

Schlussbericht

der Forschungsstelle

FS 1 Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **15779 BG**

***"Brenngaserzeugung aus Abfällen der Biodieselproduktion mit überkritischem Wasser zur
Verwertung mit einem Verbrennungsmotor"***

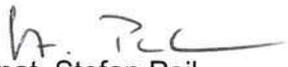
(Bewilligungszeitraum: 01.09.2008 – 30.06.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Duisburg, 30.10.2012

Ort, Datum


Dr. rer. nat. Stefan Peil

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 2, TU Bergakademie Freiberg

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **IGF-Vorhaben-Nummer 15779 BG**

***Brenngaserzeugung aus Abfällen der Biodieselproduktion mit überkritischem Wasser zur
Verwertung mit einem Verbrennungsmotor***

(Bewilligungszeitraum: 01.09.2008-30.06.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Freiberg, 18.09.2012

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	1
A Arbeiten an der Forschungsstelle 1 (IUTA)	
A1 Einleitung und Zielstellung	2
A2 Bewertung der in den Arbeitspaketen erzielten Ergebnisse	4
A3 Reformierung mit überkritischem Wasser: SuperCritical Water Reforming (SCWR)	8
A3.1 Experimentelle Ausstattung.....	8
A3.2 Versuchsdurchführung	11
A3.3 Voruntersuchungen an der Forschungsstelle IUTA.....	13
A3.4 Reformierung von Rohglyzerin.....	14
A3.5 Chemische Betrachtung der Reformierung	18
A3.6 Umsätze und Ausbeuten	21
A4 Entwicklung der SCWR-Anlage	24
A4.1 Entwicklung des Reaktorkonzepts	24
A4.2 Experimentelle Validierung des Reaktorkonzepts: Demineralisierung und Reformierung von Rohglyzerin	29
A4.3 Strategie zur Dimensionierung des Reaktors	33
A5 Aufbau und Inbetriebnahme der SCWR-Anlage	35
A6 Reformierung von Glyzerin mit der SCWR-Anlage	42
A7 Kopplung der SCWR-Anlage mit einem BHKW	47
A8 Zusammenfassung und Ausblick	50
A9 Projektbezogene Publikationen	52
A10 Literaturangaben	54
A11 Anhang Berechnungen zur wärmetechnischen Auslegung der SCWR-Anlage	56

B Arbeiten an der Forschungsstelle 2 (TUBAF)

B1	Einleitung und Zielstellung	85
B2	Bewertung der erzielten Ergebnisse	86
B3	Voruntersuchungen zur Verdampfung und Verbrennung von Glycerin.....	88
B3.1	Stand der Technik der thermischen Nutzung von Glycerin	88
B3.2	Glycerin als Brennstoff	89
B3.3	Acrolein	91
B3.4	Die Verdampfung von Glycerin	91
B3.4.1	Direkte und indirekte Verdampfung.....	92
B3.4.2	Betrachtungen zur Verdampfung von Glycerin mittels Kalter Flamme	92
B4	Porenbrennertechnologie	96
B4.1	Grundlagen der Porenbrennertechnologie	96
B4.2	Werkstofftechnische Betrachtungen zur Verbrennung von Glycerin in porösen Medien.....	97
B5	Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Glycerin als Brennstoff	99
B5.1	Adiabate Verbrennungstemperatur	99
B5.2	Betrachtungen zur Verbrennungsgeschwindigkeit	100
B5.3	Brennstofftechnische Untersuchungen von Rohglyzerin.....	101
B5.4	Aufbau eines Teststandes zur experimentellen Untersuchung.....	102
B5.5	Eindüsung von Glycerin	103
B5.6	Experimentelle Untersuchungen zur Kalten Flamme	106
B5.7	Verbrennung von Glycerin.....	107
B5.8	Experimentelle Untersuchungen zur Bildung von Acrolein.....	108
B5.9	Beurteilung Glycerin als Brennstoff/ Entscheidung Glycerin oder Synthesegas	110
B6	Auslegung und Konstruktion des Brenners.....	112
B6.1	Anforderungen an die Brennerkonstruktion.....	112
B6.2	Untersuchung der Brenneigenschaften der betrachteten Gase.....	112
B6.3	Auslegung von Mischkammer und Brennraumgeometrie.....	114
B6.3.1	Konstruktive Auslegung	114
B6.3.2	Numerische Untersuchungen.....	117

B6.4	Brennerfertigung	119
B7	Experimentelle Charakterisierung des Brenners	122
B7.1	Allgemein	122
B7.2	Charakterisierung mit Methan	123
B7.3	Synthesegas	125
B8	Anbindung Brenner an Reaktor→Wärmeübertragerkonzept	128
B9	Zusammenfassung und Ausblick.....	130
B10	Projektbezogene Publikationen.....	131
B11	Literaturangaben.....	132
B12	1 Abbildungsverzeichnis	135
	2 Tabellenverzeichnis	137
	3 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	138
C	Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung des Gesamtsystems	139
D	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	141
E	Förderhinweis	142

Kurzzusammenfassung

Ziel des F&E-Vorhabens war die Entwicklung einer Technikumsanlage, mit der Rohglyzerin, das als Koppelprodukt bei der Biodieselproduktion anfällt, durch chemische Umsetzung (Reformierung) mit überkritischem Wasser (SCWR – Super Critical Water Reforming) zu einem hochkalorischen Brenngas umgewandelt werden kann. Das Brenngas sollte anschließend in einem Motor-BHKW thermoenergetisch nutzbar sein.

Bei der Konstruktion der Anlage lagen die Schwerpunkte auf der

- Realisierung der Reaktorbeheizung über einen Porenbrenner, welcher mit verschiedenen Brennstoffen betrieben werden kann, auf der
- Nutzung des Wärmeinhalts des Produktgases zur Vorheizung der Edukte (Glycerin-Wasser-Gemisch) und auf der
- Integration der Anlagenkomponenten (Porenbrenner, Vorheizer, Reaktor) zu einem kompakten System.

An der Forschungsstelle 1 (IUTA) erfolgten die Auslegung, Konstruktion und der Aufbau des Reaktorsystems; an der Forschungsstelle 2 (TU Bergakademie Freiberg, TUBAF) erfolgten die Entwicklung und der Aufbau eines Porenbrenners, mit welchem der Reaktor beheizt wird.

Kernpunkte der Arbeiten an der Forschungsstelle IUTA waren die Entwicklung eines geeigneten Reaktorkonzepts (aufgeteilt in Vorheizer, Heizzone und Reaktionszone), dessen wärmetechnische Auslegung, die Konstruktion der Reaktorkomponenten, der Aufbau der Anlage und der Demonstrationsbetrieb.

Die begleitend durchgeführten Untersuchungen zur Reformierbarkeit von Rohglyzerin ergaben, dass Rohglyzerin vor der Reformierung für einen dauerhaften und sicheren SCWR-Anlagenbetrieb durch geeignete Verfahren entsalzt werden muss.

Daher wurde der Demonstrationsbetrieb mit wässrigen Lösungen reinen Glycerins durchgeführt. In zukünftigen Arbeiten kann entsalztes Rohglyzerin eingesetzt werden. Die Reformierung des Glycerins verlief wie erwartet weitestgehend problemlos mit Umsätzen von bis zu 75%. Das gewonnene Brenngas wies allerdings einen unerwartet hohen CO-Gehalt (bis zu 40 Vol.-%) und einen entsprechend geringeren Gehalt an H₂ (bis zu 35 Vol.-%) und CO₂ (bis ca. 10 Vol.%) auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die von der Stahloberfläche katalysierte Shift-Reaktion (Reaktion von CO und H₂O zu H₂ und CO₂) wegen des niedrigen Oberflächen- zu Volumen-Verhältnisses im Reaktor nur in einem geringem Umfang abläuft. Je nach weiterer Verwertung des Produktgases ist dies kein Nachteil, da der Brennwert dadurch sogar geringfügig steigt.

An der Forschungsstelle TUBAF wurde ein Porenbrenner entwickelt und gebaut, der sowohl mit Erdgas (Methan), als auch mit wasserstoffhaltigen (Schwach-)Gasen betrieben werden kann. Dabei ist ein Wasserstoffanteil von bis zu 50 Vol.-% möglich.

Die Auslegung erfolgte unter Beachtung der verbrennungstechnischen Charakteristika der Brennstoffe. Das Abbrandverhalten und die dem Brennraum vorgelagerte Mischzone wurden numerisch untersucht. Die experimentellen Untersuchungen des Brenners mit den Brenngasen verliefen ohne Komplikationen. Für die angegebenen Leistungsbereiche konnte für beide Brenngase ein stabiler emissionsarmer Betrieb nachgewiesen werden. Erdgas ist hierbei als Brennstoff für An- und Abfahrprozesse in einem Leistungsbereich von 3 bis 10 kW einsetzbar, das mit der SCWR-Anlage gewonnene Brenngas erlaubt prinzipiell einen normalen Anlagenbetrieb im Bereich von 6 bis 12 kW. Damit kann dieser Brenner auch für die direkte Verbrennung industrieller Prozessgase, z. B. von Kuppelgasen eingesetzt werden.

Eine in dem Vorhaben auch angestrebte direkte Verbrennung von Rohglyzerin in einem Porenbrenner war nicht möglich, da die poröse Brennermatrix (aus siliziuminfiltriertem Siliziumcarbid SiSiC) durch den anorganischen Anteil im Rohglycerin in kürzester Zeit zerstört wird. Die Verbrennung des Rohglyzerins in einer Al₂O₃ Schüttung erwies sich als möglich, ist jedoch noch optimierungsbedürftig.

Die geplante Kopplung der SCWR-Anlage mit dem Motor-BHKW konnte nicht realisiert werden. Zu starke Druckschwankungen auf der Produktgasseite und eine zeitlich nicht ausreichend stabile Produktgaszusammensetzung machen eine direkte Einspeisung in den Motor unmöglich. Es ist ein Gas-Zwischenspeicher notwendig, um diese Instabilitäten auszugleichen.

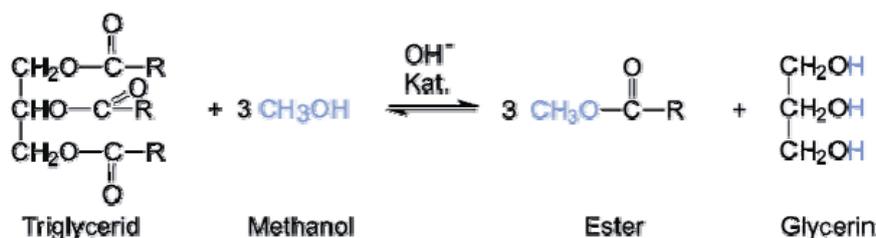
Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.

A Arbeiten an der Forschungsstelle 1 (IUTA)

A1 Einleitung und Zielsetzung

Bei der Herstellung von Biodiesel aus pflanzlichen Ölen und tierischen Fetten fällt als Nebenprodukt der Umesterung in erheblichen Mengen Glycerin an, für das es bislang keinen nachhaltigen, überzeugenden Verwertungsweg gibt. Die Wirtschaftlichkeit der Biodieselherstellung könnte gesteigert werden, wenn es gelänge, das anfallende Rohglycerin vollständig zu verwerten oder zu einem hochwertigen Produkt umzuarbeiten. Das zwangsläufig anfallende Rohglycerin wird bisher je nach Hersteller, Ort und Produktionsmenge mit geringem Erlös verkauft und z.B. zu Frostschutzmittel aufgearbeitet oder auch kostenpflichtig entsorgt.

Gemäß unten stehender Reaktionsgleichung erfolgt die Biodieselherstellung durch die Umesterung des Triglycerides mit Methanol zu den entsprechenden Festsäuremethylestern (Biodiesel). Als Nebenprodukt fällt bei der Biodieselproduktion ca. 10 Gew.-% Glycerin, bezogen auf die gesamte Produktmenge aus Ester und Glycerin, an.



Nach der Umesterungsreaktion werden Glycerin, überschüssiges Methanol und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial vom Biodiesel abgetrennt. Dazu kommen verschiedene Trennseparatoren sowie destillative Verfahren zum Einsatz.

Für die Umesterungsreaktion und die Aufarbeitung der Produkte wird elektrische Energie und Wärme benötigt. Dazu bietet sich die thermoenergetische Verwertung des Rohglycerins an, womit der Eigenbedarf des Prozesses zumindest zum Teil gedeckt werden kann. Die direkte Verbrennung von Rohglycerin ist technisch sehr anspruchsvoll und - soweit bekannt - kommerziell noch nicht realisiert. Versuche des Projektpartners zur Verbrennung von Rohglycerin verliefen leider ebenfalls nicht erfolgreich.

Ein Fokus bei der Aufarbeitung des Rohglycerins wurde in diesem Vorhaben daher auf die Reformierung gelegt und speziell auf die Erzeugung eines brennbaren Gases, das, wie erste Vorversuche mit einer vorhandenen Laboranlage zeigten, für die Verbrennung in einem Gasmotor geeignet sein könnte.

Dazu war im Rahmen der Projektarbeiten zu prüfen, ob das Rohglycerin mit möglichst geringem Aufwand - bei hohem Umsatz - mit dem SCWR-Verfahren reformierbar ist, und ob eventuell Vorbehandlungsschritte notwendig sind.

Die zentrale Aufgabe im Forschungsvorhaben waren die Entwicklung und der Aufbau einer neuen SCWR-Anlage, basierend auf den Ergebnissen und Kenntnissen, die mit einer kleinen SCWR-Laboranlage erhalten wurden. Dazu sollte die neue Anlage um

den Faktor 20 bis 30, bezogen auf den Durchsatz an Glycerin mit der Laboranlage, hochskaliert werden, sodass eine Leistung von ca. 30 kW thermisch bzw. ca. 10 kW elektrisch nach Umsetzung in einem Motor-BHKW erreicht wird. In dieser Größenordnung könnte die Anlage zum Abdecken der Grundlasten an Strom und Wärme bei kleinen Biodieselproduzenten eingesetzt werden. Dabei könnte die Anlage nicht nur zur Verwertung von Abfällen der Biodieselproduktion, sondern auch für eine Verwertung weiterer organischer Materialien dienen.

A2 Bewertung der in den Arbeitspaketen erzielten Ergebnisse

Die Arbeitsschritte zur Erreichung der Forschungsziele wurden nach Plan durchgeführt. Es gab jedoch erhebliche zeitliche Verzögerungen auf Grund von mehrmals notwendigen grundlegenden Änderungen bei der Konstruktion der Anlagenkomponenten, vor allem aber auf Grund von nicht vorhersehbaren und teilweise sehr langen Lieferzeiten der für die Fertigung der Anlagenkomponenten erforderlichen Halbzeuge bei dem Auftragnehmer Estanit GmbH.

Das gesamte Vorhaben war in zwei Hauptarbeitsgebiete aufgeteilt: An der Forschungsstelle 1 (IUTA) erfolgte die Auslegung, Konstruktion, Inbetriebnahme und der Demonstrationsbetrieb der SCWR-Anlage, an der Forschungsstelle 2 (TU Bergakademie Freiberg, TUBAF) erfolgte die Auslegung, Konstruktion, der Bau und Testbetrieb des Porenbrenners, welcher anschließend in die SCWR-Anlage integriert wurde.

Im Folgenden sind die im Antrag an der Forschungsstelle IUTA vorgesehenen Arbeitspakete aufgeführt, um den zeitlichen Verlauf und die durchgeführte Bearbeitung darzustellen. Auf Abweichungen von der Planung oder bei nicht vollständiger Erreichung von Zielen wird hingewiesen.

Bei den Arbeitspaketen finden sich jeweils Verweise auf die Kapitel des Abschlussberichts, in denen die zugehörigen durchgeführten Arbeiten ausführlicher beschrieben sind.

AP 1: Betrieb der bestehenden SCWR-Laboranlage

(siehe Kapitel A3.2 bis A3.4)

Die Forschungsstelle IUTA verfügt über eine kleine SCWR-Laboranlage, mit welcher Vorversuche zur Reformierung verschiedener Rohglyzerinproben durchgeführt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die in den Proben enthaltenen mineralischen Anteile vor der Reformierung entfernt werden müssen, um schwerwiegende Störungen des Reformierungsbetriebs, verursacht z. B. durch Belagbildung und Verstopfung der Reaktorrohre, zu vermeiden.

Die anderen, vorwiegend hochmolekularen organischen Nebenbestandteile des Rohglyzerins sind zwar schwierig zu reformieren, verursachen aber keine Anlagenstörungen.

Mit den Vorversuchen konnten erfolgreich die Anforderungen an notwendige Vorbehandlungen von Rohglyzerin ermittelt werden.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

AP 2: Wärmetechnische Auslegung der SCWR-BHKW-Anlage

(siehe Kapitel A11)

Der SCWR-Prozess wurde mit Hilfe von thermodynamischen modellbasierten Berechnungen simuliert. Es wurden die grundlegenden Auslegungsdaten der Anlagenkomponenten und deren Verschaltung über die wärmetechnische Auslegung festgelegt. Die notwendigen Maßnahmen für die Verschaltung mit dem BHKW wurden definiert.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

AP 3: Ankopplung Brenner / SCWR-Anlage

(siehe Kapitel A5 und B8))

In enger Zusammenarbeit mit der Forschungsstelle 2 (TUBAF) wurden

- die Betriebstemperaturen,
- die geometrischen Abmessungen des Brenners und der Brennerkammer und
- die Leistung des Brenners

definiert. Es wurde festgelegt, welche Brennstoffe einsetzbar sein sollten, und es wurden die Schnittstellen mit den Versorgungsleitungen sowie die Anforderungen an das Überwachungs- und Steuerungssystem des Brenners abgestimmt.

Zudem wurde die mechanische Anbindung des Brenners an den SCWR-Reformer unter Berücksichtigung von Reparatur- und Wartungsaspekten bestimmt.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

AP 4: Auslegung und Konstruktion des Rohrbündel-SCWR-Reaktors

(siehe Kapitel A4)

Für die vorgegebene Art der Reaktorbeheizung mittels eines Porenbrenners musste ein neues Reaktorkonzept entwickelt werden. Die Entwicklung des neuen Reaktorkonzepts erfolgte unter Zuhilfenahme der SCWR-Laboranlage, an der mögliche Reaktorkonzepte direkt im kleinen Maßstab experimentell überprüft wurden.

Aus fertigungstechnischen Gründen musste das ursprüngliche Konzept eines Rohrbündelreaktors verworfen werden.

Die Konstruktionsdaten der SCWR-Komponenten für das geänderte, neue Anlagenkonzept wurden aus wärmetechnischen Berechnungen ermittelt. Von dem Anlagenbauer (Estanit GmbH), der den Auftrag zur Fertigung der

Anlagenkomponenten erhielt, wurden die ermittelten Daten auf Grund konstruktionstechnischer Beschränkungen nochmals modifiziert und validiert.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

AP 5: Konstruktion und Aufbau der SCWR-Technikumsanlage

(siehe Kapitel A5)

Die Versuchsanlage wurde aufgebaut, isoliert und eingehaust. Zum Betrieb und zur Überwachung der SCWR-Anlage sowie zur Regelung und Überwachung des Brenners wurde ein MSR-Programm in LabVIEW erstellt. und zur einfacheren Bedienung der Anlage über das Programmtool LabVIEW visualisiert.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

AP 6: Inbetriebnahme der Anlage und Versuchsbetrieb

(siehe Kapitel A5 und A6)

Die ersten Versuche wurden mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Damit wurden erste Daten zur Leistungsfähigkeit der Anlage ermittelt und mit den theoretisch erreichbaren und den bisher in der Praxis mit der kleinen SCWR-Laboranlage erreichten Werten verglichen.

Anschließend wurde mit der Anlage erfolgreich die Reformierung von Glycerin demonstriert. Die Experimente wurden mit Pharmaglycerin in Konzentrationen von 15 und 25 Gew.-% durchgeführt. Versuche mit Rohglyzerin sind wegen der Gefahr der Verstopfung der Reaktorrohre nicht durchgeführt worden. Im zukünftigen Anlagenbetrieb muss auf jeden Fall entsalztes Glycerin eingesetzt werden. Entsprechende Untersuchungen konnten aus Zeitgründen im Rahmen des Vorhabens nicht mehr erfolgen.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

AP 7: Kopplung der Anlage mit dem BHKW und Demonstrationsbetrieb

(siehe Kapitel A7)

Nach Entwicklung und Inbetriebnahme der hochskalierten SCWR-Anlage und erfolgreichem Versuchsbetrieb sollte die Anlage mit einem an der Forschungsstelle 1 vorhandenen Motor-BHKW gekoppelt werden, um das Produktgas energetisch weiterzuverwerten.

In eingehenden Beratungsgesprächen mit dem Lieferanten des BHKW stellte sich heraus, dass eine direkte Einspeisung des Produktgases aus der SCWR-Anlage in das BHKW nicht möglich ist, da

- die Druckschwankungen des Produktgases und
- die Schwankungen in der Gaszusammensetzung des Produktgases

keinen sicheren Betrieb des Motors ermöglichen. Es sind weitere Arbeiten notwendig, um eine Stabilisierung der Produktgasparameter zu erreichen.

Unabhängig von den dabei erzielbaren Verbesserungen der Betriebsstabilität wird es notwendig sein, das Produktgas vor der Einleitung in das Motor-BHKW in einem Druckbehälter zwischenzuspeichern. Dadurch könnten einerseits die Druckschwankungen ausgeglichen und andererseits eine Vergleichmäßigung der Produktgaszusammensetzung sichergestellt werden.

Leider konnten auf Grund nicht vorhersehbarer aufgetretener zeitlicher Verzögerungen im Projektablauf entsprechende Arbeiten nicht mehr durchgeführt werden.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde nicht erreicht.

A3 Reformierung mit überkritischem Wasser: SuperCritical Water Reforming (SCWR)

A3.1 Experimentelle Ausstattung

Die Untersuchungen zur Reformierung von Rohglyzerin, sowie die bei der Entwicklung des neuen Reaktorkonzepts erforderlichen experimentellen Überprüfungen wurden mit der an der Forschungsstelle 1 vorhandenen SCWR-Laboranlage durchgeführt.

Abbildung 3.1 zeigt die Laboranlage (Foto und schematische Darstellung). Im Folgenden wird der prinzipielle Aufbau der SCWR-Laboranlage dargestellt:

Aus zwei Vorratsgefäßen (1 und 2) wird das zu reformierende organische Fluid und Wasser mittels zweier identischer HPLC-Hochdruckpumpen (3 und 4) aufgenommen und mit dem gewünschten Druck in die Anlage gefördert. Die Pumpen sind für einen erreichbaren Systemdruck von bis zu 400 bar ausgelegt und ermöglichen einen Flüssigkeitsdurchsatz von je 10 ml/min.

In einem statischen Mischer werden die beiden Fluidströme zusammengeführt und gelangen in den Vorheizler (5). Dort wird das „gemischte“ Fluid auf Temperaturen von ca. 350°C vorgeheizt. Die Aufheizung auf überkritische Temperaturen (ca. 650°C) erfolgt im Rohrreaktor (6), in welchem die eigentlichen Reformierungsvorgänge ablaufen.

Nach der zweistufigen Abkühlung der gasförmigen Produkte in hintereinandergeschalteten Wärmetauschern (7 und 8) erfolgt die Entspannung der Produkte über einen Vordruckregler (9) in ein Abscheidegefäß (10), in welchem die Separierung der gasförmigen Produkte von der überschüssigen wässrigen Phase erfolgt.

Ein Nassgaszähler und ein Gasanalysator dienen der Charakterisierung des Produktgases. Das Produktgas wird am Ende des Systems in eine Gasfackel geleitet.

Nachfolgend werden noch einige wichtige Informationen zu den relevanten Anlagenkomponenten gegeben:

Heiz- und Kühlbereiche

Die Beheizung des Vorheizlers und des Reaktors erfolgt elektrisch. Der Wärmeübergang von der Heizung erfolgt dabei fast ausschließlich durch Strahlung, der konvektive Anteil des Wärmeübergangs ist vernachlässigbar gering. In dem Vorheizler (5) und dem Reaktor (6) befinden sich jeweils 5 m lange Rohrwendeln aus Inconel 625 mit Innendurchmessern von 2,35 mm und Wandstärken von 2 mm. Die Kühlung der Produkte erfolgt zweistufig in den Wasserkühlern 7 und 8. Das Innenrohr des Kühlers 7 ist aus Inconel 625, das Innenrohr des Kühlers 8 aus Edelstahl 316SS gefertigt.

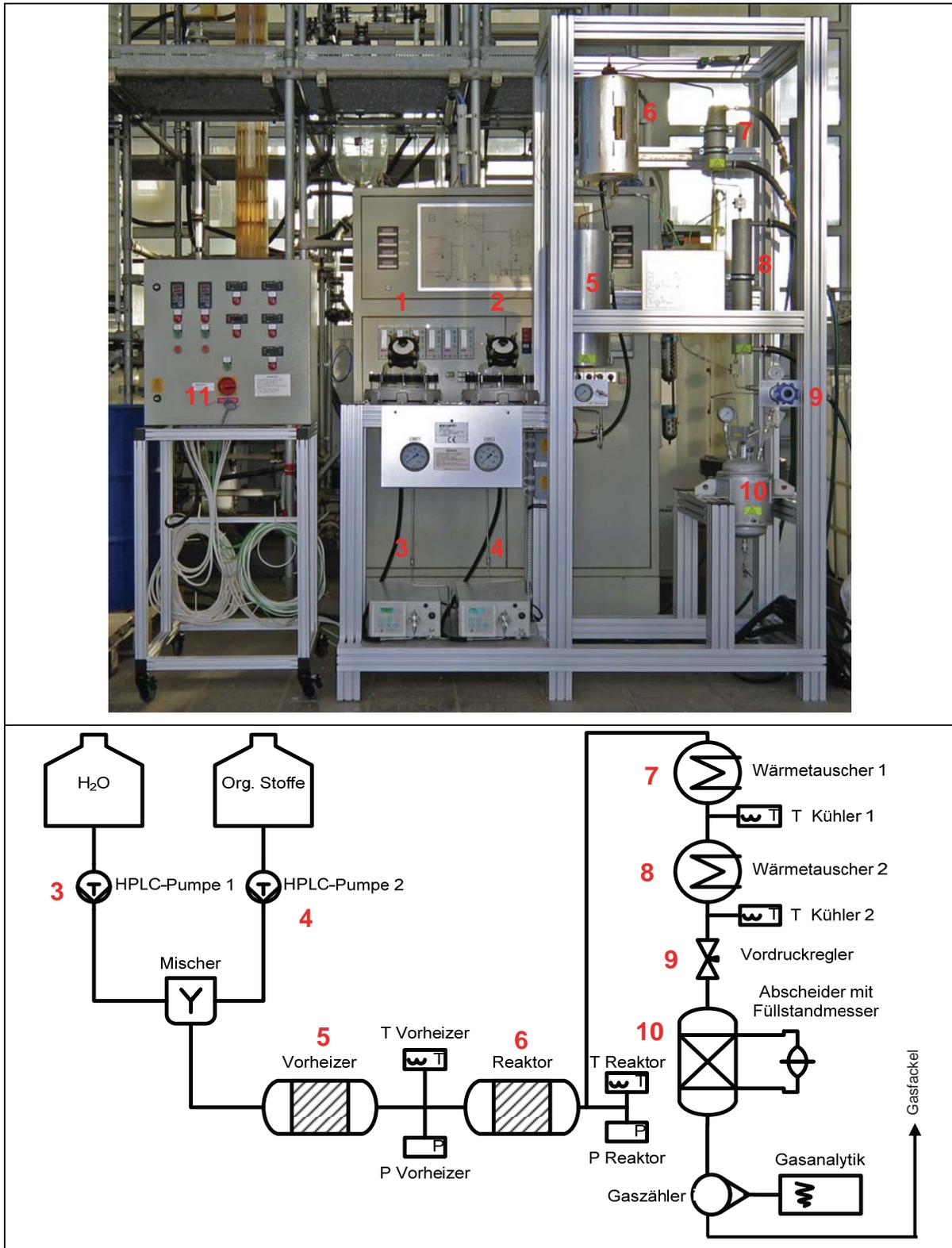


Abbildung 3.1 SCWR-Laboranlage

Temperatur- und Druckmessung

Die Anlage ist mit 6 Thermoelementen vom Typ K ausgestattet. Der Vorheiz- und der Reaktor werden mit jeweils 2 Thermoelementen überwacht, die jeweils im Reaktorrohr und im Heizmantel platziert sind. Mit zwei weiteren Thermoelementen werden die Temperaturen hinter den Kühlern 7 und 8 überwacht.

Der Systemdruck wird über den Vordruckregler (9) manuell eingestellt und am Vordruckregler sowie an den HPLC-Pumpen mit Rohrfeder-Manometern angezeigt. Zudem wird der Druck über elektronische Druckaufnehmer hinter dem Vorheiz- und hinter dem Reaktor gemessen und im Prozessrechner verarbeitet. Bei normalem Betrieb beträgt die Druckdifferenz zwischen diesen beiden Messstellen maximal 10 bar. Zunehmende Druckdifferenzen weisen auf eine beginnende Verblockung des Reaktionsrohres hin.

Sicherheitseinrichtungen

Die Anlage ist im Pumpenbereich mit 2 Sicherheitsablassventilen ausgestattet, die auf 350 bar voreingestellt sind. Werden 350 bar überschritten, öffnen die Ventile und das Wasser und/oder das Glyzeringemisch werden in ein Auffanggefäß geleitet. Ein weiteres Sicherheitsventil ist am Abscheider 10 angebracht, das beim Überschreiten eines Drucks von 10 bar öffnet.

Die Prozessdrücke und -temperaturen werden zudem kontinuierlich über Druckaufnehmer und Thermoelemente überwacht. Beim Erreichen vorab eingestellter Grenzwerte werden die Pumpen und die Heizung automatisch abgeschaltet. Diese und weitere sicherheitsrelevanten Prozessparameter, deren Grenzwerte und absichernden Aktionen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1 Sicherheitsrelevante Prozessparameter, Grenzwerte und schützende Aktionen

Prozessparameter	Grenzwert	Aktion
Temperatur im Reaktor und Vorheiz-er	+20 °C von dem Sollwert	Abschalten von Heizung, reversibel
Druck	350 bar	Abschalten von Pumpen und von Heizung, irreversibel
Temperatur im Kühler	50 °C	Abschaltung von der Heizung, reversibel
Überdruck im Abscheider	10 bar	Abschalten von Pumpen und Heizung, irreversibel
Füllstand im Abscheider	90 % Vol.	Abschalten von Pumpen und Heizung, irreversibel

Mess-, Steuer- und Regelungstechnik

Der Aufheizvorgang, die Regelung der Temperaturen im Betrieb, und die sicherheitstechnische Überwachung der Anlage erfolgen über eine SPS.

Die Aufzeichnung und Auswertung der Prozessdaten wurde über ein in LabVIEW programmiertes System realisiert.

Produktgasanalyse

Ein Online-Gasanalysator der Rosemount Analytical Division (Multikomponentengasmessgerät NGA 2000) dient der Bestimmung der Anteile von H_2 , CH_4 , CO und CO_2 im Produktgas. Die Messung der H_2 -Anteile erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, die Messung der CO - und CO_2 -Anteile erfolgt nach dem NDIR-Verfahren (Non Dispersive InfrRed - Prinzip). Für einen störungsfreien Betrieb des Gasanalysators wird das Produktgas in einer vorgeschalteten Messgasaufbereitung gekühlt und getrocknet.

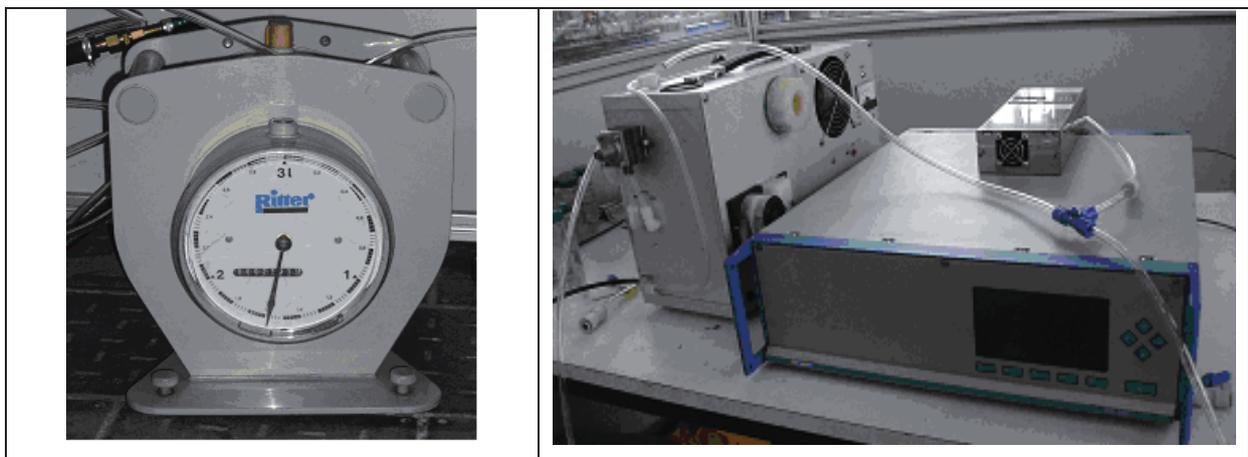


Abbildung 3.2 Nassgaszähler (links) und Online-Gasanalysator mit Messgasaufbereitung (rechts)

A3.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung ist für beide SCWR-Anlagen, die vorhandene Laboranlage und die in dem Vorhaben entwickelte Technikumsanlage, prinzipiell gleich. Für alle Experimente wurde deionisiertes Wasser verwendet, um mineralischen Ablagerungen in den Reaktorrohren vorzubeugen.

Zu Versuchsbeginn wird die SCWR-Anlage mit deionisiertem Wasser durch die HPLC-Pumpen, wahlweise mit einer oder mit beiden Pumpen, auf den gewünschten Betriebsdruck gebracht. Der Betriebsdruck wird manuell mit Hilfe des Vordruckreglers genau eingestellt und während des Versuchs beim eingestellten Wert belassen. Nachdem sich der Betriebsdruck stabilisiert hat, wird die elektrische Heizung eingeschaltet (Laboranlage) bzw. der Porenbrenner gezündet (Technikumsanlage) und zugeschaltet.

Die Beheizung des Vorheizers und des Reaktors der Laboranlage erfolgten separat. Die eingestellten Temperaturen betragen in der Regel im Vorheizer $350^{\circ}C$ und im Reaktor $650^{\circ}C$.

Zur Temperierung der Technikumsanlage wurde nach der Befüllung mit deionisiertem Wasser zuerst der Reaktor langsam hochgeheizt und das erwärmte Fluid in den Vorheizer geführt. Die Temperatur im Reaktor wird dazu schrittweise erhöht. Durch diese Vorgehensweise werden schlagartige Belastungen im SCWR-System wirkungsvoll vermieden. Im betriebsbereiten Zustand beträgt die Temperatur im Rohrrinneren des Reaktors 630 bis 670°C, die Außentemperatur liegt bei 750 bis 850°C.

Nachdem die Anlage sich ca. 15 min im stationären, stabilen Zustand befunden hat, wird die Glycerinlösung zugegeben. Dazu wird, je nach Anfahroutine die zweite HPLC-Pumpe zugeschaltet (Pumpe 1 fördert wie bisher Wasser, Pumpe 2 fördert nun reines Glycerin) oder, wenn nur mit einer HPLC-Pumpe die Anlage in den Betriebszustand gefahren wurde, auf die zweite HPLC-Pumpe umgeschaltet (Pumpe 1 wird abgeschaltet, Pumpe 2 fördert die gewünschte wässrige Glycerinlösung).

Beide SCWR-Anlagen besitzen eine „Totzeit“, d.h. es dauert ca. 15 bis 20 min nach der Glycerineinspeisung bis eine Gasentwicklung festzustellen ist. Der Beginn der Reaktionen ist gekennzeichnet durch schlagartige Temperaturänderungen in der Fluidphase, verursacht durch die Wärmetönung der Reformierungsreaktionen. Dadurch setzen zudem auch Druckoszillationen ein. Die Prozesse erreichen nach weiteren 15 bis 30 min. einen stationären Zustand. Daher wurde zur Charakterisierung der Reformierung bei den unterschiedlichen Betriebsbedingungen jeder eingestellte Betriebszustand für mindestens 30 min konstant gehalten.

Zum Ende des Versuchs bzw. zum Abschalten der SCWR-Anlage wird die Glycerinzufuhr unterbrochen, indem die glyzerinfördernde Pumpe abgeschaltet oder auf Wasserbetrieb umgeschaltet wird. Die Einspeisung vom Wasser wird so lange fortgesetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Dies ist in der Regel 20 bis 30 min. nach Beendigung der Glycerinzufuhr der Fall. Anschließend wird die elektrische Heizung bzw. der Brenner ausgeschaltet und die Anlage solange weiter mit Wasser durchspült, bis die Temperaturen in der Fluidphase unterhalb des überkritischen Bereichs liegen ($< 374^{\circ}\text{C}$). Abschließend wird der Druck in der Anlage über den Vordruckregler langsam bis auf Umgebungsdruck reduziert.



Abbildung 3.3 Rußablagerungen im Vordruckregler nach einem Reformierungsversuch (SCWR-Laboranlage)

Kommt es bei den Reformierungsversuchen zu Ruß- und Teerbildung, dann setzen sich diese (unerwünschten) Produkte u.a. in den Reaktionsleitungen ab. Durch kontinuierliche Durchleitung von überhitztem Wasser lassen sich diese Ablagerungen wieder entfernen. Allerdings lagern sich Ruß und Teer auch in dem Vordruckregler ab, der so seine Funktionsfähigkeit verliert.

Nach Versuchsläufen bei denen Ruß- und Teerbildung festgestellt wurde, muss der Vordruckregler daher zerlegt und gereinigt werden.

A3.3 Voruntersuchungen an der Forschungsstelle IUTA

An der Forschungsstelle 1 (IUTA e.V.) wurde zur Vorbereitung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten eine Studie [SPI] über die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten des SCWO-Verfahrens zur Zersetzung organischer Materialien und Gewinnung von Wasserstoff erstellt und ein umfangreiches Versuchsprogramm mit der bestehenden SCWR-Laboranlage durchgeführt.

Dabei konnte gezeigt werden, dass die SCWR-Technologie zur Reformierung auch schwer reformierbarer fossiler und biogener organischer Stoffe ihrer Gemische geeignet ist.

Bezogen auf das vorliegende Vorhaben konnte die erfolgreiche Reformierung eines Glycerin/Wasser-Gemisches mit einem Glycerin-Gehalt von bis zu 40 Gew.% demonstriert werden. Die Zusammensetzung des gebildeten Produktgases ist in Abbildung 3.4 für Glycerinkonzentrationen zwischen 22,6% und 40% dargestellt.

In dem Versuchsprogramm wurden neben Glycerin noch folgende organische Fluide untersucht: Methanol, Ethanol, n-Hexan, n-Dekan, Biodiesel, konventionelles Aral Ultimate Diesel und Flugkerosin Jet A1.

Ziel der Untersuchungen war es, die Reformierungsparameter jeweils bis zur Maximierung des Umsatzes und der Wasserstoffausbeute zu optimieren.

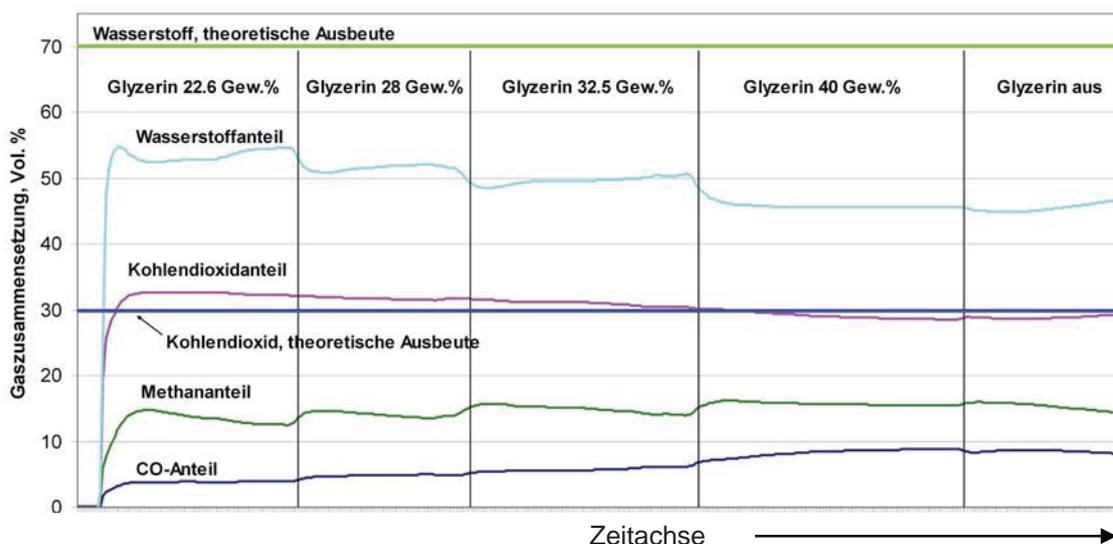


Abbildung 3.4 Zusammensetzung des Produktgases beim stufenweisen Erhöhen des Glycerinanteils (SCWR-Laboranlage)

Für jeden Brennstoff wurden mehrere Optimierungsversuche durchgeführt. Dabei wurde systematisch erfasst, welche Auswirkungen die Betriebsparameter Temperatur, Verweilzeit, und steam to carbon - Verhältnis (S/C: Maß für das Konzentrationsverhältnis von Wasser zu organischer Substanz) auf die Gaszusammensetzung haben. Wie die Abbildung 3.4 zeigt, bewirkt z.B. eine Erniedrigung des S/C-Verhältnisses, d.h. eine Erhöhung des Glycerinanteils, dass die Methan- und Kohlenmonoxidgehalte ansteigen, während gleichzeitig die Wasserstoff- und CO₂-Gehalte absinken. Die in der Abbildung eingezeichneten theoretischen Werte für CO₂ und H₂ beziehen sich auf die Gaszusammensetzung bei idealem Reaktionsverlauf gemäß Gleichung 3.10 in Kapitel A3.6.

A3.4 Reformierung von Rohglyzerin

Vor den Arbeiten zur Auslegung und Konstruktion der SCWR-Komponenten wurden Reformierungsversuche mit realen Rohglyzerinproben eines Biodieselherstellers mit der vorhandenen SCWR-Laboranlage durchgeführt.

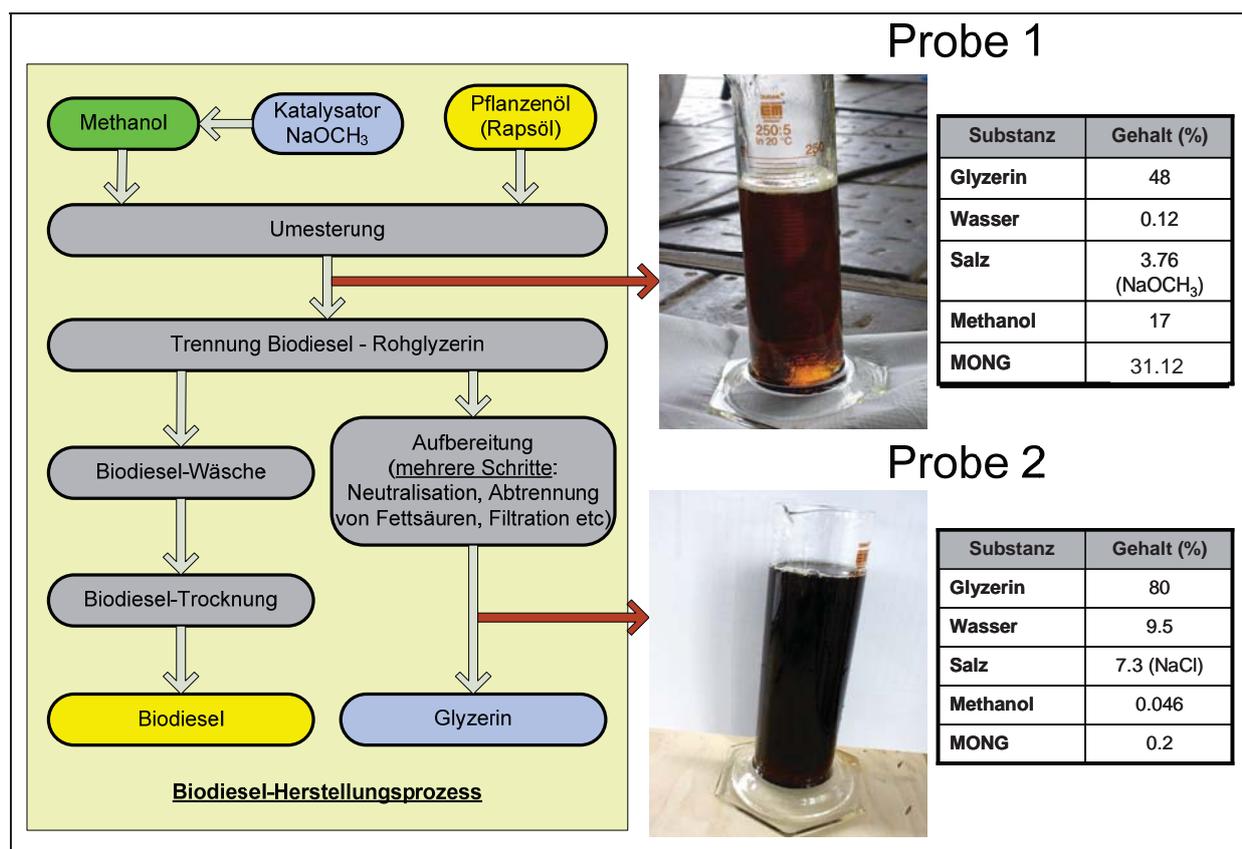


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung des Biodieselherstellprozesses. Gekennzeichnet sind die Entnahmestellen der Rohglyzerinproben aus dem Prozess und die Zusammensetzung der Proben. MONG sind alle neben Glycerin enthaltenen organischen Bestandteile (Materials Organic Non Glycerine)

Damit sollten potenzielle Probleme bei der Reformierung erkannt, die erzielbaren Gasausbeuten und Gaszusammensetzungen ermittelt und mit den Ergebnissen aus den Vorversuchen mit reinem Glycerin verglichen werden.

Die zur Verfügung stehenden zwei Rohglyzerinproben waren aus zwei verschiedenen Prozessstufen der Biodieselherstellung entnommen worden.

Zur Erzeugung von Biodiesel gibt es mehrere Varianten. Chemisch gesehen treten immer die gleichen Reaktionen auf, technologisch und apparativ aber unterscheiden sich die Prozesse je nach Hersteller zum Teil erheblich, wodurch auch die Zusammensetzung des Rohglyzerins sehr stark beeinflusst wird.

In Abbildung 3.5 ist der generelle Verfahrensweg der Biodieselherstellung dargestellt. Zu ersten Untersuchungen wurden aus diesem Prozess zwei Proben auf die Hauptbestandteile analysiert. Bei Probe 1 handelt es sich um eine Probe nach der Umesterungsreaktion. Die Probe war praktisch wasserfrei, stark methanolhaltig und enthielt noch geringe Anteile des basischen Katalysators Natriummethylat (NaOCH_3). Der Anteil der MONG –Komponenten (Material Organic Non-Glycerine-Komponenten), ist mit 31,12 % in der Probe 1 noch sehr hoch. Unter dem Begriff MONG-Komponenten werden alle organischen Nebenprodukte und Begleitstoffe, darunter auch Methanol, die bei der Biodieselproduktion durch Umesterung von Pflanzenölen entstehen, zusammengefasst. Weitere typische MONG-Komponenten sind freie Fettsäuren, Mono- und Diglyzeride, Lecithine und hochmolekulare Substanzen natürlicher Herkunft (Proteine, Zellwände etc.).

Die Probe 2 enthält ein aufbereitetes Rohglyzerin. Das Rohglyzerin ist nach der Abtrennung vom Rohbiodiesel über mehrere Verfahrensschritte neutralisiert, entschleimt (Abtrennung von Fettsäuren) und filtriert worden. Allerdings ist die Qualität dieses Rohglyzerins für eine Endnutzung (z. B. in der Kosmetikindustrie) noch ungenügend, so dass es vor der weiteren Verwendung noch raffiniert werden muss.

In der Regel wird das Rohglyzerin mit ca. 80% Glyzeringehalt weiterveräußert und je nach Verwendung einer Feinreinigung unterzogen. Derzeit wird Rohglyzerin hauptsächlich zur Pharmaglyzerinherstellung genutzt, die Verwendung des aufbereiteten Rohglyzerins als Futtermittelzusatz kommt wegen oftmals noch zu hoher Methanolbestandteile immer wieder in Kritik.

Der wesentlich höhere Salzgehalt in der Probe 2 ist durch die zweistufige Neutralisation zu erklären. In der ersten Stufe wird der basische Katalysator neutralisiert und das Rohglyzerin durch einen kleinen Überschuss an Säure leicht sauer eingestellt. In der sauren Umgebung wird die Entschleimung durchgeführt und das Rohglyzerin abschließend mit Base wieder neutralisiert. Verbleibende Reste von Methanol werden zum Schluss abdestilliert und zum Umesterungsprozess zurückgeführt. Der Restmethanolgehalt beträgt dann 0,046 %; eine weitergehende Entfernung des Methanols ist äußerst schwierig und energieintensiv.

Gegenüber den „Standardaufbereitungsverfahren“ für das Rohglyzerin können durch das SCWR-Verfahren wirtschaftliche Vorteile erwartet werden. Zwar gehen bei der Reformierung der Probe 1 (Probe nach Umesterung) wertvolles Methanol und freie Fettsäuren verloren, die Aufarbeitung lässt sich allerdings auf wenige Schritte reduzieren.

