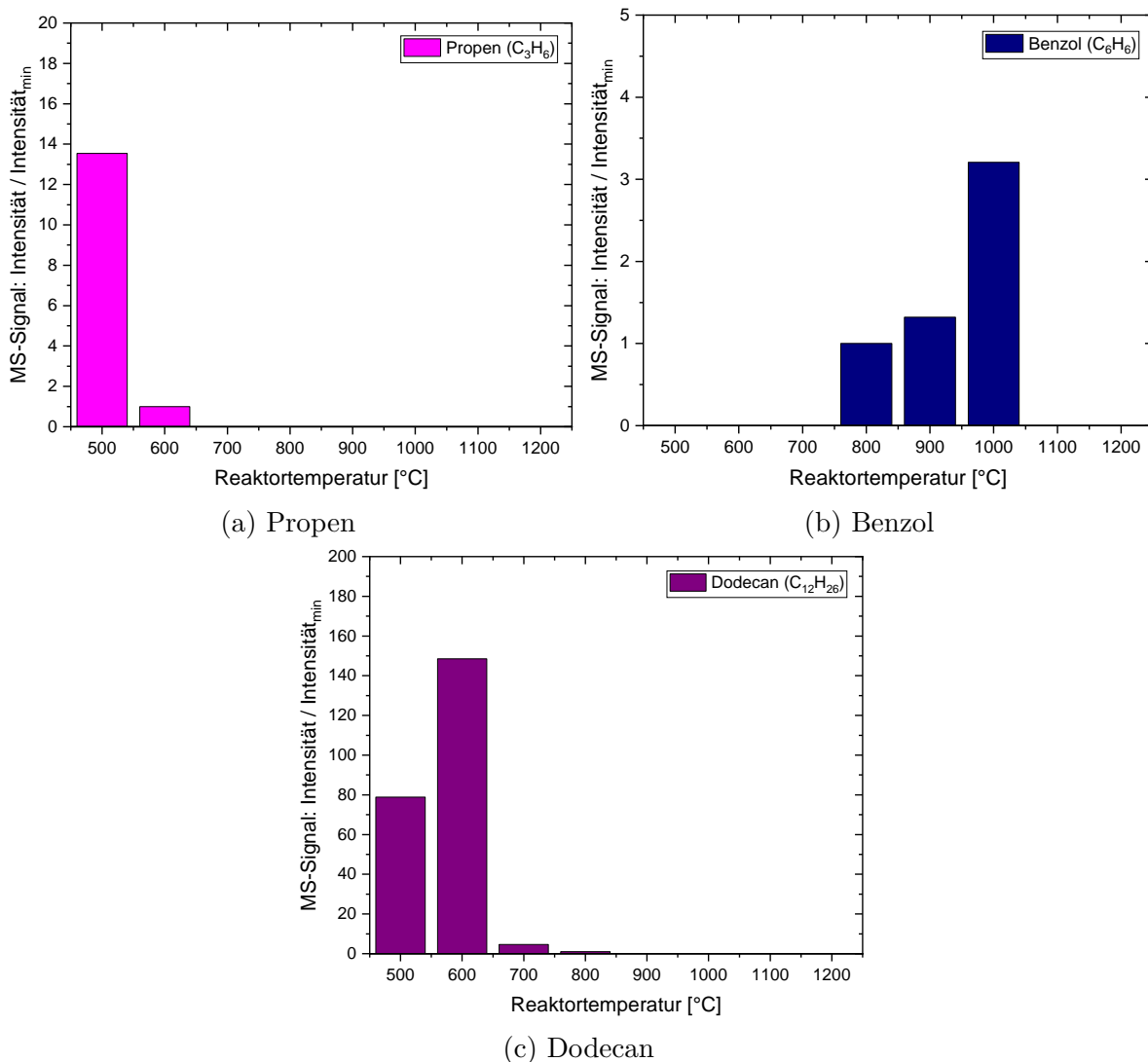
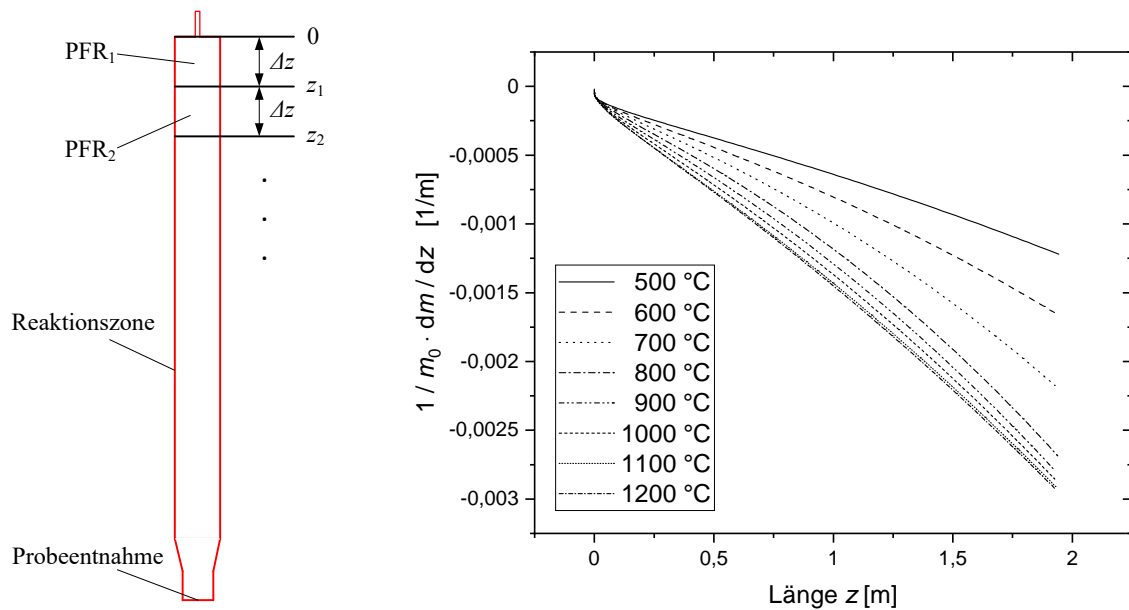


