

Modellierung der Hochdruck-Partialoxidation von Heiz- und Schweröl

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und
Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.),

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Andreas Ortwein

geboren am 30.12.1979 in Leipzig.

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Meyer, Freiberg
Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis, Freiberg

Tag der Verleihung: 22. Juni 2011

Vorwort

Als ich im Jahr 2005 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (IEC) der TU Bergakademie Freiberg anfang, war Art und Umfang dieser Dissertation noch nicht absehbar. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens waren fluiddynamische Berechnungen an der Freiburger Technikumsanlage „HP-POX“ (High-Pressure Partial Oxidation) durchzuführen. Bei der Bearbeitung dieser Aufgabenstellung tauchten über die Jahre verschiedene Probleme auf, deren Lösung zu einem tieferen Verständnis der Vorgänge im Hochdruck-Flugstromreaktor und einem Fortschritt in der Simulation desselben führten. Die Ergebnisse der von mir im HP-POX-Team durchgeführten Untersuchungen werden an dieser Stelle zusammengefasst.

Hervorheben möchte ich an dieser Stelle die vorzügliche Betreuung durch Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Meyer, der sich stets für Neuerungen offen zeigte, Neugier förderte und meine wissenschaftliche Arbeit am IEC mit allen Mitteln unterstützte. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis möchte ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung danken. Auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Heschel möchte ich danken, dessen Ratschläge und stets konstruktive Kritik mir fortwährend geholfen haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Peter Seifert bedanken. In seiner Position als wissenschaftlicher Leiter des Projektes war er mir nicht nur durch seine fachliche Betreuung von großer Bedeutung, auch menschlich konnte er mir über die unvermeidlichen Tiefpunkte während des Verfassens dieser Arbeit hinweghelfen.

Allen Mitarbeiter des HP-POX-Teams möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken, so hat die Arbeit auch nachts noch Spaß gemacht.

Ohne die Vorarbeiten von Herrn Dr.-Ing. René Zeißler vom IEC wären die Verweilzeitmessungen an der Anlage nicht möglich gewesen, aber auch Herrn Dr. Jentsch und Herrn Dr. Zeuner vom Dresdner Institutsteil des Fraunhofer-Instituts für Zerstörungsfreie Prüfverfahren möchte ich für die Unterstützung bei den Arbeiten danken. Auch Herrn Dr.-Ing. Dieter Ulber von der Lurgi GmbH möchte ich an dieser Stelle danken, ich habe viel anhand der von ihm entwickelten Programme lernen können.

Desweiteren möchte ich mich bedanken bei den Mitarbeitern des Instituts für Keramik, Glas und Baustofftechnik, die mir sehr bei den Arbeiten zur Rußcharakterisierung geholfen haben. Insbesondere Herr Dr.-Ing. Wolfgang Schärfl und Herr Michael Hampel seien dabei genannt.

Außerdem geht mein Dank an die studentischen Hilfskräfte und Diplomanden, deren Fleiß sich in einigen der zahlreichen Messungen wiederfindet.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meiner Freundin Isa bedanken, die mich mit allen Mitteln unterstützt haben.

Das Forschungsvorhaben (BMW-Förderkennzeichen 0327113B), in dessen Rahmen diese Untersuchungen stattfanden, ist ein Gemeinschaftsprojekt der TU Bergakademie Freiberg und der Lurgi GmbH (Air Liquide Gruppe). Es wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft sowie vom Sächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Inhaltsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VII
Abkürzungen, Konstanten und Formelzeichen	IX
Abkürzungsverzeichnis	IX
Konstanten	X
Formelzeichen	X
1 Einleitung	1
1.1 Einführung	1
1.2 Hochdruck-Partialoxidation flüssiger Einsatzstoffe	4
1.3 Zielstellung und Gliederung der Arbeit	7
2 Einsatzstoffe	8
2.1 Zusammensetzung der verwendeten Einsatzstoffe	8
2.2 Thermogravimetrische Analyse	11
2.2.1 Grundlagen	11
2.2.2 Isotherme Thermogravimetrie	14
2.2.3 Nicht-isotherme Thermogravimetrie	15
2.2.4 Auswertung	16
2.2.5 Apparatur zur Bestimmung des Tropfenverhaltens	20
3 Verweilzeitmessungen	24
3.1 Messprinzip	24
3.2 Schwächung der Gamma-Strahlung	25
3.2.1 Absorptionsgesetz	25
3.2.2 Abstandsgesetz	26
3.2.3 Numerische Berechnung der Schwächung	27

3.3	Durchführung	28
3.4	Auswertung	33
3.5	Übertragungsverhalten von Reaktoren	36
3.6	Faltung	39
4	Numerische Strömungsmechanik	41
4.1	Grundlagen	41
4.2	Finite-Volumen-Methode	43
4.3	Gitternetz	44
4.4	Turbulenz	45
4.5	Modellierung der Gasphasenreaktion	48
4.5.1	Mischungsbruchmodell	48
4.5.2	Detaillierte Reaktionsmechanismen	51
4.5.3	Das Eddy Dissipation Concept Model (EDC Model)	53
4.5.4	Transportgleichungs-PDF-Verfahren	54
4.6	Modellierung der diskreten Phase	55
4.6.1	Euler-Lagrange-Ansatz für das Diskrete-Partikel-Modell	56
4.6.2	Gewichtskraft	57
4.6.3	Widerstandskräfte auf Partikel	58
4.6.4	Wärmebilanz des Tropfens	60
4.6.5	Größenänderung, Koksbildung und Cenosphärenbildung	62
4.6.6	Tropfenzusammensetzung	66
4.6.7	Modellierung der Oberflächenreaktion	68
4.7	Strahlung	71
5	Durchführung der Berechnungen	72
5.1	Angewandte Modelle	72
5.2	Ausgewählte Randbedingungen	73
5.2.1	Eingangsparameter	73
5.2.2	Wärmedurchgang durch die Reaktorwand	75
5.3	Analyse der Ergebnisse	76
5.3.1	Strömungsprofil	76
5.3.2	Auswertung der Temperaturprofile	78
5.3.3	Vergleich mit Konzentrationen	80
5.3.4	Vergleich mit den Verweilzeitmessungen	83
5.3.5	Beurteilung der simulierten Rückstandsbildung	92
5.3.6	Anmerkungen zur Modellierung	94
6	Untersuchung der Vergasungsrückstände	96
6.1	Einleitende Überlegungen	96

6.2	Rasterelektronenmikroskopie	97
6.3	Bestimmung von Partikelgrößen mittels Laserbeugung	98
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
7.1	Zusammenfassung	103
7.2	Ausblick	104
	Literaturverzeichnis	106
	Anhänge	118
A	Verwendeter Mechanismus	119
A.1	ATRMech	119
B	Additivität von Momenten bei Faltung	123
B.1	Anfangsmoment	123
B.2	Zweites Moment	125

Tabellenverzeichnis

2.1	Elementare Zusammensetzung von Rohöl	9
2.2	Flüssige Einsatzstoffe an der IEC-HP-POX	11
2.3	Einige gebräuchliche Umsatzfunktionen	14
3.1	Massenschwächungskoeffizienten	26
3.2	Zusammenfassung der Verweilzeitmessungen	33
3.3	Ergebnisse der Verweilzeitmessung Nr. 11	35
4.1	Beispiel für Arrhenius-Parameter druckabhängiger Reaktionen	52
4.2	Modellkomponenten für detaillierte Reaktionsmechanismen	67
4.3	Konstanten der Oberflächenreaktionen	69
5.1	Aufbau der Reaktorausmauerung	76
5.2	Temperaturen am Reaktoraustritt	79
5.3	Konzentration von Kohlenmonoxid am Austritt	81
5.4	Konzentration von Wasserstoff am Austritt	81
5.5	Konzentration von Kohlendioxid am Austritt	81
5.6	Konzentration von Methan am Austritt	81
5.7	Auswertung simulierter Tropfengrößenklassen	93
A.1	Reaktionsgleichungen des ATRMech	119

Abbildungsverzeichnis

1.1	Nutzung von Synthesegas	2
1.2	Blockschaltbild HP-POX im MPG-Betrieb	3
1.3	Prinzip des MPG-Verfahrens	4
1.4	Schematische Darstellung der Reaktorgeometrie	6
2.1	Strukturbeispiele typischer Ölbestandteile	9
2.2	Strukturbeispiel für ein ölbasierte Asphaltene	10
2.3	Aufbau eines Hochdruck-TGA-Reaktors	12
2.4	Umsatz bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten	17
2.5	Kinetische Analyse nach FLYNN-WALL	18
2.6	Kinetische Analyse nach MIURA	18
2.7	Vergleich der Methoden nach FLYNN-WALL und MIURA	19
2.8	Präexponentielle Faktoren nach MIURA	20
2.9	Schema eines Hochdruck-Fallrohr-Reaktors	22
3.1	Lage der Achsen zum Reaktor	27
3.2	Gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Radius	29
3.3	Detektoren zur Verweilzeitmessung	31
3.4	Tracerzählrate in der Nähe der Einspeisung	32
3.5	Tracerzählrate auf der ersten Messebene	32
3.6	Tracerzählrate mit niedrigem Signalniveau	35
3.7	Übertragungsverhalten	36
3.8	Verweilzeitverhalten des Idealkessels	37
3.9	Verweilzeitverhalten des idealen, laminaren Rohrreaktors	38
3.10	Faltung der Eingangsfunktion mit einer Übertragungsfunktion	39
4.1	Beispiel für ein erzeugtes Gitter	45
4.2	Reynolds-Mittelung von Schwankungsgrößen	47
4.3	Temperaturverteilung in einer PDF	50
4.4	Verknüpfung von CFD und PDF	55
4.5	Widerstandsbeiwert einer Kugel	59
4.6	Schema einer Cenosphäre	62

4.7	Schematische Darstellung der Koksbildung	63
4.8	Aufnahme einer Cenosphäre	66
5.1	Prinzipskizze einer Brennerlanze	75
5.2	Strömungsprofil der Nachrechnung von Tracermessung 11	77
5.3	Vergleich der Verweilzeitspektren unterschiedlicher Reaktoren	78
5.4	Temperaturprofil in der Nachrechnung von Tracermessung 11	79
5.5	Temperaturprofil (eingeschränkter Bereich) für Tracermessung 11	80
5.6	Verhalten der Methankonzentration im idealen Rohrreaktor	83
5.7	Anordnung der Messebenen im Reaktor	84
5.8	Rohdaten einer Verweilzeitsimulation	84
5.9	Angepasste Daten einer Verweilzeitsimulation, Messebene 1	85
5.10	Angepasste Daten einer Verweilzeitsimulation, Messebene 2	85
5.11	Angepasste Daten einer Verweilzeitsimulation, Messebene 3	86
5.12	Vergleich Messung und Simulation	86
5.13	Ungeglättete Dekonvolutionen	87
5.14	Geglättete Dekonvolutionen (Eingangsfunktionen)	88
5.15	Normierte Hüllkurve der Messsignale	89
5.16	Angepasste Eingangsfunktion für Tracermessung 11	89
5.17	Faltung von Eingangsfunktion und Verweilzeitfunktionen	90
5.18	Vergleich der Differenzen der ersten Momente	91
5.19	Zusammenhang anfängliche Tropfengröße und Rückstände	94
6.1	REM-Aufnahme von Vergasungsrückständen	97
6.2	REM-Aufnahme von Vergasungsrückständen	98
6.3	Korngrößenverteilung Quenchwasser-Rückstand	100
6.4	Wiederholbarkeit der KGV-Bestimmung	101
6.5	Auswirkungen unterschiedlicher Vorbehandlungszeiten	102

Abkürzungen, Konstanten und Formelzeichen

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ATR	Autothermal Reforming
CAE	Computer Aided Engineering
CFD	Computational Fluid Dynamics
DAEM	Distributed Activation Energy Model
DES	Detached Eddy Simulation
DNS	Direkte Numerische Simulation
DPM	Diskretes-Partikel-Modell
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Differenzthermogravimetrie
EDC	Eddy Dissipation Concept
FVM	Finite-Volumen-Methode
GRI	Gas Research Institute
HEL	Heizöl Extraleicht
HP-POX	High-Pressure Partial Oxidation
IFO	Intermediate Fuel Oil
ILDm	Intrinsic Low-Dimensional Manifold
ISAT	In Situ Adaptive Tabulation
JPDF	Joint Probability Density Function
KGv	Korngrößenverteilung
LES	Large-Eddy-Simulation
MOM	Method of Moments
MPG	Multi Purpose Gasification

Abkürzung	Bedeutung
PDF	Probability Density Function
POX	Partial Oxidation
PSD	Particle Size Distribution
QUICK	Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics
RANS	Reynolds-Averaged Navier-Stokes
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RNG	Renormalization Group
SFGT	Siemens Fuel Gasification Technologies
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UDF	User Defined Function
URF	Unterrelaxations-Faktor
VOF	Volume-of-Fluid

Konstanten

Konstante	Wert	Bedeutung
C_ξ	2,1377	Volumenanteilkonstante
C_τ	0,4082	Zeitskalenkonstante
d_T	0,14	Konstante zur Berechnung von <i>fall-off-Kurven</i>
g	$9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$	Beschleunigung durch Gravitation in Meereshöhe
M_C	$12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	molare Masse von atomarem Kohlenstoff
R	$8314,41 \frac{\text{J}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$	Universelle Gaskonstante
σ	$(5,670400 \pm 0,000040) \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$	Stefan-Boltzmann-Konstante

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$a_{S,i}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}}$	Oberflächenreaktionskonstante nach WEN
$a_{\text{diff},i}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}}$	Diffusionskonstante nach WEN

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
a_{Fr}	m	Abstand zwischen Streukörper und Detektor
a_T	-	Parameter zur Bestimmung von <i>fall-off-Kurven</i>
A_D	m ²	Detektorfläche
A_p	m ²	Partikeloberfläche
A_r	Bq	Aktivität
$A_{r,n}$	Bq	Nennaktivität
$A_{r,0}$	Bq	Aktivität zu Beginn der Messung
A_{Tr}	m ²	Tropfenoberfläche
Bo	-	Bodenstein-Zahl
$c(i)$	-	Konzentration eines inerten Stoßpartners i
$c(M)$	-	effektive Konzentration der inerten Stoßpartner
c_T	-	Parameter zur Berechnung von <i>fall-off-Kurven</i>
c_w	-	Widerstandsbeiwert
CFI	-	Coke Formation Index
D_{ax}	$\frac{m^2}{s}$	axialer Dispersionskoeffizient
d_B	m	Durchmesser der Gasblase im Partikel
d_L	m	Durchmesser der flüssigen Phase im Partikel
d_p	m	Partikel- bzw. Tropfendurchmesser
E_A	$\frac{kJ}{mol}$	(scheinbare) Aktivierungsenergie
$E_{A,j}$	$\frac{kJ}{mol}$	Aktivierungsenergie einer Reaktion j
$E_{S,i}$	$\frac{kJ}{mol}$	Aktivierungsenergie einer Oberflächenreaktion i nach WEN
f_{fuel}	-	Mischungsbruch des Brennstoffs
f_i	-	Stoßeffizienz einer Spezies
f_{sec}	-	Mischungsbruch des zweiten Brennstoffs
$f_{N,sec}$	-	normierter Mischungsbruch des zweiten Brennstoffs
f_{ox}	-	Mischungsbruch des Oxidationsmittels
F_{cent}	-	F-center-Wert
F_{cw}	N	Widerstandskraft
F_g	N	Gewichtskraft
F_T	-	Verbreiterungsfaktor zur Berechnung von <i>fall-off-Kurven</i>
H	$\frac{kJ}{mol}$	Enthalpie
i	-	Zähler

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
I	s^{-1}	Gammastrahlungsintensität
$I(\theta)$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Intensität des gestreuten Lichts in Abhängigkeit vom Winkel
$I_{L,0}$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Intensität des einfallenden Lichtes
J_1	-	Bessel-Funktion erster Gattung und erster Ordnung
k	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$	turbulente kinetische Energie
k_j	diverse	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion j
k_R	diverse	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
$k_{\text{ges},i}$	$\frac{\text{s}}{\text{m}}$	Reaktionskonstante des Partikelabbrands für Reaktion i
$k_{\text{diff},i}$	$\frac{\text{s}}{\text{m}}$	Diffusionsrate
$k_{\text{eq,H}_2}$	-	Gleichgewichtskonstante für Wasserstoff
$k_{\text{eq,H}_2\text{O}}$	-	Gleichgewichtskonstante für Wasser
$k_{\text{S},i}$	$\frac{\text{s}}{\text{m}}$	Reaktionskonstante einer Oberflächenreaktion
k_{Wz}	m^{-1}	Kreiswellenzahl = $\frac{2\pi}{\lambda_L}$
k_0	diverse	Reaktionskonstante einer Niederdruck-Reaktion
k_0, j	diverse	präexp. Faktor einer Reaktion j
k_∞	diverse	Reaktionskonstante einer Hochdruck-Reaktion
l_R	m	Länge eines Strömungsrohrs
m	kg	Masse allgemein
m_0	kg	Masse am Beginn einer Reaktion
m_f	kg	Masse am Ende einer Reaktion
m_K	kg	Koksmasse im Partikel
m_L	kg	Masse der flüssigen Phase im Partikel
m_p	kg	Partikel- bzw. Tropfenmasse
$m_{p,0}$	kg	initiale Partikel- bzw. Tropfenmasse
\dot{m}_V	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	Verdampfungsmassenstrom
\dot{m}_R	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	Reaktionsbedingter Massenverluststrom
n_{cells}	-	Anzahl der Zellen am Öleintritt in die simulierte Reaktorgeometrie
n_{stat}	-	Anzahl der Versuche beim Partikel-Tracking
n_T	-	Temperaturrexponent
n_{Tr}	-	Parameter zur Berechnung von <i>fall-off-Kurven</i>
n_j	-	Temperaturrexponent einer Reaktion j

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$n_{p,ges}$	-	Gesamtanzahl der untersuchten Partikel
Nu	-	Nußelt-Zahl
\dot{N}	s^{-1}	Tracerzählrate
p	Pa	Druck
$p_{eff,i}$	Pa	Effektivdruck einer Spezies i
p_i	Pa	Partialdruck einer Spezies i
p_{ges}	Pa	Gesamtdruck
p_r	-	Reduzierter Druck zur Berechnung von <i>fall-off-Kurven</i>
Pr	-	Prandtl-Zahl
q_ϕ	diverse	Quellterm einer Größe Φ
\dot{Q}_{Tr}	W	Wärmestrom in den Tropfen
\dot{Q}_K	W	Wärmestrom durch Konvektion
\dot{Q}_V	W	Wärmestrom durch Verdampfung
\dot{Q}_S	W	Wärmestrom durch Strahlung
\dot{Q}_R	W	Wärmestrom durch Reaktionswärme
r_i	m	Abstand eines Wegstücks i von der Rotationsachse
$r_{R,i}$	$\frac{kg}{m^2s}$	Reaktionsrate an der Oberfläche eines Partikels
Re	-	Reynolds-Zahl
s	diverse	Standardabweichung der Stichproben
s^2	diverse	Varianz der Stichproben
S_V	m^2	Oberfläche eines Kontrollvolumens
t	s	Zeit
$t_{1/2}$	s	Halbwertszeit
t_m	s	mittlere Verweilzeit
$t_{m,t}$	s	theoretische mittlere Verweilzeit
$t_{m,t,Txx}$	s	theoretische mittlere Verweilzeit von Tracermessung xx
T	K	Temperatur
T_A	K	adiabatische Flammentemperatur
$T_{diff,i}$	K	Bezugstemperatur nach WEN
T_m	K	Mittelwert aus Tropfen- und Gasphasentemperatur
T_O	K	Temperatur des Öls am Brennermund
T_{Tr}	K	(mittlere) Tropfentemperatur

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
T_∞	K	Temperatur in der Gasphase
T^*, T^{**}, T^{***}	K	Parameter zur Bestimmung von <i>fall-off-Kurven</i>
v	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
V_K	m^3	Volumen des Kokes im Partikel
V_L	m^3	Volumen der flüssigen Phase im Partikel
\vec{x}	m	Ortsvektor
x_q	-	Faktor für im Partikel verbleibende Reaktionswärme
y_i	m	y-Koordinate des Endes eines Wegstücks i
Y	-	Verhältnis zwischen Radien von Cenosphären und massiven Kohlenstoffpartikeln gleicher Masse
Y_i	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	Massenanteil einer Spezies i
z_i	m	z-Koordinate des Endes eines Wegstücks i
Z	-	Hilfsgröße zur Berechnung des Mechanismusfaktors ϕ_{O_2}

Griechische Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
α	-	Umsatz
α_{Fr}	-	dimensionsloser Größenparameter = $\frac{\pi d_p}{\lambda_L}$
α_{Tr}	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Tropfen und umgebender Gasphase
β	$\frac{\text{K}}{\text{min}}$	Aufheizrate
Γ	diverse	Diffusionskonstante einer Größe
Δh_V	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	spezifische Verdampfungsenthalpie
ΔH_R	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$	Reaktionsenthalpie
ϵ	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}^3}$	Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie
ϵ_{Tr}	-	Gesamtemissionsgrad eines Tropfens
θ	rad	Winkel bezogen auf den ursprünglichen Laserstrahl
Θ	-	dimensionslose Temperatur
λ_G	$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$	Wärmeleitfähigkeit des Gases
λ_L	nm	Wellenlänge eines Lasers
λ_r	s^{-1}	Zerfallskonstante

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
ν	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	kinematische Viskosität
ν_e	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	kinematische Wirbelviskosität
ξ^*	-	Längenanteil der <i>fine scales</i>
ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte allgemein
ρ_f	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Fluiddichte
ρ_K	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte des Kokses im Partikel
ρ_L	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte der flüssigen Phase im Partikel
ρ_p	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Partikeldichte
τ	m	Dicke der Koksschicht auf einem Partikel
τ_c	m	kritische Dicke der Koksschicht auf einem Partikel
τ^*	s	Kolmogorovsche Mikrozeitskala
ϕ	diverse	Platzhalter für beliebige Transport- oder Feldgrößen
ϕ_{O_2}	-	Mechanismusfaktor der Sauerstoffoberflächenreaktion

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einführung

Der weltweite Energieverbrauch im Jahr 2005 betrug 135,3 Millionen GWh, für das Jahr 2030 wird ein Anstieg auf über 200 Millionen GWh prognostiziert [1]. Da es gleichzeitig zu einer zunehmenden Verknappung der fossilen Rohstoffe kommt, müssen die natürlichen Ressourcen zukünftig immer effizienter genutzt werden. Ein wichtiger Beitrag dazu ist die stoffliche Verwertung von bei der Erdölproduktion und -verarbeitung anfallenden Nebenprodukten beispielsweise zur Synthese von Methanol. Auch die Nutzung von bisher für die Treibstoffgewinnung vernachlässigten Kohlenwasserstoffressourcen wie Schwerölen und Asphaltenen gewinnt dadurch an Bedeutung [2]. Mit der Hochdruck-Partialoxidation existiert ein vielfältig nutzbares thermo-chemisches Konversionsverfahren, um auch schwere Rückstände aus der Erdölverarbeitung mit Hilfe von Sauerstoff und Wasserdampf zu Synthesegas umzuwandeln [3], welches (wie in Abbildung 1.1 gezeigt) als Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Anwendungen dient [4].

Der für den Prozess verwendete Begriff „Partialoxidation“ statt des heute gebräuchlicheren „Vergasung“ ist dabei historisch entstanden, so schreibt 1962 MEUNIER über oxidative Umwandlungen: „[...] umfasst alle Umwandlungsprozesse, bei denen die verschiedenartigsten Brennstoffe durch Umsetzung mit freiem oder gebundenem Sauerstoff in Brenngase verwandelt werden. Auf feste Brennstoffe übertragen heisst [sic] dieses Verfahren Vergasung. Seiner Anwendung auf gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe hat man verschiedene mehr oder weniger glücklich gewählte Benennungen gegeben, unter denen wir vorzugsweise die Bezeichnungen ‘Teiloxydation’ und ‘Umwandlung’ gebrauchen werden.“ [5]

Bei der Partialoxidation erfolgt die Reaktion der Kohlenwasserstoffe bei relativ hohen Temperaturen in der Gasphase (meist 1200–1400°C), wobei diese Temperatu-

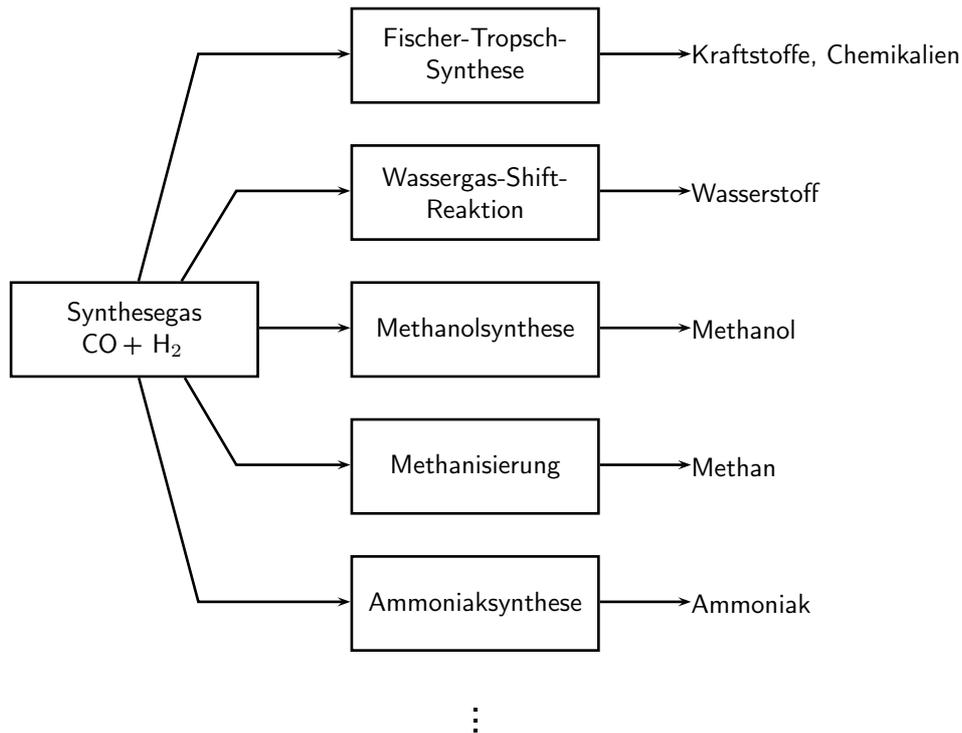
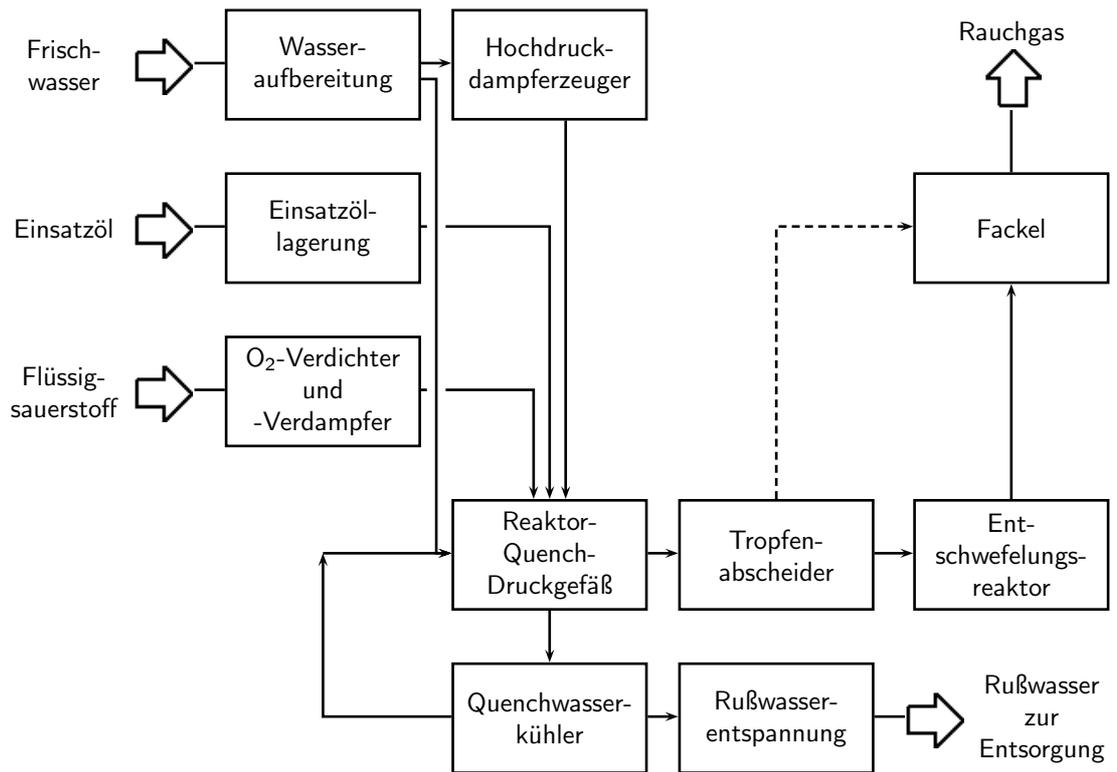


Abbildung 1.1: Beispiele für die Nutzung von Synthesegas nach [4]

ren erreicht werden, indem ein Teil der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oxidiert wird. Als Verfahren für diese partielle Oxidation von flüssigen Kohlenwasserstoffen ohne Katalysator werden im Wesentlichen die Vergasung nach Texaco, die Shell-Vergasung und Lurgis Multi Purpose Gasification (MPG) genannt [6, 7]. Das letztgenannte Verfahren wurde in Freiberg am Standort Reiche Zeche in Form einer Technikumsanlage mit einer thermischen Leistung von 5 MW realisiert.

Ein wichtiges Ziel der Forschung im Bereich der Hochdruck-Partialoxidation ist die Steigerung des Prozessdrucks, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen. Durch einen erhöhten Druck bei der Synthesegaserzeugung kann einerseits eine Zwischenverdichtung für nachfolgende Prozesse vermieden werden, die mit hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden wäre. Zum anderen werden dadurch erhöhte Durchsätze bei gleichem Reaktorvolumen bzw. kleinere Bauformen bei gleichem Durchsatz ermöglicht [8]. In der Technikumsanlage in Freiberg (im weiteren IEC-HP-POX) können Drücke bis zu 100 bar(Ü) realisiert werden.



-----> alternativer Rohgaspfad bei niedrigem Schwefelgehalt

Abbildung 1.2: Blockschaftbild der HP-POX-Technikumsanlage im MPG-Betrieb

1.2 Hochdruck-Partialoxidation flüssiger Einsatzstoffe

Bei der Hochdruck-Partialoxidation im MPG-Verfahren wird der flüssige Einsatzstoff zunächst mit Dampf zerstäubt und anschließend über einen Brenner unterstöchiometrisch mit dem Vergasungsmittel (Sauerstoff und Wasserdampf) in Kontakt gebracht (siehe Abbildung 1.2). Es handelt sich dabei um ein Flugstromverfahren, bei dem sich der Brenner an der Oberseite des Druckreaktors befindet. Durch den Einsatz unterschiedlicher Brennergeometrien erfolgt bei vorgegebener Verweilzeit die Einhaltung der erforderlichen Geschwindigkeiten am Brennermund (Minimalgeschwindigkeit zur Vermeidung von Schäden am Brenner, Maximalgeschwindigkeit um Ablösen der Flamme zu verhindern).

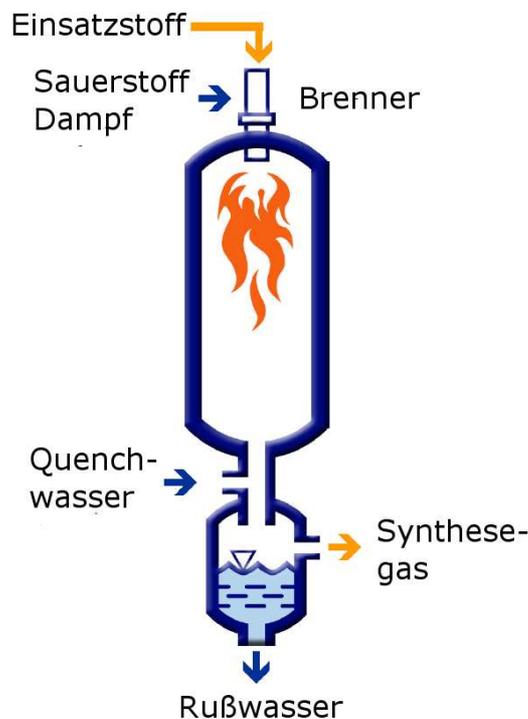


Abbildung 1.3: Prinzip des MPG-Reaktors (nach [9])

Bei den an der IEC-HP-POX verwendeten Brennern zur Ölvergasung existieren unterschiedliche Brennerkonfigurationen bezüglich der Anordnung der Medienströme. Die Gestaltung der Brennerlanze wird in Kapitel 5.1 weitergehend behandelt, für die übliche Variante ist dort in Abbildung 5.1 eine Prinzipskizze aufgeführt.

Die Reaktion findet in einem Reaktor mit Ausmauerung statt, das Prinzip ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Die Nutzung beispielsweise eines Kühlschirms mit Was-

serkühlung ist in der IEC-HP-POX nicht möglich. Dazu wäre ein Einsatzstoff erforderlich, dessen Aschegehalt ausreichend hoch ist, um auf dem Kühlschirm einen schützenden Schlackefilm zu bilden, wie dies beispielsweise bei der Kohlevergasung im SFGT-Verfahren (Siemens Fuel Gasification Technologies) der Fall ist. Diese Aschegehalte sind mit Öl normalerweise kaum zu realisieren. Der Einsatz einer Reaktorausmauerung erfordert vergleichsweise lange Aufheizzeiten in der Größenordnung von ein bis zwei Tagen.

Durch maßgefertigte feuerfeste Einbauten können die Konturen und das Innenvolumen des Reaktors verändert werden. Eine innere Konfiguration dieses Flugstromreaktors ist in Abb. 1.4 zu erkennen. Das sich an den Reaktorfreiraum anschließende „Rohr“ ist durch solche Einbauten entstanden und nicht typisch für Flugstromreaktoren. Durch die im Reaktor ablaufende Partialoxidation entsteht ein H_2 und CO enthaltendes Heißgas, welches im direkt daran angrenzenden Quenchraum (der sich mit dem Reaktor in einem Druckgefäß befindet) mit Wasser abgekühlt wird (Rohgas). Anschließend wird es bei Bedarf (das heißt, bei Überschreiten bestimmter Grenzwerte an schwefelhaltigen Bestandteilen wie Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid im Rohgas) mittels eines ZnO -Festbettreaktors entschwefelt [8]. In Industrieanlagen steht das Gas danach als Rein- bzw. Synthesegas für weiterführende Prozesse (zum Beispiel Methanolsynthese oder Fischer-Tropsch-Verfahren) zur Verfügung, an der IEC-HP-POX wird es derzeit im Versuchsbetrieb verbrannt und als Rauchgas über eine Fackel an die Luft abgegeben.

Im Quenchwasserkreislauf kommt es in diesem Prozess zu einer Aufkonzentrierung von Vergasungsrückständen wie Ruß oder Ölrückständen (Koks). Um ein Verstopfen zu verhindern, muss daher stetig Rußwasser aus diesem Kreislauf ausgeschleust werden. Der dadurch entstehende Wasserverlust im Quenchkreislauf wird durch die Nachspeisung von frischem Wasser und zum Teil auch durch das Auskondensieren von Gaswasser aus dem Heißgas ausgeglichen.

Aus dem Aufbau des Reaktors ergeben sich einige Besonderheiten für die numerische Modellierung, so ermöglicht der axialsymmetrische Aufbau die Erstellung eines zweidimensionalen Gitters.

Die wesentlichen chemischen Reaktionen eines Vergasungsprozesses sind nach HIGMAN [7] die Verbrennungsreaktionen Gl. 1.1, 1.2 und 1.3, die Boudouard-Reaktion 1.4, die Wassergasreaktion 1.5, die Vergasung mit Wasserstoff (heterogene Methanisierung) 1.6, die CO -Shift-Reaktion 1.7 und die Methan-Dampfreformierungsreaktion (bzw. als Umkehrreaktion die homogene Methanisierungsreaktion [10]) 1.8. Die angegebenen Zahlen stellen die Wärmetönung der Reaktion dar, wobei negative Werte das Freiwerden von Energie (also Exothermie) bedeuten.

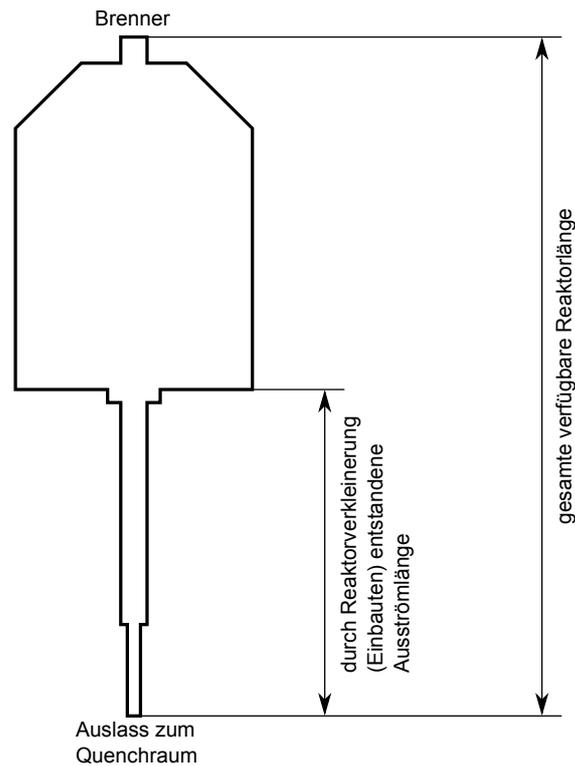
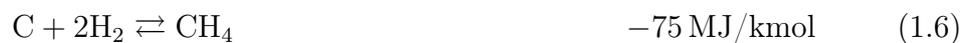


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer realisierten Reaktorgeometrie (nicht maßstabsgetreu)



Bei diesen Reaktionsgleichungen handelt es sich jedoch um Globalreaktionen, deren Aussagekraft für eine vollständige strömungstechnische Berechnung nicht ausreichend ist. So fehlen zum Beispiel komplett die Reaktionen, die zur Bildung von OH-Radikalen in der Flamme führen. Auf diese Problematik soll vertieft in Abschnitt 4.5.2 eingegangen werden.

1.3 Zielstellung und Gliederung der Arbeit

Um den Prozess der Hochdruck-Partialoxidation mit Hilfe von Methoden der numerischen Strömungsmechanik zu beschreiben und daraus Erkenntnisse für den Bau neuer Anlagen gewinnen zu können, sind umfangreiche Untersuchungen durchzuführen. Diese umfassen den gesamten Weg des Einsatzstoffes vom Öltropfen über den Reaktor bis zum Produkt (Synthesegas) und Nebenprodukt (Vergasungsrückstand). Ziel der Arbeit ist es, einen Überblick über die durch den Autor dafür durchgeführten Arbeiten zu geben und daraus Schlußfolgerungen für zukünftige Forschung zu diesem Thema zu gewinnen.

Der Kern der Arbeit ist dabei die Erstellung eines Modells zur Beschreibung von Tropfenverdampfung, -pyrolyse und -abbrand und die Kopplung dessen mit detaillierten Reaktionsmechanismen für die Gasphase (Kap. 4). Dies wird flankiert von verschiedenen experimentellen Untersuchungen. Verweilzeitmessungen mit Hilfe von radioaktiven Tracern (Kap. 3) dienen der Validierung der durchgeführten Simulationen (Kap. 5). Andere Untersuchungen sollen zeigen, wie sich anhand von thermogravimetrischer Analyse kinetische Daten zur Beschreibung des Verdampfungs- und Pyrolyseverhaltens der eingesetzten Stoffe gewinnen lassen (Kap. 2). Die Bildung von Cenosphären beim Abbrand von Öltropfen im Flugstromreaktor wird schließlich durch Rasterelektronenmikroskopie sowie Messungen der Korngrößenverteilung im Rückstand mit Hilfe der Laserbeugung nachgewiesen und bewertet (Kap. 6).

Kapitel 2

Einsatzstoffe

2.1 Zusammensetzung der verwendeten Einsatzstoffe

Die für diese Arbeit untersuchten Einsatzstoffe für die Hochdruck-Partialoxidation sind rohölbasiert. Erdöl ist ein Vielstoffgemisch mit einem breiten Spektrum an Substanzen und relativen Molekülmassen von bis zu 10^4 . Grundsätzlich sind die Haupttypen der enthaltenen Stoffe in *n*-Paraffine, *iso*-Paraffine, Cycloalkane (Naphtene) und Aromaten zu unterteilen, wobei einzelne Typen auch als Substituenten in anderen auftreten können. Olefine (Alkene) können im Verarbeitungsprozess hinzukommen [11]. Typische Vertreter dieser Stoffe sind in den Abbildungen 2.1(a)–(e) dargestellt. Neben diesen reinen Kohlenwasserstoffen treten noch verschiedene Verunreinigungen, besonders durch Schwefel, auf [12]. Ein Beispiel für eine einfache organische Schwefelverbindung ist mit Ethanthiol¹ in Abbildung 2.1(f) aufgeführt.

Die typische elementare Zusammensetzung von Rohöl ist in Tabelle 2.1 dargestellt [13]. Je nach Art des Rohöls kann sich die Elementarzusammensetzung der unterschiedlichen Destillationsfraktionen mehr oder weniger stark verändern. Beispielsweise haben höhersiedende Fraktionen stets ein geringeres Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff als ihr Rohöl. Bei leichten, paraffinischen Ölen fällt dieser Unterschied jedoch geringer aus als bei schweren Rohölen [14].