Probe 2, die als organische Komponente hauptsächlich Glycerin enthält, wurde für die Reformierungsversuche zunächst bis auf 15% Glyzeringehalt mit Wasser verdünnt. Der Reformierungsverlauf von Probe 2 ist in Abbildung 4.6 wiedergegeben

und ist weitgehend identisch, sowohl was die Gaszusammensetzung betrifft als auch den Ablauf, mit früheren Versuchen mit der Laboranlage und Pharmaglyzerin (siehe Kapitel A3.3)

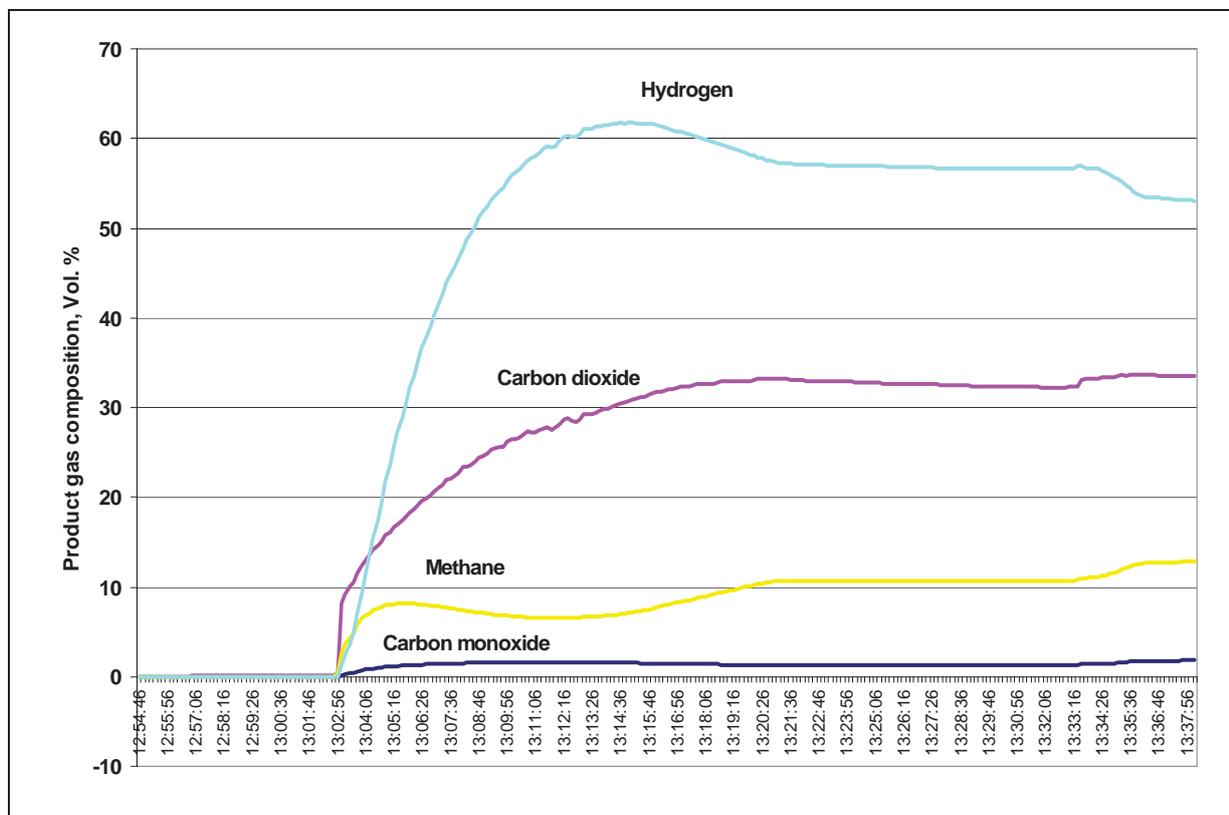


Abbildung 3.6 Reformierungsverlauf von Rohglyzerin im Anfahrprozess (Probe 2, verdünnt auf einen Glyzeringehalt von 15%).

Der Versuch mit Probe 2 musste nach ca. 45 min wegen Verstopfung des Reaktors abgebrochen werden. Ursächlich war wahrscheinlich die Anwesenheit von Natriumchlorid (NaCl), das zu 7,3% in der Probe vorhanden war. Wasser verändert seine physikalisch-chemischen Eigenschaften am kritischen Punkt stark und wird von einem polaren zu einem praktisch unpolaren Lösungsmittel [AKe2]. Deshalb ist die Löslichkeit von Salzen in überkritischem Wasser sehr gering, so dass sie ausfallen, wobei sich die einzelnen Salze bei der Ausfällung bzw. Keimbildung unterschiedlich verhalten [VVo].

Letztlich hängt das Verhalten der Salze von den Phasengleichgewichten in den binären (oder sogar ternären) Wasser-Salz Mischungen ab. In der Literatur wird dazu zwischen Typ 1- und Typ 2-Salzgemischen unterschieden. Unter überkritischen Bedingungen bilden die Typ 1-Salzlösungen die (nicht unterscheidbaren) Flüssig- und Gasphase, beide gesättigt mit Salz [MSt]. Die Typ 2-Salzlösungen bilden die überkritische Fluidphase und eine feste Salz-Phase [MSt2]. Demnach können manche Salze bereits bei geringen Konzentrationen im überkritischen Bereich als Feststoffe vorliegen und zu Verstopfungen der Reaktionsleitungen führen, während sich bei Typ 1-Salzen selbst bei Konzentrationen bis 10 Gew.-% keine negativen Auswirkungen auf den Fluidtransport zeigen müssen.

Die Haftigenschaften der Salze an den Rohrwandungen und letztendlich die dadurch bedingte Neigung zur Bildung von Verstopfungen ist von der Art des Salzes, insbesondere von den Größen der Kationen und Anionen, abhängig [MHs]. Aus der Literatur ist bekannt, dass Lösungen von NaCl sogar in niedrigsten Konzentrationen um 0,1 Gew.-% zu Druckfluktuationen in den Reaktionsleitungen führen. Bei Konzentrationen von über 1 Gew.-% NaCl und oberhalb von 500 °C fällt das Salz aus und führt auf jeden Fall zu Verstopfungen. Kaliumhaltige Salze darunter auch K_2CO_3 stören die überkritische Reformierung dagegen nicht. Es wurde festgestellt, dass sowohl Natriumsalze, als auch die Kaliumsalze in der überkritischen Phase agglomerieren und ausfallen. Die Kaliumsalze (KCl und K_2CO_3) bilden jedoch Dispersionen und stören dadurch den Fluidtransport nicht [SOK].

Wie bereits dargelegt, führte die Reformierung der NaCl-haltigen Probe 2 zu Verstopfungen. Versuche das NaCl vorab durch eine Verdünnung der Ausgangslösung mit Methanol auszufällen und anschließend abzufiltrieren reduzierte zwar die Salzkonzentration, die Reformierungsversuche verliefen jedoch aufgrund der noch zu hohen Salzkonzentrationen weiterhin nicht erfolgreich.

Um den Reformierungsverlauf der MONG-Komponenten und darin insbesondere Methanol beobachten zu können, wurde in weiteren Reformierungsversuchen auch Probe 1 eingesetzt.

Bei den Versuchen mit Probe 1, die den Katalysator Natriummethanolat enthielt, zeigte sich zunächst, im Gegensatz zu den Versuchen mit Probe 2 ein relativ stabiler Reformierungsbetrieb.

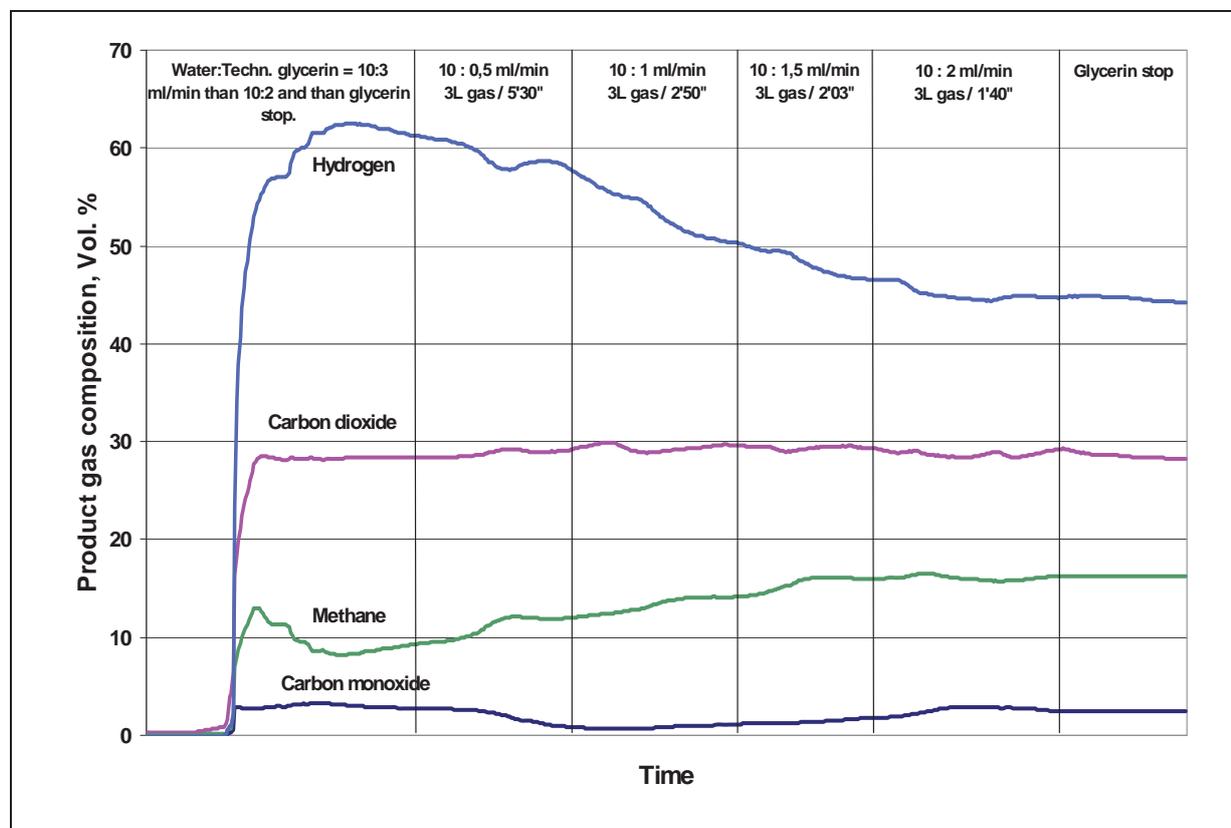


Abbildung 3.7 Reformierungsverlauf von Rohglycerin (Probe 1). Der Rohglycerinanteil wurde schrittweise erhöht.

Beim Kontakt des Natriummethylats mit Wasser findet zuerst die Zersetzung des Katalysators zu Natriumhydroxid und Methanol statt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer setzt sich dann das Natriumhydroxid mit einem Teil des bei der Reformierungsreaktion entstehenden CO_2 zu Natriumcarbonat um (Gl. 3.1 und 3.2):



Beide entstehenden Basen, NaOH und Na_2CO_3 , katalysieren die Shift-Reaktion.

Natriumkarbonat bildet auf Grund des großen Anions formal ein Typ 1 Wasser-Salz Gemisch und sollte daher in überkritischem Wasser transportiert werden. Obwohl daher eigentlich ein längerer, störungsfreier Reformierungsbetrieb zu erwarten war, gestaltete sich der Reaktionsverlauf instabil mit Neigung zu Verstopfungen.

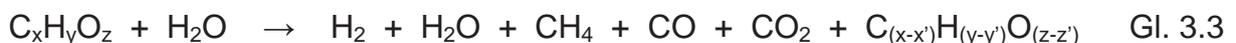
Trotz des theoretisch prinzipiell möglichen Betriebs des SCWR-Reaktors in Anwesenheit von Karbonaten wurden die Risiken einer Verstopfung und das Auftreten verstärkter Korrosion sowohl für die kleine Labor- als auch für die hochskalierte SCWR-Anlage so hoch eingeschätzt, dass die Proben vor den weiteren Untersuchungen demineralisiert wurden.

Eine detaillierte Beschreibung der Demineralisierung ist in Kapitel A4.2 dargestellt.

A3.5 Chemische Betrachtung der Reformierung

Der Begriff „Reformierung in überkritischem Wasser“ bezeichnet einen sehr komplexen physikochemischen Prozess, der sich in viele nacheinander und parallel ablaufende Schritte unterteilt [AKe, AKe2, MWe].

Die Reformierung einer organischen Ausgangssubstanz $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ wird üblicherweise durch folgende allgemeine Gleichung ohne stöchiometrische Koeffizienten dargestellt:



Je nach Ausgangssubstanz $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ und je nach Prozessparameter werden die Produkte und deren Anteile sehr stark variieren.

Bei der an der Forschungsstelle vorhandenen SCWR-Laboranlage und der in dem vorliegenden Vorhaben entwickelten SCWR-Anlage ist der SCWR-Reaktor in zwei Temperaturstufen unterteilt: In dem Vorheizer findet eine Vorwärmung der Ausgangssubstanzen auf ca. 350°C statt. Im nachfolgenden eigentlichen Reaktor wird der überkritische Bereich von Wasser mit Prozesstemperaturen von ca. 650°C erreicht.

Das Ionenprodukt von Wasser steigt mit zunehmender Temperatur an und ist kurz vor dem kritischen Punkt um drei Größenordnungen größer als unter Normalbedingungen. Beim Übergang in den überkritischen Bereich sinkt das

Ionenprodukt schnell ab und liegt bei 650°C um 8 Größenordnungen unter dem Wert bei Normalbedingungen. Während die Reaktionen mit Wasser im unterkritischen Bereich daher vorwiegend über einen ionischen Mechanismus ablaufen [WBr, LOt], laufen die Reaktionen mit Wasser im überkritischen Bereich vorwiegend nach einem radikalischen Mechanismus ab [WBr].

Die chemischen Reaktionen bei der überkritischen Reformierung lassen sich in Reaktionen einteilen, die spezifisch für die Ausgangssubstanz sind und in Folgereaktionen, die unabhängig von der Ausgangssubstanz sind und bei allen überkritischen Reformierungen ablaufen.

Im Folgenden werden die Reaktionen vorgestellt, die für die überkritische Reformierung von Glycerin relevant sind:

Die chemischen Prozesse beginnen mit der Dehydratisierung von Glycerin [LOt]. Diese Reaktion läuft schon merklich bei Temperaturen oberhalb von 200°C ab. Unter azidischer Katalyse findet diese Umsetzung praktisch quantitativ statt. Das gebildete Produkt Acrolein (Abbildung 4.7) reagiert anschließend weiter. Neben Acrolein gehören Acetaldehyd, Formaldehyd, Methanol, Allylalkohol, verschiedene 1,3-Dioxane und 1,3-Dioxolane zu den Hauptprodukten der im unterkritischen Bereich mit Wasser ablaufenden Reaktionen (Abbildung 4.7).

Die Reaktionen, die zu den aufgeführten Produkten führen, verlaufen endotherm, d.h. unter Energieaufnahme. Entsprechend wird auch bei der SCWR-Reformierung von Glycerin bei Einsetzen der Reaktionen ein Temperaturabfall im Vorheizer registriert.

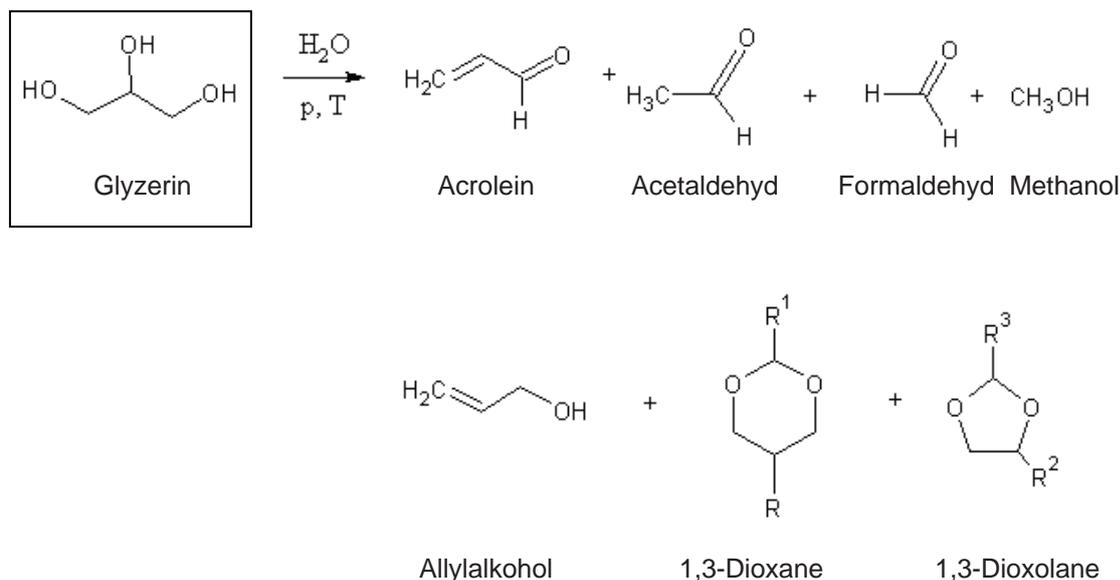
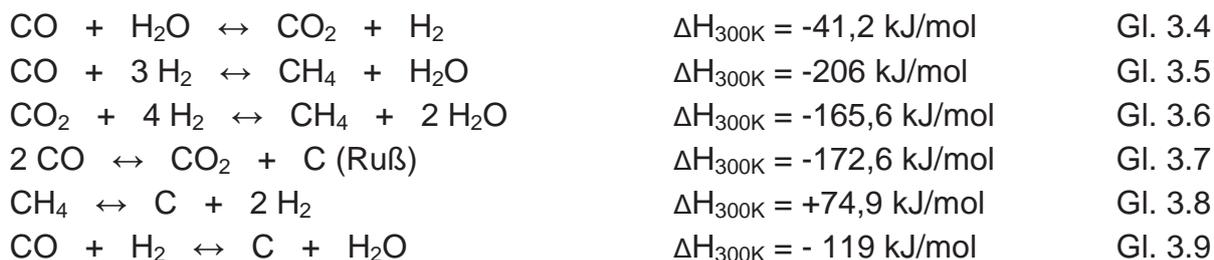


Abbildung 3.7 Hauptprodukte der Umsetzung von Glycerin in unterkritischem Wasser

Die durch die Umsetzung des Glycerins gebildeten Produkte reagieren unter dem Einfluss von Temperatur und Druck weiter und werden in niedermolekulare Komponenten zerlegt. Letztlich reagieren diese Komponenten bei den hohen Temperaturen weiter, bis - unabhängig vom eingesetzten Ausgangsstoff - nur noch CH₄, CO, CO₂ und H₂ als Produkte zu finden sind [MWe].

Die folgenden Reaktionen bilden den Abschluss der Reformierungsreaktionen:



Die Zusammensetzung des Produktgases nach der Reformierung ist neben dem S/C-Verhältnis in den Ausgangsstoffen (S/C: steam to carbon ratio, Verhältnis Anzahl der Mole H_2O zu Anzahl der Mole C) stark von den Prozessparametern Druck, Temperatur und der Kontaktzeit abhängig. Dadurch werden die oben aufgeführten Reaktionsabläufe beeinflusst.

Tabelle 3.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Produktgaszusammensetzung bei der überkritischen Reformierung von Glycerin

Prozessparameter	Einfluss auf Gaszusammensetzung und Art der Wirkung		Einfluss auf Prozessablauf
	Parameter \uparrow	Parameter \downarrow	
Temperatur (T)	$\text{H}_2\uparrow + \text{CH}_4\downarrow(\text{st})$ $\text{CO}\downarrow(\text{schw}), \text{CO}_2(-)$	$\text{H}_2\downarrow + \text{CH}_4\uparrow(\text{st})$ CO_2 und $\text{CO}(-)$	Keiner
Druck (p)	$\text{H}_2\downarrow + \text{CH}_4\uparrow(\text{schw})$ CO_2 und $\text{CO}(-)$	$\text{H}_2\uparrow + \text{CH}_4\downarrow(\text{schw})$ CO_2 und $\text{CO}(-)$	Stärkere Druckstöße bei $p\uparrow$, mehr Ruß bei $p\uparrow$
Kontaktzeit (t_{kont})	$\text{H}_2\uparrow(\text{st}) \text{CH}_4\downarrow(\text{m})$ $\text{CO}\downarrow(\text{schw}) \text{CO}_2(-)$	$\text{H}_2\downarrow(\text{st}) \text{CH}_4\uparrow(\text{m})$ $\text{CO}\uparrow(\text{schw}) \text{CO}_2(-)$	Stärkere Druckstöße bei $t\uparrow$, mehr Ruß bei $t\uparrow$; mehr Teer bei $t\downarrow$
S/C-Verhältnis	$\text{H}_2\uparrow + \text{CH}_4\downarrow(\text{st})$ $\text{CO}\downarrow(\text{m})$ $\text{CO}_2\uparrow(\text{schw})$	$\text{H}_2\downarrow + \text{CH}_4\uparrow(\text{st})$ $\text{CO}\uparrow(\text{m}) \text{CO}_2\downarrow(\text{m})$	Heftige Druckstöße, Gefahr der Anlagenverstopfung bei $\text{S/C} \downarrow$
„st“: starker Einfluss, „m“: mäßiger Einfluss, „schw“: schwacher Einfluss, „-“: nur wenig Einfluss			

Anzumerken ist, dass die endotherme Reaktion (Gl. 3.8) selbst unter überkritischen Bedingungen bis 650°C nicht merklich stattfindet. Alle anderen Reaktionen sind exotherm und führen dazu, dass die Reformierung autotherm verläuft.

Über eine Anpassung der Betriebsparameter lässt sich die Produktgaszusammensetzung steuern.

Um die geeigneten Parameter für die Reformierung von Glycerin in der hochskalierten Anlage zu ermitteln, wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Produktgaszusammensetzung mit der vorhandenen kleinen Laboranlage untersucht. Dabei wurde das neue Reaktorkonzept verwendet, d. h. der Reaktor wurde in eine Heizzone und eine um den Faktor 2,5 längere, ungeheizte und isolierte Reaktionszone unterteilt.

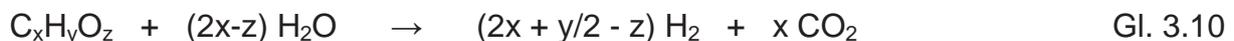
Da die Zusammensetzung von Rohglycerin von den bei der Biodieselherstellung verwendeten Ausgangsstoffen und von der anlagenspezifischen Aufarbeitung abhängt, wurde für die Untersuchungen reines Glycerin verwendet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind Tabelle 3.2 zusammengestellt:

Man erkennt, dass bei der Wahl der Betriebsparameter ein Kompromiss aus Maximierung der Ausbeute an gewünschtem Zielprodukt (z. B. H₂) und einem möglichst reibungslosen Prozessablauf gefunden werden muss.

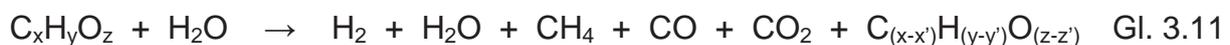
A3.6 Umsätze und Ausbeuten

Gleichung 3.10 zeigt die idealisierte Reaktionsgleichung für die überkritische Reformierung einer organischen Substanz C_xH_yO_z mit dem Zielprodukt Wasserstoff:



Die mit dieser Gleichung dargestellte Reaktion der organischen Substanz C_xH_yO_z ist vergleichbar mit deren Reaktion mit Sauerstoff, allerdings entsteht hier Wasserstoff und nicht das Oxidationsprodukt Wasser.

In der Realität verläuft die Reformierung sehr komplex und es entsteht eine Vielzahl von Produkten. Oftmals wird die Reformierung in Form folgender Gleichung dargestellt, in der eine Angabe der Stöchiometrie nicht mehr möglich ist:



Die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte ergibt sich durch die Überlagerung mehrerer Reaktionen. Zum Teil handelt es sich dabei um Folgereaktionen der Zielprodukte H₂ und CO₂. Bekannt ist auch, dass unvollständige Reaktionsabläufe zu der Bildung unerwünschter gasförmiger Produkte führen. Es ist nicht möglich eine schlüssige Aussage darüber zu treffen, auf welchem Reaktionsweg welches Produkt entstanden ist.

Bei der überkritischen Reformierung von Glycerin wird das gesamte in den Reaktor geführte Glycerin zersetzt. Als Gasphasenprodukte entstehen praktisch nur H₂, CH₄, CO und CO₂. Das Mengenverhältnis dieser Produkte untereinander hängt jedoch stark von den Betriebsparametern ab. Weitere Reaktionsprodukte finden sich in der

wässrigen Phase wieder. Diese Produkte sind zwar auf eine Umsetzung der Ausgangssubstanz Glycerin zurückzuführen, können aber nicht ausschließlich der Reformierungsreaktion zugeordnet werden.

Der Grad der Vollständigkeit der Reformierung, der Umsatz, wird im Folgenden ausschließlich auf die Prozesse bezogen, die zu den genannten gasförmigen Produkten führen.

Betrachtet man die idealisierte Reaktionsgleichung (Gl. 3.10) für die überkritische Reformierung der Ausgangssubstanz Glycerin, so ergibt sich:



Dies bedeutet, dass idealerweise aus einem Molekül Glycerin 10 Produktgas-Moleküle H_2 und CO_2 gebildet werden. In der Realität liefert der Reformierungsprozess jedoch zusätzlich CO und CH_4 , zu deren Bildung keine Stöchiometrie angegeben werden kann (s.o. Gl. 3.11). Zur Bestimmung des Umsatzes werden daher die Anzahl der Reaktionsprodukte zunächst auf H_2 und CO_2 reduziert und CO und CH_4 wie folgt „verrechnet“:

Es wird davon ausgegangen, dass das CO auf Grund einer unvollständigen Shift-Reaktion



und das CH_4 durch Methanisierung (Sabatier-Prozess) gemäß



oder



gebildet werden. Folglich wird bei der Berechnung des Umsatzes von Glycerin jedes im Produktgas gemessene Mol CO durch zwei Mol (1H_2 und 1CO_2) Zielprodukte und jedes gemessene Mol CH_4 wird durch 5 Mol (1CO_2 und 4H_2) Zielprodukte ersetzt.

Für die Bestimmung der Reformierungsumsätze von Rohglyzerin kann auf Grund der im Rohglyzerin vorhandenen Begleitstoffe diese Methode nur begrenzt verwendet werden. Bei geringen Konzentrationen an Begleitstoffen ergibt sich bei der Berechnung des Umsatzes nur ein geringer Fehler. Sind die Begleitstoffkonzentrationen höher, ist eine Umsatzberechnung ohne eine quantitative Bestimmung der Ausgangs- und Endkonzentrationen dieser Begleitstoffe nicht möglich.

Neben dem Umsatz ist die Ausbeute des Zielproduktes eine weitere wichtige Größe bei der Bewertung der Reformierungsreaktion. Die Ausbeute bezieht sich auf das gewünschte Zielprodukt: Betrachtet man H_2 als Zielprodukt, dann führt die Reformierung von einem Mol Glycerin gemäß Gl. 3.12 bei einem idealen

Reaktionsverlauf zur Bildung von 7 Mol H_2 . Das Verhältnis von tatsächlich gefundener Menge an H_2 zu der theoretisch maximal möglichen Menge an H_2 gibt die Ausbeute an.

Die Ausbeute ist auch definiert als das Produkt aus Umsatz und Selektivität der Reaktion:

Ausbeute = Umsatz • Selektivität (der H_2 -Bildung)

A4 Entwicklung der SCWR-Anlage

A4.1 Entwicklung und Überprüfung des neuen Reaktorkonzeptes

Bei der Auslegung der neuen SCWR-Technikumsanlage wurde die elektrische Leistung des an der Forschungsstelle 1 vorhandenen Motor-BHKW von 10 kW_{el} zu Grunde gelegt. Der elektrische Wirkungsgrad des Motor-BHKW beträgt $\eta = 0,42$, so dass der Motor mit einer Brenngasleistung von $23,8 \text{ kW}_{therm}$ zu betreiben wäre. Es wurde daher eine Leistung der SCWR-Technikumsanlage von 30 kW angestrebt, was einem „scale up“ der Laboranlage um den Faktor 20 bis 30 entspricht.

Zur Verbesserung des Wirkungsgrads der SCWR-Anlage sollten die heißen Produkte (Gas- und Flüssigprodukte) zur Vorheizung der kalten Ausgangsstoffe dienen. Das Verfahrensschema dieses Anlagenkonzeptes mit Mess- und Steuereinrichtungen ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

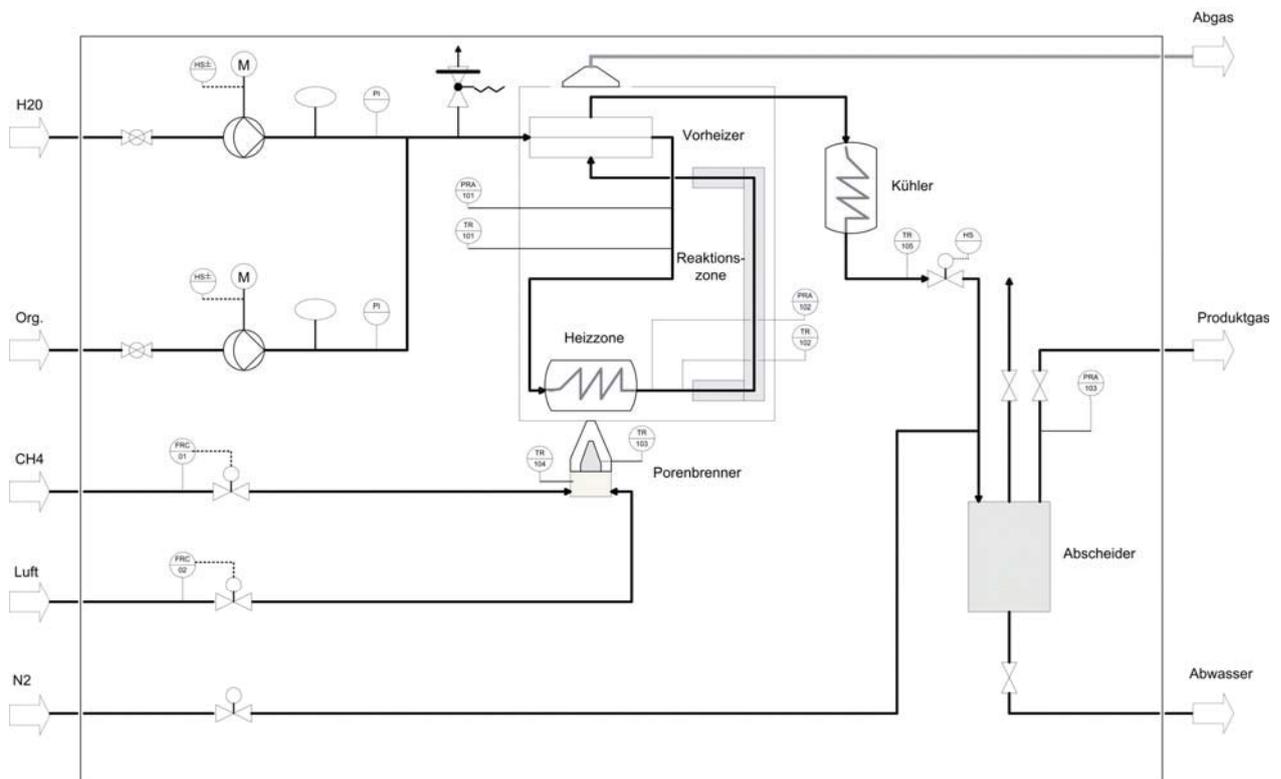


Abbildung 4.1 Verfahrensschema SCWR-Anlage mit Rekuperation der Wärme der Produkte zur Vorwärmung der Edukte

Weiterhin sollten die mit der SCWR-Laboranlage optimierten Prozessparameter für Temperatur, Druck, Kontaktzeiten, Strömungsgeschwindigkeiten soweit möglich beibehalten werden, da diese die besten Reformierungsergebnisse erwarten ließen. Verfahrenstechnisch sollten die Vorgaben durch die parallele Anordnung von Reaktorrohren umgesetzt werden.

Nach Rücksprache mit Anlagenbauern wäre eine solche Konstruktion zwar eine fertigungstechnische Herausforderung und durchaus umsetzbar. Es stellte sich jedoch heraus, dass die wärmetechnische Anbindung des in dem Vorhaben von der Forschungsstelle 2 zu entwickelnden Porenbrenners problematisch wäre. Der Porenbrenner überträgt die Wärme durch Strahlung und Konvektion. Abhängig vom Betriebspunkt des Brenners ändert sich die Wärmeübertragung vom Brenner in den Reaktor. Im niedrigen Leistungsbereich dominiert die Wärmeübertragung durch Konvektion, im höheren Leistungsbereich überwiegt die Wärmeübertragung durch Strahlung. Vor allem im hohen Leistungsbereich kann dadurch kein gleichmäßiger Wärmeeintrag in die Reaktorrohre gewährleistet werden, da bei einem Rohrbündel gegenseitige Abschattungen der eingebrachten Wärmestrahlung auftreten.

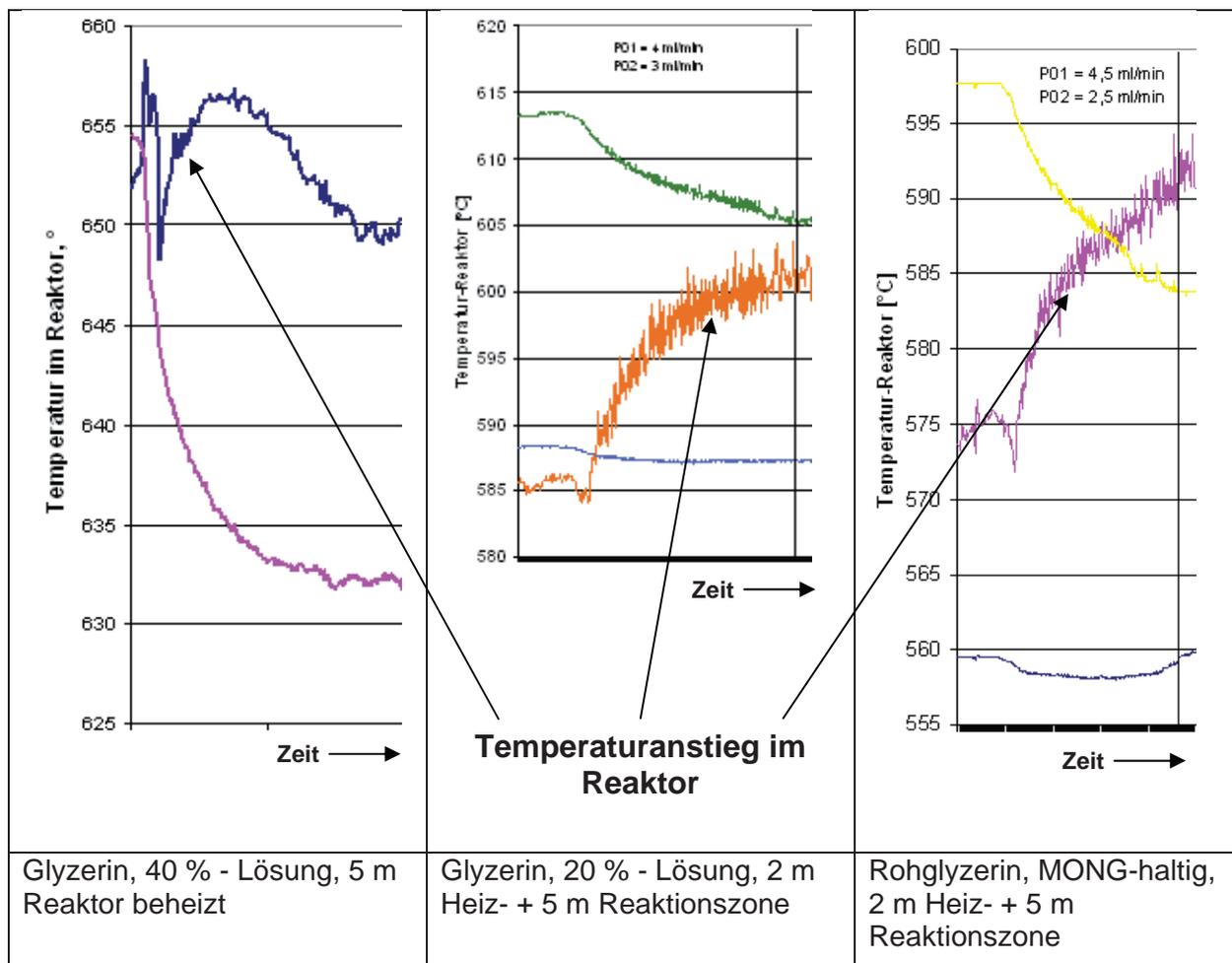


Abbildung 4.2 Temperaturanstieg im Reaktor nach Einsetzen der Reformierungsreaktionen. Dargestellt sind Beispiele für Temperaturverläufe bei verschiedenen Eduktkonzentrationen und Versuchsanordnungen (siehe Text).

Schließlich verlangt eine kompakte Bauweise des Brenners auch eine kompakte Brennkammer. Dies ist mit einer hohen Anzahl parallel angeordneter Reaktorelemente nicht möglich. Zwangsläufig müsste somit die Brennkammer größer gestaltet werden, was wiederum zu Wärmeverlusten führt und eine optimale Wärmeübertragung erschwert.

Daher wurde das Konzept des Rohrbündelreaktors verworfen und ein neues Konzept, basierend auf folgender Überlegung entwickelt:

Wie aus Abbildung 4.2 ersichtlich ist, steigt die Temperatur während des Betriebs im Reaktor auf Grund der Wärmetönung des in Summe exothermen Reformierungsvorgangs an.

Ausgehend von dieser Tatsache wurde der Reaktor in eine Heizzone und eine autotherm arbeitende Reaktionszone aufgeteilt. Die Heizzone des Reaktors sollte kompakt ausgeführt werden, um eine schnelle Wärmeübertragung aus dem ebenso kompakten Porenbrenner zu ermöglichen. In der Heizzone des Reaktors starten die Reformierungsvorgänge die letztendlich in der längeren Reaktionszone vollständig ablaufen sollen.

Dieser Lösungsansatz wurde mit der SCWR-Laboranlage getestet. Dazu wurden zwei zusätzliche Reaktorwendeln aus Inconel 625 zur Verwendung als Aufheizzone gefertigt. Die erste Reaktorwendel war 1 m lang, die zweite Wendel 2 m. Bei den damit durchgeführten Untersuchungen wurde die ursprüngliche Reaktorwendel mit 5 m Länge als Reaktionszone, ohne Beheizung von außen, verwendet. Diese Reaktionszone wurde isoliert, um darin einen autothermen Reaktionsverlauf der in der Heizzone auf überkritische Temperaturen gebrachten Reaktanden zu ermöglichen.

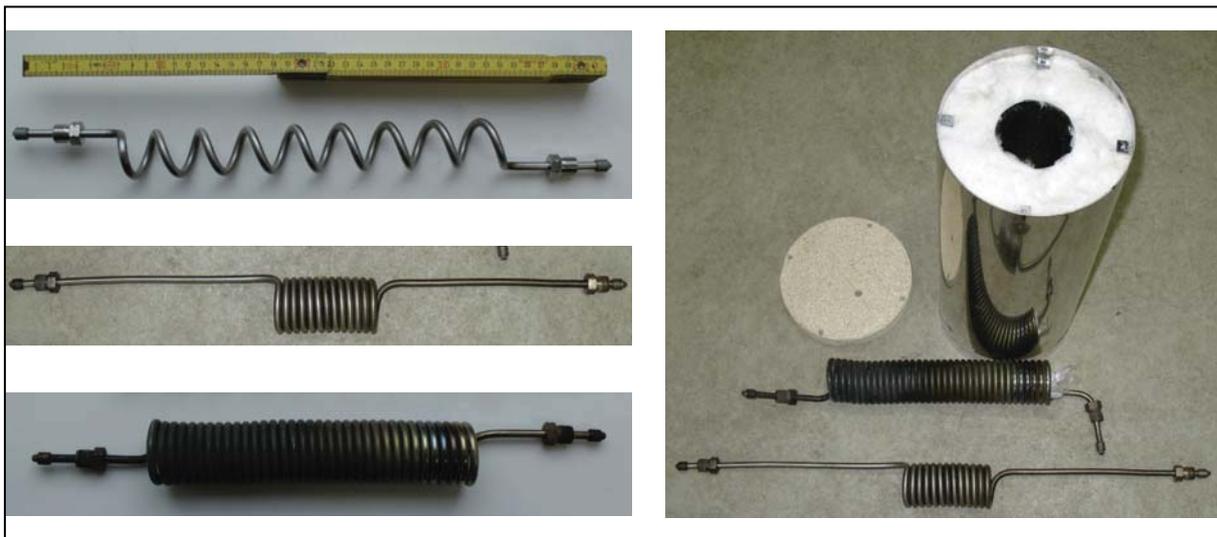


Abbildung 4.3 Zur Überprüfung des neuen Reaktorkonzepts eingesetzte Reaktorwendeln.

Links: 1 m und 2 m für die Heizzone und 5 m Reaktorwendel der Reaktionszone.

Rechts: Isolierung für die als Reaktionszone genutzten Wendeln.

Mit den nachfolgend aufgeführten Reaktorkonfigurationen wurden die experimentellen Untersuchungen zur Überprüfung des Konzepts und zur Ermittlung des geeigneten Heizzonen zu Reaktionszonen-Verhältnisses durchgeführt:

a) Versuche mit direkt beheiztem Reaktor (ursprüngliches Konzept)

- 5 m Reaktor
- 1 m Reaktor

b) Versuche mit geteiltem Reaktor (Heizzone und Reaktionszone)

- 1 m Heizzone 5 m Reaktionszone
- 2 m Heizzone 5 m Reaktionszone

Zunächst wurden die Versuche nach a) mit reinem, auf den überkritischen Zustand gebrachten Wasser durchgeführt, um die Temperaturverläufe ohne Reformierungsreaktionen zu erfassen. Es zeigte sich, dass im Betrieb mit Wasser die Temperaturen entlang der Reaktionszone nahezu konstant blieben und auch Heiz- oder Kühlvorgänge nur geringen Einfluss auf die Temperatur hatten.

Zur Erklärung dieser Beobachtung wurden die Wärmekapazitäten C_p von Wasser betrachtet. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser wurde für 3 überkritische Drücke (266, 300 und 400 bar) im überkritischen Temperaturbereich (von 275°C bis 575°C) berechnet (siehe Abbildung 4.4). Die Berechnungen wurden mit Hilfe der IAPWS-IF97 Zustandsgleichungen durchgeführt.

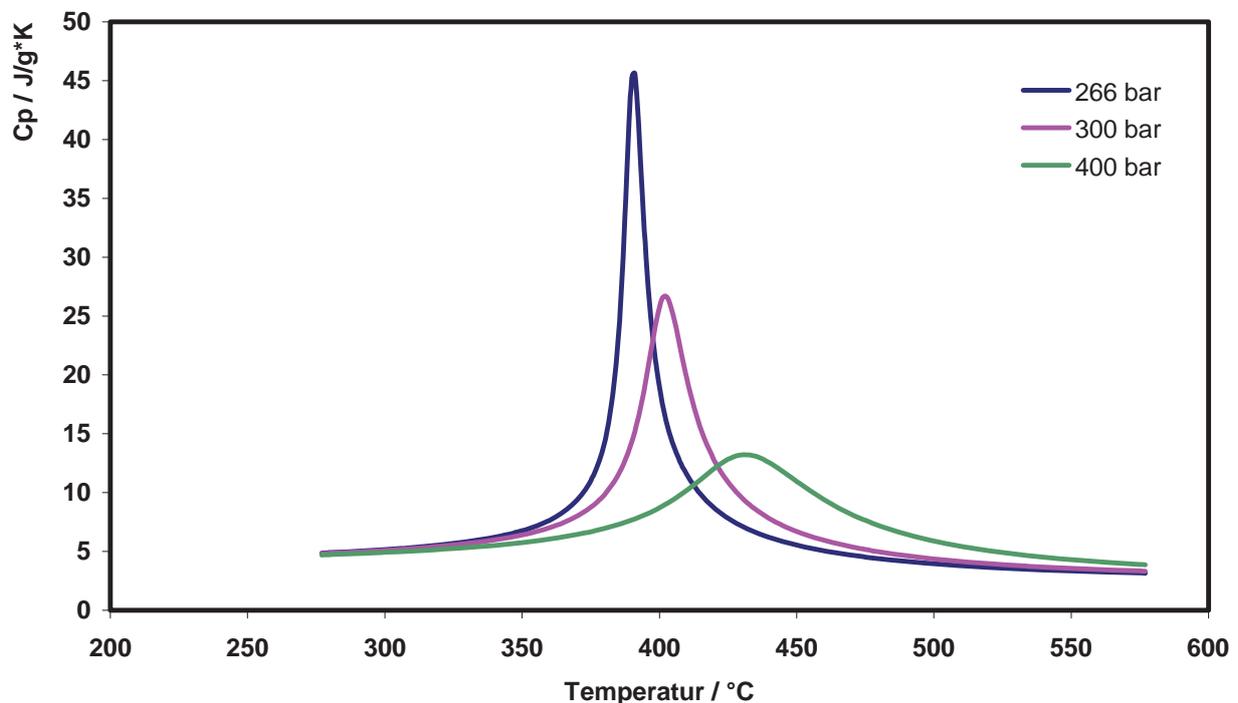


Abbildung 4.4 Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p von Wasser bei verschiedenen überkritischen Drücken. Der kritische Punkt von Wasser liegt bei 274°C und 221 bar.

Abbildung 4.4 zeigt, dass die Wärmekapazität von Wasser oberhalb des kritischen Drucks mit zunehmender Temperatur stark ansteigt, um dann bei höheren Temperaturen wieder abzusinken. Der Kurvenverlauf der Wärmekapazität bildet dabei ein Maximum bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur, welches umso höher ist, je größer der Druck des Wassers ist. Die Höhe des Maximums nimmt bei weiterer Druckerhöhung wieder ab (siehe Kurven bei 300 und 400 bar in Abbildung 4.4).

Diese Daten zeigen, dass Wasser knapp oberhalb des kritischen Punktes eine sehr große Wärmespeicherfunktion besitzt. Dadurch ändert sich die Temperatur von überkritischem Wasser bei Wärmeeintrag in das Wasser und bei Wärmeabtrag

(Kühlen) nur wenig. Dies erklärt die Temperaturkonstanz des Wassers in der Reaktionszone bei den oben dargestellten Untersuchungen.

Aus diesem Grund sollte die Aufteilung des Reaktors in eine Heiz- und eine Reaktionszone Sinn machen: Nach Aufheizen der Reaktanden auf überkritische Temperaturen wird sich die Temperatur des Reaktionsfluids nicht wesentlich ändern und einen Reaktionsablauf mit überkritischen Temperaturen in der ungeheizten Reaktionszone ermöglichen.

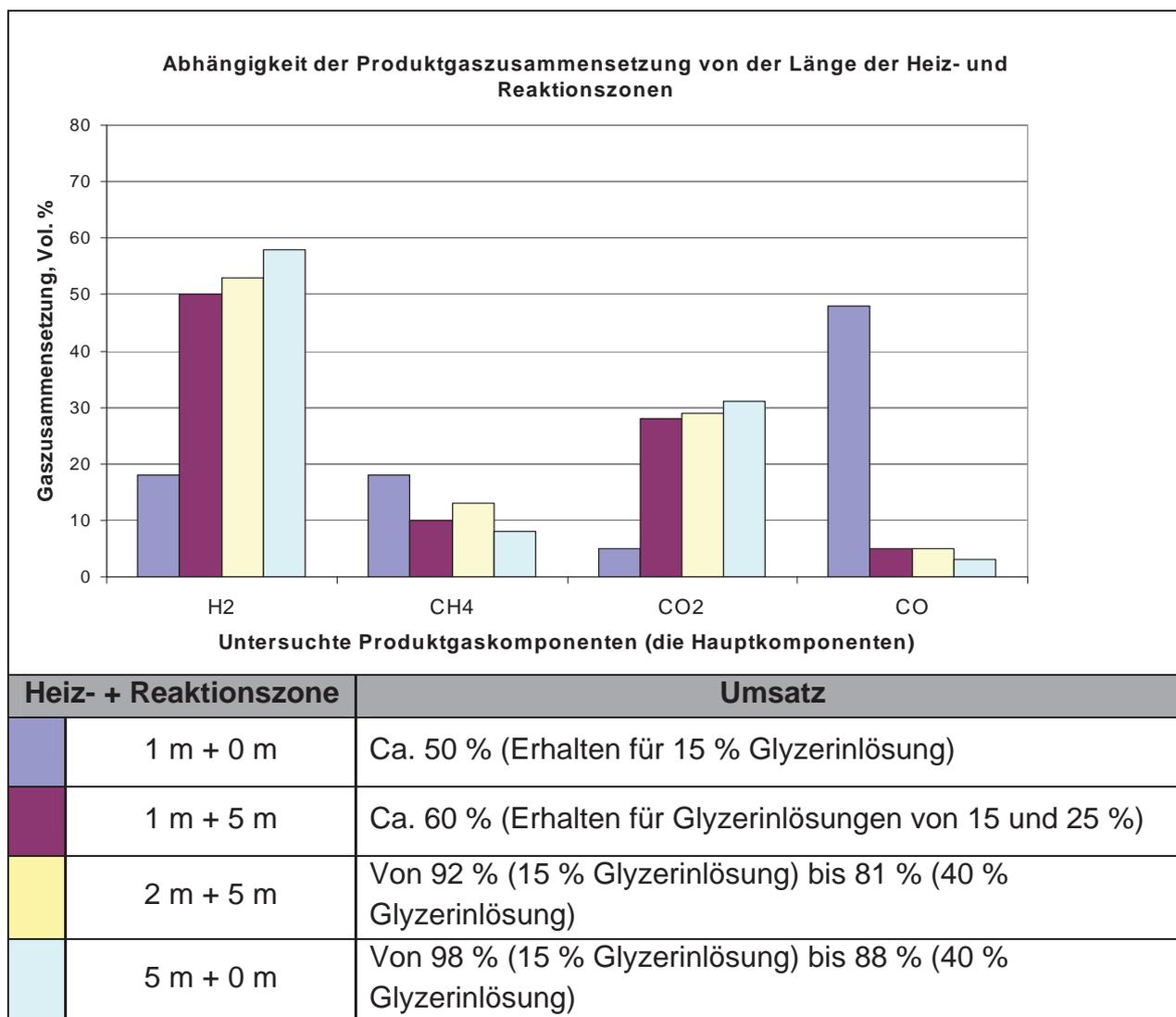


Abbildung 4.5 Vergleich der Gaszusammensetzungen nach der Reformierung mit dem ursprünglichen und dem neuen Reaktorkonzept (Reformierung von Pharmaglycerin).