Abbildung 4.27: Relative Spezieshäufigkeiten Teil 2

4.2.3.1 PFR-Reaktormodell und Berechnung

Für die Nachvollziehbarkeit der experimentellen Messergebnisse wurde ein Reaktormodell auf der Basis eines Plug-Flow-Reaktors (PFR) entworfen. Die Reaktionszone wird in Abschnitte unterteilt und jeder Abschnitt der Länge Δz wird durch einen PFR bzw. Gaskolben repräsentiert (Abb. 4.28a).



(a) Schematische Darstellung (b) Relativer Masseverlust des Tropfens über der Länge z als Eingangsgröße für die Initialisierung des PFR-Reaktormodells

Abbildung 4.28: Eigenschaften des PFR-Reaktormodells

Der erste PFR, bezeichnet mit PFR₁[0... z_1], startet am Eintritt des He-Trägergasstroms und des Dodecan-Tropfens. Aus den Simulationen des Masseverlustes eines Dodecan-Tropfens entlang der Reaktionszone bei verschiedenen nominellen Reaktortemperaturen T_R [73] wird der Masseverlust des Tropfens über die Länge der Reaktionszone bei der entsprechenden Temperatur $T(z)$ interpoliert (Abb. 4.28b). Mit dieser Information der Menge an verdampftem Dodecan wird die Ausgangskonzentration des PFR₁ zum Zeitpunkt $t = 0$ s initialisiert. Dieser PFR durchläuft das komplette Temperaturprofil $T = T(z)$ bis zur Position der Probeentnahme bei $z = 1,86$ m. Der nächste Gaskolben PFR₂[z_1 ... z_2] wird entsprechend dem beschriebenen Verfahren mit dem Masseverlust des Dodecan-Tropfens initialisiert und schließt an der Position z_1 an den vorhergehenden PFR an. So wird die Umwandlung des Dodecans, das durch partielle Verdampfung des fallenden Tropfens entlang der Reaktionszone freigesetzt

wird, mit einer Serie von Reaktoren aufeinander folgender Startpositionen – und daher immer kürzer werdender Verweilzeiten in der Reaktionszone – simuliert. Die Simulation aller PFR endet an der Position der Probeentnahme. Die Berechnungen wurden exemplarisch für die Reaktortemperaturen 600 °C, 800 °C, 1000 °C und 1200 °C durchgeführt und es wurde eine axiale Auflösung von $\Delta z = 0,1\text{m}$ über eine Strecke von 1,9m gewählt. Bei jedem PFR werden die berechneten Konzentrationen der Spezies c_i auf die gasförmige Menge des Dodecans zum Zeitpunkt der Initialisierung $c_{\text{Dodecan},0}$ des PFR bezogen. Das Gesamtergebnis bis zur Probeentnahme ergibt sich dann als Mittelwert über alle PFR und ist in Abb. 4.29 zusammengefasst.

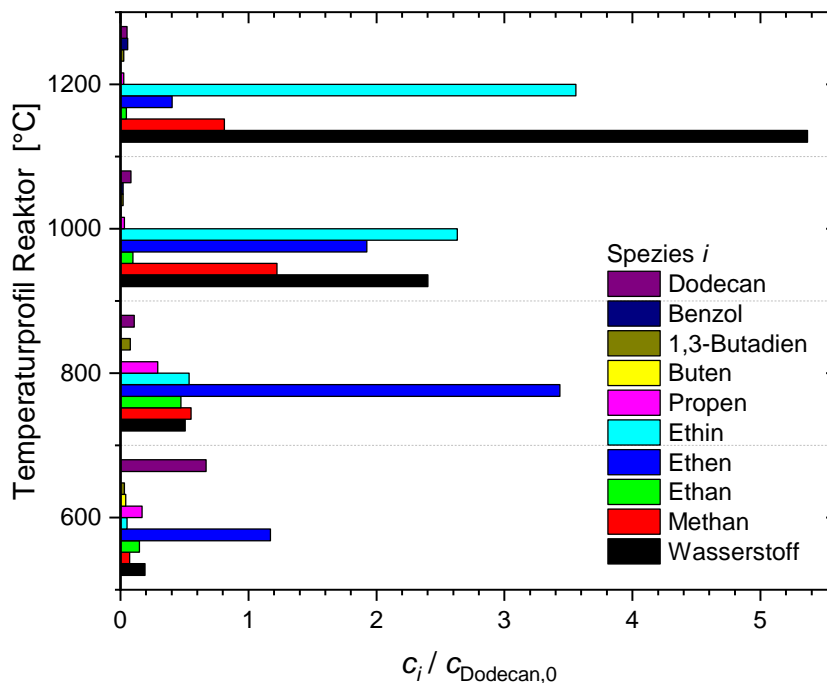


Abbildung 4.29: Ergebnisse des PFR-Reaktormodells [74]

Für die Modellierung wird das experimentell gemessene Temperaturprofil (Abschnitt 4.1.2) von $T = T(z)$ nach $T = T(t)$ bei bekanntem He-Trägergasstrom und Reaktorquerschnittsfläche transformiert (siehe Gleichung (4.10)). Die Simulation eines PFR erfolgt mit dem Programm SENKIN aus dem Programmpaket CHEMKIN II [75] mit der Vorgabe der Temperatur als Funktion der Zeit. Der verwendete chemisch-kinetische Reaktionsmechanismus für die Dodecan-Pyrolyse inklusive der thermodynamischen Daten der Spezies stammt von Kathrotia et al. [76].