Für schwerere Öle kommen zu den genannten Kohlenwasserstoffen noch die Asphaltene, wie beispielsweise in Abbildung 2.2, als besonders hochmolekulare, nichtflüchtige Bestandteile hinzu. Asphaltene werden über ihre Löslichkeit definiert: sie sind unlöslich in *n*-Alkanen (wie beispielsweise *n*-Heptan), aber löslich in Toluol. Das mittlere molekulare Gewicht wird für Asphaltene aus Öl mit ca. 750 g/mol angegeben,

¹Trivialname Ethylmercaptan

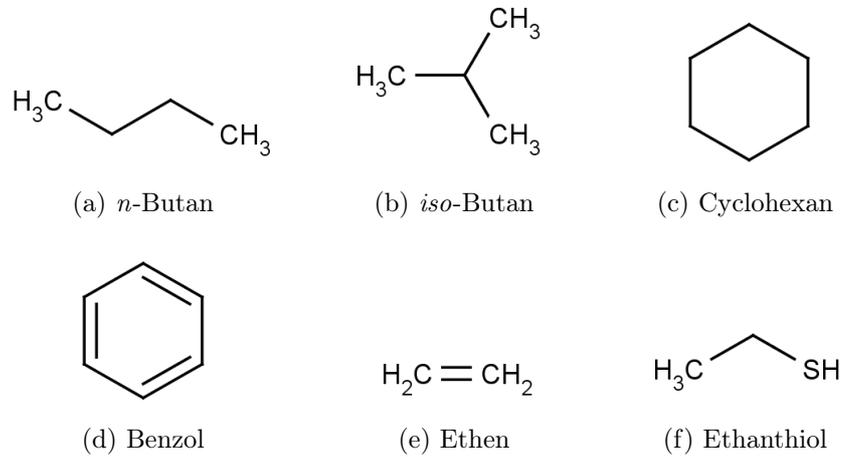


Abbildung 2.1: Struktur typischer Ölbestandteile, nach [12]

Tabelle 2.1: Elementare Zusammensetzung von Rohöl nach [13]

Element	Massenanteil
Kohlenstoff	83,0 – 87,0 %
Wasserstoff	10,0 – 14,0 %
Stickstoff	0,1 – 2,0 %
Sauerstoff	0,05 – 1,5 %
Schwefel	0,05 – 6,0 %
Metalle (Ni und V)	<1000 ppm

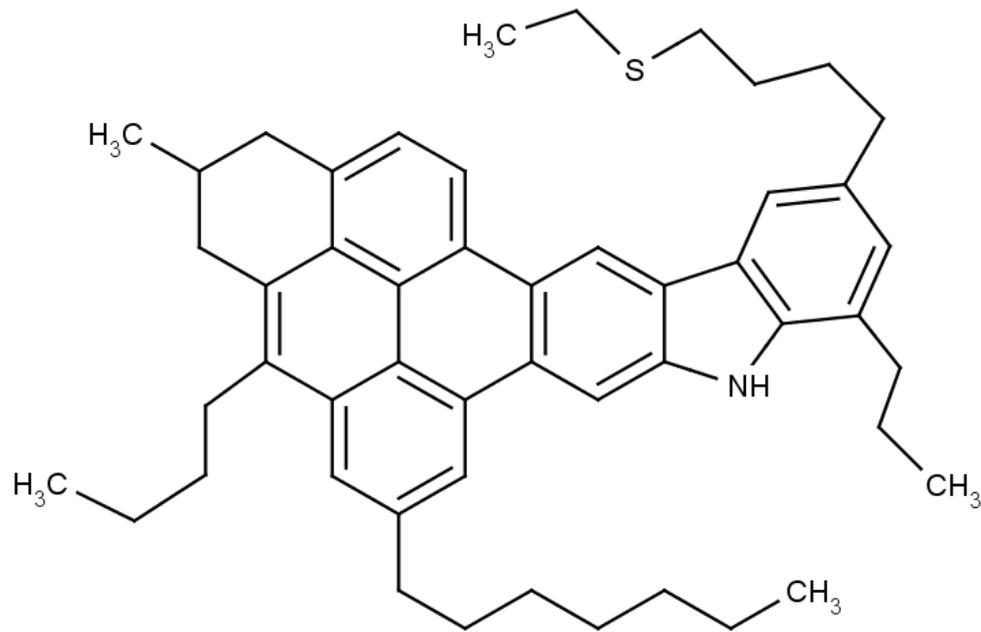


Abbildung 2.2: Strukturbeispiel für ölbasierte Asphaltene, nach [2]

für Kohleasphaltene mit ca. 500 g/mol [2]. Schwere Erdöle bestehen laut SEIDEL [15] hauptsächlich aus „dem harzig-asphaltenischen Teil des Erdöls“. Ein erhöhter Anteil an Heteroatomen (also Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff) wird vermerkt, wobei die harzigen Bestandteile des Erdöls 70 bis 90 % der heteroorganischen Verbindungen enthalten. Ein Einfluss des Asphaltengehalts auf die Verbrennung von schweren Ölen wurde nachgewiesen [16]. Bei sehr schweren Rückstandsölen oder Materialien wie Asphalt oder Bitumen spricht man bei in *n*-Alkanen löslichen Phasen von Maltenen [17]. SEIDEL gibt in [15] weitere Informationen zur Zusammensetzung von Bitumen und schweren Rückständen industrieller Ölverarbeitungsprozesse. Typische Eigenschaften und Zusammensetzung einer Reihe schwerer Einsatzstoffe werden von ULBER aufgelistet [6].

Die an der HP-POX-Technikumsanlage durchgeführten Versuche umfassen eine Reihe unterschiedlicher Öle. Neben dem Einsatz eines extraleichten Heizöls (HEL) wurden unter anderem die Sorten IFO 30, IFO 380 und eine Mischung aus diesen beiden (im weiteren als IFO² Mix bezeichnet) verwendet. In Tabelle 2.2 sind einige charakteristische Eigenschaften von Ölen, die an der HP-POX-Technikumsanlage eingesetzt wurden, aufgeführt. Dass diese gewissen Schwankungen unterliegen sieht

²Die Abkürzung IFO steht für **I**ntermediate **F**uel **O**il. Der anschließende Wert gibt die ungefähre kinematische Viskosität bei 50 °C in cSt (Centistokes) bzw. mm²/s an.

man beispielsweise an den Massenanteile von Wasserstoff oder Schwefel³.

Tabelle 2.2: Flüssige Einsatzstoffe an der IEC-HP-POX und einige ihrer charakteristischen Eigenschaften

Ölart	HEL	IFO 30	IFO Mix	IFO 380
Dichte (g/cm ³)	0,847–0,849	0,907–0,930	0,956–0,988	0,973–0,990
Brennwert (MJ/kg)	45,48–45,50	43,76–44,16	43,06–43,25	42,77–43,17
Heizwert (MJ/kg)	42,57–42,58	41,19–41,54	40,65–40,78	40,49–40,81
C (Ma.-%)	86,37–87,09	86,92–87,09	87,10–87,70	87,90–88,40
H (Ma.-%)	12,72–13,45	11,55–11,87	10,77–11,40	10,18–10,87
N (Ma.-%)	0,023–0,092	0,188–0,246	0,304–0,425	0,352–0,411
S (Ma.-%)	0,128–0,184	0,906–1,134	1,080–1,210	0,840–1,070

2.2 Thermogravimetrische Analyse

2.2.1 Grundlagen

Bei dem Verfahren der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird das Verhalten der Masse einer Probe unter bestimmten thermischen Bedingungen (zum Beispiel Temperaturerhöhung mit konstanter Aufheizrate oder Halten einer konstanten Temperatur) in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit gemessen [19]. Zusätzlich wird mittels Differenzthermogravimetrie (DTG) die Massenveränderungsrate aufgenommen. Ein Spezialfall ist die Hochdruck-Thermogravimetrie, bei der die Messung unter einem bestimmten Druck erfolgt. Eine Hochdruck-Thermowaage wie in Abbildung 2.3 besteht im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen:

- die Mikrowaage zur Erfassung des Probengewichts,
- ein Druckbehälter,
- eine Heizung,
- die Gasversorgung (z.B. für Spülgase) sowie
- die Auswerteinrichtung (Rechner).

³Der Schwefelgehalt des Heizöl Extra-Leicht übertrifft den in der Norm DIN 51603-1 angegebenen Maximalwert von 0,1 % (massebezogen), dort wird jedoch angegeben, dass „Heizöl EL mit einem höheren Schwefelgehalt [...] als normgerecht [gilt], wenn es nach der 3. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (3. BImSchV) in der jeweils geltenden Fassung zugelassen ist“ [18].

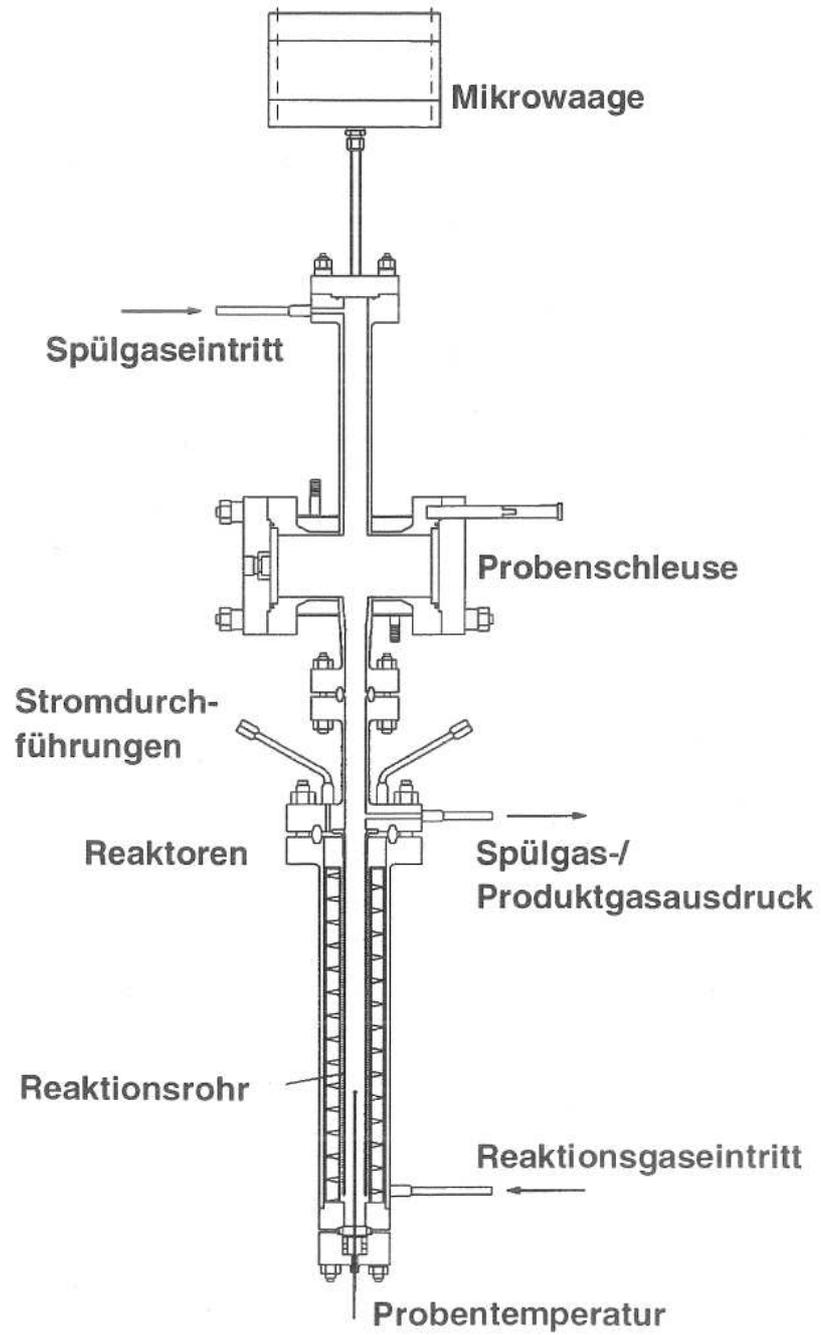


Abbildung 2.3: Aufbau eines Hochdruck-TGA-Reaktors, aus [20]

Aufgrund der sich während der Aufheizung verringernden Dichte des Spülgases verändern sich die auf die Probe wirkenden Auftriebskräfte. Dies muss durch eine Auftriebskorrektur berücksichtigt werden, wobei auch Masse und Volumen des Proben-trägers eine Rolle spielen.

Der Umsatz α einer heterogenen Reaktion berechnet sich wie folgt [21]:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2.1)$$

mit der Masse zu Beginn der Reaktion m_0 , der momentanen Masse m und der Masse nach kompletter Reaktion m_f . Dabei gilt für die Veränderung dieses Umsatzes

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_R(T) f(\alpha) \quad (2.2)$$

wobei die Reaktionsrate k_R über die Arrhenius-Gleichung berechnet werden kann:

$$k_R = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.3)$$

bzw., falls nötig, unter Berücksichtigung eines Temperaturexponenten n_T :

$$k_R = k_0 T^{n_T} e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.4)$$

mit der Temperatur T in Kelvin, der universellen Gaskonstante R , einer scheinbaren Aktivierungsenergie E_A und einem präexponentiellen Faktor k_0 (siehe auch Gleichung 4.8).

Für die Umsatzfunktion $f(\alpha)$ gibt es mehrere Ausdrücke, abhängig vom Zusammenhang zwischen Umsatz und Zeit. Allgemein unterscheidet man zwischen akzeleratorischen, sigmoidalen und dezeleratorischen Umsatz-Zeit-Funktionen. Bei akzeleratorischen Umsatz-Zeit-Funktionen nimmt der Umsatz monoton zunächst langsam und dann immer schneller zu. Bei dezeleratorischen Umsatz-Zeit-Funktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang am größten, um anschließend immer weiter zu sinken. Sigmoidale Umsatz-Zeit-Funktionen beinhalten zunächst einen akzeleratorischen Teil, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Umsatz zunimmt, um nach einer maximalen Reaktionsgeschwindigkeit in einen dezeleratorischen Teil überzugehen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit wieder sinkt [21].

Ein typisches Beispiel für dezeleratorische Umsatz-Zeit-Funktionen sind Modelle unter Verwendung einer scheinbaren Reaktionsordnung n_R .

Für diese Modelle wird die Umsatzfunktion wie folgt angegeben:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{n_R} \quad (2.5)$$

Eine Auswahl weiterer, verschiedener Umsatzfunktionen nach [21] ist in Tabelle 2.3 angegeben.

Tabelle 2.3: Einige gebräuchliche Umsatzfunktionen nach [21]

Gebräuchlicher Name	Typ	$f(\alpha)$
P1 Power Law	akzeleratorisch	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$
E1 Exponential Law	akzeleratorisch	α
A2 Avrami-Erofeev	sigmoidal	$2(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$
An Avrami-Erofeev	sigmoidal	$n(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{n-1/n}$
B1 Prout-Tompkins	sigmoidal	$\alpha(1 - \alpha)$
R2 contracting area	dezeleratorisch	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
R3 contracting volume	dezeleratorisch	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
D1 one-dimensional diffusion	dezeleratorisch	$\alpha/2$
F1 first order reaction	dezeleratorisch	$1 - \alpha$
F2 second order reaction	dezeleratorisch	$(1 - \alpha)^2$
F3 third order reaction	dezeleratorisch	$(1 - \alpha)^3$

Unter anderem von WEN und CHAUNG wird für Kohlepyrolyse die Annahme einer Reaktion erster Ordnung vorgeschlagen [22], dies wird von ULBER auf Pyrolysevorgänge bei schweren Ölrückständen übertragen [6].

Unter dieser Annahme folgt aus Gleichung 2.2 sowie 2.3 nach FRIEDMAN deren logarithmierte Form [23]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E_A}{RT} + \ln(k_0) + \ln[f(\alpha)] \quad (2.6)$$

2.2.2 Isotherme Thermogravimetrie

Bei der (quasi-)isothermen Thermogravimetrie wird die Probe in einen möglichst kurzen Zeitraum in einen bereits vorgeheizten Bereich der Thermowaage eingebracht, damit dort bei konstanter Temperatur die Massenveränderung aufgenommen

werden kann. Tatsächliche Isothermie ist für Pyrolyse- und Verdampfungsversuche praktisch nicht zu erreichen. Hierzu müsste die zu untersuchende Probe vor Versuchsbeginn auf die Reaktortemperatur erhitzt werden, ohne dass die Verdampfung bzw. die Pyrolyse einsetzt.

2.2.3 Nicht-isotherme Thermogravimetrie

Bei der nicht-isothermen Vorgehensweise wird eine Probe mit einer bestimmten Aufheizrate β erwärmt. Für ausreichend kleine Proben wird von KOPSCH eine maximale Aufheizrate von 10 K/min genannt [19]. Bei höheren Aufheizraten überwiegen die Limitierungen durch den Wärmetransport in das Material, wodurch eine Bestimmung der kinetischen Parameter nicht mehr sinnvoll ist [24].

Abhängig von verschiedenen Annahmen gibt es unterschiedliche Möglichkeiten zur Ermittlung der relevanten Parameter.

Aus Gleichung 2.6 lässt sich unter Annahme eines Reaktionsordnungsmodells wie in Gleichung 2.5 die Gleichung 2.7 ableiten [25].

$$\ln \left(\frac{-\frac{d\alpha}{dT}\beta}{(1-\alpha)^{n_R}} \right) = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (2.7)$$

Für über den gesamten Reaktionsverlauf konstante Arrhenius-Parameter ist der Term auf der linken Seite der Gleichung 2.7 bei einer geeigneten scheinbaren Reaktionsordnung n_R nur abhängig von $1/T$, so dass sich eine Gerade ergeben würde. Mit dem Verfahren der multiplen Regression wird nun für verschiedene scheinbare Reaktionsordnungen n_R die Abweichung von der Gerade bestimmt. Das Ergebnis bildet die Reaktionsordnung, bei der die geringste Abweichung von dieser Gerade festzustellen ist.

Da es sich bei den hier untersuchten Ölen um Vielstoffgemische handelt, ist davon auszugehen, dass sich die Aktivierungsenergie über den Siedeverlauf verändert. Ein solches Verhalten wurde beispielsweise von GONÇALVES *et al.* für einzelne Destillationsfraktionen bei Normaldruck gezeigt [26].

Eine einfache Methode, um aus Masseverlustkurven die Aktivierungsenergien auch abhängig vom Reaktions- bzw. Verdampfungsfortschritt zu berechnen, zeigten bereits FLYNN und WALL in [27]. Dazu werden wenigstens drei Messungen mit unterschiedlichen Aufheizraten durchgeführt. Für alle diese Messungen werden bei gleichem Umsatz α die Werte für $\lg \beta$ und $1/T$ gegeneinander aufgetragen. Wenn

diese Werte für den jeweiligen Umsatz annähernd auf einer Gerade liegen, kann mit Hilfe von Gl. 2.8 für jeden Umsatz eine scheinbare Aktivierungsenergie bestimmt werden [27]. Dabei ist hier die universelle Gaskonstante mit $R = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ einzusetzen.

$$E_A = \frac{-R}{0,457} \cdot \frac{d \lg \beta}{d^{1/T}} \quad \text{in} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad (2.8)$$

Andere Autoren wie MIURA und MAKI nutzen den Zusammenhang nach Gleichung 2.9 zur Bestimmung der vom Umsatz abhängigen Aktivierungsenergie [28].

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 R}{E_A} \right) + 0,6057 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.9)$$

Sowohl bei der Methode nach FLYNN-WALL als auch bei der nach MIURA erhält man schließlich eine vom Umsatz abhängige scheinbare Aktivierungsenergie. Aus den so gewonnenen Werten für die Aktivierungsenergie lassen sich dann die entsprechenden präexponentiellen Faktoren bestimmen. Auch diese sind demzufolge prinzipiell abhängig vom Umsatz.

Eine weitere Methode, die zur Bestimmung kinetischer Parameter bei Pyrolysevorgängen verwendet wird, nutzt das ursprünglich auf VAND [29] zurückgehende *Distributed Activation Energy Model* (DAEM). Hier wird von vornherein davon ausgegangen, dass die Aktivierungsenergie keinen diskreten Wert hat, sondern mit einer Verteilung $f(E)$ berücksichtigt wird. Diese kann zum Beispiel einer Gauß'schen Verteilung mit einer mittleren Aktivierungsenergie und einer Standardabweichung entsprechen. Mit Hilfe verschiedener Suchalgorithmen können dann geeignete Parameter bestimmt werden [30]. Auch diese Verfahren tragen somit dem Umstand Rechnung, dass es sich bei der Verdampfung und Pyrolyse von Ölen nicht um einen einzelnen Vorgang bzw. eine einzelne Reaktion handelt.

2.2.4 Auswertung

Aufgrund zunehmender technischer Probleme (so kam es vermehrt zum Abbruch der Messung während des Messvorgangs) mit der vorhandenen Hochdruck-Thermowaage konnten im Bearbeitungszeitraum nur für Heizöl Extra-Leicht vollständige Untersuchungen durchgeführt werden (siehe Abb. 2.4). Dazu wurden die Methode nach FLYNN und WALL genutzt. Die Bestimmung der präexponentiellen Faktoren erfolgt durch einfaches Umstellen von Gleichung 2.2 sowie 2.3.

Für schwerere Öle konnten somit lediglich Literaturwerte (z.B. aus [6]) herangezogen werden. Die sich daraus ergebenden Unsicherheiten spielten bei der Wahl der mittels CFD-Simulation nachzurechnenden Versuchspunkte eine wichtige Rolle.

Ein Beispiel für eine durchgeführte Messreihe mit HEL bei drei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten (2, 5 und 10 K/min) ist in Abbildung 2.4 zu finden. Die dort dargestellten Messungen wurden bei einem Druck von 60 bar(Ü) durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass bei kleinem ($\alpha < 0,2$) beziehungsweise großem ($\alpha > 0,8$) Umsatz (vermutlich apparatbedingte) Unregelmäßigkeiten in den Messungen auftreten. Dieser Umstand führte zu der Entscheidung, die Arrhenius-Parameter nur für diesen Bereich zu ermitteln und darüber bzw. darunter als gleichbleibend zu betrachten.

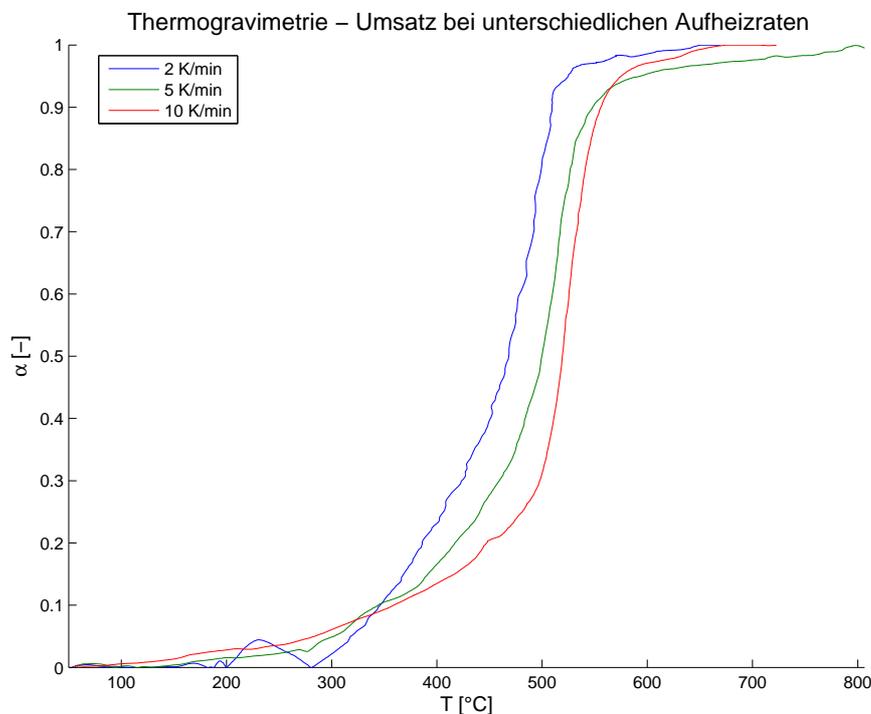


Abbildung 2.4: Verdampfung/Pyrolyse von HEL bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

Für das gezeigte Beispiel ist die Auswertung nach FLYNN und WALL in Abbildung 2.5 zu finden. Man erkennt, dass die Punkte nicht auf einer idealen Linie liegen. Das lässt sich zum Teil auf die bei 10 K/min stärker werdende Limitierung des Wärmeübergangs auf die Probe zurückführen.

Die Auswertung nach MIURA ist in Abb. 2.6 dargestellt.

Die aus diesen beiden Methoden ermittelten Verläufe der Aktivierungsenergien sind

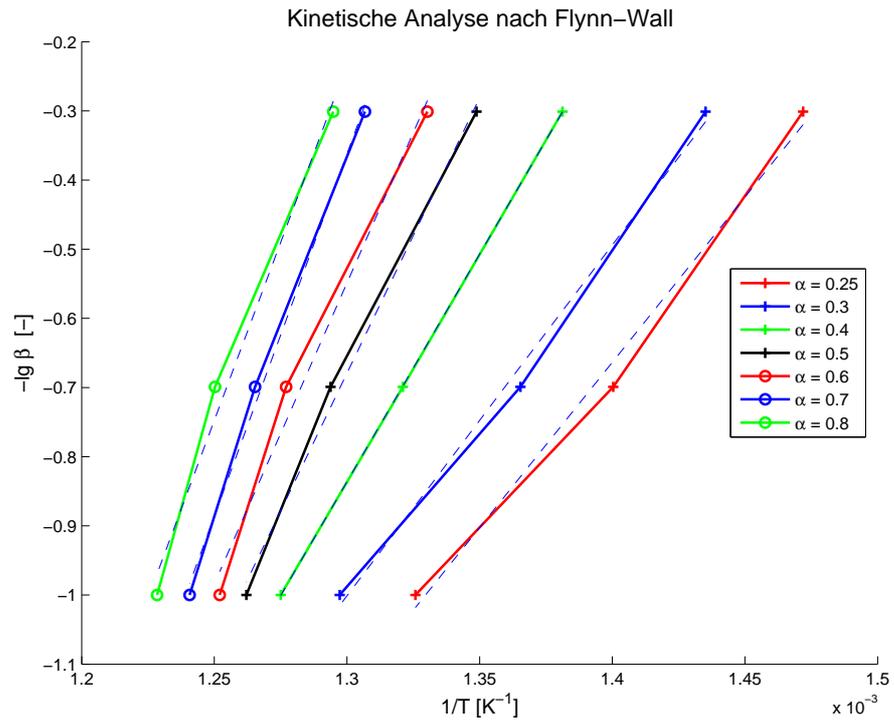


Abbildung 2.5: Kinetische Analyse der Verdampfung und Pyrolyse von HEL bei 60 bar nach FLYNN-WALL

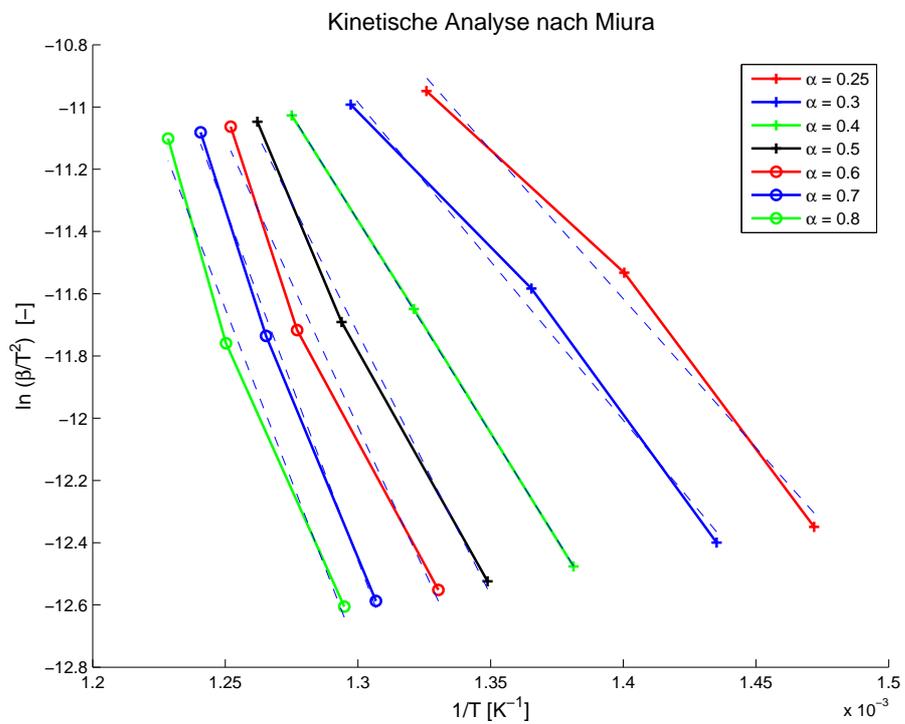
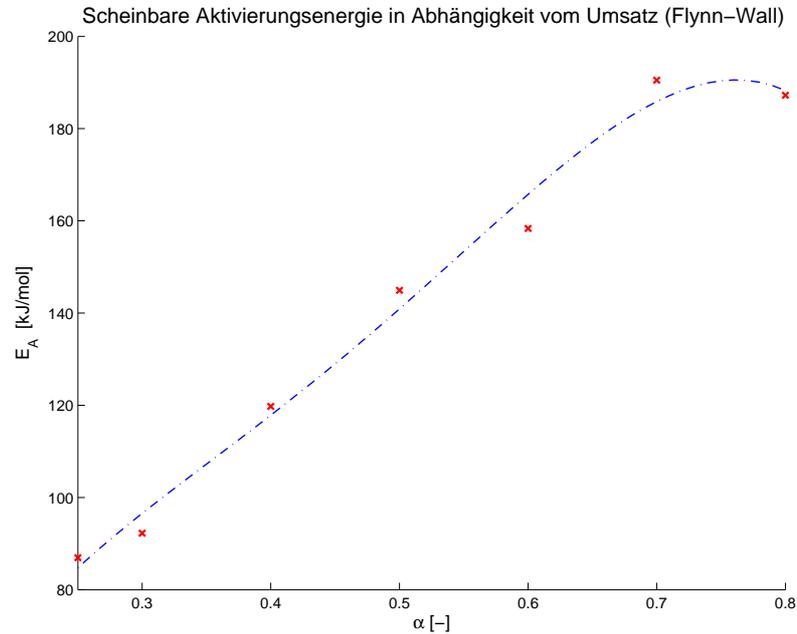
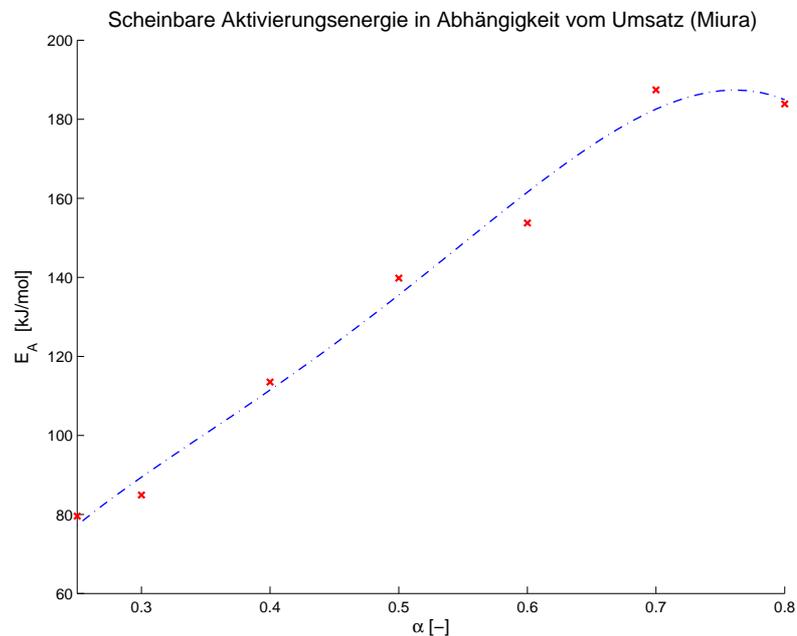


Abbildung 2.6: Kinetische Analyse der Verdampfung und Pyrolyse von HEL bei 60 bar nach MIURA

in Abbildung 2.7 dargestellt. Man kann erkennen, dass beide in guter Näherung übereinstimmen, die Methode nach MIURA liefert geringfügig geringere Werte. Die Punkt-Strich-Linie in den Diagrammen 2.7a und 2.7b ist eine Interpolation mit einem Polynom vierten Grades.



(a) Bestimmung nach Flynn-Wall



(b) Bestimmung nach Miura

Abbildung 2.7: Vergleich der Methoden nach FLYNN-WALL und MIURA zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien

Anhand der mittels der Bestimmung nach MIURA bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien wurden die präexponentiellen Faktoren, ebenfalls in Abhängigkeit vom Umsatz, bestimmt (siehe Abbildung 2.8).

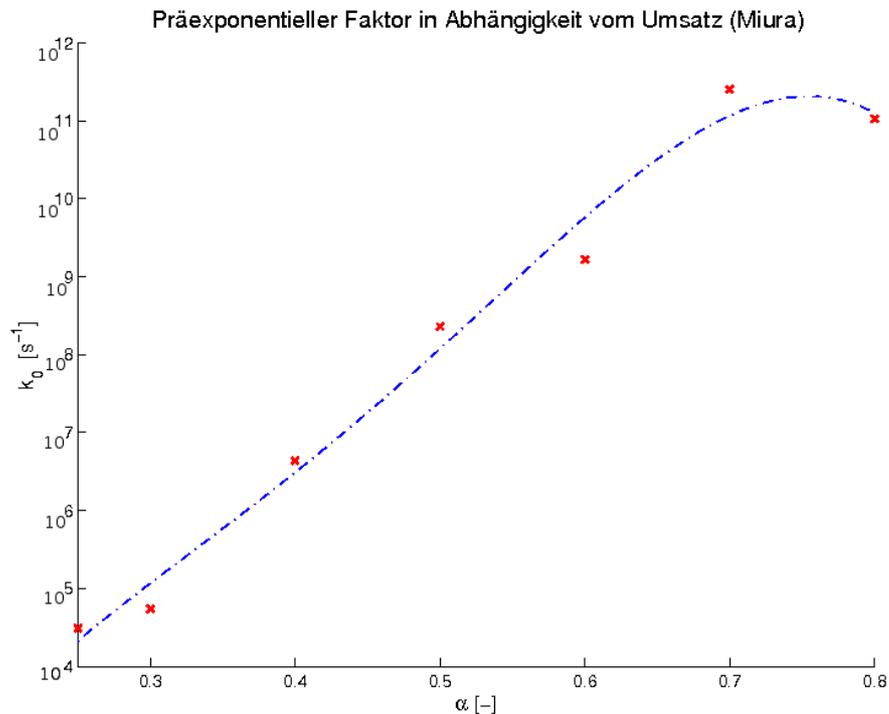


Abbildung 2.8: Bestimmung der präexponentiellen Faktoren bei der Verdampfung und Pyrolyse von HEL bei 60 bar nach MIURA

Für das hier untersuchte extraleichte Heizöl beträgt demzufolge in Abhängigkeit vom massebezogenen Umsatz die scheinbare Aktivierungsenergie E_A für die Verdampfung und Pyrolyse ca. $80 \frac{kJ}{mol}$ (bei $\alpha < 0,3$) bis ca. $185 \frac{kJ}{mol}$ (bei $\alpha > 0,7$). Der daraus resultierende präexponentielle Faktor liegt zwischen ca. $3,1 \cdot 10^4 s^{-1}$ (bei $\alpha < 0,3$) und ca. $1,2 \cdot 10^{11} s^{-1}$ (bei $\alpha > 0,7$).

2.2.5 Entwurf einer Apparatur zur besseren Bestimmung des Tropfenverhaltens im Reaktor

Die Thermogravimetrie liefert zwar erste Informationen über das Verdampfungs- und Pyrolyseverhalten von Ölen unter Druck, es scheint jedoch sinnvoll, für zukünftige Untersuchungen eine bessere Messmethode und -apparatur zu entwickeln, um somit mehr Informationen zu erhalten.

Eine solche Anlage sollte dabei mindestens die folgenden Anforderungen erfüllen:

- hohe Aufheizgeschwindigkeiten,
- Einbringung definierter Tropfengrößen,
- Drücke bis 100 bar(Ü),
- Beurteilung des Tropfenzustandes nach und möglicherweise auch während der Aufheizung und
- hinreichende Umströmung der Tropfen.

Grundsätzlich lassen sich dabei zwei prinzipielle Herangehensweisen unterscheiden. So kann sich der zu untersuchende Tropfen entweder auf einem festen Träger befinden, um dort aufgeheizt zu werden, oder aber sich durch eine aufgeheizte Zone bewegen.

Die erste Variante wird mit Hilfe von sogenannten Drahtnetzreaktoren (engl. *Wire Mesh Reactor*) erfolgreich bei festen Brennstoffen genutzt. Dabei liegen kleine Proben auf einem Metallnetz, welches nach dem Prinzip der Widerstandsheizung elektrisch aufgeheizt wird. Erreichbare Aufheizraten liegen hier in der Größenordnung von bis zu 1000 K/s [31]. Für flüssige Einsatzstoffe müsste statt eines Netzes eine flüssigkeitsdichte Platte oder ähnliches verwendet werden. Auch wenn eine Aufheizung beispielsweise mit Hilfe der Induktion von Wirbelströmen denkbar ist, führt diese Vorgehensweise doch dazu, dass der zu untersuchende Tropfen nicht frei von Gasen umspült werden kann. Außerdem kann kein freier Tropfen untersucht werden, da er stets auf einem Träger aufliegen muss.

Die zweite Variante kann durch das Prinzip eines Tropfenfallreaktors umgesetzt werden. Bei ausreichend geringem Durchmesser des Fallrohres und relativ niedriger Durchströmungsgeschwindigkeit ist die Ausbildung eines bekannten Temperaturprofils in Form einer heißen Zone möglich. Somit sind Fallzeit des Tropfens und insbesondere die Aufenthaltszeit in dieser heißen Zone nachvollziehbar und in gewissen Grenzen sogar variabel. Durch geeignete Wahl der Abmessungen, Strömungsgeschwindigkeiten und Tropfengrößen ist sicherzustellen, dass ein messbarer Tropfen den Reaktor verlässt. Für atmosphärische Druckbedingungen wurde eine vergleichbare Messapparatur bereits von WITZEL *et al.* installiert und genutzt [32]. In der von ihnen vorgestellten Apparatur (dem von ihnen so genannten Cenosphären-Generator) werden einzelne Tropfen im Gleichstrom mit einem vorgeheizten Gas durch eine beheizte Röhre fallen gelassen und in einem Filter aufgefangen.

In Abbildung 2.9 ist der Entwurf für einen Hochdruck-Fallrohr-Reaktor dargestellt. Dieser umfasst im wesentlichen folgende Baugruppen:

- ein druckfestes Fallrohr,
- zwei um 180° versetzte, angeschweißte Austrittsrohre mit anschließenden Rückschlagsicherungen und Druckregelventil,
- eine Ölversorgung mittels druckfest eingebauter Kanüle und einer für die vorherrschenden Druckverhältnisse geeigneten Kleinstmengen-Dosierpumpe,
- mehrere einzeln zuschaltbare, elektrisch betriebene Heizelemente,
- ein angeflanschter, abnehmbarer Boden mit aufgeschweißtem Auffangbehälter und eingelegtem Filter sowie
- Stickstoffversorgung am Boden und von oben.

Dazu kommen weitere Bestandteile wie Sicherheitsventil, Durchflussregler, Temperaturmessstellen und -überwachung etc. Nach dem Druckhalteventil ist eine Gasprobenahme für Gasproberohre (sogenannte „Gasmäuse“) oder -probenahmebeutel vorzusehen.

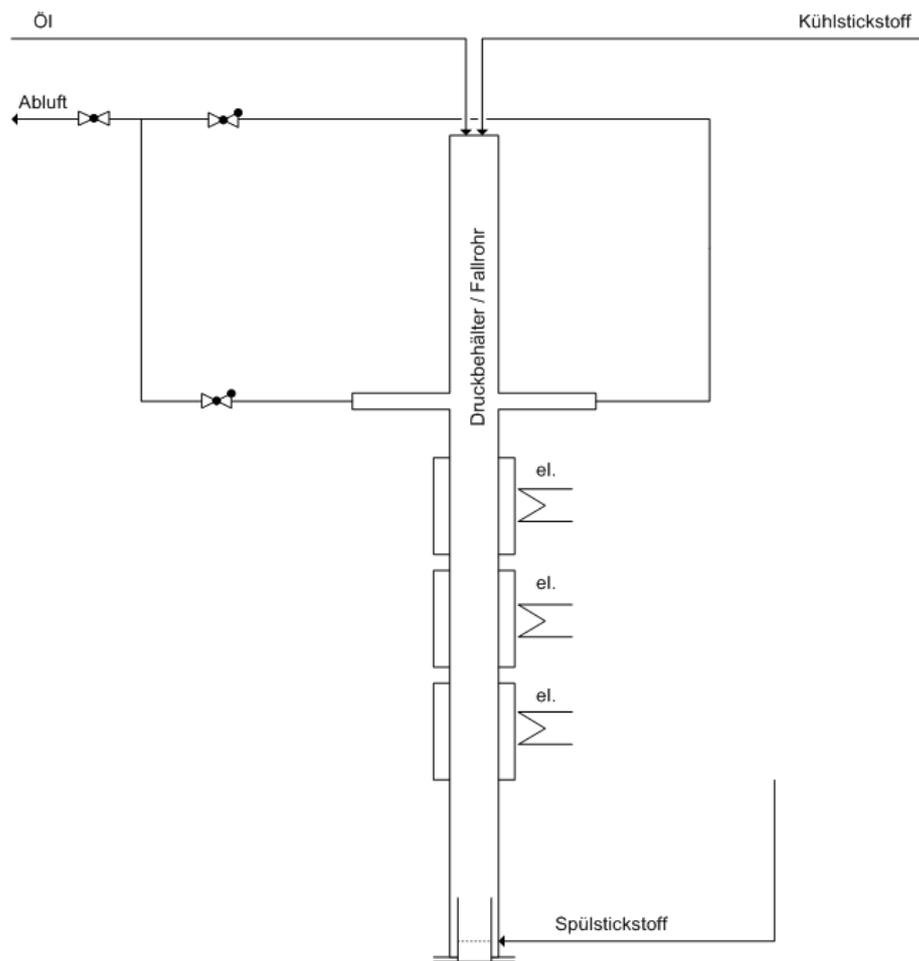


Abbildung 2.9: Schema eines Hochdruck-Fallrohr-Reaktors

Die Einbringung des Öls erfolgt über eine druckfeste Kanüle und eine Mikro-Dosierpumpe. Mit geeigneten Verdrängerpumpen sind Minimalmengen von bis zu 10 ml/h gegen einige 100 bar und mehr relativ pulsationsarm realisierbar [33]. Die Tropfengröße ergibt sich aus den Eigenschaften des Öls (Dichte und Oberflächenspannung) sowie der Größe und Form der Kanülenspitze. Über einen optischen Zugang sowie eine geeignete Kamera ließe sich darüber hinaus die tatsächliche Größe des Tropfens beim Ablösen messen.

Das Fallrohr muss einerseits breit genug sein, damit ein eingebrachter Tropfen während des Falls nicht die Wand berührt, andererseits darf es nicht zu breit sein, damit sich das durchströmende Gas auch ausreichend erhitzt. Der Gasaustritt erfolgt über zwei Rohre, damit die Strömung möglichst gleichförmig ausgeprägt wird und somit die Tropfen nicht übermäßig abgelenkt werden. Die Gaszufuhr am Boden sollte zwischen dem Auffangbehälter und dem Fallrohr erfolgen. Zum einen kann dadurch eine Vergleichmäßigung des Gasstroms um den Auffangbehälter erfolgen, zum anderen wird letzterer somit effektiver gekühlt. Über eine Einbringung an mehreren versetzten Stellen zur besseren Verteilung ist nachzudenken. Die gewählte Gasführung hat den Vorteil, dass die Länge der beheizten Zone gut eingestellt werden kann. Bei ausreichend geringer Geschwindigkeit des Gasstroms (die wie erwähnt für eine ausreichende Aufheizung sowieso erforderlich ist) kann der Tropfen auch entgegen der Gasrichtung fallen.