Um die beste Reaktorkonfiguration festzulegen, wurde zunächst untersucht, wie sich eine stark verkürzte Reaktorrohrwendel auf die Reformierungsreaktion auswirkt. Durch diese Kürzung wird die Reaktions-Kontaktzeit der Reaktanden erheblich reduziert. Im Vergleich zu dem ursprünglichen 5 m langen Reaktor kam es dadurch zu Minderungen der Umsätze. Selbst bei niedrigen Glycerinkonzentrationen von 15% betrug der Umsatz nur noch ca. 50%. Dabei war CO mit rund 50 Vol.-% das

Hauptprodukt des Reformierens. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Shift-Reaktion, die bei den überkritischen Reformierungsreaktionen auftritt, nur in geringem Umfang abläuft.

Höhere Glycerinkonzentrationen wurden angesichts der niedrigen Umsätze und der hohen CO-Gehalte im Produktgas nicht getestet.

Im Folgenden wurden die Kombinationen aus 1 m Heizzone und 5 m Reaktionszone, sowie aus 2 m Heizzone und 5 m Reaktionszone näher untersucht. Die Konzentration des Glycerins betrug in allen Experimenten mindestens 15 Gew.-%. Je nach Reformierungsverlauf wurde die Konzentration von Glycerin während der Versuche stufenweise erhöht. Die höchste verwendete Glycerinkonzentration lag bei 40 Gew.-%. Bei höheren Glycerinkonzentrationen gehen die Umsätze stark zurück.

Bei der Kombination aus 1 m Heizzone und 5 m Reaktionszone wird eine Gaszusammensetzung gemessen, wie sie bei den früheren Experimenten erhalten wurde. D.h. der CO-Gehalt beträgt ca. 5 Vol.-% und es werden wieder hohe CO₂- (ca. 30 Vol.-%) und H₂- (ca. 50 Vol.-%) -Gehalte im Produktgas registriert.

Allerdings betragen die Umsätze nur ca. 60%. Dies zeigt, dass die Kontaktzeit in der Heizzone zu kurz ist, die anschließende Reaktionszone jedoch den effektiven Ablauf der Shift-Reaktion ermöglicht.

Eine Verdoppelung der Heizzone bewirkt demnach wie erwartet, nur eine geringfügige Änderung der Gaszusammensetzung. Allerdings steigen die Umsätze stark an. Bei den verdünnten Glycerinlösungen (15%) wurden Umsätze von ca. 90%, bei den konzentrierten Lösungen (40%) wurden Umsätze von etwa 80 % erreicht. Die Umsätze und Gaszusammensetzungen erreichten somit in etwa die Werte, die mit der ursprünglichen Verschaltung in der SCWR-Laboranlage (5 m langer, beheizter Reaktor) gewonnen wurden.

Für die Auslegung der neuen SCWR-Anlage mit Porenbrenner wurde daher ein Verhältnis zwischen Heiz- und Reaktionszone von 2:5 übernommen.

A4.2 Experimentelle Validierung des neuen Reaktorkonzepts: Demineralisierung und Reformierung von Rohglyzerin

Wie in Kapitel A3.4 dargestellt, kann Rohglyzerin nicht ohne eine vorherige Demineralisierung in der SCWR-Anlage reformiert werden, da durch die Salzanteile im Rohglyzerin die Reaktionsleitungen im überkritischen Bereich verstopfen.

Aus diesem Grund wurden die Rohglyzerinproben mit Ionenaustauschern der Fa. Resindion S.r.l. (Italien, Tochterunternehmen von Mitsubishi Chemicals) in Schwerkraftchromatographiesäulen aufbereitet.

Für den Nachweis, dass dadurch reformierbare Rohglyzerinproben erhalten werden, konnten nur kleine Mengen aufbereitet werden. Für die Aufbereitung größerer Mengen standen keine Kapazitäten und Materialien zur Verfügung.

Zudem ist anzumerken, dass eine Aufbereitung des Rohglyzerins im größeren Maßstab mit Hilfe von Ionenaustauschern nicht wirtschaftlich ist und daher auch industriell nicht mehr praktiziert wird. Nach Information der Resindion S.r.l. wird in der

Praxis eine Ionenausschluss-Chromatographie angewendet, die inzwischen Stand der Technik ist.

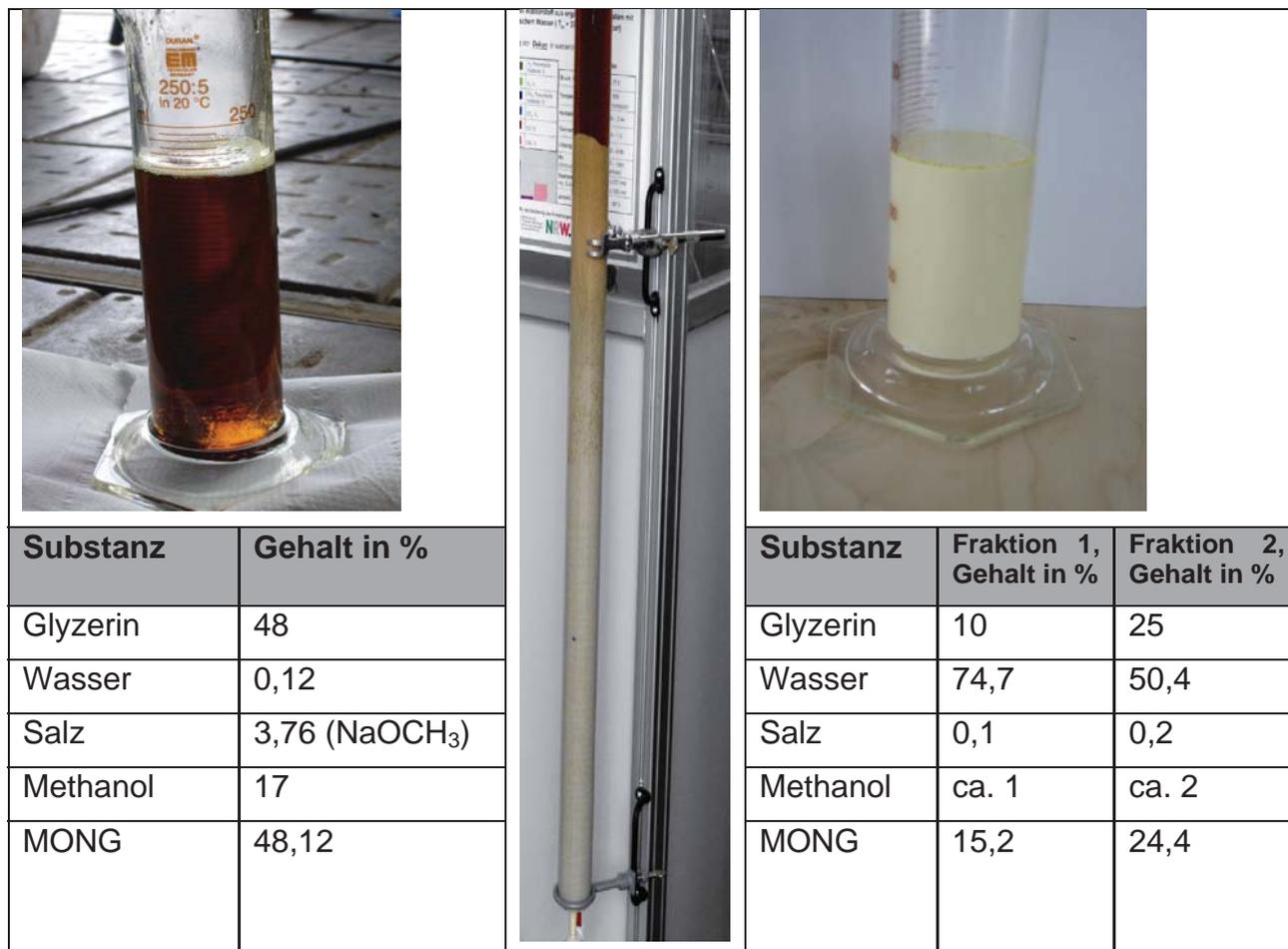


Abbildung 4.6 Demineralisierung von Rohglyzerin (Probe 1). Ursprüngliche Zusammensetzung der Probe und Zusammensetzung nach dem Anionen- und Kationenaustausch. Bildmitte: Austauschersäule. Es wurden zwei optisch leicht unterschiedlich aussehende Fraktionen gesammelt (Fraktion 1 und 2).

Zum Entfernen der Salzionen wurden zwei Ionenaustauscherharze verwendet: Zunächst wurde die Probe einem Anionenaustausch mit einem stark basischen Harzgranulat DIAION PA 308 unterzogen, danach einem Kationenaustausch mit dem stark azidischen Harzgranulat DIAION PK 216. Nach dem Ionenaustausch ist das NaCl durch H₂O ersetzt.

Bei dem Ionenaustausch wurde die jeweilige Rohglyzerinprobe zunächst mit Wasser im Volumenverhältnis 1:1 verdünnt. Die Lösung wurde dann auf den vorbereiteten nassen Ionenaustauscher aufgegeben und in diesem eluiert. Am Ende wurde die Säule mit Wasser nachgespült.

Die Zusammensetzungen der aufbereiteten Rohglyzerinproben sind in den Tabellen der Abbildungen 4.6 (Probe 1) und 4.7 (Probe 2) angegeben.

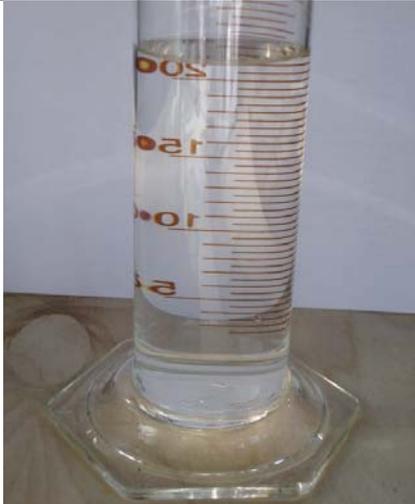
					
Substanz	Gehalt, %	Substanz	Gehalt, %		
Glyzerin	80	Glyzerin	10,4		
Wasser	9,5	Wasser	87,11		
Salz	7,3 (NaCl)	Salz	0,04		
Methanol	0,046	Methanol	0		
MONG	0,2	MONG	2,45		

Abbildung 4.7 Demineralisierung von Rohglyzerin (Probe 2). Ursprüngliche Zusammensetzung der Probe und Zusammensetzung nach dem Anionen- und Kationenaustausch. Nach dem Anionenaustausch erscheint die Probe noch gelblich, nach dem Kationenaustausch farblos.

Die demineralisierten Proben wurden mit der kleinen SCWR-Anlage bezüglich ihrer Reformierbarkeit untersucht. Als Kriterien dienten jeweils der Reformierungsverlauf (vor allem bzgl. Druckstößen), die Zusammensetzung des Produktgases, der Umsatz und das Aussehen des Produktwassers im Abscheider.

Die Reformierung der Probe 1 gestaltete sich schwierig: Der Reformierungsprozess reagierte sensibel auf kleine Änderungen der Prozessparameter. So verlief die Reformierung phasenweise wie erwartet gut (Bewertung durch die Gaszusammensetzung und das optische Aussehen des Produktwassers), zu anderen Zeitpunkten verlief die Reformierung nur sehr unvollständig und lieferte ein Produktgas mit stark schwankender Zusammensetzung. Prinzipiell konnte durch eine Reduzierung der Volumenströme (höhere Kontaktzeiten) und durch Erhöhung des S/C-Verhältnisses der Reformierungsablauf erheblich verbessert werden.

Die Reformierung der Probe 2 verlief dagegen wesentlich unproblematischer. Es wurden Gaszusammensetzungen erreicht, welche auch bei den Voruntersuchungen mit Pharmaglyzerin (in den gleichen Konzentrationsbereichen) erhalten wurden. Lediglich die erreichten Umsätze fielen mit ca. 75% etwas geringer aus.

					
Substanz	Fraktion 1, Gew.-%			Werte min.	Werte max.
Glyzerin	10	Gaszusammensetzung, [Vol.-%]	H ₂	20	59
Wasser	74,7		CO ₂	2	18
Salz	0,1		CO	16	33
Methanol	ca. 1		CH ₄	8	40
MONG	15,2	Umsatz	Nicht genau kalkulierbar		

Abbildung 4.8 Ergebnisse der Reformierung der demineralisierten Rohglyzerinprobe (Probe 1, Fraktion 1). Demineralisierte Ausgangsprobe (links) und Aussehen des Produktwassers im Abscheider nach der Reformierung. Die braunen Bestandteile sedimentieren nach einiger Zeit.

Als Ergebnis ist festzustellen, dass die hohen Anteile organischer Bestandteile (MONG) in der demineralisierten Rohglyzerinprobe 1 den Reformierungsablauf stark stören. Bei niedrigeren MONG-Konzentrationen (Rohglyzerinprobe 2) verläuft die Reformierung problemlos.

Sollen demineralisierte Rohglyzerinproben mit einem hohen Anteil an MONG reformiert werden, so müssen die Kontaktzeiten im Reaktor entsprechend erhöht werden, was sich jedoch negativ auf die Leistung der SCWR-Anlage auswirkt (niedriger Produktgasstrom).

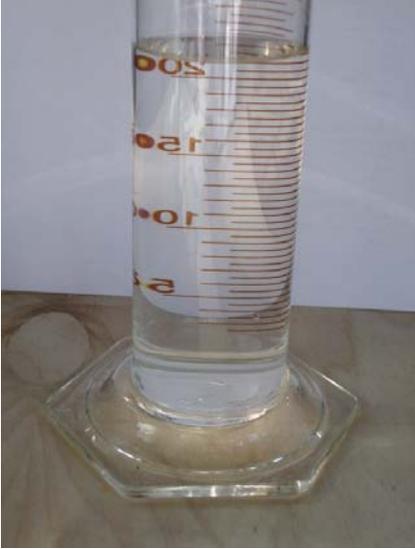
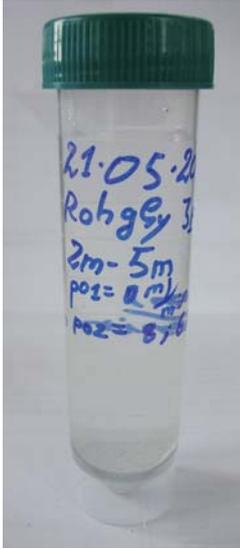
					
Substanz	Fraktion, Gew.-%			Werte min.	Werte max.
Glyzerin	10,4	Gaszusammensetzung, [Vol.-%]	H ₂	47	63
Wasser	87,11		CO ₂	30	34
Salz	0,04		CO	1	7
Methanol	0		CH ₄	1	12
MONG	2,45	Umsatz	~ 75 %		

Abbildung 4.9 Ergebnisse der Reformierung der demineralisierten Rohglyzerinprobe (Probe 2). Demineralisierte Ausgangsprobe (links) und Aussehen des Produktwassers im Abscheider nach der Reformierung. Das Produktwasser erscheint klar und farblos.

A4.3 Strategie zur Dimensionierung des SCWR-Reaktors

Über die Entwicklung und experimentelle Überprüfung des neuen Reaktorkonzeptes und durch die Ermittlung eines geeigneten Längenverhältnisses von Heizzone zu Reaktionszone im Reaktor, wurden die grundlegenden Parameter für den SCWR-Reaktor der hochskalierten Anlage festgelegt.

Der bisherige SCWR-Reaktor bestand aus einer Rohrwendel. Der hochskalierte SCWR-Reaktor sollte grundsätzlich ebenso ausgeführt werden [PSI]. Bei der Hochskalierung musste Folgendes berücksichtigt werden:

- Reaktionskinetik der Reformierungsprozesse
- Druckabfall im Rohrsystem
- Rohrdurchmesser
- Re-Zahl (Strömungszustand)
- Wärmeführung

Für Rohglyzerin ist wegen der hohen Anzahl an chemischen Komponenten und wegen der schwankenden Zusammensetzung des Rohglyzerins das Erstellen eines reaktionskinetischen Modells nicht möglich. Für Pharmaglyzerin werden Modellierungen der Reformierungsreaktion in der Literatur beschrieben [WBr, AKe]. Diese Modelle weichen jedoch stark voneinander ab und auch die experimentellen Überprüfungen der Modelle liefern erhebliche Abweichungen von den Simulationsrechnungen.

Der Druckverlauf innerhalb der Anlage wurde mithilfe einer Simulationssoftware berechnet und auch experimentell überprüft. Da das überkritische Fluid nur eine geringe Viskosität hat und praktisch keine Oberflächenspannung, sind die Druckverluste vernachlässigbar. Dies gilt insbesondere bei den hohen angewandten Prozessdrücken [TYa].

Die Festlegung der Rohrabmessungen erfolgte in Rücksprache mit dem Hersteller der SCWR-Anlagenkomponenten unter Berücksichtigung der Festigkeit und Prozessierbarkeit, sowie unter Berücksichtigung der Materialverfügbarkeit.

Desweiteren wurden erarbeitet:

- Ein Wärmeführungskonzept,
- ein vereinfachtes Modell zu seiner Berechnung,
- eine geometrische Optimierung der Strömungsverhältnisse.

Dabei spielen die Randbedingungen für eine effiziente Wärmeübertragung die herausragende Rolle [VDi, TYa, MWe].

A5 Aufbau und Inbetriebnahme der Anlage

Auf Basis der Berechnungen zur Auslegung der Anlage (siehe Kapitel 11) wurde der Reaktor mit Vorheizer, Heiz- und Reaktionszone von der Estantit GmbH gefertigt. Abbildung 5.1 zeigt die Verschaltung der Reaktorkomponenten, die Konstruktionszeichnung der Komponenten zeigt Abbildung 5.2.

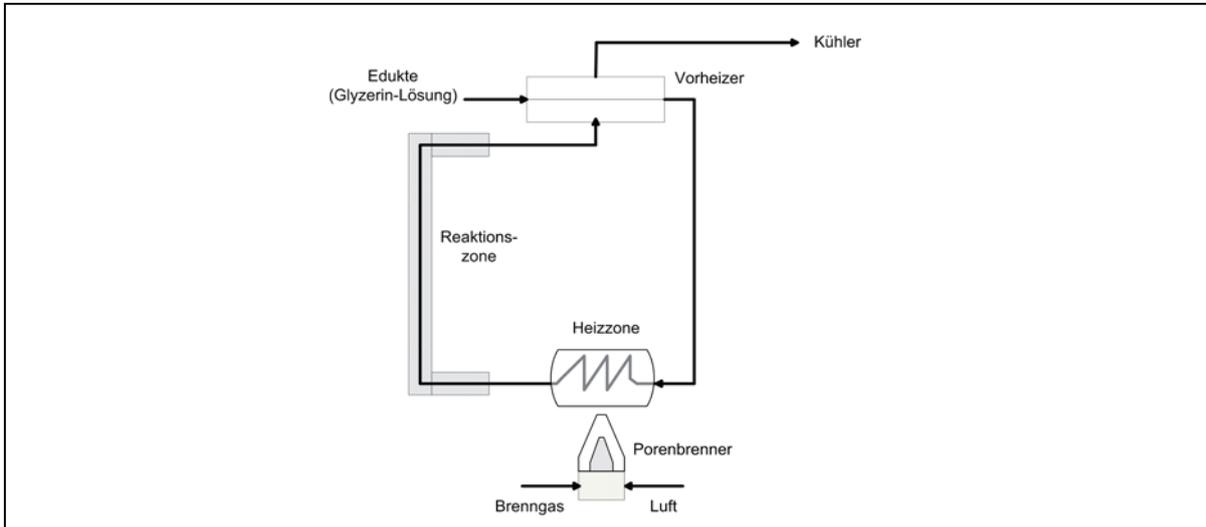


Abbildung 5.1 Verschaltung der Reaktorkomponenten in der SCWR-Anlage

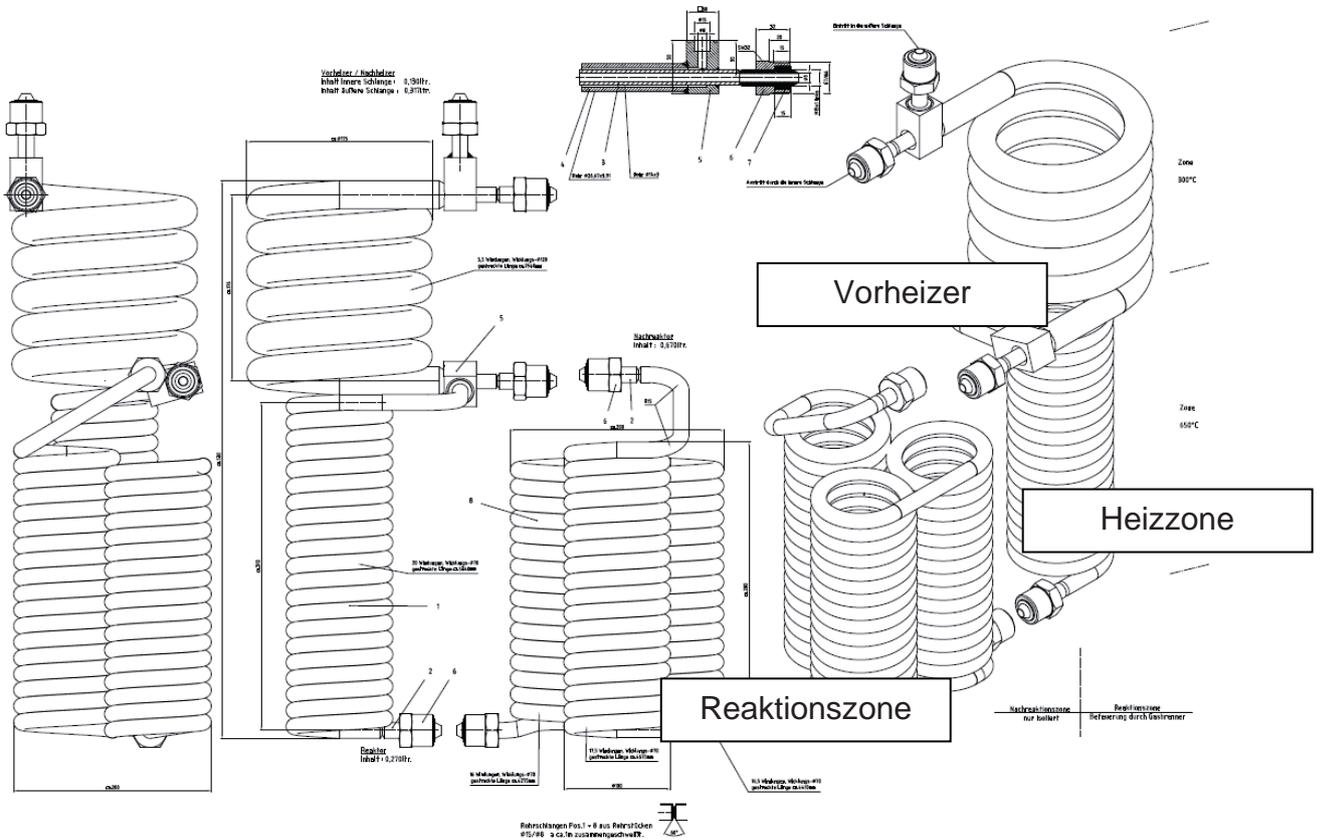


Abbildung 5.2 Konstruktionszeichnung der Reaktorkomponenten

Die Verschraubungen an den Enden der Rohrwendeln wurden bei der Installation der Anlage mit T-Stücken nachgerüstet, um an diesen Stellen Betriebstemperaturen und Drücke erfassen zu können. Die Komponenten wurden eingehaust und isoliert.

Bei der Fertigung der Teile wurde aufgrund technischer Probleme leicht von der ursprünglichen Konstruktion abgewichen. Das Außenrohr des Vorheizers wurde nicht wie vorgesehen aus Inconel 625, sondern aus Edelstahl SS 316 gefertigt und der Biegeradius wurde vergrößert. Versuche das Außenrohr wie geplant aus Inconel 625 zu fertigen, schlugen fehl. Bei den Versuchen, das Rohr zu biegen, riss es mehrmals auf. Der daraufhin verwendete Edelstahl SS316 konnte problemlos verarbeitet werden. Hinsichtlich der Temperaturbelastung ist dieser Ersatzwerkstoff bedenkenlos, da die Temperaturen an den heißesten Zonen des Vorheizers im Betrieb maximal Werte von 400°C erreichen. Für diese Temperaturen und die entsprechenden Drücke ist der Werkstoff zugelassen.

Des Weiteren wurden die vorgesehenen Wärmestrahlebleche (zur Verbesserung der Wärmeübertragung) innerhalb der Reaktorwendeln nicht eingesetzt. Bei Drucktests der Wendeln wurde beobachtet, dass sich die Wendeln bei Druckbeaufschlagung stark ausdehnen, so dass die geplanten Schweißverbindungen zur Fixierung der Strahlebleche nicht realisiert werden konnten.

Die Gesamtkonstruktion in der Einhausung ohne Isolierung zeigt Abbildung 5.3.

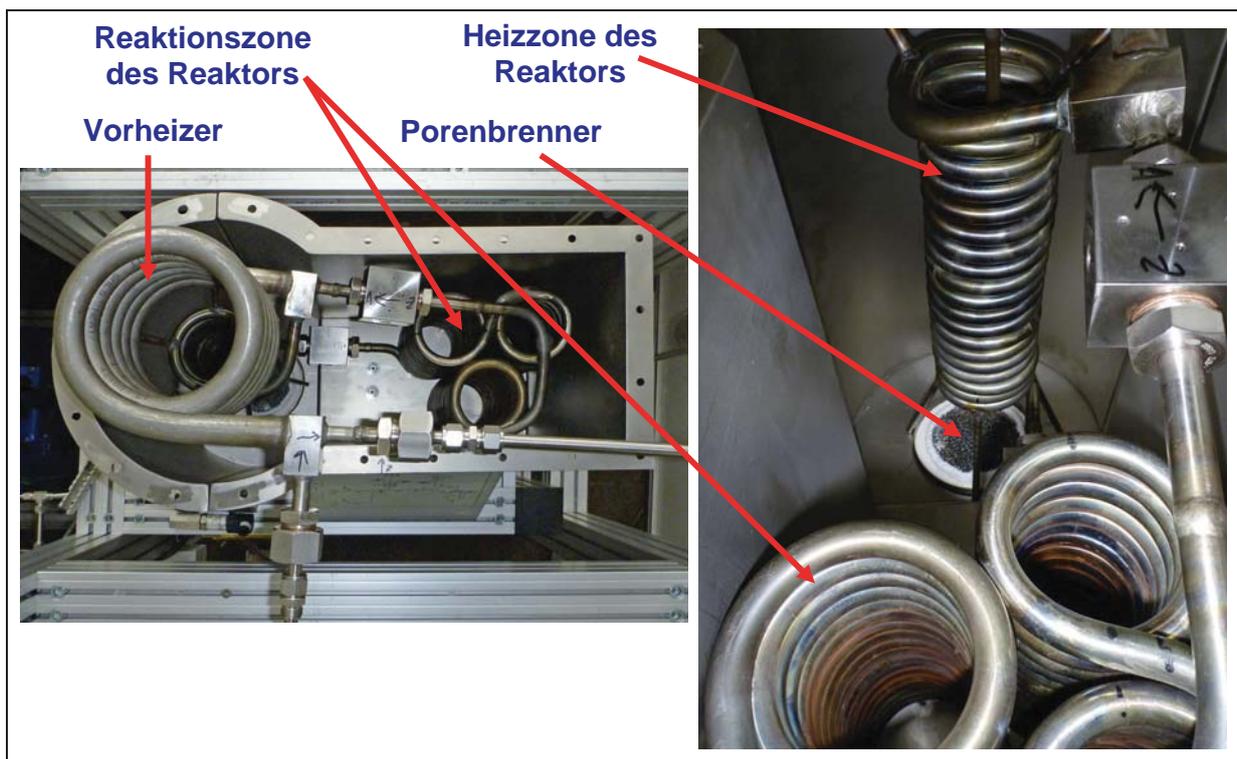


Abbildung 5.3 Fertigmontierte Komponenten in der Einhausung

Der Probetrieb der SCWR-Anlage mit Wasser zeigte, dass mit den Schraubverbindungen an den Kreuzstücken (Temperatur- und Druckmesspunkte) auf Grund der dort auftretenden Kräfte während des Aufheizvorgangs und während des Abkühlvorgangs keine dauerhaft dichten Verbindungen möglich sind.

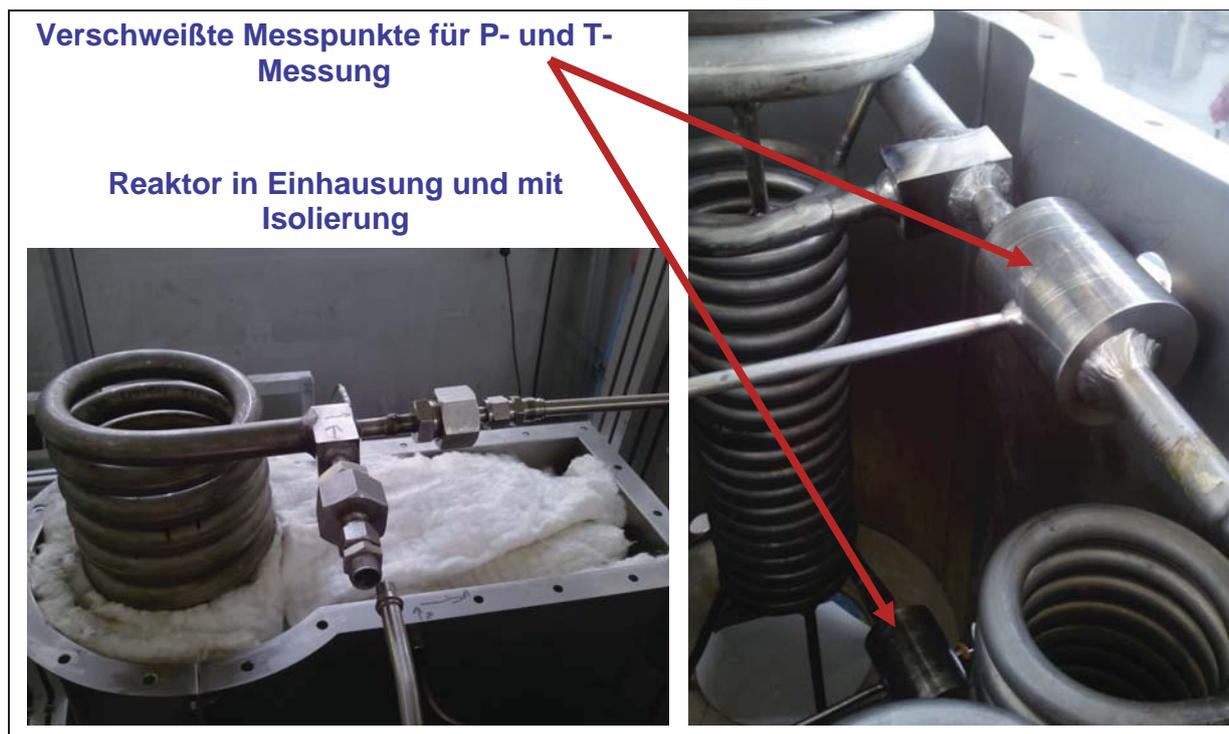


Abbildung 5.3 Verschweißte T-Stücke (rechts) und das isolierte Reaktorsystem in der Einhausung (links).



Abbildung 5.4 Fertig montierte SCWR-Anlage

Da dies im Reformierungsbetrieb eine hohe Gefahr darstellt, wurden die Schraubverbindungen durch Schweißverbindungen ersetzt. Die verschweißten T-Stücke und das isolierte Reaktorsystem zeigt Abbildung 5.4.



Abbildung 5.5 Fertig montierte SCWR-Anlage im Betrieb

Die betriebsbereite Anlage zeigen die Abbildungen 5.4 und 5.5. Der Anlagenbetrieb erfolgt analog zu dem der SCWR-Laboranlage wie folgt:

Von den 20 l fassenden Vorratsbehältern, platziert oberhalb der Hochdruckpumpen, wird mit einer Pumpe Wasser und mit der zweiten Pumpe das zu reformierende Glycerin bzw. eine wässrige Glycerinlösung in die zum Reaktor führenden Leitungen gepumpt. Zur Vergleichmäßigung des Drucks sind die Hochdruckpumpen mit Pulsationsdämpfern ausgestattet. Zwei analoge Manometer zeigen den Druck hinter den Pumpen an (siehe Abbildungen 5.4 und 5.5). Die beiden Leitungen werden in einem statischen Mischer zusammengeführt.

Die zu reformierende Glycerinlösung wird anschliessend oben in den Vorheizer geleitet, in welchem die Wärme der heißen Reaktionsprodukte übertragen wird. Die vorgewärmte Reaktionslösung verlässt den Vorheizer unten und wird von oben in die Heizzone geleitet, in welchem sie vom Porenbrenner auf überkritische Temperaturen gebracht wird. Die Reaktionslösung gelangt von unten aus der Heizzone in die Reaktionszone, welche aus drei hintereinander geschalteten Wendeln besteht.

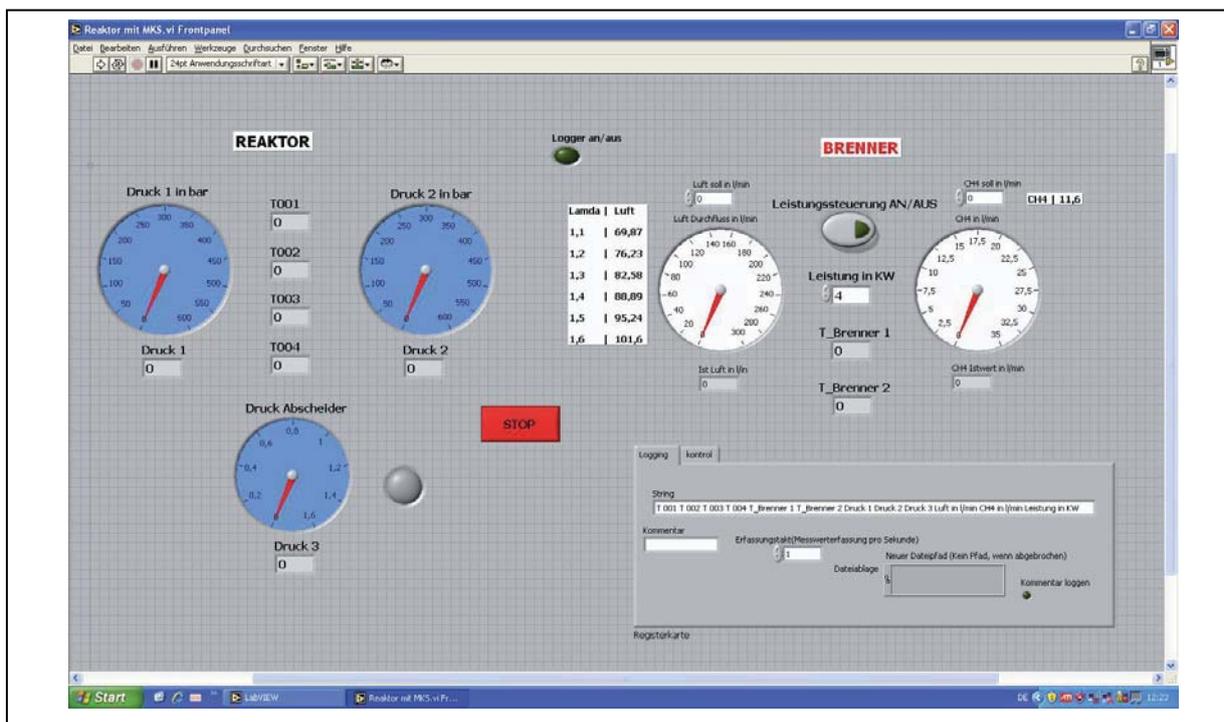


Abbildung 5.6 Bildschirmoberfläche der in LabVIEW programmierten Reaktorüberwachung und der Brennersteuerung.



Abbildung 5.7 Gasversorgung des Brenners, Messgeräte zur Gasanalyse und Schaltschrank Prozessüberwachung

Aus der Reaktionszone wird die Produktphase in den Kühler geleitet. Hinter dem Kühler werden die Reaktionsprodukte über einen Vordruckregler auf nahe Atmosphärendruck entspannt. Im nachfolgenden Abscheider erfolgt die Abtrennung der flüssigen Phase von der Gasphase.

Der Abscheider ist mit einem elektronischen Druckaufnehmer, einem Notablasshahn und einem Anschluss zur Inertgasspülung ausgestattet.

Die gasförmigen Produkte werden durch einen Gaszähler geführt. Hinter dem Gaszähler befindet sich ein Gasprobenahmeanschluss für die Messgasaufbereitung und Gasanalysatoren. Der größere Anteil der Produktgase gelangt nach dem Gaszähler zu einer thermischen Nachverbrennung.

Für die Überwachung der SCWR-Anlage, die Aufnahme, Speicherung und Auswertung der Messwerte, sowie für die Steuerung des Brenners wurde das Programm LabVIEW, angepasst auf die spezifischen Bedürfnisse, benutzt. Die Bildschirmoberfläche des Programms zeigt Abbildung 5.6.

Die fertige Anlage wurde mit reinem Wasser in Betrieb genommen. Damit wurde die Dichtheit des Systems überprüft und es wurde untersucht, ob die vorgesehenen Temperaturen in den verschiedenen Komponenten der Anlage erreicht bzw. auch nicht überschritten werden. Dadurch konnte auch demonstriert werden, dass das vorher nur mit der SCWR-Laboranlage im kleinen Maßstab untersuchte Reaktorkonzept erfolgreich in den Technikumsmaßstab überführt wurde.

Wie auch bei den Voruntersuchungen mit der SCWR-Laboranlage erreichte das Wasser in der Reaktionszone eine stabile Temperatur von etwa 400°C.

Die Anlage konnte mit einem Volumenstrom von bis zu 6 kg Flüssigkeit/h betrieben werden, bei höheren Volumenströmen sanken die Temperaturen in der Heiz- und Reaktionszone so weit ab, dass ein Reformierungsbetrieb mit Glycerin nicht mehr möglich war. Die Anlage erreichte damit ca. 50% der vorgesehenen Leistung.

Dieses Ergebnis kann noch wesentlich verbessert werden, weil ein hohes Optimierungspotenzial vorhanden ist. Das besteht in konstruktiven Maßnahmen zur Verbesserung des Wärmeeintrags in die Reaktionslösung und in Verbesserungen des Brennerbetriebs, wodurch die Leistung der Anlage noch stark erhöht werden kann:

- Durch den Einsatz der ursprünglich vorgesehenen Wärmestrahlebleche, welche wegen den Problemen bei der Anbringung nicht installiert wurden, kann eine bessere Verteilung der Wärmestrahlung im Inneren der Heizzone erreicht werden.
- Zweckdienlich ist auch das Anbringen eines zylindrischen Wärmestrahleblechs außen um die Heizonenwendel. Z. Zt. ist die Heizonenwendel mit Isoliermaterial ummantelt, in der die eindringende Strahlungswärme zumindest zum Teil verlorenght.
- Durch eine Verringerung der Luftzahl des Brenners ist es möglich, höhere Brennertemperaturen zu erreichen, wodurch eine Erhöhung des Volumenstroms der zu reformierenden Reaktionslösung ermöglicht wird.
- Der Porenbrenner muss ausführlich getestet werden, um die optimalen Betriebspunkte zu finden. Bei hohen Brennerleistungen ist der benötigte Luftvolumenstrom entsprechend hoch, was zu einer Verschiebung der heißen Reaktionszone im Porenbrenner führt. Bei den hohen Luftvolumenströmen wandert diese Reaktionszone auf die Brenneroberfläche und sogar darüber

hinaus (die Flamme „hebt“ ab). Dies führt dazu, dass der untere Teil des Reaktors nicht mehr effektiv beheizt wird. Hier besteht hinsichtlich der Betriebsparameter des Brenners noch Optimierungsbedarf.

Als Ergebnis ist festzustellen, dass die Funktionsfähigkeit der Anlage erfolgreich demonstriert werden konnte. Die Ergebnisse zeigen auch, dass es weitere Möglichkeiten zur deutlichen Erhöhung der Anlagenleistung gibt.

A6 Reformierung von Glycerin mit der SCWR-Anlage

Die SCWR-Anlage wurde abschließend im Reformierungsbetrieb charakterisiert. Es wurde Pharmaglycerin verwendet, da die Reformierung mit demineralisiertem Rohglycerin noch nicht ohne eventuelle Anlagenstörungen (Verstopfung der Reaktionsleitungen) durchgeführt werden kann. (Hierzu sind noch weitere Arbeiten notwendig, siehe Kapitel A4.2).

Bei den Reformierungsversuchen sollten drei verschiedene Glycerinkonzentrationen eingesetzt werden, eine 15%-ige, eine 25%-ige und eine 40%-ige Lösung.

Der Versuchsablauf der Reformierung war bei allen Versuchen gleich:

Die Anlage wurde über den Vordruckregler auf einen Prozessdruck von 260 bis 270 bar gebracht. Mit Pumpe 1 wurde ausschließlich Wasser in das System gefahren, Pumpe 2 konnte entweder Wasser oder die Glycerinlösung fördern.

Die gewünschte Brennerleistung wurde mit den entsprechenden Volumenströmen an Luft und Methan eingestellt. Das Anfahren des Brenners erfolgte durch stufenweise Erhöhung der Leistung bis zu den benötigten Werten von max. 12 kW.

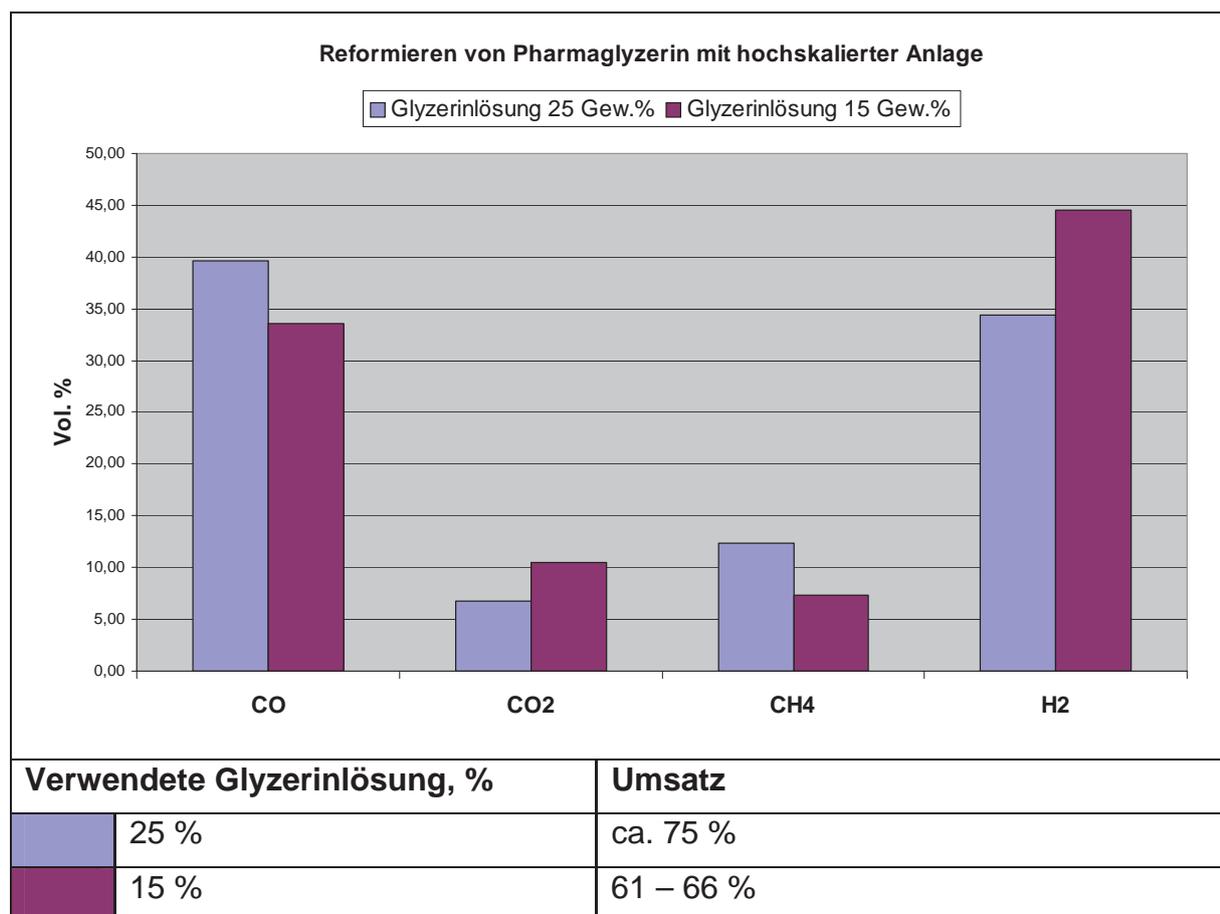


Abbildung 6.1 Produktgaszusammensetzungen und Umsätze bei der Reformierung von Pharmaglycerin in der hochskalierten SCWR-Anlage.

Beim Erreichen der für den Reformierungsprozess notwendigen Temperaturen in der Heizzone (typischerweise 650°C) wird auf Glycerinzufuhr umgeschaltet. Das Produktgas (max. erhaltener Volumenstrom 60 l/h) wird online analysiert und in die externe Nachverbrennungsstufe geleitet.

Zur Beendigung des Reformierungsprozesses werden die Pumpen wieder zurück auf Wasserzufuhr geschaltet. Die Anlage wird so lange beheizt und mit Wasser betrieben, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt.

Bei den Versuchen mit den Glycerinmischungen wurden neben der Gaszusammensetzung die Temperatur- und Druckverläufe registriert. Die Temperaturverläufe zeigen keine Auffälligkeiten und entsprechen denjenigen, die beim Betrieb mit reinem Wasser erhalten werden.

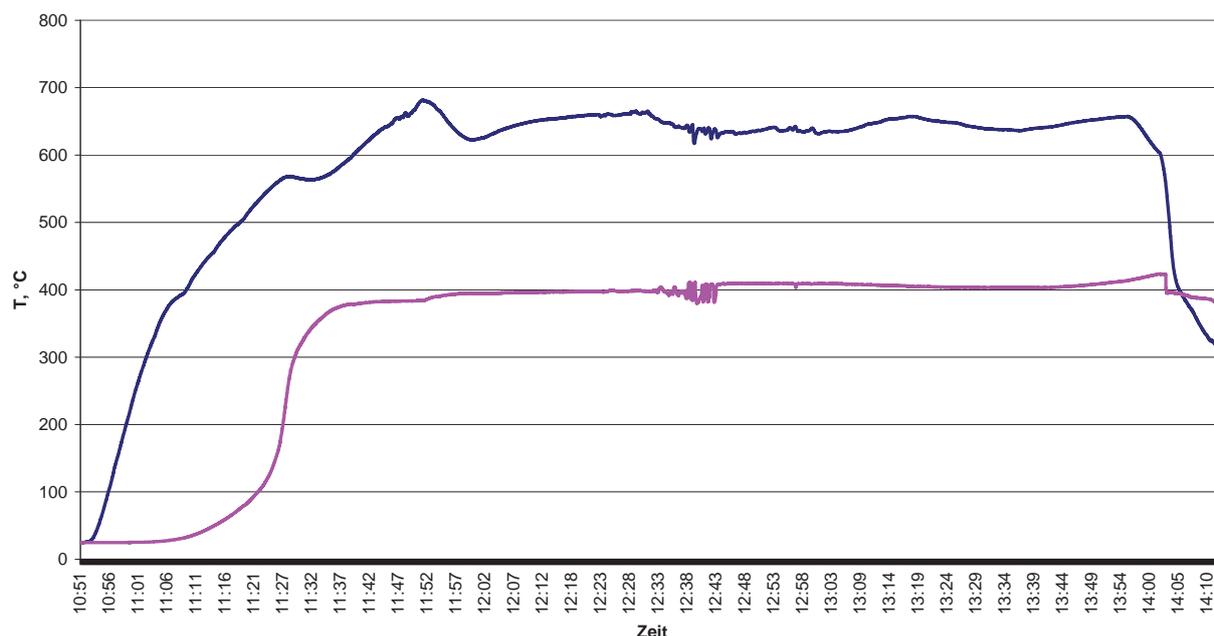


Abbildung 6.2 Zeitliche Verläufe der Temperaturen in der Heizzone (obere Kurve) und in der Reaktionszone (untere Kurve) bei der Reformierung einer 25%-igen Glycerinlösung.

Die Druckprofile im Reaktor (Abbildung 6.3) und im Abscheider (Abbildung 6.4 und 6.5) weisen starke Schwankungen auf.