4.2.3.2 Vergleich von Experiment und Reaktormodell

- Die Messergebnisse von **Methan** sind in Abb. 4.26a zu sehen. Methan wird in einem breiten Temperaturband von 700-1200 °C nachgewiesen, mit einem Anstieg der Signalintensität bis 1000 °C und einer Abnahme der Intensität bei höheren Temperaturen. Die Ergebnisse des Reaktormodells (Abb. 4.29) zeigen einen ähnlichen Verlauf. Bei niedrigen Reaktortemperaturen wird die geringste Menge Methan vorhergesagt mit einer Steigerung bis zur Temperatur 1000 °C und Abnahme bei der höchsten Temperatur. Dies bedeutet eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen.
- Die **Ethan**-Modellierung hat bei 800 °C das Maximum und bei 600 °C den zweithöchsten Wert. Das Messergebnis zeigt hier ein ähnliches Bild mit dem Unterschied, dass sich das Minimum bei 700 °C befindet. Es wird darauf hingewiesen, dass Werte unterhalb der Nachweisgrenze des Analysegeräts nicht als Balken erscheinen und nicht als Minimum gewertet werden.
- **Ethen**-Messwerte sind bei den Temperaturen 700-900 °C vorhanden. Das Maximum ist, wie in der Modellierung, bei 800 °C. Die Reihenfolge für den zweit- und dritthöchsten Wert ist jedoch vertauscht.
- Ein deutlicherer Unterschied zwischen Messung und Vorhersage ist bei **Ethin** zu beobachten. Auch wenn die Aussage im Bereich 800-1000 °C vergleichbar ist, fällt das Fehlen von Ethin bei höherer Temperatur auf, während das Modell hier das Maximum hat. Ein Grund für den Unterschied ist möglicherweise die unzureichende Validierung des verwendeten Reaktionsmechanismus [76] mit Messergebnissen der Spezies Ethin.
- Bei **Propen** ist die Gemeinsamkeit zwischen Messergebnis und Modell die, dass Propen im unteren Temperaturbereich entsteht. Das Maximum der Messung liegt bei 500 °C und ist wesentlich höher als der nächstniedrige Balken. Im Gegensatz dazu liegt das Maximum des Modells bei 800 °C und der nächstniedrige Balken ist ähnlich hoch.
- **Benzol** zeigt einen Anstieg bei höheren Temperaturen, sowohl bei Messung als auch bei Berechnung. Allerdings treten die Vorhersagen der Berechnung in der Temperatur versetzt auf. So tritt Benzol im Modell ab 1000 °C auf und hat das Maximum bei der nächsthöheren Temperatur, während der Anstieg der Messergebnisse bereits bei 800 °C beginnt. Des Weiteren fällt auf, dass Benzol < 1000 °C unter der Nachweisgrenze liegt.

- Die berechneten Werte von **Dodecan** nehmen bei steigender Temperatur stetig ab. Dies trifft auf die Messergebnisse von Dodecan ebenfalls zu, allerdings mit der Ausnahme bei 600 °C.

Insgesamt zeigt der Vergleich zwischen den Messergebnissen der Pyrolyse von Dodecan und den berechneten Werten aus einem Reaktormodell eine zufriedenstellende bis gute Übereinstimmung.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Forschungs- und Modell-Reaktor entwickelt, der die thermochemischen Prozesse in Flugstromvergasern bei der Umwandlung von Biomasse zu Synthesegas modelliert. Die vielfältig möglichen experimentellen Untersuchungen mit Hilfe des HTFPR helfen einerseits, diese physikalisch-chemischen Vorgänge besser zu verstehen und andererseits, bisher nicht verfügbare Validierungsdaten für numerische Modelle und Simulationsverfahren bereitzustellen.

Der „Hochtemperatur-Flashpyrolyse-(Modell-)Reaktor“ (HTFPR) wurde als atmosphärischer Strömungsreaktor ausgelegt und konstruiert. Auf eine Druckbeaufschlagung wurde verzichtet, da der drucklose Betrieb massive Vorteile und Erleichterungen bezogen auf Mess- und Versuchstechnik sowie Anlagensicherheit mit sich bringt. Die Kriterien bei der Auslegung des HTFPR waren zweigeteilt: Einerseits betrafen sie die Fähigkeit des Reaktors, die Reaktionskinetik entkoppelt von anderen physikalischen Prozessen in einer Modellumgebung nachzubilden und dadurch das Produktspektrum einer als Einzeltropfen zugeführten Testsubstanz, beispielsweise einer Biomassesuspension, als Funktion der elementaren Parameter Temperatur und Verweilzeit darzustellen. Eine einfache Geometrie des Reaktors mit klar definierten Randbedingungen war hier entscheidend. In der zweiten Gruppe der Kriterien waren Aspekte des Reaktordesigns maßgeblich, die eine umfassende messtechnische Erfassung der wichtigen physikalischen Größen erlauben, aber auch zu einer modularen Bauweise des Reaktors führen, wodurch eine sehr gute Anpassungsfähigkeit des Reaktoraufbaus gewährleistet ist. Wichtig war insbesondere auch, dass mit einem geeigneten Reaktordesign die Wartung und der Austausch von Bauteilen erleichtert wird.