Bei einer Konstruktion dieser Art ist mit einigen Problemen zu rechnen. Zunächst ist es mit großem Aufwand verbunden, einen geringen Volumenstrom des Spülgases bei hohem Druck zu realisieren. Die Druckregelung muss äußerst fein arbeiten, Druckstöße und ähnliche Ungleichmäßigkeiten sind zu vermeiden, da sonst die Ablenkung der Tropfen zu groß wäre. Das Druckhalteventil sollte also in Verbindung mit einem geeigneten Durchflussmesser in der Lage sein, bei Drücken bis 100 bar (Ü) Durchflüsse in der Größenordnung von 50 l/min (unter Normbedingungen) stabil zu realisieren.

Kapitel 3

Verweilzeitmessungen

3.1 Messprinzip

Eine Messung der tatsächlichen Verweilzeit der Gasphase und deren Verteilung im Reaktor ist nur mit erheblichem Aufwand möglich. Aufgrund der hohen im Reaktor vorherrschenden Drücke, Temperaturen und Rußkonzentrationen sowie der Ausmauerungsdicke und der (nicht mit vertretbarem Aufwand veränderlichen) Stützenanordnung eignen sich beispielsweise optische Methoden nicht für eine solche Bestimmung.

Eine berührungs- und probenahmefreie Möglichkeit zur Messung von Verweilzeiten ist die Radiotracer-technik. Diese beruht auf der Messung der zeitlichen Veränderung der Konzentration eines Gamma-Strahlen emittierenden Tracers an verschiedenen Messorten [34,35]. Die Anwendung dieser Messtechnik konnte an der Technikumsanlage in Freiberg bereits im katalytischen, autothermen Betrieb (ATR - *Autothermal Reforming*) sowie bei der Partialoxidation (POX) von Erdgas demonstriert werden [8, 36–38].

Als Tracer für Gasverweilzeitmessungen kann das radioaktive Edelgas ^{41}Ar verwendet werden. Dieses ist ein Isotop des Elementes Argon, welches in diesem Fall in einem Kernforschungsreaktor durch Neutroneneinfang entsteht. Das aus dem natürlich vorkommenden ^{40}Ar entstehende Isotop emittiert Gamma-Strahlung mit einer Energie von 1296 keV und einer Halbwertszeit von 1,83 Stunden.

Die Messungen sind aufgrund des eingesetzten radioaktiven Materials nach Strahlenschutzverordnung genehmigungsbedürftig und dürfen nur durch ausreichend geschultes Personal mit der entsprechenden Fachkunde durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurden die Messungen in Zusammenarbeit mit dem Dresdner Institutsteil

des Fraunhofer Instituts für Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung durchgeführt, welches über Mitarbeiter mit der entsprechenden Qualifikation verfügt [39].

3.2 Schwächung der Gamma-Strahlung

Um die aus den Messungen erhaltenen Signale richtig interpretieren bzw. mit den CFD-Modellen (siehe Kap. 5.3.4) vergleichen zu können, ist es erforderlich, die Schwächung der Gamma-Strahlung zwischen Zerfall im Tracergas und Messung im Detektor beurteilen zu können.

Grundsätzlich ist Gamma-Strahlung als elektromagnetische Welle mit sehr hoher Frequenz (ca. $1 \cdot 10^{15}$ bis $5 \cdot 10^{24}$ Hz) einzuordnen. Strahlung mit einer Energie von mehr als 400 keV (im vorliegenden Fall 1296 keV) gilt dabei als extrem hart [40]. Damit gelten die Gesetzmäßigkeiten, die für andere elektromagnetische Strahlung aufgestellt wurden, insbesondere das Absorptionsgesetz und das Abstandsgesetz, die im Folgenden vorgestellt werden. Anschließend wird darlegt, wie diese Schwächung durch numerische Berechnungen nachvollzogen werden kann.

3.2.1 Absorptionsgesetz

Das Absorptionsgesetz geht auf eine von KLEIN und NISHINA aufgestellte [41] und später beispielsweise von MEITNER und HUPFELD [42] untersuchte Theorie zurück. Danach ist die nach dem Durchlaufen der Strecke x eines bestimmten Materials verbleibende Intensität I_x der γ -Strahlung nach Gleichung 3.1 zu berechnen [43].

$$I_x = I_0 e^{-\frac{\mu_m}{\rho} d_m} \quad (3.1)$$

Die Größe $\frac{\mu_m}{\rho}$ ist dabei der von der Photonenenergie und der Ordnungszahl des absorbierenden Materials abhängige Massenschwächungskoeffizient in cm^2/g und d_m die sogenannte Flächenmasse mit $d_m = x \cdot \rho$ in g/cm^2 . Werte für die Massenschwächungskoeffizienten der Elemente bei unterschiedlichen Photonenenergien lassen sich Tabellenwerken entnehmen (z.B. [44]). Für Gemische oder Verbindungen kann der Massenschwächungskoeffizient mit Hilfe der Massenanteile der Komponenten durch die einfache Mischungsregel mit arithmetischer Mittelung gewonnen werden [43]. Für eine Anzahl hier relevanter Elemente (also insbesondere die Bestandteile des Synthesegases, der Ausmauerung und des Stahlmantels) sind die Massenschwächungskoeffizienten in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Massenschwächungskoeffizienten relevanter Elemente bei einer Photonenenergie von 1296 keV (nach [44])

Element	Ordnungszahl	μ_m/ρ [cm ² /g]
Wasserstoff	1	0,1108
Kohlenstoff	6	0,05586
Sauerstoff	8	0,05925
Aluminium	13	0,05396
Silizium	14	0,05584
Calcium	20	0,05605
Eisen	26	0,05253

Für das in der Reaktorausmauerung verwendete Korund (Al₂O₃) beispielsweise ergibt sich somit nach Tabelle 3.1 ein Massenschwächungskoeffizient von $\frac{\mu_m}{\rho} = 0,05488 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$. Für ein anderes verwendetes Material ergibt sich ein Wert von $\frac{\mu_m}{\rho} = 0,05530 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$. Auch diese Werte gelten nur für eine Photonenenergie von 1296 keV.

3.2.2 Abstandsgesetz

Wie für alle divergierenden elektromagnetischen Wellen (im Gegensatz zu sich parallel ausbreitenden Wellen wie beispielsweise Laserlicht) gilt auch für die hier vorliegende Gamma-Strahlung aus Kernzerfall das Abstandsgesetz bzw. Abstandsquadratgesetz [40], wonach die Intensität der Strahlung umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands r_x ist (siehe Gl. 3.2).

$$I(r_x) = \frac{\text{const.}}{r_x^2} \quad (3.2)$$

Die Größe der Konstante ergibt sich aus der Überlegung, dass bei einer Messung mit einer Aktivität der Strahlenquelle I_0 in einem Abstand r_x mit einer Detektorfläche A_D unter der Vernachlässigung von Absorption die gemessene Intensität berechnet werden kann:

$$I(r_x) = I_0 \cdot \frac{A_D}{4\pi r_x^2} \quad (3.3)$$

Es ist offensichtlich, dass dieser Zusammenhang so nur gilt, wenn die Detektorfläche A_D deutlich kleiner ist als die von r_x aufgespannte Kugeloberfläche.

Alternativ lässt sich das Abstandsgesetz auch wie folgt für zwei beliebige Abstände r_1 und r_2 von einer Punktquelle formulieren:

$$I(r_1) \cdot r_1^2 = I(r_2) \cdot r_2^2 \quad (3.4)$$

3.2.3 Numerische Berechnung der Schwächung

Die Strahlung durchläuft vor der eigentlichen Messung nacheinander den Gasraum, die verschiedenen Schichten der Ausmauerung und den Stahlreaktormantel. Aus den Überlegungen zum Absorptionsgesetz (siehe Kap. 3.2.1) und zum Abstandsgesetz (Kap. 3.2.2) wird deutlich, dass die Schwächung der Strahlung zwischen Strahlungsquelle und Detektor nur sehr umständlich analytisch berechnet werden kann. Durch Diskretisierung und Verfolgung des Strahlungspfades zwischen Strahlungsquelle und Detektor kann für jedes diskrete Wegstück i bestimmt werden, in welchem Material es sich befindet, und daraus die Schwächung der Strahlung im Vergleich zum vorherigen Wegstück $i - 1$ berechnet werden.

Zur Vereinheitlichung mit den numerischen Strömungsberechnungen wird für die Symmetrieachse (hier also die Verbindung zwischen Brenner und Auslass in Richtung Quenchraum) im kartesischen Koordinatensystem die x-Achse verwendet. Für eine konkrete Messebene sind demzufolge die Normalen dazu, also die y- und die z-Achse zu betrachten (schematisch dargestellt in Abb. 3.1).

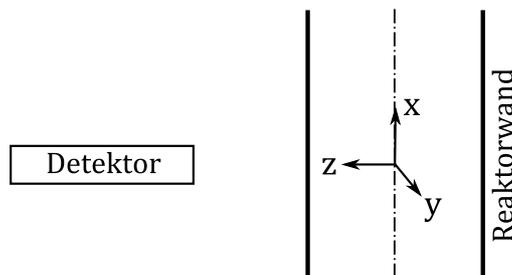


Abbildung 3.1: Lage der Achsen zum Reaktor

Ein diskretes Wegstück mit den Koordinaten y_i und z_i hat damit einen Abstand r_i von der Rotationsachse des Reaktors, der sich nach Gl. 3.5 errechnet.

$$r_i = \sqrt{y_i^2 + z_i^2} \quad (3.5)$$

Wird die z-Ordinate günstigerweise durch den Detektor gelegt, der sich im Abstand z_D vom Koordinatenursprung befindet, so erfüllt der Strahlungspfad zwischen diesem und der Quelle mit den Koordinaten y_q und z_q die Gleichung 3.6.

$$z_i = \frac{z_q - z_D}{y_q} \cdot y_i + z_D \quad (3.6)$$

Indem nun für eine Startposition mit ausreichend großem Abstand von der Strahlungsquelle (siehe die Erläuterungen im Abschnitt 3.2.2) ausgehend von einer normierten Strahlungsintensität I_n eine erste, geschwächte Intensität berechnet wird, kann anschließend für jedes Wegstück der Länge Δl_i anhand der Gleichung 3.7 die Schwächung berechnet werden, wobei für die Dichte und den Massenschwächungskoeffizienten die entsprechenden Werte des Materials einzusetzen sind, in dem sich das Wegstück i befindet.

$$I_i = I_{i-1} \cdot \frac{r_{i-1}^2}{r_i^2} \cdot e^{-\frac{\mu_m}{\rho} \cdot \rho \cdot \Delta l_i} \quad (3.7)$$

Als Ergebnis erhält man für jeden beliebigen Ort einer Strahlungsquelle im Reaktor mit den Koordinaten y_q und z_q die Schwächung des Signals im Vergleich zur normierten Strahlungsintensität.

In Abbildung 3.2 ist beispielhaft die Abhängigkeit der gemessenen Strahlungsintensität vom Abstand von der Achse unter der Annahme tangential gleichmäßiger Verteilung der Quelle (dies dient der Vergleichbarkeit mit den in Kapitel 4 durchgeführten zweidimensionalen und axialsymmetrischen Berechnungen) dargestellt. Neben den bereits angegebenen Gesetzmäßigkeiten wurde hier noch die trotz Kollimation (siehe Abschnitt 3.3) vorhandene Aufweitung des vom Detektor erfassten Gebiets mit zunehmendem Abstand von selbigem berücksichtigt. Der effektive Nutzen der so erhaltenen Kurve ist, dass für jeden simulierten Tracerimpuls (d.h. der Durchgang eines modellierten Tracerpartikels durch die Messebene) eine normierte Schwächung in Abhängigkeit vom Radius bestimmt werden kann.

3.3 Durchführung

Für jede Messung wurden Glaskapseln mit Tracergasmengen von etwa 10 mg Argon eingesetzt. Diese Menge enthielt einen ausreichenden Anteil an radioaktivem ^{41}Ar , wobei stets geprüft wurde, dass bestimmte Aktivitäten nicht überschritten wurden

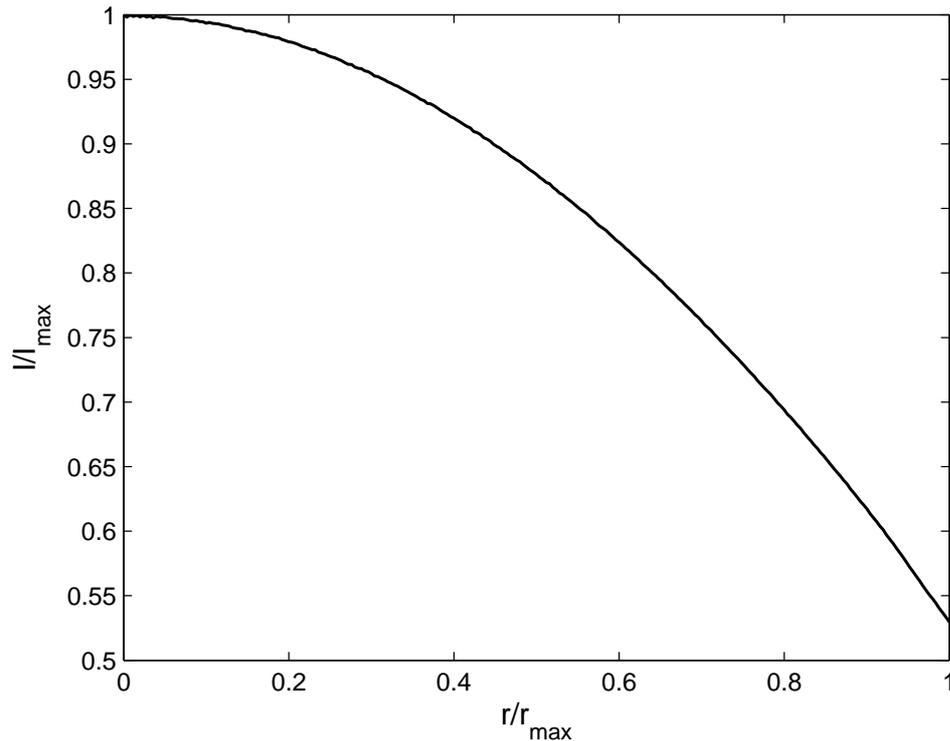


Abbildung 3.2: Gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Radius

(Nenneinsatzaktivität $A_{r,n} = 2,0 \text{ MBq}$). Die Aktivität A_r , also die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit, ist dabei über die aus dem radioaktiven Zerfallsgesetz folgende Gleichung 3.8 bestimmt [45]:

$$A_r = A_{r,0} e^{-\lambda_r t} \quad (3.8)$$

Dabei ist $A_{r,0}$ die Aktivität zum Zeitpunkt 0 und λ_r die nach Gl. 3.9 mit der Halbwertszeit $t_{1/2}$ zu berechnende Zerfallskonstante.

$$\lambda_r = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (3.9)$$

Nach dem Transport zur IEC-HP-POX wurde die Kapsel in einem weiteren, ebenfalls mit Blei ausgekleideten Behälter zu einer speziellen Zugabevorrichtung transportiert. Unter Beachtung einer entsprechenden Handlungsvorschrift konnte dann durch Aufbrechen der Kapsel in einer Druckschleuse die Zugabe des Tracergases stoßförmig in die Dampfleitung (genauer handelt es sich um den Dampf, der im Brenner das Öl zerstäubt) und damit in den Reaktor erfolgen.

Die Messung selbst erfolgte dann durch wassergekühlte und kollimierte⁴ 1,5"-NaI(Tl)-Szintillationsstrahlungsdetektoren, die ebenfalls mit Bleiziegeln aufwändig gegen die natürliche Strahlung abgeschirmt wurden. Bei diesen weit verbreiteten Detektoren [46] handelt es sich um eingehüllte Kristalle aus mit geringen Mengen Thallium versetztem Natriumiodid [47], die beim Auftreffen von Gammastrahlung Lichtblitze abgeben. Diese werden über einen Lichtleiter zur Fotokathode eines Elektronen-Vervielfachers geleitet, und die dort entstehenden Fotoelektronen durch sogenannte Dynoden vervielfacht [48]. Diese Detektoren wurden meist paarweise in verschiedenen Ebenen außerhalb des Reaktors installiert (siehe Abbildung 3.3).

Da die Detektoren trotz Abschirmung Strahlung aus der Umgebung empfangen, muss diese nach der erfolgten Messung von den ermittelten Zählraten abgezogen werden. Dies erfolgt durch die Bestimmung der Zählraten vom Start des Messwertfassungssystems bis zur Tracerzugabe und Mittelung dieser Werte über die Zeit.

Das deutlichste Signal (über 10000 Impulse pro Messzeitintervall) liegt in der Nähe der Einspeisung vor, da die radioaktive Strahlung an dieser Stelle noch nicht die massive Reaktorwand (Stahl und mineralische Auskleidung) durchdringen muss. Eine typische Verteilung des Messsignals an dieser Stelle ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass das Signal in der Nähe der Einspeisung bereits relativ „breit“ ist. Das hat verschiedene Ursachen. Zunächst legt das Tracergas bis zu diesem Messpunkt schon eine gewisse Strecke zurück, auf der der ursprüngliche Stoßimpuls verwischt wird. Auch ist in der Zugabevorrichtung nur ein begrenzter Vordruck möglich, nicht zuletzt aus sicherheitstechnischen Überlegungen. Es ist offensichtlich, dass das Signal um so stärker verbreitert, je geringer dieser Vordruck ist.

An den Messebenen im Bereich des Reaktors liegen, mit dem Eingangssignal verglichen, relativ schwache Signale vor (Größenordnung 50 Impulse pro Messzeitintervall, durch Aufsummierung der Signale zweier Detektoren). Der Verlauf einer solchen Messung ist in Abb. 3.5 zu erkennen.

Die so ermittelten Werte müssen aufgrund der Halbwertszeit des radioaktiven Argons über den Zusammenhang in Gleichung 3.10 korrigiert werden.

$$\dot{N}_0 = \dot{N}(t) \cdot e^{\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t} \quad (3.10)$$

Weitere erforderliche Korrekturen betrafen beispielsweise den Umstand, dass in der Leitung der Zugabevorrichtung verbleibendes Gas weiterhin eine gewisse Radioak-

⁴D.h., die Strahlung gelangt durch geeignete Schlitze so parallelisiert zu den Detektoren, dass tatsächlich annähernd nur eine Ebene erfasst wird.



Abbildung 3.3: Am Reaktor installierte Detektoren zur Verweilzeitmessung

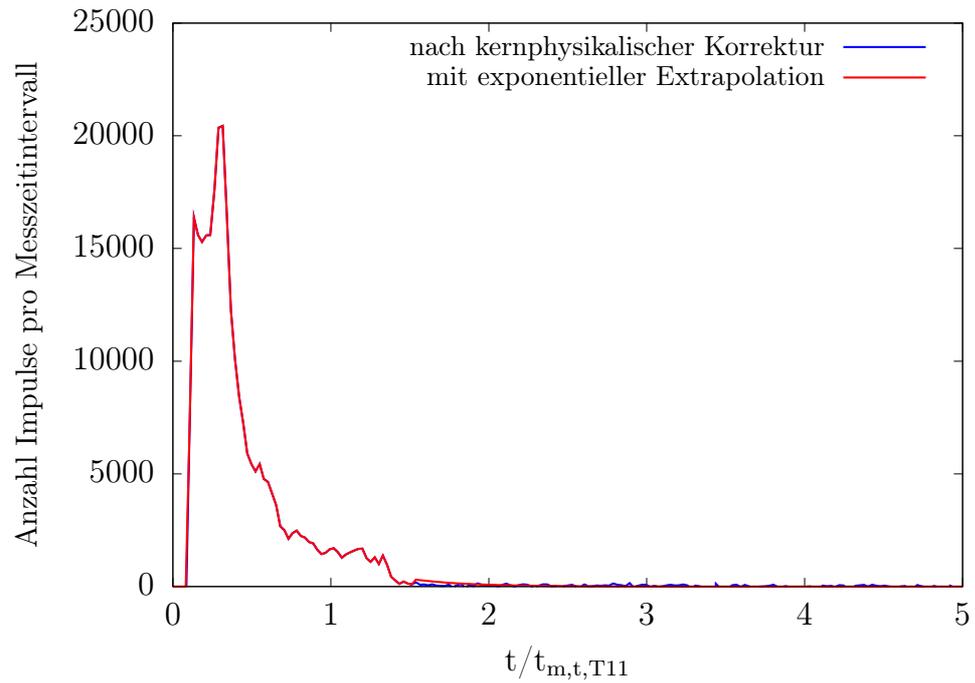


Abbildung 3.4: Tracerzählrate in der Nähe der Einspeisung

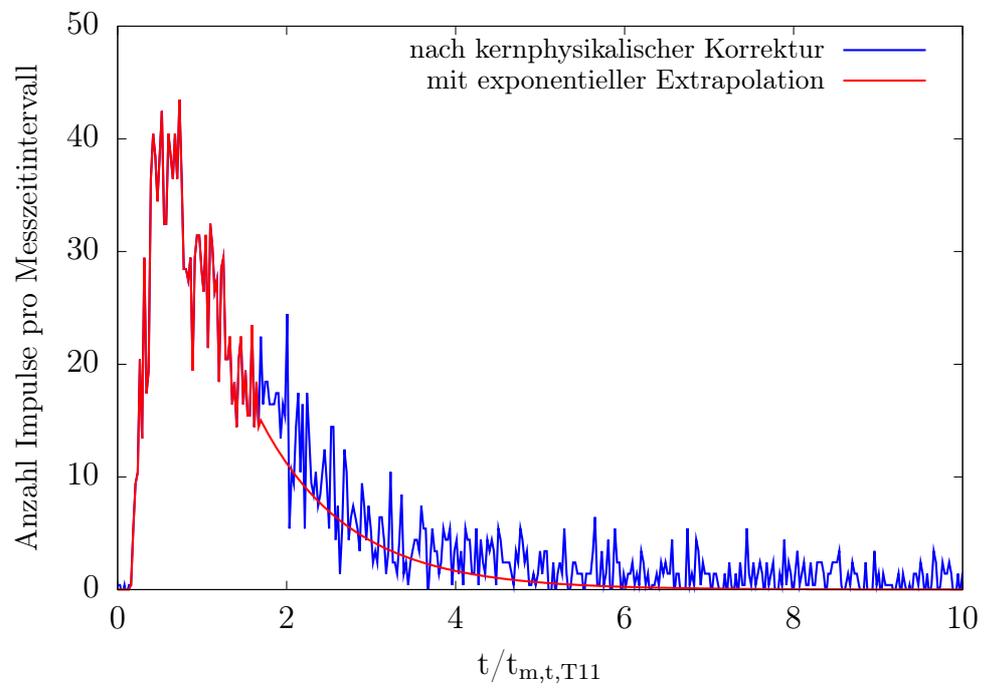


Abbildung 3.5: Tracerzählrate auf der ersten Messebene

tivität aufweist und somit die Messwerte nicht wieder auf die Werte vor Beginn der Messung zurückgehen. Auch wird ab einem gewissen Wert auf der absteigenden Flanke der Messwertkurve eine Glättung durch eine exponentielle Extrapolation durchgeführt, um den mit zunehmender Zeit wachsenden Einfluss der Zählraten-schwankungen zu vermindern. Diese Schwankungen sind nicht zu vermeiden, da es sich zum einen bei der Kernumwandlung um einen statistischen Vorgang handelt und zum anderen im Reaktor selbst stark turbulente Zustände vorliegen.

Eine Zusammenfassung über die durchgeführten Versuche ist in Tabelle 3.2 zu finden. Die Mengen der Einsatzstoffe wurden dazu auf die Werte des Tracerversuchs Nr. 11 normiert.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Verweilzeitmessungen (Werte der Einsatzmengen normiert)

Versuchsnummer	11	12	13	14	15
Einsatzstoff	HEL	HEL	HEL	IFO 30	IFO 30
Brenner	A	B	B	C	C
Druck [bar]	60	80	100	60	80
normierte Ölmenge [-]	1,000	1,061	1,060	0,965	1,056
normierte Menge Dampf zu Öl [-]	1,000	1,100	1,106	1,009	1,104
normierte Sauerstoffmenge [-]	1,000	1,082	1,084	0,960	1,029
normierte Menge Dampf zu O ₂ [-]	1,000	1,105	1,104	1,002	1,080

Aus betriebsbedingten Gründen konnten nicht alle Versuche mit identischen Parametern durchgeführt werden. Bezüglich der Eingangsströme können untereinander die Versuche 11 und 14 sowie 12, 13 und 15 verglichen werden. Die teilweise trotzdem vorhandenen Unterschiede in der Sauerstoffmenge lassen sich auf die Fahrweise während der einzelnen Versuchspunkte zurückführen, da hier die Temperatur im Reaktor mit Hilfe der Sauerstoffzufuhr eingestellt wird.

Als Besonderheit ist die Verwendung unterschiedlicher Brennerkonstruktionen und Einsatzöle zu vermerken.

3.4 Auswertung

Aus den nach Kapitel 3.1 gemessenen Zählraten kann nun für alle n (diskreten) Zeitschritte i eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion E_i bestimmt werden, deren Integral (bzw. Aufsummierung) über die Zeit 1 ergibt:

$$E_i = \frac{\dot{N}_{0,i} \cdot \Delta t_i}{\sum_{j=0}^n (\dot{N}_{0,j} \cdot \Delta t_j)} \quad (3.11)$$

Bei konstanter Zeitschrittlänge lässt sich die Berechnung vereinfachen auf

$$E_i = \frac{\dot{N}_{0,i}}{\sum_{j=0}^n \dot{N}_{0,j}} \quad (3.12)$$

Für die Auswertung der Messungen bietet sich die Momentenmethode (MOM - *method of moments*) an. Bei dieser werden anhand der Momente und ihrer Kombinationen die sogenannten MOM-Schätzer bestimmt, die Auskunft über die untersuchte Verteilung geben [49]. Für die Verweilzeitverteilung sind insbesondere die ersten beiden Momente von Bedeutung [38].

Das Anfangsmoment entspricht der mittleren Verweilzeit t_m und berechnet sich nach Gl. 3.13 beziehungsweise in diskreter Form nach Gl. 3.14.

$$t_m = \int_{t=0}^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (3.13)$$

$$t_m = \sum_{i=0}^n (t_i \cdot E_i) \quad (3.14)$$

Das zweite zentrale Moment entspricht der Varianz s^2 und wird in Bezug auf das Anfangsmoment berechnet:

$$s^2 = \int_{t=0}^{\infty} (t_m - t)^2 \cdot E(t) dt \quad (3.15)$$

Die diskrete Berechnung der Varianz ist nach Gl. 3.16 vorzunehmen.

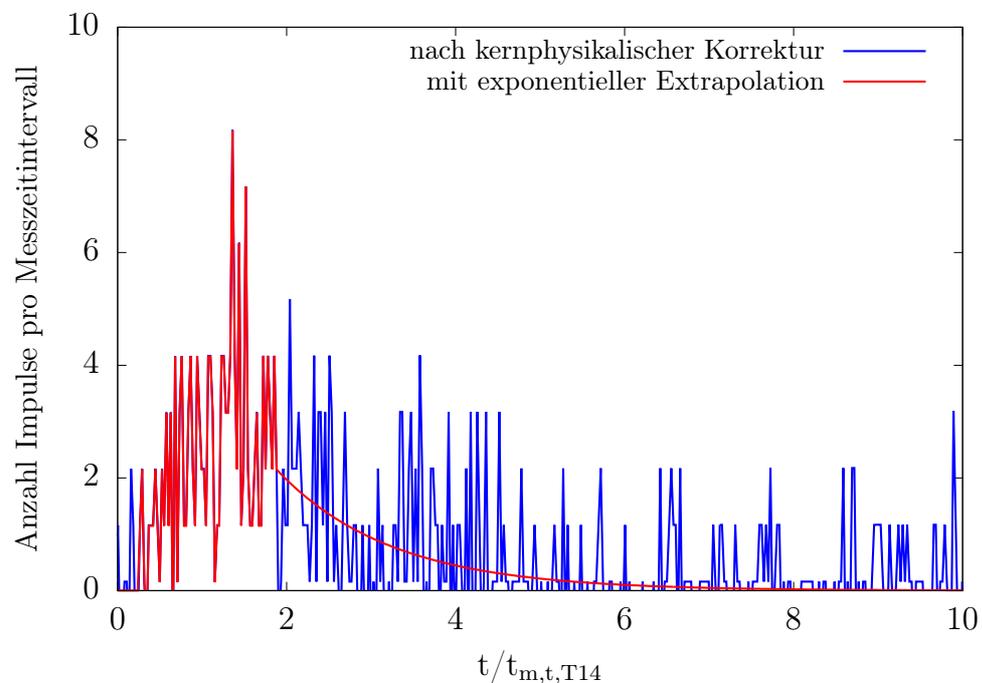
$$s^2 = \sum_{i=0}^n ([t_m - t_i]^2 \cdot E_i) \quad (3.16)$$

Indem aus der Varianz s^2 die Quadratwurzel gezogen wird, erhält man die Standardabweichung oder Streuung s , die eine Aussage über die „Breite“ der Funktion trifft und Informationen über die Rückvermischung oder Dispersion eines Systems gibt [38, 50].

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Verweilzeitmessung Nr. 11 vom 9.11.2007

Detektor(en)	$t_m/t_{m,t,T11}$	$s^2/t_{m,t,T11}^2$	$s/t_{m,t,T11}$
1	0,35	0,12	0,34
2, 3	1,32	1,12	1,06
4, 5	1,34	1,33	1,15
6, 7	1,36	1,55	1,25
8–11	27,29	413,62	20,34

Die Ergebnisse der Momentenauswertung sind für Tracermessung 11 in Tabelle 3.3 dargestellt. Es zeigt sich die Fortpflanzung des Tracer-Signals im Reaktor sowie die zunehmende Verbreiterung des Signals. Die Werte für die Verweilzeit sind dabei wie üblich [50] nicht auf das erste Moment t_m normiert, sondern auf die sich aus dem Betriebsvolumenstrom des Heißgases und Reaktorvolumen ergebende theoretische Verweilzeit $t_{m,t,Txx}$ der jeweiligen Versuchspunkte. Auch die Standardabweichung wird auf $t_{m,t,Txx}$ normiert, die Varianz auf $t_{m,t,Txx}^2$. Für einzelne Messungen hat sich dabei zwischen zwei Detektoren eine Abnahme der Standardabweichung ergeben. Diese lassen sich grundsätzlich mit dem extrem schwachen Signal einzelner Messstellen erklären. Es traten Zählraten im einstelligen Bereich auf (siehe Abbildung 3.6), wodurch die statistischen Auswertungen deutlich ungenauer werden.

**Abbildung 3.6:** Tracerzählrate mit niedrigem Signalniveau

Wie auch in den Abbildungen 3.4 und 3.5 zu erkennen ist, haben die Signale abgese-

hen vom jeweils ersten Detektor (also vor Eintritt in den Reaktor) keine besonders gute Qualität, so dass die Genauigkeit der Werte in Tabelle 3.3 als eingeschränkt zu betrachten ist.

3.5 Übertragungsverhalten von Reaktoren

Das Verweilzeitverhalten von Reaktoren lässt sich durch Übertragungsfunktionen beschreiben. Das heißt, im einfachsten Fall erhält man ein System mit einer Eingangsfunktion $A(t)$, einer Übertragungsfunktion (bzw. einem Verweilzeitspektrum) $E(t)$ und einer Ausgangsfunktion $B(t)$ (siehe Abbildung 3.7) [51].

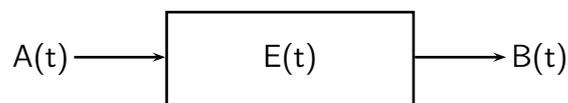


Abbildung 3.7: Übertragungsverhalten

Der kontinuierlich betriebene, ideale Rührkessel wird mit der Übertragungsfunktion in Gl. 3.17 berechnet.

$$E\left(\frac{t}{t_m}\right) = e^{-\frac{t}{t_m}} \quad (3.17)$$

Diese Übertragungsfunktion und die dazugehörige Summenfunktion $F(t)$ als Integral über die Zeit nach Gl. 3.18 sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

$$F\left(\frac{t}{t_m}\right) = \int_0^t E\left(\frac{t}{t_m}\right) dt \quad (3.18)$$

Werden unendlich viele, infinitesimal kleine Idealreaktoren in einer Kaskade geschaltet, so erhält man das Prinzip des ideal vermischten Strömungsrohres, in dem das Ausgangssignal lediglich um die mittlere Verweilzeit t_m verschoben zum Eingangssignal auftritt [52], es gilt für die Summenfunktion des Übertragungsverhaltens der Zusammenhang in Gleichung 3.19.

$$F(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < t_m \\ 1 & \text{für } t \geq t_m \end{cases} \quad (3.19)$$

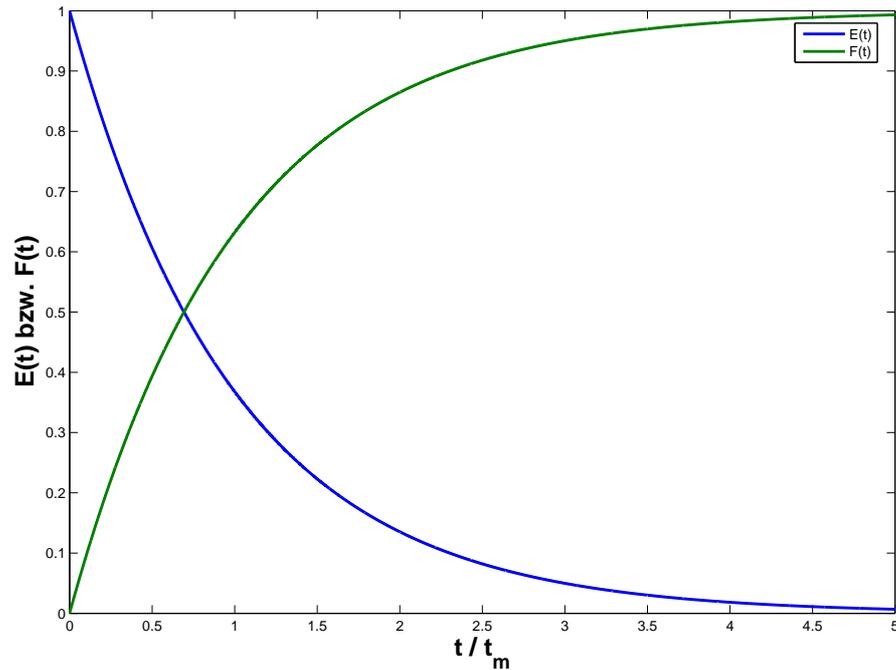


Abbildung 3.8: Verweilzeitverhalten des Idealkessels

Eine weitere denkbare Übertragungsfunktion ist das Verweilzeitspektrum $E(t)$ des idealen laminaren Rohrreaktors. Nach EMIG verhält sich dieses wie in Gleichung 3.20 angegeben [52].

$$E(t) = \frac{t_m^2}{2 \cdot t^3} \quad (3.20)$$

Allerdings gilt diese Gleichung nur unter der Voraussetzung in Gleichung 3.21, davor ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $E(t) = 0$.

$$t \geq \frac{t_m}{2} \quad (3.21)$$

Diese Sprungantwort des idealen, laminaren Rohrreaktors ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

Im realen Strömungsrohr liegt ein Verhalten vor, dass zwischen dem eines idealen Strömungsrohres und eines idealen Rührkessels liegt. Zur Einstufung wird die Bodenstein-Zahl Bo verwendet, die das Verhältnis der konvektiven und der dispersiven Geschwindigkeiten im Reaktor darstellt [51].

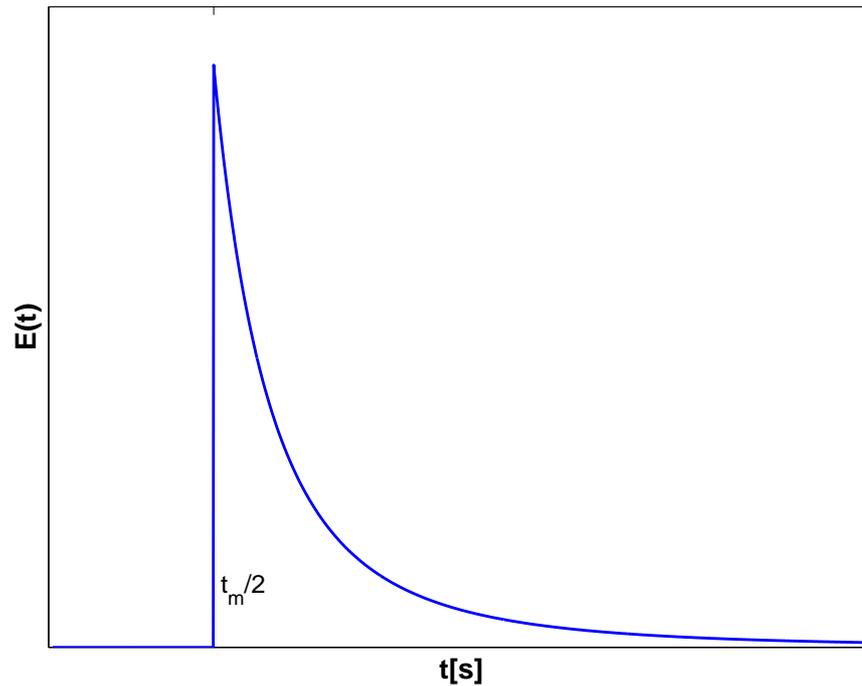


Abbildung 3.9: Verweilzeitverhalten des idealen, laminaren Rohrreaktors

$$Bo = v \frac{l_R}{D_{ax}} \quad (3.22)$$

Dabei ist v die Strömungsgeschwindigkeit, l_R die Länge des Rohres und D_{ax} der axiale Dispersionskoeffizient. Für vernachlässigbare Dispersion ($Bo \rightarrow \infty$) entspricht das Verhalten des Rohrreaktors einem idealen Strömungsrrohr, während es sich für sehr große axiale Vermischung ($Bo \rightarrow 0$) dem eines ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkessels annähert. Das Verweilzeitverhalten wird dabei durch die folgende Gleichung bestimmt [51–53]:

$$E(t) = \sqrt{\frac{Bo}{4\pi \frac{t}{t_m}}} \exp \left[\frac{-\left(1 - \frac{t}{t_m}\right)^2 Bo}{4 \frac{t}{t_m}} \right] \quad (3.23)$$

Es hat sich gezeigt, dass damit das Übertragungsverhalten für eine Vielzahl realer, durchströmter Reaktoren angenähert werden kann.

3.6 Faltung

Da das reale Eingangssignal $A(t)$ keine ideale Funktion wie beispielsweise eine Sprungfunktion ist, muss eine Berechnung des Signals zum Beispiel am Brennermund bei bekanntem (oder zumindest geschätztem) Verweilzeitspektrum $E(t)$ des Weges zwischen erster Messstelle und Brennermund durch Faltung erfolgen. Wenn Eingangsfunktion und Verweilzeitspektrum diskret und mit equidistanten Zeitschritten vorliegen, kann durch Faltung nach Gl. 3.24 die Ausgangsfunktion $B(t)$ erhalten werden [38, 51, 54].

$$B(t) = \sum_{t'=0}^t A(t') \cdot E(t-t') \quad (3.24)$$

Ein Beispiel für die Faltung des in Abbildung 3.4 gemessenen Eingangssignals mit dem Verweilzeitspektrum eines idealen, laminaren Rohrreaktors wie in Abbildung 3.9 mit einer angenommenen mittleren Verweilzeit t_m ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

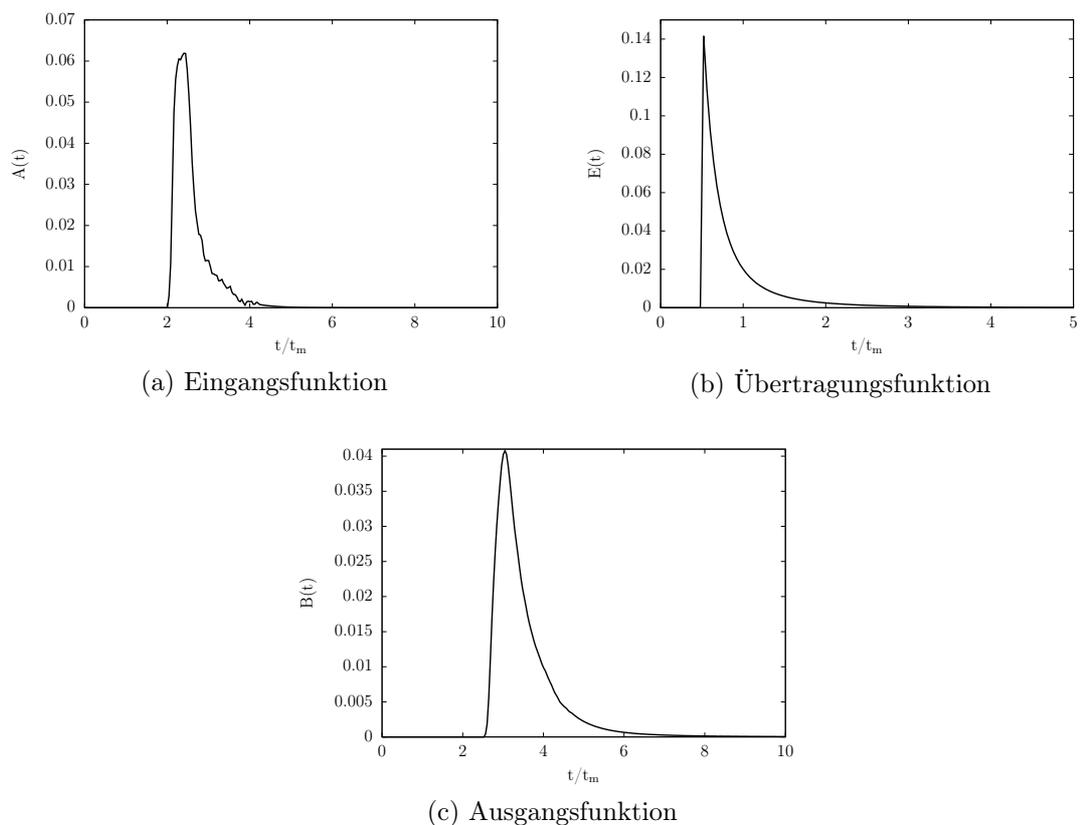


Abbildung 3.10: Faltung der Eingangsfunktion mit einer Übertragungsfunktion

Durch das Verfahren der Faltung können beliebige Zonen eines Reaktors oder Reak-

torsystems miteinander verknüpft werden, indem jeweils aufeinanderfolgenden Abschnitten ein verbindendes Verweilzeitspektrum zugeordnet wird.

Eine im Zusammenhang dieser Untersuchungen wichtige Eigenschaft der Faltung einer Eingangsfunktion mit einer Übertragungsfunktion ist in Anhang B nachgewiesen. Danach lassen sich die hier untersuchten ersten beiden Momente der Ausgangsfunktion als Summe der Momente der gefalteten Funktionen berechnen. Auf diese Eigenschaft wird in Abschnitt 5.3.4 zurückgegriffen.