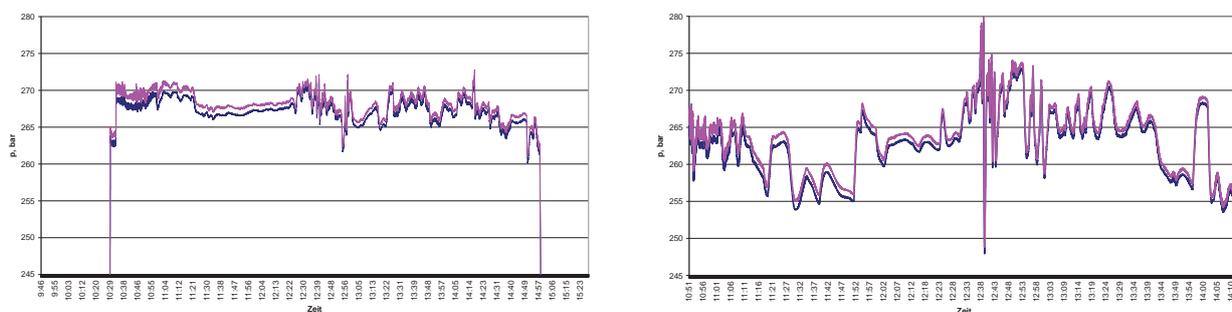


Abbildung 6.3 Druckverläufe im Reaktor bei der Reformierung einer 15%-igen (links) und 25%-igen (rechts) Glycerinlösung

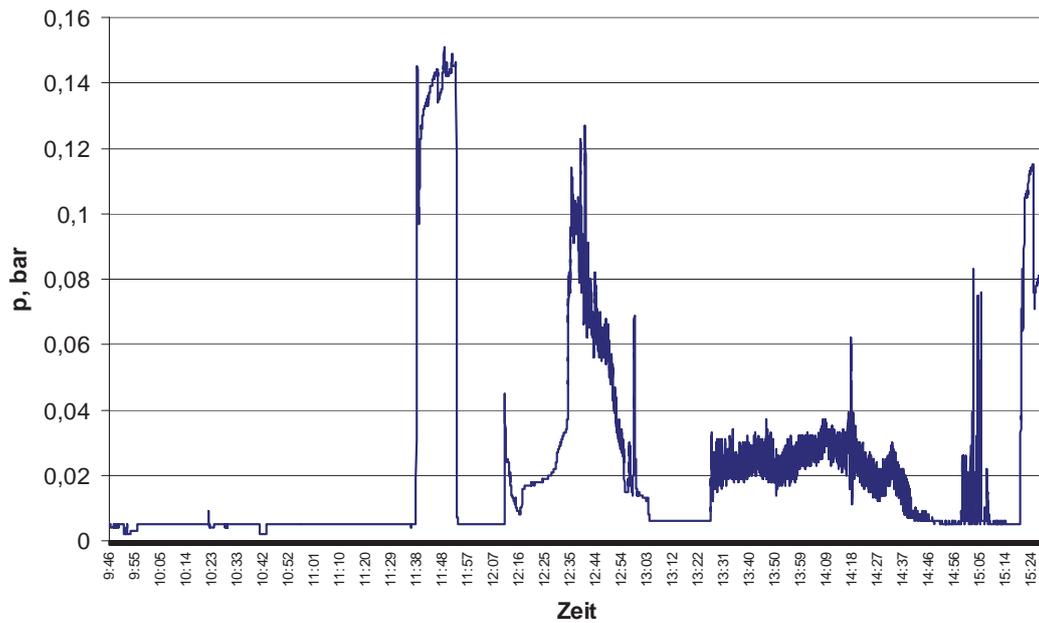


Abbildung 6.4 Druckverlauf (Überdruck) im Abscheider bei der Reformierung einer 15%-igen Glycerinlösung.

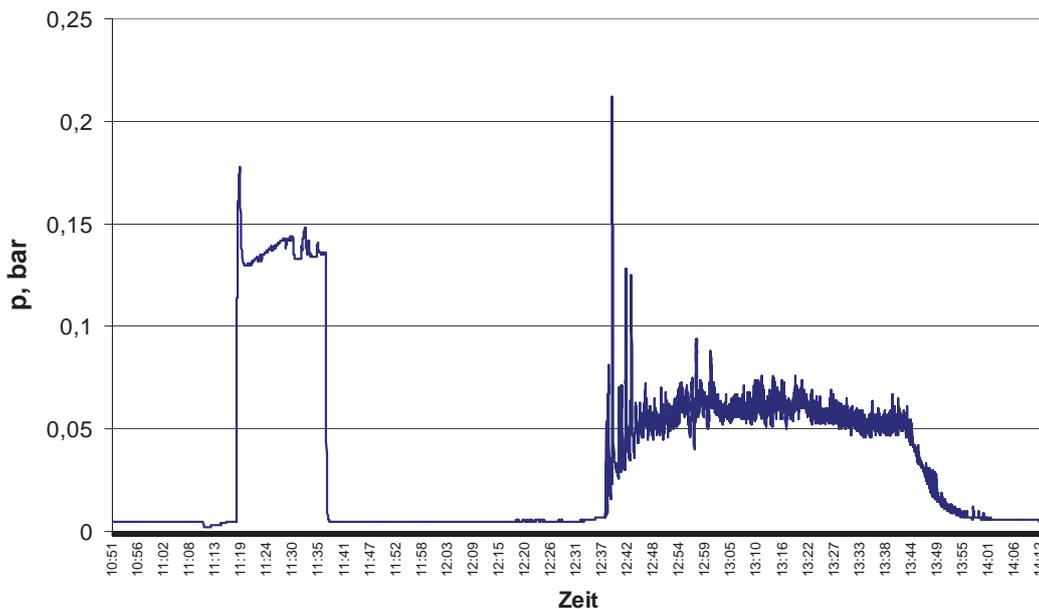


Abbildung 6.5 Druckverlauf (Überdruck) im Abscheider bei der Reformierung einer 25%-igen Glycerinlösung.

Druckschwankungen im Reaktor von bis zu ± 15 bar sind typisch für den Reformierungsverlauf. Die beobachteten Druckstöße im Abscheider waren jedoch unerwartet. Vor allem in der Anfahrphase werden starke Druckoszillationen registriert. Im weiteren Betriebsverlauf sinken zwar die Amplituden dieser Oszillationen, verschwinden jedoch nicht wie gewünscht vollständig.

Tabelle 6.1 Vergleich der Produktgaszusammensetzungen, welche bei der Reformierung von Glycerin (Konzentrationsbereich 15% - 20%) mit der SCWR-Laboranlage und der hochskalierten neuen SCWR-Anlage erhalten werden.

	SCWR-Laboranlage mit neuem Reaktorkonzept (Heizzone : Reaktionszone 1:2,5)	Neue SCWR-Anlage
H₂	50 – 55 Vol.-%	34 - 45 Vol.-%
CH₄	10 - 15 Vol.-%	7 - 12 Vol.-%
CO	2 - 7 Vol.-%	33 - 40 Vol.-%
CO₂	25 - 30 Vol.-%	7 - 11 Vol.-%

Versuche mit der 40%-igen Glycerinlösung wurden aus sicherheitstechnischen Gründen nicht mehr durchgeführt, da bei der Reformierung der 25%-igen Lösung Druckstöße von bis zu 30 bar registriert wurden. Hier sind weitere Arbeiten notwendig, um die Höhe dieser Druckschwankungen zu reduzieren bzw. deren Ursache zu erforschen und zu beheben.

Die Gaszusammensetzungen der erhaltenen Produktgase weichen von denjenigen ab, welche bei dem Betrieb der Laboranlage (mit dem neuen Reaktorkonzept) gemessen wurden. Zwar sinken wie erwartet die H₂- und CO₂-Anteile mit steigender Glycerin-Ausgangskonzentration und die CH₄- und CO-Anteile steigen entsprechend, jedoch ist der CO₂-Anteil generell sehr viel höher als bei den Versuchen mit der Laboranlage.

Niedrige CO₂-Gehalte Werte waren in den Vorversuchen eher typisch für schlecht verlaufende Reformierungsprozesse, die mit hohen Anteilen an Crackprodukten und verstärkter Ruß- und Teerbildung einhergingen.

Bis auf die Höhe der Druckstöße verläuft die Reformierung in der neuen Anlage problemlos, es findet keine Ruß- oder Teerbildung statt. Auch ist die Kontaktzeit (Reaktionszeit) ausreichend lang, es werden Umsätze von bis zu 75% erzielt

Die niedrigen H₂- und hohen CO-Anteile weisen allerdings darauf hin, dass die Shift-Reaktion nicht in dem Ausmaß abläuft wie bei den Versuchen mit der Laboranlage. Dies ist vermutlich auf das viel geringere Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis im Reaktor zurückzuführen. Im Vergleich mit der SCWR-Laboranlage wurde dieses Verhältnis mit der Hochskalierung deutlich, um den Faktor ca. 4 verringert.

Je nach geplanter weiterer energetischer Verwertung des Produktgases können die mit der neuen Anlage erhaltenen, niedrigen H₂- und CO₂-Anteile verbunden mit hohen CO-Anteilen von Vorteil sein, da der Heizwert dieses Produktgases höher ist, als das Produktgas aus der Laboranlage.

Wird jedoch ein wasserstoffreiches Gas, z.B. zur Verwertung in Brennstoffzellen, benötigt, so müsste hinter dem SCWR-Reaktor noch eine Shift-Stufe installiert werden. Soll das Produktgas stofflich weiterverwertet werden, z.B. für Synthesen neuer Produkte, so sind entsprechende katalysatorgestützte Prozesse nachzuschalten. Von Vorteil ist hier auf jeden Fall, dass das Produktgas vor der

Entspannung auf einem sehr hohen Druckniveau anfällt, was für nachfolgende Syntheseschritte, die üblicherweise hohe Drücke erfordern, von Vorteil ist.

Tabelle 6.2 Vergleich der Heizwerte der bei der Reformierung einer 25 %-igen Glycerinlösung erhaltenen Produktgase (SCWR-Laboranlage und hochskalierte neue SCWR-Anlage)

	SCWR-Laboranlage mit neuem Reaktorkonzept Heizzone : Reaktionszone 1:2,5 Reformierung 25 % Glycerin		Neue SCWR-Anlage Reformierung 25 % Glycerin	
		Anteiliger Heizwert*		Anteiliger Heizwert*
H₂	53 Vol.-%	5,724 kJ/l	34 Vol.-%	3,672 kJ/l
CH₄	12 Vol.-%	4,308 kJ/l	12,5 Vol.-%	4,488 kJ/l
CO	5 Vol.-%	0,630 kJ/l	39,5 Vol.-%	4,977 kJ/l 7
CO₂	29 Vol.-%	0,000 kJ/l	7 Vol.-%	0,000 kJ/l
Summe	99 Vol.-%	10,662 kJ/l	93 Vol.-%	13,137 kJ/l
* Heizwerte	H ₂ : 10,8 kJ/l, CH ₄ : 35,9 kJ/l, CO: 12,6 kJ/l, CO ₂ : 0 kJ/l			

A7 Kopplung der SCWR-Anlage mit einem BHKW

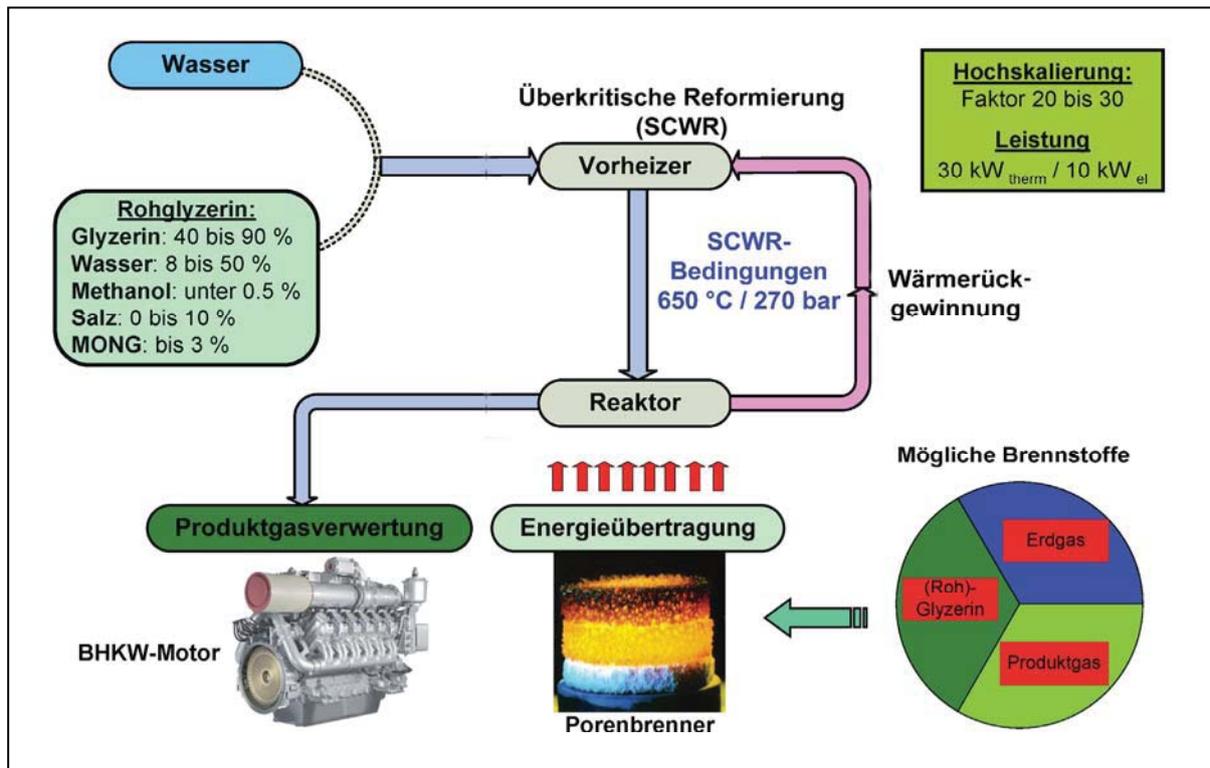


Abbildung 7.1 Schematische Darstellung des Gesamtkonzepts. (Vorgesehen war die Verwertung des Produktgases in einem BHKW).

Nach Entwicklung und Inbetriebnahme der hochskalierten SCWR-Anlage und erfolgreichem Versuchsbetrieb sollte die Anlage mit einem an der Forschungsstelle vorhandenen Motor-BHKW gekoppelt werden, um das Produktgas energetisch zu verwerten.

Nach eingehenden Beratungsgesprächen mit dem Lieferanten des BHKW ergaben sich folgende Anforderungen an den BHKW-Betrieb mit dem Produktgas:

- Der auf Erdgasbetrieb ausgelegte Motor muss umgebaut und die Betriebsparameter des Motors müssen angepasst werden. Diese Änderungen müssen spezifisch für eine konkrete Produktgaszusammensetzung vorgenommen werden. Es sind nur minimale Schwankungen in der Gaszusammensetzung für den BHKW-Betrieb zulässig.

Für die Anpassung des Motors muss dieser ca. 10 Stunden lang mit einem genau spezifizierten Gas betrieben werden. Innerhalb dieses Zeitraums werden die Motoreinstellungen vorgenommen, so dass er anschließend einwandfrei läuft und nicht durch ungeeignete Verbrennungsabläufe geschädigt wird.

- Das Produktgas muss dem Motor mit einem Überdruck von 25-30 mbar zur Verfügung stehen. Über diesen Bereich hinausgehende Druckschwankungen sind nicht tolerierbar.

- In Abhängigkeit von der konkreten Gaszusammensetzung wird der Motor mit Produktgas-Volumenströmen zwischen 2 m³/h und 10 m³/h betrieben.

Die ersten Betriebserfahrungen mit der neuen Anlage zeigten, dass die Reformierung von Glycerin zwar wie geplant mit hohen Umsatzraten abläuft, jedoch eine direkte Einspeisung des Produktgases in das Motor-BHKW auf Grund folgender Resultate nicht möglich ist:

- Bei der Reformierung treten im Reaktor Druckschwankungen bis zu ± 15 bar auf. Diese Druckschwankungen wirken sich über das Entspannungsventil auf den Druck im Abscheider aus. Das Druckniveau im Abscheider kann zwar auf minimal 50 mbar eingestellt werden, es treten jedoch durch die Druckstöße im Reaktor auch im Abscheider Druckspitzen von bis zu 20 mbar auf. Auf Grund dieser Schwankungen ist eine direkte Einspeisung in das Motor-BHKW nicht möglich.
- Die Reformierung einer ca. 40 %-igen Glycerinlösung ist ohne weitergehende Anpassungen des Anlagenbetriebs unter sicherheitstechnischen Aspekten zunächst nicht möglich. Bereits bei der Reformierung einer 25 %-igen Glycerinlösung wurden anfänglich hohe Druckstöße von bis zu ± 15 bar im Reaktor registriert. Auf Grund der Erfahrungen mit der Laboranlage waren bei direkter Einspeisung einer 40 %-igen Glycerinlösung noch höhere Druckstöße zu erwarten, die einen sicheren Anlagenbetrieb gefährden.

Die ersten Betriebserfahrungen zeigten jedoch auch, dass sich die Druckstöße nach einer gewissen Betriebszeit reduzieren. Aus diesem Grund muss die Anfahroutine der Anlage dergestalt weiterentwickelt werden, dass die Glycerinkonzentration schrittweise im Betrieb erhöht werden kann, um so die angestrebten Glycerinkonzentrationen von 40 % zu erreichen. Hierzu sind weitere umfangreiche Arbeiten notwendig, die innerhalb des Projekts nicht mehr geleistet werden konnten.

- Die Gaszusammensetzung des Produktgases ist nicht stabil, es treten Schwankungen auf. Auch diese Schwankungen reduzieren sich nach dem Anfahrvorgang der Anlage mit zunehmender Betriebszeit. Auch hier sind weitere Arbeiten notwendig, um eine stabilere Gaszusammensetzung gewährleisten zu können. Eine direkte Einspeisung in das Motor-BHKW ist ohne eine Vergleichmäßigung der Produktgaszusammensetzung nicht möglich.

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass weitere Arbeiten an der Anlage notwendig sind, um die gewünschten Spezifikationen des Produktgases für die gewünschte Dauer der Einspeisung in das Motor-BHKW sicherstellen zu können.

Unabhängig von den dabei erreichbaren Verbesserungen der Betriebsstabilität wird es notwendig sein, das Produktgas vor der Einleitung in das Motor-BHKW in einem Druckbehälter zwischenspeichern. Dadurch sollen einerseits die Druckschwankungen ausgeglichen werden und andererseits eine Vergleichmäßigung der Produktgaszusammensetzung sichergestellt werden.

Anmerkung: Die Zusammensetzung des mit der neuen SCWR-Anlage erzeugten Produktgases konnte wegen der Verzögerungen im Projektablauf erst gegen Ende des Vorhabens ermittelt werden. Wie oben dargestellt, war eine direkte Einspeisung des Gases in das BHKW nicht möglich.

Für die Einstellung des vorgesehenen Motor-BHKW am IUTA auf eine konkrete Produktgaszusammensetzung ist laut Angaben des BHKW-Lieferanten ein ca. 10-stündiger kontinuierlicher Betrieb des Motors mit dem spezifizierten Gas notwendig. Dieser hätte über ein Gasreservoir mit einem entsprechenden synthetischen Gasgemisch realisiert werden müssen. Bei einem für die Einstellarbeiten benötigten Brenngasverbrauch von ca. $8 \text{ m}^3/\text{h}$ wären also ca. 80 m^3 Brenngas notwendig. Da ein kontinuierlich arbeitendes Gasmischsystem nicht zur Verfügung stand, hätte das benötigte Gas aus Druckgasflaschen entnommen werden müssen. Rücksprachen mit der Air Liquide GmbH ergaben, dass auf Grund des CO-Anteils des Gases dieses nur in Schwerstahlflaschen (40 l, 98 bar) lieferbar ist. Für die benötigte Gasmenge von 80 m^3 ergibt sich damit eine Anzahl von ca. 20 Flaschen, deren Preis von Air Liquid mit 630 €/ Flasche angegeben wurde. Damit ergeben sich Kosten von ca. 12.600 € für 80 m^3 synthetisches Brenngas.

Da die Zusammensetzung des Brenngases der neuen SCWR-Anlage erst gegen Ende der Projektlaufzeit ermittelt werden konnte, war die vorherige Anpassung des BHKW mit synthetischem Brenngas nicht sinnvoll.

Aus technischen und wirtschaftlichen Erwägungen sollte die Anpassung des BHKW erst dann erfolgen, wenn das Brenngas über einen Zwischenspeicher direkt über die SCWR-Anlage bereitgestellt werden kann. Bei den Planungen zum Projektablauf sind die Projektbeteiligten davon ausgegangen, dass die Anpassung des BHKW an ein wasserstoffreiches Brenngas unabhängig von der Betriebsbereitschaft der SCWR-Anlage vorgenommen werden kann. Diese Annahme erwies sich als unrealistisch.

A8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel des F&E-Vorhabens „Brenngaserzeugung aus Abfällen der Biodieselproduktion mit überkritischem Wasser zur Verwertung mit einem Verbrennungsmotor“ war die Entwicklung einer Technikumsanlage, mit der Rohglyzerin, das als Koppelprodukt bei der Biodieselproduktion anfällt, durch Reformierung mit überkritischem Wasser (SCWR – Super Critical Water Reforming) zu einem hochkalorischen Brenngas umgesetzt werden kann. Das Brenngas sollte anschließend in einem Motor-BHKW thermoenergetisch nutzbar sein.

Basierend auf einer an der Forschungsstelle IUTA vorhandenen kleinen SCWR-Laboranlage wurde eine SCWR-Anlage für höhere Durchsätze konstruiert, gefertigt und in Betrieb genommen.

Die SCWR- Laboranlage wurde genutzt, um

- das Anlagenkonzept für eine Technikumsanlage zu entwickeln und
- die Eignung zur Reformierung von Rohglyzerinproben, welche verschiedenen Prozessschritten der Biodieselherstellung eines Biodieselherstellers entstammen, experimentell zu überprüfen.

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass Rohglyzerin vor der Reformierung für einen dauerhaften und sicheren SCWR-Anlagenbetrieb durch geeignete Verfahren entsalzt werden muss. Eine solche Demineralisierung ist nach dem Stand der Technik verfügbar. Der notwendige Entsalzungsprozess kann daher zukünftig ohne weiteren Entwicklungsaufwand vor den eigentlichen SCWR-Prozess geschaltet werden.

Die in Rohglyzerin weiterhin vorhandenen organischen Begleitstoffe stören den Reformierungsprozess dagegen nur geringfügig. Sie müssen daher nicht entfernt werden.

Bei der Konstruktion der neuen, hochskalierten SCWR-Anlage lagen die Schwerpunkte auf der

- Realisierung der Reaktorheizung über einen Porenbrenner, welcher mit verschiedenen Brennstoffen (Erdgas, Produktgas der Reformierung, Rohglyzerin) betrieben werden kann,
- Nutzung des Wärmeinhalts des Produktgases zur Vorheizung der Edukte (Glyzerin-Wasser-Gemisch) und auf der
- Integration der Anlagenkomponenten (Porenbrenner, Vorheizer, Reaktor) zu einem kompakten System.

An der Forschungsstelle TU Bergakademie Freiberg wurde ein Porenbrenner entwickelt und gebaut, der sowohl mit Erdgas (Methan) als auch mit wasserstoffhaltigen (Schwach-)Gasen betrieben werden kann. Dabei ist ein Wasserstoffanteil von bis zu 50 Vol.-% möglich. Damit kann dieser Brenner auch für die direkte Verbrennung industrieller Prozessgase, z. B. von Kuppelgasen, eingesetzt werden. Die in dem Vorhaben angestrebte direkte Verbrennung von Rohglyzerin war in dem Porenbrenner nicht möglich, da die poröse Matrix (aus siliziuminfiltriertem Siliziumcarbid SiSiC) durch den anorganischen Anteil im Rohglyzerin in kürzester Zeit zerstört wird. Auch hier ergibt sich die Forderung das

Rohglyzerin zu entsalzen. Die Verbrennung des (nicht entsalzten) Rohglyzerins in einer Al_2O_3 Schüttung erwies sich als möglich, ist jedoch noch optimierungsbedürftig.

Nach den Erkenntnissen aus den Voruntersuchungen wurde eine vergrößerte SCWR-Anlage konstruiert, gebaut und in Betrieb genommen. Für die damit durchgeführten Untersuchungen wurde reines Glyzerin verwendet, in zukünftigen Arbeiten kann entsalztes Rohglyzerin eingesetzt werden. Die Reformierung des Glyzerins verlief wie erwartet weitestgehend problemlos mit Umsätzen von bis zu 75%. Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktgases unterscheidet sich allerdings signifikant von dem Gas, das mit der SCWR-Laboranlage erhalten wurde: Der CO-Gehalt ist sehr viel höher, der Gehalt an H_2 und CO_2 deutlich geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die von der Stahloberfläche katalysierte Shift-Reaktion (Reaktion von CO und H_2O zu H_2 und CO_2) wegen des um den Faktor 4 geringeren Oberflächen- zu Volumen-Verhältnisses des Reaktors in einem sehr viel geringeren Umfang abläuft als in der SCWR-Laboranlage. Je nach weiterer Verwertung des Produktgases ist dies kein Nachteil, da der Brennwert dadurch sogar geringfügig steigt.

Die geplante Kopplung der SCWR-Anlage mit dem Motor-BHKW konnte nicht realisiert werden.

Zu starke Druckschwankungen auf der Produktgasseite und eine zeitlich nicht ausreichend stabile Produktgaszusammensetzung machen eine direkte Einspeisung in den Motor unmöglich. Es ist ein Gas-Zwischenspeicher notwendig, der diese Schwankungen dämpft bzw. ausgleicht. Der Aufbau eines entsprechenden Speichersystems und die damit verbundenen, nicht vorhersehbaren zusätzlichen Arbeiten an der neuen SCWR-Anlage (z.B. Entwicklung geeigneter Anfahr- und Betriebsstrategien) konnten innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

Die Ziele des Vorhabens wurden mit Ausnahme der Kopplung der Anlage an das Motor-BHKW erreicht.

Bezogen auf die Einsetzbarkeit von Rohglyzerin ist das wichtigste Ergebnis des Vorhabens, dass eine überkritische Reformierung des Rohglyzerins dann realisierbar ist, wenn dieses vorher aufbereitet wird. Die heutzutage etablierten Methoden zur Biodieselherstellung verursachen eine relativ hohe Salzlast (bis 10 %), die dadurch eine direkte thermoenergetische Verwertung über eine SCWR-Anlage ohne die Vorschaltung eines Demineralisierungsprozesses unmöglich macht.

Weitere Entwicklungsarbeiten sollten daher zum Ziel haben, einen geeigneten Entsalzungsschritt so vor die SCWR-Anlage zu schalten, dass ein Gesamtsystem zur Verfügung steht, welches einen kontinuierlichen Betrieb mit Rohglyzerin gestattet.

Auch auf der Produktgasseite sind weitere Arbeiten notwendig, um die geplante Einspeisung des gewonnenen Synthesegases in ein Motor-BHKW zu ermöglichen:

Dazu müssen die Betriebsparameter des Anlagenbetriebs optimiert und insbesondere auch eine geeignete Anfahrstrategie der Anlage erarbeitet werden.

Unabhängig von den dabei erreichbaren Verbesserungen der Betriebsstabilität wird es notwendig sein, das Produktgas vor der Einleitung in das Motor-BHKW in einem Druckbehälter zwischenzuspeichern. Dadurch sollen einerseits die Druckschwankungen ausgeglichen und andererseits eine Vergleichmäßigung der Produktgaszusammensetzung sichergestellt werden.

A9 Projektbezogene Publikationen

Vorträge:

Makhynya, Y., Peil, S., Bathen, D.:

„Überkritische Reformierung von Energieträgern zu Synthesegas“

15. Internationale Fachtagung „Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe“,
Freiberg, 10.-11. September 2009

Anger, S., Stelzner, B., Makhynya, Y., Peil, S., Trimis, D.:

„Development of a porous burner unit for glycerine utilization from biodiesel
production by supercritical water reforming“

HYSYDAYS – 3rd World Congress of young scientists on hydrogen energy systems,
Turin (Italien), 7.-9. Oktober 2009

Peil, S., Makhynya, Y., Bathen, D.:

„Überkritische Reformierung von flüssigen Energieträgern“

1. Fachtagung „Fortschritte der Gasprozesstechnik für die Wasserstoffherzeugung in
Brennstoffzellenanwendungen“

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik gGmbH, Duisburg, 8.-9. Dezember 2009

Anger, S., Makhynya, Y., Peil, S., Trimis, D., Haep, S.:

„Auslegung eines Mehrstoffbrenners für die Umsetzung von Abfällen der
Biodieselproduktion mit überkritischem Wasser“

Jahrestreffen der Fachausschüsse „Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung“
und „Hochtemperatur-Technik“, Magdeburg, 17.-19. Februar 2010

Makhynya, Y., Anger, S., Peil, S., Trimis, D., Bathen, D., Haep, S.:

„Entwicklung eines überkritischen Reformers mittlerer Leistung zur
Brenngaserzeugung aus Rohglyzerin“

Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Gasreinigung und
Hochtemperaturtechnik, Frankfurt am Main, 17 - 18. Februar 2011

Makhynya, Y., Anger, S., Peil, S., Trimis, D., Bathen, D., Haep, S.:

„Entwicklung eines SuperCriticalWater-Reformers (SCW-Reformer) zur Erzeugung
von Brenn- bzw. Synthesegas aus (Roh-)Glyzerin und anderen flüssigen organischen
Energieträgern“

18. Internationale Fachtagung „Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe“,
Freiberg, 13.-14. September 2012

Veröffentlichungen:

Makhynya, Y., Anger, S., Peil, S., Trimis, D., Bathen, D.:

„Entwicklung einer SCWR-Anlage mittlerer Leistung zur Wasserstofferzeugung aus Rohglyzerin“

Chemie Ingenieur Technik 82(9) (2010) S. 1610–1611

Anger, S., Trimis, D., Stelzner, B., Makhynya, Y., Peil, S.:

"Development of a porous burner unit for glycerine utilization from biodiesel production by Supercritical Water Reforming"

International Journal of Hydrogen Energy, Juli 2011, Volume 36, Issue 13, 7877-7883

Poster:

Makhynya, Y., Anger, S., Peil, S., Trimis, D., Bathen, D.:

„Entwicklung einer SCWR-Anlage mittlerer Leistung zur Wasserstofferzeugung aus Rohglyzerin“

28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung 2010, 21.-23.9.2010, Eurogress Aachen

A10 Literaturangaben

[AKe]	A. Kruse, E. Dinjus: “Hot compressed water as reaction medium and reactant - Degradation reactions” J. of Supercritical Fluids, Vol. 41, 2007 , pp. 361-379.
[Ake2]	A. Kruse, E. Dinjus: “Hot compressed water as reaction medium and reactant - Properties and synthesis reactions” J. of Supercritical Fluids, Vol. 39, 2007 , pp. 362-380.
[CCn]	Ch. Collin: „Auslegung eines Wärmeübertragers für den Einsatz in einem SCWR-Reformer“ Studienarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 30. Oktober 2009
[EMn]	E. Müller-Erlwein: „Chemische Reaktionstechnik“ 2. überarbeitete und erweiterte Auflage 2007, ISBN 978-3-8351-0187-6
[JBm]	J.G. van Bennekom, R.H. Venderbosch, D. Assink, H.J. Heeres: “Reforming of methanol and glycerol in supercritical water” J. of Supercritical Fluids 58 (2011) 99– 113
[LOt]	L. Ott, M. Bicker, H. Vogel: “Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: A new chemical process for acrolein production” Green Chem., 2006 , 8, 214–220.
[MHs]	M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, J. W. Tester: “Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation Part A: fundamentals and research” J. of Supercritical Fluids, Vol. 29, 2004 , pp. 265-288.
[MSt]	M. Schubert, J. W. Regler, F. Vogel: “Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 1: Type 1 salts” J. of Supercritical Fluids, Vol. 52, Iss. 1, 2010 , pp. 99-112.
[MSt2]	M. Schubert, J. W. Regler, F. Vogel “Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 2. Type 2 salts and mixtures of two salts” J. of Supercritical Fluids, Vol. 52, Iss. 1, 2010 , pp. 113-124.
[MWe]	M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R. L. Smith, K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus: “Chemical Reactions of C1 Compounds in Near-Critical and Supercritical Water” Chem. Rev. 2004 , 104, 5803-5821
[PSI]	P. Stahl: „Rohrreaktor für Flüssigkeits-Reaktionen mit Gasbildung“ Dissertation, ETH Zürich, 2002
[SOk]	S.-I. Kawasaki, T. Oe, S. Itoh, A. Suzuki, K. Sue, K. Arai: “Flow characteristics of aqueous salt solutions for applications in supercritical water oxidation” J. of Supercritical Fluids, Vol. 42, 2007 , pp. 241-254.
[SPI]	S. Peil, J. Wartmann, M. Kleingries, S. Lüttgens: „Wirtschaftliche Erfolgsaussichten eines neuartigen Verfahrens zur

	Zersetzung organischer Materialien mit überkritischem Wasser unter Gewinnung von Wasserstoff“ Institut für Energie und Umwelttechnik e.V, Duisburg 2005
[TYa]	T. Yoshida, Y. Matsumura: “Reactor Development for Supercritical Water Gasification of 4.9 wt% Glucose Solution at 673 K by Using Computational Fluid Dynamics” Ind. Eng. Chem. Res. 2009 , 48, 8381–8386.
[VDI]	VDI Wärmeatlas 10. bearbeitete und erweiterte Auflage 2006, ISBN-10 3-540-25504-4
[VVo]	V. M. Valyashko: “Phase behavior in binary and ternary water-salt systems at high temperatures and pressures” Pure & Appl. Chem., Vol. 69, No. 11, pp. 2271-2280, 1997 .
[WBr]	W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas: “Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water” J. of Supercritical Fluids, Vol. 22 (2002), 37–53.

A11 Anhang Berechnungen zur wärmetechnischen Auslegung der SCWR-Anlage

Im Folgenden werden die wichtigsten Berechnungen zur Auslegung der Anlage dargestellt. Dabei wurden sowohl die mit der SCWR-Laboranlage experimentell ermittelten Daten, als auch Annahmen und Daten aus der Studienarbeit von C. Collin [CCn] genutzt.

A11.1 Ermittlung des einzuleitenden Massenstroms der Ausgangsstoffe

Die Abbildung 11.1 zeigt die Massenbilanz für den Reaktor. Durch die Hochskalierung soll ein Massenstrom (Wasser-Glyzerin-Gemisch) von 19,605 kg/h erreicht werden. Dabei sind die Temperaturen der Stoffströme weitestgehend festgelegt. Für die Auslegung muss überprüft werden, ob dieser Massenstrom bei der vom Projektpartner festgelegten Brennerleistung von 12 kW realisierbar ist. Dies wird erreicht, indem die Abgastemperatur berechnet wird.

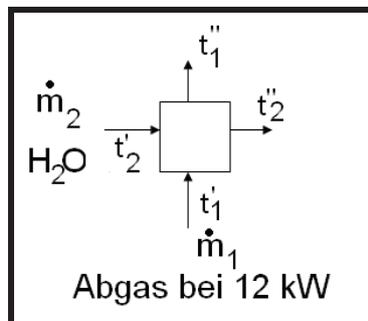


Abbildung 11.1 Massenbilanz

Im Folgenden werden die für die Berechnung notwendigen Massenströme und Temperaturen angegeben.

Massenströme:

$m_1 = 29,38 \text{ kg/h}$ (Brennerabgase)

Der angegebene Massenstrom entspricht dem Abgasmassenstrom bei einer Brennerleistung von 12 kW und einer Luftzahl von 2.

$m_2 = 19,605 \text{ kg/h}$ (vorläufig)

Alle Berechnungen wurden für reines Wasser durchgeführt, da die erforderlichen Stoffdaten für H₂O/Glyzerin-Gemische im überkritischen Bereich nicht ausreichend bekannt sind.

Temperaturen:

$t_2' = 325^\circ\text{C}$: Mit dieser Temperatur sollen die vorgeheizten Ausgangsstoffe aus dem Vorheizger geführt werden.

$t_2'' = 650^\circ\text{C}$: Für einen optimalen Reaktionsverlauf muss mindestens eine Temperatur von 650°C gewählt werden.

$t_1' = 1000^\circ\text{C}$: Die Mindesttemperatur des Abgases wurde experimentell ermittelt. Die höchste Temperatur liegt bei etwa 1400°C .

Berechnung der Abgastemperatur t_1'' :

$$t_1'' = t_1' - \frac{\dot{W}_2}{\dot{W}_1} (t_2'' - t_2') = t_1' - \frac{Cp_2 \cdot \dot{m}_2}{Cp_1 \cdot \dot{m}_1} (t_2'' - t_2') \quad \text{Formel 11.1}$$

mit

$$\dot{W}_2 = \dot{m}_2 \cdot Cp_2 = \frac{19,605}{3600} \cdot 6640 = 36,188 \frac{\text{W}}{\text{K}} \quad \text{Formel 11.2}$$

und

$$\dot{W}_1 = \dot{m}_1 \cdot Cp_1 = \frac{29,38}{3600} \cdot 1294,3 = 10,6 \frac{\text{W}}{\text{K}}$$

Spezifische Wärmekapazitäten Cp :

Cp_1 - Abgas: Das Abgas enthält folgende Komponenten: CO_2 , N_2 , H_2O , O_2 .

Tabelle 11.1 Spezifische Wärmekapazitäten [VDI]

Cp_1	N_2	H_2O	CO_2	O_2
$350^\circ\text{C} / 1\text{bar}$	1,080	2,040	1,089	1,01
$1000^\circ\text{C} / 1\text{bar}$	1,215	2,478	1,297	1,137

Aus der bekannten Zusammensetzung des Abgases ergeben sich folgende Cp_1 -Werte:

$$Cp_{1(1000^\circ\text{C})} = 1,3846 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} ;$$

$$Cp_{1(350^\circ\text{C})} = 1,2039 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} ;$$

$$Cp_1 = \left(\frac{1,3846 + 1,2039}{2} \right) = 1,2943 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} .$$

Cp₂ - Wasser: Die Grundlage für die Berechnung bilden die „International Steam Tables IAPWS-IF 97“. Die Werte für λ , ν , ρ und C_p wurden in einem Temperaturbereich von 0-800°C mit einer Schrittweite von 1°C mit Hilfe der Formel 11-3 errechnet. Für den gewählten Temperaturbereich wurde anschließend der integrale Mittelwert gebildet.

$$\bar{C}_{p_2} = \frac{\int_{325^{\circ}\text{C}}^{650^{\circ}\text{C}} C_p(T^{\circ}\text{C})}{(t_2' - t_2'')} = 6,64 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} . \quad \text{Formel 11.3}$$

Druck:

Für die Ermittlung und Berechnung aller Stoffdaten (des Gemisches) wurde ein Druck von **266** bar festgelegt.

Ergebnis:

Die Wärmemenge des Brennerabgases bei einer Brennerleistung von 12 kW ist nicht ausreichend, um die Temperatur des Edukt-Massenstroms (19,605 kg/h) von 325°C auf 650°C zu erhöhen. (Diese Berechnung wurde hier nicht aufgeführt).

Da die Brennerleistung festgelegt ist, muss der maximal mögliche Massenstrom des Wasser-Glyzerin-Gemisches reduziert werden.

Neue Berechnung des Massenstroms:

Auf Grund experimenteller Erfahrungen wurde eine Austrittstemperatur des Abgases von $t_1'' = 350$ °C festgelegt. Mittels einer Zielwertsuche aus Formel 11.1 wurde ein neuer Wert des Wärmekapazitätsstroms errechnet: $W_2 = 21,2$ W/K. Eingesetzt in Formel 11.2 ergibt sich ein Massenstrom von 11,49 kg/h für das Glyzerin-Wasser-Gemisch. Dieser Massenstrom dient im Folgenden als Grundlage für die Auslegung des Reaktors und des Vorheizers.

A11.2 Auslegung des Reaktors

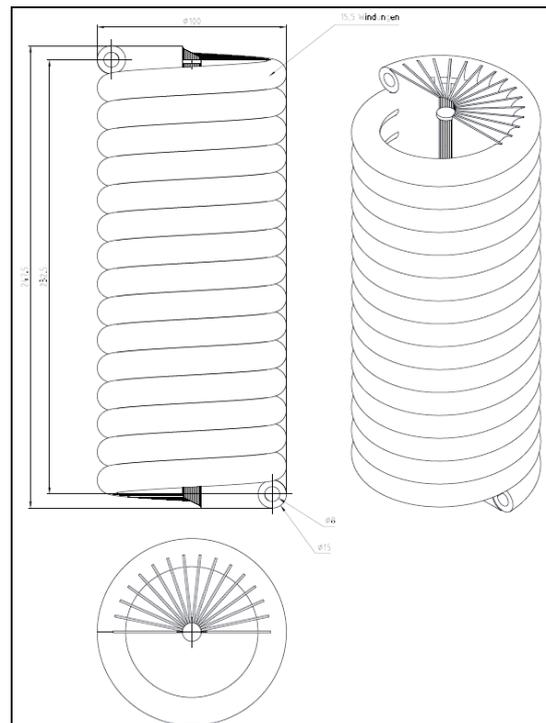


Abbildung 11.2 Geometrie des Reaktors

Für die Auslegung des Reaktors muss zunächst eine Auswahl für den Aufbau und den benötigten Werkstoff getroffen werden. Die für die Reformierung optimale Temperatur von etwa 650°C und der Druck von 266 bar erfordern den Einsatz von sehr harten und ausreichend zähen Stählen. Entsprechend wurde für den Bau des Reaktors der hochwarmfeste Stahl „Inconel 625“ ausgewählt. Diese Auswahl bedingt anschließend die Konstruktion des Reaktors, da fertigungstechnisch nur bestimmte Bauformen realisiert werden können. Festgelegt wurde für diesen Reaktor eine Rohrwendel mit den Abmessungen aus Tabelle 11.6. Um die benötigte Länge, den Krümmungsradius und die Wandstärke dieser Wendel ermitteln zu können, wird im Folgenden die für die Reformierung benötigte Wärmeübertragungsfläche berechnet. Die Grundlage für die Auslegung bildet die Formel 11.4:

$$Q = k \cdot A_a \cdot \theta_m .$$

Formel 11.4

K = Wärmedurchgangskoeffizient, A = Wärmeübertragungsfläche, θ_m = mittlere treibende Temperaturdifferenz

Zunächst wird die mittlere treibende Temperaturdifferenz für 4 Rohrreihen mit 4 Durchgängen bestimmt, da die tatsächlich notwendige Länge der Wendel nicht bekannt ist. Anschließend wird der Wärmedurchgangskoeffizient unter anderem mit dem inneren und äußeren Wärmeübergangskoeffizienten berechnet. Mit der vom Porenbrenner erzeugten bekannten Wärmemenge Q kann die erforderliche Wärmeübertragungsfläche ermittelt werden.

A11.2.1 Ermittlung der mittleren treibenden Temperaturdifferenz

Für 4 Rohrreihen und 4 Durchgänge gilt [VDI]:

$$\frac{1}{1-P_1} = \frac{\delta}{2} \cdot \left(1 - \frac{\delta}{2} + \frac{\delta^2}{4}\right) + \delta \cdot \left(1 - \frac{\delta}{2}\right) \cdot \left[1 - \frac{2 \cdot \delta}{R_1} \left(1 - \frac{\delta}{2}\right)\right] \cdot e^{2\delta/R_1} + \left(1 - \frac{\delta}{2}\right)^3 \cdot e^{4\delta/R_1} \quad \text{Formel 11.5}$$

mit

$$\delta = 1 - e^{-R_1 \cdot NTU_1 / 4} . \quad \text{Formel 11.6}$$

Nach Umstellen der Formel 11.6 erhält man für $\delta_1 = 0,520127$ (ermittelt durch Zielwertsuche) und die dimensionslose Kennzahl $R_1 = 0,5$ (vgl. Tab. 11.2):

$$NTU_1 = 5,87 .$$

Nach Einsetzen von NTU_1 und $P_1 = 0,96$ (vgl. Tab. 11.2) in Formel 11.7 erhält man:

$$\theta = \frac{P_1}{NTU_1} = 0,1635 \quad \text{Formel 11.7}$$

und entsprechend eine mittlere treibende Temperaturdifferenz von:

$$\Delta\theta_m = \theta(t'_1 - t'_2) = 110,4K. \quad \text{Formel 11.8}$$

Tabelle 11.2 Benötigte dimensionslose Kennzahlen

$$P_1 = \frac{t'_1 - t''_1}{t_{11} - t_2} = \frac{1000 - 350}{1000 - 325} = 0,96$$

$$R_1 = \frac{W_1}{W_2} = \frac{10,6}{21,2} = 0,5$$

A11.2.2 Berechnung des inneren Wärmeübergangskoeffizienten

Für die Berechnung des inneren Wärmeübergangskoeffizienten wurden die Werte der Wärmeleitfähigkeit (λ), der Dichte (ρ) und der kinematischen Viskosität (ν) als integraler Mittelwert aus den Tabellen IAPWS-IF 97 für einen vordefinierten Temperaturbereich (325 – 650 °C) errechnet.

Tabelle 11.3 Stoffwerte im Temperaturbereich von 325-650°C

$$\rho_2 = 202,53 \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$\nu_2 = 0,2971 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\lambda_2 = 188,94 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$Cp_2 = 6,64 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Aus den berechneten Stoffdaten wurde mittels der Formel 11.9 die Prandtl-Zahl bestimmt:

$$Pr_2 = \frac{\nu_2 \cdot \rho_2 \cdot Cp_2}{\lambda_2} = 2,11464. \quad \text{Formel 11.9}$$

Des Weiteren wird die Reynoldszahl für eine Rohrwendel mit $D_i = 8\text{mm}$ benötigt:

Tabelle 11.4 Berechnung der Reynoldszahl in einer Rohrwendel [VDI]

$$D_s = 0,085 \text{ m} = \frac{L_{\text{rohr}}}{n \cdot \pi}$$

$$D_w = \sqrt{\left(D_s^2 - \left(\frac{h}{\pi} \right)^2 \right)} = 0,08487 \text{ m}$$

$$D = D_w \left[1 + \left(\frac{h}{\pi D_w} \right)^2 \right] = 0,08514 \text{ m}$$

$$Re_{\text{krit}} = 2300 \cdot \left[1 + 8,6 \cdot \left(\frac{D_i}{D} \right)^{0,45} \right] = 9124,3$$

Die Strömung im Reaktor befindet sich in einem Übergangszustand. Entsprechend wird im Folgenden der innere Wärmeübergangskoeffizient bei einer konstanten Wärmestromdichte mit einem laminaren und einem turbulenten Anteil berechnet:

$$\alpha_i = \frac{\lambda_2}{D_i} \cdot Nu_m \quad \text{Formel 11.10}$$

mit

$$Nu_m = Nu_{mL2300} \cdot (1 - \gamma) + \gamma \cdot Nu_{mT10000} = 49,51 \quad \text{Formel 11.11}$$

mit

$$\gamma = \frac{\text{Re} - 2300}{10000 - 2300} = 0,795 . \quad \text{Formel 11.12}$$

Für die laminare Strömung gilt:

$$Nu_{mL2300} = [83,326 + (Nu_{mq22300} - 0,6)^3 + Nu_{mq32300}^3]^{1/3} = 12,44 \quad \text{Formel 11.13}$$

mit der Anlaufströmung:

$$Nu_{mq32300} = 0,924 \cdot \text{Pr}^{1/3} \cdot (2300 \cdot \frac{D_i}{L})^{1/2} \quad \text{Formel 11.14}$$

und der voll ausgebildeten Strömung:

$$Nu_{mq22300} = 1,953 \cdot (2300 \cdot \text{Pr} \cdot \frac{D_i}{L})^{1/3} . \quad \text{Formel 11.15}$$

Für die turbulente Strömung gilt:

$$Nu_{mT10000} = \frac{(0,0308/8) \cdot 10^4 \cdot \text{Pr}}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{(0,0308/8) \cdot (\text{Pr}_1^{2/3} - 1)}} * [1 + (\frac{D_i}{L})^{2/3}] = 59,09 \quad \text{Formel 11.16}$$

Es ergibt sich für den inneren Wärmeübergangskoeffizienten ein Wert von:

$$\alpha_i = 1169 \frac{W}{m^2 \cdot K} .$$

A11.2.3 Berechnung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten

Für die Berechnung müssen folgende geometrische Parameter der Rohrwendel bestimmt werden:

$$a = \frac{s_q}{D_a} \quad \text{Formel 11.17}$$

und

$$b = \frac{s_l}{D_a} . \quad \text{Formel 11.18}$$

Mit $s_q = 85 \text{ mm}$, $s_l = 7,5 \text{ mm}$ und $D_a = 15 \text{ mm}$ ergibt sich

$a = 5,67$ und $b = 0,5$.