Die Auslegungskriterien an einen Forschungs- und Modellreaktor zur Untersuchung der thermochemischen Umwandlung von Testsubstanzen, beispielsweise von Biomassesuspensionen, in einer Pyrolyse- und Vergasungsumgebung konnten weitgehend und sehr zufriedenstellend erfüllt werden. Der HTFPR erreicht Temperaturen bis 1300 °C mit Aufheizraten der Testsubstanz im Bereich von 10^4 K/s. Die Verweilzeit der Produktgase im Reaktor ist variabel

über einen sehr weiten Bereich einstellbar. Die Reaktionszone des HTFPR hat aktuell einen Durchmesser von 0,15 m und ist 1,86 m lang. Auf Grund des modularen Aufbaus des Reaktors lässt sich die Länge der Reaktionszone und damit die Verweilzeit der Produktgase jedoch konstruktiv anpassen. Es können sowohl hochviskose als auch partikelbeladene Testsubstanzen als Einzeltropfen mit Durchmessern von wenigen Millimetern zugeführt werden. Eine initiale Testreihe mit Dodecan als Testsubstanz zeigte eine qualitativ gute Übereinstimmung mit berechneten Werten eines Reaktormodells.

Ein Ansatzpunkt für eine Verbesserung des Einsatzbereichs des Reaktors ist die Weiterentwicklung des keramischen Brennermoduls, wodurch die Aufheizrate der zugeführten Testsubstanz substantiell gesteigert werden kann. Darüber hinaus können die unbelegten seitlichen Zugänge des Reaktors für Probeentnahmen oder laserspektroskopische Messungen in unterschiedlichen Höhen der Reaktionszone genutzt werden. Großflächige Zugänge der obersten Kammer des Reaktors erlauben zudem die Anwendung von optischen Messmethoden, um die Veränderung der einfallenden Einzeltropfen im Eintrittsbereich in die Reaktionszone zu untersuchen.

Literatur

- [1] V. Masson-Delmotte u. a. *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Summary for Policymakers*. IPCC, 2018.
- [2] John Cook. *Skeptical Science. Getting skeptical about global warming skepticism*. URL: <https://skepticalscience.com/> (besucht am 23.02.2021).
- [3] James Manyika, Sven Smit und Jonathan Woetzel. *Climate risk and response: Physical hazards and socioeconomic impacts*. Hrsg. von McKinsey Global Institute. 2020.
- [4] United Nations. *COP 21 Übereinkommen von Paris*. 2015. URL: <https://www.bmu.de/gesetz/uebereinkommen-von-paris/> (besucht am 23.02.2021).
- [5] European Commission. *National energy and climate plans. EU countries' 10-year national energy and climate plans for 2021-2030*. URL: https://ec.europa.eu/info/energy-climate-change-environment/implementation-eu-countries/energy-and-climate-governance-and-reporting/national-energy-and-climate-plans_en (besucht am 23.02.2021).
- [6] K. Hartmann, J. Krois und B. Waske. *Ice core atmospheric carbon dioxide record. E-Learning Project SOGA: Statistics and Geospatial Data Analysis*. Department of Earth Sciences, Freie Universitaet Berlin. 2018. URL: <https://www.geo.fu-berlin.de/en/v/soga/Geodata-analysis/time-series-analysis/Data-sets-used/Ice-core-atmospheric-carbon-dioxide-record/index.html> (besucht am 23.02.2021).
- [7] Umweltbundesamt. *Erneuerbare Energien in Deutschland. Daten zur Entwicklung im Jahr 2019*. 2020.
- [8] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2020*. 2020.

- [9] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. *Energieeffizienz in Zahlen. Entwicklungen und Trends in Deutschland 2019*. 2019.
- [10] B. V. Mathiesen. *2015 Final Heating & Cooling Demand in Germany*. 2017. URL: https://heatroadmap.eu/wp-content/uploads/2018/09/HRE4-Country_presentation-Germany-1.pdf (besucht am 23.02.2021).
- [11] Gernot Klepper und Daniela Thrän. *Biomasse im Spannungsfeld zwischen Energie- und Klimapolitik. Potenziale – Technologien – Zielkonflikte*. 2019.
- [12] European Parliament. *RICHTLINIE (EU) 2018/ 2001 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES - vom 11. Dezember 2018 - zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen*. 2018. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/?uri=CELEX:32018L2001> (besucht am 27.02.2021).
- [13] Henrik Lund, Poul Alberg Østergaard, David Connolly und Brian Vad Mathiesen. „Smart energy and smart energy systems“. In: *Energy* 137 (2017), S. 556–565. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2017.05.123.
- [14] Matthias Altmann. *Power to Gas. Status und Perspektiven 2014*. Ludwig Bölkow Systemtechnik GmbH, 2014. URL: https://www.bee-ev.de/fileadmin/Publikationen/Pr%C3%A4sentationen/Hannover_Messe_2014/20140409_Power_to_gas_Matthias_Altmann.pdf (besucht am 23.02.2021).
- [15] Carsten Agert u. a. *Wasserstoff als ein Fundament der Energiewende. Teil 2: Sektorenkopplung und Wasserstoff: Zwei Seiten der gleichen Medaille*. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., 2020.
- [16] Franz Fischer und Hans Tropsch. „Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Parafinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege“. Patentschrift Nr. 484337. 1929.
- [17] J. C. van Dyk, M. J. Keyser und M. Coertzen. „Syngas production from South African coal sources using Sasol–Lurgi gasifiers“. In: *International Journal of Coal Geology* 65.3-4 (2006), S. 243–253. ISSN: 01665162. DOI: 10.1016/j.coal.2005.05.007.
- [18] Jörg Adolf, Horst Fehrenbach, Uwe Fritsche und Dorothea Liebig. „Welche Rolle können Biokraftstoffe im Verkehrssektor spielen?“ In: *Wirtschaftsdienst* 93.2 (2013), S. 124–131. ISSN: 0043-6275. DOI: 10.1007/s10273-013-1496-2.