Kapitel 4

Numerische Strömungsmechanik

4.1 Grundlagen

Die numerische Strömungsmechanik oder CFD (*Computational Fluid Dynamics*) dient heute in weiten Bereichen der Verfahrenstechnik als wichtiges Hilfsmittel (siehe z.B. [55]). Sie ermöglicht es, Strömungszustände auch für komplizierte oder unzugängliche Geometrien oder Prozesse rechnerisch zu erfassen [56]. Im Rahmen des CAE (*Computer Aided Engineering*) gewinnt sie auch weiter zunehmend an Bedeutung.

Auch in der Vergasungstechnik wurde die numerische Strömungsmechanik schon an vielen Stellen eingesetzt. Einige Beispiele in der Literatur sind die Arbeiten von ZEISSLER [38], HEINZEL [57], CHEN *et al.* [58], CHOI *et al.* [59] und SHI *et al.* [60].

Für Kohlepartikel existieren verschiedene Modell-Ansätze, um beispielsweise die Fragmentierung und Cenosphärenbildung zu modellieren [61]. Die numerische Simulation von Kohlevergasern wurde auch durch andere Autoren durchgeführt [59, 62]. BOCKELIE *et al.* nutzen ebenfalls die numerische Strömungsmechanik zur Simulation von Kohle-Flugstromvergasern, sie untersuchen dabei insbesondere die Bildung von Schlackeschichten (fest und flüssig) an der Reaktorwand. Eine CFD-Modellierung eines Kohle-Flugstromvergasers mit Hilfe eines Euler-Euler-Konzepts für die Gasphasen-Partikel-Interaktion wird von VICENTE *et al.* [63] vorgestellt. JÄRVINEN *et al.* [64] sowie MARKLUND *et al.* [65] beschreiben Ansätze für die Vergasung von Schwarzlauge. FLETCHER *et al.* führen Berechnungen für die Flugstromvergasung von Biomasse durch, hier wird ebenfalls ein Lagrange'sches Partikelmodell gewählt, man beschränkt sich jedoch auf wenige Reaktionsgleichungen [66].

Für die numerische Modellierung der Hochdruck-Partialoxidation von Ölen zeigen vorangegangene Arbeiten bei der Lurgi GmbH schon verschiedene Aspekte auf. So

weist HEINZEL bereits darauf hin, dass es für den Umsatz der Öltropfen von besonderer Bedeutung ist, ob sie in die Rezirkulationszone gelangen oder direkt den Reaktor in Richtung des Quenchraums verlassen [67]. Im Bereich der Gasphasenchemie ist für die Ölvergasung im Hochdruckreaktor bisher hauptsächlich die Nutzung von Mischungsbruchmodellen Stand der Wissenschaft [6].

Das Fachgebiet der numerischen Strömungsmechanik selbst ist mittlerweile sehr umfangreich, so dass es unmöglich ist, das Thema an dieser Stelle umfassend und vollständig zu behandeln. Stattdessen soll ein Überblick gegeben werden und auf relevante Themen vertieft eingegangen werden.

Grundlage der numerischen Strömungsmechanik ist der Umstand, dass Strömungen vor allem mittels partieller Differentialgleichungen beschrieben werden können, die im Allgemeinen nicht mehr analytisch gelöst werden können (wie das bei sehr einfachen Problemen noch der Fall ist). Um trotzdem zumindest eine angenäherte Lösung zu erhalten, ist es erforderlich, mittels einer Diskretisierungsmethode die angesprochenen Differentialgleichungen in ein System algebraischer Gleichungen zu approximieren, welches dann numerisch gelöst werden kann. Die Approximationen müssen dabei auf ausreichend kleine Gebiete (räumlich und/oder zeitlich) angewendet werden, man erhält schließlich ebenfalls räumlich und/oder zeitlich diskrete Ergebnisse [56].

Einige grundlegende Probleme der numerischen Strömungsmechanik, die zu Abweichungen zwischen Berechnung und Realität führen, zählt FERZIGER auf [56], so

- werden bereits bei der Aufstellung der Differentialgleichungen oftmals Näherungen und Vereinfachungen eingebracht,
- kann es bei der Diskretisierung (sozusagen per Definition) zu Approximationen und damit Ungenauigkeiten kommen, und
- muss das System der diskretisierten Gleichungen mittels iterativer Methoden gelöst werden, eine genaue Lösung dieser ist daher quasi ausgeschlossen und könnte nur theoretisch nach unendlich vielen Iterationen erhalten werden.

Die numerische Lösung eines strömungsmechanischen Problems muss schließlich prinzipiell folgende Punkte umfassen [56]:

- geeignete mathematische Modelle des untersuchten Problems als Grundlage für das System der partiellen Differentialgleichungen,
- eine geeignete Diskretisierungsmethode für Raum und unter Umständen Zeit (wie zum Beispiel Finite-Differenzen-, Finite-Volumen- oder Finite-Elemente-Methode),

- die Wahl des Koordinatensystems,
- ein geeignetes numerisches Gitter (z.B. blockstrukturiert oder unstrukturiert),
- die Art der Approximationen (beispielsweise zweiter Ordnung),
- die Lösung des Gleichungssystems sowie
- die Bestimmung geeigneter Konvergenzkriterien.

Auf einige dieser Punkte soll in in den folgenden Abschnitten vertiefend eingegangen werden, soweit sie für die Modellierung des hier untersuchten Reaktors von Bedeutung sind.

Wichtige Eigenschaften der numerischen Berechnungsverfahren sind nach FERZIGER [56]:

Konsistenz: die Diskretisierung wird bei kleiner werdenden Gitterabständen exakter

Stabilität: zwangsläufig auftretende Fehler während der Berechnung werden nicht weiter verstärkt

Konvergenz: die Lösung der diskreten Gleichungen geht mit infinitesimal klein werdenden Gitterabständen gegen die exakte Lösung (dabei folgt Konvergenz nicht zwangsläufig aus Konsistenz)

Konservativität: die Erfüllung der zu Grunde liegenden Erhaltungsgesetze

Beschränktheit: die numerischen Lösungen liegen innerhalb bestimmter Grenzen, das betrifft zum Beispiel bestimmte Größen, die physikalisch nicht negativ sein dürfen (Dichte, Temperatur)

Realisierbarkeit: bei Phänomenen, die nicht direkt behandelt, sondern modelliert werden, ist darauf zu achten, dass physikalisch realistische Lösungen berechnet werden

Genauigkeit: d.h. Minimierung von Modell-, Diskretisierungs- und Iterationsfehlern

4.2 Finite-Volumen-Methode

Aus den allgemeinen Erhaltungsgleichungen für eine intensive⁵ Größe ϕ lässt sich für ein Kontrollvolumen eine Integralform nach Gl. 4.1 ableiten, auf der die Finite-Volumen-Methode (FVM) aufbaut [56]. Diese Gleichung enthält die Terme für den

⁵D.h., die Eigenschaft ist unabhängig von der Menge.

konvektiven Transport (links) sowie den diffusiven Transport und alle sonstigen Quellen oder Senken (rechts).

$$\int_{S_V} \rho \phi \vec{v} \cdot \vec{n} \, dS_V = \int_{S_V} \Gamma \nabla \phi \cdot \vec{n} \, dS_V + \int_V q_\phi \, dV \quad (4.1)$$

Dabei ist

- ρ – Dichte des Fluids
- ϕ – intensive Größe
- \vec{v} – Geschwindigkeitsvektor des Fluids
- \vec{n} – Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche des Kontrollvolumens
- S_V – Oberfläche des Kontrollvolumens
- V – Kontrollvolumen
- Γ – Diffusionskonstante der betrachteten Größe
- ∇ – Nabla-Operator
- q_ϕ – Quellterm der Größe ϕ

Diese Gleichung gilt für sämtliche Kontrollvolumen im zu berechnenden Gebiet. Mit Hilfe von numerisch angenäherten Oberflächen- und Volumenintegralen (durch die sogenannten Quadraturformeln) können nun algebraische Gleichungen für jedes Kontrollvolumen erhalten werden. Die dazu benötigten Werte einzelner Variablen an den Integrationspunkten (die zur Approximation der oben erwähnten Quadraturformel dienen) werden durch Interpolation als Funktion der Werte an den Knotenpunkten des Gitters gewonnen [56].

Für die Interpolation sind verschiedene Methoden zu nennen, die nach ihrer Ordnung⁶ klassifiziert werden. Bekannt sind unter anderem die Aufwind-Interpolation (*upwind*) als ein Verfahren erster Ordnung sowie lineare Interpolation und QUICK-Approximation (von *Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics*) als Verfahren zweiter Ordnung [56].

4.3 Gitternetz

Für die Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms GAMBIT zweidimensionale, axialsymmetrische Gitter wie in Abbildung 4.1 generiert. Um diese Gitter korrekt in

⁶Damit wird angegeben, welche Terme bei der Taylor-Reihen-Entwicklung zur Interpolation berücksichtigt werden.

die CFD-Software FLUENT übertragen zu können, muss die Rotationsachse der X-Achse entsprechen. Bei anschließend korrekter Wahl des Vektors für die Gravitation spielt dies für die weiteren Berechnungen keine Rolle.

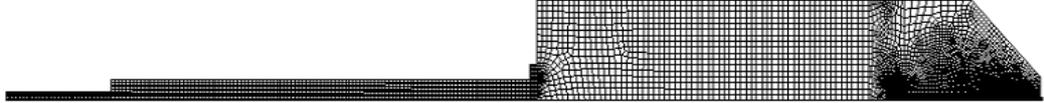


Abbildung 4.1: Beispiel für ein erzeugtes Gitter mit knapp 13000 Gitterzellen (nicht maßstabsgetreu)

Besonders hoch ist die Anzahl der Zellen in dem Raum zu wählen, in dem eine Flamme zu erwarten ist. Übergangsbereiche zwischen feiner und grober Vernetzung sowie Wandbereiche können später innerhalb des Löser bei Bedarf weiter verfeinert (adaptiert) werden, da es an diesen Stellen sonst zu netzbedingten Unstetigkeiten kommen kann. Die Zahl der Zellen kann dadurch ein Vielfaches des ursprünglichen Umfangs erreichen.

Das Gitter ist, wie leicht zu sehen ist, an einigen Stellen blockstrukturiert, an anderen unstrukturiert.

4.4 Turbulenz

Viele Anwendungsfälle der numerischen Strömungsmechanik in der Verfahrenstechnik betreffen turbulente Strömungen. Eine solche zeichnet sich insbesondere aus durch [56]

- chaotische Fluidbewegungen, unregelmäßige Schwankungen mit großer Bandbreite in Längen- und Zeitskala,
- Instationarität (erscheint zufällig),
- Dreidimensionalität,
- Wirbel,
- sogenannte turbulente Diffusion (zusätzlich zur eigentlichen, hier vernachlässigbaren Diffusion),

- Dissipativität und
- dennoch möglicherweise geordnete, kohärente Strukturen.

Zu den am häufigsten für die Turbulenzmodellierung verwendeten Methoden gehören RANS-Gleichungen und mit besserer Rechentechnik auch die Grobstruktursimulation (engl. *large eddy simulation* - LES).

Bei der LES wird zwischen groben und feinen Wirbelstrukturen (engl. *eddies*) unterschieden. Während für die groben Strukturen Gleichungen gelöst werden, müssen kleinskalige Bewegungen durch Modelle nachgebildet werden. Diese Grobstruktursimulationen sollen hier jedoch nicht näher beschrieben werden, da sie prinzipiell sehr aufwändig sind - insbesondere in Verbindung mit einer reagierenden Gasphase und zusätzlicher diskreter Phase.

Die sogenannten RANS-Gleichungen (die Abkürzung steht für Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichungen - engl. *Reynolds-averaged Navier-Stokes*) nutzen Mittelungen der zu Grunde liegenden Gleichungen über die Zeit. Das hierzu genutzte Verfahren ist die Ein-Punkt-Schließung (engl. *one-point closure*) und führt zu einem nicht geschlossenen Gleichungssystem, das anhand von Turbulenzmodellen wie dem k - ϵ -Modell approximiert werden muss [56].

Im Prinzip kann jede beliebige vom Ort x_i und der Zeit t abhängige Variable ϕ in zwei Bestandteile getrennt werden, einen zeitlich gemittelten $\bar{\phi}$ sowie eine Schwankung ϕ' um diesen. Dieses Vorgehen nach Gl. 4.2 ist in Abb. 4.2 symbolisch dargestellt.

$$\phi(x_i, t) = \bar{\phi}(x_i) + \phi'(x_i, t) \quad (4.2)$$

Abhängig davon, ob die Strömung statistisch gesehen stationär ist oder nicht, kann diese zeitliche Mittelung (die sogenannte Reynolds-Mittelung) einen (idealerweise) unendlichen Zeitraum oder nur ein geeignetes Ensemble von Werten umfassen [56].

Daraus und aus den grundlegenden Kontinuitäts- und Impulsgleichungen folgt die Gleichung 4.3 für skalare Größen:

$$\frac{\partial(\rho\bar{\phi})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho\bar{u}_j\bar{\phi} + \overline{\rho u'_j\phi'}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial\bar{\phi}}{\partial x_j} \right) \quad (4.3)$$

In den daraus folgenden Erhaltungsgleichungen sind durch das Vorhandensein der sogenannten Reynolds-Spannungen und der turbulenten skalaren Flüsse (in Gl. 4.3

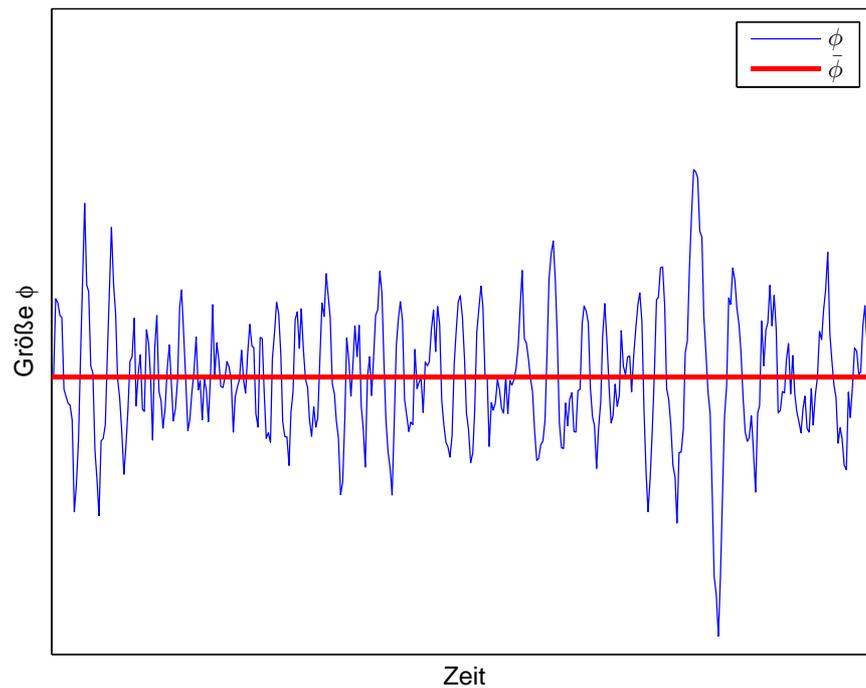


Abbildung 4.2: Reynolds-Mittelung von Schwankungsgrößen

im zweiten Term) letztlich zu viele Unbekannte enthalten, um sie korrekt lösen zu können. Dies wird allgemein als Schließungsproblem bezeichnet und lässt sich nicht in ein geschlossenes System mit exakten Gleichungen überführen. Wie oben bereits erwähnt, müssen nun Approximationen eingeführt werden, die sogenannten Turbulenzmodelle.

Das am weitesten verbreitete [68] Turbulenzmodell ist das zunächst von HARLOW und NAKAYAMA [69] eingeführte und später von LAUNDER und SPALDING [70] sowie JONES [71] aufgegriffene k - ϵ -Modell. Dazu werden die turbulente kinetische Energie k und deren Dissipationsrate ϵ eingeführt und über die Prandtl-Kolmogorov-Beziehung verknüpft [68]:

$$\nu_e = \frac{f_\mu C_\mu k^2}{\epsilon} \quad (4.4)$$

Dabei ist ν_e die kinematische Wirbelviskosität. Die Konstanten f_μ und C_μ werden oftmals zusammengefasst.

Aufgrund verschiedener Schwachstellen des Standard- k - ϵ -Modells wurden in der Vergangenheit einige Modifikationen entwickelt. So kann mit dem RNG-Modell (engl.

Renormalization Group) die Berechnung für stark verwirbelte und gescherte Strömungen verbessert werden [72], während das sogenannte *Realizable k- ϵ* -Modell besonders für rezirkulierende Strömungen geeignet ist und deren Berechenbarkeit verbessert [38, 73]. Anhand von sogenannten Wandfunktionen kann außerdem die Qualität der Berechnung in Wandnähe verbessert werden.

4.5 Modellierung der Gasphasenreaktion

Da sich die Zusammensetzung der Gasphase sowie aufgrund dessen deren thermodynamische Eigenschaften wie Dichte und Temperatur im Reaktor ändern, ist es erforderlich, ein Modell für diese Änderungen zu integrieren.

Für die Modellierung der Gasphasenreaktion stehen mehrere Modelle zur Verfügung. Zu den hier untersuchten Modellen zählen Mischungsbruchmodelle, das Eddy-Dissipation-Concept-Modell und das Composition-PDF-Transport-Modell.

Für die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften des Gasgemischs wird auf Datensammlungen wie beispielsweise die von BURCAT *et al.* [74] zurückgegriffen. Diese erfolgt meist mit Hilfe von Polynomen in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.5.1 Mischungsbruchmodell

In Diffusionsflammen wie der vorliegenden werden Brennstoff und Oxidationsmittel getrennt zum Reaktor gebracht, wo sie sich vermischen müssen, um zu reagieren. Unter der Annahme, dass die Zeitskala der Vermischung deutlich größer ist als die der eigentlichen Reaktion, kann man von örtlichen chemischen Gleichgewichten ausgehen, man spricht auch von „Vermischt ist verbrannt“. Aus dieser Vorstellung heraus wurde das Mischungsbruchmodell aufgestellt, das auch für Modellierung von Vergasungsreaktoren genutzt wurde (z.B. [6]).

Beim Mischungsbruchmodell werden Differentialgleichungen nicht für einzelne Spezies aufgestellt und gelöst, sondern für einen Mischungsbruch für den Brennstoff f_{fuel} sowie einen eventuellen zweiten Brennstoffmischungsbruch f_{sec} . Ein dritter Mischungsbruch für das Oxidationsmittel f_{ox} ergibt sich schließlich, weil die Summe dieser drei Mischungsbrüche definitionsgemäß stets 1 ergeben muss:

$$f_{\text{fuel}} + f_{\text{sec}} + f_{\text{ox}} = 1 \quad (4.5)$$

In FLUENT wird zumeist der Mischungsbruch des zweiten Brennstoffs nicht absolut angegeben, sondern normalisiert als $f_{N,sec}$ nach Gleichung 4.6. Damit kann er zwischen den Werten 0 und 1 liegen.

$$f_{sec} = f_{N,sec} \cdot (1 - f_{fuel}) \quad (4.6)$$

Anhand dieser Mischungsbrüche und (im nicht-adiabatischen Fall) der Enthalpie H können unter der Annahme unendlich schneller Reaktion (d.h., es liegt in jeder Zelle das chemische Gleichgewicht vor) die Größen ϕ_i bestimmt werden, also vor allem Massenanteile, Dichte und Temperatur:

$$\phi_i = \phi_i(f_{fuel}, f_{sec}, H) \quad (4.7)$$

Die turbulenten Schwankungen der Enthalpie werden mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (engl. *probability density function* - PDF) berücksichtigt. Durch Annahme einer allgemein gehaltenen Form dieser Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion kann darauf verzichtet werden, für die gesamte PDF eine Erhaltungsgleichung aufzustellen. Stattdessen wird nur eine weitere Erhaltungsgleichung für die Mischungsbruchvarianz f'^2 eingeführt [75].

Die Abhängigkeit der einzelnen Größen ϕ_i von den Mischungsbrüchen und deren Varianzen wird vor der eigentlichen Strömungssimulation berechnet und in eine PDF-Tabelle geschrieben. Aus dieser werden dann während der Simulation die benötigten Größen (wie beispielsweise Dichte) entnommen.

Das vorhandene Mischungsbruchmodell hat den Nachteil, dass als Eingangsströme nur Zusammensetzungen der Mischungsbrüche für Primärbrennstoff, Sekundärbrennstoff und Oxidationsmittel in Frage kommen. Bei der vorliegenden Konfiguration der HP-POX-Versuchsanlage im MPG-Betrieb (siehe auch Abbildung 5.1) bedeutet das, dass im Modell als primärer Brennstoff Öl vorgegeben wird, als sekundärer „Brennstoff“ Wasserdampf und als Oxidationsmittel entweder Sauerstoff oder ein Sauerstoff-Wasserdampf-Gemisch, wobei in ersterem Fall Wasserdampf dann als Mischungsbruch im Eintritt berücksichtigt wird, während im zweiten Fall die Mischungsbrüche für Primär- und Sekundärbrennstoff als Randbedingung im Eintritt des Oxidationsmittels auf Null gesetzt werden können.

Auf die Unterscheidung des Brennstoffs in Flüchtige und Koks mit unterschiedlicher Zusammensetzung muss hierbei verzichtet werden, da dies einen weiteren Mischungsbruch erfordern würde, der in der derzeitig verfügbaren Version des CFD-Codes FLUENT nicht vorgesehen ist. Eine weitere Konsequenz der Anwendung des

Mischungsbruchmodells ist, dass für jede Ölzusammensetzung eine unterschiedliche PDF-Tabelle erstellt werden muss.

Ein Ausschnitt aus einer PDF-Tabelle ist in Abb. 4.3 graphisch dargestellt. Die dort gezeigte mittlere Temperatur gilt für das thermodynamische Gleichgewicht bei einem bestimmten (konstanten) normalisierten Mischungsbruch $f_{N,sec}$ des zweiten Brennstoffs bei einer bestimmten Enthalpie. Indem diese Tabellierung für verschiedene Enthalpien erfolgt, kann auch die Berechnung nicht-adiabater Vorgänge erfolgen.

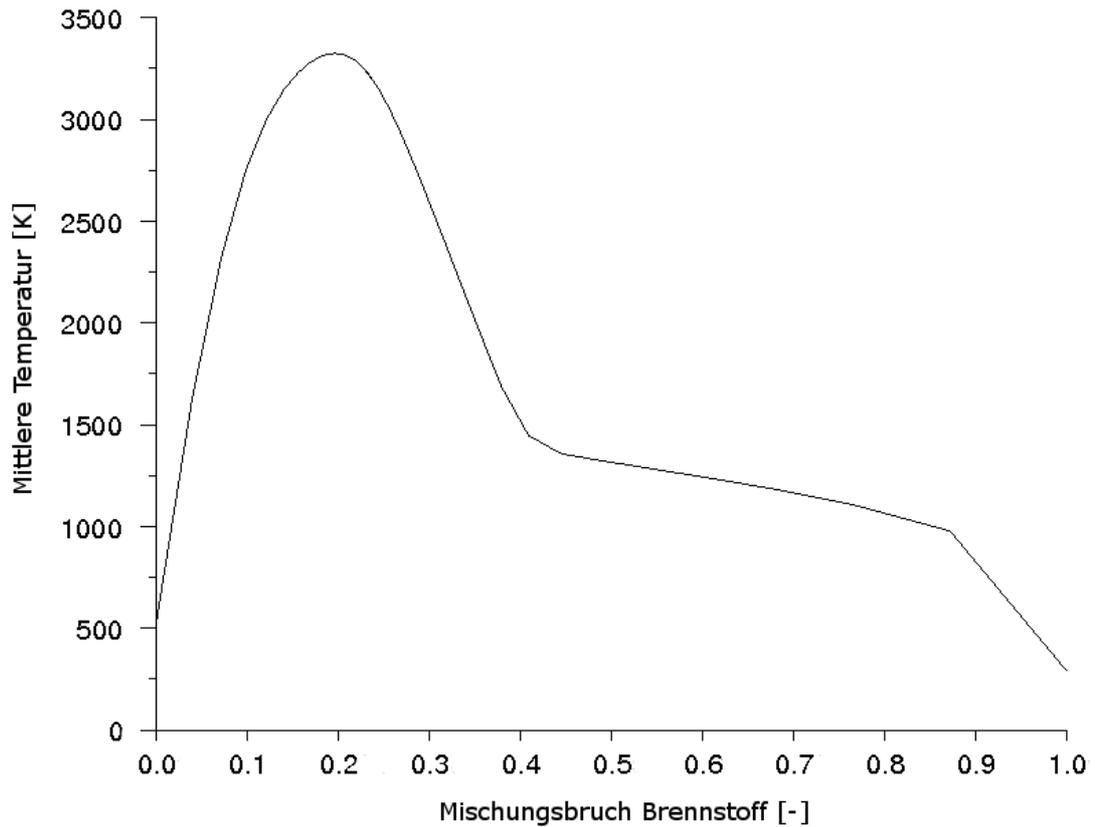


Abbildung 4.3: Temperaturverteilung in einer PDF

Neben den bereits angesprochenen Unzulänglichkeiten des Mischungsbruchmodells (also insbesondere die Vernachlässigung der chemischen Kinetik und die Beschränkung auf drei Stoffströme) wird in Abbildung 4.3 auch ein weiteres Problem offensichtlich. Die in FLUENT integrierte Software zur Erstellung einer solchen PDF-Tabelle legt automatisiert die Punkte fest, für die die entsprechenden Zustandsgrößen berechnet werden. Dabei wird die Verteilung dieser Punkte so vorgenommen, dass für Verbrennungsvorgänge eine optimale Tabellierung entsteht. Gerade für Vergasungsprozesse mit einem wesentlich höheren Mischungsbruch des Brennstoffs ist somit nur eine vergleichsweise ungenaue Berechnung möglich (man beachte die Unstetigkeit des Anstiegs bei $f_{fuel} \approx 0,9$ in Abbildung 4.3). Aus diesen Überlegungen

heraus wurde die Nutzung des Mischungsbruchmodells für die vorliegende Arbeit schließlich verworfen und als Alternative das Eddy-Dissipation-Concept-Modell detaillierter untersucht.

4.5.2 Detaillierte Reaktionsmechanismen

Werden chemische Reaktionen lediglich durch Globalreaktionen wie Gl. 1.1 bis 1.8 oder durch Mischungsbruchmodelle repräsentiert, reicht dies oftmals nicht aus, um das Verhalten der reagierenden Strömung ausreichend zu beschreiben. Für verschiedene Reaktionssysteme wurden deshalb aus kinetischen Parametern einzelner Teilreaktionen Systeme von Reaktionsgleichungen geschaffen, sogenannte detaillierte Reaktionsmechanismen, welche das komplexe kinetische Geschehen einer Reaktion abbilden sollen. Ein Beispiel stellt der für weite Druck- und Temperaturbereiche validierte Mechanismus des Gas Research Institutes dar, der GRI-Mech 3.0 [76, 77].

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_j einer Reaktion j wird im allgemeinen durch den erweiterten Arrhenius-Ansatz

$$k_j = k_{0,j} T^{n_j} e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} \quad (4.8)$$

ausgedrückt, wobei $k_{0,j}$, n_j und $E_{a,j}$ temperaturunabhängige Größen sind [78] und R die universelle Gaskonstante ist. Ist der Temperaturexponent $n_j = 0$, so entspricht die Gleichung dem klassischen Arrhenius-Ansatz [75].

Es wurde festgestellt, dass für verschiedene Reaktionen bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen eine gewisse Druckabhängigkeit der Reaktionsraten existiert (sinkende Reaktionsrate mit sinkendem Druck). Diese wird (wie in Tabelle 4.1 gezeigt) zusammen mit Temperaturexponent, Aktivierungsenergie und präexponentiellem Faktor durch bis zu sieben zusätzliche Parameter berücksichtigt [75]. Dabei spielen eventuell vorhandene inerte Stoßpartner M und deren effektive Konzentration $c(M)$ eine Rolle, die im Niederdruckbereich einen Einfluß auf die Reaktion haben, im Hochdruckbereich jedoch nicht. Anhand von Stoßeffizienzen f_i kann diese mit Hilfe der Konzentrationen aller Spezies i berechnet werden:

$$c(M) = \sum_i (f_i c(i)) \quad (4.9)$$

Die in Tabelle 4.1 in der ersten Zeile dargestellten Zahlen sind die angepassten Arrhenius-Parameter zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante für den Hoch-

Tabelle 4.1: Beispiel für Arrhenius-Parameter druckabhängiger Reaktionen, entnommen dem GRI-Mech 3.0 [76])

Reaktion	$k_{0,j}$ [cm, mol, s]	n_j	$E_{A,j}$ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
$\text{H} + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (+\text{M})$	$13,90 \times 10^{+15}$	-0,534	536,00
LOW	$2,620 \times 10^{+33}$	-4,760	2440,00
TROE	0,7830 74,00 2941,00 6964,00		
H ₂ : 2,00; H ₂ O: 6,00; CH ₄ : 3,00; CO: 1,50; CO ₂ : 2,00; C ₂ H ₆ : 3,00; Ar: 0,70			

druckbereich k_∞ nach Gl. 4.8. Die Zahlen in der Zeile LOW sind die angepassten Parameter für niedrige Drücke zur Berechnung von k_0 , die hinter TROE sind die durch TROE *et al.* eingeführten Parameter zur Darstellung des Übergangs zwischen Hoch- und Niederdruckbereich [78]. Es handelt sich dabei um die Parameter a_T , T^{***} , T^* und T^{**} . Mit diesen Parametern können sogenannte *fall-off-Kurven* berechnet werden. In der letzten Zeile werden die Stoßeffizienzen für all jene Spezies angegeben, bei denen diese nicht den Wert 1 haben.

Dazu wird mit Hilfe dieser Parameter zunächst der sogenannte *F-center-Wert* F_{cent} berechnet [79, 80]:

$$F_{\text{cent}} = (1 - a_T) \cdot \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a_T \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \quad (4.10)$$

Daraus kann der Verbreiterungsfaktor F_T berechnet werden [80]:

$$\lg F_T = \frac{\lg F_{\text{cent}}}{1 + \left[\frac{\lg P_T + c_T}{n_T - d_T (\lg P_T + c_T)}\right]^2} \quad (4.11)$$

Dabei ist

$$c_T = -0,4 - 0,67 \lg F_{\text{cent}} \quad (4.12)$$

$$n_T = 0,75 - 1,27 \lg F_{\text{cent}} \quad (4.13)$$

$$d_T = 0,14 \quad (4.14)$$

$$p_r = \frac{k_0 \cdot c(M)}{k_\infty} \quad (4.15)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j kann dann anhand folgender Gleichung ermittelt werden [75, 80]:

$$k_j = k_\infty \cdot \left(\frac{p_r}{1 + p_r} \right) \cdot F_T \quad (4.16)$$

Sind keine Parameter nach TROE angegeben, so wird für den Verbreiterungsfaktor $F_T = 1$ angenommen.

Auch für einige höhere Kohlenwasserstoffe existieren detaillierte kinetische Modelle [81]. Diese sind jedoch außerordentlich umfangreich und für praktische Berechnungen sehr großer Reaktoren kaum verwendbar.

Die praktische Umsetzung von solchen detaillierten Reaktionsmechanismen im Eddy Dissipation Concept Model (siehe Kap. 4.5.3) bzw. im Composition PDF Transport Model (siehe Kap. 4.5.4) erfordert einige spezielle Algorithmen, da eine vollständige Lösung des Gleichungssystems zuviel Rechenzeit in Anspruch nehmen würde. Eine wichtige Technik zur Verringerung des benötigten Aufwands ist die von POPE entwickelte sogenannte ISAT-Methode (engl.: *In Situ Adaptive Tabulation*) [82, 83]. In Verbindung mit einigen neueren Entwicklungen kann damit ein Faktor für die Beschleunigung der Berechnung der chemischen Quellterme in der Größenordnung von bis zu 500 erreicht werden [84].

4.5.3 Das Eddy Dissipation Concept Model (EDC Model)

Das Eddy Dissipation Concept Model (EDC Model) basiert auf der Vorstellung, dass sich große Wirbel in einer Art Kaskade zu immer kleineren Wirbelstrukturen auflösen und dabei kinetische Energie dissipiert wird [85, 86].

Dabei wird angenommen, dass die Reaktionen in den kleinsten turbulenten Strukturen stattfinden, den sogenannten *fine scales*. In diesen kleinsten Strukturen wird anhand vorgegebener chemischer Mechanismen und Kinetiken ein homogener Reaktor modelliert, welcher mit dem umgebenden Fluid Masse und Energie austauscht.

Der Längenteil der *fine scales* ξ^* wird über Gleichung 4.17 modelliert [87, 88].

$$\xi^* = C_\xi \left(\frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{1/4} \quad (4.17)$$

Dabei ist C_ξ die Volumenanteilskonstante (*volume fraction constant*), die sich nach [88] zu $C_\xi = 2,1377$ herleitet.

Aus dem Stoffübergang zwischen *fine scales* und umgebendem Fluid lässt sich außerdem nach [88] mit 4.18 die Kolmogorovsche Mikrozeitskala τ^* berechnen mit der Zeitskalenkonstante $C_\tau = 0,4082$.

$$\tau^* = C_\tau \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

Es ergibt sich nun nach [89] für eine Spezies i der Quellterm für die dazugehörige Erhaltungsgleichung als

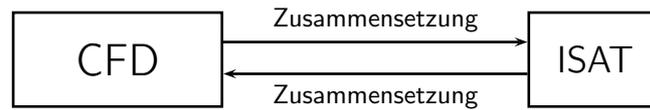
$$R_i = \frac{\rho (\xi^*)^2}{\tau^* [1 - (\xi^*)^3]} (Y_i^* - Y_i) \quad (4.19)$$

Dabei stellt Y_i^* den Massenanteil der Spezies i im betrachteten *fine-scale*-Reaktor nach der Zeit τ^* dar.

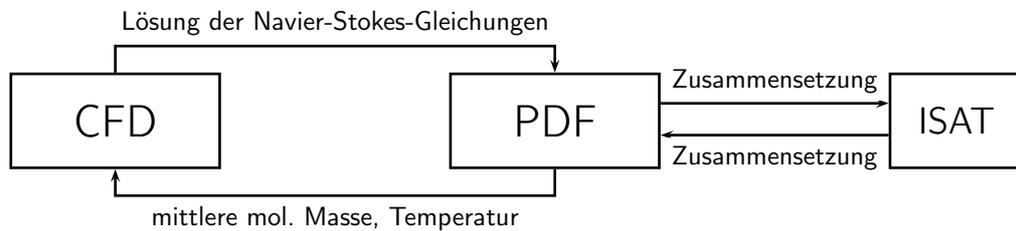
4.5.4 Transportgleichungs-PDF-Verfahren

Nachdem bereits LUNDGREN [90] die Idee schilderte, eine Transportgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (engl. *probability density function* - PDF) von turbulenten Größen zu lösen, wurde die Nutzung von PDF-Methoden für die Berechnung von turbulenten reagierenden Strömungen zuerst von POPE [91] mit der Einführung von Partikelmethode möglich gemacht. In der Berechnung von reaktiven Gasphasenströmungen findet man das Verfahren zunehmend in der neueren Literatur (z.B. [92, 93]).

Begründend auf der Annahme, dass die Turbulenz-Chemie-Interaktion meist mangelhaft ist, wurde eine detaillierte Modellierung dieses Effekts durch Anwendung einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion vorgeschlagen. Mit dieser berechnet man Konvektion und Chemie im Rahmen der numerischen Genauigkeit exakt, während Mischvorgänge auf molekularer Ebene modelliert werden [94]. Statt eines Systems von partiellen Differentialgleichungen wird hier nun eine hochdimensionale Skalaren-Transportgleichung aufgestellt. Diese hat ganz allgemein sieben (drei für den Raum, drei für die Geschwindigkeit und eine für die Zeit) Dimensionen. Hinzu kommen Dimensionen entsprechend der Anzahl an Spezies minus eins und eine Dimension für die Temperatur. Diese Transportgleichung lässt sich nicht mit Methoden der finiten Differenzen oder Volumen lösen. Stattdessen wird die Monte-Carlo-Methode eingesetzt, ein statistisches Verfahren. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass sich der numerische Aufwand nur linear mit der Anzahl der Dimensionen (und damit der untersuchten Spezies) erhöht. In der Praxis wird jedoch der reine strömungsmechanische Anteil weiterhin über einen herkömmlichen CFD-Löser berechnet, und nur der Einfluss der Chemie über diese hochdimensionale Skalaren-Transportgleichung gelöst (siehe Abb. 4.4) [94].



(a) Herkömmliche Berechnung mit detaillierter Kinetik



(b) Berechnung mit PDF

Abbildung 4.4: Verknüpfung von CFD und PDF, nach [94]

Eigene Untersuchungen des Autors über die Anwendung dieser Berechnungsmethode für die Hochdruck-Partialoxidation flüssiger Einsatzstoffe zeigten jedoch, dass sie bisher nur eingeschränkt nutzbar ist. So konnten zwar gute Ergebnisse für reine Gasphasenberechnungen erzielt werden, es kam jedoch bei der kombinierten Nutzung mit Diskrete-Partikel-Methoden zu numerischen Problemen, so dass keine Lösung berechnet werden konnte. Inwiefern mit geeigneten Parametern (z.B. für die numerische Genauigkeit oder mit erhöhter Anzahl statistischer Versuche der Monte-Carlo-Simulation) zukünftig auch hier Ergebnisse erzielt werden können, hängt nicht zuletzt auch von der Steigerung der verfügbaren Rechenkapazität und der Parallelisierbarkeit dieser Methode ab.

4.6 Modellierung der diskreten Phase

Bei der Hochdruck-Partialoxidation von flüssigen Einsatzstoffen ist es notwendig, mehr als eine Phase zu betrachten. Vielmehr umfasst die Modellierung:

- die Gasphase,
- eine flüssige Phase und
- unter Umständen eine feste Phase (Koks).

Dabei gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, dies in einer numerischen Strömungsberechnung zu erfassen. Bei Euler-Euler-Ansätzen werden alle Phasen als Kontinuum

betrachtet, diese Variante wird hier nicht näher betrachtet. Der zweite grundsätzliche Ansatz (Euler-Lagrange) betrachtet nur die Gasphase als Kontinuum, während flüssige oder feste Partikel stochastisch verfolgt werden (siehe Kapitel 4.6.1).

4.6.1 Euler-Lagrange-Ansatz für das Diskrete-Partikel-Modell

Beim Diskrete-Partikel-Modell (DPM) wird der sogenannte Euler-Lagrange-Ansatz verfolgt. Für die kontinuierliche Phase (hier die Gasphase) wird dabei ein ortsfestes Koordinatensystem genutzt (also das Euler'sche Bezugssystem), während die disperse (also diskrete) Phase in einem mitbewegten Koordinatensystem (das Lagrange'sche Bezugssystem) verfolgt wird [95].

Dazu werden für die diskreten Partikel gewöhnliche Differentialgleichungen für den Ort, die Kräfte auf das Partikel sowie den Impuls aufgestellt und gelöst (siehe Gl. 4.20 bis 4.22). Zusätzliche Gleichungen ergänzen die Berechnung um Wärme- und Stoffaustausch. Man erhält die Trajektorien der Partikeln sowie die Quellterme für die kontinuierliche Phase. Die Gleichungen werden jeweils für ein repräsentatives Partikelpaket gelöst [55].

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{v} \quad (4.20)$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum \vec{F} \quad (4.21)$$

$$I \frac{d\vec{\omega}}{dt} = \vec{T} \quad (4.22)$$

Die wichtigsten auf ein Partikel einwirkenden Kräfte sind Widerstandskraft, Gewichtskraft und Auftriebskraft, auf die in den nachfolgenden Kapiteln eingegangen wird. Weitere mögliche Kräfte, die aber unter bestimmten Bedingungen vernachlässigt werden können, sind unter anderem Druck- und Basset-Kräfte [95].

Für die Berechnung werden schließlich abwechselnd das Strömungsfeld und die Partikeltrajektorien und deren Quellterme berechnet. Üblich ist es, zwischen einzelnen Lagrange-Schritten einige Iterationen vergehen zu lassen, damit der Löser für das Strömungsfeld auf die somit möglicherweise veränderten Quellterme reagieren kann [95].

In der Praxis hat es sich als eine gute Variante herausgestellt, das Strömungsfeld zunächst nur für eine Gasphase zu berechnen. Dazu wird der Brennstoff gasförmig

über den Brenner hineingegeben. Anschließend wird dieser Anteil stückweise durch Partikelinjektionen ersetzt. Dadurch lassen sich die numerischen Schwierigkeiten aufgrund der Störungen durch die partikelbedingten Quellterme besser handhaben.

Es ist davon auszugehen, dass Strömungen mit einem Volumengehalt der dispersen Phase von mehr als 10% mit diesem Verfahren nicht mehr ausreichend gut berechnet werden können. Dies liegt daran, dass bei den standardmäßig verwendeten DPM-Verfahren weder die Verdrängungswirkung der Partikel auf das Strömungsfeld noch die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, weil die Partikel lediglich als Massepunkte angesehen werden. Vorteilhaft ist neben einem guten Konvergenzverhalten, dass sich besonders günstig zusätzliche Phänomene wie Tropfenverdampfung und -pyrolyse berücksichtigen lassen [95].

Einige der nachfolgenden Modelle für die diskrete Phase müssen im Löser FLUENT über benutzerdefinierte Funktionen (engl. *User Defined Function* - UDF) eingebunden werden. Diese sind stets kritisch zu betrachten, da sie einen erheblichen Eingriff in die Programmstruktur darstellen. Ihre Wirkung im Programm ist auf Plausibilität zu prüfen. So kann es beispielsweise bei der Nutzung von erweiterten Wärmeübertragungsmodellen dazu kommen, dass die automatisch vorgegebene Zeitschrittweite bei der Verfolgung einzelner Partikeln zu groß ist, so dass es im schlimmsten Fall zu numerischen Instabilitäten kommen kann. Mit geeigneten Kontrollroutinen lässt sich dies erkennen und durch Anpassung entsprechender Parameter (wie in diesem Beispiel der Zeitschrittweite) das Problem lösen.

4.6.2 Gewichtskraft

Die Gewichtskraft F_g wird nach Gl. 4.23 berechnet [95]. Dabei ist der Index i die Richtung, in welche die Gewichtskraft wirkt⁷, ρ die Dichte und m_p die Masse des Partikels. Die Indizes f und p verweisen auf eine Fluid- bzw. Partikeleigenschaft.

$$F_{g,i} = m_p \cdot g \cdot \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}\right) \quad (4.23)$$

Die Auftriebskraft wird in dieser Form bereits berücksichtigt und kann bei geringen Unterschieden zwischen Fluid- und Partikeldichte eine Rolle spielen. Besonders bei den vorliegenden Hochdruckanwendungen ist der Term daher nicht automatisch zu vernachlässigen.