Für den Hohlraumanteil bei einem Längsteilungsverhältnis $b < 1$ gilt:

$$\psi = 1 - \frac{\pi}{4ab} = 0,7231 \quad \text{Formel 11.19}$$

Die Anordnung der Rohre kann als versetzt und als fluchtend betrachtet werden:

$$f_{A,vers} = 1 + \frac{2}{3b} = 2,333 \quad \text{Formel 11.20}$$

$$f_{A,fl} = 1 + \frac{0,7 \left(\frac{b}{a} - 0,3 \right)}{\psi^{1,5} \left(\frac{b}{a} + 0,7 \right)^2} = 0,612 \quad \text{Formel 11.21}$$

Für die benötigten Stoffdaten wird eine Bezugstemperatur festgelegt:

$$t_{\text{Bezug}} = \frac{1000^\circ\text{C} + 350^\circ\text{C}}{2} = 675^\circ\text{C}$$

Tabelle 11.5 Stoffdaten für 675°C [VDI]

$\lambda_1 = 6,75 \cdot 10^{-2} \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$
$\nu_1 = 1,16 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$\rho_1 = 0,35868 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$Cp_1 = 1,2943 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$

Durch Einsetzen in Formel 11.9 ergibt sich für die Prandtl-Zahl:

$$\text{Pr}_2 = 0,799$$

Für die Berechnung der Anströmgeschwindigkeit w_∞ wurde folgender Querschnitt am Einlauf des Wärmeübertragers benutzt:

$$A = \frac{\pi \cdot D_{a_brennkammer}^2}{4} = 0,785 \cdot D_{a_brennkammer}^2 \quad \text{Formel 11.22}$$

$$w_\infty = \frac{\dot{m}_1}{3600 \cdot \rho_1(1000^\circ\text{C}) \cdot 0,785 \cdot D_{a_brennkammer}^2} = 3,18 \text{ m/s} \quad \text{Formel 11.23}$$

Die Reynoldszahl ergibt sich mit $L_{ch} = 3,14 \cdot D_a / 2 = 0,02356$ m zu:

$$Re = \frac{1}{\psi} \cdot \frac{\omega_{\infty} \cdot L_{ch}}{v_1} = 892,33. \quad \text{Formel 11.24}$$

Mit Formel 11.25 und 11.26 wurden Nu_{lam} und Nu_{turb} bestimmt:

$$Nu_{lam} = 0,664 Re^{1/2} Pr_1^{1/3} = 18,405 \quad \text{Formel 11.25}$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 Re^{0,8} Pr_1}{1 + 1,2443 Re^{-0,1} (Re^{2/3} - 1)} = 8,188 \quad \text{Formel 11.26}$$

Somit folgt für den äußeren Wärmeübergangskoeffizienten:

$$\alpha_a = \frac{\lambda_1}{L_{ch}} \cdot \frac{1 + (z_l - 1) f_A}{z_l} \left(0,3 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \right) = 117,145 \frac{W}{m^2 \cdot K} \quad \text{Formel 11.27}$$

A11.2.4 Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten K

Die Wärmeleitfähigkeit von Inconel 625 wurde für eine mittlere Fluidtemperatur von 500°C bestimmt: $\lambda_{wand} = 19,6$ W/m·K. Der Wärmedurchgangskoeffizient K wird mit Formel 11.28 bestimmt:

$$K = \frac{1}{r_a \left(\frac{1}{\alpha_i \cdot r_i} + \frac{1}{\alpha_a \cdot r_a} + \frac{\ln r_a / r_i}{\lambda_{wand}} \right)}. \quad \text{Formel 11.28}$$

Mit $r_i = 0,004$ m und $r_a = 0,0075$ m erhält man für den Wärmedurchgangskoeffizienten einen Wert von:

$$K = 96,335 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

A11.2.5 Berechnung der Wärmeübertragungsfläche

Die erforderliche Wärmeübertragungsfläche ergibt sich aus:

$$A_{erf} = \frac{W_2 (t_2'' - t_2')}{k \cdot \theta_m} = 0,644 m^2. \quad \text{Formel 11.29}$$

Für die Wärmeübertragungsfläche eines Rohres der Rohrwendel gilt:

$$A_{rohr} = \pi \cdot D_a \cdot L = 0,0126 m^2 \quad \text{Formel 11.30}$$

Entsprechend würden 51,2 Rohrreihen benötigt, um die erforderliche Wärmeübertragungsfläche zu erhalten. Daraus resultiert eine Bauhöhe von 0,768 m. Die für den Bau des Reaktors gewählten 15,5 Windungen ergeben eine Übertragungsfläche von 0,1953 m². Folglich sollte durch eingebaute Lamellenbleche die fehlende Wärmeübertragungsfläche ergänzt werden. Weder die Länge noch die Breite des einzelnen Bleches sind variierbar (diese sind von der Höhe und dem Außendurchmesser des Apparates abhängig). Überprüft wird im Anschluss, ob die Anzahl der Bleche $n = 30$ für die Wärmeübertragung ausreichend ist. Die Abmessungen eines Bleches betragen: $L = 0,24$ m; $B = 0,0235$ m; $H = 0,001$ m.

Erweiterung der Wärmeübertragungsfläche:

Zunächst wurde der neue Hohlraumanteil bestimmt:

$$\psi = \frac{V_{\text{hohl}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{V_{\text{ges}} - V_{\text{rohr}} - V_{\text{blech}}}{V_{\text{ges}}} = 1 - \frac{L_{\text{rohr}} \cdot D_{a_Rohr}^2}{H_{\text{brennkammer}} \cdot D_{a_brennkammer}^2} - \frac{4 \cdot n \cdot L \cdot B \cdot H}{\pi \cdot H_{\text{brennkammer}} \cdot D_{a_brennkammer}^2}$$

$$\psi = 0,617 \quad \text{Formel 11.31}$$

Die gesamte Wärmeübertragungsfläche für 30 Bleche und 15,5 Windungen erreicht einen Wert von:

$$A_a = 0,1953 + 2 \cdot n \cdot L \cdot B = 0,5333 \text{ m}^2 \quad \text{Formel 11.32}$$

A11.2.6 Neue Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten der mittleren treibenden Temperaturdifferenz für 15,5 Windungen

Mit dem Wert dieser Fläche müssen ein neuer Wärmedurchgangskoeffizient und eine neue mittlere treibende Temperaturdifferenz ermittelt werden. Durch den Einsatz der Bleche verändert sich die äußere Oberfläche des Reaktors. Entsprechend wird die Reynoldszahl neu berechnet, um im Anschluss den äußeren Wärmeübergangskoeffizienten zu ermitteln. Die Berechnung der Reynoldszahl erfordert einen Wert für den hydraulisch gleichwertigen Durchmesser (d_h):

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U} \quad \text{Formel 11.33}$$

mit

$$A = \pi \cdot R_{a_brennkammer}^2 - \pi \cdot (r_{a_rohr}^2 - r_{i_rohr}^2) - n \cdot B \cdot H \quad \text{Formel 11.34}$$

und

$$U = (B + H) \cdot 2 \cdot n + 2 \cdot \pi \cdot (r_{i_rohr} + r_{a_rohr} + R_{a_brennkammer}) \cdot \quad \text{Formel 11.35}$$

Für die Reynolds-Zahl folgt mit $d_h = 0,00816 \text{ m}$:

$$\text{Re} = \frac{\omega_\infty \cdot d_h}{\nu_1 \cdot \psi} = 362. \quad \text{Formel 11.36}$$

Der äußere Wärmeübergangskoeffizient wird mit der Formel 11.37 berechnet. Der Wert der Konstanten C beträgt $C = 0,31$. Die Genauigkeit der folgenden Formel wird mit $\pm 25\%$ angegeben:

$$\alpha_a = \frac{\lambda_l}{d_h} \cdot C \cdot \text{Re}^{0,625} \cdot \left(\frac{d_h}{S_l} \right)^{1/3} \cdot \text{Pr}^{1/3} \quad \text{Formel 11.37}$$

Entsprechend folgt für den äußeren Wärmeübergangskoeffizienten:

$$\alpha_a = 97,24 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}; \alpha_a + 25\% = 121,55 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}; \alpha_a - 25\% = 77,79 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}.$$

Die Werte für den Wärmedurchgangskoeffizienten ergeben sich aus Formel 11.28 unter Berücksichtigung der neuen Werte für α_a und der Genauigkeit von $\pm 25\%$:

$$K = 82,46 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}; K(\alpha + 25\%) = 99,30 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}; K(\alpha - 25\%) = 68,03 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}.$$

Da von einem vereinfachten Modell mit 4 Rohrreihen zu dem reellen Modell mit 15.5 Windungen überzugehen ist, müssen manche dimensionslose Kennzahlen korrigiert werden. Die mittlere treibende Temperaturdifferenz $\Delta\theta_m$ wird im Folgenden erneut berechnet:

$$P_1 = \frac{1 - \exp[(R_1 - 1) \cdot NTU_1 \cdot F]}{1 - R_1 \cdot \exp[(R_1 - 1) \cdot NTU_1 \cdot F]} \quad \text{Formel 11.38}$$

$$F = \frac{z_l}{NTU_1 \cdot \sqrt{R_1}} \cdot \frac{3 \cdot \sinh\left(\frac{NTU_1}{z_l} \cdot \sqrt{R_1}\right)}{1 + 2 \cdot \cosh\left(\frac{NTU_1}{z_l} \cdot \sqrt{R_1}\right)} \quad \text{Formel 11.39}$$

$$\sinh(z) = \frac{e^z - e^{-z}}{2} \quad \text{Formel 11.40}$$

$$\cosh(z) = \frac{e^z + e^{-z}}{2} \quad \text{Formel 11.41}$$

Nach einer Zielwertsuche wurde für NTU_1 folgender Wert ermittelt:

$$NTU_1 = 5,2363.$$

Nach Formel 11.7 ist:

$$\theta = 0,1833.$$

Die mittlere treibende Temperaturdifferenz ergibt sich zu:

$$\Delta\theta_m = \theta \cdot (1000 - 325) = 123,756K.$$

Damit transportiert der Wärmeübertrager die Wärme von:

$$Q = k \cdot A_a \cdot \theta_m = 82,46 \cdot 0,533 \cdot 123,7526 = 5442W$$

$$Q_{+25\%} = 99,30 \cdot 0,533 \cdot 123,756 = 6553W$$

$$Q_{-25\%} = 68,03 \cdot 0,533 \cdot 123,756 = 4490W$$

Tabelle 11.6 Abmessungen des Reaktors

Rohr		Wendel	
Innendurchmesser	0,008m	Länge:	4,138m
Außendurchmesser	0,015m	Höhe:	0,2325m
Wandstärke	0,0035m	Windungen:	15,5
		Durchmesser:	0,85m

A11.3 Auslegung des Vorheizers

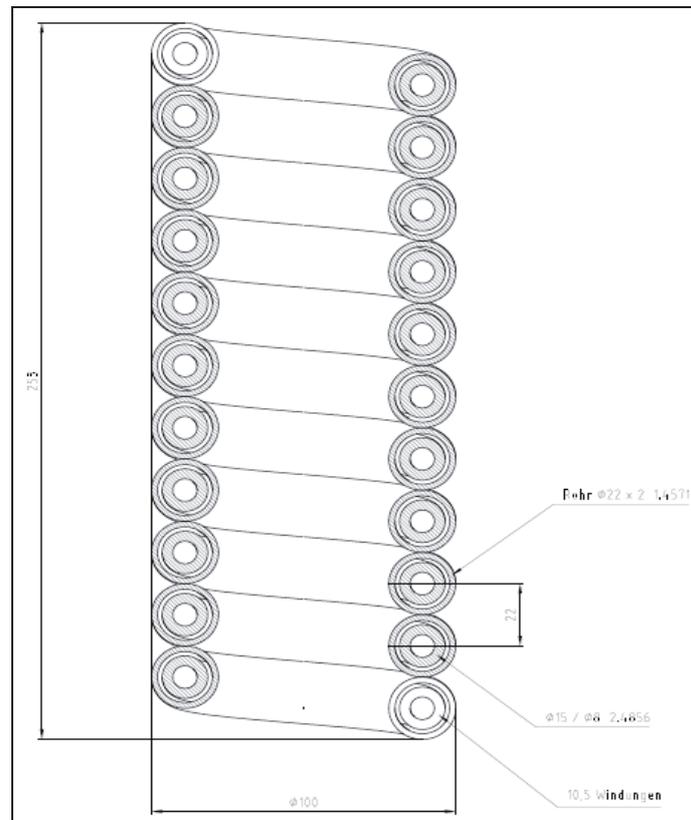


Abbildung 11.3 Geometrie des Vorheizers

Auch bei der Auslegung des Vorheizers müssen zunächst die Bauform und der Werkstoff bestimmt werden. Wie beim Reaktor werden Rohrwendeln verwendet. Durch das Ineinanderschieben zweier Wendeln entsteht ein Doppelrohrwärmeübertrager (vgl. Tabelle 11.22). Im Innenrohr fließen die heißen Produkte, die die Wärme an das Außenrohr (Ausgangsstoffe) übertragen. Die Außenseite wird durch die heißen Abgase des Porenbrenners beheizt. Die Massenströme der Produkte und Edukte sind gleich und entsprechen dem zuvor errechneten Wert: 11,49 kg/h (siehe Kapitel 11.2 „Auslegung des Reaktor“). Geplant ist, die Ausgangsstoffe von Raumtemperatur (25°C) auf 325°C (Eingangstemperatur des Reaktors) aufzuwärmen. Um dies zu gewährleisten, müssen erneut die erforderliche Wärmemenge und die benötigte Übertragungsfläche, sowie die Anzahl der Windungen ermittelt werden. Für den Betriebsdruck wird ein Wert von 266 bar festgelegt.

Im Gegensatz einem Reaktor, bei dem die Wärme über eine „Wand“ übertragen wird, findet im Doppelrohrwärmeübertrager eine Wärmeübertragung an zwei Wänden statt. Zudem ist zu berücksichtigen, dass durch die verschiedenen Phasen des Fluids und durch die Wärmeübertragung über die Abgase diverse Annahmen für die Wärmeübertragung zu treffen sind. Des Weiteren müssen unterschiedliche Eintrittstemperaturen betrachtet werden, da die Temperatur am Ausgang des Reaktors nicht bekannt ist. Für die Berechnung der Wärmeübertragung von den heißen Produkten an die kalten Edukte wird im Folgenden eine minimal und maximal mögliche Austritts- bzw. Eintrittstemperatur angenommen.

A11.3.1 Wärmeübertragung von den heißen Produkten an die Ausgangsstoffe

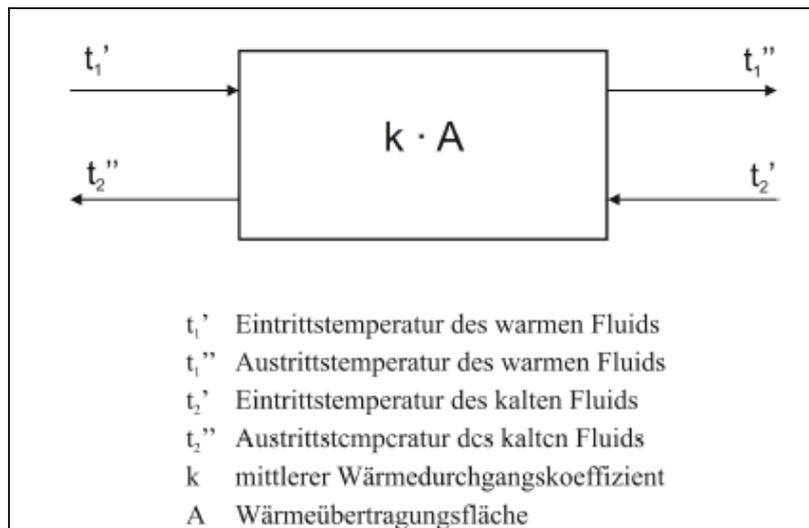


Abbildung 11.4 Schematische Darstellung eines Wärmeübertragers (VDI-Wärmeatlas)

Die Temperaturen in der Produktleitung sind nicht bekannt, so dass zwei verschiedene Fälle für die Eintrittstemperatur zu unterscheiden sind:

- 1) Der Idealfall liegt bei einer Eintrittstemperatur von $t_{11}' = 650^\circ\text{C}$ vor. Das bedeutet, dass die Reaktion in der Reaktionszone des Reaktors autotherm, vollständig und ohne große Verluste verläuft. („Best Case“)
- 2) Die Experimente mit der SCWR-Laboranlage ergaben, dass die Reaktion unvollständig verläuft und die Energie weiter verbraucht wird (z.B. auf Grund von Wärmeverlusten). Die Produkte in der Reaktionszone kühlen sich ab, so dass die Eintrittstemperatur nur einen Wert von $t_{11}' = 400^\circ\text{C}$ erreicht. („Worst Case“)

Unter der Annahme, dass die aus den Produkten übertragbare Wärmemenge gleich der erforderlichen Wärmemenge für die Vorheizung ist, soll in beiden Fällen die Austrittstemperatur t_{11}'' bestimmt werden. Diese ergibt sich mittels einer Zielwertsuche aus Formel 11.42:

$$Q = (t_{11}'' - ZW) \cdot \frac{m}{3600} \cdot \overline{C_{p_{zw}}} \cdot 1000 \quad \text{Formel 11.42}$$

Somit gibt es zwei Lösungen (siehe Tabelle 11.7 und 11.8):

$$t_{11}'' = 394^\circ\text{C} \text{ („Best Case“)}$$

$$t_{11}'' = 259^\circ\text{C} \text{ („Worst Case“)}.$$

Tabelle 11.7 Berechnung für $t_{11} = 394 \text{ °C}$

$$C_p = 5,1826 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} ;$$

$$W_{11} = 518,6 \cdot \frac{11,49}{3600} = 16,54 \frac{\text{W}}{\text{K}} ;$$

$$Q_{11} = 4234,5 \text{ W}$$

Tabelle 11.8 Berechnung für $t_{11} = 259 \text{ °C}$

$$C_p = 9,4793 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} ;$$

$$W_{11} = 9479,3 \cdot \frac{11,49}{3600} = 30,25 \frac{\text{W}}{\text{K}} ;$$

$$Q_{11} = 4265,9 \text{ W}$$

A11.3.1.1 Innerer Wärmeübertragungskoeffizient

Betrachtet wird eine erzwungene Konvektion im Rohr. Für die Berechnung des inneren Wärmeübertragungskoeffizienten wurden die integralen Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit (λ), der Dichte (ρ) und der kinematischen Viskosität (ν) für beide Fälle („Best Case“: Index 1, bzw. „Worst Case“: Index 2) in den entsprechenden Temperaturbereichen berechnet.

Tabelle 11.9 Stoffdaten im Temperaturbereich von 394-650°C („Best Case“)

$$\rho_{1_{394}}^{650} = 103,175 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\nu_{1_{394}}^{650} = 0,345 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\lambda_{1_{394}}^{650} = 117,187 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$C_{p1_{394}}^{650} = 5,1826 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Tabelle 11.10 Stoffdaten im Temperaturbereich von 259-400°C („Worst Case“)

$$\rho_{2259}^{400} = 641,89 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\nu_{2259}^{400} = 0,1227 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\lambda_{2259}^{400} = 509,673 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$Cp_{2259}^{400} = 9,4793 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Mit Hilfe der Formel 11.9 und den berechneten Stoffdaten können die Prandtl-Zahlen bestimmt werden:

$$Pr_1 = \frac{\nu_1 \cdot \rho_1 \cdot Cp_1}{\lambda_1} = 1,57$$

und

$$Pr_2 = \frac{\nu_2 \cdot \rho_2 \cdot Cp_2}{\lambda_2} = 1,46.$$

Im weiteren Verlauf muss zunächst die kritische Reynolds-Zahl für eine Rohrwendel überprüft werden (vgl. Tabelle 11.11). Dies wird ausschließlich für das Innenrohr durchgeführt, da im Außenrohr die Abgase einen laminaren Strömungszustand aufweisen.

Tabelle 11.11 Kritische Reynolds-Zahl

$$D_s = \frac{L_{rohr}}{n \cdot \pi} = 0,078 \text{ m}$$

$$D_w = \sqrt{\left(D_s^2 - \left(\frac{h}{\pi} \right)^2 \right)} = 0,07769 \text{ m}$$

$$D = D_w \left[1 + \left(\frac{h}{\pi D_w} \right)^2 \right] = 0,07832 \text{ m}$$

$$Re_{krit} = 2300 \cdot \left[1 + 8,6 \cdot \left(\frac{D_i}{D} \right)^{0,45} \right] = 9386$$

In den folgenden zwei Tabellen (11.12 und 11.13) werden für beide Fälle die entsprechenden Reynolds-Zahlen berechnet.

Tabelle 11.12 Berechnung der Reynolds-Zahl („Best Case“)

$$\omega_1 = \frac{m_1}{\rho_1 \cdot A}; \quad \text{mit: } A = \frac{\pi \cdot D_i^2}{4};$$

$$\omega_1 = \frac{4 \cdot m_1}{\pi \cdot \rho_1 \cdot D^2 \cdot 3600} = 0,657 \frac{m}{s}$$

$$Re_1 = \frac{\omega_1 \cdot D_i}{\nu_1} = 14278(\text{turb})$$

Tabelle 11.13 Berechnung der Reynolds-Zahl („Worst Case“)

$$\omega_2 = \frac{m_2}{\rho_2 \cdot A}; \quad \text{mit: } A = \frac{\pi \cdot D_i^2}{4};$$

$$\omega_2 = \frac{4 \cdot m_1}{\pi \cdot \rho_2 \cdot D^2 \cdot 3600} = 0,099 \frac{m}{s}$$

$$Re_2 = \frac{\omega_2 \cdot D_i}{\nu_2} = 6453(\text{Übergang})$$

Für die turbulente Strömung („Best Case“) folgt für den inneren Wärmeübertragungskoeffizienten:

$$\alpha_{i1} = \frac{\lambda}{D_i} \cdot \frac{(\varepsilon/8) \cdot Re_1 \cdot Pr_1}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{(\varepsilon/8)} (Pr_1^{2/3} - 1)} \cdot [1 + (\frac{D_i}{L})^{2/3}] = 920,93 \frac{W}{m^2 \cdot K} \quad \text{Formel 11.43}$$

wobei:

$$\varepsilon = [1,8 \cdot \log_{10} Re - 1,5]^{-2} = 0,027979 \quad \text{Formel 11.44}$$

ist.

Für den „Worst Case“ befindet sich die Strömung im Übergangszustand. Entsprechend muss der innere Wärmeübergangskoeffizient mit Hilfe der Nusselt-Zahl sowohl für einen laminaren als auch für einen turbulenten Strömungsanteil bestimmt werden (vgl. Formeln 11.10 bis 11.16):

$$\alpha_{i2} = \frac{\lambda_2}{D_i} \cdot Nu_m$$

mit

$$Nu_m = Nu_{mL2300} \cdot (1 - \gamma) + \gamma \cdot Nu_{mT10000} = 27,245$$

und

$$\gamma = \frac{Re_2 - 2300}{10000 - 2300} = 0,5393.$$

Für die laminare Strömung gilt:

$$Nu_{mL2300} = [83,26 + (Nu_{mq2300} - 0,6)^3 + Nu_{mq32300}^3]^{1/3} = 4,748$$

mit der Anlaufströmung:

$$Nu_{mq32300} = 0,924 \cdot Pr^{1/3} \cdot (2300 \cdot \frac{D_i}{L})^{1/2}$$

und der voll ausgebildeten Strömung:

$$Nu_{mq22300} = 1,953 \cdot (2300 \cdot Pr \cdot \frac{D_i}{L})^{1/3}.$$

Für die turbulente Strömung gilt:

$$Nu_{mT10000} = \frac{(0,0308/8) \cdot 10^4 \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{(0,0308/8)(Pr_1^{2/3} - 1)}} \cdot [1 + (\frac{D_i}{L})^{2/3}] = 46,461.$$

Für den inneren Wärmeübergangskoeffizienten ergibt sich nach Einsetzen in Formel 11.10:

$$\alpha_{i2} = 1736 \frac{W}{m^2 \cdot K}.$$

A11.3.1.2 Wärmeübertragungskoeffizient im Ringspalt

Für den Ringspalt existieren drei Randbedingungen. Zwei sind in diesem Fall relevant und werden im Folgenden unterschieden:

- 1) Wärmeübertragung nur vom Innenrohr. Das Außenrohr ist wärme gedämmt (**Index i** für Innenrohr).
- 2) Wärmeübertragung sowohl vom Außen- als auch vom Innenrohr. Beide Wandtemperaturen sind gleich (**Index b** für Beide).

Bei der Wärmeübertragung im Ringspalt wird ein sog. hydraulischer Durchmesser d_h verwendet. Dieser ist als Differenz zwischen Innendurchmesser des Außenrohres ($d_a = 0,018 \text{ m}$) und Außendurchmesser des Innenrohres ($d_i = 0,015 \text{ m}$) definiert:

$$d_h = 0,018 - 0,015 = 0,003 \text{ m} .$$

Für die Reynolds-Zahl ergibt sich:

$$\text{Re}_R = \frac{\omega \cdot d_h}{\nu} = 549 \text{ (laminar)} \quad \text{Formel 11.45}$$

mit:

$$\omega_R = \frac{m}{3600 \cdot \rho \cdot A} = 0,0461 \frac{\text{m}}{\text{s}} . \quad \text{Formel 11.46}$$

Die Anordnungsfaktoren sind:

$$f_{gi} = 1,615 \cdot \left(1 + 0,14 \frac{d_i}{d_a}\right)^{-1/2} = 1,528 \quad \text{Formel 11.47}$$

und

$$f_{gb} = 1,615 \cdot \left(1 + 0,14 \frac{d_i}{d_a}\right)^{0,1} = 1,633 . \quad \text{Formel 11.48}$$

Für die Nusselt-Zahlen gilt:

$$\text{Nu}_{1i} = 3,66 + 1,2 \cdot \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{-0,8} = 5,072 \quad \text{Formel 11.49}$$

$$\text{Nu}_{2i} = f_{gi} \cdot \left(\text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot \frac{d_h}{L}\right)^{1/3} = 1,141 \quad \text{Formel 11.50}$$

$$\text{Nu}_{1b} = 3,66 + \left[4 - \frac{0,102}{(d_i d_a) + 0,02}\right] \cdot \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{0,04} = 7,512 \quad \text{Formel 11.51}$$

$$\text{Nu}_{2b} = f_{gb} \cdot \left(\text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot \frac{d_h}{L}\right)^{1/3} = 1,220 \quad \text{Formel 11.52}$$

$$\text{Nu}_m = (\text{Nu}_1^3 + \text{Nu}_2^3)^{1/3} \quad \text{Formel 11.53}$$

mit:

$$\text{Nu}_{mi} = 5,083 \text{ und } \text{Nu}_{mb} = 7,508 .$$

Folglich können die inneren Wärmeübergangskoeffizienten beider Randbedingungen mit der Formel 11.10 bestimmt werden:

$$\alpha_i = 1117 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

und

$$\alpha_b = 1650 \frac{W}{m^2 \cdot K}.$$

A11.3.1.3 Berechnung der mittleren treibenden Temperaturdifferenz

Für die Berechnung der mittleren treibenden Temperaturdifferenz werden zunächst die dimensionslosen Kennzahlen für beide Temperaturbereiche bestimmt (Tabellen 11.14 und 11.15).

Tabelle 11.14 Dimensionslose Kennzahlen („Best Case“)

$$P_1 = \frac{t_{11}' - t_{11}''}{t_{11}' - t_2'} = \frac{650 - 394}{650 - 25} = 0,41$$

$$P_2 = \frac{t_2'' - t_2'}{t_{11}' - t_2'} = \frac{325 - 25}{650 - 25} = 0,48$$

$$R_1 = \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{R_2} = \frac{16,54}{14,216} = 1,16$$

Tabelle 11.15 Dimensionslose Kennzahlen („Worst Case“)

$$P_1 = \frac{t_{11}' - t_{11}''}{t_{11}' - t_2'} = \frac{400 - 259}{400 - 25} = 0,38$$

$$P_2 = \frac{t_2'' - t_2'}{t_{11}' - t_2'} = \frac{325 - 25}{400 - 25} = 0,80$$

$$R_1 = \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{R_2} = \frac{30,25}{14,216} = 2,13$$

Die Wärmeübertragung erfolgt im reinen Gegenstrom. Es gelten folgende Formeln:

$$P_i[f(NTU, R)] = \frac{1 - \exp[(R_i - 1) \cdot NTU]}{1 - R_i \cdot \exp[(R_i - 1) \cdot NTU]} \quad \text{Formel 11.54}$$

$$NTU[f(P, R)] = \frac{1}{1 - R_i} \ln \frac{1 - R_i \cdot P_i}{1 - P_i} \quad \text{Formel 11.55}$$

$$\theta[f(P_1, P_2)] = \frac{P_1 - P_2}{\ln \frac{1 - P_2}{1 - P_1}} \quad \text{Formel 11.56}$$

Mit den Formeln 11.54 bis 11.56 und mittels einer Zielwertsuche kann die mittlere treibende Temperaturdifferenz $\Delta\theta_m$ für beide Fälle berechnet werden (Tabellen 11.16 und 11.17).

Tabelle 11.16 Mittlere treibende Temperaturdifferenz („Best Case“)

$$NTU_1 = 0,7363$$

$$\theta_1 = \frac{P_1}{NTU_1} = \frac{P_2}{NTU_2} = 0,5563$$

$$\Delta\theta_{m1} = \theta_1(t'_1 - t'_2) = 347,7K$$

Tabelle 11.17 Mittlere treibende Temperaturdifferenz („Worst Case“)

$$NTU_2 = 1,0018$$

$$\theta_2 = \frac{P_1}{NTU_1} = \frac{P_2}{NTU_2} = 0,374$$

$$\Delta\theta_{m2} = \theta_2(t'_1 - t'_2) = 140,3K$$

A11.3.1.4 Wärmedurchgangskoeffizient (WDK) K

Der Wärmedurchgangskoeffizient wird für die Feststellung der übertragenen Wärme benötigt. Wie zuvor dargestellt, werden bei der Berechnung zwei mögliche Temperaturverläufe (400°C und 650°C) mit zwei möglichen Randbedingungen: „i“ und „b“ betrachtet. Die Bezeichnung für K wird wie folgt entschlüsselt:

K_WDK_f650_fi: Wärmedurchgangskoeffizient mit einem Temperaturverlauf im Innenrohr 650°C → 394°C unter Verwendung der Randbedingung „i“ für den Wärmeübertragungskoeffizient im Ringspalt (Außen).

Gleichermaßen wird Q entschlüsselt.

Für den Wärmestrom gilt:

$$Q = k \cdot A_a \cdot \theta_m .$$

Für den Wärmedurchgangskoeffizient gilt:

$$K = \frac{1}{r_a \left(\frac{1}{\alpha_i \cdot r_i} + \frac{1}{\alpha_a \cdot r_a} + \frac{\ln r_a / r_i}{\lambda_{wand}} \right)}$$

mit der Wärmeleitfähigkeit der Wand λ_{wand} bei der mittleren Bezugstemperatur des Fluides:

$$t_{bezug} = (t_2' + t_2'') / 2 = 175^\circ\text{C}.$$

Für Inconel 625 ist der Wärmedurchgangskoeffizient:

$$\lambda_{iwand} = 12,9 \text{ W/m}\cdot\text{K}.$$

In Tabelle 11.18 sind die berechneten Werte für den Wärmestrom und den Wärmedurchgangskoeffizient für beide Fälle in beiden Temperaturbereichen aufgelistet.

Tabelle 11.18 Wärmedurchgangskoeffizient K und Wärmestrom Q

K in $\frac{W}{m^2 \cdot K}$	Bezeichnung	Q in W	Bezeichnung
303,31	K_f650_fi	12775	Q_f650_fi
332,49	K_f650_fb	14004	Q_f650_fb
427,14	K_f400_fi	7260	Q_f400_fi
487,36	K_f400_fb	8283	Q_f400_fb

Die kleinste Wärmemenge wird bei einem Temperaturverlauf im Innenrohr von 400°C → 259°C und unter Verwendung der Randbedingung „i“ für den Wärmeübertragungskoeffizient im Ringspalt übertragen. Trotzdem wird annähernd die doppelte Wärmemenge für die Vorheizung benötigt.

A11.3.2 Wärmeübertragung durch die Rauchgase

Die Wärmeübertragung durch die Rauchgase wird im Kreuzgegenstrom betrachtet. Der Wert des neuen inneren Wärmeübergangskoeffizienten entspricht dem bereits berechneten Wert des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten im Ringspalt. Die Berechnung des neuen äußeren Wärmeübergangskoeffizienten (α_a) erfordert die Stoffdaten des Abgases bei der mittleren Bezugstemperatur:

$$t_{\text{Bezug}} = \frac{(t_1' + t_1'')}{2} = \frac{(350 + 70)}{2} = 210^\circ\text{C}.$$

Tabelle 11.19 Berechnung der Stoffdaten bei der mittleren Bezugstemperatur [VDI]

$$\lambda_1 = 3,67 \cdot 10^{-2} \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\nu_1 = 3,55 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\rho_1 = 0,70392 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$Cp_1 = 1,16735 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Daraus folgt für die Prandtl-Zahl (vgl. Formel 11.9):

$$\text{Pr}_1 = \frac{\nu_1 \cdot \rho_1 \cdot Cp_1}{\lambda_1} = 0,795$$

Die Apparate werden mit einem Blech ummantelt, so dass die Wärme der Abgase von allen Seiten an das Außenrohr übertragen werden kann. Somit ändert sich der Kammerdurchmesser um 0,01 m auf:

$$d_{\text{kammer}} = 0,1 \text{ m} + 0,01 \text{ m} = 0,11 \text{ m}.$$

Für die Berechnung der Wärmeübertragungskoeffizienten im besten und schlechtesten Fall werden zunächst die charakteristische Länge und die Reynolds-Zahl bestimmt. Für die charakteristische Länge gilt:

$$L_{ch} = \frac{\pi}{2} \cdot D_a = 0,03454 \text{ m}.$$

Entsprechend ergibt sich für die Reynolds-Zahl:

$$\text{Re} = \frac{1}{\psi} \cdot \frac{\omega_\infty \cdot L_{ch}}{\nu_1} = 2732$$

mit:

$$\omega_{\infty} = \frac{m_1}{\rho_1 \cdot A} = 1,556 \text{ m/s}$$

mit

$$A = \frac{\pi \cdot d_{\text{kammer}}^2}{4}$$

und

$$\psi = 1 - \frac{d_{\text{aRohr}}^2 \cdot L}{d_{\text{kammer}}^2 \cdot H_{\text{WÜ}}} = 0,5546.$$

Die Höhe des Wärmeübertragers wurde aus der Berechnung der Rohrwendel mit einem Wert von $H_{\text{WÜ}} = 0,231 \text{ m}$ übernommen.

Im Folgenden werden die Nusselt-Zahlen für eine versetzte und eine fluchtende Anordnung für den laminaren und turbulenten Strömungsanteil berechnet:

$$Nu_{l_0} = (0,3 + \sqrt{Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2}) = 37,95$$

mit

$$Nu_{\text{lam}} = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} = 32,16$$

und

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} (Pr^{2/3} - 1)} = 19,59.$$

Mit der Festlegung der geometrischen Anordnung:

$$f_{a,fl} = 1 + \frac{0,7}{\psi^{1,5}} \cdot \frac{(b/a - 0,3)}{(b/a + 0,7)^2} = 0,6188$$

oder

$$f_{a,vers} = 1 + \frac{2}{3 \cdot b} = 2,333$$

kann die benötigte Nusselt-Zahl ermittelt werden:

$$Nu_{0_Bundl} = f_a Nu_{l_0}$$

Für den Wärmeübertragungskoeffizienten ergibt sich nach Einsetzen in Formel 11.57:

$$\alpha = \frac{Nu_{0_Bund} \cdot \lambda_1}{L_{ch}} \quad \text{Formel 11.57}$$

im besten Fall:

$$\alpha_{best} = 93,98 \frac{W}{m^2 K}$$

und im schlechtesten Fall:

$$\alpha_{worst} = 24,93 \frac{W}{m^2 K}.$$

Die Entschlüsselung der Bezeichnung für K und Q ist identisch mit der zuvor beschriebenen Entschlüsselung. Der einzige Unterschied liegt darin, dass die Wärmeübertragung für den besten und schlechtesten Fall (versetzte oder fluchtende Anordnung) berechnet wurde.

Die Werte für K wurden mit Formel 11.28 berechnet. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass das Außenrohr aus Inconel 625 gefertigt wurde.

Tabelle 11.20 Berechnete Werte des Wärmedurchgangskoeffizienten K

K in $\frac{W}{m^2 \cdot K}$	Bezeichnung	Q in W	Bezeichnung
83,99	K_Alfa_best_alfa_i8	1075,74	Q_Alfa_best_fi
86,56	K_Alfa_best_alfa_b8	1108,66	Q_Alfa_best_fb
24,17	K_Alfa_worst_alfa_i8	309,50	Q_Alfa_worst_fi
24,37	K_Alfa_worst_alfa_b8	312,17	Q_Alfa_worst_fb

Da der Wärmeübertrager 10,5 Rohrreihen und 10,5 Durchgänge hat, müssen die dimensionslosen Kennzahlen wie bei der Auslegung des Reaktors korrigiert werden.

Tabelle 11.21 Dimensionslose Kennzahlen

$$P_1 = \frac{t_1' - t_1''}{t_1' - t_2} = \frac{350 - 70}{350 - 25} = 0,8615$$

$$P_2 = \frac{t_2'' - t_2'}{t_1' - t_2} = \frac{325 - 25}{350 - 25} = 0,9231$$

$$R_1 = \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{R_2} = \frac{10,81}{14,216} = 0,7604$$

Die Wärmeübertragung an die Rohrwendel wird als gegensinniger Kreuzgegenstrom betrachtet. Dafür gilt:

$$F = \frac{n}{NTU_1 \cdot \sqrt{R_1}} \cdot \frac{3 \cdot \sinh\left(\frac{NTU_1}{n} \cdot \sqrt{R_1}\right)}{1 + 2 \cdot \cosh\left(\frac{NTU_1}{n} \cdot \sqrt{R_1}\right)}$$

und

$$P_i = \frac{1 - \exp[(R_i - 1) \cdot NTU_1 \cdot F]}{1 - R_i \cdot \exp[(R_i - 1) \cdot NTU_1 \cdot F]}$$

Nach einer Zielwertsuche wurde für NTU_1 folgender Wert ermittelt:

$$NTU_1 = 3,8667$$

Nach Formel 11.7 ist:

$$\theta = \frac{P_1}{NTU_1} = 0,2228$$

Die mittlere treibende Temperaturdifferenz ergibt sich zu:

$$\Delta\theta_m = 72,41 \text{ K}.$$

Für die benötigte Fläche der Wärmeübertragung gilt:

$$A = \frac{Q_{\text{effekt}}}{k \cdot \theta_m} \quad \text{Formel 11.58}$$

mit

$$Q_{\text{effekt}} = Q_{\text{erf}} \cdot 1,25 = 4264,8 \cdot 1,25 = 5331 \text{ W} \quad \text{Formel 11.59}$$

Zu beachten ist, dass der Temperaturverlauf von f(400) schlechter ist als der von f(650) (K ist höher aber Q ist niedriger). Im Folgenden wird der insgesamt schlechteste Fall betrachtet:

Nach Gleichung 11.58 ist:

$$A = \frac{5331}{427,14 \cdot 140,625} = 0,0888 \text{ m}^2.$$

Des Weiteren ist:

$$A = \pi \cdot d_a \cdot L. \quad \text{Formel 11.60}$$

Nach Umformen und Einsetzen folgt:

$$L = \frac{A}{\pi \cdot d_a} = \frac{0,0888}{3,14 \cdot 0,015} = 1,885 \text{ m}$$

mit

$$d_a = 0,015 \text{ (Innenrohr)}$$

Der Wert von (r_a) oder (d_a) ist hiermit identisch mit dem Außendurchmesser des inneren Rohres. Zudem sind die Energie des Brennerabgases und die Kondensationswärme des Wassers zu berücksichtigen:

$$Q_{\text{brenner}} = 227,9 \text{ W}$$

$$Q_k = 1588 \text{ W}$$

Für den gesamten Sicherheitsaufschlag ergibt sich:

$$(5331 + 228 + 1588) / 4265 = 1,67.$$

Bei einer Rohrlänge von $L = 2,572 \text{ m}$ folgt:

$$Q = 427,14 \cdot 140,625 \cdot 3,14 \cdot 2,572 \cdot 0,015 = 7276,5 \text{ Watt} / 4265 \text{ W} = 1,7$$

Tabelle 11.22 Abmessungen des Doppelrohrwärmeübertragers (Vorheizers)

Rohr	Innen	Außen	Wendel	
Innendurchmesser	0,008m	0,018m	Länge:	2,572m
Außendurchmesser	0,015m	0,022m	Höhe:	0,231m
Wandstärke	0,0035m	0,002m	Windungen:	10,5
			Durchmesser:	0,078m

Ergebnis: Mit den in den Tabellen 11.6 und 11.22 aufgeführten Abmessungen des Reaktors und des Vorheizers können die zu übertragenden Wärmemengen realisiert werden.

Die Anlagenkomponenten wurden von der Estanit GmbH gefertigt. Aus fertigungstechnischen Gründen wurden die Wendelparameter des Reaktors und des

Vorheizers von der Estanit GmbH angepasst. Die von der Estanit GmbH durchgeführte Nachberechnung ergab, dass die zu übertragenden Wärmemengen mit den modifizierten Parametern realisiert werden können.

B Arbeiten an der Forschungsstelle 2 (TUBAF)

B1 Einleitung und Zielstellung

Der Prozess der überkritischen Dampfreformierung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Synthesegases ist stark endotherm. Im vorliegenden Projekt soll die benötigte thermische Energie durch ein Porenbrennersystem bereitgestellt werden. Das Porenbrennersystem bietet hierbei gegenüber anderen Brennersystemen den Vorteil eines komplett vorgemischten Brenngas-Luft-Gemisches, welches in einer porösen Matrix einhergehend mit einer homogenen Verbrennungszone verbrannt wird, wodurch sehr niedrige Abgasemissionen in einem hohen Modulationsbereich bei stabilem Betrieb erreicht werden. Der Porenbrenner selbst ist in der Lage schwachkalorische Brennstoffe umzusetzen und eventuell auftretende Schwankungen im Bereich der Eduktgaszuführung auszugleichen. Verfahrenstechnisch und wirtschaftlich ist es vorteilhaft den für die Reformierung vorgesehenen Einsatzbrennstoff Glyzerin als Brennstoff für das Brennersystem zu verwenden. Glyzerin muss als Brennstoff für ein voll vorgemischtes Brennersystem zunächst verdampft werden, wobei die chemisch-physikalischen Charakteristika beachtet werden müssen.

Als Ziel des Projektes wurden folgende Punkte angestrebt:

- Überprüfung der Machbarkeit der Verdampfung und der Verbrennung von Glyzerin, um dieses als Brennstoff für das Porenbrennersystem zu verwenden. Hieraus soll letztendlich eine Entscheidung erfolgen, mit welchen Brennstoffen das finale Brennersystem betrieben wird.
- Entwicklung eines Porenbrennersystems für Glyzerin und/oder Synthesegas abhängig von der Entscheidungsfindung zum Brennstoff.
- Bau und experimentelle Charakterisierung des Porenbrennersystems.
- Ankopplung des Brenners in das Gesamtsystem.

B2 Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Arbeitsschritte zur Erreichung der Forschungsziele wurden nach Plan durchgeführt. Grundlegende Schwierigkeiten traten unter anderem bei den kinetischen Berechnungen zum Brennstoff Glycerin auf, da hierfür kein allgemeingültiger Reaktionsmechanismus recherchiert werden konnte. Das Projektziel wurde hiervon nicht tangiert, da Glycerin final als Brennstoff ausgeschlossen wurde. Der finalen Brennerentwicklung ging eine erste Auslegung voraus, bei deren experimentellen Charakterisierung Flammenrückschläge auftraten. Die Ursachen hierfür wurden identifiziert und bei der finalen Auslegung konstruktiv berücksichtigt.

Im Folgenden sind die im Antrag an der Forschungsstelle TUBAF vorgesehenen Arbeitspakete aufgeführt. Die durchzuführenden Arbeiten waren in 5 Arbeitspakete aufgeteilt.

AP 1: Überprüfung Verdampfung/Verbrennung von Glycerin

Die Machbarkeit der Verdampfung einschließlich der folgenden Verbrennung von reinem Glycerin mit Luft innerhalb eines porösen Mediums wurde erfolgreich nachgewiesen. Die Verwendung von Rohglycerin, welches einen relativ hohen Anteil an Verunreinigungen aufweist, wurde theoretisch und experimentell als nicht sinnvoll durchführbar dargestellt. Hiermit wurde sich für das wasserstoffreiche Synthesegas als Brennstoff entschieden. Für die Auslegung des finalen Brennerkonzeptes wurden hierfür alle erforderlichen Brennstoffcharakteristika analytisch und numerisch bestimmt.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht

AP 2: Ankopplung Brenner-SCWR-Reaktor

Das finale Brennermodul wurde nach der konstruktiven Anpassung an den Reaktor an die Forschungsstelle 1 ausgeliefert. Die Konstruktion selbst beinhaltet mehrere Messstellen, die zur Brennerregelung im Rahmen der kompletten Reaktorsteuerung implementiert wurden. Brennerleistung, Brennertemperaturen und Druckabfall können somit im Reaktorbetrieb permanent überwacht und geregelt werden.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht

AP 3: Entwicklung Brenner

Die Entwicklung des Brenners beinhaltete numerische Untersuchungen mit denen u.a. der Abbrand im porösen Medium und die Mischgüte in der Mischkammer bereits im Vorfeld untersucht werden konnten. Auf Grundlage der optimierten Ergebnisse erfolgte die geometrische Dimensionierung von Brennergehäuse und Porenmatrix. Zusätzlich wurden Messstellen für Druck und Temperatur implementiert. Die Gehäuseentwicklung erfolgte unter Beachtung der auftretenden maximalen Temperaturen im Brennerbetrieb. Die Flammensperre wurde dem verwendeten Brenngas angepasst.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht

AP 4: Bau und Charakterisierung Brenner

Das finale Brennermodell wurde nach der Auslegung gebaut und in einem eigens entwickelten Teststand charakterisiert. Der Brenner wurde erfolgreich mit für Erdgas und dem wasserstoffreiche Synthesegas in den vorgesehenen Leistungsbereichen ohne Störungen getestet.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht

AP 5: Integration und Tests

Das finale Brennermodell wurde der Forschungsstelle 1 übergeben und in das Reaktormodell integriert. Für die Tests wird hier auf die Ergebnisse von Forschungsstelle 1 verwiesen.

→ Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht

B3 Voruntersuchungen zur Verdampfung und Verbrennung von Glycerin

B3.1 Stand der Technik der thermischen Nutzung von Glycerin

Der thermischen Verwertung von Glycerin bzw. Rohglycerin stehen Inhaltsstoffe im Wege, welche die Materialien von Brennraum und Abgaswegen schädigen bzw. zu hohen Feinstaubemissionen führen. Es gibt nur wenige Anwendungen, die eine gezielte Umsetzung des Glycerins zur thermischen Nutzung bezwecken, die existierenden befinden sich größtenteils in der Entwicklung.

Das einzig kommerziell erhältliche Brennersystem, dass nach Herstellerangaben in der Lage ist Rohglycerin aus der Biodieselproduktion komplett umzusetzen ist der MK Glycerin Burner der US-Amerikanischen Firma AlterHeat CEO. Konstruktiv ist der Brenner ähnlich einem Ölbrenner, wobei das Rohglycerin mit ca. 13 bar über ein patentiertes Düsensystem in den Brennraum eingebracht wird. Die Brennerleistung beträgt 44 – 88 kW. Der Start der Verbrennungsreaktion wird mit 5-10% Methylalkohol unterstützt. Es werden keine Informationen zu konstruktiven Details (Bsp. Luftzuführung) gegeben. Des Weiteren werden keine Aussagen zu Interaktionen zwischen Brenner und Verunreinigungen im Brennstoff Rohglycerin getroffen. [Alt12]

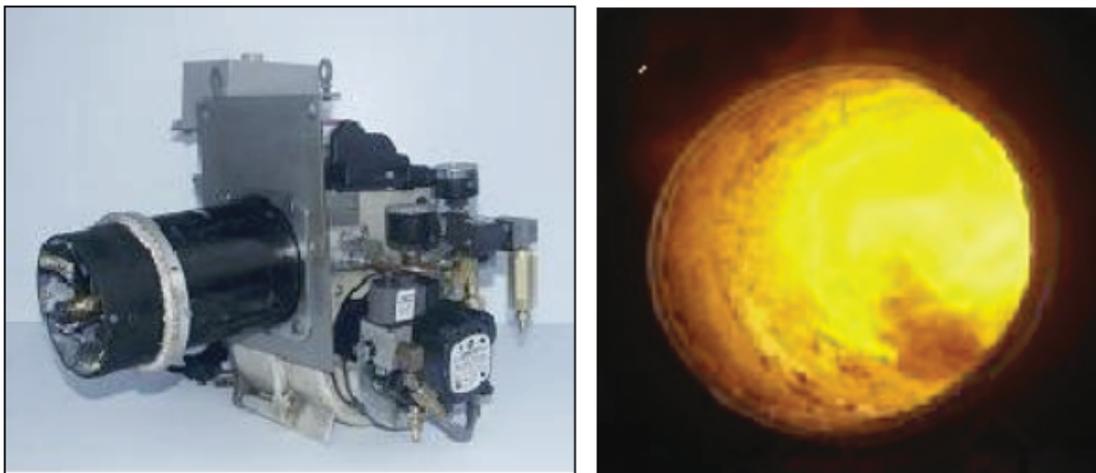


Abbildung 1: Brennersystem für Glycerin der US-Amerikanischen Firma AlterHeat CEO [Alt12]

Eine andere Anwendung ist das Drallbrennersystem der US-Amerikanischen Firma Diversified Energy, welches in Zusammenarbeit mit der North Carolina State University entwickelt wurde. Der Brennstoff Glycerin wird hierbei über eine neuartige 2-Stoff-Düse in den Brennraum einbracht, die Leistung des Brenners beträgt ca. 30 kW. Die Verbrennung von Glycerin wurde erfolgreich demonstriert.