-
- [19] Julika Witte, Hrsg. *Biomasse im Spannungsfeld zwischen Energie- und Klimapolitik. Strategien für eine nachhaltige Bioenergienutzung*. München, Halle (Saale) und Mainz: Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina und Union der Deutschen Akademien der Wissenschaften, 2019.
- [20] IEA Bioenergy. *Task 39*. URL: <http://demoplants.bioenergy2020.eu/> (besucht am 23.02.2021).
- [21] Karlsruher Institut für Technologie. *bioliq*. URL: <https://www.bioliq.de/> (besucht am 23.02.2021).
- [22] Gabriele Ilg. *Karlsruher Verfahren Bioliq gewinnt Award*. 2007. URL: <https://www.process.vogel.de/karlsruher-verfahren-bioliq-gewinnt-award-a-61050/> (besucht am 23.02.2021).
- [23] N. Dahmen und E. Dinjus. „Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82.8 (2010), S. 1147–1152. ISSN: 0009-286X. DOI: 10.1002/cite.201000082.
- [24] Thomas Bürke, Hrsg. *Synthesekraftstoffe aus Biomasse. Das Karlsruher Verfahren bioliq*. 1. Aufl., 1. Nachdr. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 104 S. ISBN: 9783527407279.
- [25] Edmund Henrich, Nicolaus Dahmen und Eckhard Dinjus. „Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification“. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3.1 (2009), S. 28–41. ISSN: 1932104X. DOI: 10.1002/bbb.126.
- [26] Eckhard Dinjus und Nicolaus Dahmen. „DAS BIOLIQU-VERFAHREN. Konzept, Technologie und Stand der Entwicklung“. In: *Motortechnische Zeitschrift* 71 (2010).
- [27] Deutscher Bundestag. *Biokraftstoffe der zweiten Generation Ausarbeitung*. 2006.
- [28] Cataldo de Blasio. *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. Cham: Springer International Publishing, 2019. 429 S. ISBN: 978-3-030-11598-2. DOI: 10.1007/978-3-030-11599-9.
- [29] Nicolaus Dahmen, Edmund Henrich, Eckhard Dinjus und Friedhelm Weirich. „The bioliq bioslurry gasification process for the production of biosynfuels, organic chemicals, and energy“. In: *Energy, Sustainability and Society* 2.1 (2012). DOI: 10.1186/2192-0567-2-3.

- [30] Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann und Hermann Hofbauer, Hrsg. *Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Kaltschmitt, Martin (HerausgeberIn) Hartmann, Hans (HerausgeberIn) Hofbauer, Hermann (HerausgeberIn). Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2016. 1867 S. ISBN: 9783662474389.
- [31] Nicolaus Dahmen u. a. „The bioliq process for producing synthetic transportation fuels“. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 6.3 (2017), e236. ISSN: 20418396. DOI: 10.1002/wene.236.
- [32] Thomas Kolb u. a. „Tackling the challenges in modelling entrained-flow gasification of low-grade feedstock“. In: *Journal of the Energy Institute* 89.4 (2016), S. 485–503. ISSN: 17439671. DOI: 10.1016/j.joei.2015.07.007.
- [33] Mark Eberhard u. a. „Der bioliq-Flugstromvergaser - ein Baustein der Energiewende“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90.1-2 (2018), S. 85–98. ISSN: 0009-286X. DOI: 10.1002/cite.201700086.
- [34] S. Fleck u. a. „Entrained flow gasification Part 1: Gasification of glycol in an atmospheric-pressure experimental rig“. In: *Fuel* 217 (2018), S. 306–319. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.077.
- [35] Georg Eckel u. a. „Entrained flow gasification. Part 3: Insight into the injector near-field by Large Eddy Simulation with detailed chemistry“. In: *Fuel* 223 (2018), S. 164–178. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.176.
- [36] E. Cetin, R. Gupta und B. Moghtaderi. „Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity“. In: *Fuel* 84.10 (2005), S. 1328–1334. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.07.016.
- [37] HVIGasTech. URL: <http://www.hvigastech.org/> (besucht am 23.02.2021).
- [38] M. Mancini u. a. „Entrained flow gasification. Part 2: Mathematical modeling of the gasifier using RANS method“. In: *Fuel* 225 (2018), S. 596–611. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.03.100.
- [39] Simon Hafner, Arash Rashidi, Georgiana Baldea und Uwe Riedel. „A detailed chemical kinetic model of high-temperature ethylene glycol gasification“. In: *Combustion Theory and Modelling* 15.4 (2011), S. 517–535. ISSN: 1364-7830. DOI: 10.1080/13647830.2010.547602.

-
- [40] Trupti Kathrotia, Clemens Naumann, Patrick Oßwald, Markus Köhler und Uwe Riedel. „Kinetics of Ethylene Glycol: The first validated reaction scheme and first measurements of ignition delay times and speciation data“. In: *Combustion and Flame* 179 (2017), S. 172–184. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.01.018.
- [41] Quentin Fradet, Marina Braun-Unkloff und Uwe Riedel. „A Sectional Approach for the Entrained-Flow Gasification of Slurry Fuels“. In: *Energy & Fuels* 32.12 (2018), S. 12532–12544. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02785.
- [42] Quentin Fradet. „Novel modeling approaches for the entrained-flow gasification of bio-slurries“. Institute of Combustion Technology for Aerospace Engineering (IVLR). Dissertation. Universität Stuttgart, 2020. 183 S.
- [43] OpenCFD Ltd. *OpenFOAM*. URL: <https://www.openfoam.com/> (besucht am 23.02.2021).
- [44] Eckart Laurien und Herbert Oertel jr. *Numerische Strömungsmechanik. Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit*. 5., überarb. u. erw. Aufl. 2013. Laurien, Eckart (author.) Oertel jr., Herbert (author.) Wiesbaden und s.l.: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. 317 S. ISBN: 9783658031442. DOI: 10.1007/978-3-658-03145-9.
- [45] Massimiliano Di Domenico, Peter Gerlinger und Manfred Aigner. „Development and validation of a new soot formation model for gas turbine combustor simulations“. In: *Combustion and Flame* 157.2 (2010), S. 246–258. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.10.015.
- [46] Tunei Lin, Elke Goos und Uwe Riedel. „A sectional approach for biomass: Modelling the pyrolysis of cellulose“. In: *Fuel Processing Technology* 115 (2013), S. 246–253. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.048.
- [47] Kai Sun u. a. „TDL absorption sensors for gas temperature and concentrations in a high-pressure entrained-flow coal gasifier“. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34.2 (2013), S. 3593–3601. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2012.05.018.
- [48] P. Brüggemann, F. Baitalow, P. Seifert, B. Meyer und H. Schlichting. „Behaviour of heavy metals in the partial oxidation of heavy fuel oil“. In: *Fuel Processing Technology* 91.2 (2010), S. 211–217. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.09.020.