⁷Also im dreidimensionalen, kartesischen Koordinatensystem x , y , oder z .

4.6.3 Widerstandskräfte auf Partikel

Die Widerstandskraft F_{cw} hängt von der Umströmung (Fluidgeschwindigkeit und -dichte), dem Partikel (Durchmesser) und dem Widerstandsbeiwert c_w ab. Für eine Richtung i wird sie nach Gl. 4.24 berechnet [95].

$$F_{cw,i} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_p \cdot d_p} \cdot m_p \cdot c_w \cdot (v_{f,i} - v_{p,i}) \cdot |\vec{v}_f - \vec{v}_p| \quad (4.24)$$

Hier ist d_p der Durchmesser des Partikels. Die Indizes f und p stehen wieder für Fluid- bzw. Partikeleigenschaften.

Der Widerstandsbeiwert oder Strömungswiderstandskoeffizient (c_w -Wert) stellt das Verhältnis von tatsächlicher Widerstandskraft sowie dem Produkt aus der Stirnfläche des Tropfens und dem dynamischen Anströmdruck des umgebenden Fluids auf diesen Tropfen dar. Er hängt dabei stark von der Reynolds-Zahl ab.

Für die Berechnung von c_w -Werten kugelförmiger Körper werden in der Literatur verschiedene Ansätze verfolgt, einige Möglichkeiten werden von KOLEV [96] oder SCHLICHTING [97] vorgestellt.

Die bereits 1911 von OSEEN [98] angegebene Gleichung 4.25 sowie diverse Modifikationen sind nur für relativ niedrige Reynolds-Zahlen gültig.

$$c_w = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3Re}{16} \right) \quad (4.25)$$

Stattdessen nutzt beispielsweise ULBER [6] die von MORSI und ALEXANDER [99] veröffentlichte Gleichung:

$$c_w = \frac{K_1}{Re} + \frac{K_2}{Re^2} + K_3 \quad (4.26)$$

wobei jeweils für bestimmte Bereiche von Reynolds-Zahlen die unterschiedlichen Konstanten K_1 , K_2 und K_3 angegeben werden. Diese Beziehung ist in einem deutlich größeren Bereich bezüglich der Reynolds-Zahlen gültig und soll somit hier genutzt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Experimentell bestimmte Kurven sind beispielsweise bei SCHLICHTING [97] veröffentlicht und können zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Auf die Veränderung des Strömungswiderstandskoeffizienten aufgrund der Verformung des Tropfens soll hier nicht weiter eingegangen werden.

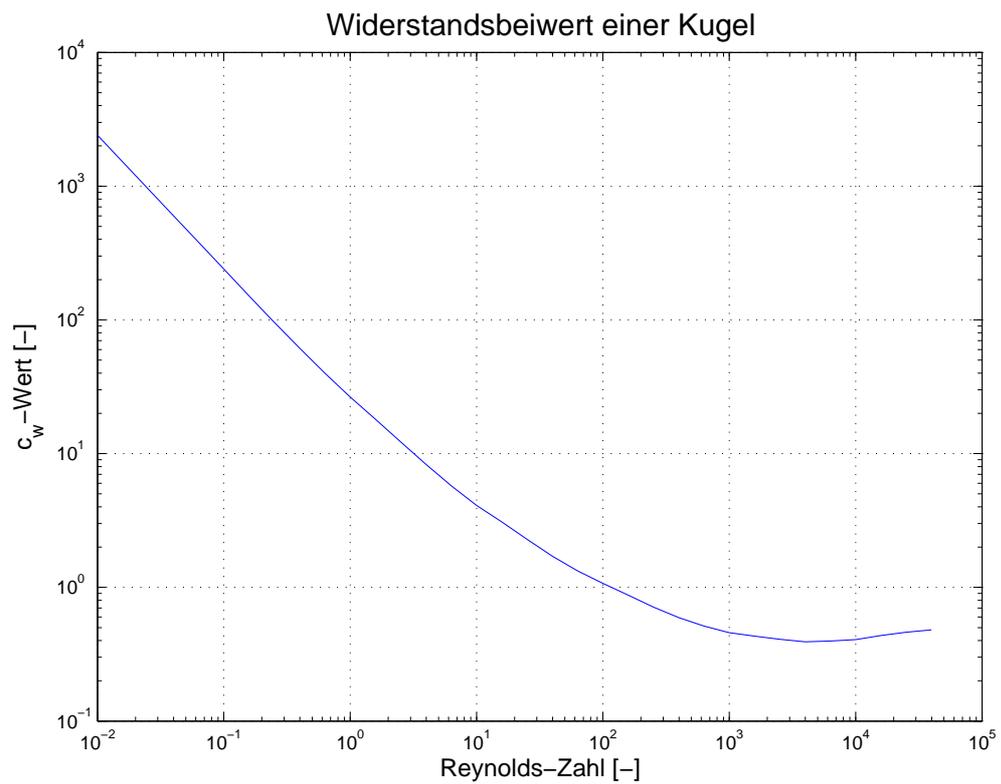


Abbildung 4.5: Widerstandsbeiwert einer Kugel in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl nach MORSI und ALEXANDER [99]

4.6.4 Wärmebilanz des Tropfens

Die Temperatur eines Öltropfens T_{Tr} in einer reagierenden Gasströmung verändert sich mit der Zeit. Diese Temperaturänderung bedingt durch Wärmeeintrag oder -verlust kann anhand von Gleichung 4.27 berechnet werden:

$$\frac{dT_{\text{Tr}}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{\text{Tr}}}{m_{\text{Tr}}c_p} \quad (4.27)$$

Die Wärmebilanz für einen Tropfen umfasst dabei im wesentlichen den Wärmeeintrag durch Konvektion \dot{Q}_{K} , Wärmeentzug durch Verdampfung \dot{Q}_{V} , sowie Strahlungswärme \dot{Q}_{S} und Reaktionswärme \dot{Q}_{R} (siehe Gl. 4.28).

$$\dot{Q}_{\text{Tr}} = \dot{Q}_{\text{K}} + \dot{Q}_{\text{V}} + \dot{Q}_{\text{S}} + \dot{Q}_{\text{R}} \quad (4.28)$$

Der konvektive Anteil der Erwärmung lässt sich mit Hilfe des Wärmeübergangskoeffizienten α_{T_r} zwischen Tropfen und Gasphase berechnen [100]:

$$\dot{Q}_{\text{K}} = \alpha_{T_r} A_{\text{Tr}} (T_{\infty} - T_{\text{Tr}}) \quad (4.29)$$

Hier ist A_{Tr} die Tropfenoberfläche und T_{∞} die Temperatur in der Gasphase.

Dabei wird für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten die Nusselt-Zahl Nu genutzt:

$$Nu = \frac{\alpha_{T_r} d_p}{\lambda_G} \quad (4.30)$$

Dabei ist d_p der Durchmesser des Tropfens und λ_G die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases.

Nach BAEHR [100] kann hier auf folgenden Zusammenhang zurückgegriffen werden, bei dem ein relativ breiter Gültigkeitsbereich bezüglich der Reynolds-Zahl Re und der Prandtl-Zahl Pr ($0,7 < Pr < 600$ und $1 \leq Re \leq 10^6$) angegeben wird:

$$Nu = 2,0 + (Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2)^{1/2} \quad (4.31)$$

$$Nu_{\text{lam}} = 0,664 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (4.32)$$

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{0,037 Re^{0,8} Pr}{1 + 2,443 Re^{-0,1} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (4.33)$$

Dabei steht Nu_{lam} für den laminaren Anteil der Strömung und Nu_{turb} für den turbulenten. Die so berechnete Nusselt-Zahl nähert sich, vergleichbar mit den beispielsweise von BIRD *et al.* angegebenen empirischen Gleichungen [101], für ruhende Fluide dem Wert 2,0 an.

Die hier zu verwendende Reynolds-Zahl Re ist aus den relativen Geschwindigkeiten zwischen Gasphase und Tropfen zu berechnen.

Bei der Verdampfung eines Tropfens wird diesem zusätzlich Wärme entzogen. Dieser kühlende Effekt lässt sich anhand von Gleichung 4.34 berechnen [100].

$$\dot{Q}_V = -\dot{m}_V \cdot \Delta h_V \quad (4.34)$$

Dabei ist \dot{m}_V der verdampfende Massenstrom in kg/s und Δh_V die spezifische Verdampfungsenthalpie in kJ/kg.

Der Wärmestrom durch Strahlung lässt sich über Gl. 4.35 berechnen [100].

$$\dot{Q}_S = A_{\text{Tr}} \cdot \sigma \cdot \epsilon_{\text{Tr}} \cdot (T_{\infty}^4 - T_{\text{Tr}}^4) \quad (4.35)$$

Hier bezeichnet σ die Stefan-Boltzmann-Konstante mit einem Wert von $5,670400 \pm 0,000040) \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$. Der Gesamtemissionsgrad des Tropfens ϵ_{Tr} wird für Kokse aus Rückstandsölen in der Größenordnung von 0,7 bis 0,85 angegeben [102].

Mit Hilfe der Reaktionsenthalpie ΔH_R in kJ/kmol lässt sich schließlich auch die Wärmetönung einer Reaktion i des elementaren Kohlenstoffs im Koksrückstand (siehe Kapitel 4.6.7) berechnen [52]:

$$\dot{Q}_{R,i} = \frac{\Delta H_{R,i} \cdot \dot{m}_{R,i} \cdot x_q}{M_C} \quad (4.36)$$

Dabei ist M_C die molare Masse von Kohlenstoff und $\dot{m}_{R,i}$ der durch die Reaktion i verursachte Massenverlust des Tropfens beziehungsweise Partikels. Die Größe x_q ist

dabei der Anteil der Reaktionswärme, der tatsächlich auf das Partikel und nicht auf die Gasphase übergeht. Auf die Bestimmung dieser Größe wird in Abschnitt 4.6.7 genauer eingegangen.

4.6.5 Größenänderung, Koksbildung und Cenosphärenbildung

LIGHTMAN und STREET beschreiben sehr ausführlich die Geschehnisse bei der Verkokung schwerer Rückstandsöle und ihrer nach Löslichkeit getrennten Fraktionen (Asphaltene, Maltene). Sie unterscheiden prinzipiell folgende Stufen [103]:

1. Aufheizung ohne Verdampfung
2. Entwicklung von Flüchtigen durch Verdampfung und möglicherweise Pyrolyse ohne Erreichen des Siedepunktes
3. Sieden des Tropfens (beim Aufheizen in Luft mit Entzündung)
4. Koksbildung
5. Koksabbrand

Je nach Art des eingesetzten Öls bzw. der eingesetzten Fraktion bildeten sich bei ihnen unterschiedliche Koksformen, wobei fast alle Cenosphärenform hatten, d.h. es bildete sich ein annähernd kugelförmiges, hohles Koksgestüt.

Eine bildliche Darstellung eines solchen Koksgestütes mit einem verbliebenen flüssigen Rest im Inneren sowie sich bildenden Poren befindet sich in Abb. 4.6.

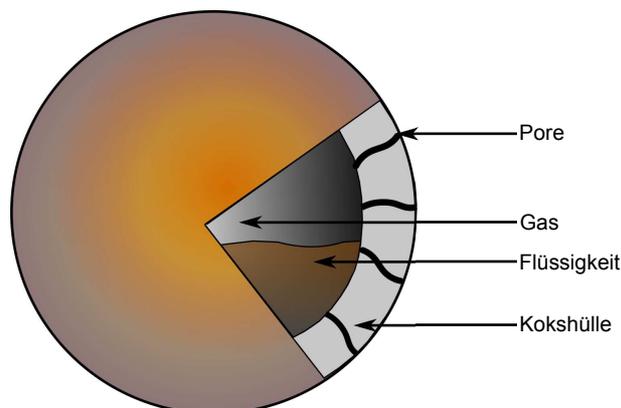


Abbildung 4.6: Schema einer Cenosphäre

Für die Beschreibung der Cenosphärenbildung wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass für den Tropfen die in Abb. 4.7 dargestellten Prozesse eine Rolle spielen.

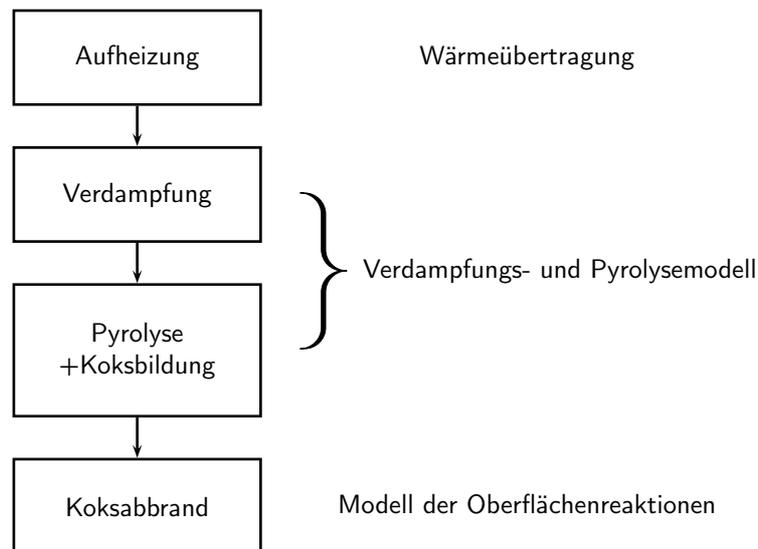


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Koksabbrandprozesse

Während die reine Wärmeübertragung bereits in Abschnitt 4.6.4 dargestellt wurde, sind für die Verdampfung grundsätzlich verschiedene Ansätze denkbar. Idealerweise werden hierfür kinetische Daten aus thermogravimetrischen Messungen verwendet. Da aus technischen Gründen jedoch nicht für alle zu untersuchenden Drücke Werte gewonnen werden konnten, wurde in dieser Arbeit ein Dampfdruckmodell wie von ULBER beschrieben [6] eingesetzt. Für die Pyrolyse, Koksabbrand und Koksabbrand wurde schließlich ein Dreiphasenmodell in Anlehnung an MOSZKOWICZ [104] erstellt.

Phase 1

Zunächst sammelt sich der im pyrolysierenden Tropfen gebildete Koks an der Oberfläche des Tropfens. Überschlüssig lässt sich die Koksmenge als Funktion des bereits pyrolysierten Öls berechnen. Das Volumen des Tropfens kann aus der Dichte des Öls und der verbliebenen Masse berechnet werden.

Als vereinfachende Annahme entwickle sich die Menge des gebildeten Kokses m_K linear zur Verflüchtigung unter Berücksichtigung des *Coke Formation Index* CFI. Dieser wird von verschiedenen Autoren zur Cenosphären-Berechnung genutzt (siehe z.B. [6, 105]) und lässt sich nach Ulber [6] überschlüssig aus dem Anteil an Asphaltenen im Öl berechnen.

Dabei ist $m_{P,0}$ die Masse des Partikels vor Beginn der Phase 1 (also komplett im flüssigen Zustand) und m_L die verbliebene Masse an flüssigen Bestandteilen.

$$m_K = (m_{P,0} - m_P) \cdot CFI \quad (4.37)$$

$$m_L = m_P - m_K \quad (4.38)$$

Das Volumen V_L der flüssigen (inneren) Phase des Tropfens unter der Annahme einer konstant bleibenden Dichte ϱ_L der flüssigen Phase ist demzufolge:

$$V_L = \frac{m_L}{\varrho_L} \quad (4.39)$$

Der Durchmesser dieser Phase ist dann

$$d_L = \sqrt[3]{\frac{6V_L}{\pi}} \quad (4.40)$$

Das Volumen der sich aus dem Koks bildenden Schale um die flüssige Phase lässt sich mit Hilfe der Dichte ϱ_K dieser Koksschicht über Gl. 4.41 berechnen.

$$V_K = \frac{m_K}{\varrho_K} \quad (4.41)$$

Daraus folgt für den Außendurchmesser d_P des Partikels

$$d_P = \sqrt[3]{(V_L + V_K) \cdot \frac{6}{\pi}} \quad (4.42)$$

Die Dicke τ der Koksschicht ist in Phase 1 die halbe Differenz der beiden Durchmesser:

$$\tau = \frac{d_P - d_L}{2} \quad (4.43)$$

Es ist hier auch berücksichtigt, dass der in der Literatur genutzte Zusammenhang (siehe [6, 105]) in Gl. 4.44 nicht für kleinere Tropfen und verhältnismäßig große Koksschalendicken genutzt werden kann.

$$CFI = 6 \frac{d_p^2}{d_{p,0}^3} \frac{\varrho_K \tau}{\varrho_L} \quad (4.44)$$

Phase 2

Wenn der sich an der Oberfläche sammelnde Koks eine kritische Dicke τ_c erreicht hat, kommt es zum Aufblähen des Partikels. Es wird die Annahme getroffen, dass sich die Dicke der Koksschicht danach nicht weiter erhöht, sondern stattdessen die Durchmesser vergrößert werden und sich im Inneren eine Gasblase mit dem Durchmesser d_B bildet.

Die äußeren Durchmesser bei bekanntem Koksvolumen V_K lassen sich aus der Beziehung in Gl. 4.45 berechnen.

$$V_K = \frac{\pi}{6} [d_P^3 - (d_P - 2\tau_c)^3] \quad (4.45)$$

Der Durchmesser d_B der Gasblase im Inneren des Partikels lässt sich mit Hilfe von Gl. 4.46 berechnen.

$$V_L = \frac{\pi}{6} [(d_P - 2\tau_c)^3 - d_B^3] \quad (4.46)$$

Die kritische Schalendicke τ_c kann für ein breites Spektrum an Einsatzstoffen anhand des folgenden Zusammenhangs ermittelt werden [6]:

$$\varrho_K \tau_c = 17,0 \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \quad (4.47)$$

Phase 3

Ist das verbliebene Volumen der flüssigen Phase dann Null, so kommt es zur Phase des Abbrands. In dieser Phase bleiben alle Durchmesser konstant, es verändert sich aber in Abhängigkeit der bereits abgebrannten Masse die Dichte des Kokes (siehe Gl. 4.48).

$$\varrho_K = \frac{m_P}{V_K} \quad (4.48)$$

Diese Annahme entspricht einer zunehmenden Porosität des Koksrestes. Dieser Abbrandvariante wurde im Vergleich zu Alternativen wie einem direkten Oberflächenabbrand, verbunden mit einem schrumpfenden Partikel (*shrinking particle*), als wahrscheinlicher eingestuft, da Aufnahmen von Cenosphären (siehe Abbildung 4.8, aus [106], vgl. auch [6]) eine solche starke Porosität nahelegen.

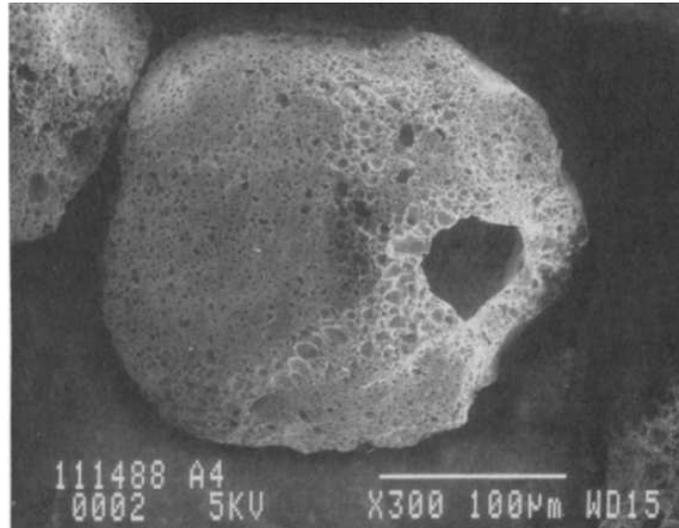


Abbildung 4.8: Aufnahmen einer Cenosphäre (aus [106])

Weitere denkbare Effekte wie beispielsweise das Aufbrechen und Zersplittern der Cenosphären sollen hier nicht untersucht werden.

4.6.6 Tropfenzusammensetzung

Die Randbedingungen zur Festlegung einer geeigneten Tropfenzusammensetzung in der Simulation hängt wesentlich vom gewählten Gasphasenreaktionsmodell ab. Für Mischungsbruchmodelle kann eine sogenannte empirische Zusammensetzung und ein dazugehöriger Heizwert angegeben werden. Aus diesen Angaben können dann die Gleichgewichte für die Reaktionen der freigesetzten Ölbestandteile in der Gasphase (siehe Abschnitt 4.5.1) berechnet werden.

Schwieriger ist es, bei Nutzung von Modellen mit detaillierten Reaktionsmechanismen eine Annahme für die Zusammensetzung zu treffen. Praktisch nutzbare Mechanismen wie der bereits erwähnte GRI-Mech 3.0 beinhalten oftmals nur Spezies mit maximal drei Kohlenstoffatomen (siehe Abschnitt 4.5.2). Hinzu kommt, dass es sich bei Ölen bzw. Ölfractionen stets um Vielstoffgemische handelt, bei denen ein exaktes Wiedergeben der Zusammensetzung in einer Simulation mit derzeitigen Mitteln praktisch ausgeschlossen ist.

Aus diesem Grund ist es notwendig, eine vergleichbare Zusammensetzung nachzubilden. Da auch die von ROTH [107] verwendeten Modellkomponenten bereits zu komplex für den hier angewandten Reaktionsmechanismus sind, ist die Entwicklung einer eigenen, vereinfachten Modellzusammensetzung erforderlich. Diese Modellzusammensetzung sollte folgende, anschließend erläuterte, Eigenschaften besitzen:

1. das molare Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff sollte demjenigen des tatsächlichen Brennstoffs entsprechen
2. der Heizwert der Modellzusammensetzung und des tatsächlichen Brennstoffs sollten übereinstimmen
3. eine gewisse „Ähnlichkeit“ im Aufbau zu den in Kap. 2.1, Abb. 2.1, dargestellten Bestandteilen
4. der Gehalt an fixem Kohlenstoff sollte größer oder besser gleich dem Koksrückstand des betreffenden Öles sein
5. die Modellkomponenten sollen bereits Bestandteil des verwendeten Reaktionsmechanismus sein

Die erste Eigenschaft ist offensichtlich zur Schließung der Bilanz der Elemente erforderlich. Anhand der in Tabelle 2.2 dargestellten Werten für die Massenanteile an Kohlenstoff und Wasserstoff ergibt sich auch das molare Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff. Es liegt beispielsweise für das hier untersuchte Heizöl Extra-Leicht in der Größenordnung von 1,76 bis 1,82.

Tabelle 4.2: Modellkomponenten für detaillierte Reaktionsmechanismen (Werte aus [108])

Name	Summenformel	Verhältnis H/C	Heizwert [MJ/kg]
Wasserstoff	H ₂	∞	119,97
Methan	CH ₄	4	50,01
Ethan	C ₂ H ₆	3	47,49
Ethen	C ₂ H ₄	2	47,15
Ethin	C ₂ H ₂	1	48,22
Fixer Kohlenstoff	C<s>	0	32,8

In Tabelle 4.2 finden sich einige mögliche Komponenten für die Nutzung mit den untersuchten Reaktionsmechanismen. Es ist offensichtlich, dass sich bereits anhand dieser denkbaren Komponenten nahezu beliebige Verhältnisse zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff einstellen lassen. Das Einstellen des richtigen Heizwertes für eine Mischung aus diesen Modellkomponenten ist umständlicher. Für Heizöl Extra-Leicht ist der Heizwert in Tabelle 2.2 mit einem Wert von 42,57–42,58 MJ/kg angegeben. Da alle in Tabelle 4.2 angegebenen Bestandteile außer fixem Kohlenstoff höhere Heizwerte haben, ist es nicht möglich, durch Kombination dieser sowohl das richtige Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis als auch den korrekten Heizwert darzustellen. Komponenten mit niedrigerem Heizwert wie beispielsweise Benzol (39,65 MJ/kg) stehen für die hier untersuchten detaillierten Reaktionsmechanismen nicht zur Verfügung.

Um dieses Problem zu lösen, ist es erforderlich, die Differenz zwischen dem gemessenen Heizwert des Öls und dem Heizwert der Modellzusammensetzung als latente Wärme bei der Verdampfung beziehungsweise Pyrolyse des Tropfens nach Gleichung 4.34 zu berücksichtigen. Das heißt, dass beim Freisetzen der Flüchtigen dem verbleibenden Tropfen zusätzlich Energie entzogen wird. Dies ist bei der Auswertung der Berechnungen zu berücksichtigen, da aufgrund dieser Tatsache an der Stelle der Flüchtigensfreisetzung möglicherweise eine etwas zu starke Abkühlung berechnet wird.

4.6.7 Modellierung der Oberflächenreaktion

Die Oberflächenreaktionen eines Ölkokes können anhand vergleichbarer Reaktionen beim Kohleabbund nach dem verbreiteten Ansatz von FIELD [109] modelliert werden. WEN gibt für Kohlen für folgende Reaktionen von Koks an [22]:

- die Reaktion mit Sauerstoff,
- die Reaktion mit Dampf,
- die Reaktion mit Kohlendioxid und
- Reaktion mit Wasserstoff.

Weitere angegebene katalytische Reaktionen sollen hier nicht berücksichtigt werden.

Dabei werden die Reaktionsraten $r_{R,i}$ für eine reagierende Spezies i mit Hilfe ihres Effektivdrucks $p_{\text{eff},i}$ wie folgt berechnet:

$$r_{R,i} = k_{\text{ges},i} \cdot p_{\text{eff},i} \quad (4.49)$$

mit der Reaktionskonstante

$$k_{\text{ges},i} = \frac{1}{\frac{1}{k_{\text{diff},i}} + \frac{1}{Y^2 k_{s,i}}} \quad (4.50)$$

Dabei ist $p_{\text{eff},i}$ der Effektivdruck einer Spezies (unter Berücksichtigung der Rückreaktion), $k_{\text{diff},i}$ die Diffusionsrate, $k_{s,i}$ die Oberflächenreaktionsrate und Y das Verhältnis zwischen den Radien von massiven Kohlenstoffkugeln der aktuellen Koksmasse und solchen der gesamten Koksmasse eines Partikels.

Der Massenverlust von Kohlenstoff an der Oberfläche A_p eines Kokspartikels kann dann für j Reaktionen nach Gleichung 4.51 berechnet werden.

$$\frac{dm_P}{dt} = -A_p \sum_{i=1}^j r_{R,i} \quad (4.51)$$

Für die Reaktionen mit Dampf, Kohlendioxid und Wasserstoff berechnen sich die einzelnen benötigten Werte unter Benutzung des Gesamtdrucks p_{ges} und der Werte in Tabelle 4.3 wie folgt:

$$k_{s,i} = a_{s,i} \cdot e^{-\frac{E_{s,i}}{RT_p}} \quad (4.52)$$

$$k_{\text{diff},i} = a_{\text{diff},i} \cdot \left(\frac{T_m}{T_{\text{diff},i}} \right)^{0,75} \cdot \frac{1}{p_{\text{ges}} d_p} \quad (4.53)$$

Für die Berechnung wird hier mit T_m der Mittelwert aus Partikeltemperatur T_p und Gasphasentemperatur T_∞ (d.h., der Temperatur der Gasphase unbeeinflusst vom Gradienten der Grenzschicht um das Partikel) genutzt [110]:

$$T_m = \frac{T_\infty + T_p}{2} \quad (4.54)$$

Tabelle 4.3: Konstanten der Oberflächenreaktionen [22]

		H ₂ O	CO ₂	H ₂
$a_{s,i}$	[kg/m ² Pa·s]	2,44·10 ⁻²	2,44·10 ⁻²	1,18·10 ⁻⁵
$E_{s,i}$	[J/kmol]	1,751·10 ⁸	1,751·10 ⁸	1,49·10 ⁸
$a_{\text{diff},i}$	[kg/m·s]	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,33·10 ⁻⁴
$T_{\text{diff},i}$	[K]	2000	2000	2000

Der Effektivdruck von Wasserdampf für die Berechnung nach Gleichung 4.49 berechnet sich nach WEN [22] wie folgt:

$$p_{\text{eff,H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} - p_{\text{CO}}}{k_{\text{eq,H}_2\text{O}}} \quad (4.55)$$

Für Wasserstoff gilt diesbezüglich Gleichung 4.56

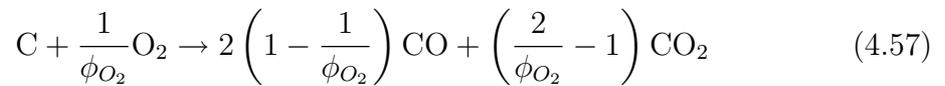
$$p_{\text{eff,H}_2} = p_{\text{H}_2} - \sqrt{\frac{p_{\text{CH}_4}}{k_{\text{eq,H}_2}}} \quad (4.56)$$

Der Effektivdruck von Kohlendioxid entspricht dessen Partialdruck.

Die für die Berechnung dieser effektiven Drücke benötigten Gleichgewichtskonstanten $k_{\text{eq,H}_2\text{O}}$ und $k_{\text{eq,H}_2}$ lassen sich der Literatur entnehmen (z.B. [22] oder [110]).

Für die Reaktion des Kokes mit Sauerstoff sind einige Besonderheiten zu beachten. Die Oberflächenreaktionsrate $k_{\text{s,O}_2}$ lässt sich zunächst anhand von Gleichung 4.52 mit $a_{\text{s,O}_2} = 0,860 \text{ kg/m}^2 \text{ Pa s}$ und $E_{\text{s,O}_2} = 1,493 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$ berechnen.

In dem Modell von WEN und CHAUNG wird berücksichtigt, dass nach Gl. 1.1 entstehendes Kohlenmonoxid unter Umständen sofort weiter nach Gl. 1.2 zu Kohlendioxid reagiert. Das Verhältnis wird über den Mechanismusfaktor ϕ_{O_2} definiert:



Dabei kann ϕ_{O_2} über folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$\phi_{\text{O}_2} = \begin{cases} \frac{2Z+2}{Z+2} & \text{für } d_p \leq 0,005 \text{ cm} \\ \frac{2Z+2 - \frac{Z(d_p-0,005)}{0,095}}{Z+2} & \text{für } 0,005 \text{ cm} \leq d_p \leq 0,1 \text{ cm} \\ 1,0 & \text{für } d_p \geq 0,1 \text{ cm} \end{cases} \quad (4.58)$$

Die Berechnung der Größe Z kann der Literatur entnommen werden [22].

Die Diffusionsrate kann dann mit Gl. 4.59 berechnet werden (vergleiche auch [111]).

$$k_{\text{diff,O}_2} = 0,0292 \phi_{\text{O}_2} \left(\frac{4,26}{T_\infty}\right) \left(\frac{T_\infty}{1800}\right)^{1,75} \cdot \frac{1}{p_{\text{ges}} d_p} \quad (4.59)$$

Unter Beachtung der Stöchiometrie sowie den einzelnen Reaktionsenthalpien ist es dann möglich, anhand dieser Reaktionsraten nicht nur den gesamten Masseverlust des Kokspartikels zu berechnen, sondern auch die daraus resultierenden Spezies- und Wärmequellterme (siehe Gleichung 4.36) und somit die Bilanz für das Partikel zu schließen.

In dieser Arbeit wird zunächst davon ausgegangen, dass die Reaktionswärme komplett auf das Partikel übergeht bzw. bei den endothermen Vergasungstemperaturen diesem entzogen wird, da im angenommenen Modell ein Großteil der stattfindenden Reaktionen innerhalb der poröser werdenden Koksschicht stattfindet. ULBER nimmt dagegen an, dass die Reaktionswärme komplett auf die Gasphase übergeht

(exotherm) bzw. dieser entzogen wird (endotherm) [6]. Für die Kohleverbrennung wird angegeben, dass 30 % der Reaktionswärme auf das Partikel übergehen [112]. Die Möglichkeiten der experimentellen Überprüfung der jeweiligen Annahmen für Bedingungen wie im IEC-HP-POX-Reaktor sind derzeit als sehr begrenzt einzuschätzen und versprechen keine befriedigende Aussage.

4.7 Strahlung

Für die Berechnung wurde das P-1-Strahlungsmodell verwendet. Bei diesem wird die Strahlung durch Partikel berücksichtigt [113], auch eignet es sich für die Berechnung der Strahlung in optisch dichten Medien [89]. Das P-1-Strahlungsmodell ist eine Annäherung an eine Lösung für ein System von Momentengleichungen, entstanden aus der Differentialgleichung für den Strahlungstransport. Für diese Annäherung wird eine Reihenentwicklung mit Kugelfunktionen P durchgeführt, die nach einer bestimmten Anzahl von Termen abgebrochen wird. Erfolgt dieser Abbruch nach einem oder drei Termen, wird vom P-1- bzw. P-3-Modell gesprochen [114]. Die Herleitung und Anwendung des P-1-Strahlungsmodells sowie weiterer Strahlungsmodelle wird in der Literatur vertiefend erläutert [114–116].

Weitergehende Untersuchungen zur Strahlungsproblematik bei MPG-Reaktoren sind jedoch kein Bestandteil der vorliegenden Arbeit, es sei dazu konkret auf die Arbeit von ULBER [6] hingewiesen. Es ist zu beachten, dass durch die Vernachlässigung des Einflusses der fein verteilten Rußpartikeln im Gas (damit ist gemeint, dass kein Modell für die Bildung von Ruß aus der Flamme eingearbeitet ist) der Einfluss der Absorption etwas zu niedrig angenommen wird. Der Fehler steigt mit wachsender Temperatur und ist demzufolge für die Flammenregion als am höchsten anzusehen [6].

Kapitel 5

Durchführung der Berechnungen

5.1 Angewandte Modelle

Die Berechnungen wurden mit der kommerziellen CFD-Software FLUENT, Version 6.3.26, durchgeführt.

Folgende Modelle bzw. Annahmen wurden angewandt:

- axialsymmetrische, zweidimensionale Modellierung,
- *Realizable* k - ϵ -Modell mit Standard-Wandfunktionen zur Turbulenzbeschreibung (siehe 4.4),
- EDC-Modell zur Beschreibung von Gasphasenreaktionen, siehe 4.5.3,
- P-1-Strahlungsmodell, siehe 4.7,
- Aufheizung des Tropfens wie in Abschnitt 4.6.4 beschrieben (UDF),
- Euler-Lagrange-Modellierung der Tropfenströmung, siehe 4.6.1,
- Verdampfung und Pyrolyse (UDF),
- Anwendung eines Cenosphären-Modells, siehe 4.6.5 (UDF) und
- Implementierung von Oberflächenreaktionen nach dem Modell von WEN und CHAUNG [22], siehe 4.6.7 (UDF).

Die mit (UDF) gekennzeichneten Modelle wurden durch den Autor in eine benutzerdefinierte Funktion (engl. *User Defined Function* - *UDF*) integriert und über die Definition daraus abgeleiteter Quellterme mit der Berechnung der Gasphase gekoppelt. Auf die Integration der Oberflächenreaktion mit Sauerstoff wurde verzichtet,

da im Vergasungsreaktor davon ausgegangen werden muss, dass dieser direkt nach Eintritt in den Reaktor mit rezirkulierenden Gasen komplett reagiert und daher für den Koksabbrand keine Rolle spielt.

Für den Tropfen wurde als Modellzusammensetzung (siehe Abschnitt 4.6.6) ein Gehalt von 98,11 % (bezogen auf die Masse) an Ethen und 1,89 % an fixem Kohlenstoff (also Koks) festgelegt. Damit entspricht das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff dem tatsächlichen Einsatzstoff. Zum Ausgleich der Heizwertdifferenz (die Modellzusammensetzung ist durch einen höheren Heizwert gekennzeichnet) ist eine zusätzlich benötigte Wärmeaufnahme von 4,31 MJ/kg bei der Verdampfung berücksichtigt. Der Aschegehalt wurde als vernachlässigbar angenommen und daher nicht weiter berücksichtigt. Für sehr schwere Rückstände ist diese Annahme erneut zu überprüfen.

5.2 Ausgewählte Randbedingungen

5.2.1 Eingangsparmeter

Das in Abschnitt 4.3 gezeigte Gitternetz enthält einen modellierten Einströmbereich hinreichender Größe. Damit ist es ausreichend, bestimmte Eingangsparmeter wie die Turbulenz lediglich zu schätzen, auch kann vereinfachend ein über den Radius des Einlasses gleichbleibender Massenstrom (anstatt des dort tatsächlich vorhandenen Strömungsprofils) angegeben werden. Es kann dann davon ausgegangen werden, dass sich bis zum Eintritt in den Reaktor ein vollständiges Strömungsprofil gebildet hat.

Die Temperaturen von Öltropfen und Begleitdampf werden als ausgeglichen angenommen, da sie vorher schon eine Mischkammer durchliefen. Es existieren keine konkreten Messstellen für diese Temperaturen.

Wenn die Temperatur des Dampfes vor der Vermischung nicht deutlich über dem Siedepunkt von Wasser liegt, ist damit zu rechnen, dass es beim Kontakt mit dem relativ kalten Öl (d.h., die Temperatur liegt unterhalb der Taupunkttemperatur von Wasserdampf bei dem Druck) zu Kondensation kommt. Dieser zusätzliche Effekt konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht umgesetzt werden, sollte jedoch bei zukünftigen Modellierungen der Zerstäubung am Brennermund berücksichtigt werden.

Als Eingangsparmeter bei der Simulation bestimmter Versuchspunkte (beispielsweise zur Nachrechnung von Tracermessungen) werden Messwerte der IEC-HP-POX

verwendet. Dazu werden zunächst Mittelwerte der Messwerte in einer gewissen Zeitspanne von ca. 1,5 Stunden um den eigentlichen Zeitpunkt der Tracermessung bestimmt. Es ist zu beachten, dass diese Messungen zwar mit den entsprechenden Realgasfaktoren korrigiert sind, dass jedoch trotzdem Messfehler auftreten. Aufgrund der zeitlichen Mittelwertbildung ist hier von systematischen Fehlern auszugehen. Beispiele für solche systematischen Fehler können sein:

- die Abkühlung von Prozessmedien zwischen Temperaturmessung und Eintritt in den Reaktor,
- eine fehlerhafte Korrektur mit Realgasfaktoren oder
- technische Probleme im Messsystem (z.B. bei Coriolis-Messungen durch Anlagenschwingungen)

Relevante Eingangsparameter sind:

- der Sauerstoffmassenstrom,
- die Dampfströme zur Ölzerstäubung und als Sauerstoff-Begleitdampf,
- der Ölmassenstrom,
- die Temperaturen der Eingangsströme sowie
- die Größe bzw. Größenverteilung der Öltröpfchen.

Für die hier untersuchten Fälle wurden die Parameter der Tracerversuche 11 bis 13 (siehe auch 3.2) verwendet. Zur Veranschaulichung der Stoffströme ist in Abbildung 5.1 eine Prinzipskizze einer Brennerlanze des MPG-Verfahrens dargestellt.

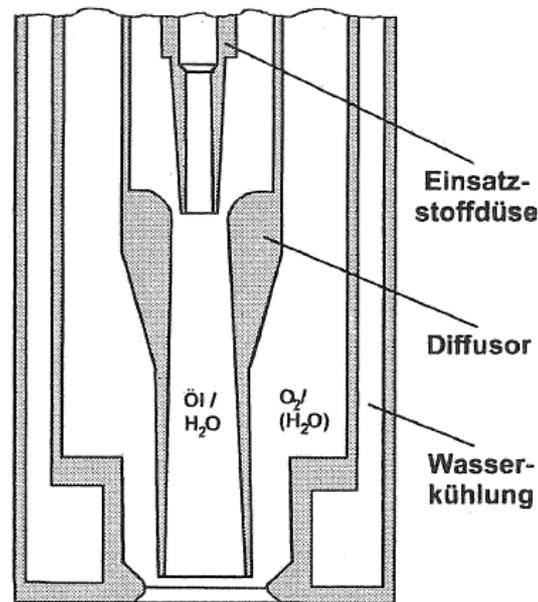


Abbildung 5.1: Prinzipskizze einer Brennerlanze des Lurgi-MPG-Verfahrens (aus [6])

5.2.2 Wärmedurchgang durch die Reaktorwand

Der Wärmeaustrag über die Reaktorwand kann anhand ihres Aufbaus (Ausmauerung und Stahl) abgeschätzt werden. Aus den in Tab. 5.1 genannten Materialien der einzelnen Ausmauerungsschichten und deren Wärmeleitfähigkeiten⁸ ergibt sich in Abhängigkeit von Annahmen zu Reaktorinnentemperaturen, Außentemperaturen und Wärmeübergangskoeffizienten an der inneren Reaktorwand eine Wärmestromdichte von ca. $4500 - 5500 \frac{W}{m^2}$ (Berechnungen nach [100]). Diese liegt etwas niedriger als die von ZEISSLER aus Reaktoraußentemperatur und natürlicher Konvektion für den POX-Betrieb berechneten Werte (abhängig von Fahrweise und Reaktordruck zwischen 5585 und $9434 \frac{W}{m^2}$) [38], entspricht aber in etwa den vom Anlagenbauer für die Auslegung ermittelten Werten [117]. Die Druckabhängigkeit der oben genannten, von ZEISSLER gemessenen spezifischen Wärmeverluste der Ausmauerung lässt sich mit deren Porencharakter erklären, und ist analog zur Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in Schütttschichten zu verstehen [118, S. Dee 6 ff.]. Die scheinbaren Porositäten der Ausmauerungsschichten liegen zwischen 19 und 60 % [117].

⁸Die in der Tabelle angegebenen Werte entsprechen der Wärmeleitfähigkeit bei Auslegungstemperatur.

Tabelle 5.1: Aufbau der Reaktorausmauerung (von innen nach außen)

Anonymisierte Bezeichnung	Material	Wärmeleit- fähigkeit [W/m·K]	Dichte [g/cm ³]
Material 1	Korund	4,62	3,2
Material 2	Korundschaum	1,387	1,45
Material 3	Schamotte	0,527	1,28
Druckbehälter	Edelstahl	49,26	7,85

5.3 Analyse der Ergebnisse

5.3.1 Strömungsprofil

Zur Auswertung des Strömungsprofils einer zweidimensionalen beziehungsweise axialsymmetrischen Simulation kann für eine erste Abschätzung die sogenannte Stromfunktion Ψ genutzt werden. Bei der Stromfunktion handelt es sich um eine skalare Feldgröße, deren Wert entlang einer sogenannten Stromlinie konstant ist, die Geschwindigkeitsvektoren verlaufen tangential zu den Stromlinien [56].

Für die in Abb. 5.2 gewählte Darstellung wird die Stromfunktion für den Massenstrom dargestellt.

Es ist deutlich erkennbar, dass der Reaktionsraum komplett von einer Rezirkulationszone ausgefüllt wird. Vorangegangene Arbeiten des Autors haben gezeigt, dass diese Rezirkulation nicht zwangsläufig den gesamten Raum ausfüllen muss, sondern es ab einer gewissen Länge des Reaktors zu einer Aufweitung der Kernströmung auf die gesamte Reaktorbreite kommen kann. Dadurch erhöht sich die Verweilzeit der Kernströmung (und damit auch der Öltropfen innerhalb dieser Kernströmung) erheblich (siehe Abb. 5.3) [8].