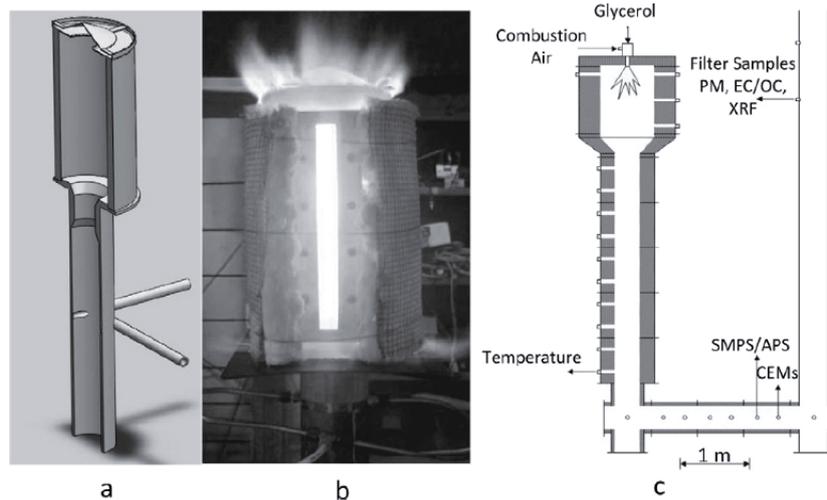


Abbildung 2: Verwendete Versuchsanlagen zur Glycerinverbrennung: a) Querschnitt eines 7 kW Prototypbrenners, b) Prototyp in Betrieb mit 100% Rohglycerin, c) Schnittdarstellung einer 82 kW-Ausführung [Boh11]

Der Brenner wird bei Luftzahlen zwischen 2,3 und 2,7 betrieben. Das Glycerin wird vorgewärmt und sowohl axial als auch tangential in die Wirbelluft eingedüst. Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie von Glycerin wird das Brennersystem mit Propan vorgeheizt. Die Abgaswerte ähneln der Verbrennung von Erdgas und destillierten Brennstoffen, weisen allerdings erhöhte Werte an Formaldehyd und Acetaldehyd auf. Acrolein wird mit einem Gehalt von 17,5 ppb angegeben, der Aschegehalt beträgt 2200-3400 mg/m³, wobei 3-4% aus unverbranntem Kohlenstoff bestehen. Die Entwickler geben an, dass der hohe Gehalt an Flugasche aus der Verbrennung von Rohglycerin mit hohen alkalischen Gehalten ein erhebliches Problem darstellt, dass vor einem eventuellen Einsatz in Kesseln gelöst werden muss. [Boh11]

Weitere Anwendungen zur thermischen Umsetzung von Glycerin beziehen sich auf Anwendungen in Wirbelschichtverbrennungsanlagen und auf Patente im Bereich Brennstoffführung und Vorwärmung sowie konstruktive Ausführungen der Stützfeuerung.

B3.2 Glycerin als Brennstoff

Am Markt erhältliches Rohglycerin enthält neben Wasser gelöste Salze, Seifen und andere Reststoffe aus der Biodieselherstellung, wodurch die Zusammensetzung große Schwankungen aufweist. Für die ersten Untersuchungen wurde daher pharmazeutisches Glycerin verwendet, welches am Markt mit einer Reinheit von 99,88 % erhältlich ist. Glycerin (C₃H₈O₃) gehört zur Gruppe der Alkohole. Es ist eine farblose, geruchlose, hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht zu den Stoffdaten von reinem Glycerin, zusammengestellt aus unterschiedlichen Quellen:

Tabelle 1: Stoffdaten von reinem Glycerin

		Asp06	Ges08	Pel02
Dichte bei 25 °C	Kg/m ³	1258,1	-	-
Siedetemperatur (p=1 atm)	°C	287,9	-	290
Verdampfungsenthalpie	kJ/mol	76,4	-	76,1
Molekulargewicht	g/mol	92,1	-	92,1
Unterer Heizwert	MJ/kg	16,04	-	-
Oberer Heizwert	MJ/kg	17,94	-	-
Stöch. Sauerstoffbedarf pro Mol	mol	3,5	-	-
Selbstzündungstemperatur	°C	-	-	429
Untere Explosionsgrenze UEG (25°C,	Vol.-%	-	2,6	-
Obere Explosionsgrenze OEG (25°C,	Vol.-%	-	11,3	-

Eine Eigenschaft, welche die Handhabung von Glycerin beeinträchtigt, ist die hohe kinematische Viskosität. Bei Umgebungstemperatur ist diese ähnlich der von Honig, was zu Schwierigkeiten beim Fördern (pumpen) führt. In Abbildung 3 ist die stark temperaturabhängige kinematische Viskosität von Glycerin zum Vergleichsmedium Wasser dargestellt.

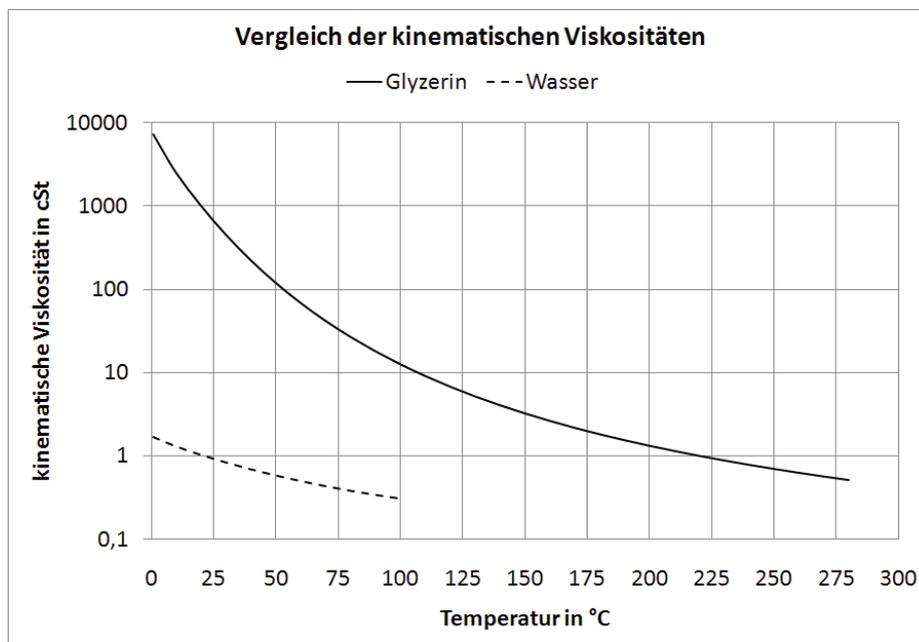


Abbildung 3: Kinematische Viskosität von Glycerin im Vergleich zu Wasser [Asp06]

B3.3 Acrolein

Bei der thermischen Behandlung von Glycerin (Verdampfung) kann Glycerin bei Temperaturen oberhalb von 200°C partiell zu Acrolein nach folgender Reaktionsgleichung dehydratisiert werden:



Acrolein, auch als Acrylaldehyd bezeichnet, ist eine farblose bis gelbliche, sehr reaktionsfreudige, flüchtige, hoch giftige, leicht entzündliche und tränentreibende Flüssigkeit mit stechendem Geruch.

Die untere Explosionsgrenze in Luft liegt bei 2,8 Vol.-%, die obere bei 31 Vol.-%. Der Flammpunkt wird mit 26 °C angegeben. Es ist nur bedingt in Wasser löslich (mit 260 g/kg) [Pel02]. Es gibt Hinweise auf eine krebserzeugende Wirkung [Dfg02].

Als Schlüsselwort taucht der Begriff Acrolein in verschiedenen Bereichen auf. Zum einen als chemisches Zwischenprodukt bei der Propylenherstellung zum anderen als Giftstoff, der dem Menschen auch im Alltag begegnen kann. Acrolein wird durch das übermäßig starke Erhitzen von Fetten, beim Braten oder Frittieren, gebildet. Hierbei tritt ein stark stechender und reizender Geruch auf, der auf Acrolein zurückgeführt werden kann. Ursache sind unter anderem die in Fetten enthaltenen Triglyzeride und das darin chemisch gebundene Glycerin, welches beim Erhitzen leicht das Aldehyd Acrolein unter Abspaltung von Wasser bildet.

Quantitative Hinweise, denen man entnehmen kann wie hoch der Anteil an Acrolein bei der thermischen Zersetzung von Glycerin in heißer Verdampfungsluft ist, sind in der Literatur kaum zu finden. Es wird unter anderem darauf hingewiesen, dass Acrolein nur bei Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln gebildet wird oder dass Acrolein lediglich unter Sauerstoffmangel gebildet wird. In [Ste83] wurde das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser-Glycerin untersucht. Als Parameter wurden hierbei der Druck im Bereich 10-60 torr sowie die Temperatur bis 210°C verändert. Die Messung des Brechungsindex ergab, dass sich dieser nach ca. 20-30 Minuten veränderte, was auf die Zersetzung von Glycerin zurückgeführt wird. Ein Hinweis auf das mögliche Zersetzungsprodukt Acrolein wird allerdings nicht gegeben, es wird lediglich darauf hingewiesen, dass die Messungen des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht hierdurch nicht mehr brauchbar sind.

B3.4 Die Verdampfung von Glycerin

Die energetisch effiziente und schadstoffarme Verbrennung in einem Porenbrennersystem erfordert ein homogenes Brennstoff-Luft-Gemisch. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, kann dies zum einen zu einer verstärkten Bildung von Schadstoffen wie CO, NOx und Ruß führen, zum anderen kann die poröse Matrix hierdurch geschädigt werden. Um diese Bedingung zu erfüllen, muss ein flüssiger Brennstoff wie Glycerin zunächst verdampft werden. Zur Verdampfung des Einsatzstoffes Glycerin werden im Folgenden verschiedene Verfahren der Verdampfung dargestellt und für eine Verwendung für den Brennstoff Glycerin bewertet.

B3.4.1 Direkte und indirekte Verdampfung

Um einen flüssigen Brennstoff zu verdampfen und mit der Verbrennungsluft zu mischen, bieten sich prinzipiell drei Verfahren an [Luc00].

- Die Direktverdampfung des reinen Brennstoffs in einem geschlossenen System, wobei der entstehende Dampf anschließend mit der Verbrennungsluft gemischt wird.
- Indirekte Verdampfung in einem inerten Gasstrom mit anschließender Mischung mit der Verbrennungsluft.
- Indirekte kontinuierliche Verdampfung im Verbrennungsluftstrom.

Bei den ersten beiden Verfahren ist es notwendig, Verdampfungs- und Gemischbildungszone räumlich zu entkoppeln, eine Zündung ist erst nach der Mischung mit der Verbrennungsluft möglich. In beiden Fällen kann der Brennstoff immer vollständig verdampft werden, da kein zündfähiges Gemisch vorliegt, ist keine Temperatur- oder Verweilzeitbegrenzung nötig. Der hohe apparative Aufwand hierfür stellt den wesentlichen Nachteil dieser beiden Verfahren dar [Luc00]. Bei der Mischung mit der Verbrennungsluft muss die Verdampfung in einem definierten Temperaturfenster erfolgen, um die Selbstzündung bzw. Kondensation zu vermeiden, Verdampfung und Gemischbildung laufen parallel ab. Weil bei dieser Variante der separate Mischvorgang entfällt, ist sie den beiden anderen vorzuziehen [Luc00]. Um den Brennstoff schnellstmöglich vollständig zu verdampfen, bieten sich sehr hohe Temperaturen an, wobei unterhalb der Selbstzündungstemperatur des Brennstoffes (hier Glycerin 429°C) operiert werden muss. Eine Selbstzündung kann bei hohen Temperaturen vermieden werden, wenn die Verweilzeit des Brennstoff-Luft-Gemisches im Verdampfer kleiner ist als die Zündverzugszeit. Dieses Zeitfenster ist sehr klein und erfordert eine präzise Temperatursteuerung im Verdampfer, da die Zündverzugszeit bei steigender Temperatur exponentiell abnimmt. Darüber hinaus ist durch die Verweilzeit der Massestrom des Gemisches begrenzt und somit kann die Leistung des Verdampfers nur in engen Grenzen moduliert werden [Luc00]. Für die Verdampfung wurden die ersten beiden Verfahren für das laufende Projekt ausgeschlossen. Für die direkte Verdampfung von Glycerin wurden Auslegung und Bau eines Direktverdampfers im Rahmen des Projektes als nicht realisierbar erachtet, dies betrifft unter anderem eine exakte Dosierung des verdampften Glycerinmassesstromes. Die Verdampfung in einem inerten Medium wurde ausgeschlossen, da hierdurch eine Erniedrigung des Heizwertes erfolgt wäre, der im Falle von Glycerin bereits gering ist im Vergleich zu Brennstoffen wie Heizöl.

B3.4.2 Betrachtungen zur Verdampfung von Glycerin mittels Kalter Flamme

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden theoretische und praktische Untersuchungen zur Anwendung des Phänomens Kalte Flamme durchgeführt. Ist die Kalte Flamme für den Brennstoff Glycerin anwendbar, ergibt sich hierdurch ein verfahrenstechnischer Vorteil in Bezug auf die Verdampfung des Brennstoffs, da ein Teil der chemisch gebundenen Energie des Brennstoffs für die Verdampfung genutzt werden kann ohne dass Wärmeenergie von extern zugeführt werden muss.

Kalte Flammen sind, wie die Flamme einer brennenden Kerze, Oxidationsphänomene, unterscheiden sich jedoch in ihrer chemischen und physikalischen Charakteristik deutlich. In absoluter Dunkelheit und nach einer Adaptionszeit der Augen sind sie als fahles blaues Leuchten sichtbar. Diese Leuchterscheinung wird auf den Zerfall von angeregten Formaldehydmolekülen zurückgeführt und ist um ein Vielfaches geringer als bei gewöhnlichen Flammen [Fis68]. Durch die kontinuierliche Temperaturerhöhung eines Brennstoffes können bereits vor der Zündung exotherme Reaktionen auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau ablaufen, daher werden diese Reaktionen der Niedertemperaturoxidation zugeordnet. In diesem Bereich werden Brennstoff und Oxidationsmittel nur zu einem relativ geringen Teil umgesetzt [Hei04][Fis68]. Die Ursache für den Temperaturanstieg liegt im exothermen Charakter der Kalten Flamme, es wird Wärme freigesetzt, wobei die Erhöhung der Temperatur vom Luftverhältnis näherungsweise unabhängig ist [Luc02] und eine generelle Größe zwischen 10 K und 150 K besitzt [Hei04]. Kohlenwasserstoffe, bei denen das Phänomen der Kalten Flamme in Erscheinung tritt, sind durch einen negativen Temperaturkoeffizient (NTC) gekennzeichnet, einen Bereich der Oxidation, in dem trotz steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Wärmeströme während der Niedertemperaturoxidation über der Temperatur.

Die Wandtemperatur T_W stellt hier die niedrigste Temperatur im System dar. Eine höhere Temperatur im Reaktionsraum kann durch drei Szenarien erreicht werden: 1. durch die Einleitung eines vorgewärmten Brennstoff-Luft-Gemisches, 2. durch exotherme Reaktionen im Inneren oder 3. durch Wärmezufuhr über eine Heizung von außen.

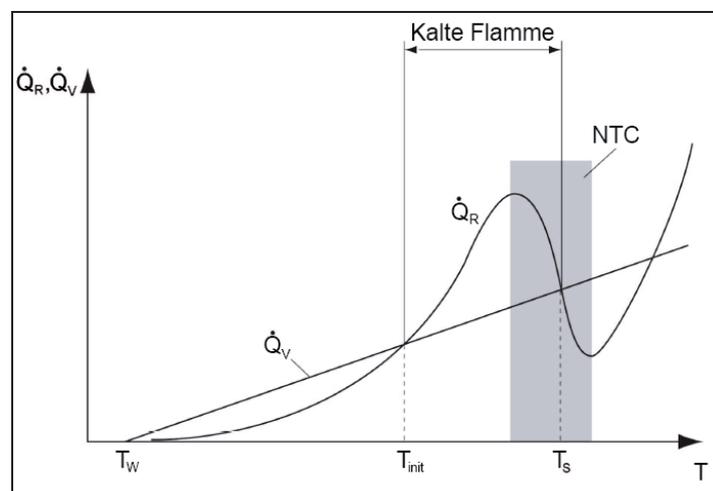


Abbildung 4: Grafische Darstellung des Negative Temperature Coefficient (NTC) [Luc06]

Für die letztgenannte Variante ist die Wandtemperatur in Abbildung 4 dann diejenige einer nichtbeheizten Wand, beziehungsweise übersteigt die Temperatur im Reaktionsraum durch exotherme Reaktionen die Wandtemperatur.

Über die Wände mit der Temperatur T_W verlässt der Verlustwärmestrom \dot{Q}_V das System. Der Verlustwärmestrom nimmt bei konstanter Wandtemperatur mit steigender Temperatur im Reaktionsraum annähernd linear zu [Hei04][Har03]. Solange die Systemtemperatur unter der Temperatur T_{init} liegt, werden keine

relevanten Vorreaktionen beobachtet [Har03b], die Wärmeverluste dominieren die durch Oxidationsreaktionen freigesetzte Wärme \dot{Q}_R . Diese Reaktionswärme folgt dem Arrhenius-Ansatz und steigt daher annähernd exponentiell mit der Temperatur an [Hei04]:

Wird durch verstärkte Luftvorwärmung beziehungsweise verstärkte Beheizung des Reaktors im System die Initiierungs-Temperatur für Kalte Flammen Tinit überschritten, so werden vorerst auch die Oxidationsreaktionen beschleunigt und somit mehr Reaktionswärme freigesetzt. Da die Reaktionswärme exponentiell und die Wärmeverluste linear anwachsen, übersteigt die Reaktionswärme die Wärmeverluste und das System heizt sich zusätzlich auf. Wie bereits beschrieben wurde, nehmen jedoch ab einer bestimmten Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der freigesetzte Wärmestrom ab (NTC), bis beide bei noch höheren Temperaturen wieder exponentiell ansteigen und es letztlich zur Zündung kommt. Zuvor allerdings schneiden sich beim Durchlaufen des NTC-Gebiets die Verläufe von Reaktions- und Verlustwärme erneut, dieses Mal bei der Stabilisierungs-Temperatur TS. Bei dieser Temperatur kann die Kalte Flamme stabilisiert werden. Bei geringfügig höheren Temperaturen überwiegen die Wärmeverluste und das System kühlt sich auf TS ab. Bei geringfügig niedrigeren Temperaturen als TS überwiegt die Wärmeproduktion und das System erwärmt sich. Folglich führen kleine Temperaturerhöhungen oder –absenkungen innerhalb des NTC-Gebiets das System stets auf die Temperatur TS zurück. Kalte Flammen lassen sich aus diesem Grund im kontinuierlichen Betrieb in Strömungsreaktoren je nach Randbedingungen beliebig lang stabilisieren [Hei04].

Setchkin [Set54] führte umfangreiche Experimente zur Bestimmung der Zündtemperatur verschiedener Brennstoffe durch, unter anderem auch mit Glycerin. Er machte folgende Beobachtungen: „Glycerin zündete mit einer gewaltigen Explosion, begleitet von einer langen Flamme und Rauch, welcher vom Hals der Zündapparatur ausgestoßen wurde. Der Temperaturanstieg der Gasmischung direkt nach der Injektion der Probe war sowohl für die Zündreaktionen als auch für die Reaktionen ohne Zündung besonders extrem. Die Beobachtung des Gefäßinneren zeigte, dass sich direkt nach der Injektion der Probe viskose Glyzerintropfen am Boden des Gefäßes ansammelten und rasch einen dichten weißen Nebel produzierten. Nach etwa 20 Sekunden wurde dieser Nebel klar, entweder durch Überhitzen oder durch partielle Oxidation. Darauf folgte, gewöhnlich nach etwa 5 Sekunden, das Auftreten einer kleinen blauen Flamme mit rosafarbenem Zentrum. Durch das schnelle Fortpflanzen der Flamme wurden Gase vom Hals des Gefäßes mit beträchtlicher Kraft ausgestoßen.“ Setchkin erwähnt im zweiten Satz Reaktionen in der Gasphase, die mit einem deutlichen Temperaturanstieg verbunden sind, jedoch nicht zur Zündung führen. Diese Beschreibung trifft auf die Definition für Kalte Flammen zu [Hei04]. Für das Klarwerden des durch Verdampfung entstandenen Nebels zieht Setchkin partielle Oxidation in Betracht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf Kalte Flammen, da diese sowohl den Brennstoff als auch das verfügbare Oxidationsmittel nur zu einem relativ geringen Teil umsetzen, den Brennstoff also nur partiell oxidieren [Fis68]. Setchkin beschreibt keine Lichtemission bei diesen Reaktionen, was auf die geringe Zahl der ausgesandten Photonen bei Kalten Flammen zurückgeführt werden kann [She73]. Es fällt auf, dass er in seiner Arbeit für Benzin und Kerosin zweistufige Zündungen dokumentiert, für Glycerin jedoch nicht [Set54]. Wie schon beschrieben wurde, sind Kalte Flammen die erste Stufe einer zweistufigen Zündung [Fis68]. Somit gibt Setchkin verschiedene Indizien, die auf Kalte Flammen schließen lassen, erwähnt diese jedoch für Glycerin nicht konkret.

Bisher wurden Kalte Flammen für Alkane, Alkene mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, Acetaldehyd, längerkettige Aldehyde, höhere Alkohole, Ether (außer Dimethylether) und für eine Zahl organischer Verbindungen mit überwiegend aliphatischen Strukturen nachgewiesen [Har03]. Es gibt also zahlreiche Kohlenwasserstoffverbindungen, die Kalte Flammen ausbilden. Laut Heger u.a. funktioniert die Verdampfung durch Kalte Flammen darüber hinaus für die meisten Kohlenwasserstoffe und deren Gemische [Heg01], was nahelegt, dass dies auch für Glycerin zutrifft. Weiterhin gilt jedoch, dass mit abnehmender Kettenlänge eines Brennstoffs dessen Oxidationsbeständigkeit zunimmt und gleichfalls die Tendenz zur Ausbildung Kalter Flammen sinkt [Aff61]. Wird allein die Kettenlänge betrachtet, liegt ein Vergleich von Glycerin mit Propan nahe. Für Propan wurden Kalte Flammen nachgewiesen [Wil86], somit sollten diese hinsichtlich der Kettenlänge auch für Glycerin existieren. Neben der Kettenlänge spielt auch die Verzweigung der Moleküle eine Rolle. In der ausführlichen Studie von Affens, Johnson und Carhart zur Beziehung zwischen chemischer Struktur und Oxidationsverhalten von Kohlenwasserstoffen wiesen unverzweigte Kohlenwasserstoffe die geringste Oxidationsbeständigkeit gegenüber verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen auf [Aff61]. Daraus lässt sich schließen, dass diese auch die größte Tendenz zur Ausbildung Kalter Flammen besitzen. Da es sich bei Glycerin um ein unverzweigtes Molekül handelt, sollte es auch hinsichtlich dieses Gesichtspunktes Kalte Flammen ausbilden können. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es zahlreiche Hinweise darauf gibt, dass für Glycerin Kalte Flammen existieren sollten. Diesen Hinweisen stehen jedoch einige Ungereimtheiten gegenüber, so zum Beispiel, dass Setchkin die Zündung Glycerins nicht als zweistufig beschreibt. Zur eindeutigen Klärung der Existenz Kalter Flammen bei Glycerin sind daher experimentelle Untersuchungen nötig.

B4 Porenbrennertechnologie

B4.1 Grundlagen der Porenbrennertechnologie

Bei Porenbrennern findet die Verbrennung nicht in einer freien Flamme, sondern im Inneren einer porösen Matrix stattfindet. Die Matrix zeichnet sich neben einer hohen thermischen Stabilität durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit aus, wodurch eine hohe Wärmetransportrate einhergehend mit einem hohen Stofftransport erreicht wird. Hieraus resultieren hohe Verbrennungsgeschwindigkeiten und ein homogenes Temperaturfeld. Die Verbrennungsenergie wird zu einem Großteil als Strahlung ausgekoppelt. Die Charakteristika des Brenners sind niedrige Abgasemissionen und eine weitausgedehnte Modulierbarkeit der Leistung. Der Porenbrenner muss, um lokale Temperaturspitzen zu vermeiden, voll vorgemischt betrieben werden. Als Material für die Matrix wird hauptsächlich siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid (SiSiC) verwendet, welches für Verbrennungstemperaturen bis zu 1400°C geeignet ist. Andere Materialien, die zum Einsatz kommen, sind Zirkoniumoxid (ZrO_2 , $T_{max} \approx 2200^\circ C$) und Aluminiumoxid (Al_2O_3 , $T_{max} \approx 1700^\circ C$). Zur Stabilisierung im porösen Medium kommen primär 2 Verfahren zur Anwendung. Ersteres beschreibt die Stabilisierung durch die modifizierte Peclet-Zahl, eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von Wärmeproduktion zu Wärmeabfuhr beschreibt:

$$Pe = \frac{s_L d_{p,eff} \rho_f c_{p,f}}{\lambda_f} = \frac{s_L d_{p,eff}}{a_f} = \frac{\text{Wärmeproduktion}}{\text{Wärmeabfuhr}} \quad \text{Gl. 2}$$

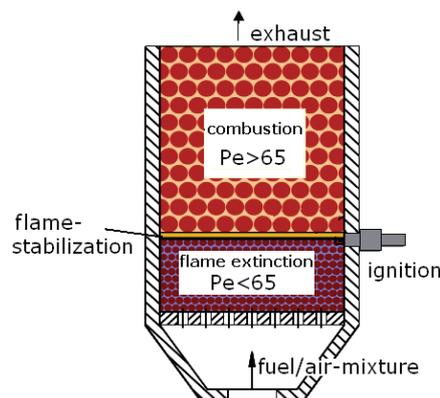


Abbildung 5: Stabilisierung durch Anwendung des Peclet-Kriteriums [Tri96]

Für ein gegebenes Brenngas-Luft-Gemisch existiert eine kritische Peclet-Zahl Pe_{krit} oberhalb derer eine Verbrennung stattfindet und unterhalb derer keine Verbrennung stattfindet. Bei gegebenen Stoffwerten des Gemisches und gegebener Pe_{krit} erfolgt so die Zusammenstellung von 2 porösen Medien, eine für die Verbrennungszone ($Pe > Pe_{krit}$), eine für die Flammensperre ($Pe < Pe_{krit}$).

Als weitere Variante kann die Verbrennung geschwindigkeitsstabilisierend erfolgen. In Abbildung 6 a wird das Prinzip verdeutlicht: Die laminare Flammenfront stabilisiert sich, wenn die Geschwindigkeit des anströmenden Brenngas-Luft-Gemisches sowie deren laminare Flammgeschwindigkeit übereinstimmen. Praktisch angewendet, wird dies in einem konisch ausgeführten Porenkörper (Abbildung 6 b). Hierdurch kann die Flammenfront in festgelegten Grenzen unter Variation von Brennerleistung und Luftzahl innerhalb des Porenkörpers stabilisiert werden.

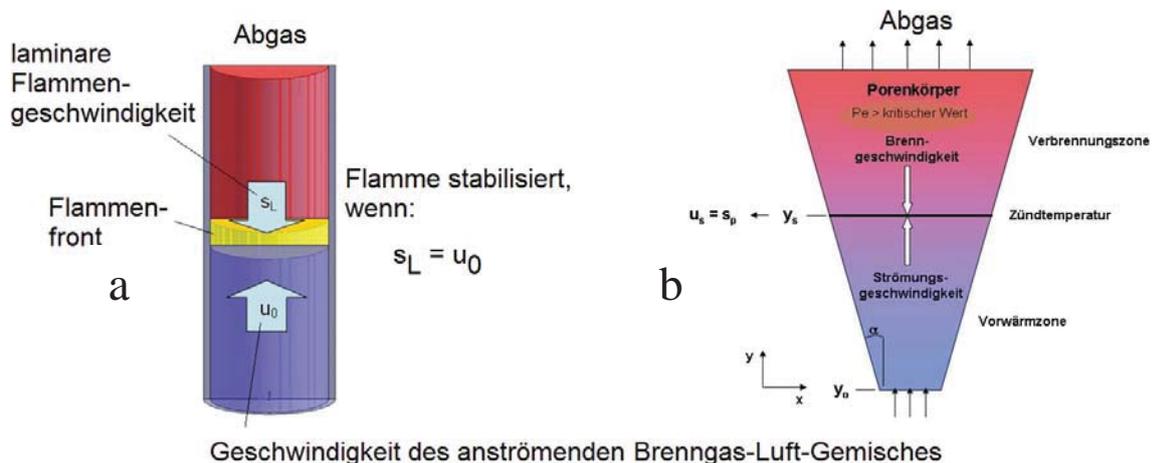


Abbildung 6: Prinzip geschwindigkeitsstabilisierte Verbrennung im porösen Medium

Die Verbrennung in porösen Medien wird in der Literatur vielfach beschrieben [Tri96] [Dur97], als Konzept hat die Verbrennung in porösen Medien Einzug in viele industrielle Applikationen gehalten.

B4.2 Werkstofftechnische Betrachtungen zur Verbrennung von Glycerin in porösen Medien

Zur Auslegung des Porenkörpers kommen verschiedene Materialien in Betracht. Hauptsächlich wird siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid (SiSiC) verwendet, welches sich durch eine hohe thermische Schockbeständigkeit und eine hohe Wärmeleitfähigkeit auszeichnet. Materialien wie Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid können für höhere Einsatztemperaturen verwendet werden, sind allerdings weniger thermoschockbeständig ($\text{SiSiC} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2$). SiSiC als Material für die poröse Matrix musste dennoch bereits zu Beginn der Untersuchungen als keramisches Material zur Verbrennung von Glycerin, speziell Rohglycerin, ausgeschlossen werden. Grund sind Verunreinigungen wie natrium- bzw. kaliumbasierte Verbindungen (siehe Kapitel B5.3) des Rohglycerins, die im Verbrennungsvorgang die SiSiC-Matrix schädigen würden.

Im AiF-Vorhaben „Sicherer Einsatz von Brennerbauteilen aus Siliziumcarbid-Materialien in Prozessatmosphären“ (Vorhaben-Nr. 14855 BG), durchgeführt am Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen der TU Bergakademie Freiberg,

wird der schädigende Einfluss durch die korrosiv wirkenden Stoffe Natrium und Kalium nachgewiesen [GWA08]. Beim Einsatz von Strahlheizrohren auf Basis von SiC, die u.a. in Durchlauföfen zur Wärmebehandlung verwendet werden, wurde die Korrosion der Strahlrohre in Form eines glasartigen Überzuges beobachtet, der sich bei näherer Untersuchung als Schicht aus Natrium- und Kaliumsilikat herausstellte, wobei die Quelle der Verunreinigungen aus abgedampften Resten aus Wasch- bzw. Entfettungsbädern vermutet wurde. In oxidierender Atmosphäre oxidiert SiC durch passive Oxidation ab etwa 300 °C oberflächlich, wobei SiO₂ entsteht. Wenn diese die Oberfläche weitgehend geschlossen abdeckt, spricht man auch von einer passivierten Schutzschicht, da sie das Material vor weiterer Oxidation schützt, indem die Diffusion von Sauerstoff behindert wird. Eine intakte Deckschicht aus SiO₂ bildet die Grundlage für die Korrosionsbeständigkeit von SiC-Werkstoffen. Besteht diese Schutzschicht aus reinem SiO₂ beginnt diese erst ab Temperaturen über 1700 °C zu schmelzen. Beimengungen von Alkalien können den Schmelzpunkt erheblich absenken und es bilden sich Alkalisilikatgläser mit niedrigem Schmelzpunkt. Dieser kann im binären System unterhalb von 1000°C und damit weit unterhalb der Verbrennungstemperatur liegen. Beim Überschreiten sinkt die Viskosität stark ab und es kommt zum Abtropfen des Materials, wodurch das Grundmaterial frei liegt und einem erneuten Angriff ausgesetzt ist.



Abbildung 7: Vergrößerter Ausschnitt einer zerstörten Schaumkeramik [GWA08]

Die Korrosion von SiC-Material durch den Einfluss von Natrium und Kalium war Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. So setzte sich Jacobsen [Jac93] mit den Mechanismen der Alkalimetallkorrosion auseinander. Es konnte gezeigt werden, dass der Kontakt einer Salzschnmelze und einer SiO₂-Schicht zur Ausbildung von Natriumsilikaten führt [Jac86]. Als Eutektika sind diese Korrosionsprodukte bei Einsatztemperatur schmelzflüssig. Abbildung 7 zeigt eine geschäumte SiC-Keramik, für die beim Einbau ein wasserglashaltiger Kleber verwendet wurde, was im Betrieb zu Korrosion und massiven Schäden führte. Der Einsatz von SiSiC ist nur denkbar, wenn reines (pharmazeutisches) Glycerin mit einem hohen Reinheitsgrad verwendet wird. Zur Verbrennung des verunreinigten Rohglyzerins sollten alternative Materialien wie Aluminiumoxid verwendet werden.

B5 Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Glycerin als Brennstoff

B5.1 Adiabate Verbrennungstemperatur

Die adiabate Verbrennungstemperatur (T_{ad}) beschreibt die bei einer vollständigen Verbrennung sich maximal einstellende Temperatur, wenn die chemisch gebundene Energie des Brennstoffes ohne Wärmeverluste als Enthalpie in die Verbrennungsprodukte transferiert wird. Sie ist dabei primär von der chemisch gebundenen Energie des Brennstoffes selbst, dem Luftverhältnis und der Vorwärmtemperatur der Edukte abhängig. Zur Verdampfung von Glycerin muss die Siedetemperatur von ca. 290 °C deutlich überschritten werden, um Glycerin schnell und vollständig zu verdampfen. In Abbildung 8 sind die adiabaten Verbrennungstemperaturen von Glycerin in Abhängigkeit von der Luftzahl für verschiedene Vorwärmtemperaturen dargestellt. Weiterhin werden die maximalen Einsatztemperaturen von SiSiC und Al_2O_3 gezeigt, woraus sich die Mindestluftzahl ergibt, die zur Einhaltung der maximalen T_{ad} eingehalten werden muss. Wird das verdampfte Glycerin-Luft-Gemisch mit 300°C einem Brenner zugeführt und verbrannt, müssen bei Anwendung eines Porenschaumes auf Basis von SiSiC hohe Luftzahlen (> 2,1) gefahren werden.

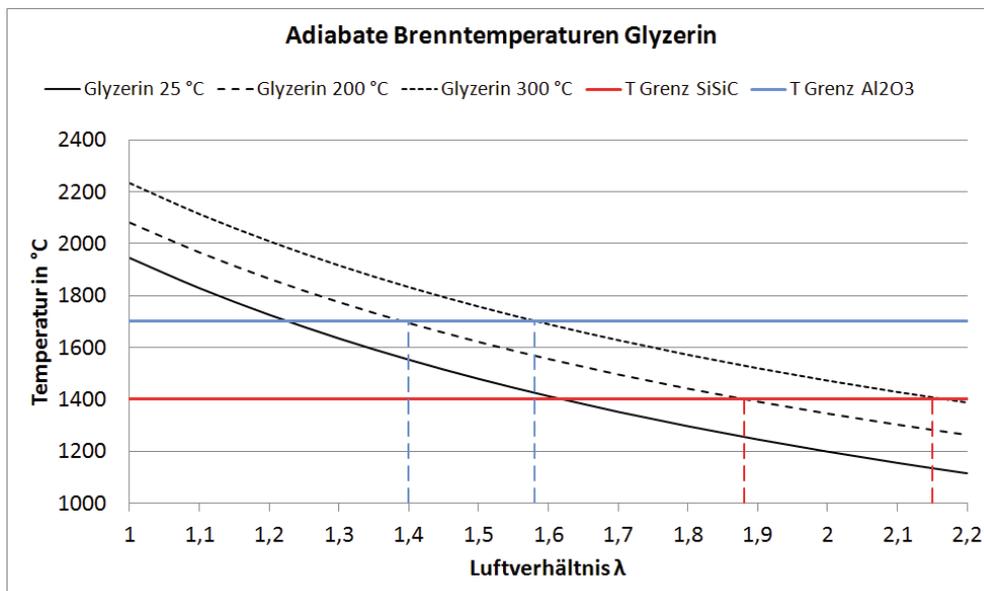


Abbildung 8: Adiabate Brenntemperatur von Glycerin mit und ohne Vorwärmung, $p = 1$ atm; vollständige Verbrennung [ASP06]

Demgegenüber steht der Taupunkt des gasförmigen Glycerin-Luft-Gemisches. Da der Partialdruck des Glycerins deutlich geringer ist als der Gesamtdruck kondensiert Glycerin deutlich unterhalb der Siede- bzw. Kondensationstemperatur von reinem Glycerin aus. Abbildung 9 zeigt den Taupunkt des gasförmigen Glycerin-Luft-Gemisches in Abhängigkeit vom Luftverhältnis. Hieraus wird ersichtlich, dass das Luftverhältnis durch Abkühlung des Gemisches verkleinert werden kann ohne dass Kondensation auftritt. Bei einer Gemischtemperatur von 200 °C tritt demnach nur im

unterstöchiometrischen Bereich keine Kondensation auf und nach Abbildung 8 kann die Luftzahl für SiSiC von ca. 2,15 auf 1,87; für Al_2O_3 von 1,58 auf 1,4 reduziert werden.

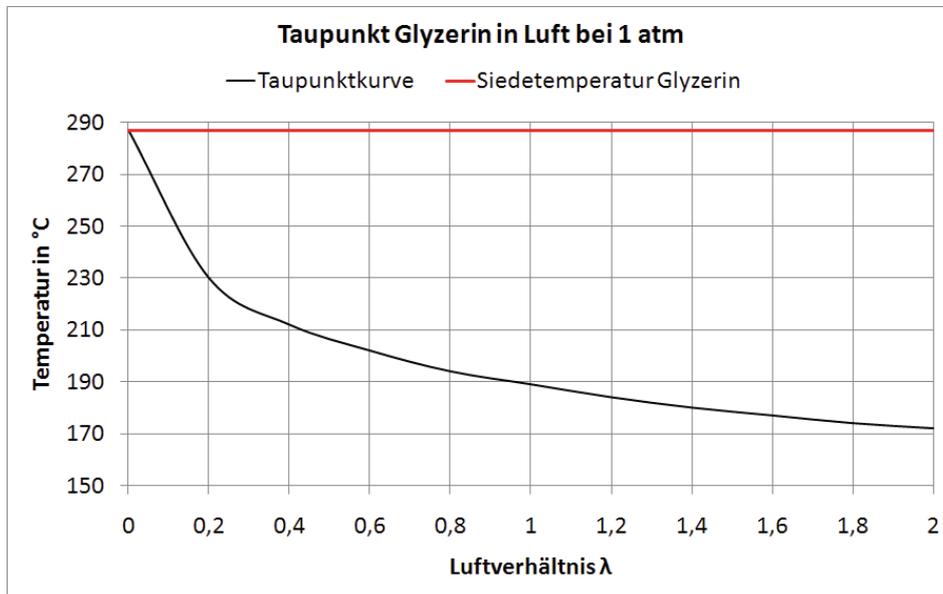


Abbildung 9: Verlauf des Taupunktes von Glycerin in Luft bei 1 atm [Asp06]

B5.2 Betrachtungen zur Verbrennungsgeschwindigkeit

Die Kenntnis der Verbrennungsgeschwindigkeit ist essentiell zur Auslegung eines Porenbrennersystems. Im Rahmen des laufenden Projektes konnte kein gültiger Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von Glycerin mit Luftsauerstoff als Oxidator durch Recherchen gefunden werden. Hierdurch gab es keine Möglichkeit die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit s_L zur Auslegung eines Porenbrenners numerisch mit geeigneter Software zu ermitteln. Im Projekt erfolgte daher eine theoretische Abschätzung. Zur Abschätzung der s_L von Glycerin muss beachtet werden, dass u.a. das potenzielle Zersetzungsprodukt Acrolein sowie die hohe Vorwärmung des Einsatzstoffes die Verbrennungsgeschwindigkeit beeinflussen. Oxidation bedeutet eine Änderung der Oxidationszahl zum positiven hin. Dies ist bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit der Anlagerung von Sauerstoff verbunden, bis hin zum CO_2 der höchst oxidierten Form des Kohlenstoffs. Da Alkohole schon einfach oxidiert sind, fällt ein Reaktionsschritt weg.

Tabelle 2: Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten von Methan und Methanol bei 300°C Vorwärmung, $\lambda=1$, $p = 1 \text{ atm.}$, ermittelt mit Chemkin, GriMech 3.0

Methan	Methanol
109 cm/s	155 cm/s

Das ist u.a. an den unterschiedlichen Verbrennungsgeschwindigkeiten von Methan und Methanol zu erkennen, dargestellt in Tabelle 2.

Da Glycerin an allen drei Kohlenstoffen schon einfach oxidiert ist, sollte seine Flammengeschwindigkeit gegenüber Propan höher sein. Bei der indirekten Verdampfung von Glycerin in Verbrennungsluft werden kurzzeitig Temperaturen bis zu 400°C erreicht, wodurch potenziell Acrolein gebildet werden kann. Acrolein besitzt eine C-Doppelbindung, was die Reaktivität erhöht. C=C Doppelbindungen sind sehr reaktiv, da bei einer Addition an diese Bindung viel mehr Energie frei wird, als für die Spaltung nötig ist. In [Gib59] wird eine Flammengeschwindigkeit von 67,2 cm/s unter Standardbedingungen angegeben. Aus der Literatur können für Methan 43,4 cm/s, Ethan 48,7 cm/s und Propan 47,2 cm/s entnommen werden [Joo06]. Bei einer Temperatursteigerung von 25 auf 300 °C kommt es bei allen Werten zu einer Verdopplung bis Verdreifachung der Flammengeschwindigkeit. So kann gesagt werden, dass die s_L von Acrolein zwischen 150 und 200 cm/s liegen sollte. Da aber nicht bekannt ist, ob sich das komplette Glycerin umsetzt, sollte dieser Wert nicht als die endgültige Flammengeschwindigkeit angenommen werden. Was Glycerin von all den anderen betrachteten Substanzen wesentlich unterscheidet, ist dass es als einziges nicht Leicht- oder gar hochentzündlich ist und einen relativ hohen Flammpunkt bei 160 °C besitzt. Es ist jedoch reaktiv gegenüber starken Oxidationsmitteln wie z.B. Peroxiden, wie sie auch in Flammen auftreten. Die Flammengeschwindigkeit hängt von den kinetischen Vorgängen während der Verbrennung ab. Hierbei ist der langsamste Reaktionsschritt immer der Geschwindigkeitsbestimmende. Für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist die Oxidation der Radikale CH_3 und C_2H_5 dieser langsamste Schritt [Joo06]. Bei Alkanen bleiben die Geschwindigkeiten bei linearer Kettenverlängerung immer ungefähr gleich. Das liegt daran dass die Kinetik des Abbaus der Kette sich wenig verändert und so die langsamsten Reaktionsschritte gleich bzw. ähnlich sind. Zusammenfassend wird angenommen, dass bei einer Vorheiztemperatur von 300 °C die Flammengeschwindigkeit von Glycerin wahrscheinlich relativ hoch im Bereich zwischen 125 und 150 cm/s bei stöchiometrischer Verbrennung ausfällt.

B5.3 Brennstofftechnische Untersuchungen von Rohglyzerin

Die Zusammensetzung von am Markt erhältlichem Rohglyzerin variiert stark und ist herstellerepezifisch. Für die am IWTT durchgeführten Versuche wurde ein handelsübliches Rohglyzerin verwendet. Hierbei handelt es sich um Rohglyzerin, nach dem Prozess der Methanolabdampfung. Für die Verbrennung ist lediglich dieses ausschlaggebend, da die Biodieselhersteller grundsätzlich bestrebt sind, Methanol für die Biodieselherstellung zurückzugewinnen. Für dieses Rohglyzerin wurden eine Immediatenanalyse, eine Elementaranalyse, die Bestimmung von Heiz- und Brennwert sowie eine Untersuchung der Aschen durchgeführt. Brenn- und Heizwert sind gegenüber pharmazeutischem Glycerin (siehe B3.2) mit 20,05 MJ/kg und 18,11 MJ/kg höher, was auf den Seifengehalt des Rohglyzerins zurückzuführen ist. Die Untersuchung der Aschen ergab, dass mehr als die Hälfte aus K_2O bestand. Hieraus wird ersichtlich, dass im Prozess der Biodieselgewinnung ein Katalysator auf Basis von Kalium verwendet worden ist. Folgende Tabelle gibt einen Überblick der Aschen:

Tabelle 3: Zusammensetzung der Aschen der untersuchten Rohglyzerinprobe

	C	CO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Na ₂ O
Ma.-	20,40	21,60	53,89	1,83	0,71	0,52	0,36

Die Veraschungsversuche wurden in einem Muffelofen bei 550°C unter Sauerstoffzufuhr durchgeführt. Abbildung 10 zeigt den Rückstand der Veraschungsversuche.

**Abbildung 10: Rückstand des Veraschungsversuches eines handelsüblichen Rohglyzerins**

B5.4 Aufbau eines Teststandes zur experimentellen Untersuchung

Der Teststand zur experimentellen Untersuchung wurde zur Verbrennung von Glycerin in einem Leistungsbereich von 1 bis 5 kW Brennerleistung ausgelegt. Abbildung 11 zeigt den Experimentalaufbau.

Glycerin wird durch eine Dosierpumpe aus einem Tank über eine Rohrheizung zu einer 2-Stoff-Düse mit äußerer Mischung gefördert. An der Düse wird das Glycerin durch Luft verdüst und im Verdampferraum indirekt durch vorgewärmte Luft, die der benötigten Verbrennungsluftmenge entspricht, verdampft. Im Anschluss erfolgt das Abführen des Gemisches zu einem Rohraufsatz, der den Anbau verschiedener Brenneraufbauten ermöglicht. Der Experimentalaufbau ist mit einem USB gestützten Datenerfassungs- und Schaltsystem der Firma National Instruments (NI) gekoppelt.

Unter Anwendung der von NI entwickelten Software LabView werden Temperatursignale erfasst und Regelparameter für die verwendeten Heizer ausgegeben.

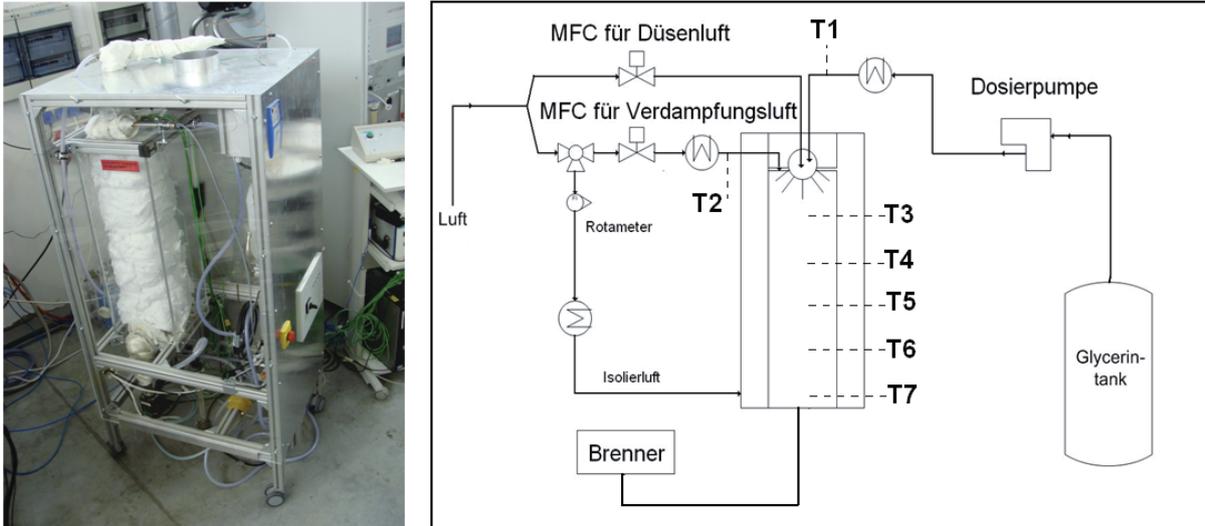


Abbildung 11: Experimentalaufbau zur Verdampfung und Verbrennung von Glycerin

Die in Abbildung 11 dargestellten Temperaturmessstellen T1 und T2 dienen zur Regelung der Glycerin- bzw. Lufttemperatur. T3 bis T7 erfassen die Temperaturen im Verdampfer um den Verlauf der Verdampfung beschreiben zu können. Dieser Aufbau ist die verbesserte Version einer vorhergehenden Konfiguration, bei der im Experiment Probleme auftraten, die bereits erste Rückschlüsse auf Vor- und Nachteile der thermischen Behandlung von Glycerin zuließen. Aufgrund der hohen Viskosität von Glycerin war eine Einbringung in den Verdampfer mittels Einstoffdüse nur mit hohem Druck unter Nutzung einer Zahnradpumpe möglich. Diese arbeitete erst ab einer Viskosität von ca. 75 cSt zuverlässig, wodurch das Glycerin im Tank auf ca. 70 °C vorgewärmt werden musste. Um eine gleichmäßige Vorwärmung des Glycerins zu erreichen, wurde das Glycerin im Tank umgewälzt. Aufgrund der enthaltenen Seifen bildete sich hierbei ein sehr stabiler Schaum, der sich auch nach mehreren Stunden nicht zurückbildete. Ein gleichmäßig definiertes Fördern des Glycerins zur Düse gestaltete sich hierdurch als nicht durchführbar. Des Weiteren konnte das Einbringen durch die Düse nur bei hohen Durchflüssen realisiert werden, die umgerechnet ca. 25 kW Brennerleistung entsprachen.

B5.5 Eindüsung von Glycerin

Die 2-Stoff-Düse hat aufgrund einer größeren Bohrungsöffnung den Vorteil hochviskose Flüssigkeiten unter geringem Druck zerstäuben zu können. Dennoch waren für eine optimale Zerstäubung des Glycerins Voruntersuchungen nötig. Um eine gute und schnelle Verdampfung des Brennstoffes zu realisieren, muss der erzielte Tropfendurchmesser bei der Spraybildung so klein wie möglich gestaltet werden. Hierbei treten Schwierigkeiten auf, die sich zum einen aus der hohen Siedetemperatur und zum anderen aus der hohen Viskosität des Glycerins ergeben. Grundsätzlich muss bei Verwendung einer 2-Stoff-Düse, das optimale Masseverhältnis μ von Trägergas (Luft) zu Brennstoff (Glycerin) bekannt sein. Dieses ist essentiell um ein optimales Sprühbild zu erreichen, was wiederum für eine

zügige Verdampfung erforderlich ist. Vom Hersteller wird hierfür ein Wert von 1 für Wasser bei 20 °C angegeben.