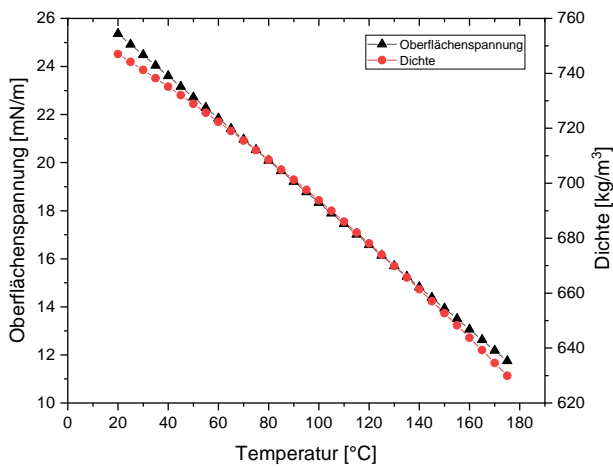
- [49] Per Carlsson u. a. „Experimental investigation of an industrial scale black liquor gasifier. 1. The effect of reactor operation parameters on product gas composition“. In: *Fuel* 89.12 (2010), S. 4025–4034. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.05.003.
- [50] Aaron D. Lewis, Emmett G. Fletcher und Thomas H. Fletcher. „CO₂ Gasification Rates of Petroleum Coke in a Pressurized Flat-Flame Burner Entrained-Flow Reactor“. In: *Energy & Fuels* 28.7 (2014), S. 4447–4457. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef500690j.
- [51] Alexander Tremel und Hartmut Spliethoff. „Gasification kinetics during entrained flow gasification – Part II: Intrinsic char reaction rate and surface area development“. In: *Fuel* 107 (2013), S. 653–661. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.10.053.
- [52] Suhui Li und Kevin J. Whitty. „Physical phenomena of char–slag transition in pulverized coal gasification“. In: *Fuel Processing Technology* 95 (2012), S. 127–136. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.12.006.
- [53] Antonio Soria-Verdugo, Elke Goos, Andrés Morato-Godino, Nestor García-Hernando und Uwe Riedel. „Pyrolysis of biofuels of the future: Sewage sludge and microalgae – Thermogravimetric analysis and modelling of the pyrolysis under different temperature conditions“. In: *Energy Conversion and Management* 138 (2017), S. 261–272. ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.01.059.
- [54] Muhammad F. Irfan, Muhammad R. Usman und K. Kusakabe. „Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review“. In: *Energy* 36.1 (2011), S. 12–40. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2010.10.034.
- [55] Andreas Mueller u. a. „Gasification Kinetics of Biomass- and Fossil-Based Fuels: Comparison Study Using Fluidized Bed and Thermogravimetric Analysis“. In: *Energy & Fuels* 29.10 (2015), S. 6717–6723. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01123.
- [56] Erwin Müller-Erlwein. *Chemische Reaktionstechnik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. 286 S. ISBN: 978-3-658-09395-2. DOI: 10.1007/978-3-658-09396-9.
- [57] Herbert Sigloch. *Technische Fluidmechanik*. 8., überprüfte und aktualisierte Aufl. Berlin: Springer, 2012. 581 S. ISBN: 3642228445.
- [58] Peter Stephan u. a. *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. 2024 S. ISBN: 978-3-662-52988-1. DOI: 10.1007/978-3-662-52989-8.