Da es im hier untersuchten Reaktor noch nicht zu einer solchen Aufweitung der Strömung kommt, ist davon auszugehen, dass das Verweilzeitspektrum eher mit dem in Abbildung 5.3a vergleichbar sein wird.

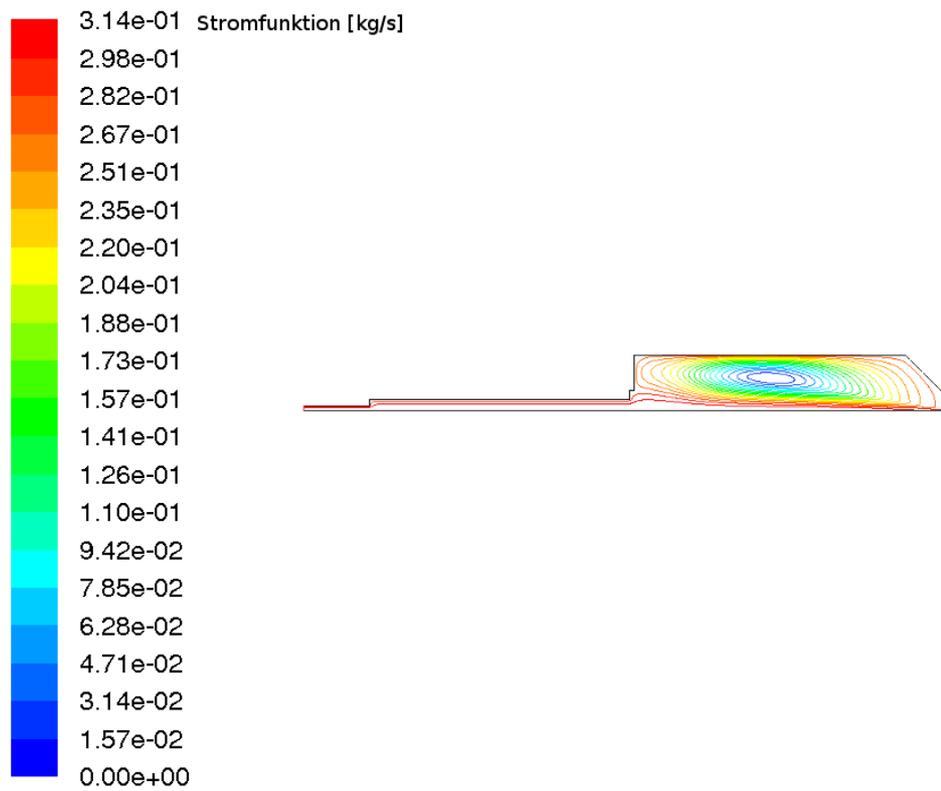
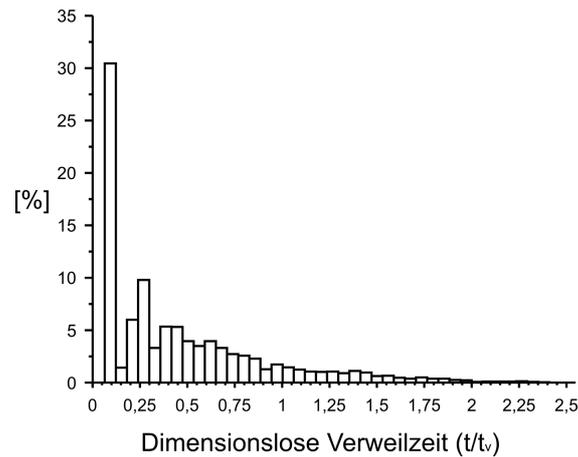
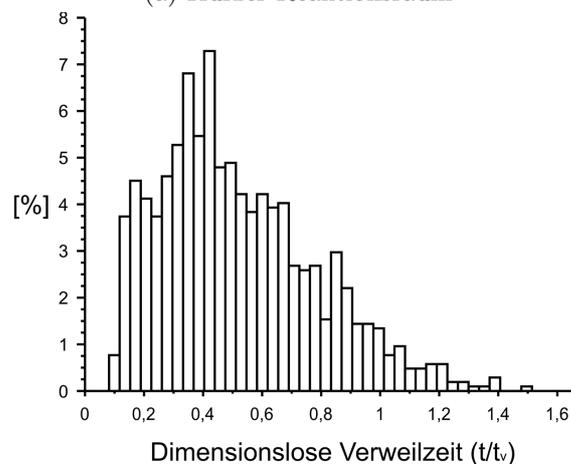


Abbildung 5.2: Strömungsprofil der Nachrechnung von Tracermessung 11 (Geometrie nicht maßstabsgetreu)



(a) Kurzer Reaktionsraum



(b) Langer Reaktionsraum

Abbildung 5.3: Vergleich der Verweilzeitspektren unterschiedlicher Reaktoren (aus [8])

5.3.2 Auswertung der Temperaturprofile

Für die folgenden Darstellungen der Temperaturen im Reaktor wurde die dimensionslose Temperatur Θ gewählt, die sich nach der Gleichung 5.1 ergibt. Dabei ist T die Temperatur, T_A die adiabatische Flammentemperatur einer Referenzsubstanz und T_O die Temperatur des Öls am Brennermund.

$$\Theta = \frac{T - T_O}{T_A - T_O} \quad (5.1)$$

Die Auswertung der Temperaturprofile ergab, dass sich in der Simulation im oberen Bereich des Reaktors eine schmale, aber deutlich sichtbare Flamme ausbildet, deren Flammenwurzel bis fast an den Brenner heranreicht (siehe Abb. 5.4, dort Flammenbereich rot markiert). Dort reagiert das rezirkulierende Gas aus dem Reaktionsraum mit dem Sauerstoff-Dampf-Gemisch aus dem äußeren Ringspalt des Brenners, so dass molekularer Sauerstoff schnell verbraucht wird.

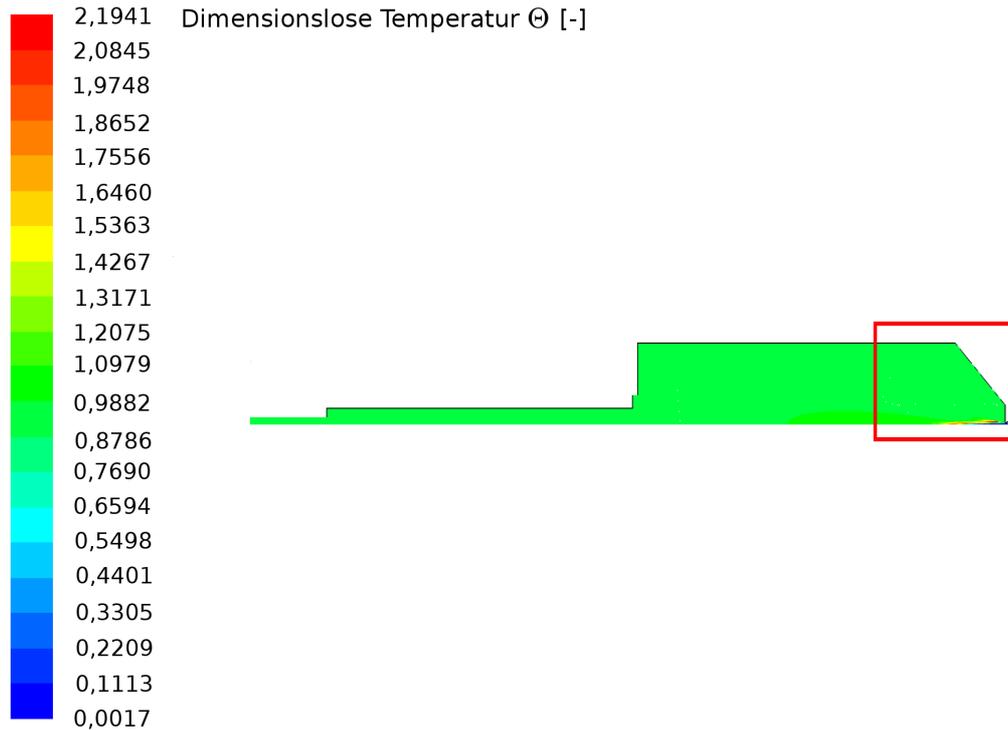


Abbildung 5.4: Dimensionsloses Temperaturprofil in der Nachrechnung von Tracermessung 11 (Geometrie nicht maßstabsgetreu)

Auch die Temperaturabsenkung durch endotherme Vergasungsreaktionen außerhalb der Flammenzone konnte durch die Berücksichtigung der Kinetik im Reaktionsmechanismus qualitativ richtig abgebildet werden (siehe Abb. 5.5).

Bezüglich der Austrittstemperaturen stimmen die simulierten und die gemessenen Werte (höchste Temperatur der Temperaturmessebenen 4 und 5) relativ gut überein (siehe Tabelle 5.2), die Abweichungen liegen unter 50 K.

Tabelle 5.2: Differenz zwischen gemessenen und simulierten Temperaturen am Reaktoraustritt

Versuch	Differenz
Tracermessung 11	42 K
Tracermessung 12	42 K
Tracermessung 13	35 K

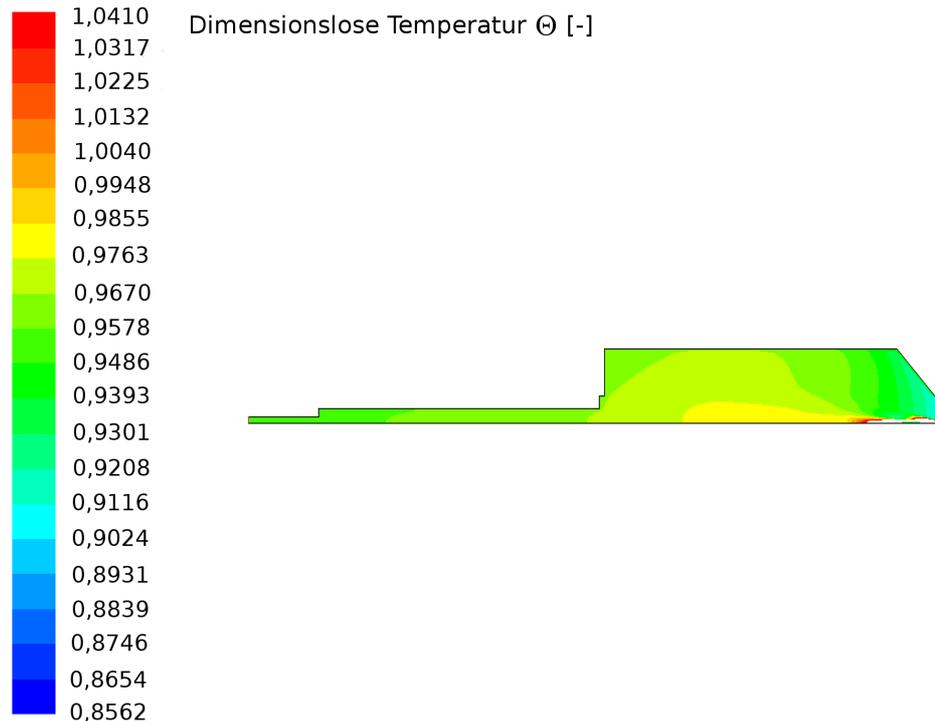


Abbildung 5.5: Dimensionsloses Temperaturprofil für einen eingeschränkten Temperaturbereich in der Nachrechnung von Tracermessung 11 (Geometrie nicht maßstabsgetreu)

5.3.3 Vergleich mit Konzentrationen

Ein weiteres Kriterium für den Vergleich zwischen Simulation und Messung stellen die Konzentrationen einzelner Bestandteile des Synthesegases am Austritt dar. Dabei sind insbesondere Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan und Wasserdampf von Bedeutung. Sauerstoff spielt an dieser Stelle keine Rolle, da dieser (wie bereits erwähnt) bereits kurz nach Eintritt in den Reaktor nicht mehr in molekularer Form vorliegt. Während die ersten vier Komponenten mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt werden, ist dies an der IEC-HP-POX für Wasser derzeit nicht möglich. In den Tabellen 5.3 bis 5.6 sind daher die Werte der Messung und der Simulation im trockenen Zustand verglichen. Diese sind zur Vereinheitlichung so normiert, dass die Summe der Konzentrationen von Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan einen Wert von 100 % ergibt.

Es ist zu erkennen, dass insbesondere bei Methan erhebliche Unterschiede zwischen Messung und Simulation auftreten. Untersuchungen zeigten, dass dieses bekannte Problem [37] möglicherweise im benutzten EDC-Modell begründet liegt [119]. So erfolgt die Berechnung der Reaktionsraten vor allem anhand der Turbulenz und der daraus resultierenden Vermischung. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe eines

Tabelle 5.3: Vergleich der Konzentrationen von Kohlenmonoxid am Austritt bei Messung und Simulation (alle in Vol.-%)

Versuch	Druck	Messung (tr.)	Simulation (tr.)
Tracermessung 11	60 bar(Ü)	47,35	40,07
Tracermessung 12	80 bar(Ü)	47,25	39,55
Tracermessung 13	100 bar(Ü)	47,53	38,61

Tabelle 5.4: Vergleich der Konzentrationen von Wasserstoff am Austritt bei Messung und Simulation (alle in Vol.-%)

Versuch	Druck	Messung (tr.)	Simulation (tr.)
Tracermessung 11	60 bar(Ü)	47,42	42,87
Tracermessung 12	80 bar(Ü)	48,58	44,28
Tracermessung 13	100 bar(Ü)	47,14	46,39

Tabelle 5.5: Vergleich der Konzentrationen von Kohlendioxid am Austritt bei Messung und Simulation (alle in Vol.-%)

Versuch	Druck	Messung (tr.)	Simulation (tr.)
Tracermessung 11	60 bar(Ü)	4,49	8,06
Tracermessung 12	80 bar(Ü)	3,37	7,56
Tracermessung 13	100 bar(Ü)	4,02	7,14

Tabelle 5.6: Vergleich der Konzentrationen von Methan am Austritt bei Messung und Simulation (alle in Vol.-%)

Versuch	Druck	Messung (tr.)	Simulation (tr.)
Tracermessung 11	60 bar(Ü)	0,77	9,00
Tracermessung 12	80 bar(Ü)	0,80	8,61
Tracermessung 13	100 bar(Ü)	1,31	7,87

EDC-Modells, das die Interaktion von Strömung und Reaktion besser beschreibt, bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Für FLUENT ist eine solche Anpassung derzeit jedoch nicht vorgesehen, da die Implementation des EDC-Modells in FLUENT durch benutzerdefinierte Funktionen nicht ohne weiteres nachvollziehbar ist.

Dieses Problem tritt für die Modellierung der Ölvergasung verstärkt auf, da die Freisetzung der Flüchtigen auf dem Weg des Öltropfens verzögert erfolgt und diese somit kürzere Zeit in der turbulenzreichen Flammenzone verbringen. Somit erklären sich auch die im Vergleich zur Arbeit von REHM [119] hier vorliegenden deutlich höheren Unterschiede zwischen Simulation und Messung.

Es ist außerdem zu erkennen, dass die Werte für Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan sich mit zunehmendem Druck den gemessenen Werten annähern. Da insbesondere bei den Versuchspunkten der Tracermessungen 12 und 13 nahezu identische Stoffströme am Brenner vorliegen, wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch die druckbedingt längere Verweilzeit die Modellierung durch das EDC-Modell genauer.

Zur Verdeutlichung dieses Effekts ist in Abb. 5.6 mit Hilfe des gleichen Reaktionsmechanismus ein idealer Rohrreaktor nachgerechnet. Als Eintrittsparameter wurden die simulierten Konzentrationen der Nachrechnung des Versuchspunkts von Tracermessung 11 genutzt. Es ist zu erkennen, dass sich die Methankonzentration mit zunehmender Verweilzeit weiter sinkt, jedoch mit abnehmendem Gradienten. Insbesondere die starke Abnahme am Anfang zeigt noch einmal deutlich, dass nicht der Reaktionsmechanismus an sich fehlerhaft ist, sondern dass es sich tatsächlich um ein Problem des EDC-Modells bzw. der Lösung der Gleichungen handelt.

Nachrechnungen ergaben, dass in der Simulation am Austritt auf die Elemente bezogen prozentual zuviel Wasserstoff im Gas enthalten ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass im Gegensatz dazu die vorgegebenen Eingangsströme und die gemessenen Ausgangsströme ein hinreichend identisches Verhältnis zwischen den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthielten. Diese Fehler in der Elementebilanz der Simulation deuten daher auf ein Problem bei der numerischen Lösung der Strömung bzw. der Chemie hin. So ist es denkbar, dass im Bereich der Flammenfronten lokal sehr hohe Reaktionsraten auftreten, wodurch es zu Fehlern kommen kann, die sich bis zum Reaktoraustritt fortsetzen.

Das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid wird verhältnismäßig gut abgebildet, es ist jedoch in der Simulation etwas größer als nach den gemessenen Werten.

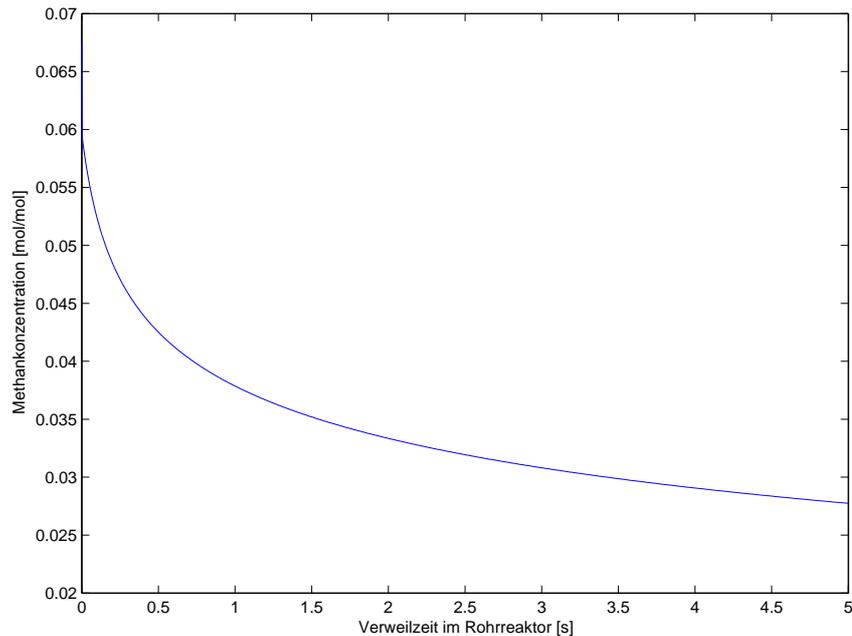


Abbildung 5.6: Verhalten der Methankonzentration im idealen Rohrreaktor

5.3.4 Vergleich mit den Verweilzeitmessungen

Ziel der in Kapitel 3 beschriebenen Verweilzeitmessungen war unter anderem auch die Validierung der fluiddynamischen Berechnungen. Dazu wurden die durch die Detektoren erfassten Messebenen auf das CFD-Modell übertragen (siehe Abb. 5.7).

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten zum Vergleich zwischen Tracermessungen und Simulation: die Nutzung einer Partikelverfolgungsmethode nach dem bereits beschriebenen Euler-Lagrange-Verfahren, und das Beobachten einer sich ausbreitenden Konzentration (z.B. Argon) in einer transienten (also instationären) Berechnung [120]. Während von ZEISSLER für einen Reaktor mit reiner Gasphasenreaktion die zweite Methode gewählt wurde [38], soll hier nicht zuletzt aufgrund des ohnehin hohen Rechenaufwandes das Verfahren mit diskreten Partikeln verwendet werden.

Bei diesem Verfahren erfolgt zunächst in einem virtuellen Dirac-Impuls die Injektion von vielen inerten, sehr kleinen und nahezu masselosen Partikeln. Anschließend wird erfasst, wann welches Partikel in welchem Zustand die vorgegebenen Messebenen passiert. Durch Anpassung der Zeitschritte sowie unter Berücksichtigung der im Abschnitt 3.2 beschriebenen Schwächungseffekte sowie der Aufweitung des erfassten Bereichs können die so ermittelten Verteilungen theoretisch mit den Messungen aus Kapitel 3 verglichen werden. Die Auswirkungen einer solchen Anpassung sind anhand der Rohdaten in Abb. 5.8 und deren Anpassung in Abb. 5.9 am Beispiel

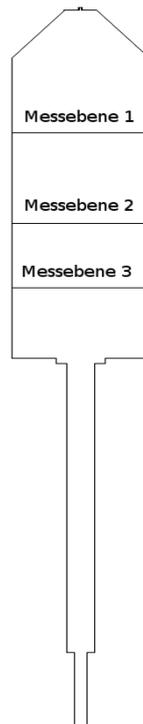


Abbildung 5.7: Anordnung der Messebenen im Reaktor (nicht maßstäblich)

der Messebene 1 (also Detektoren 2 und 3) der Tracermessung 11 dargestellt. Die korrigierten Ergebnisse der gleichen Verweilzeitsimulation für die Messebenen 2 und 3 (also die Detektoren 4 und 5 beziehungsweise 6 und 7) sind in Abbildung 5.10 und 5.11 dargestellt.

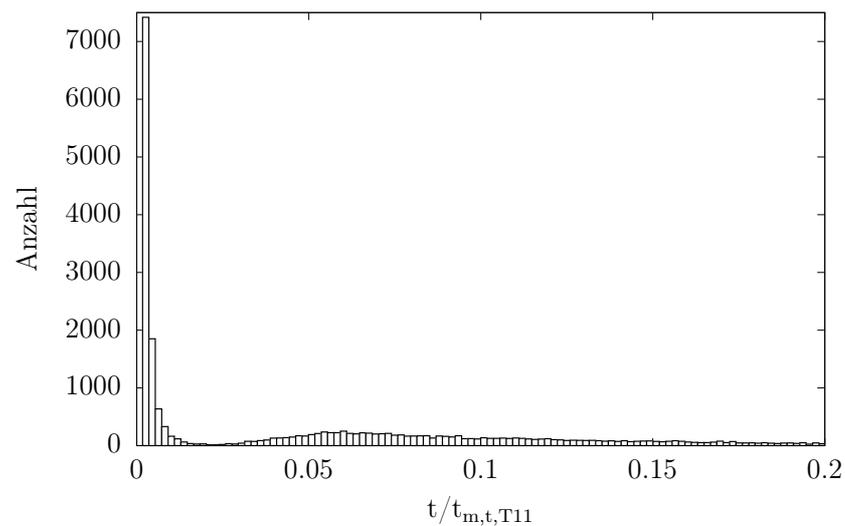


Abbildung 5.8: Rohdaten der Verweilzeitsimulation von Tracermessung 11, Messebene 1 (entspricht den Detektoren 2 und 3)

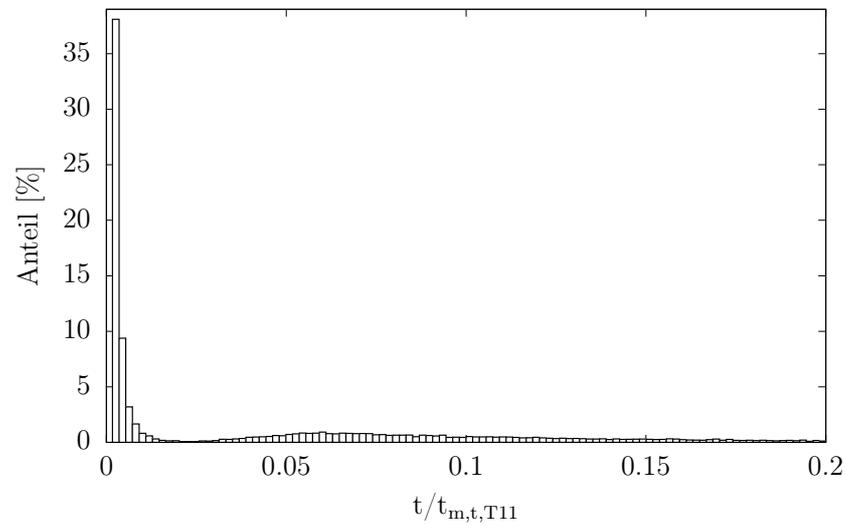


Abbildung 5.9: Angepasste Daten der Verweilzeitsimulation von Tracermessung 11, Messebene 1 (entspricht den Detektoren 2 und 3)

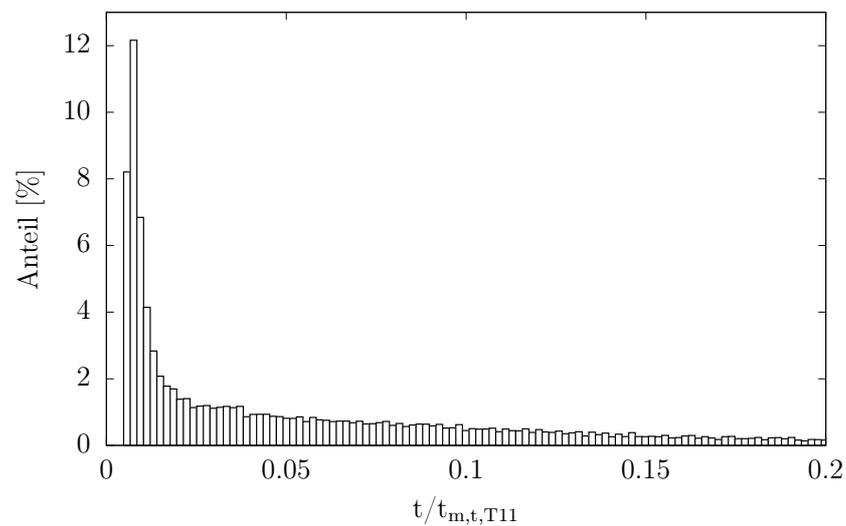


Abbildung 5.10: Angepasste Daten der Verweilzeitsimulation von Tracermessung 11, Messebene 2 (entspricht den Detektoren 4 und 5)

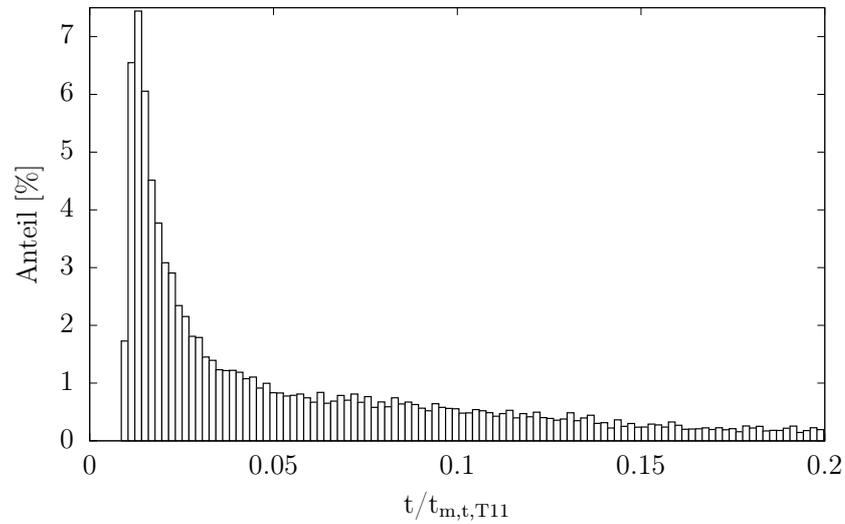


Abbildung 5.11: Angepasste Daten der Verweilzeitsimulation von Tracermessung 11, Messebene 3 (entspricht den Detektoren 6 und 7)

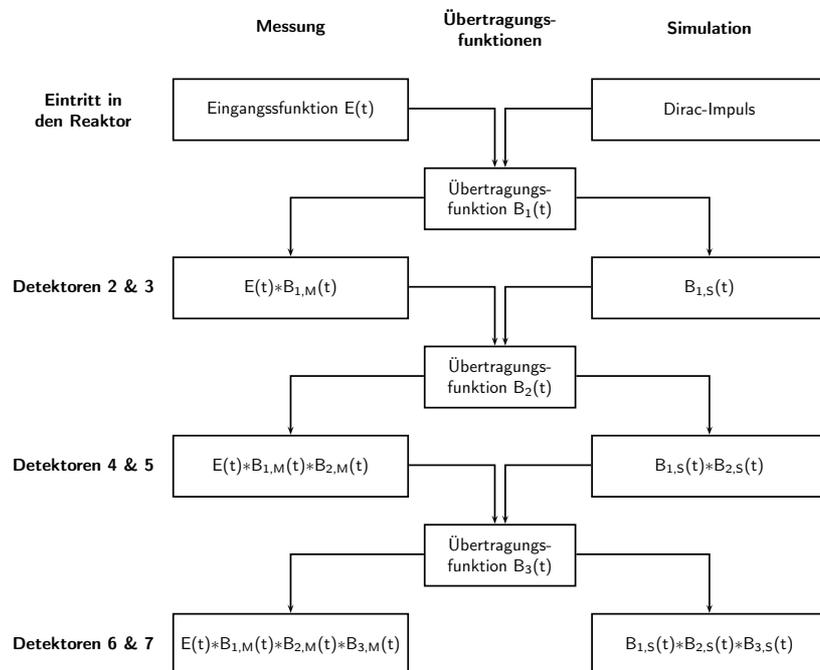


Abbildung 5.12: Prinzipschema des Vergleichs zwischen Messung und Simulation

In Abb. 5.12 ist dargestellt, wie der Vergleich zwischen den Messungen und den Ergebnissen der Simulation prinzipiell erfolgen kann. Durch Dekonvolution (oder Entfaltung) kann für jede Ebene die ursprüngliche Eingangsfunktion $E(t)$ ermittelt werden. Dieses Verfahren ist die Umkehrung der bereits beschriebenen Faltung und wird in Formeln als Division dargestellt [121].

$$E(t) = \frac{E(t) * B_{1,M}(t)}{B_{1,S}(t)} \quad (5.2)$$

$$E(t) = \frac{E(t) * B_{1,M}(t) * B_{2,M}(t)}{B_{1,S}(t) * B_{2,S}(t)} \quad (5.3)$$

$$E(t) = \frac{E(t) * B_{1,M}(t) * B_{2,M}(t) * B_{3,M}(t)}{B_{1,S}(t) * B_{2,S}(t) * B_{3,S}(t)} \quad (5.4)$$

Wird das Verfahren zunächst ohne Glättung auf die vorhandenen Funktionen angewandt, erhält man Eingangsfunktionen wie in Abb. 5.13 dargestellt. Beim Verfahren der Entfaltung wird das (bei gemessenen Signalen stets vorhandene) Rauschen deutlich verstärkt [121], so dass zunächst kaum eine Übereinstimmung festgestellt werden kann.

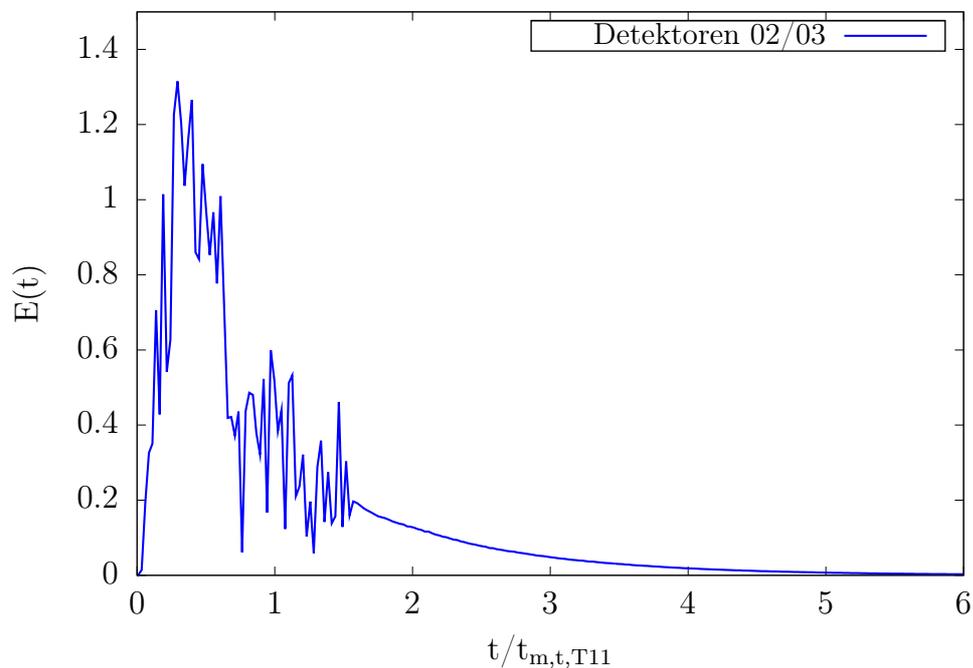


Abbildung 5.13: Ungelättete Dekonvolutionen

Ein solches verstärktes Rauschen lässt sich durch eine Glättung, beispielsweise einen gleitenden Durchschnitt, herausfiltern. Wendet man auf alle drei erhaltenen Funktionen den gleichen Filter an und lässt diese zum Zeitpunkt 0 beginnen, so erhält

man Eingangsfunktionen wie in Abb. 5.14.

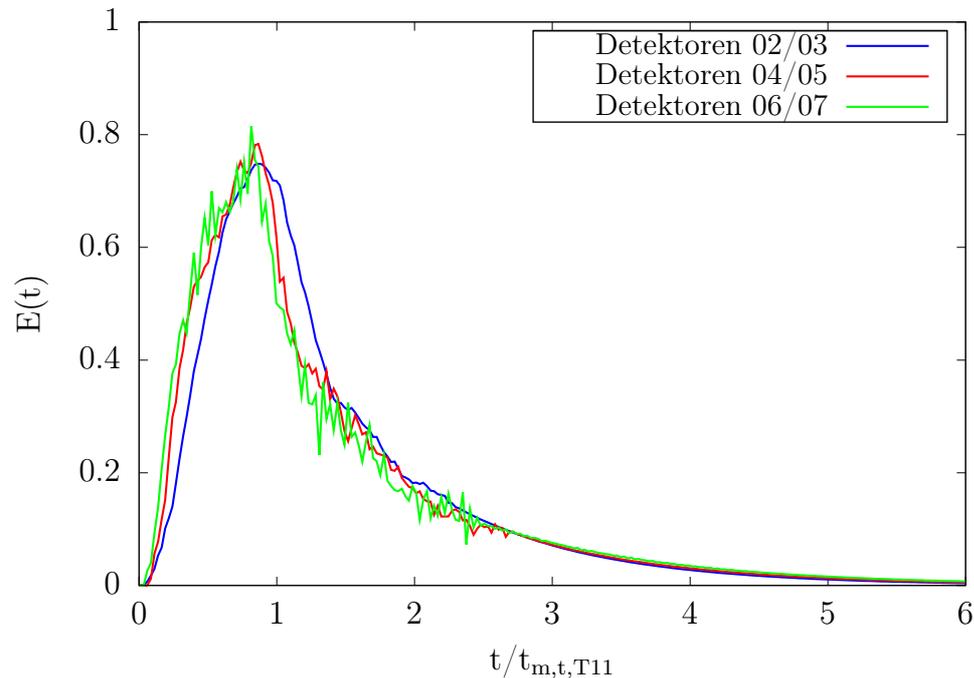


Abbildung 5.14: Geglättete Dekonvolutionen (Eingangsfunktionen)

Es ist deutlich zu sehen, dass diese Funktionen eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen. Gleichzeitig zeigt der Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Signalen (siehe Abb. 5.15), dass die Signale so eng beieinander liegen, dass eine graphische Auswertung als problematisch angesehen werden muss.

Aus den in Abb. 5.14 gewonnenen Eingangsfunktionen des Reaktors lässt sich zumindest eine Annäherung durch eine Übertragungsfunktion für das Strömungsverhalten bis zum Brenner gewinnen. Dazu wurde eine Funktion nach Gl. 3.23 über die Bodenstein-Zahl so angepasst, dass die Abweichung von der Eingangsfunktion, die aus den Messungen und Simulationen der ersten Messebene gewonnen wurde, minimal ist. Die dabei ermittelte Bodenstein-Zahl beträgt $Bo = 6,7$. Die angepasste Funktion ist in Abb. 5.16 dargestellt.

Bei einem besseren Verhältnis zwischen Messsignaldauer und tatsächlicher Durchströmungsdauer lässt sich anhand dieser angepassten Eingangsfunktion die Qualität der simulierten Verweilzeitfunktionen überprüfen, indem diese miteinander gefaltet werden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.17 dargestellt. Wie man dort sehr gut erkennen kann, unterscheiden sich die Ergebnisse der einzelnen Messebenen so gut wie gar voneinander. Auch hier zeigt sich, dass beim Durchlaufen des Reaktors durch die Tracermoleküle der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Messebenen zu gering ist, um diesen graphisch eindeutig zu erfassen.

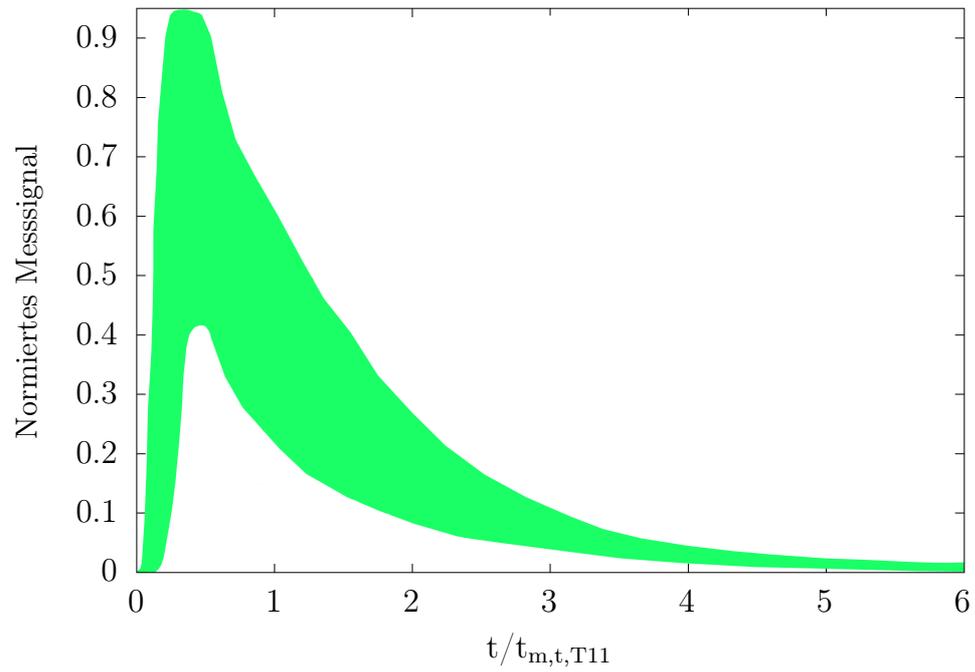


Abbildung 5.15: Normierte Hüllkurve der Messsignale aller drei Messebenen der Tracermessung 11

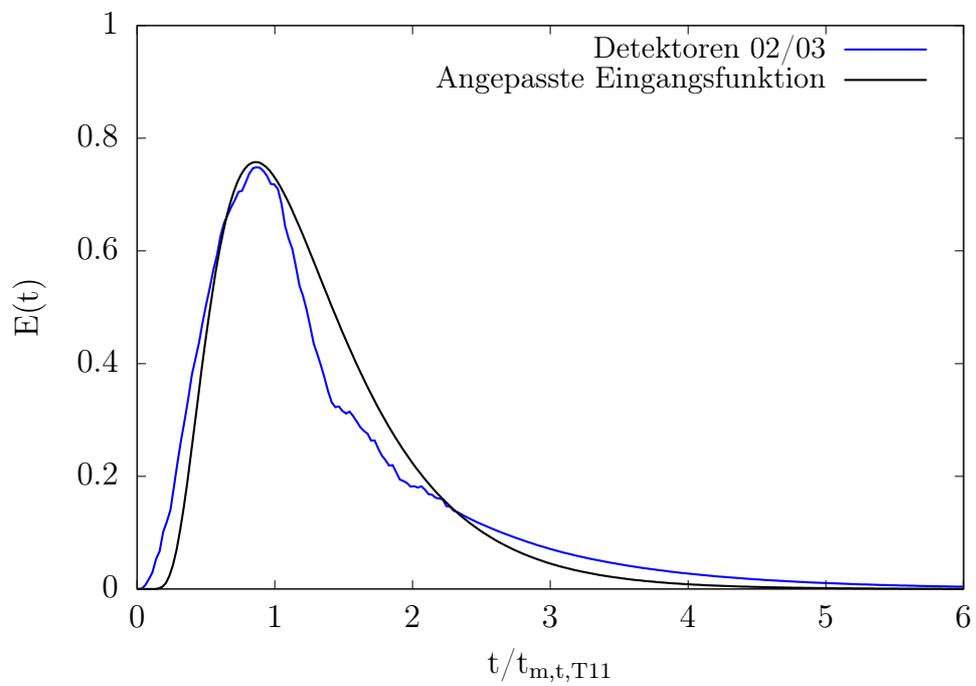


Abbildung 5.16: Angepasste Eingangsfunktion für Tracermessung 11

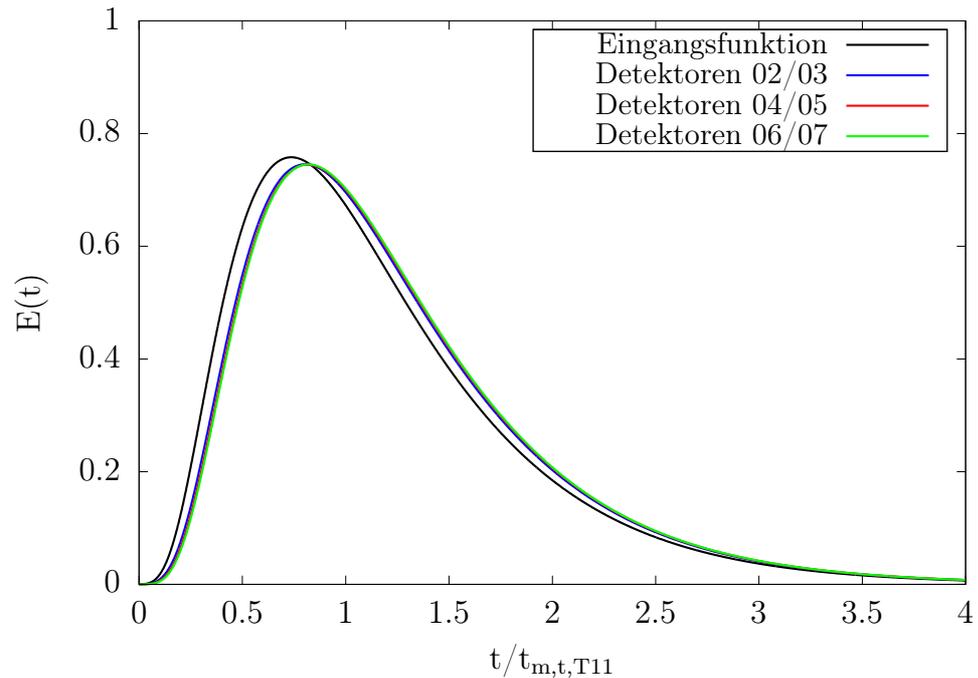


Abbildung 5.17: Faltung der ermittelten Eingangsfunktion mit den simulierten Verweilzeitfunktionen der einzelnen Messebenen

Um trotz der mangelnden graphischen Auswertemöglichkeiten Schlüsse über die Qualität der Simulation ziehen zu können, werden daher die in der Simulation erhaltenen Funktionen mit denen der Tracermessungen bezüglich ihrer Momente verglichen.