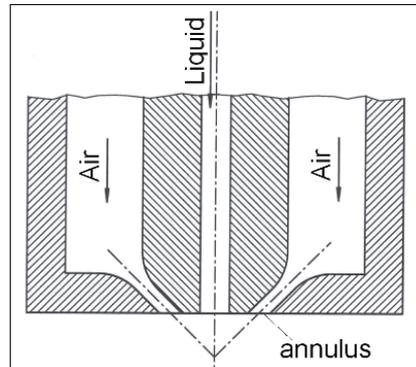


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer 2-Stoffdüse äußerer Mischung

Ein Parameter zur Beurteilung der Sprayqualität ist der Sauterdurchmesser d_{32} , der bei der Verdüsung entstehenden Tröpfchen. Für ein optimales Sprühbild ist nur ein Bruchteil der Verbrennungsluftmenge nötig. Um diese exakt zu ermitteln, wurde der theoretische Sauterdurchmesser des Sprays nach der Gleichung von Lefebvre [Ric04] berechnet.

$$d_{32} = 0,48 \left(\frac{\sigma_B}{\rho_L \cdot u_R^2 \cdot D} \right)^{0,4} \cdot \left(1 + \frac{M_B}{M_L} \right)^{0,4} + 0,15 \left(\frac{\mu_B^2}{\sigma_B \cdot \rho_B \cdot D} \right)^{0,5} \cdot \left(1 + \frac{M_B}{M_L} \right)$$

Gl. 3

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 13 grafisch dargestellt. Als Vergleich wurde Wasser als Sprühmedium eingetragen.

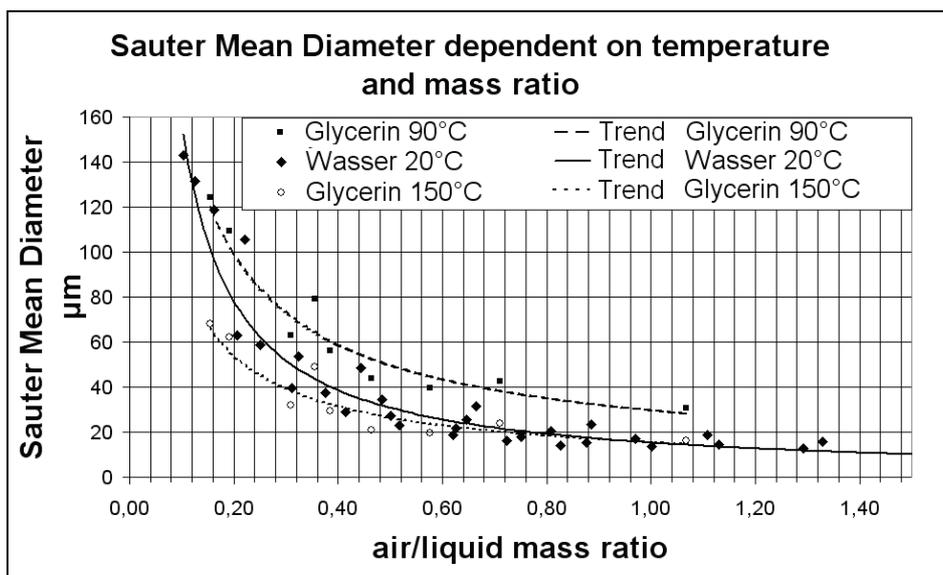


Abbildung 13: Der Sauterdurchmesser des Sprays einer 2-Stoff-Düse in Abhängigkeit von Temperatur und Masseverhältnis von Luft/Flüssigkeit für Glycerin und Wasser

Man kann der Grafik entnehmen, dass Glycerin ab einer Temperatur von 150°C und einem Masseverhältnis von 1 annähernd die Werte des Sauterdurchmessers von Wasser bei 20°C im Bereich von 20 µm erreicht. In einem Versuchsstand wurden anschließend mittels laserschnitt- erzeugten Bildebenen fotografische Aufnahmen verschiedener Sprühbilder aufgenommen und bewertet.

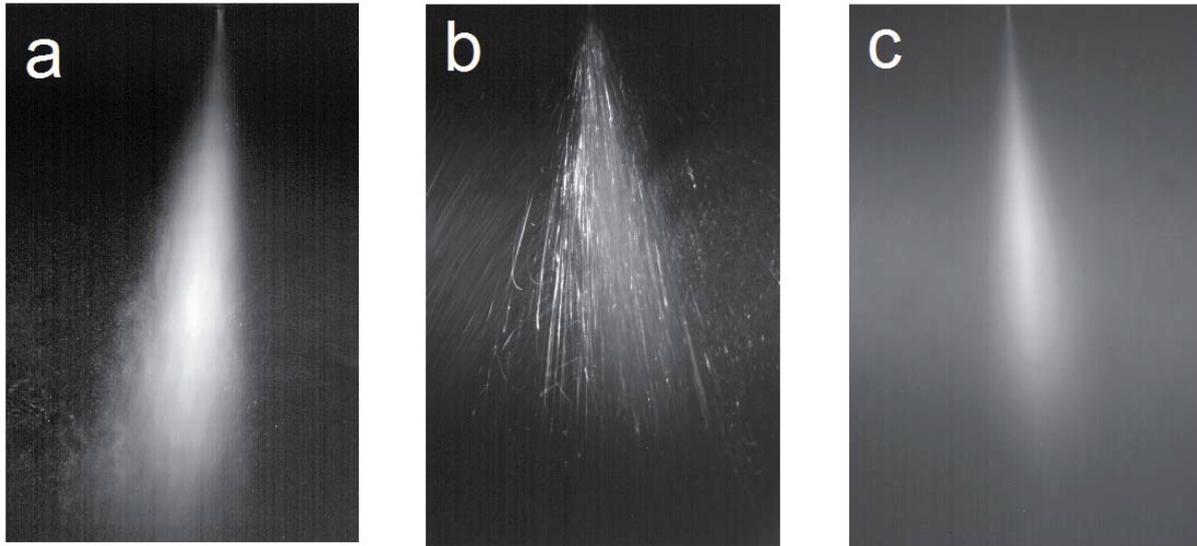


Abbildung 14: Sprühbilder 2-Stoff-Düse, a) Wasser bei 20°C, $\mu=1$; b) Glycerin bei 20°C, $\mu=1$; c) Glycerin bei 150°C, $\mu=1$

Abbildung 14 a zeigt das Sprühbild von Wasser, welches bei 20°C mit einem Massenverhältnis von 1 realisiert wurde. Abbildung 14 b zeigt Glycerin bei gleichem Massenverhältnis und gleicher Temperatur. Das in Abbildung 14 c dargestellte Sprühbild zeigt Glycerin bei einer Temperatur von 150°C und einem Massenverhältnis von 1. Die durchgeführten Berechnungen konnten hierdurch visuell bestätigt werden. Am Austritt einer 2-Stoff-Düse kann Glycerin mit einer Temperatur von ca. 150°C bei einem Masseverhältnis $\mu < 1$ zugeführt werden.

Kapitel B5.1 kann man entnehmen, dass zur Einhaltung einer festgelegten adiabaten Verbrennungstemperatur von 1700°C, für den Fall der Verbrennung im porösen Medium auf Basis von Al_2O_3 , eine minimale Luftzahl von 1,6 eingehalten werden muss. Abbildung 15 kann man die Mindestvorwärmtemperatur der Luft entnehmen, die eingehalten werden muss, um das Glycerin mit diesem Luftverhältnis vollständig zu verdampfen.

Man kann hieraus entnehmen, dass bei Vernachlässigung von Wärmeverlusten eine Vorwärmtemperatur der Verbrennungsluft von ca. 300°C reicht, um Glycerin zu verdampfen. Für die später dargestellten experimentellen Versuchsreihen besitzt man hierdurch noch ein Temperaturfenster von 129°C, um Wärmeverluste kompensieren zu können. Das obere Ende dieses Temperaturfensters entspricht hierbei der Selbstzündungstemperatur von pharmazeutischem Glycerin.

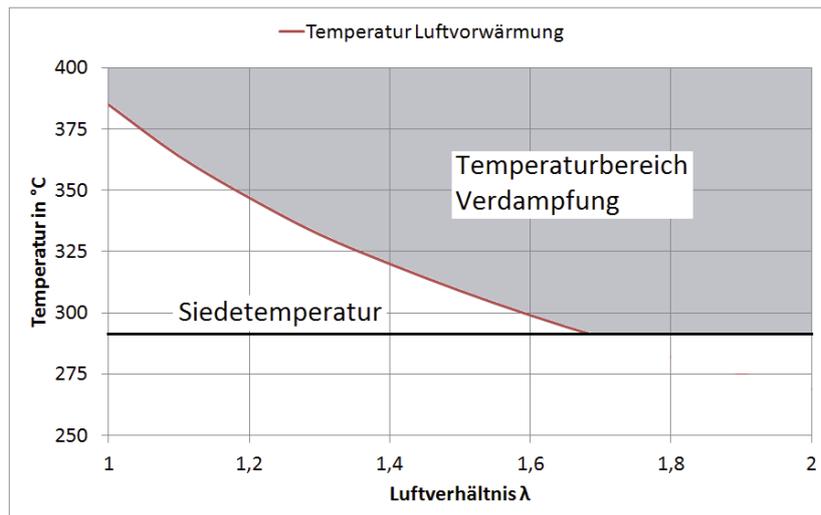


Abbildung 15: Mindesttemperatur zur Luftvorwärmung zum Erreichen der vollständigen Verdampfung von Glycerin [Asp06]

B5.6 Experimentelle Untersuchungen zur Kalten Flamme

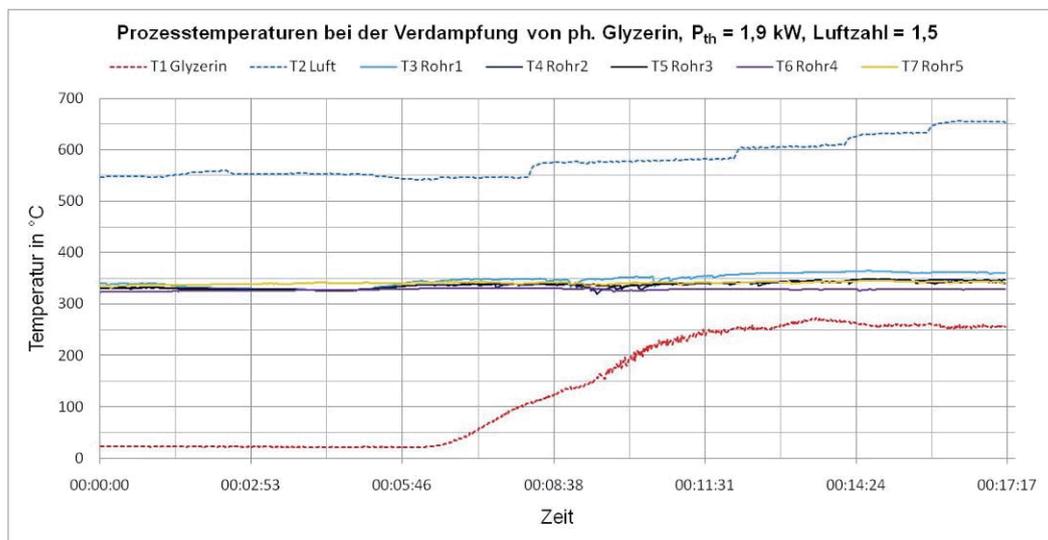


Abbildung 16: Temperaturverlauf bei der Verdampfung von pharmazeutischem Glycerin

Abbildung 16 zeigt die Prozesstemperaturen im Verdampfer bei Eindüsung von pharmazeutischem Glycerin mit einer Brennstoffleistung von 1,5 kW bei einer Luftzahl von 1,5. Die Temperatur der Verdampfungsluft wurde hierbei allmählich auf 650°C, die des Glycerins auf 250°C erhöht. Hierdurch kam es lediglich zu einem kleinen Anstieg der Temperaturen im Verdampfer. Phänomene, die auf das Auftreten einer Kalten Flamme hindeuten, wurden nicht beobachtet. Die Versuche wurden mehrfach unter Variation der Luftzahl (1,3 -1,8) wiederholt. Die berechnete Gemischtemperatur der oben beschriebenen Edukte betrug 511°C und lag damit oberhalb der Selbstzündungstemperatur von Glycerin mit 429°C. Die gemessene Austrittstemperatur am Verdampfer betrug lediglich ca. 350°C, was auf Wärmeverluste zurückgeführt wird.

Die Frage, ob das Phänomen Kalte Flamme bei Verwendung von Glycerin auftritt, konnte durch die Versuchsfahrten nicht beantwortet werden. Die Versuche wurden lediglich in einem Betriebsbereich gefahren, der der indirekten Verdampfung mit der Verbrennungsluft entspricht. Detailliertere Untersuchungen konnten im Rahmen des Projektes nicht durchgeführt werden. Betriebsparameter und -bereiche, die unter Beachtung von Kapitel B3.4.2 hierzu detaillierter untersucht werden sollten, sind eine unterstöchiometrische Gemischbildung, eine Variation von Verweilzeiten, Druck und Temperatur, eine Änderung des Volumen/Oberflächenverhältnisses des Reaktors und damit des Verhältnisses von Wärmeerzeugung zu Wärmeverlusten.

B5.7 Verbrennung von Glycerin

Die experimentellen Untersuchungen zur Verbrennung von Glycerin wurden in mehreren Etappen durchgeführt. Zunächst erfolgte die Verbrennung des verdampften Glycerin-Luft-Gemisches ($P_{th}=2$ kW, $\lambda=1,8$) mit einem Bunsenbrenner, wobei pharmazeutisches Glycerin verwendet wurde. Die Zündung des Gemisches erfolgte über eine Erdgasstützflamme. Hierbei konnte keine Zündung des Gemisches bei kaltem Brennerkopf realisiert werden (Abbildung 17 a). Erst nach starker permanenter Erhitzung des Brennerkopfes zündete das Gemisch durch und wurde stabil verbrannt (Abbildung 17 b).

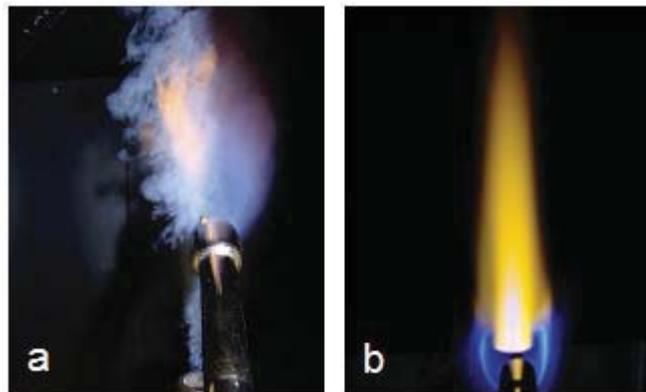


Abbildung 17: Verbrennungsversuch von pharmazeutischem Glycerin mittels Bunsenbrenner, a) Keine Zündung bei kaltem Brennerkopf; b) Verbrennung mit vorgewärmten Brennerkopf

Im nächsten Schritt wurde das Gemisch (pharmazeutisches Glycerin) einem Trichterbrenner mit einer inerten Kugelschüttung aus Al_2O_3 zugeführt. Das Gemisch wurde mit der Erdgasstützflamme gezündet. Nach ca. 5 Minuten war die Schüttung durchgeglüht, das Gemisch verbrannte ohne Stützflamme stabil über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde.



Abbildung 18: Verbrennung von pharmazeutischem Glycerin in einem Trichterbrenner mit inerter Schüttung aus Al₂O₃

Abschließend wurde ein verdampftes Rohglycerin-Luft-Gemisch dem Brenner zugeführt. Die Verbrennung erwies sich als instabil, es kam zu Verpuffungserscheinungen, der Versuch musste nach wenigen Minuten abgebrochen werden. Bei der Demontage des Versuchszustandes zeigten sich starke Verunreinigungen im Verdampferraum, siehe Abbildung 19.

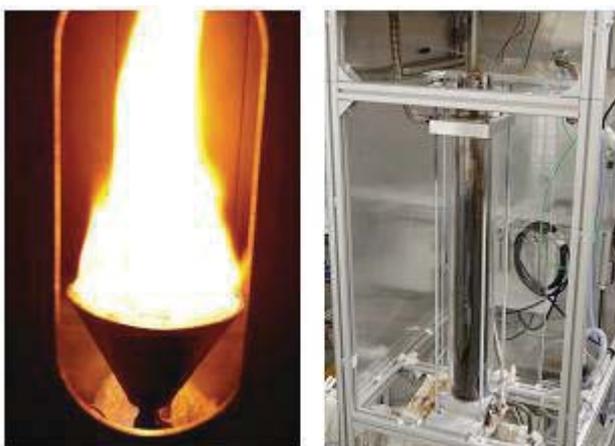


Abbildung 19: Brennversuche mit Rohglycerin

B5.8 Experimentelle Untersuchungen zur Bildung von Acrolein

Die Fragestellung, ob bei der indirekten Verdampfung von Glycerin mit Luft Acrolein gebildet wird, was zum einen ein erhöhtes Sicherheitsrisiko aufgrund der vermuteten kanzerogenen Wirkung im Anlagenbetrieb bedeutet und zum anderen einen signifikanten Einfluss auf die Verbrennungscharakteristik besäße, wurde im laufenden Projekt untersucht. Die Untersuchungen wurden hierbei mithilfe eines Gaschromatographen (GC) der Firma ThermoScientific, gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), durchgeführt. Zur Kalibrierung wurde eine Probe Acrolein erworben. Die Kalibrierung erfolgte bei gegebener Temperatur in einem geschlossenen Gefäß unter Verwendung der Dampfdruckkurve von Acrolein.

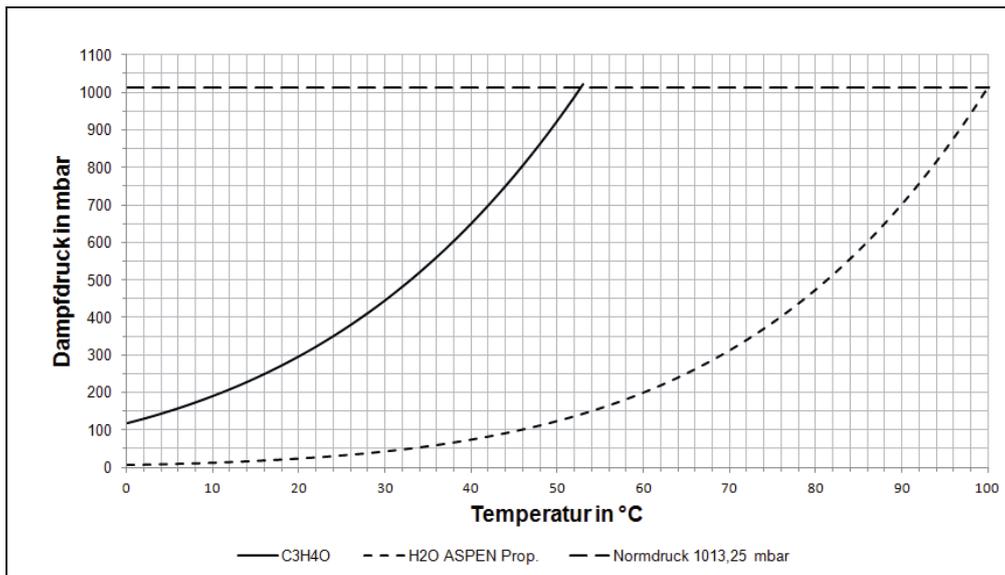


Abbildung 20: Dampfdruckkurven von Acrolein und Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [Asp06]

Für die Messungen wurde pharmazeutisches Glycerin bei 300°C mit der Verbrennungsluft ($\lambda=1,4$) indirekt verdampft, ein Teil des entstandenen Glycerin-Luft-Gemisches wurde unmittelbar vor der Verbrennungszone abgezweigt und dem GC zugeführt, hierbei erfolgte eine unmittelbare Verdünnung des Gemisches mit dem GC-Trägergas Helium, um unerwünschte Nebenreaktionen wie Zersetzung und Polymerisation zu eliminieren. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Acrolein unter den gegebenen Prozessbedingungen lediglich im ppm-Bereich gebildet wird. Abbildung 21 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer Messung. 181.000 ppm entsprechen der Kalibriermessung von Acroleindampf in Luft bei 5°C. Die Ergebnisse des verdampften Glycerins zeigen lediglich einen Acroleingehalt von ca. 28 ppm.

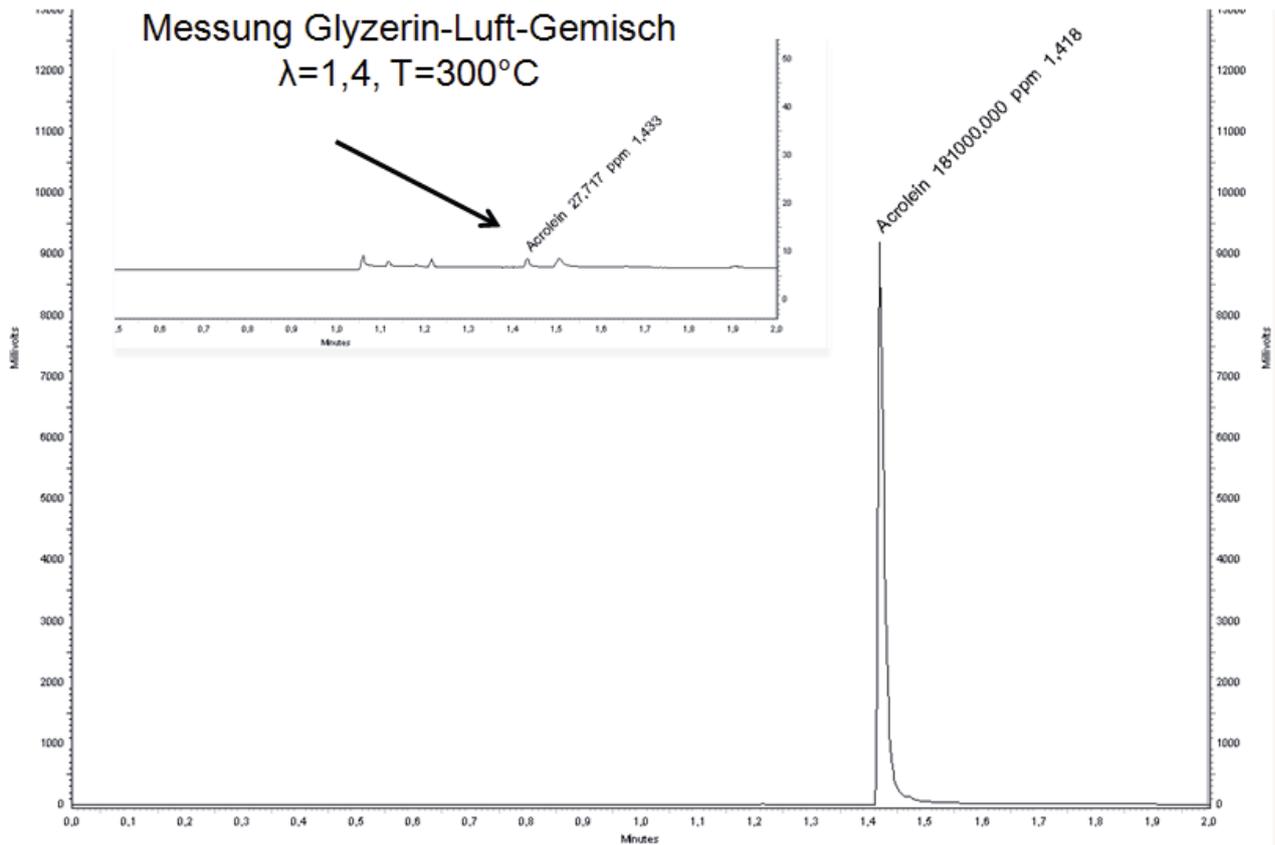


Abbildung 21: Chromatogramme der Messungen von Acrolein, Flammenionisationsdetektor, Trägergas Helium

Die Ergebnisse zeigen, dass unter den gegebenen Betriebsbedingungen Acrolein in einer Menge gebildet wird, welche gesundheitsbedenklich ist, jedoch kaum zu einer Beeinflussung der Verbrennungscharakteristik führt. Allerdings gilt diese Aussage nur für die durchgeführten Versuche, Einflüsse wie lange Verweilzeiten, unterstöchiometrische Luftzufuhr (Luftmangel) sowie eine Überhitzung des Glyzerins weit über 300°C wurden nicht untersucht.

B5.9 Beurteilung Glyzerin als Brennstoff/ Entscheidung Glyzerin oder Synthesegas

Die Arbeiten zur Entscheidung ob Glyzerin oder Synthesegas als Brennstoff für den Brenner verwendet werden soll, haben ergeben, dass Glyzerin bzw. Rohglyzerin ungeeignet als Brennstoff ist. Die Argumente für diese Entscheidung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Brennstoffaufbereitung, insbesondere die Verdampfung von Glyzerin ist aufgrund der hohen Siedetemperatur und der hohen Viskosität verfahrenstechnisch schwerer durchzuführen im Vergleich zu anderen flüssigen Brennstoffen wie Heizöl.

- Phänomene wie die Kalte Flamme, die einen Vorteil bei der Verdampfung mit sich bringen, konnten unter den gegebenen Prozessbedingungen für Glycerin nicht festgestellt werden.
- Die Inhaltsstoffe von Rohglyzerin führen zum einen bei der Verdampfung rapide zu Ablagerungen im Verdampfersystem, zum anderen zu einem hohen Flugaschegehalt im Verbrennungsabgas, welches nachträglich gereinigt werden muss.
- Durch die Salze, die im Rohglyzerin enthalten sind, kommt es zu Interaktionen mit Brennermaterialien (poröse Matrix, Dämmmaterialien), wodurch diese zerstört werden.
- Rohglyzerin kann je nach Herstellerquelle unterschiedliche Verunreinigungen (NaOH, KOH) enthalten. Ein Brenner muss für alle potenziell auftretenden Verunreinigungen unanfällig sein.
- Eine Voraufbereitung von Rohglyzerin zu reinem Glycerin ist verfahrenstechnisch aufwändig und wirtschaftlich ungünstig.
- Das verdampfte Glycerin-Luft-Gemisch ist nur schwer entflammbar, die konstruktive Auslegung eines Brenners müsste zusätzlich einen Pilotbrenner enthalten.

B6 Auslegung und Konstruktion des Brenners

B6.1 Anforderungen an die Brennerkonstruktion

Glyzerin wurde als Brennstoff für das laufende Projekt ausgeschlossen. Die in den folgenden Kapiteln dargestellte Auslegung des Brenners zur Bereitstellung der thermischen Energie des SCWR-Reaktors bezieht als Brenngase Erdgas bzw. Methan und das wasserstoffreiche Produktgas des SCWR-Reaktors ein. Für den Start- bzw. Abfahrbetrieb und für den Fall einer Störung des Reaktorbetriebes soll der Brenner unabhängig mit Erdgas betrieben werden können, im Normalbetrieb mit dem Produktgas der Anlage. Technische Anforderungen sind ein stabiler und sicherer Betrieb sowie minimale Abgasemissionen. Der Brenner soll für Erdgas eine thermische Leistung von 3-10 kW, im Synthesegasbetrieb von 6-12 kW abdecken können.

B6.2 Untersuchung der Brenneigenschaften der betrachteten Gase

Zusammensetzung der Brenngase

Wie eingangs beschrieben, soll der Brenner Synthesegas und Erdgas thermisch umsetzen können. Erdgas unterscheidet sich in seinen chem.-physikalischen Eigenschaften abhängig vom Förderstandort. Hieraus entstehen u.a. Differenzen in Heizwert und Methangehalt. Da die Erdgaszusammensetzung je nach Standort und Jahreszeit wechseln kann, wurde für die Brennerauslegung reines Methan mit den dazugehörigen Brenneigenschaften betrachtet. Als Basis für die Auslegung des Synthesegases wurde die Brenngaszusammenstellung gewählt, die im Laborreaktor am IUTA Duisburg bei der Reformierung von technischen Glyzerin ($C_3H_8O_3$ ~ 70 Ma.-%, CH_3OH ~20 Ma.-%) in überkritischem Wasser im Verhältnis 10/3 erreicht wurde. Hierbei trat die maximale Wasserstoffkonzentration im Produktgas auf. Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung wieder:

Tabelle 4: Synthesegaszusammensetzung technisches Glyzerin ($C_3H_8O_3$ ~ 70 Ma.-%, CH_3OH ~20 Ma.-%) in überkritischem Wasser im Verhältnis 10/3

H ₂ in Vol.-%	CO ₂ in Vol.-%	CO in Vol.-%	CH ₄ in Vol.-%
65	28	5	2

Verbrennungstechnische Charakteristika der Brenngase

Zur Auslegung eines Porenbrenners sind Kenntnisse zu den verschiedenen Stoffparametern der Brenngase unabdingbar. Ein großer Teil dieser Parameter kann über die Stoffdatenbanken der Simulationssoftware ASPEN PLUS® in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt werden. ASPEN PLUS ermöglicht hierbei auch die Berechnung der Parameter für Stoffgemische.

Tabelle 5: Stoffwerte (25 °C, 1 atm) der betrachteten Brenngase [Asp06]

	Heizwert Hu,n	Dichte ρ	Spez. Wärmekapazität cp J/(kg K)	Wärmeleit- fähigkeit λ
Methan	35,9	0,657	2230,1	3,427 e-02
Synthesegas	11,3	1,113	1093,3	3,193 e-02

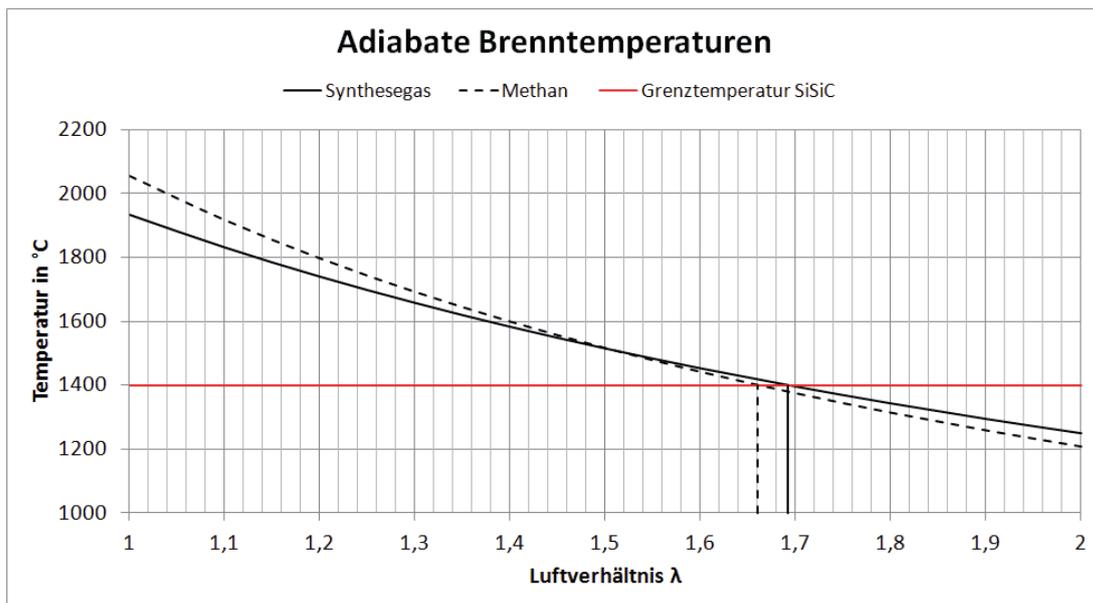


Abbildung 22: Adiabate Brenntemperaturen der Brenngase, Randbedingungen: Edukttemperatur 25 °C; Druck 1 atm; [ASP06]

Abbildung 22 zeigt die adiabate Verbrennungstemperatur der betrachteten Brenngase. Analog zum Brennstoff Glyzerin kann hiermit eine minimale Luftzahl zur Einhaltung der maximalen Verbrennungstemperatur ermittelt werden. Bei Verwendung eines porösen Mediums auf Basis von SiSiC beträgt die minimale Luftzahl für das Synthesegas ca. 1,69; für Methan ca. 1,66. Weiterhin wurden mittels der Software Chemkin die laminare Flammgeschwindigkeiten der Brenngase ermittelt, ebenfalls ein essentieller Parameter zur Auslegung des Porenkörpers.

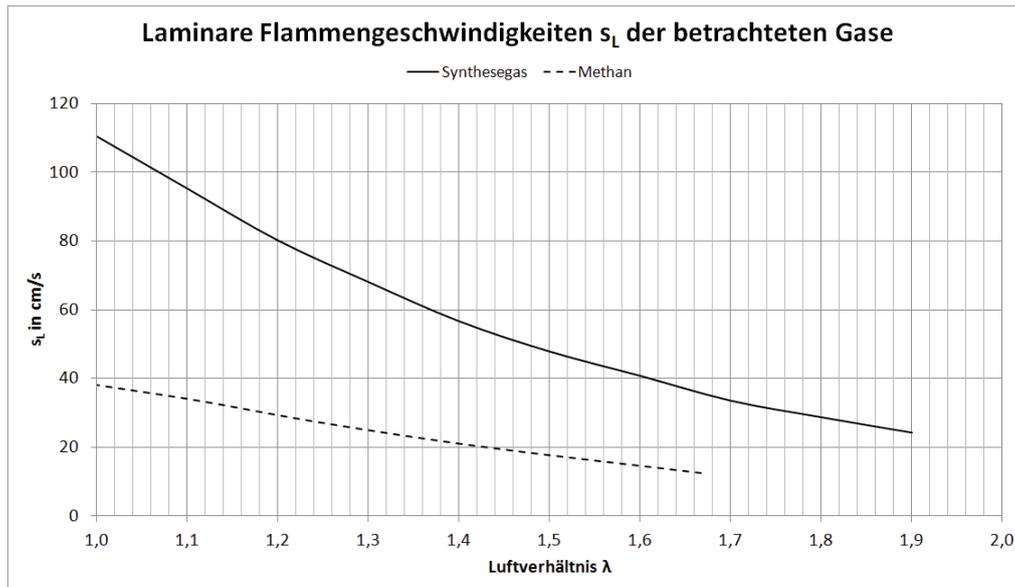


Abbildung 23: Laminare Flammengeschwindigkeiten der Brenngase, ermittelt mit Chemkin, Eindimensionale vorgemischte laminare Flamme, Reaktionsmechanismus Gri-Mech 3.0, 325 Elementarreaktionen, 53 Spezies

B6.3 Auslegung von Mischkammer und Brennraumgeometrie

B6.3.1 Konstruktive Auslegung

Entscheidend für einen sicheren Betrieb des Brenners mit verschiedenen Brenngasen variabler Leistung und Verbrennungsgeschwindigkeiten ist die Wahl der Flammenstabilisierung und damit die Geometrie der porösen Matrix. Eine flache Geometrie bietet den Vorteil einer einfacheren Herstellung verbunden mit geringen Produktionskosten. Hierbei erfolgt die Flammenstabilisierung direkt an der Flammensperre durch thermisches Quenchen. Allerdings besteht hier die Gefahr eines Flammenrückschlages, insbesondere bei der Verwendung des wasserstoffreichen Synthesegases mit kleiner Leistung, sowie die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung bis hin zum Ausblasen bei Verwendung von Methan mit großer Leistung. Für die Stabilisierung der verschiedenen Brenngase mit variablen Leistungen und Verbrennungsgeschwindigkeiten ist eine geschwindigkeitsstabilisierte Verfahrensweise in einem volumetrischen porösen Medium besser geeignet. Im Rahmen des Projektes wurde sich für die volumetrische Variante entschieden. Die Konstruktion wird zusätzlich durch eine Flammensperre unterstützt, die bei Schwankungen im System bzw. abrupter Unterbrechung der Brenngaszuführung das Rückschlagen in die Mischzone verhindert. Als Material für die poröse Matrix wurde ein Porenkörper auf Basis von SiSiC (10 ppi) gewählt, welcher sich durch eine gute Thermoschockbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit auszeichnet. Da die betrachteten Brenngase keinen Verunreinigungen unterliegen, wie es bei Rohglyzerin der Fall ist, sind keine Materialschädigungen zu erwarten.

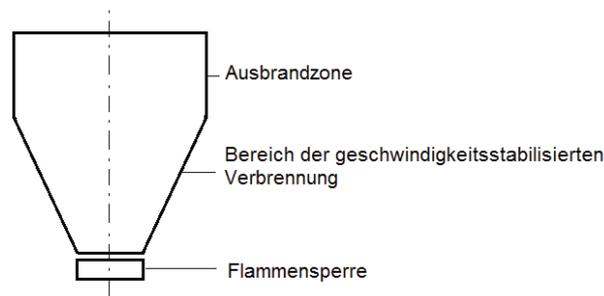


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Brennräumegeometrie

Zur Auslegung der Geometrie wurde die Synthesegaszusammensetzung verwendet, da für diese die höchsten Flammengeschwindigkeiten zu erwarten sind. Die Flammengeschwindigkeiten in porösen Medien sind in Abhängigkeit von Brennstoffzusammensetzung und Luftzahl ein Vielfaches höher als in freien laminaren Flammen. Bei der Auslegung muss daher ein Beschleunigungsfaktor BF berücksichtigt werden, der das Verhältnis von Brenngeschwindigkeit im porösen Medium s_P zu Brenngeschwindigkeit in freier laminarer Flamme s_L beschreibt. Bei Kenntnis von BF kann die Querschnittsfläche A_F im Porenkörper bestimmt werden, an der die Flammenfront stabilisiert wird:

$$A_F = \frac{\dot{V}}{s_L \cdot BF \cdot \psi}$$

Gl. 4

ψ beschreibt die Porosität des Porenkörpers, für den SiSiC-Schaum gilt hierbei ein Wert von 0,76 [Reu03], \dot{V} ist der Volumenstrom des anströmenden Brenngas-Luft-Gemisches. Der Beschleunigungsfaktor wurde für die betrachtete Zusammensetzung nach [Die06] mit 20 angesetzt (Brenngasanteil H_2 , CH_4 , CO 72%, Inertanteil CO_2 28%). Bei einer Maximalleistung von 12 kW beträgt der Durchmesser der flammenstabilisierenden Querschnittsfläche hierfür 80 mm. Im Laufe des Projektes wurde durch den Projektpartner IUTA mitgeteilt, dass während der ersten Versuchsfahrten mit schwankenden Brenngaszusammensetzungen zu rechnen ist, wodurch der H_2 -Gehalt des Synthesegases auf 40 bis 45 Vol.-% absinken kann. Hieraus resultieren kleinere Verbrennungsgeschwindigkeiten sowie kleinere Beschleunigungsfaktoren, was zu einer Vergrößerung des geschwindigkeitsstabilisierten Querschnitts führt. Hieraus ergab sich eine konstruktive Vergrößerung des Querschnitts auf 102 mm.

Wie bereits beschrieben wird zur Rückschlagsicherung des Weiteren eine Flammensperre vorgesehen. Die Ermittlung der Porenabmessungen in der Flammensperre erfolgt unter Beachtung der unterkritischen modifizierten Péclet-Zahl (siehe Gleichung 2).

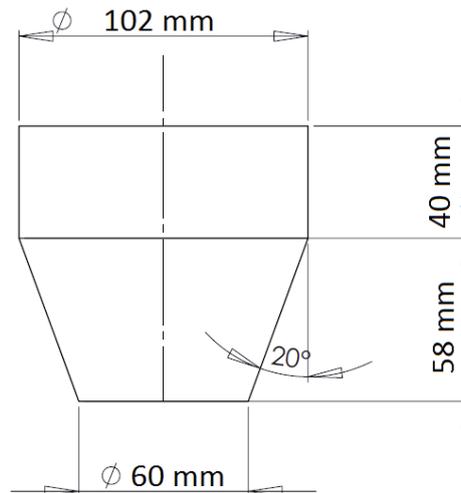


Abbildung 25: Geometrie des Porenkörpers

Der für ein thermisches Quenchen notwendige effektive Porendurchmesser ist hauptsächlich vom Brennstoff abhängig. Nach [Tri03] ist bei der Auslegung weiterhin zu beachten, dass bei wasserstoffreichen Brenngasen die Diffusion entgegen der Strömungsrichtung der Brenngase stark ausgeprägt ist. D.h. Bei der Ermittlung des effektiven Porendurchmessers für die Flammensperre muss neben dem erweiterten Peclet-Kriterium auch die Lewis-Zahl beachtet werden, welche das Verhältnis von Wärmeabfuhr zu Diffusion beschreibt:

$$Le_K = \frac{\lambda_f}{D_K \cdot \rho_F \cdot c_{p,F}} \quad \text{Gl. 5}$$

Unter Beachtung des Diffusionskoeffizienten von H_2 wurde für die betrachtete Brenngas-Luft-Zusammensetzung eine Lewis-Zahl von 0,46 bestimmt, nach [Tri03] erfolgt hieraus eine Peclet-Zahl von 17, woraus wiederum ein Wert von 1,6 mm für den effektiven Porendurchmesser bestimmt werden kann. Als Material für die Flammensperre wurde eine Al_2O_3/SiO_2 -Verbundstruktur gewählt. Nach [Die03] weist dieses Material eine deutlich geringere Mikroporosität und eine geringere Transmissivität gegenüber konventionellen Materialien auf. Beides sind Charakteristika, die einem Flammenrückschlag durch Verbrennungsreaktionen in den Mikroporen oder Wärmeleitung entgegen der Anströmung durch Infrarotstrahlung entgegen wirken. Auf Grundlage des berechneten effektiven Porendurchmessers wurde die Flammensperre mit Bohrungen von 0,8 mm versehen. Diese liegen weit unterhalb des effektiven Porendurchmessers. Der angegebene Bohrdurchmesser stellt die Untergrenze zur Fertigung dar, die mit einer mechanischen Bohrung angefertigt werden kann. Für kleinere Bohrdurchmesser muss auf das Verfahren des Wasserstrahlbohrens zurückgegriffen werden. Hierdurch können Bohröffnungen von 0,2 mm erreicht werden.

Die Mischkammer wurde als statischer Mischer unter tangentialer Zufuhr von Brenngas und Brennluft konzipiert, siehe Abbildung 26. Die Geometrie der Mischkammer wurde iterativ durch numerische Untersuchungen (Kapitel B6.3.2)

ermittelt. Hierbei erfolgte eine Optimierung unter den Gesichtspunkten Mischgüte und Druckverlust.

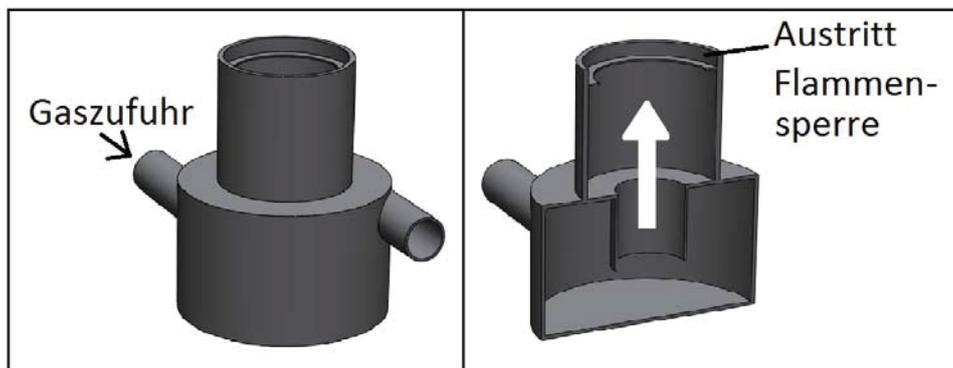


Abbildung 26: Mischkammerkonzept

B6.3.2 Numerische Untersuchungen

Die numerischen Untersuchungen zur Brennerauslegung umfassten zum einen das Abbrandverhalten im Porenkörper für die betrachteten Brenngase, zum anderen die Überprüfung der Mischgüte für das erstellte Mischkammerkonzept. Für die Auslegung der Mischkammer sind die Charakteristika Mischgüte und Druckverlust von besonderem Interesse. Während der Druckverlust beim Betrieb mit Synthesegas nur eine untergeordnete Rolle spielt, da das Synthesegas auf einem hohen Druckniveau zur Verfügung gestellt werden kann, soll der Druckverlust bei An- und Abfahrvorgängen so gering wie möglich sein, um Erdgas ohne zusätzlichen Eigenenergiebedarf durch den Brennluftstrom ansaugen zu können. Eine optimale Mischgüte stellt sicher, dass bei der Verbrennung im Porenschaum an jedem Punkt ein einheitliches Brennstoff-Luft-Verhältnis vorherrscht. Ist dies nicht gegeben, kann es lokal zu Gemischen kommen, die unterhalb des erforderlichen Brennstoff-Luft-Verhältnisses liegen, was zu sehr hohen adiabaten Brenntemperaturen führt und den SiSiC-Schaum letztlich zerstört. Im inversen Fall kann es überdies zu brennstoffarmen Gebieten kommen, was zu niedrigen Temperaturen und einem schlechten Abbrand führt.

Zur Abschätzung von Mischqualität und Druckverlusten wurde die Software Ansys CFX 12.0 verwendet. Hierfür wurde ein Modell des Gasraumes (Fluidvolumen) der Mischkammer mit der CAD-Software SolidWorks erstellt und in das Programm Ansys CFX implementiert. In diesem erfolgte die Vernetzung in finite Volumen, sowie die Vorgabe der Randbedingungen. Untersucht wurde die Mischgüte für Methan (3 – 12 kW, $\lambda=1,6$) sowie für das Synthesegas (6 – 12 kW, $\lambda=2,0 - 1,7$). Abbildung 27 zeigt das 3D-Netzmodell des Gasraumes in Ansys CFX.

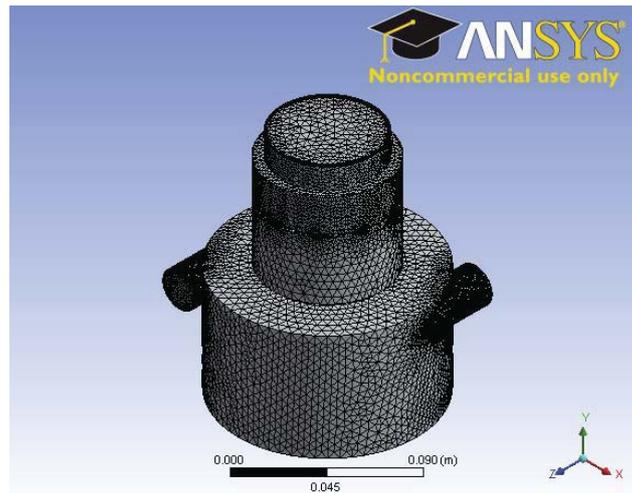


Abbildung 27: 3D-Netzmodell des Gasraumes der Mischkammer in Ansys CFX

Die Untersuchungen wurden an 3 verschiedenen Netzgrößen durchgeführt, um die Unabhängigkeit der Lösung vom Netz darstellen zu können. Zur Abschätzung der Mischgüte wurde die Verteilung der Massenanteile der einzelnen Spezies über dem Strömungsquerschnitt unterhalb des Eintrittes zur Flammensperre betrachtet (siehe Abbildung 28).

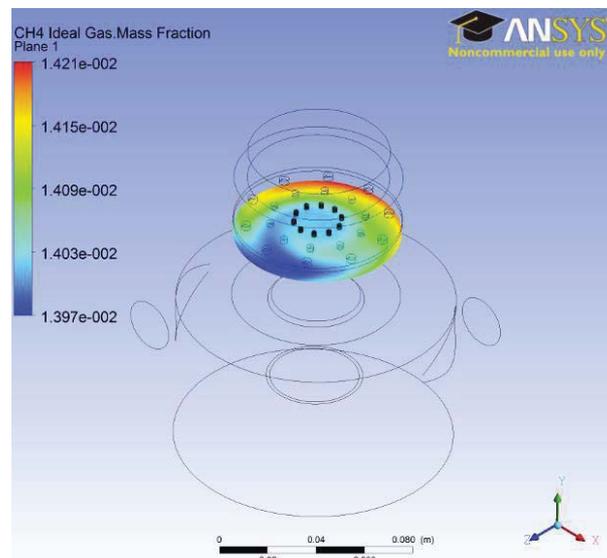


Abbildung 28: Verteilung des Masseanteils über dem Querschnitt unterhalb der Flammensperre, dargestellt für Methan bei 6 kW und Lambda 1,6

Als Kriterium für die Mischgüte wurde über die Masseverteilung der beteiligten Gase das Minimum und das Maximum der Luftzahl λ über den Querschnitt aus folgender Gleichung bestimmt:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{Air,Real}}{\dot{n}_{Air,Stöch}} = \frac{0,21 \cdot \frac{y_{Air,max,min}}{M_{Air}}}{\left(2 \cdot \frac{y_{CH_4,min,max}}{M_{CH_4}} + 0,5 \cdot \frac{y_{H_2,min,max}}{M_{H_2}} + 0,5 \cdot \frac{y_{CO,min,max}}{M_{CO}} \right)} \quad \text{Gl. 6}$$

Um die Minima und Maxima bestimmen zu können, wurde für die Anteile der beteiligten Gase das Maximum der Verbrennungsluft zum Minimum der Brenngase bzw. das Minimum der Luft zum Maximum der Brenngase gegenübergestellt. Aus den errechneten Werten wurde anschließend die relative Abweichung von der vorgegebenen Luftzahl bestimmt. Die maximale Abweichung nach oben wurde mit 2,31% bei der Mischung von Synthesegas (12 kW) bei einer Luftzahl von 1,7 bestimmt, die maximale Abweichung nach unten mit -1,56% bei der Mischung von Synthesegas (6 kW) bei einer Luftzahl von 2,0. Die ermittelten Spitzen treten nur lokal über dem Querschnitt auf, des Weiteren wurde bei der Simulation positiv wirkende Verteilungen durch Gasverteilerplatte und Einfluss der Verteilung durch die Flammensperre nicht berücksichtigt. Die Abweichungen selbst haben hierdurch einen vernachlässigbaren Einfluss auf adiabate Brenntemperatur und Abbrand.