- [59] Martin Th. Dillmann. „Entwicklung laserspektroskopischer Verfahren für den quantitativen Nachweis von Stickoxid und die Bestimmung der Temperatur in Hochdruckflammen“. Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt. Dissertation. Universität Stuttgart, 2004.
- [60] Johannes Berger. „Aufbau und Test eines vollkeramischen Brenners für den Einsatz im Hochtemperatur-Flashpyrolyse-Reaktor“. Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt. Bachelorarbeit. Universität Stuttgart, 2017.
- [61] Frank Bernhard. *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. 1631 S. ISBN: 978-3-642-24505-3. DOI: 10.1007/978-3-642-24506-0.
- [62] Meilhaus Electronic GmbH. *Datenblatt RedLab TC USB*. 2020. URL: https://www.meilhaus.de/cosmoshop/default/articleMedia/redlab-tc/de/1_Datenblatt_ME_RedLab-TC_de.pdf (besucht am 23.02.2021).
- [63] OMEGA. *Datenblatt UTC-USB Universal-Thermoelement-USB-Umsetzer*. 2020. URL: <https://www.omega.de/das/pdf/UTC-USB.pdf> (besucht am 23.02.2021).
- [64] Bruno Kolb. *Gaschromatographie in Bildern*. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 258 S. ISBN: 978-3-527-30687-9.
- [65] Beinlich Pumpen GmbH. *Exzentrerschneckenpumpe VISCO.pump*. URL: <https://www.beinlich-pumps.com/de/exzentrerschneckenpumpe-visco-pump.html> (besucht am 23.02.2021).
- [66] Dominik Surek. *Pumpen für Abwasser- und Kläranlagen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. ISBN: 978-3-658-02959-3. DOI: 10.1007/978-3-658-02960-9.
- [67] Serge Zacher und Manfred Reuter. *Regelungstechnik für Ingenieure*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017. 534 S. ISBN: 978-3-658-17631-0. DOI: 10.1007/978-3-658-17632-7.
- [68] U. Santo u. a. „Conversion of Biomass Based Slurry in an Entrained Flow Gasifier“. In: *Chemical Engineering & Technology* 30.7 (2007), S. 967–969. ISSN: 09307516. DOI: 10.1002/ceat.200700089.
- [69] Hans J. Paus. *Physik in Experimenten und Beispielen. Mit 65 Tabellen*. ger. 2., aktualisierte und überarb. Aufl. München: Hanser, 2002. 1043 S. ISBN: 3-446-22135-2.
- [70] Springer Nature Switzerland AG. *Springer Materials*. URL: <https://materials.springer.com/> (besucht am 23.02.2021).

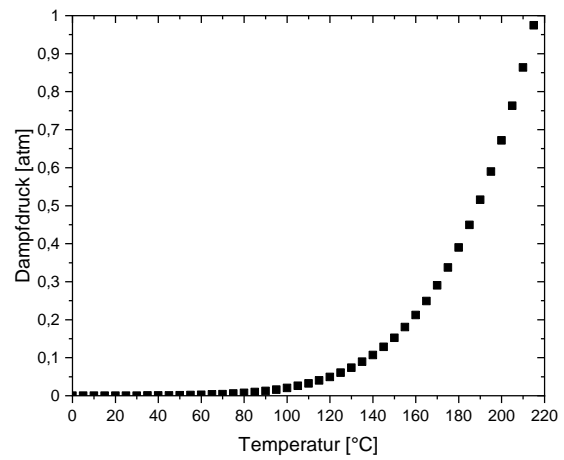
- [71] Karlsruher Institut für Technologie. *EG-Sicherheitsdatenblatt Pyrolyseöl*. 2012.
- [72] Herbert Budzikiewicz und Mathias Schäfer. *Massenspektrometrie. Eine Einführung*. 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. 222 S. ISBN: 978-3-527-32911-3.
- [73] Quentin Fradet. *Persönliche Mitteilung*.
- [74] Clemens Naumann. *Persönliche Mitteilung*.
- [75] R. J. Kee, F. M. Rupley und J. A. Miller. *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories Report SAND89-8009*. Sandia National Laboratories, 1989.
- [76] Trupti Kathrotia, Patrick Oßwald, Markus Köhler, Nadezhda Slavinskaya und Uwe Riedel. „Experimental and mechanistic investigation of benzene formation during atmospheric pressure flow reactor oxidation of n-hexane, n-nonane, and n-dodecane below 1200 K“. In: *Combustion and Flame* 194 (2018), S. 426–438. ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.05.027.

Anhang

A Stoffwerte

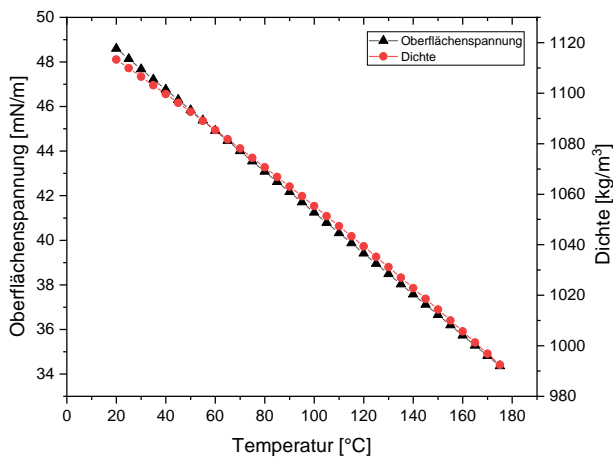


(a) Dichte und Oberflächenspannung

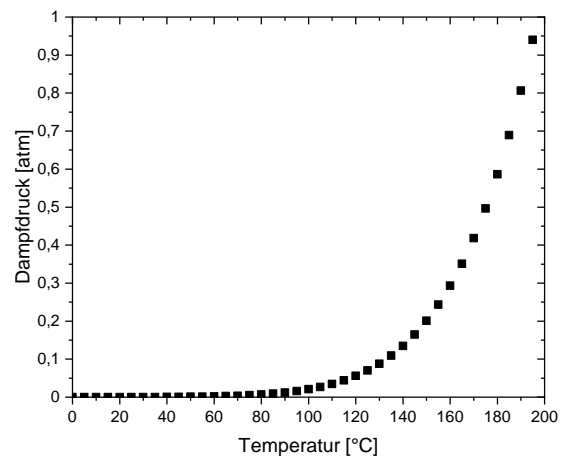


(b) Dampfdruck

Abbildung A.1: Stoffwerte von Dodecan [58]



(a) Dichte und Oberflächenspannung



(b) Dampfdruck

Abbildung A.2: Stoffwerte von Ethylenglycol [58]