Wie bereits in Abschnitt 3.6 und Anhang B erläutert, verhalten sich die ersten beiden Momente grundsätzlich additiv, d.h. sie ergeben sich aus der Summe der Momente der Eingangs- und der Übertragungsfunktion. Demzufolge müsste bei einer der Wirklichkeit sehr nahe kommenden Simulation und einer ausreichend guten Messung der tatsächlichen Verweilzeit die Differenz der ersten beiden Momente zwischen zwei Messebenen in Messung und Simulation identisch sein. Im Paritätsdiagramm in Abb. 5.18 sind die Unterschiede dieser Differenzen für das normierte erste Moment dargestellt (schwarz - Differenz zwischen zweiter und erster Messebene, rot - Differenz zwischen dritter und zweiter Messebene).

Es ist leicht zu erkennen, dass beim ersten Moment die Differenzen bei der Simulation durchschnittlich ca. 30% der Werte bei der Messung betragen. Die Abweichungen der Differenzen beim zweiten Moment sind noch größer, offensichtlich konnte mit der Simulation die Verbreiterung des Signals nicht deutlich genug abgebildet werden.

Ursachen für die großen Abweichungen sind insbesondere

1. der (im Vergleich zum Übertragungsverhalten des Reaktors) relativ breitgezogenen

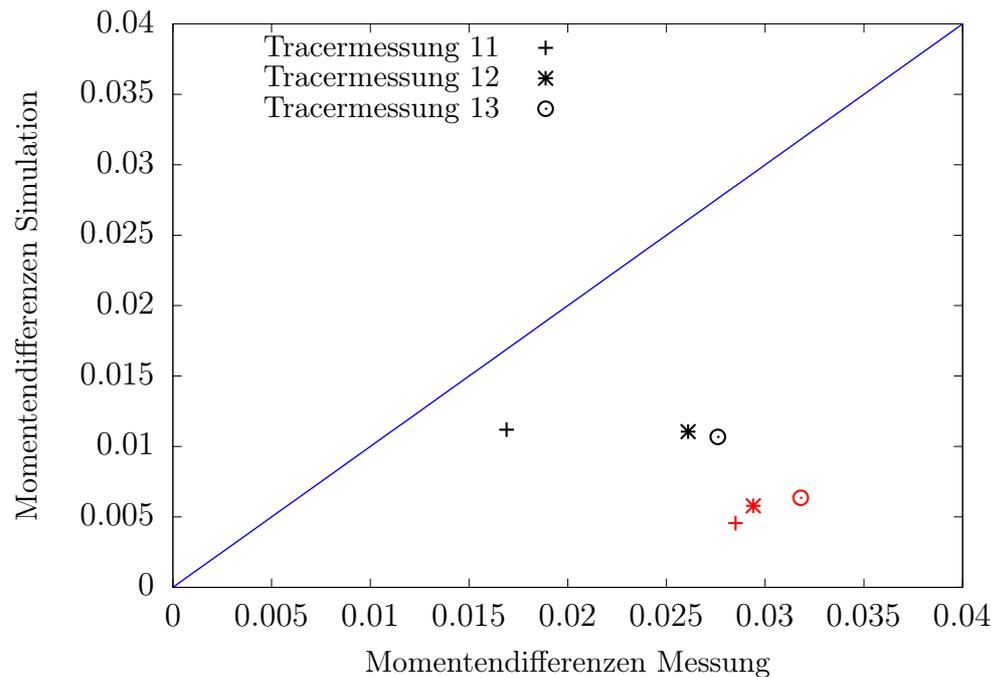


Abbildung 5.18: Vergleich der Differenzen der ersten Momente (schwarz: Messebene 1 und 2, rot: Messebene 2 und 3)

gene Impuls der Zugabe, der sich aufgrund der komplexen Brennergeometrie nicht ohne weiteres nachbilden lässt,

2. die vergleichsweise schlechte Auflösung des Messsystems (diese liegt derzeit in der Größenordnung der Aufenthaltszeit im relativ kurzen Reaktor bei direkter Durchströmung) bei gleichzeitig hohen Gasgeschwindigkeiten in der Kernströmung, sowie
3. das Auswerteverfahren der Tracermessungen, welches die Ergebnisse bezüglich der ersten beiden Momente geringfügig beeinflusst, wobei diese geringfügige Beeinflussung in Relation zu den geringen Werten für die Momente aus der Simulation wiederum an Bedeutung gewinnt.

Das erste Problem lässt sich auch zukünftig kaum ohne enormen Aufwand umgehen. Zur Erzeugung eines schmalen Impulses am Eintritt wäre neben einem deutlich höheren Druck in der Zugabevorrichtung (und damit bei Zugabe einem größeren treibenden Volumen) auch eine deutliche Verringerung des Weges zwischen Zugabevorrichtung und Brenner nötig. Dies ist insofern problematisch, als dass sich dadurch im Moment der Zugabe die Strömungsverhältnisse im Brennernahbereich (Flamme) auf unzulässige Weise verändern würden. Um den Weg zwischen Zugabevorrichtung und Brenner in der bestehenden Anlage zu verringern, ist erheblicher technischer Aufwand nötig, da es sich beim Brenner und den zu diesem hinführenden Leitun-

gen um spezielle druckfeste Ausführungen handelt. Es ist zu prüfen, ob sich das volumetrische Fassungsvermögen der Zugabevorrichtung verkleinern lässt.

Die Auflösung des Messsystems lässt sich auch theoretisch kaum verbessern, da gleichzeitig noch weniger Impulse pro Messintervall erfasst werden würden. Eine Erhöhung der Nennaktivität des Argons ist genehmigungsrechtlich problematisch und wird als nicht durchführbar eingeschätzt.

Die Gasgeschwindigkeit der Kernströmung lässt sich prinzipiell für zukünftige Versuche verringern. Dabei ist jedoch als Grenze die vom Brennerhersteller angegebene Mindestgeschwindigkeit zu beachten, um zu verhindern, dass die Flamme zu nah an den Brennermund wandert und dort zu übermäßiger thermischer Belastung führt.

Die Auswertung der Tracermessungen wiederum würde sich mit einem deutlich schmaleren Eingangsimpuls und einer höheren Messauflösung bereits deutlich verbessern.

5.3.5 Beurteilung der simulierten Rückstandsbildung

Für die Beurteilung der Rückstandsbildung wurde in der Simulation für ein Tropfenkollektiv die anfängliche Größe variiert, um nach einer Berechnung im Lagrange-Verfahren deren Zustand am Austritt in Richtung Quenchraum zu untersuchen. Die Anzahl der untersuchten Partikel $n_{p,ges}$ für eine Größenklasse berechnet sich nach Gl. 5.5. Hier ist n_{stat} die vom Benutzer vorgegebene Anzahl an Tracking-Durchgängen und n_{cells} die Anzahl an Zellen an der Oberfläche, von der aus die Partikel eingedüst werden, hier also der Einlass der Öl-Dampf-Düse.

$$n_{p,ges} = n_{stat} \cdot n_{cells} \quad (5.5)$$

Dabei wurde festgelegt, dass für jedes Partikel nach maximal 250000 Rechenschritten die Verfolgung abgebrochen werden sollte (man vergleiche dabei die im Gitter vorhandene, gesamte Zellenzahl von einigen Zehntausend). Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Partikel in der Rezirkulation gefangen sind und nicht zum Rußanfall im Quenchraum beitragen. Ein weiterer Anteil erreicht innerhalb dieser 250000 Schritte eine Masse von $m_p = 0$ kg. Dort sind Verdampfung, Pyrolyse und Koksabbrand abgeschlossen.

Zur Auswertung werden diejenigen Partikel herangezogen, die innerhalb dieser Rechenschritte aus dem Reaktor in Richtung Quenchraum ausgetreten sind (im Unterschied zu den Verweilzeitmessungen in Abschnitt 5.3.4).

Eine Übersicht über die untersuchten Partikelklassen ist in Tabelle 5.7 gegeben. Es ist anzumerken, dass die dort angegebenen Zahlen aufgrund der berücksichtigten statistischen Schwankungen nie absolut reproduzierbar sind. Die gewählte Anzahl untersuchter Partikel stellt dabei einen Kompromiss aus Verbesserung der statistischen Relevanz beziehungsweise Reproduzierbarkeit sowie der benötigten Rechenzeit dar. Die Anzahl der in der Rezirkulation gefangenen Partikel lässt sich jeweils aus der Differenz zwischen gesamter Anzahl und ausgetretenen bzw. vollständig ausgebrannten Partikeln berechnen.

Tabelle 5.7: Auswertung simulierter Tropfengrößenklassen

Tracermessung	Partikelgröße	Anzahl	Ausbrand komplett	Ausgewertet (ausgetreten)	mittlerer Durchmesser Rückstand
11	50 μm	10500	10475	0	-
	100 μm	10500	6488	755	21,6 μm
	200 μm	10500	1318	1771	44,0 μm
	500 μm	10500	984	4909	156,1 μm
12	50 μm	10500	10457	0	-
	100 μm	10500	9302	37	21,7 μm
	200 μm	10500	2808	1486	44,0 μm
	500 μm	10500	2196	4537	155,8 μm
13	50 μm	10500	10377	0	-
	100 μm	10500	10068	0	-
	200 μm	10500	4336	1172	44,1 μm
	500 μm	10500	3325	4425	155,4 μm

Bei der Simulation der Eindüsung von Tropfen der Größe 50 μm kommt es für nahezu alle Partikel bei allen drei hier untersuchten Fällen (Tracermessung 11 bis 13) unabhängig vom Druck vor Erreichen der maximalen Schrittzahl zum kompletten Ausbrand. Keine Partikel erreichen den Auslass in Richtung Quenchraum, es erhöht sich lediglich bei einem Druck von 100 bar(Ü) die Anzahl der Partikel, die bei Erreichen der maximalen Rechenschrittzahl weder den Reaktorausstritt passiert haben noch vollständig ausgebrannt sind.

Graphisch sind die Ergebnisse in Abbildung 5.19 dargestellt. Je größer die in der Simulation eingedüsten Partikel werden, desto wahrscheinlicher ist es, dass sie vor dem kompletten Ausbrand den Reaktor verlassen. Bei gleichen oder ähnlichen Eingangsmassenströmen ist diese Tendenz auch für sinkende Drücke zu vermerken, dies lässt sich einfach mit den höheren Gasgeschwindigkeiten und den damit einhergehenden sinkenden Verweilzeiten bei niedrigerem Druck erklären.

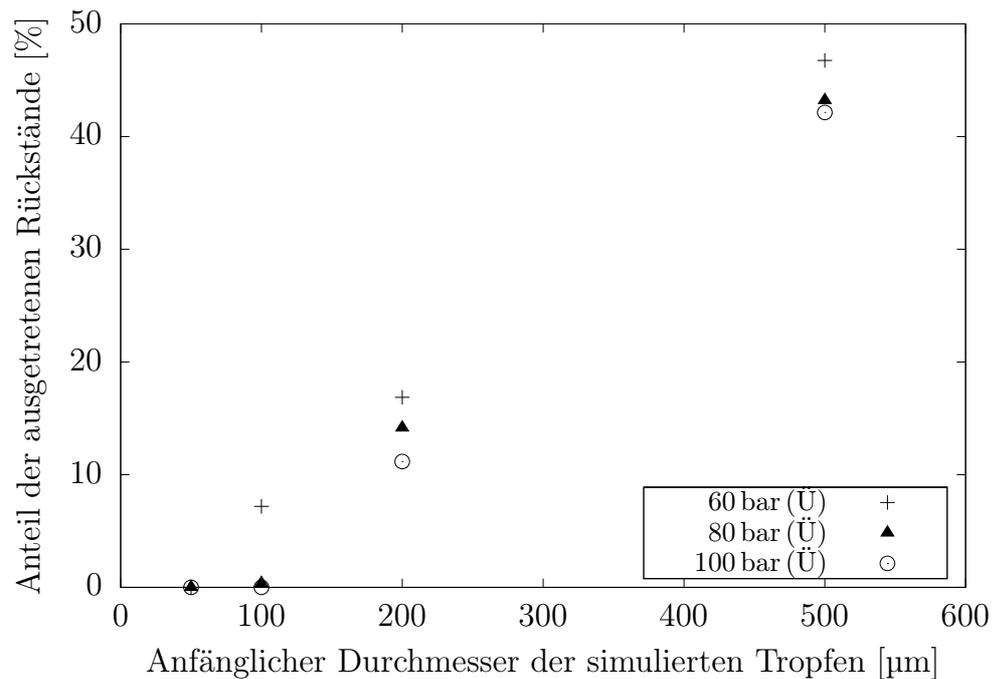


Abbildung 5.19: Zusammenhang zwischen anfänglicher Tropfengröße und Anteil der den Reaktor verlassenden Tropfenrückstände

5.3.6 Anmerkungen zur Modellierung

Als sehr problematisch haben sich im Verlauf der Untersuchungen die schlechten Konvergenzeigenschaften für das Strömungsfeld herausgestellt. Schlechtes Konvergenzverhalten kann nach [56] auch darauf hindeuten, dass die Strömung möglicherweise so starke Instationaritäten aufweist, dass diese durch die RANS-Turbulenzmodelle nicht ausgeglichen werden können. Es gibt mittlerweile verschiedene Vorschläge für Verfahren, mit denen die Vorteile der Large-Eddy-Simulation und RANS-Methoden kombiniert werden können, beispielhaft sei Detached-Eddy-Simulation (DES) genannt [122].

In einigen Fällen kam es nach wochenlangem Berechnung zu Divergenzerscheinungen beziehungsweise physikalisch unsinnigen Werten. Die Fehlersuche und deren Behebung nahmen viel Zeit in Anspruch, über Erfolg oder Mißerfolg einer Korrektur konnte oft erst nach Wochen entschieden werden.

Probleme traten dabei vor allem in folgenden Zusammenhängen auf:

- bei der Berechnung der Quellterme und daraus resultierende Veränderung der Partialdrücke der Spezies bzw. Mischungsbrüche,
- bei der Implementierung der Unterrelaxations-Faktoren (URF) in die benutzerdefinierten Funktionen,

- bei der Berechnung der Reaktionsraten im EDC-Modell,
- bei der Bestimmung geeigneter Genauigkeiten für die ISAT sowie
- bei Berechnung der PDF-Tabelle im Mischungsbruchmodell.

Zum Teil konnte auf einem Cluster von mehreren Prozessoren und durch Parallelisierung des Problems eine Verringerung der Rechenzeit erzielt werden. Diese lag bei Nutzung von sechs Prozessoren in der Größenordnung Faktor 4, für Diskrete-Phase-Modelle lag sie auf Grund der schlechteren Parallelisierbarkeit darunter.

Kapitel 6

Untersuchung der Vergasungsrückstände

6.1 Einleitende Überlegungen

Das Quenchwassersystem basiert darauf, dass Wasser im Kreislauf zur Kühlung des heißen Synthesegases verwendet wird. Da sich in diesem Kreislauf Verunreinigungen sammeln, muss stets eine gewisse Menge an Wasser ausgeschleust werden und demzufolge auch Frischwasser nachgespeist werden.

Bei optischer Begutachtung handelt es sich bei den Verunreinigungen im Wesentlichen um eine schwarze, rußartige Substanz, weshalb das ausgeschleuste Quenchwasser oft auch als „Rußwasser“ bezeichnet wird.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, gilt im weiteren Text folgende Definition:

Ruß auch: Thermalruß, Flammenruß, Gasphasenruß. Kondensiert aus Rußvorläufern wie Acetylen zu Primärpartikeln, die anschließend weiter koagulieren können. Praktisch wird oft auch das Gemisch aus Ruß und Koks, welches man im technischen Bereich meist vorfindet, verallgemeinernd als „Ruß“ bezeichnet.

Koks auch: Pyrolyserückstand, Ölkoks, Rußkoks. Ist der Rückstand hochsiedender Bestandteile im Öl. Bei der Pyrolyse werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe vor Erreichen der Siedetemperatur gespalten, es bleibt ein Kohlenstoffskelett zurück, das die Form von Cenosphären (also Hohlkugeln) annehmen kann.

Vergasungsrückstand ist ganz allgemein eine Mischung aus Ruß und Koks mit variierenden Anteilen.

Da die Menge der Vergasungsrückstände Auswirkungen sowohl auf den Kohlenstoffumsatz als auch auf die zur Einstellung technologisch bedingter maximaler Rußkonzentrationen im Quenchwasserkreislauf benötigte Frischwassermenge bzw. die zu entsorgende oder reinigende Rußwassermenge hat, ist es von großem Interesse, diese zu reduzieren. Aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsgeschichte von Ruß und Koks ist es dazu zunächst nötig, diese qualitativ und idealerweise auch quantitativ unterscheiden zu können. Eine erfolgreiche Quantifizierung der Anteile beider Rückstandsarten ermöglicht zielgerechtere Untersuchungen zur Verringerung der Rückstandsmengen.

6.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht es, ein detailliertes Bild von der Struktur des vorgefundenen Vergasungsrückstandes zu gewinnen (siehe Abbildung 6.1). Bei dem Verfahren wird mit einem fokussierten Elektronenstrahl die Oberfläche des zu untersuchenden Gegenstandes abgetastet, anhand der Vielzahl von erhaltenen Signalen wird ein Bild gewonnen [123].

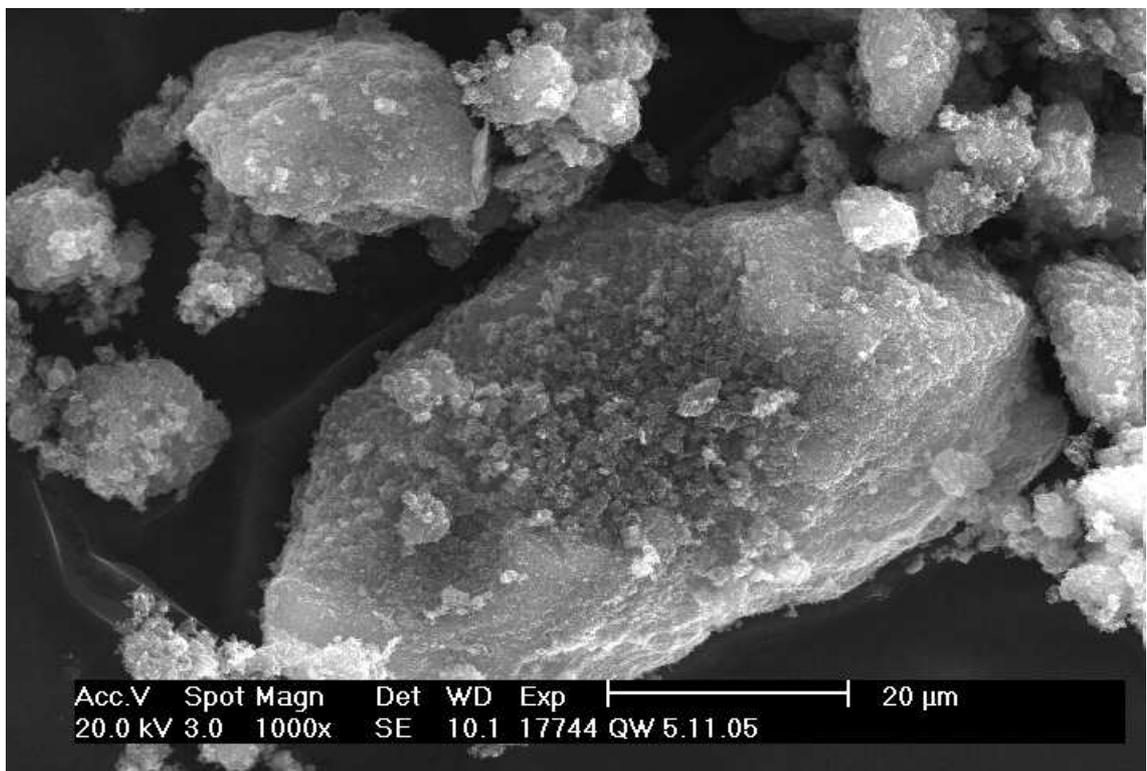


Abbildung 6.1: REM-Aufnahme von Vergasungsrückständen bei 1000facher Vergrößerung

Es ist in Abbildung 6.1 deutlich zu erkennen, dass Rückstände in unterschiedlichen Größen vorhanden sind. Es sind mehrere Partikel in der Größenordnung von 10 bis 50 μm zu erkennen.

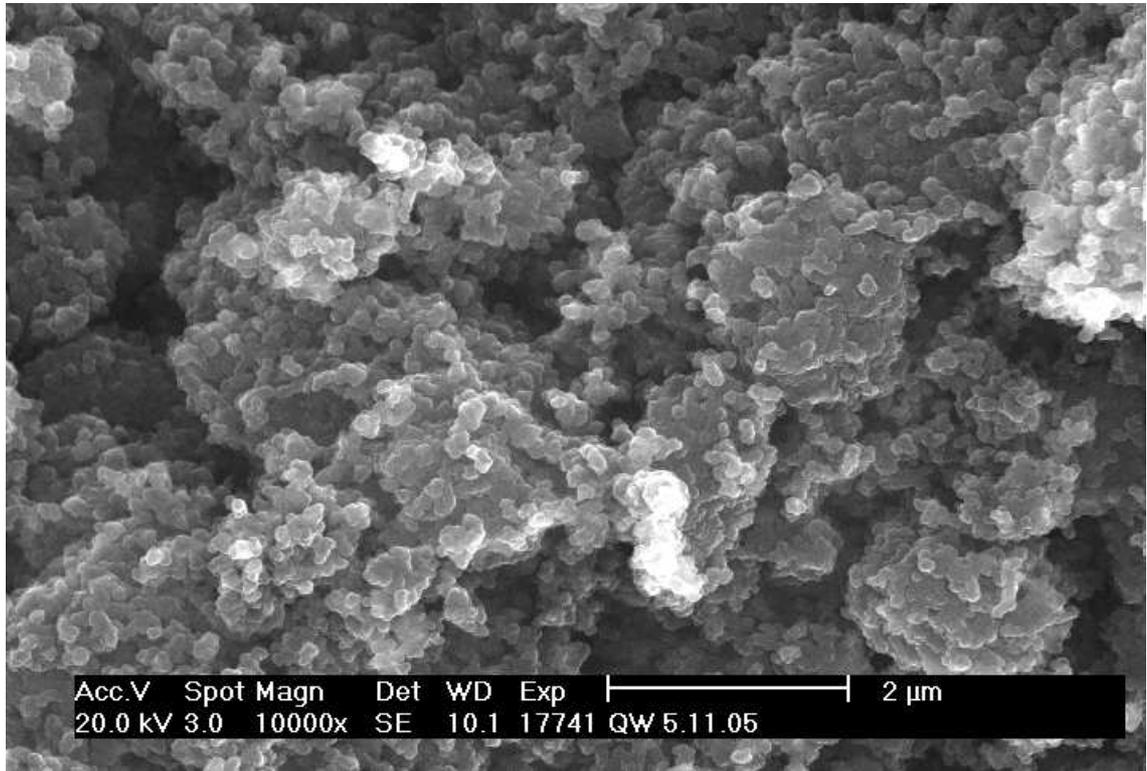


Abbildung 6.2: REM-Aufnahme von Vergasungsrückständen bei 10000facher Vergrößerung

Abbildung 6.2 stellt einen nochmals vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 6.1 dar. Hier ist zu erkennen, dass sich auf dem Partikel Strukturen der Größenordnung 100 nm angelagert haben. Es lässt sich daraus folgern, dass die Koksrückstände nicht nur direkt einen Teil des Vergasungsrückstands bilden, sondern zusätzlich als Keim für die Rußbildung dienen.

6.3 Bestimmung von Partikelgrößen mittels Laserbeugung

Beim Verfahren der Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung wird das Streuverhalten von Partikeln in monochromatischem Laserlicht untersucht. Dies erfolgt mittels mehrerer Detektoren, die in verschiedenen Winkeln positioniert sind. Die erhaltenen Signale werden dann zu einer Korngrößenverteilung (*particle size dis-*

tribution - PSD) umgerechnet. Wichtige dabei genutzte Modelle sind die nach MIE und FRAUNHOFER.

Nach der Fraunhofer-Theorie existiert zwischen der gemessenen Laserintensität bei einem bestimmten Winkel sowie der Größe des so untersuchten Partikels der in Gleichung 6.1 dargestellte Zusammenhang [124].

$$I(\theta) = \frac{I_{L,0}}{k_{Wz}^2 a_{Fr}^2} \alpha_{Fr}^4 \left[\frac{J_1(\alpha_{Fr} \sin \theta)}{\alpha_{Fr} \sin \theta} \right]^2 \quad (6.1)$$

Dabei ist:

- $I(\theta)$ – Intensität des gestreuten Lichts in Abhängigkeit vom Winkel
- θ – Winkel bezogen auf den ursprünglichen Laserstrahl
- $I_{L,0}$ – Intensität des einfallenden Lichtes
- k_{Wz} – Kreiswellenzahl = $\frac{2\pi}{\lambda_L}$
- λ_L – Wellenlänge des Lasers in Luft
- a_{Fr} – Abstand zwischen Streukörper und Detektor
- α_{Fr} – dimensionsloser Größenparameter = $\frac{\pi d_p}{\lambda_L}$
- d_p – Durchmesser des Partikels
- J_1 – Bessel-Funktion erster Gattung und erster Ordnung

Unter Berücksichtigung dieser Gleichung erhält man eine volumenbezogene Korngrößenverteilung wie in Abbildung 6.3.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Untersuchung von Vergasungsrückständen zu überprüfen, wurde eine Vielzahl von Messungen durchgeführt. Dabei stellte sich bald heraus, dass die Methode beim hier vorgefundenen Rückstand eine schlechte Wiederholbarkeit aufwies. Ein Beispiel ist die in Abbildung 6.4 dargestellte Messreihe.

Es ist zu erkennen, dass stets ein deutliches Maximum der Korngrößenverteilung vorhanden ist, also eine Konzentration auf Partikel einer gewissen Größe. Die Lage dieses Maximums kann jedoch leicht variieren (vergleiche Abb. 6.4a und 6.4c). Außerdem werden bei den Wiederholmessungen die weiteren Maxima in Größe und Lage zum Teil sehr unterschiedlich ermittelt.

Wahrscheinlichste Ursache für diese Unterschiede in der Messung ist das Agglomerationsverhalten des Vergasungsrückstands. So kommt es in den gelagerten Proben bereits nach kürzester Zeit (wenige Minuten) zum Aufschwimmen und Absinken der Rückstandspartikel, die sich schließlich am Boden und an der Wasseroberfläche sammeln. Es ist daher davon auszugehen, dass die Dispergierung der Partikeln bei

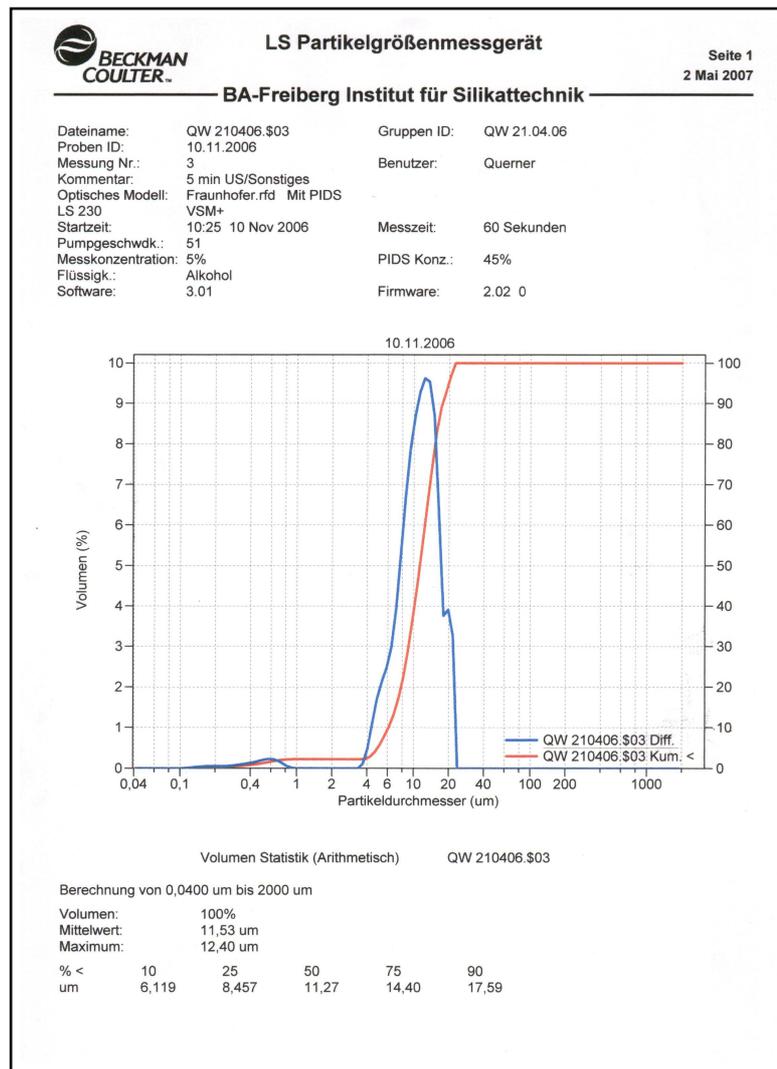


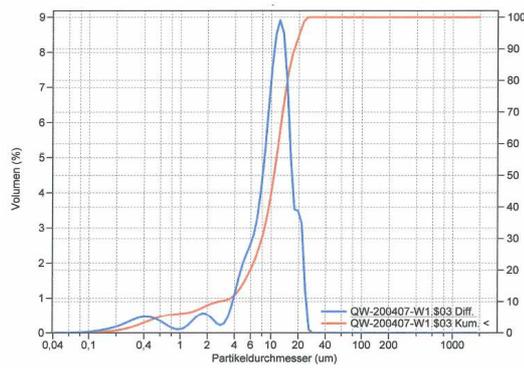
Abbildung 6.3: Korngrößenverteilung des Rückstands einer Quenchwasser-Sammelprobe

Beginn der Messung nicht ideal ist und dies einen Grund für die schlechte Wiederholbarkeit darstellt.

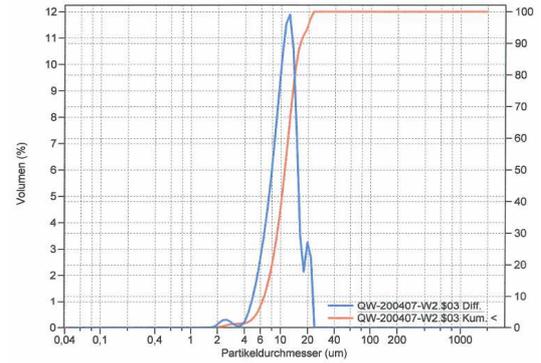
Um eine bessere Wiederholbarkeit herzustellen, wurden Vorbehandlungen mit Ultraschall vorgeschlagen. Die Auswirkungen dieser Vorbehandlung für eine Probe sind in Abb. 6.5 dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich nach einer ca. 20 Minuten andauernden Vorbehandlung die Wiederholbarkeit der Messungen feststellen lässt.

Ebenfalls zu erkennen ist, dass sich die Lage der Maxima der Korngrößenverteilung deutlich hin zu geringeren Durchmessern verschiebt. Dafür sind im Wesentlichen zwei Ursachen denkbar:

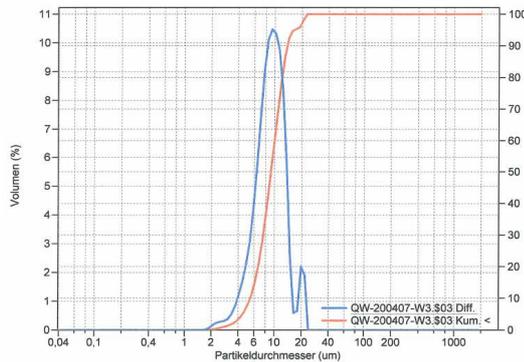
- das Aufbrechen von Agglomeraten oder
- die Zerstörung von Cenosphären.



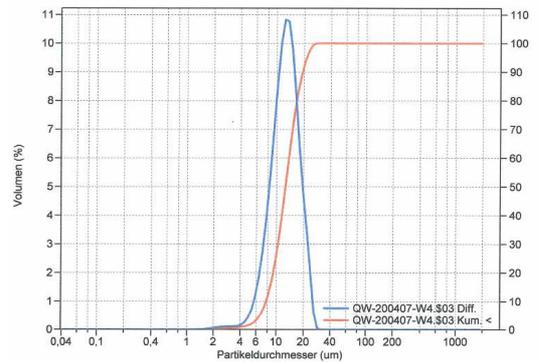
(a) Erste Messung



(b) Zweite Messung



(c) Dritte Messung



(d) Vierte Messung

Abbildung 6.4: Untersuchung der Wiederholbarkeit der KGV-Bestimmung eines Vergasungsrückstands

Während die erste Ursache die Qualität der Messung verbessert, wird bei der Zerstörung von Cenosphären die Korngrößenverteilung verfälscht, indem zu geringe Durchmesser erhalten werden.

Aufgrund dieser Probleme sind diese Messungen vorläufig nur für vergleichende Untersuchungen zu verwenden. Es ist zu beachten, dass nur identische Messverfahren und Vorbehandlungszeiten verglichen werden, und die Ergebnisse sind auf Plausibilität zu untersuchen. Auf die teilweise erheblichen Unterschiede zwischen Messungen mittels Lasergranulometrie und klassischer Siebklassierung insbesondere bei von der Kugel abweichender Form der Partikeln weisen auch andere Autoren hin [125]. Tendenziell lassen die durchgeführten Messungen auf Koksrückstände größeren Durchmessers für die Versuche mit schwereren Ölen schließen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die fehlenden Möglichkeiten einer guten Redispersierung der Vergasungsrückstände für eine In-situ-Messmethode sprechen. Idealerweise handelt es sich dabei um Verfahren, die direkt in der Gasphase genutzt werden können, während die bisher angewandte Beprobung den Ruß im Quenchas-

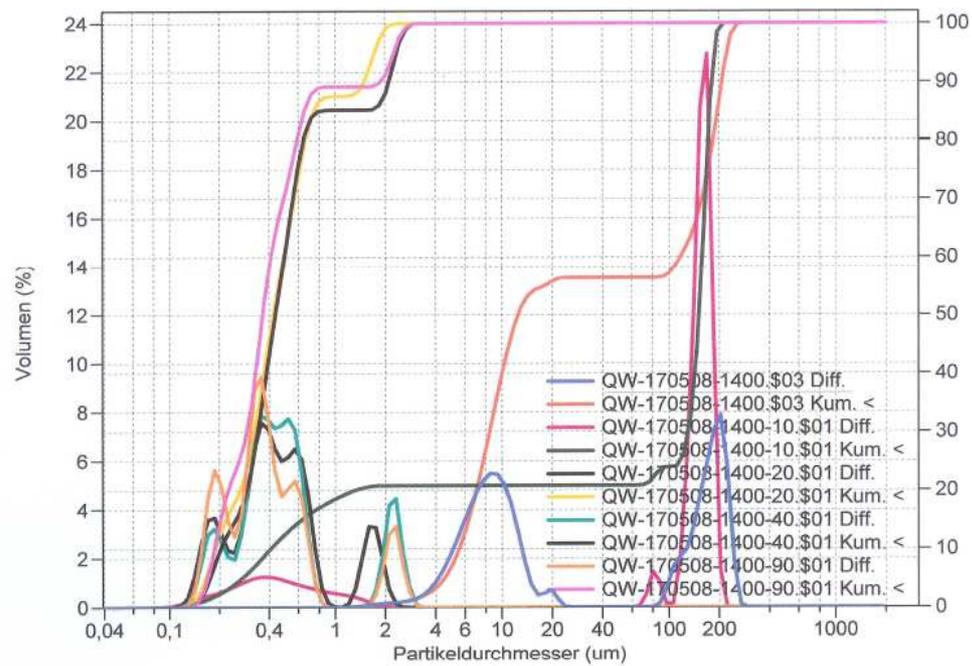


Abbildung 6.5: Auswirkung unterschiedlicher Vorbehandlungszeiten auf die gemessene Korngrößenverteilung (ohne Vorbehandlung, 10 min, 20 min, 40 min und 90 min)

ser erfassen mußte. Es sei als Alternativmethode beispielsweise auf den Einsatz der laserinduzierten Glühtechnik (*laser-induced incandescence*, LII) hingewiesen [126], die unter anderem für die Bestimmung der Primärteilchengröße von Nanopartikeln (insbesondere auch Industrieruß) verwendet wird. Auch in [127] wird auf diese Technologie verwiesen, wobei hier speziell die zeitaufgelöste laserinduzierte Glühtechnik (*time resolved laser-induced incandescence*, TIRE-LII) betrachtet wird, mit der auch größere Partikel wie Cenosphären erfasst werden können. Diese Methoden sind jedoch aus technischen und finanziellen Gründen an der IEC-HP-POX nicht ausführbar.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass im Vergasungsrückstand sowohl Flammenruß als auch Rückstandskoks vorhanden sind, und dass sich diese zumindest qualitativ durch Rasterelektronenmikroskopie und Größenbestimmung mittels Laserbeugung unterscheiden lassen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Hochdruck-Partialoxidation flüssiger Einsatzstoffe vorgestellt. Dazu wurden zunächst verschiedene Öle untersucht und mit Hilfe thermogravimetrischer Methoden Verdampfungs- und Pyrolysekinetiken aufgestellt. Mit Hilfe von Tracermessungen konnte das Verweilzeitverhalten im Reaktor gemessen werden.

Für die Vergasung flüssiger Einsatzstoffe wurde ein umfangreiches Modell entwickelt und im CFD-Solver FLUENT umgesetzt. Damit können neben der Verdampfung auch der Abbrand und die Bildung von Cenosphären modelliert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Kopplung von detailliertem Reaktionsmechanismus und Modellen zu Verdampfung, Pyrolyse und Abbrand von Öltröpfen möglich ist. Anhand von einzelnen Beispielen wurde diese Verknüpfung demonstriert. Der Vergleich der Berechnungen mit durchgeführten Versuchen ergab in vielen Bereichen gute Übereinstimmung. Die berechneten Konzentrationen weichen jedoch noch von den tatsächlich gemessenen ab.

Ein wichtiges Ergebnis der numerischen Strömungsberechnungen ist die Geometrieabhängigkeit der Strömungen im Reaktor. Ist dieser zu kurz, erreicht eine Kernströmung den Reaktoraustritt, bevor es zur Aufweitung der Strömung kommt. Dadurch kommt ein nicht unerheblicher Anteil der Öltröpfen nicht in die Rezirkulation und es kann zu erhöhtem Rückstandsaufkommen im Quenchwasser kommen. Für die Planung neuer Reaktoren ist es daher von Vorteil, im Voraus mit Hilfe von CFD Strömungsberechnungen für Geometrievarianten durchzuführen, um diesen Effekt auszuschließen.

Auch hat sich gezeigt, dass die Größe der Tropfen eine entscheidende Rolle bezüglich eines vollständigen Abbrands spielt. Zwar erschließt sich dieser Zusammenhang bereits durch einfache Überlegungen, mit Hilfe der Berechnungen konnte jedoch gezeigt werden, dass der Bereich, in dem nach dem derzeitigen Wissensstand die mittlere Tropfengröße liegt (50 bis 200 μm), gerade als kritisch anzusehen ist. Während am unteren Ende dieses Bereichs (also bei einem Tropfendurchmesser von ca. 50 μm) nahezu alle Tropfen komplett abbrennen, sinkt die Wahrscheinlichkeit dafür bei einem Durchmesser von 200 μm bei den untersuchten Fällen auf 12,6 bis 41,3 % (siehe Tabelle 5.7).

Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Vergasungsrückstände tragen zum weiteren Verständnis der Vorgänge im Reaktor bei. Es ist anhand der Befunde der Rasterelektronenmikroskopie davon auszugehen, dass Koksrückstände einzelner Tropfen bis in den Quenchraum gelangen und zusätzlich vor Erreichen desselben als Kondensationskeim für sich bildenden Ruß fungieren. Damit kann noch einmal die Bedeutung der Vorgänge während der Tropfenverdampfung und -pyrolyse sowie während des anschließenden Koksabbrandes für den Gesamtprozess herausgestellt werden. Untersuchungen zur Korngrößenverteilung der Rückstände belegen dies ebenfalls durch eine deutliche Teilung der Korngrößenverteilung in geringe Durchmesser der Ruße und größere Durchmesser der Koksrückstände, auch wenn quantitative Aussagen mit den verwendeten Methoden nur sehr eingeschränkt möglich sind.

7.2 Ausblick

Bei der Planung neuer Anlagen für die Hochdruck-Partialoxidation flüssiger Einsatzstoffe wird empfohlen, zukünftig anhand von CFD-Berechnungen die Strömungsverhältnisse im Reaktor durch geeignete Geometrievariationen so zu gestalten, dass möglichst wenig Öltropfen den Reaktionsraum auf direktem Weg verlassen. Stattdessen sollte es vor dem Austritt aus dem Reaktor zu einer deutlichen Aufweitung der Strömung und damit zu einer Verlängerung der Aufenthaltszeit der Öltropfen im Reaktor kommen. Für die Gestaltung neuer Brenner sind andere Methoden der numerischen Strömungsmechanik wie Volume-of-Fluid (VOF) heranzuziehen, mit denen die Tropfengröße auch unter Reaktorbedingungen vorhergesagt werden können. Die konstruktive und verfahrenstechnische Umsetzung der damit gewonnenen Ergebnisse verspricht eine deutliche Verringerung des Rückstandsgehalts im Quenchwasser und damit eine verbesserte Effizienz und geringere Störungsanfälligkeit des Gesamtprozesses.

Für zukünftige Entwicklungen im Bereich der numerischen Strömungsmechanik sollte angestrebt werden, auch Reaktionsmechanismen für höhere Kohlenwasserstoffe, soweit vorhanden, einzusetzen. Mit Hilfe von geeigneten Methoden wie beispielsweise ILDM oder ähnlichen Verfahren rückt bei fortschreitender Rechentechnik auch die Berechnung solch aufwändiger Mechanismen in greifbare Nähe. Kann schließlich die Zersetzung der einzelnen Bestandteile eines Öls bei der Freisetzung von Flüchtigen mit Hilfe von Kinetiken abgebildet werden, verbessert sich auch die Berechnung des Verdampfungs- und Pyrolyseverhaltens eines Öltropfens.

Mit Hilfe geeigneter Anpassungen in der Modellierung der Reaktionen und der Turbulenz-Chemie-Interaktion sind zukünftig Verbesserungen bezüglich der Genauigkeit der vorberechneten Zusammensetzungen zu erwarten. Das gilt ebenso für die Weiterentwicklung der Strahlungsmodelle, bei denen mit steigender Rechenleistung eine genauere Simulation zu erwarten ist, die zu einer verbesserten Prognose des Wärmeeintrags in Reaktor und Brenner führt.

Insgesamt ist damit zu rechnen, dass sich die Qualität von numerischen Berechnungen an Reaktoren zur Hochdruck-Partialoxidation flüssiger Einsatzstoffe zukünftig weiter verbessern wird und die numerische Strömungsmechanik damit als Auslegungswerkzeug an Bedeutung gewinnt.

Literaturverzeichnis

- [1] *International Energy Outlook 2008*, Energy Dept., Energy Information Administration, Washington, D.C., 2008, ISBN 978-0-160-81530-0.
- [2] Mullins, O.C.; Sheu, E.Y.; Hammami, A. *et al.*: *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, Springer Verlag, New York, 2007, ISBN 978-0-387-31734-2 (Print) 978-0-387-68903-6 (Online).
- [3] Meyer, B.; Seifert, P.; Zeißler, R. *et al.*: Synthesegaserzeugung durch Hochdruck-Partialoxidation (HP-POX), in: *Erdöl Erdgas Kohle*, 121(5): S. 190–195, 2005.
- [4] Wender, I.: Reactions of synthesis gas, in: *Fuel Processing Technology*, 48(3): S. 189–297, September 1996.
- [5] Meunier, J.: *Vergasung fester Brennstoffe und oxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [6] Ulber, D.: *Modellierung der Flugstromdruckvergasung von Öl-Rückständen*, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, 2003.
- [7] Higman, C. und van der Burgt, M.: *Gasification*, Elsevier Science, Burlington (USA), 2003, ISBN 0-7506-7707-4.
- [8] Meyer, B.; Seifert, P.; Tehsmer, R. *et al.*: Untersuchungen zur Hochdruck-Partialoxidation (HP-POX) von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, in: *Erdöl Erdgas Kohle*, 123(4): S. 159–167, April 2007.
- [9] Koss, U. und Schlichting, H.: Lurgi's MPG gasification plus Rectisol[®] gas purification - advanced process combination for reliable syngas production, in: *Gasification Technologies 2005*, San Francisco, October 9 - 12 2005.
- [10] Peters, W. und Schilling, H.D.: Die Vergasung von Kohle - Grundlagen und Anwendung, in: *Chemie in unserer Zeit*, 10(1): S. 11–20, 1976.

- [11] Oelert, H.H. und Lenart, L.: Zur Chemie von Erdöl und Kohle, in: *Chemie in unserer Zeit*, 9(6): S. 183–190, 1975.
- [12] Jones, D.S.J. und Pujadó, P.R. (Hg.): *Handbook of Petroleum Processing*, Bd. 1, Springer Netherlands, 2006, ISBN 978-1-4020-2819-9 (Print) 978-1-4020-2820-5 (Online).
- [13] Speight, J.G.: *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [14] Altgelt, K.H. und Boduszynski, M.M.: *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*, Chemical Industries - Vol. 54, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994, ISBN 0-8247-8946-6.
- [15] Seidel, P.: *Schweres Erdöl - ein alternativer Rohstoff zur Erzeugung von Treibstoffen*, Technologie katalytischer Prozesse der Verarbeitung von Erdöl - Band I, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994, ISBN 3-8169-0871-3.
- [16] Villasenor, R. und Garcia, F.: An experimental study of the effects of asphaltenes on heavy fuel oil droplet combustion, in: *Fuel*, 78: S. 933–944, 1999.
- [17] Rahimi, P.M. und Gentzis, T.: The Chemistry of Bitumen and Heavy Oil Processing, in: C.S. Hsu und P.R. Robinson (Hg.), *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer New York, 2006, ISBN 978-0-387-25811-9 (Print) 978-0-387-25789-1 (Online).
- [18] Norm DIN 51603-1: *Flüssige Brennstoffe - Heizöle - Teil 1: Heizöl EL, Mindestanforderungen*, August 2008.
- [19] Kopsch, H.: *Thermal Methods in Petroleum Analysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, ISBN 978-3-527-28740-6.
- [20] DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, Essen: *Einführung in den Betrieb von DMT-Thermowaagen*, 1997.
- [21] Brown, M.E. (Hg.): *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, in: *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*, Bd. 1, Kluwer Academic Publishers, 2004, ISBN 978-1-4020-0472-8 (Print) 978-0-306-48404-9 (Online).
- [22] Wen, C.Y. und Chaung, T.Z.: Entrainment Coal Gasification Modeling, in: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18(4): S. 684–695, 1979.

- [23] Friedman, H.L.: Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, in: *Journal of Polymer Science: Part C*, 6(1): S. 183–195, 1964.
- [24] Capart, R.; Khezami, L. und Burnham, A.K.: Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose, in: *Thermochimica Acta*, 417(1): S. 79–89, 2004.
- [25] Tagle, L.H. und Diaz, F.R.: Thermogravimetric Analysis of Poly(ester-carbonate)s and Poly(ester-thiocarbonate)s with the Ester Group in the Side Chain, in: *International Journal of Polymeric Materials*, 40(1 & 2): S. 17–27, 1998.
- [26] Gonçalves, M.L.A.; Pinto da Mota, D.A.; Teixeira, A.M.R.F. *et al.*: Pyrolysis of Petroleum Fractions, in: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2): S. 341–346, 2008.
- [27] Flynn, J.H. und Wall, L.A.: A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, in: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5): S. 323–328, 1966.
- [28] Miura, K. und Maki, T.: A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k(E)$ in the Distribution Activation Energy Model, in: *Energy & Fuels*, 12(5): S. 864–869, 1998.
- [29] Vand, V.: A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum, in: *Proceedings of the Physical Society*, 55(3): S. 222–246, 1943.
- [30] Cai, J. und Ji, L.: Pattern search method for determination of DAEM kinetic parameters from nonisothermal TGA data of biomass, in: *Journal of Mathematical Chemistry*, 42(3): S. 547–553, October 2007.
- [31] Wang, B.; Li, X.; Xu, S. *et al.*: Performance of Chinese Coals under Conditions Simulating Entrained-Flow Gasification, in: *Energy & Fuels*, 19: S. 2006–2013, 2005.
- [32] Witzel, L.; Moszkowicz, P. und Claus, G.: Mechanism of particulate reduction in heavy fuel oil combustion, in: *Fuel*, 74(12): S. 1881–1886, 1995.
- [33] Vetter, G. und Christel, W.: Durchflußkontrolle kleiner Dosierpumpen bei stetiger und pulsierender Strömung, in: *Chemie Ingenieur Technik*, 60(9): S. 672–685, 1988.

- [34] Charlton, J.S.; Heslop, J.A. und Johnson, P.: Industrial applications of radioisotopes, in: *Physics in Technology*, 6(2): S. 67–76, 1975.
- [35] Hull, D.E. und Kent, J.W.: Radioactive Tracers to Mark Interfaces and Measure Intermixing in Pipelines, in: *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(11): S. 2745–2750, Nov. 1952.
- [36] Zeißler, R.; Ortwein, A.; Heinzl, A. *et al.*: Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten eines autothermen Vergasungsreaktors bei Drücken bis zu 70 bar, in: *Chemie Ingenieur Technik*, 78(9): S. 1320, 2006, Poster.
- [37] Zeißler, R.; Meyer, B.; Seifert, P. *et al.*: Untersuchung des Verweilzeitverhaltens eines autothermen Vergasungsreaktors bei Drücken bis 70 bar(Ü), in: *Chemie Ingenieur Technik*, 78(1-2): S. 74–77, 2006.
- [38] Zeißler, R.: *Modellierung der Gasphasenreaktion bei der autothermen katalytischen Erdgasspaltung unter hohen Drücken*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Freiberg, 2006.
- [39] Jentsch, T.: Messungen der Gasverweilzeit im MPG-HP-POX-Versuchsreaktor mit Hilfe der Radiotracer methode, Bericht, Fraunhofer Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren, 2008.
- [40] Krieger, H.: *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. Aufl., 2007, ISBN 978-3-8351-0199-9 (Print) 978-3-8351-9128-0 (Online).
- [41] Klein, O. und Nishina, Y.: Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac, in: *Zeitschrift für Physik*, 52(11-12): S. 853–868, 1929.
- [42] Meitner, L. und Hupfeld, H.H.: Über das Absorptionsgesetz für kurzwellige γ -Strahlung, in: *Zeitschrift für Physik*, 67(3-4): S. 147–168, 1931.
- [43] Hering, E.; Martin, R. und Stohrer, M.: *Physik für Ingenieure*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 10. Aufl., 2007.
- [44] Hubbel, J.H. und Seltzer, S.M.: Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients, [Online] <http://physics.nist.gov/xaamdi> [2009, May 18], 2004, ursprünglich veröffentlicht als Report NISTIR 5632, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (1995).

- [45] Bethge, K.; Walter, G. und Wiedemann, B.: *Kernphysik*, Springer-Verlag, 3. Aufl., 2008, ISBN 978-3-540-74566-2 (Print) 978-3-540-74567-9 (Online).
- [46] Lecoq, P.; Annenkov, A.; Getkin, A. *et al.*: *Inorganic Scintillators for Detector Systems*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2006, ISBN 978-3-540-27766-8 (Print) 978-3-540-27768-2 (Online).
- [47] Hofstadter, R.: The Detection of Gamma-Rays with Thallium-Activated Sodium Iodide Crystals, in: *Physical Review*, 75(5): S. 796–810, 1949.
- [48] Zschornack, G.: *Handbook of X-Ray Data*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007, ISBN 978-3-540-28618-9 (Print) 978-3-540-28619-6 (Online).
- [49] Sachs, L. und Hedderich, J.: *Angewandte Statistik*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 12 Aufl., 2006, ISBN 978-3-540-32160-6 (Print) 978-3-540-32161-3 (Online).
- [50] Steffani, K.: *Mesoskopische Modellierung von Ausbreitungsmechanismen in Rohren und Kanälen zur Berechnung von Verweilzeitverteilungen*, Dissertation, TU Chemnitz, Chemnitz, 2005.
- [51] Baerns, M.; Hofmann, H. und Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2 Aufl., 1992, ISBN 3-13-687502-8.
- [52] Emig, G. und Klemm, E.: *Technische Chemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 5. Aufl., 2005, ISBN 978-3-540-23452-4 (Print) 978-3-540-28887-9 (Online).
- [53] Davis, M.E. und Davis, R.J.: *Fundamentals of chemical reaction engineering*, McGraw-Hill Higher Education, New York, 2003, ISBN 0-07-245007-X.
- [54] Unbehauen, H. und Ley, F.: *Hütte - Das Ingenieurwissen*, Springer Verlag, Kap. I: Regelungs- und Steuerungstechnik, 2008.
- [55] Paschedag, A.R.: *CFD in der Verfahrenstechnik - Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen*, WILEY-VCH, Weinheim, 2004, ISBN 3-527-30994-2.
- [56] Ferziger, J.H. und Perić, M.: *Numerische Strömungsmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008, ISBN 978-3-540-67586-0 (Print) 978-3-540-68228-8 (Online).
- [57] Heinzl, A.; Seifert, P. und Meyer, B.: Transient simulation of an autothermal reformer, in: *Fuel Processing Technology*, 89(7): S. 687–692, July 2008.

- [58] Chen, C.; Horio, M. und Kojima, T.: Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. Part I: modeling of coal gasification in an entrained flow gasifier, in: *Chemical Engineering Science*, 55(18): S. 3861–3874, September 2000.
- [59] Choi, Y.C.; Li, X.Y.; Park, T.J. *et al.*: Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier, in: *Fuel*, 80: S. 2193–2201, 2001.
- [60] Shi, S.; Zitney, S.; Shahnam, M. *et al.*: Modelling coal gasification with CFD and discrete phase method, in: *Journal of the Energy Institute*, 79(4): S. 217–221, December 2006.
- [61] Liu, G.; Wu, H.; Gupta, R.P. *et al.*: Modeling the fragmentation of non-uniform porous char particles during pulverized coal combustion, in: *Fuel*, 79(6): S. 627–633, Mai 2000.
- [62] Chui, E.H.; Majeski, A.J.; Lu, D.Y. *et al.*: Simulation of entrained flow coal gasification, in: *Energy Procedia*, 1(1): S. 503–509, 2009.
- [63] Vicente, W.; Ochoa, S.; Aguilón, J. *et al.*: An Eulerian model for the simulation of an entrained flow coal gasifier, in: *Applied Thermal Engineering*, 23: S. 1993–2008, 2003.
- [64] Järvinen, M.; Zevenhoven, R.; Vakkilainen, E. *et al.*: Black Liquor Devolatilization and Swelling - Detailed Droplet Model and Experimental Validation, in: *Biomass and Bioenergy*, 24(6): S. 495–509, Juni 2003.
- [65] Marklund, M.; Tegman, R. und Gebart, R.: CFD modelling of black liquor gasification: Identification of important model parameters, in: *Fuel*, 86(12-13): S. 1918–1926, August 2007.
- [66] Fletcher, D.F.; Haynes, B.S.; Christo, F.C. *et al.*: A CFD based combustion model of an entrained flow biomass gasifier, in: *Applied Mathematical Modelling*, 24(3): S. 165–182, 2000.
- [67] Heinzl, A.; Ulber, D. und Erdmann, C.: Öltropfen im Flugstromvergaser, in: *BWK*, 54(11): S. 21–26, 2002.
- [68] Eaton, A.M.; Smoot, L.D.; Hill, S.C. *et al.*: Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models, in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(4): S. 387–436, August 1999.
- [69] Harlow, F.H. und Nakayama, P.I.: Transport of Turbulence Energy Decay Rate, Report LA-3854, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Los Alamos, New Mexico, Jan. 1968.

- [70] Launder, B.E. und Spalding, D.B.: *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*, Academic Press, London, New York, 1972, ISBN 0124380506.
- [71] Jones, W.P. und Launder, B.E.: The Prediction of Laminarization with a Two-Equation Model of Turbulence, in: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 15(2): S. 301–314, 1972.
- [72] Yakhot, V. und Orszag, S.A.: Renormalization Group Analysis of Turbulence. I. Basic Theory, in: *Journal of Scientific Computing*, 1(1): S. 3–51, 1986.
- [73] Shih, T.H.; Liou, W.W.; Shabbir, A. *et al.*: A new $k - \epsilon$ eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows, in: *Computers & Fluids*, 24(3): S. 227–238, March 1995.
- [74] Burcat, A. und Ruscic, B.: *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables*, Report TAE # 960; ANL-05/20, Technion-IIT, Aerospace Engineering and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, Haifa and Argonne, September 2005.
- [75] Warnatz, J.; Maas, U. und Dibble, R.W.: *Combustion*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 4. Aufl., 2006, ISBN 978-3-540-25992-3.
- [76] Smith, G.P.; Golden, D.M.; Frenklach, M. *et al.*: GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 1999.
- [77] Frenklach, M.; Goldenberg, M.; Moriarty, N. *et al.*: Optimized kinetics mechanism and calculator for natural gas combustion, NO_x production and reburning (GRI-Mech 3.0), in: *Proceedings of the International Gas Research Conference*, 5: S. 329–366, 1998.
- [78] Gerlinger, P.: *Numerische Verbrennungssimulation*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2005, ISBN 3-540-23337-7.
- [79] Troe, J.: Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants, in: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 87: S. 161–169, 1983.
- [80] Troe, J.: Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants, in: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 87: S. 169–177, 1983.

- [81] Battin-Leclerc, F.: Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates, in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(4): S. 440–498, 2008.
- [82] Pope, S.B.: Reducing the tabulation dimension in the In Situ Adaptive Tabulation (ISAT) Method, Report FDA 96-04, Cornell University, Ithaca, New York, 1996.
- [83] Pope, S.B.: Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation, in: *Combustion Theory and Modelling*, 1: S. 41–63, 1997.
- [84] Tang, Q. und Pope, S.B.: Implementation of Combustion Chemistry by In Situ Adaptive Tabulation of Rate-Controlled Constrained Equilibrium Manifolds, in: *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(1): S. 1411–1417, 2002.
- [85] Ertesvåg, I.S. und Magnussen, B.F.: The Eddy Dissipation Turbulence Energy Cascade Model, in: *Combustion Science and Technology*, 159(1): S. 213–235, October 2000.
- [86] Magnussen, B.F. und Hjertager, B.H.: On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion, in: *Symposium (International) on Combustion*, 16(1): S. 719–729, 1977.
- [87] Magnussen, B.F.: On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow, *presented at the 19th American Institute of Aeronautics and Astronautics Aerospace Science Meeting*, St. Louis, Missouri, USA, January 12-15, 1981.
- [88] Magnussen, B.F.: Modeling of NO_x and Soot Formation by the Eddy Dissipation Concept, *presented at International Flame Research Foundation, First Topic Oriented Technical Meeting*, Amsterdam, The Netherlands, October 17-19, 1989.
- [89] Fluent Inc.: *FLUENT 6.3 User's Guide*, 2006.
- [90] Lundgren, T.S.: Distribution Functions in the Statistical Theory of Turbulence, in: *The Physics of Fluids*, 10(5): S. 969–975, May 1967.
- [91] Pope, S.B.: PDF methods for turbulent reactive flows, in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 11(2): S. 119–192, 1985.

- [92] Cao, R.R. und Pope, S.B.: The influence of chemical mechanisms on PDF calculations of nonpremixed piloted jet flames, in: *Combustion and Flame*, 143(4): S. 450–470, December 2005.
- [93] Coelho, P.J.: Numerical simulation of the interaction between turbulence and radiation in reactive flows, in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(4): S. 311–383, August 2007.
- [94] Lipp, S.; Maas, U. und Lammers, P.: A Hybrid Finite-Volume/Transported PDF Model for Simulations of Turbulent Flames on Vector Machines, in: W.E. Nagel; D.B. Kröner und M.M. Resch (Hg.), *High Performance Computing in Science and Engineering '08*, Springer-Verlag, S. 137–152, 2009, ISBN 978-3-540-88301-2 (Print) 978-3-540-88303-6 (Online).
- [95] Joos, F.: *Technische Verbrennung*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006, ISBN 978-3-540-34333-2.
- [96] Kolev, N.I.: *Multiphase Flow Dynamics 2 - Thermal and Mechanical Interactions*, Springer-Verlag, Berlin, 3. Aufl., 2007, ISBN 978-3-540-69834-0 (Print) 978-3-540-69835-7 (Online).
- [97] Schlichting, H. und Gersten, K.: *Grenzschicht-Theorie*, Springer-Verlag, Berlin, 10. Aufl., 2006, ISBN 978-3-540-23004-5 (Print) 978-3-540-32985-5 (Online).
- [98] Oseen, C.W.: Über die Stokes'sche Formel und über eine verwandte Aufgabe in der Hydrodynamik, in: *Arkiv för matematik, astronomi och fysik*, 6(29): S. 1–20, 1911.
- [99] Morsi, S.A. und Alexander, A.J.: An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems, in: *Journal of Fluid Mechanics*, 55(2): S. 193–208, 1972.
- [100] Baehr, H.D. und Stephan, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer-Verlag, Berlin, 5. Aufl., 2006, ISBN 978-3-540-32334-1 (Print) 978-3-540-32510-9 (Online).
- [101] Bird, R.B.; Stewart, W.E. und Lightfoot, E.N.: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960, ISBN 0-471-07392-X.
- [102] Street, P.J. und Twamley, C.S.: Fuel particle emissivities, in: *Journal of the Institute of Fuel*, 44: S. 477–478, 1971.

- [103] Lightman, P. und Street, P.J.: Single drop behaviour of heavy fuel oils and fuel oil fractions, in: *Journal of the Institute of Energy*, 3: S. 3–11, 1983.
- [104] Moszkowicz, P.; Witzel, L. und Claus, G.: Modelling of very fast pyrolysis of heavy fuel oil droplets, in: *Chemical Engineering Science*, 51(17): S. 4075–4086, September 1996.
- [105] Yuan, J.; Semião, V. und Carvalho, M.G.: Modelling and Validation of the Formation and Oxidation of Cenospheres in a Confined Spray Flame, in: *International Journal of Energy Research*, 21(14): S. 1331–1344, 1997.
- [106] Urban, D.L. und Dryer, F.L.: New Results on Coke Formation in the Combustion of Heavy-Fuel Droplets, in: *Symposium (International) on Combustion*, 23: S. 1437–1443, 1991.
- [107] Roth, K.; Wirtz, S.; Scherer, V. *et al.*: Investigation of Soot Formation During Partial Oxidation of Diesel Fuel, in: *Chemical Engineering & Technology*, 30(6): S. 782–789, 2007.
- [108] Grote, K.H. und Feldhusen, J. (Hg.): *Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau*, Springer-Verlag, Berlin, 22 Aufl., 2007, ISBN 978-3-540-49714-1.
- [109] Field, M.A.: *Combustion of pulverised coal*, British Coal Utilisation Research Association, Leatherhead, U.K., 1967.
- [110] Govind, R. und Shah, J.: Modeling and Simulation of An Entrained Flow Coal Gasifier, in: *AIChE Journal*, 30(1): S. 79–92, Januar 1984.
- [111] Epple, B.; Leithner, R.; Linzer, W. *et al.* (Hg.): *Simulation von Kraftwerken und wärmetechnischen Anlagen*, Springer-Verlag, Wien, 2009, ISBN 978-3-211-29695-0.
- [112] Boyd, R. und Kent, J.H.: Three-dimensional furnace computer modelling, in: *Symposium (International) on Combustion*, 21(1): S. 265–274, 1986.
- [113] Sazhin, S.S.; Sazhina, E.M. und Heikal, M.R.: Modell of the gas to fuel droplets radiative exchange, in: *Fuel*, 79(14): S. 1843–1852, 2000.
- [114] Siegel, R. und Howell, J.R.: *Thermal Radiation Heat Transfer*, Taylor & Francis, Washington, D.C., 3. Aufl., 1992, ISBN 0-89116-271-2.
- [115] Cheng, P.: Two-Dimensional Radiating Gas Flow by a Moment Method, in: *AIAA Journal*, 2(9): S. 1662–1664, 1964.

- [116] Sazhin, S.S.; Sazhina, E.M.; Faltsi-Saravelou, O. *et al.*: The P-1 model for thermal radiation transfer: advantages and limitations, in: *Fuel*, 75(3): S. 289–294, 1996.
- [117] Lurgi AG: Anlagenhandbuch HP-POX - Thermal Calculations, Interne Mitteilung, Februar 2003.
- [118] Verein Deutscher Ingenieure (Hg.): *VDI-Wärmeatlas*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 10 Aufl., 2006, ISBN 978-3-540-25504-8 (Print) 978-3-540-32218-4 (Online).
- [119] Rehm, M.; Seifert, P. und Meyer, B.: Theoretical and numerical investigation on the EDC-model for turbulence-chemistry interaction at gasification conditions, in: *Computers & Chemical Engineering*, 33(2): S. 402–407, 2009.
- [120] Thýn, J. und Žitný, R.: Radiotracer applications for the analysis of complex flow structure in industrial apparatuses, in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 213: S. 339–347, 2004.
- [121] Pfeleiderer, J.: Methods of Deconvolution, in: *Large-Scale Structures in the Universe Observational and Analytical Methods*, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, *Lecture Notes in Physics*, Bd. 310, 1988, ISBN 978-3-540-50135-0.
- [122] Travin, A.; Shur, M.; Strelets, M. *et al.*: Detached-Eddy Simulations Past a Circular Cylinder, in: *Flow, Turbulence and Combustion*, 63(1-4): S. 293–313, 2000.
- [123] Zhou, W.; Apkarian, R.P.; Wang, Z.L. *et al.*: *Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications*, Springer, New York, Kap. 1, S. 1–40, 2006, ISBN 978-0387-39620-0.
- [124] Merkus, H.G.: *Particle Size Measurements*, Springer Netherlands, 2009, ISBN 978-1-4020-9015-8 (Print) 978-1-4020-9016-5 (Online).
- [125] Blott, S.J. und Pye, K.: Particle size distribution analysis of sand-sized particles by laser diffraction: an experimental investigation of instrument sensitivity and the effects of particle shape, in: *Sedimentology*, 53(3): S. 671–685, Juni 2006.
- [126] Dankers, S.: *Einsatz der Laserinduzierten Glühtechnik zur Charakterisierung von Nanopartikeln unter produktionsnahen Bedingungen*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Technische Fakultät, 2004.

-
- [127] Allouis, C.; Beretta, F. und D'Alessio, A.: Sizing soot and micronic carbonaceous particle in spray flames based on time resolved LII, in: *Experimental Thermal and Fluid Science*, 27(4): S. 455–463, April 2003.

Anhänge

Anhang A

Verwendeter Mechanismus

A.1 ATRMech

Tabelle A.1: Reaktionsgleichungen des ATRMech (nach [38])

Nr.	Reaktion		A_j [cm, mol, s]	n_j [-]	$E_{a,j}$ [cal/mol]
1	$2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$		$1,200 \times 10^{+17}$	-1,000	0,00
2	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$		$5,000 \times 10^{+17}$	-1,000	0,00
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$		$3,870 \times 10^{+04}$	2,700	6260,00
4	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$		$2,000 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
5	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HO}_2$		$9,630 \times 10^{+06}$	2,000	4000,00
6	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3$		$1,020 \times 10^{+09}$	1,500	8600,00
7	$\text{O} + \text{CO}(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(+\text{M})$		$1,800 \times 10^{+10}$	0,000	2385,00
8	$\text{O} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CO}$		$3,000 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
9	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$		$3,880 \times 10^{+05}$	2,500	3100,00
10	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$		$1,300 \times 10^{+05}$	2,500	5000,00
11	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_2$		$6,940 \times 10^{+06}$	2,000	1900,00
12	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$		$2,240 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
13	$\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}_2$		$1,750 \times 10^{+12}$	0,000	1350,00
14	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{HCO}$		$1,000 \times 10^{+14}$	0,000	40000,00
15	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$		$2,800 \times 10^{+18}$	-0,860	0,00
16	$\text{H} + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{O}_2$		$2,080 \times 10^{+19}$	-1,240	0,00
17	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$11,26 \times 10^{+18}$	-0,760	0,00
18	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{N}_2$		$2,600 \times 10^{+19}$	-1,240	0,00
19	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$		$2,650 \times 10^{+16}$	-0,6707	17041,00

Fortsetzung nächste Seite. . .

Nr.	Reaktion		A_j	n_j	$E_{a,j}$
20	$2\text{H} + \text{M}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	$1,000 \times 10^{+18}$	-1,000	0,00
21	$2\text{H} + \text{H}_2$	$\rightleftharpoons 2\text{H}_2$	$9,000 \times 10^{+16}$	-0,600	0,00
22	$2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,000 \times 10^{+19}$	-1,250	0,00
23	$\text{H} + \text{OH} + \text{M}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,200 \times 10^{+22}$	-2,000	0,00
24	$\text{H} + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,970 \times 10^{+12}$	0,000	671,00
25	$\text{H} + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2$	$4,480 \times 10^{+13}$	0,000	1068,00
26	$\text{H} + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons 2\text{OH}$	$0,840 \times 10^{+14}$	0,000	635,00
27	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,210 \times 10^{+07}$	2,000	5200,00
28	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,000 \times 10^{+13}$	0,000	3600,00
29	$\text{H} + \text{CH}_3(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{CH}_4(+\text{M})$	$13,90 \times 10^{+15}$	-0,534	536,00
30	$\text{H} + \text{CH}_4$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$6,600 \times 10^{+08}$	1,620	10840,00
31	$\text{H} + \text{HCO}(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	$1,090 \times 10^{+12}$	0,480	-260,00
32	$\text{H} + \text{HCO}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$	$7,340 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
33	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}(+\text{M})$	$5,400 \times 10^{+11}$	0,454	3600,00
34	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}(+\text{M})$	$5,400 \times 10^{+11}$	0,454	2600,00
35	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	$5,740 \times 10^{+07}$	1,900	2742,00
36	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH}(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	$1,055 \times 10^{+12}$	0,500	86,00
37	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3$	$1,650 \times 10^{+11}$	0,650	-284,00
38	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$3,280 \times 10^{+13}$	-0,090	610,00
39	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O}(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	$2,430 \times 10^{+12}$	0,515	50,00
40	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3$	$1,500 \times 10^{+12}$	0,500	-110,00
41	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$2,620 \times 10^{+14}$	-0,230	1070,00
42	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$1,700 \times 10^{+07}$	2,100	4870,00
43	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$4,200 \times 10^{+06}$	2,100	4870,00
44	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	$5,600 \times 10^{+12}$	0,000	2400,00
45	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	$0,540 \times 10^{+12}$	0,454	1820,00
46	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,325 \times 10^{+06}$	2,530	12240,00
47	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1,150 \times 10^{+08}$	1,900	7530,00
48	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CO}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	$1,130 \times 10^{+13}$	0,000	3428,00
49	$\text{OH} + \text{H}_2$	$\rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,160 \times 10^{+08}$	1,510	3430,00
50	$2\text{OH}(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	$7,400 \times 10^{+13}$	-0,370	0,00
51	2OH	$\rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,570 \times 10^{+04}$	2,400	-2110,00
52	$\text{OH} + \text{HO}_2$	$\rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,450 \times 10^{+13}$	0,000	-500,00
53	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,000 \times 10^{+12}$	0,000	427,00
54	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,700 \times 10^{+18}$	0,000	29410,00
55	$\text{OH} + \text{CH}_3(+\text{M})$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	$2,790 \times 10^{+18}$	-1,430	1330,00

Fortsetzung nächste Seite. . .

Nr.	Reaktion		A_j	n_j	$E_{a,j}$	
56	OH + CH ₃	⇌	CH ₂ + H ₂ O	$5,600 \times 10^{+07}$	1,600	5420,00
57	OH + CH ₃	⇌	CH ₂ (s) + H ₂ O	$6,440 \times 10^{+17}$	-1,340	1417,00
58	OH + CH ₄	⇌	CH ₃ + H ₂ O	$1,000 \times 10^{+08}$	1,600	3120,00
59	OH + CO	⇌	H + CO ₂	$4,760 \times 10^{+07}$	1,228	70,00
60	OH + CH ₂ O	⇌	HCO + H ₂ O	$3,430 \times 10^{+09}$	1,180	-447,00
61	OH + CH ₃ OH	⇌	CH ₂ OH + H ₂ O	$1,440 \times 10^{+06}$	2,000	-840,00
62	OH + CH ₃ OH	⇌	CH ₃ O + H ₂ O	$6,300 \times 10^{+06}$	2,000	1500,00
63	OH + C ₂ H ₂	⇌	H + CH ₂ CO	$2,180 \times 10^{-04}$	4,500	-1000,00
64	OH + C ₂ H ₄	⇌	C ₂ H ₃ + H ₂ O	$3,600 \times 10^{+06}$	2,000	2500,00
65	OH + C ₂ H ₆	⇌	C ₂ H ₅ + H ₂ O	$3,540 \times 10^{+06}$	2,120	870,00
66	2HO ₂	⇌	O ₂ + H ₂ O ₂	$1,300 \times 10^{+11}$	0,000	-1630,00
67	2HO ₂	⇌	O ₂ + H ₂ O ₂	$4,200 \times 10^{+14}$	0,000	12000,00
68	HO ₂ + CH ₃	⇌	O ₂ + CH ₄	$1,000 \times 10^{+12}$	0,000	0,00
69	HO ₂ + CH ₃	⇌	OH + CH ₃ O	$3,780 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
70	HO ₂ + CO	⇌	OH + CO ₂	$1,500 \times 10^{+14}$	0,000	23600,00
71	HO ₂ + CH ₂ O	⇌	HCO + H ₂ O ₂	$5,600 \times 10^{+06}$	2,000	12000,00
72	CH + O ₂	⇌	O + HCO	$6,710 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
73	CH + H ₂	⇌	H + CH ₂	$1,080 \times 10^{+14}$	0,000	3110,00
74	CH + H ₂ O	⇌	H + CH ₂ O	$5,710 \times 10^{+12}$	0,000	-755,00
75	CH + CH ₄	⇌	H + C ₂ H ₄	$6,000 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
76	CH + CO ₂	⇌	HCO + CO	$1,900 \times 10^{+14}$	0,000	15792,00
77	CH ₂ + O ₂	⇌	OH + H + CO	$5,000 \times 10^{+12}$	0,000	1500,00
78	CH ₂ + H ₂	⇌	H + CH ₃	$5,000 \times 10^{+05}$	2,000	7230,00
79	CH ₂ + CH ₄	⇌	2CH ₃	$2,460 \times 10^{+06}$	2,000	8270,00
80	CH ₂ + CO(+M)	⇌	CH ₂ CO(+M)	$8,100 \times 10^{+11}$	0,500	4510,00
81	CH ₂ (s) + O ₂	⇌	H + OH + CO	$2,800 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
82	CH ₂ (s) + H ₂	⇌	CH ₃ + H	$7,000 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
83	CH ₂ (s) + H ₂ O(+M)	⇌	CH ₃ OH(+M)	$4,820 \times 10^{+17}$	-1,160	1145,00
84	CH ₂ (s) + H ₂ O	⇌	CH ₂ + H ₂ O	$3,000 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
85	CH ₂ (s) + CH ₄	⇌	2CH ₃	$1,600 \times 10^{+13}$	0,000	-570,00
86	CH ₂ (s) + CO	⇌	CH ₂ + CO	$9,000 \times 10^{+12}$	0,000	0,00
87	CH ₂ (s) + CO ₂	⇌	CO + CH ₂ O	$1,400 \times 10^{+13}$	0,0000	0,00
88	CH ₃ + O ₂	⇌	O + CH ₃ O	$3,560 \times 10^{+13}$	0,000	30480,00
89	CH ₃ + O ₂	⇌	OH + CH ₂ O	$2,310 \times 10^{+12}$	0,000	20315,00
90	CH ₃ + H ₂ O ₂	⇌	HO ₂ + CH ₄	$2,450 \times 10^{+04}$	2,470	5180,00
91	2CH ₃ (+M)	⇌	C ₂ H ₆ (+M)	$6,770 \times 10^{+16}$	-1,180	654,00

Fortsetzung nächste Seite...

Nr.	Reaktion	A_j	n_j	$E_{a,j}$
92	$2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$6,840 \times 10^{+12}$	0,100	10600,00
93	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_4$	$3,320 \times 10^{+03}$	2,810	5860,00
94	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	$3,000 \times 10^{+07}$	1,500	9940,00
95	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	$1,000 \times 10^{+07}$	1,500	9940,00
96	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$2,270 \times 10^{+05}$	2,000	9200,00
97	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$6,140 \times 10^{+06}$	1,740	10450,00
98	$\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,500 \times 10^{+18}$	-1,000	17000,00
99	$\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$1,870 \times 10^{+17}$	-1,000	17000,00
100	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	$13,45 \times 10^{+12}$	0,000	400,00
101	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,800 \times 10^{+13}$	0,000	900,00
102	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$4,280 \times 10^{-13}$	7,600	-3530,00
103	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$	$4,580 \times 10^{+16}$	-1,390	1015,00
104	$\text{C}_2\text{H}_4(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$	$8,000 \times 10^{+12}$	0,440	86770,00
105	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$8,400 \times 10^{+11}$	0,000	3875,00
106	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$	$3,370 \times 10^{+13}$	0,000	0,00
107	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0,500 \times 10^{+16}$	0,000	17330,00
108	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$8,000 \times 10^{+09}$	0,500	-1755,00
109	$\text{CH} + \text{H}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3(+\text{M})$	$1,970 \times 10^{+12}$	0,430	-370,00
110	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{CO}_2$	$5,800 \times 10^{+12}$	0,000	1500,00
111	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$6,820 \times 10^{+10}$	0,250	-935,00
112	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1,337 \times 10^{+06}$	1,610	-384,00

Die zusätzlich erforderlichen Parameter für druckabhängige Reaktionen und Stoßeffizienzen (+M) können aus [76] entnommen werden.

Anhang B

Additivität von Momenten bei Faltung

B.1 Anfangsmoment

Sei E_x eine Eingangsfunktion mit n Werten x_1 bis x_n , die den Zeiten t_1 bis t_n zugeordnet werden. Sei weiterhin die Startzeit festgelegt als $t_1 = 0$ und eine konstante Zeitschrittweite Δt angenommen. Auch sei die Funktion so normiert, dass gilt

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (\text{B.1})$$

Zusätzlich sei gegeben, dass für $k < 1$ und $k > n$ die Werte $x_k = 0$ definiert sind.

Für diese Funktion ist das erste Moment bzw. Anfangsmoment definiert als

$$t_{m,x} = \sum_{i=1}^n t_i x_i = 0 \cdot \Delta t \cdot x_1 + \Delta t \cdot x_2 + 2\Delta t \cdot x_3 + \dots + (n-1) \Delta t \cdot x_n \quad (\text{B.2})$$

Gleiches gelte analog für eine Übertragungsfunktion B_y mit m Werten y_1 bis y_m , die den Zeiten t_1 bis t_m zugeordnet werden.

$$\sum_{j=1}^m y_j = 1 \quad (\text{B.3})$$

$$t_{m,y} = \sum_{j=1}^m t_j y_j = 0 \cdot y_1 + \Delta t \cdot y_2 + 2\Delta t \cdot y_3 + \dots + (m-1) \Delta t \cdot y_m \quad (\text{B.4})$$

Nun wird durch diskrete Faltung der Eingangsfunktion mit der Übertragungsfunktion eine Austritts- oder Ausgangsfunktion A_z mit $n + m - 1$ Werten zu erhalten:

$$A_z = E_x * B_y \quad (\text{B.5})$$

Für diese Funktion berechnen sich die einzelnen Werte nach [54] zu

$$z_p = \sum_{q=1}^m x_{p-q+1} y_q \quad (\text{B.6})$$

Es ist leicht ersichtlich, dass wegen Gl. B.1 und Gl. B.3 auch hier die Normierung zutrifft:

$$\sum_{p=1}^{n+m-1} z_p = 1 \quad (\text{B.7})$$

Das erste Moment (bzw. Anfangsmoment) der Ausgangsfunktion ergibt sich demzufolge zu

$$t_{m,z} = \sum_{p=1}^{n+m-1} \left[\Delta t (p-1) \sum_{q=1}^m x_{p-q+1} y_q \right] \quad (\text{B.8})$$

Durch Umformen der vollständig ausformulierten Gleichung B.8 erhält man den folgenden Ausdruck:

$$t_{m,z} = \sum_{r=1}^n \left[x_r \sum_{q=1}^m \Delta t (r+q-2) y_q \right] \quad (\text{B.9})$$

Durch Einsetzen von Gleichung B.4 und unter Berücksichtigung der Bedingung aus Gleichung B.3 ergibt sich die Vereinfachung

$$t_{m,z} = \sum_{r=1}^n x_r [t_{m,y} + (r-1) \Delta t] \quad (\text{B.10})$$

beziehungsweise

$$t_{m,z} = \sum_{r=1}^n (x_r \cdot t_{m,y}) + \sum_{r=1}^n [x_r \cdot (r-1) \Delta t] \quad (\text{B.11})$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen B.1 und B.2 vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$t_{m,z} = t_{m,y} + t_{m,x} \quad (\text{B.12})$$

Das bedeutet, dass sich bei einer Faltung das erste Moment der Ausgangsfunktion als Summe der ersten Momenten der Eingangs- und der Übertragungsfunktion berechnen lässt.

B.2 Zweites Moment

Anhand von Gleichung 3.16 lässt sich für die Eingangsfunktion die Varianz s_x^2 bestimmen:

$$s_x^2 = \sum_{i=1}^n ([t_{m,x} - t_i]^2 \cdot x_i) \quad (\text{B.13})$$

Durch Umformen erhält man dafür die Form

$$s_x^2 = t_{m,x}^2 - 2t_{m,x} \cdot \sum_{i=1}^n ([i-1] \Delta t \cdot x_i) + \sum_{i=1}^n ([i-1]^2 \cdot \Delta t^2 x_i) \quad (\text{B.14})$$

und durch Einsetzen von Gl. B.2

$$s_x^2 = -t_{m,x}^2 + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n ([i-1]^2 \cdot x_i) \quad (\text{B.15})$$

Analog erhält man das zweite Moment der Übertragungsfunktion:

$$s_y^2 = -t_{m,y}^2 + \Delta t^2 \sum_{j=1}^m ([j-1]^2 \cdot y_j) \quad (\text{B.16})$$

Für die Ausgangsfunktion gilt entsprechend

$$s_z^2 = -t_{m,z}^2 + \Delta t^2 \sum_{p=1}^{m+n-1} ([p-1]^2 \cdot z_p) \quad (\text{B.17})$$

und man erhält durch einfaches Umformen Gl. B.18.

$$s_z^2 = -t_{m,z}^2 + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \sum_{j=1}^m [\{i+j-2\}^2 \cdot y_j] \right) \quad (\text{B.18})$$

Wegen Gl. B.12 gilt:

$$s_z^2 = -t_{m,x}^2 - t_{m,y}^2 - 2t_{m,x}t_{m,y} + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \sum_{j=1}^m [\{i+j-2\}^2 \cdot y_j] \right) \quad (\text{B.19})$$

bzw.

$$\begin{aligned} s_z^2 = & -t_{m,x}^2 - t_{m,y}^2 - 2\Delta t^2 \sum_{i=1}^n ([i-1] x_i) \sum_{j=1}^m ([j-1] y_j) + \\ & + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \sum_{j=1}^m [\{i+j-2\}^2 \cdot y_j] \right) \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

woraus sich

$$\begin{aligned} s_z^2 = & -t_{m,x}^2 - t_{m,y}^2 - \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left\{ x_i \cdot \sum_{j=1}^m ([i-1] [2j-2] y_j) \right\} + \\ & + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \sum_{j=1}^m [\{i+j-2\}^2 \cdot y_j] \right) \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

ergibt. Durch Zusammenfassen der Summenterme erhält man Gl.

$$\begin{aligned} s_z^2 = & -t_{m,x}^2 - t_{m,y}^2 + \\ & + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \sum_{j=1}^m [\{i+j-2\}^2 - 2\{i-1\} \{j-1\} \cdot y_j] \right) \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

bzw.

$$\begin{aligned}
 s_z^2 = & -t_{m,x}^2 - t_{m,y}^2 + \\
 & + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \sum_{j=1}^m [\{(i-1)^2 + (j-1)^2\} \cdot y_j] \right)
 \end{aligned} \tag{B.23}$$

Hieraus ergibt sich unter Beachtung der Normierungsbedingung in Gl. B.3 die vereinfachte Form

$$\begin{aligned}
 s_z^2 = & -t_{m,x}^2 - t_{m,y}^2 + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n (x_i [i-1]^2) \\
 & + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \sum_{j=1}^m [\{(j-1)^2\} \cdot y_j] \right)
 \end{aligned} \tag{B.24}$$

die sich wiederum vereinfachen lässt zu

$$s_z^2 = -t_{m,x}^2 - t_{m,y}^2 + \Delta t^2 \sum_{i=1}^n (x_i [i-1]^2) + \Delta t^2 \sum_{j=1}^m (y_j [j-1]^2) \tag{B.25}$$

so dass man durch Einsetzen von Gl. B.15 und Gl. B.16 den Zusammenhang in Gl. B.26 erhält.

$$s_z^2 = s_x^2 + s_y^2 \tag{B.26}$$