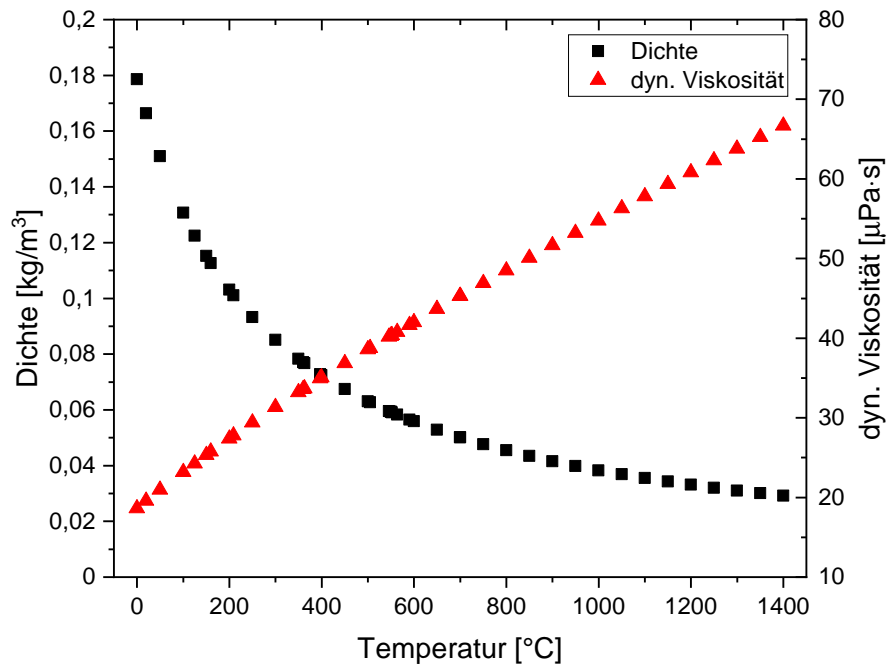
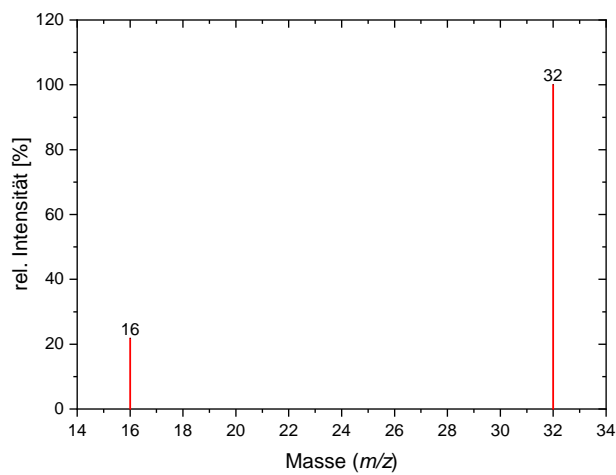
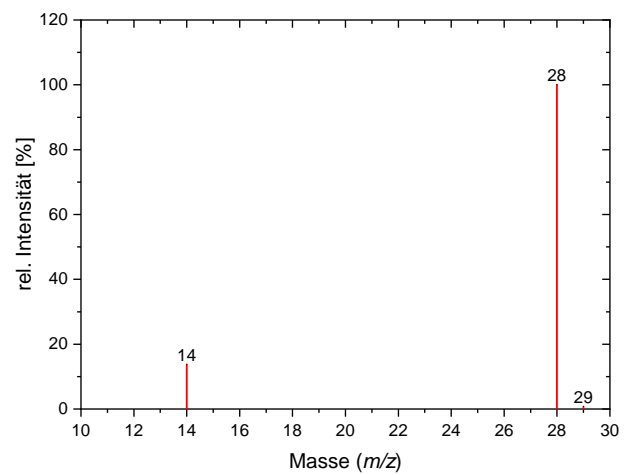


Abbildung A.3: Dichte und dynamische Viskosität von Helium [58]

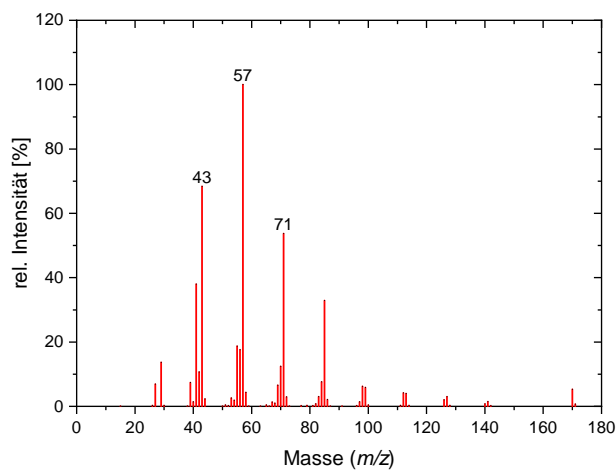
B Massenspektren



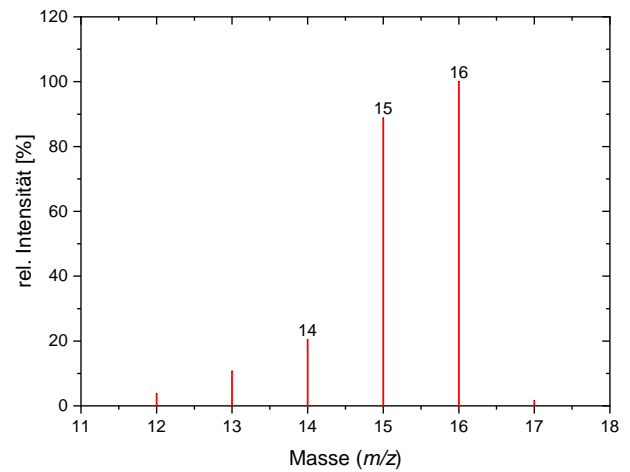
(a) Sauerstoff



(b) Stickstoff



(c) Dodecan



(d) Methan

Abbildung B.1: Massenspektren