Weiterhin wurden numerische Untersuchungen mit der Simulationssoftware Ansys Fluent durchgeführt. Diese wurden zur Bestimmung von Abgasemissionen und Temperaturverlauf in der SiSiC-Matrix durchgeführt. Unter Verwendung des Reaktionsmechanismus GriMech 3.0 mit 32 Species wurde hiermit der emissionsarme Abbrand in der Matrix im Verlauf der Brennerauslegung für die beschriebenen Brenngaszusammensetzungen untersucht und nachgewiesen.

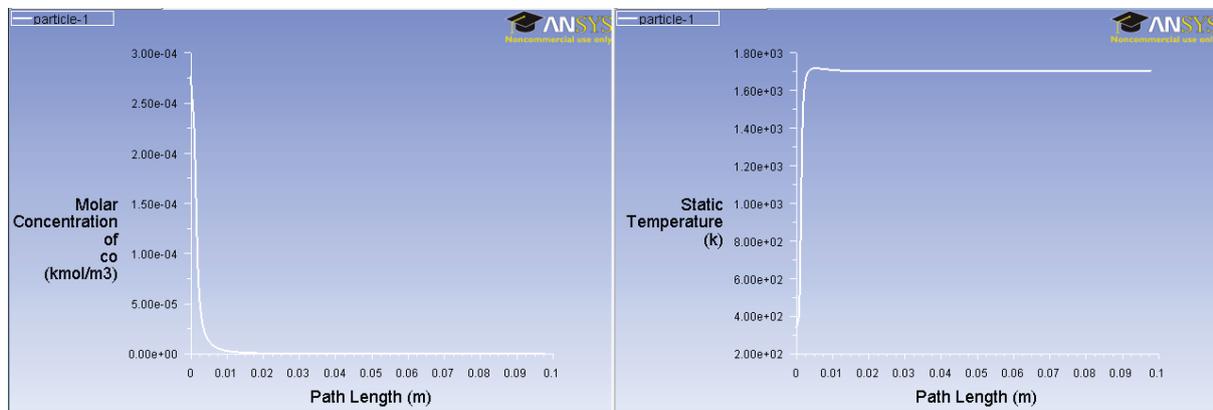


Abbildung 29: Ausgewählte Ergebnisse der Berechnungen in ANSYS Fluent, Verbrennung von Methan bei 6 kW mit einer Luftzahl von 1,6, Konzentration CO und Temperaturverlauf in der SiSiC-Matrix unter Verwendung des GriMech 3.0-Mechanismus

B6.4 Brennerfertigung

Abbildung 30 zeigt Querschnitt und Abbildung des finalen Brennerkonzeptes. Zur experimentellen Charakterisierung des Brenners wurden Temperaturmessstellen zur Überwachung der Temperaturen im Porenschaum sowie Messstellen zur Überwachung der Temperaturen in der Flammensperre vorgesehen.

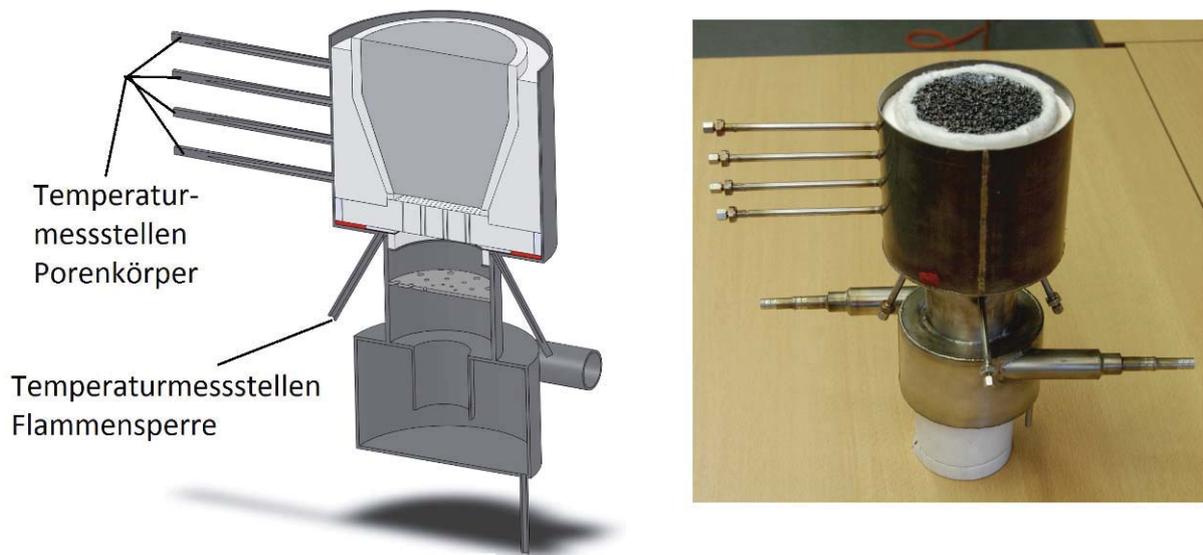


Abbildung 30: Querschnitt durch den Brenner und Abbildung der finalen Brennerversion

Abbildung 30 zeigt die Weiterentwicklung einer ersten Variante, bei der die Flammensperre durch das Klemmen (Canning) der Flammensperre mittels faserdichte Material als Trennung zwischen Mischkammer und Verbrennungsraum eingebracht wurde, Abbildung 31 .

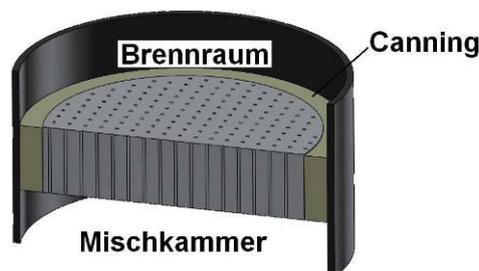


Abbildung 31: Geklemmte Flammensperre der ersten Brennervariante mit Flammenrückschlag

Bei dieser Variante kam es zum Flammenrückschlag während der Brennversuche mit Synthesegas geringer Leistung. Als Ursache hierfür wurde das Zurückbrennen im faserdichten Material identifiziert. Aufgrund der hohen Permeabilität des Materials durchströmte ein Teil des Brenngas-Luft-Gemisches das Material als Schleichströmung, wobei die Strömungsgeschwindigkeit deutlich geringer als die Brenngeschwindigkeit war. Hierdurch bildete sich eine Verbrennungszone im Material aus, die stetig entgegen der Anströmung wanderte, bis es zur Zündung unterhalb der Flammensperre kam. In der finalen Brennerversion wurde die Flammensperre konstruktiv überdeckend verbaut (Abbildung 32). Hierdurch gibt es keinen Pfad für das Brenngas-Luft-Gemisch, in dem es zur Ausbildung von Schleichströmungen einhergehend mit einer Verbrennung kommen kann. Die Funktionstüchtigkeit dieser Variante wurde in den Brennversuchen nachgewiesen.

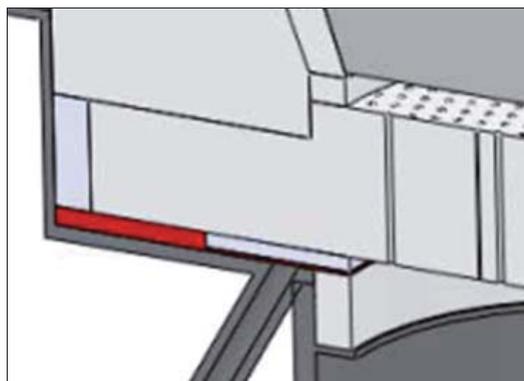


Abbildung 32: Einbau Flammensperre finale Brennerversion

Als zusätzliche Sicherheit wurde konstruktiv ein Abstand von 5 mm zwischen Porenkörper und Flammensperre vorgesehen, wodurch die direkte Wärmeleitung vom Porenkörper zur Flammensperre verhindert wird.

B7 Experimentelle Charakterisierung des Brenners

B7.1 Allgemein

Um den Brenner zu charakterisieren, wurde ein Versuchsstand aufgebaut, der die erforderlichen Brenngase bereitstellt, die Zuflüsse regelt und die Betriebsparameter des Brenners mittels Datenaufzeichnung aufnimmt. Zur Temperaturüberwachung wurden \varnothing 1,5 mm K-Mantel-Thermoelemente (TE) verwendet, die über ein USB-unterstütztes Messmodul (Fa. PlugIn) direkt mit einem Messrechner verbunden wurden. 4 TE (T PK1 bis TPK4) wurden äquidistant über der Höhe am Porenschaum angebracht, um die Lage der Verbrennungsfront abschätzen zu können sowie zur Feststellung des stationären Zustandes. Zwei weitere TE wurden versetzt um 180° an der Unterseite der Flammensperre außerhalb des Anströmbereiches der Eduktgase platziert, um zum einen die Temperatur überwachen zu können und zum anderen eine Zündung der Eduktgase in der Mischkammer in Folge einer überhitzten Flammensperre zu verhindern. Ein weiteres TE (T MiKa) wurde direkt unterhalb der Flammensperre platziert, um die Temperatur der anströmenden Eduktgase überwachen zu können. Am unteren Gehäuse der Mischkammer wurde ein Ausgang in Form eines 6 mm Stahlröhrchens gelegt. Dieses wurde über eine Teflonleitung mit einem Differenzdrucktransmitter verbunden, dessen Signal über einen USB-gestützten A/D-Wandler direkt mit dem Messrechner verbunden ist. Dieser misst die Druckdifferenz zwischen Mischkammer und Umgebungsdruck und somit den Druckverlust über den Brenner. Additiv erfolgte eine kontinuierliche Analyse der Abgasemissionen über einen Analysegasmessturm der Firma ABB.

Die Gasanalysatoren und deren Meßprinzipien für die Abgaskomponenten sind in Tabelle 6 dargestellt:

Tabelle 6: ABB-Messturm Advance Optima AO2020 Analysatormodule

O ₂ in Vol.-%	CO ₂ in Vol.-	CO in	NO ₂ in ppm	NO ₂ in ppm
Magnos 206	Uras 26	Uras 26	Limas 11-	Limas 11-
paramagnetisch	NDI	NDI	UVA	UVA

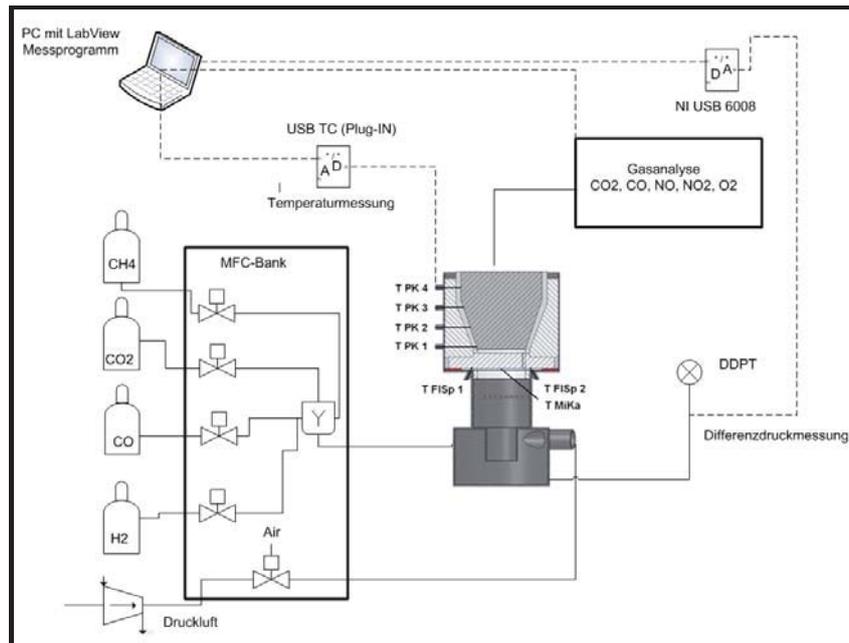


Abbildung 33: Vereinfachtes Fließbild des Brennerteststandes



Abbildung 34: Der Brenner im Teststand

B7.2 Charakterisierung mit Methan

Über die 4 äquidistant angebrachten Thermoelemente T PK 1-4 wurden die Temperaturen in der SiSiC-Matrix während der Brennversuche permanent überwacht. Abbildung 35 zeigt die Temperaturen im Porenschaum in Abhängigkeit von der Brennerleistung. Man erkennt deutlich den Abfall der Temperatur T PK 1 im Anströmbereich des Brenngas-Luft-Gemisches beim Wechsel zu höherer Leistung, was auf die Verschiebung der Reaktionszone bei erhöhter Anströmung der Brenngase zurückzuführen ist. Die Brennertests wurden bis 12 kW durchgeführt, oberhalb von 10 kW kam es zu Instabilitäten in der Verbrennungszone bis hin zum Austrag, was an erhöhten Abgasemissionen erkennbar war.

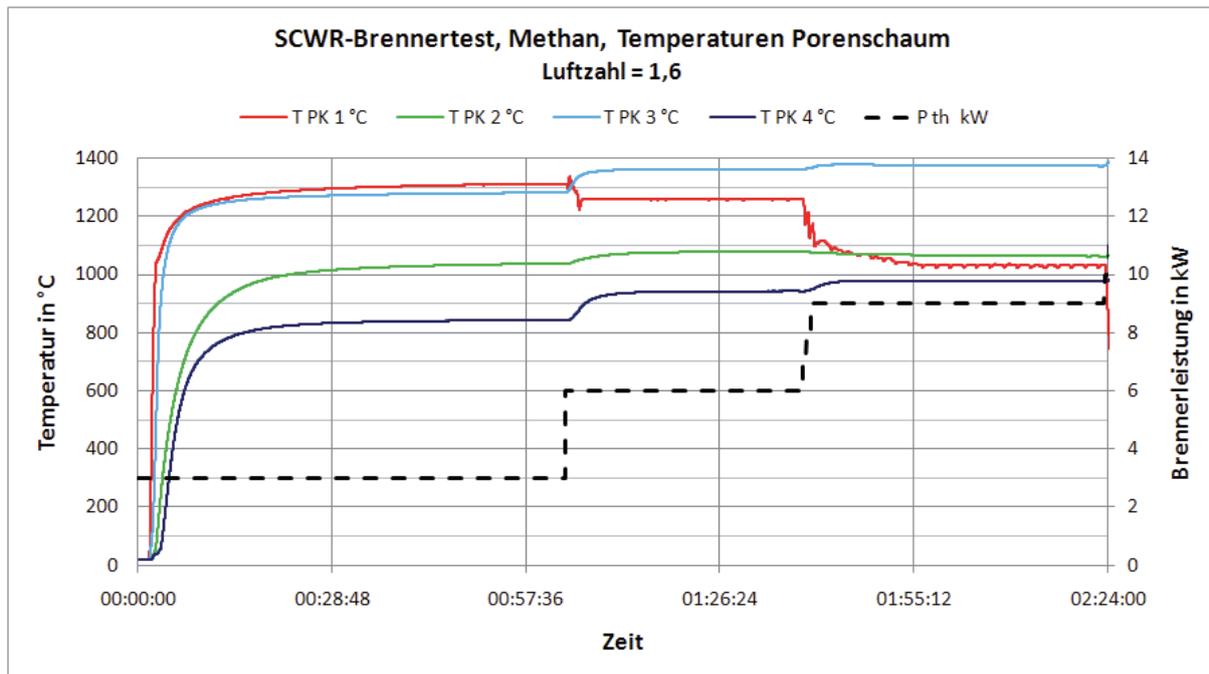


Abbildung 35: Temperaturen in der SiSiC-Matrix beim Betrieb mit Methan im Leistungsbereich 3 - 9 kW

Die Temperaturen an der Unterseite der Flammensperre wurden aufgenommen, um insbesondere bei kleiner Leistung die Durchwärmung der Flammensperre zu überwachen. Die maximale Temperatur, die hierbei gemessen wurde, lag bei ca. 160°C bei einer Brennerleistung von 3 kW. Diese Temperatur liegt deutlich unterhalb der Selbstzündungstemperatur von Methan von ca. 537°C, ein sicherer Betrieb ist hierdurch gewährleistet. Durch die Erhöhung der Brennerleistung sank die Temperatur an der Unterseite der Flammensperre wie erwartet ab, bei 9 kW betrug diese ca. 100°C.

In Abbildung 36 sind die Abgasemissionen des Brenners beim Betrieb mit Methan dargestellt. Beim Wechsel der Laststufen traten kurzzeitig starke Schwankungen der Abgaswerte auf. Ursache hierfür ist eine nicht synchrone Änderung von Luft und Brenngas. Technisch bedingt wurden zunächst der Luftvolumenstrom und anschließend der Brenngasstrom der jeweiligen Leistung angepasst. Die Abgaswerte für CO und NO_x liegen deutlich unter den Emissionsanforderungen des Umweltzeichens „Der Blaue Engel“ für Klein-BHKW-Module für gasförmige Brennstoffe mit CO_{max} von 300 mg/Nm³ und NO_{x,max} von 250 mg/Nm³. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass diese Abgaswerte für das gesamte BHKW gelten und nicht für den Brenner allein.

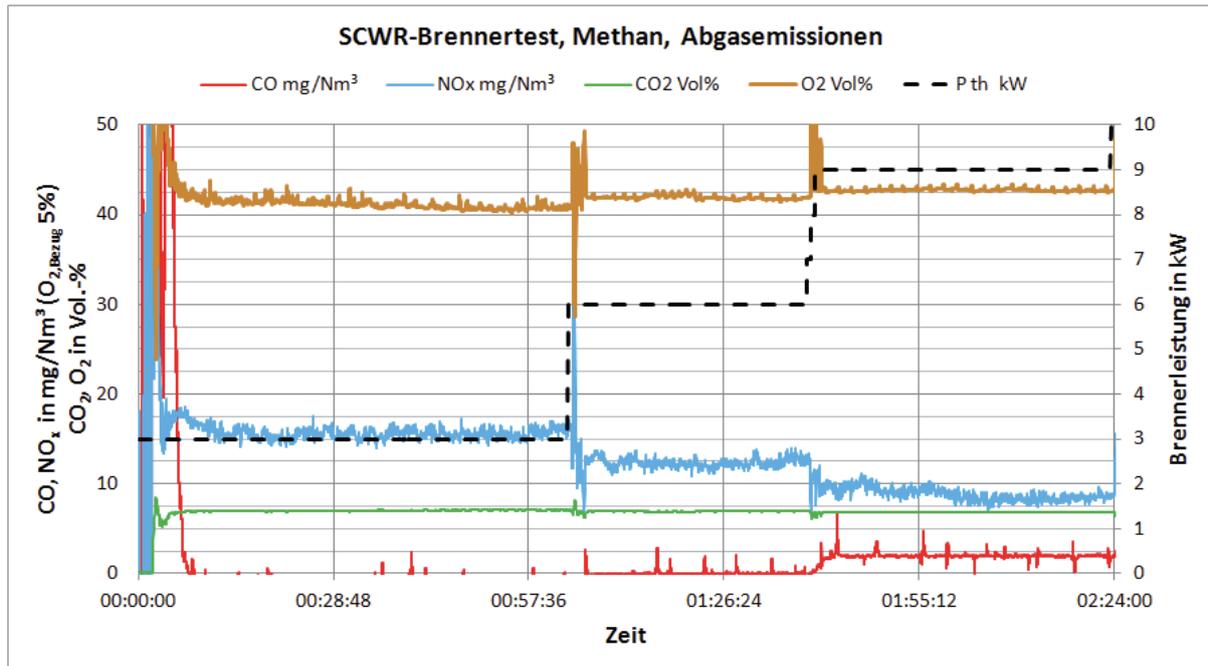


Abbildung 36: Abgasemissionen des Brenners in Abhängigkeit von der Brennerleistung beim Betrieb mit Methan bei einer konstanten Luftzahl von 1,6, Bezugssauerstoffgehalt 5 Vol.-%

Die Messungen des Druckverlustes über den Brenner ergaben 5 mbar bei 3 kW bzw. 14 mbar bei 6 kW. Im Laufe der Arbeiten wurde weiterhin eine Startprozedur für den Brenner bei Betrieb mit Erdgas entwickelt um einen sicheren, schadstoffarmen und schnellen Brennerstart zu gewährleisten. Dieser wurde beim Projektpartner IUTA in der Gesamtanlage implementiert und wird dort ohne Komplikationen angewendet.

B7.3 Synthesegas

Die Auslegung des Porenbrenners erfolgte für die maximal zu erwartende Synthesegaszusammensetzung bei der Reformierung von Glycerin in überkritischem Wasser (siehe 0) mit einem Wasserstoffanteil von 65 Vol.-%. Durch die experimentellen Arbeiten des Projektpartners IUTA wurde eine Zusammensetzung von 40 Ma.-% Glycerin zu 60 Ma.-% Wasser bei der überkritischen Reformierung als optimal in Bezug auf Produktgasmenge und Umsatz festgestellt. Die hierbei generierte Gaszusammensetzung ist in Tabelle 7 dargestellt. Diese Zusammensetzung wurde für die finalen Brennertests verwendet.

Tabelle 7: Zusammensetzung des Synthesegases für die Brennertests

H ₂ in Vol.-	CO ₂ in Vol.-	CO in	CH ₄ in Vol.-
46	29	9	16

In Abbildung 37 sind analog zu den Methanversuchen die Temperaturen im Porenkörper dargestellt. Im Gegensatz zu Methan kam es hierbei nicht zu einer deutlichen Verschiebung der Reaktionszone. Ursache ist der hohe Wasserstoffanteil einhergehend mit der hohen Verbrennungsgeschwindigkeit im porösen Medium. Unabhängig von der eingestellten Brennerleistung befindet sich die Hauptreaktionszone im unteren Bereich des Porenkörpers. Da im Vergleich zur Wärmefreisetzung bei verschiedenen Leistungen die Wärmeverluste des Brenners relativ konstant bleiben, kommt es insgesamt zu einer Erhöhung aller Temperaturen im Porenkörper.

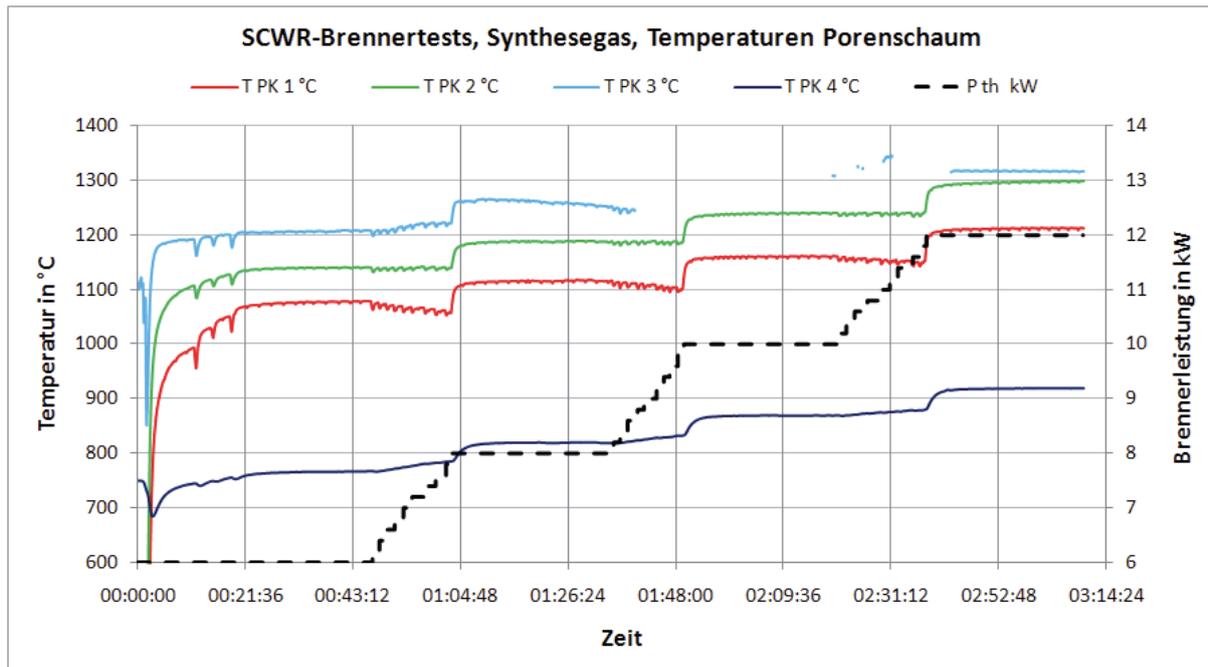


Abbildung 37: Temperaturen in der SiSiC-Matrix beim Betrieb mit Synthesegas im Leistungsbereich 6 bis 12 kW, Synthesegaszusammensetzung

Die Verbrennungsversuche mit der angegebenen Synthesegaszusammensetzung verliefen erfolgreich ohne Störungen. Die Überwachung der Temperaturen unterhalb der Flammensperre ergab im Gegensatz zu Methan keine Absenkung, sondern eine kontinuierliche Erhöhung mit der Brennerleistung. Im Bereich von 6 – 12 kW stieg die Temperatur von ca. 120°C auf 130°C. Auch hier kann eine Selbstzündung des Brenngas-Luft-Gemisches in der Mischkammer ausgeschlossen werden. Die Luftzahl während der Verbrennungsversuche wurde linear mit der Leistung abgesenkt, um die Reaktionszone innerhalb der Porenmatrix zu halten und um den Abgasvolumenstrom zu reduzieren. Die eingestellten Luftzahlen entsprachen: 6 kW → $\lambda=2$; bei 12 kW → $\lambda=1,7$.

Wie bei der Verbrennung von Methan konnten auch bei der Verbrennung des Synthesegases niedrige Abgasemissionen nachgewiesen werden.

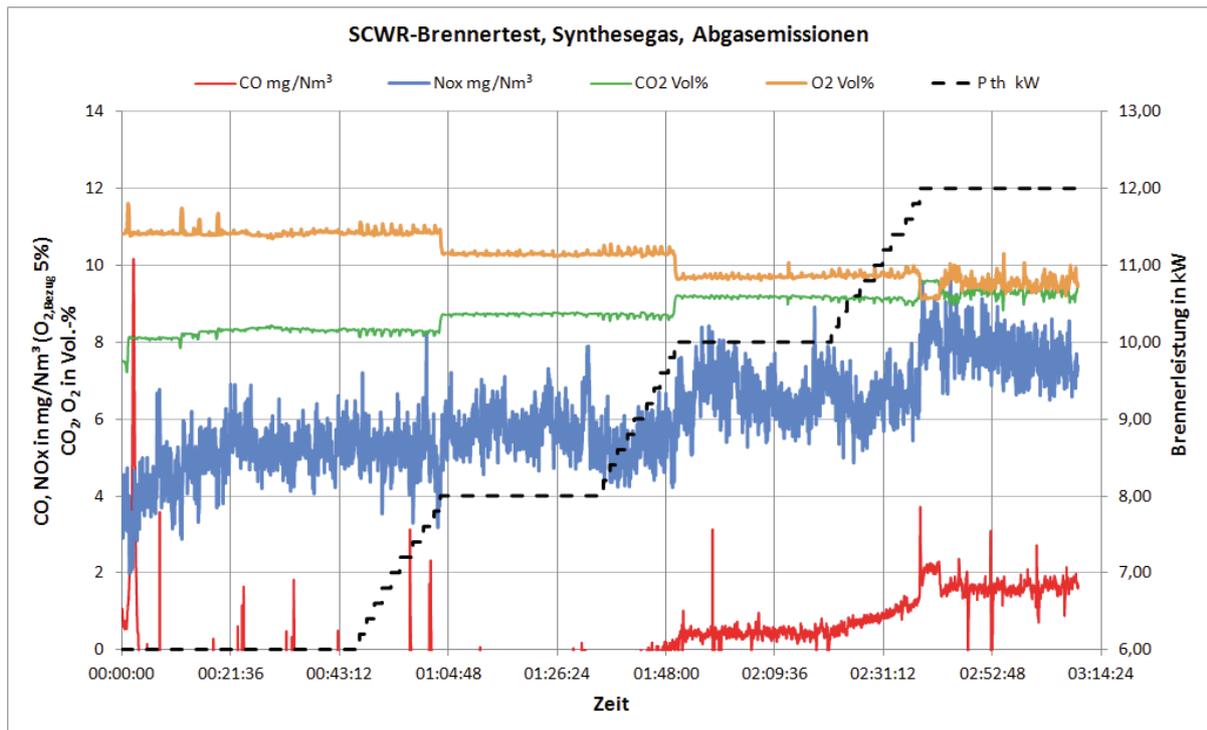


Abbildung 38: Abgasemissionen des Brenners in Abhängigkeit von der Brennerleistung beim Betrieb mit Synthesegas mit veränderlicher Luftzahl, Bezugssauerstoffgehalt 5 Vol.-%

Der Druckverlust bei der Verbrennung des Synthesegases war deutlich höher im Vergleich zu Methan aufgrund höherer Leistungen und höherer Luftzahlen. Der Druckverlust betrug ca. 18 mbar bei 6 kW und ca. 46 mbar bei 12 kW. Der erhöhte Druckverlust des Brenners kann im Synthesegasbetrieb in Kauf genommen werden, da das Synthesegas selbst auf einem hohen Druckniveau zur Verfügung steht.

B8 Anbindung Brenner an Reaktor → Wärmeübertragerkonzept

Zu Beginn der Arbeiten wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel die Kopplung zwischen Brenner und Reaktor konstruktiv und wärmetechnisch optimal zu realisieren. Zu beachten waren hierbei die extremen Bedingungen im Reaktor ($T > 650^{\circ}\text{C}$, $p > 300\text{bar}$). Bei der Auslegung wurde die Kopplung Brenner-Reaktor als Wärmeübertragungssystem betrachtet und danach ausgelegt. Als Randbedingungen für die wärmetechnische Auslegung flossen die Energie- und Stoffströme von Brennerabgasen und reaktiven Fluid bei dem jeweiligen Temperaturniveau ein. Aufgrund des hohen Druckniveaus wurde sich für Rohre anstelle von Platten entschieden, da diese als Druckbehälter besonders gut geeignet sind. Für die Auslegung wurde lediglich die konvektive Wärmeübertragung berücksichtigt, da die Bilanzierung des gesamten im Brennraum auftretenden Strahlungsaustausches nur mit einem sehr hohen numerischen Rechenaufwand zu lösen ist. Als Rohrmaterial wurde der Stahl Inconel 617 (NiCr23Co12Mo) ausgewählt, welcher zur Gruppe der Nickel- und Cobalt-Legierungen zählt. Dieser weist eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine Zeitstandfestigkeit auf, wodurch bei hohen Einsatztemperaturen die Rohrwanddicke minimiert werden kann. Die Dimensionierung der Rohrquerschnitte erfolgte anhand einer Festigkeitsberechnung nach den AD 2000-Merkblättern der „Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter“ [Vd00]. In einem iterativen Berechnungsverfahren wurde unter Beachtung von Betriebsdruck und maximal auftretender Wandtemperatur unter Einhaltung eines definierten Sicherheitsbeiwertes ein Außendurchmesser von 15 mm bei einer Wanddicke von 3,5 mm ermittelt. Die wärmetechnische Auslegung erfolgte über dimensionslose Kennzahlen unter der Annahme eines Kreuzgegenstromes zwischen Brennerabgasen und reaktiven Fluid. Zur Maximierung der Wärmeübertrageroberfläche und Minimierung der Rohranzahl wurden weiterhin Rippen vorgesehen. Eine erste Version wurde zunächst als Lamellenrohrbündel mit 39 Rohren konstruktiv ausgelegt. Diese Version wurde an die im projektbegleitenden Ausschuss beteiligte Firma Estanit übergeben. Seitens Estanit wurde festgestellt, dass aufgrund der extremen Prozessbedingungen vorliegende Konstruktion aufgrund der hohen Anzahl an Schweißverbindungen fertigungstechnisch ungeeignet ist. Alternativ wurde sich daher für eine durchgehende Rohrwendel entschieden. Die wärmetechnische Auslegung wurde hierbei vom Projektträger IUTA optimiert. Seitens TUBAF erfolgte abschließend ein Konzeptvorschlag zum Bau des Systems, dargestellt in Abbildung 39. Dieses Konzept wurde abschließend zum Bau des Reaktors verwendet. Zur Fertigstellung und Bauphase sei hier auf den Teil A des Abschlussberichts verwiesen.

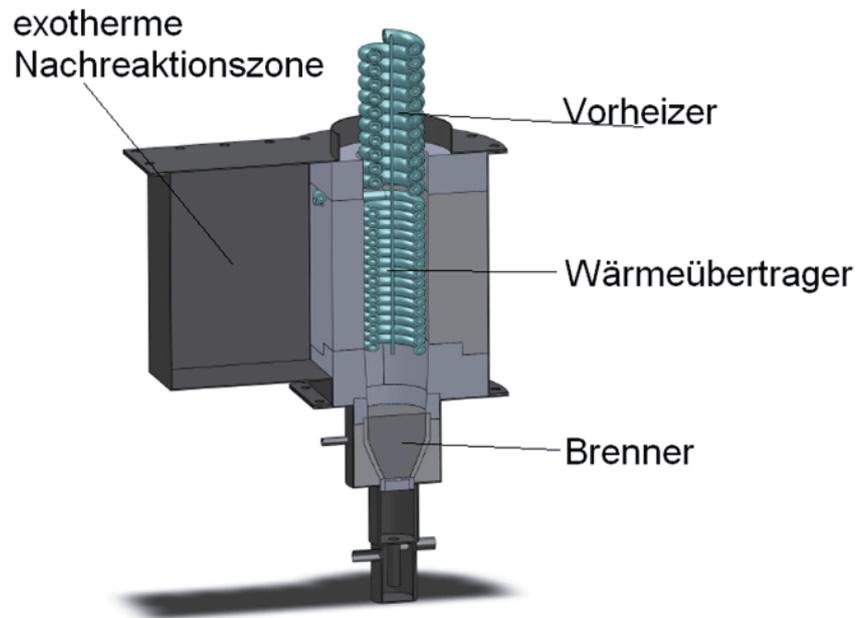


Abbildung 39: Konzept des finalen Brenner-Wärmeübertrager (Reaktor)-Systems



Abbildung 40: Blick in den Brennraum ohne Dämmung, Brennerkopf unterhalb der Rohrwendel

B9 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Arbeiten und die daraus gewonnenen Ergebnisse sind ein wichtiger Meilenstein für die finale Auslegung eines Systems, das unter Verwendung des Verfahrens Superkritische Reformierung, organische Abfälle in ein wasserstoffreiches Synthesegas umwandelt. Für den Einsatzstoff Glycerin wurden wichtige Parameter für die Aufbereitung als Brennstoff ermittelt, die prinzipielle Machbarkeit der Verbrennung von reinem Glycerin wurde nachgewiesen und es wurden Grenzen für die technische Realisierung dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass Glycerin autark ohne Stützbrennstoff im porösen Medium verbrannt werden kann. Um Rohglycerin als Brennstoff einsetzen zu können, sind allerdings weitere Untersuchungen nötig. Insbesondere muss ein verfahrenstechnisch und wirtschaftlich sinnvolles Aufbereitungsverfahren entwickelt werden, dass es ermöglicht, den hochviskosen Stoff rückstandsfrei der Brennstoffaufbereitung zugänglich zu machen, um ihn anschließend im porösen Medium thermisch umzusetzen.

Für die benötigte thermische Leistung des Reaktors wurde sich für einen Porenbrenner entschieden, der sowohl Erdgas als auch das wasserstoffreiche Synthesegas in einem Leistungsbereich von 3 bis 12 kW verbrennen kann. Die brennstoffspezifischen Charakteristika der betrachteten Brennstoffe flossen in die Auslegung ein. Die Funktionsfähigkeit des Brenners wurde in mehreren Testreihen gezeigt, wobei ein sicherer emissionsarmer Betrieb nachgewiesen werden konnte. In seiner aktuellen Ausführung ist der Brenner in der Lage auch das wasserstoffreiche Produktgas anderer Reformierprozesse bzw. anderer Einsatzstoffe zu verbrennen.

Der Brenner wurde dem Projektpartner IUTA übergeben und mit dem Reaktormodul gekoppelt. Die ersten Versuchsfahrten wurden mit Methan durchgeführt, wobei keine Störungen auftraten.

Für den zukünftigen Betrieb mit Synthesegas ist es zwingend erforderlich dem Brenner einen konstanten Brenngasstrom zuzuführen. Zur Steuerung und Regelung der Gesamtanlage ist es weiterhin notwendig die auftretenden Teilprozesse zu automatisieren und mittels geeigneter Software zu überwachen.

B10 Projektbezogene Publikationen

Alle projektbezogenen Publikationen der beiden Forschungsstellen IUTA und TUBAF sind in Kapitel A9 aufgeführt.

Die folgenden Publikationen beziehen sich inhaltlich auf die Arbeiten der Forschungsstelle TUBAF (Entwicklung des Porenbrenners):

S. Anger, B. Stelzner, D. Trimis, Y. Makhynya, S. Peil: *Development of a porous burner unit for Glycerine utilization from biodiesel production by Supercritical Water Reforming*, Hysydays-3RD World Congress of Young Scientists on Hydrogen Energy Systems, Torino, Italy, October 2009

S. Anger, Y. Makhynya, S. Peil, D. Trimis, S. Haep: *Auslegung eines Mehrstoffbrenners für die Umsetzung von Abfällen der Biodieselproduktion mit überkritischem Wasser*, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Abfallbehandlung, Wertstoffrückgewinnung und Hochtemperaturtechnik, Magdeburg, Februar 2010

S. Anger, D. Trimis, B. Stelzner, Y. Makhynya, S. Peil: *Development of a porous burner unit for Glycerine utilization from biodiesel production by Supercritical Water Reforming*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 13, July 2011, Pages 7877-7883

B11 Literaturangaben

- [Aff61] W. A. Affens, J.E. Johnson, H.W. Carhart: „Effect of Chemical Structure on Spontaneous Ignition of Hydrocarbons“, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 6, No. 4, October 1961, pages 613–619, DOI: 10.1021/je60011a041
- [Alt12] <http://stjosephky.com/alterheat%20Glyzerin%20burner.htm>
Stand am 10.9.2012
- [Asp06] Erstellt bzw. ermittelt auf Grundlage der Datenbanken in der Simulationssoftware ASPEN PLUS®
- [Boh11] M. D. Bohon, B. A. Metzger, W. P. Linak, C. J. King, W. L. Roberts: „Glycerol combustion and emissions“, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 23, Issue 2, 2011, Pages 2717-2724,
- [Dfg02] Prof. Dr. G. Eisenbrand: „DFG-Senatskommission zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Lebensmitteln“, 2002,
http://www.dfg.de/download/pdf/dfg_im_profil/reden_stellungnahmen/2003/sklm_aldehyde072002.pdf
Stand 10.9.2012
- [Die06] St. Diezinger: „Mehrstofffähige Brenner auf Basis der Porenbrennertechnik für den Einsatz in Brennstoffzellensystemen“, Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 2006
- [Dur97] F. Durst, A. Kesting, S. Mößbauer, O. Pickenäcker, K. Pickenäcker, K, D. Trimis: „Das Porenbrenner-Konzept, Technik und Anwendungsgebiete“, Gaswärme International Vol. 46, No.6, 1997, Seiten 300-307
- [Fis68] A. Fish: „Kalte Flammen von Kohlenwasserstoffen“, Angewandte Chemie, 80. Jahrgang Nr. 2, 1968, Seiten 53–88.
- [Ges08] GESTIS-STOFFDATENBANK DES BGIA: Eintrag zu Glycerin.
www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank, abgerufen am 10-9.2012
- [Gib59] G. J. Gibbs, H. F. Calcote: „Effect of molecular structure on burning velocity“, Journal of Chemical and Engineering Data 4, Pages 226-237, DOI: 10.1021/je60003a011, 1959
- [Gra65] B. F. Gray, C. H. Yang: „On the unification of the thermal and chain theories of explosion limits“, Journal of Physical Chemistry 69 (1965), S. 2747–2750. DOI: 10.1021/j100892a044

- [GWA08] TU BAF, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik, Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen (GWA): „Sicherer Einsatz von Brennerbauteilen aus Siliziumcarbid-Materialien in Prozessatmosphären“ Abschlussbericht, gefördert über die Arbeitsgemeinschaft industrielle Forschungsvereinigungen AiF, AiF-Nr. 14855 BG
- [Har03] L. Hartmann: „Untersuchungen zu Kalten Flammen in der Unterstöchiometrie zur Realisierung eines Brennstoffzellenreformers für Flüssige Brennstoffe“, Dissertation, Rheinisch- Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2003
- [Har03b] L. Hartmann, K. Lucka, H. Köhne, C. Mengel: „Cool Flame evaporation for diesel reforming technology“, 8th International Symposium on SOFC, Paris. 2003.
- [Heg01] F. Heger, T. Brehmer, H. Köhne, K. Lucka, F. Durst, D. Trimis, u.a.: „BIOFLAM Project: Development of Domestic Appliances Based on Cool Flame Vaporization and Porous Medium Combustion. Control Aspects“, Sixth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, 2001.
- [Hei04] O. Hein: „Umwandlung Flüssiger Kohlenwasserstoffe in ein Homogenes Brenngas-Luft-Gemisch mittels Kalter Flammen“, Dissertation, Rheinisch- Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2003
- [Jac86] N. S. Jacobson: „Kinetics and Mechanism of Corrosion of SiC by Molten Salts“, Journal of American Ceramic Society, Volume 69 Heft 1, S. 74 – 82, 1986
- [Jac93] N. S. Jacobson: „Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments“, Journal of American Ceramic Society, Volume 76 Heft 1, S. 3-28, 1993
- [Joo06] F. Joos: „Technische Verbrennung, Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen“ ,Buch, Franz Joos Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006, S. 277 ff.
- [Luc00] K. Lucka, H. Köhne: „Moderne Gemischaufbereitung für Flüssige Brennstoffe“, 3. Aachener Kolloquium - Heizwärme aus Ölverbrennung, S. 35–42., 2000
- [Luc02] K. Lucka, H. Köhne: „The Autothermal Evaporation of Liquid Fuels by Using Cool Flames“, Proceedings of the 2002 National Oilheat Research Alliance Technology Symposium, Providence, Rhode Island, USA. 2002.
- [Luc06] K. Lucka, H. Köhne, H. Puschmann, A. Sommer, H. P. vom Schloß: „Potenzial der Kalte-Flammen-Technologie zur Darstellung der Vorgemischten, Homogenen Verbrennung in einem Dieselmotor“, Motortechnische Zeitschrift 4 (2006), S. 282–289.

- [Men03] C. Mengel, K. Lucka, H. Köhne: „Auslegungskriterien für die Gemischbildung flüssiger Brennstoffe durch Kalte Flammen“, Third European Conference on Small Burner Technology and Heating Equipment, S. 71–78, 2003
- [Pel02] H. PELC,(Hrsg.): „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – ISBN 3527303871
- [Reu03] O. Reutter, R. Buck, T. Fend, B. Hoffschmidt, A. Pfahl, D. Trimis, u.a: „Charakterisierung von Strömungsinstabilitäten in volumetrischen Solarreivern (SOLPOR)“, Abschlussbericht Verbundvorhaben FKZ 01SF0055-57; Berlin; Erlangen.
- [Ric04] Th. Richter: „Zerstäuben von Flüssigkeiten“, Expert Verlag, Renningen, ISBN 978-3-8169-2815-7; 2004.
- [Set54] N. P. Setchkin: „Self-Ignition Temperatures of Combustible Liquids“, Journal of Research of the National Bureau of Standards 53 (1954), S. 49–66.
- [She73] R. S. Sheinson, F. W. Williams: „Chemiluminescence Spectra from Cool and Blue Flames: Electronically Excited Formaldehyde“. In: Combustion and Flame 21 (1973), S. 221–230
- [Ste83] Y. Stein, J. A. Antal: „A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol“, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 4 (1983) 283-296
- [Tri96] D. Trimis, F. Durst: „Combustion in a porous medium-advances and applications“, Combustion Science and Technology Vol. 121, 1996, Seiten 153-168
- [Tri03] D. Trimis, K. Wawrzinek: „Flame stabilization of highly diffusive gas mixtures in porous inert media“, Journal of Computational and Applied Mechanics, Vol. 5., No. 2., (2004), pp. 367-381
- [Van93] M. Vanpee: „On the Cool Flames of Methane“, Combustion Science and Technology 1 (1993), S. 363–374
- [Wil86] R. D. Wilk, N. P. Cernansky, R. S. Cohen: „The Oxidation of Propane at Low and Transition Temperatures“, Combustion Science and Technology 49 (1986), S. 41–78.
- [VD00] Vd TÜV, Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V.: AD 2000-Merkblatt W2, B0, B10, B11. Köln: Carl Heymanns Verlag, 2000.

B12 1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Brennersystem für Glycerin der US-Amerikanischen Firma AlterHeat CEO [Alt12]	4
Abbildung 2:	Verwendete Versuchsanlagen zur Glycerinverbrennung: (a) Querschnitt eines 7 kW Prototypbrenners, (b) Prototyp in Betrieb mit 100% Rohglyzerin, (c) Schnittdarstellung einer 82 kW-Ausführung [Myl11].....	5
Abbildung 3:	Kinematische Viskosität von Glycerin im Vergleich zu Wasser bei 1 atm [Asp06]	7
Abbildung 4:	NTC [Luc06]	10
Abbildung 5:	Stabilisierung Peclet [Tri96].....	13
Abbildung 6:	Prinzip geschwindigkeitsstabilisierte Verbrennung im porösen Medium	14
Abbildung 7:	Vergrößerter Ausschnitt einer zerstörten Schaumkeramik [GWA08] 15	
Abbildung 8:	Adiabate Brenntemperatur von Glycerin mit und ohne Vorwärmung ermittelt in ASPEN PLUS ^(R) , Druck 1 atm; vollständige Verbrennung [ASP06]	17
Abbildung 9:	Verlauf des Taupunktes von Glycerin in Luft bei 1 atm [Asp06]	18
Abbildung 10:	Rückstand des Veraschungsversuches eines handelsüblichen Rohglyzerins.....	20
Abbildung 11:	Experimentalaufbau zur Verdampfung und Verbrennung von Glycerin	21
Abbildung 12:	Schematische Darstellung einer 2-Stoffdüse äußerer Mischung	22
Abbildung 13:	Der Sauterdurchmesser des Sprays einer 2-Stoff-Düse in Abhängigkeit von Temperatur und Masseverhältnis von Luft/Flüssigkeit für Glycerin und Wasser	23
Abbildung 14:	Sprühbilder 2-Stoff-Düse, a) Wasser bei 20°C, $\mu=1$; b) Glycerin bei 20°C, $\mu =1$; c) Glycerin bei 150°C, $\mu =1$	23
Abbildung 15:	Mindesttemperatur zur Luftvorwärmung zum Erreichen der vollständigen Verdampfung von Glycerin ermittelt in ASPEN PLUS(R)	24
Abbildung 16:	Temperaturverlauf bei der Verdampfung von pharmazeutischem Glycerin	25
Abbildung 17:	Verbrennungsversuch von pharmazeutischem Glycerin mittels Bunsenbrenner, a) Keine Zündung bei kaltem Brennerkopf; b) Verbrennung mit vorgewärmten Brennerkopf.....	26
Abbildung 18:	Verbrennung von pharmazeutischem Glycerin in einem Trichterbrenner mit inerter Schüttung aus Al_2O_3	26
Abbildung 19:	Brennversuche mit Rohglyzerin.....	27

Abbildung 20: Dampfdruckkurven von Acrolein und Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [Asp06].....	27
Abbildung 21: Chromatogramme der Messungen von Acrolein, Flammenionisationsdetektor, Trägergas Helium	28
Abbildung 22: Adiabate Brenntemperaturen der Brenngase, Randbedingungen: Edukttemperatur 25 °C; Druck 1 atm; [ASP06].....	31
Abbildung 23: Laminare Flammgeschwindigkeiten der Brenngase, ermittelt mit Chemkin, Eindimensionale vorgemischte laminare Flamme, Reaktionsmechanismus Gri-Mech 3.0, 325 Elementarreaktionen, 53 Spezies.....	32
Abbildung 24: Schematische Darstellung der Brennraumgeometrie	33
Abbildung 25: Geometrie des Porenkörpers	34
Abbildung 26: Mischkammerkonzept.....	35
Abbildung 27: 3D-Netzmodell des Gasraumes der Mischkammer in Ansys CFX ...	36
Abbildung 28: Verteilung des Masseanteils über dem Querschnitt unterhalb der Flammensperre, dargestellt für Methan bei 6 kW und Lambda 1,6 ..	36
Abbildung 29: Ausgewählte Ergebnisse der Berechnungen in ANSYS Fluent, Verbrennung von Methan bei 6 kW mit einer Luftzahl von 1,6, Konzentration CO und Temperaturverlauf in der SiSiC-Matrix unter Verwendung des GriMech 3.0-Mechanismus	37
Abbildung 30: Querschnitt durch den Brenner und Abbildung der finalen Brennerversion	38
Abbildung 31: Geklemmte Flammensperre der ersten Brennervariante mit Flammenrückschlag	38
Abbildung 32: Einbau Flammensperre finale Brennerversion	39
Abbildung 33: Vereinfachtes Fließbild des Brennerteststandes	41
Abbildung 34: Der Brenner im Teststand	41
Abbildung 35: Temperaturen in der SiSiC-Matrix beim Betrieb mit Methan im Leistungsbereich 3 - 9 kW	42
Abbildung 36: Abgasemissionen des Brenners in Abhängigkeit von der Brennerleistung beim Betrieb mit Methan bei einer konstanten Luftzahl von 1,6, Bezugssauerstoffgehalt 5 Vol.-%	43
Abbildung 37: Temperaturen in der SiSiC-Matrix beim Betrieb mit Synthesegas im Leistungsbereich 6 - 12 kW, Synthesegaszusammensetzung	44
Abbildung 38: Abgasemissionen des Brenners in Abhängigkeit von der Brennerleistung beim Betrieb mit Synthesegas mit veränderlicher Luftzahl, Bezugssauerstoffgehalt 5 Vol.-%	45
Abbildung 39: Konzept des finalen Brenner-Wärmeübertrager (Reaktor)-Systems	47
Abbildung 40: Blick in den Brennraum ohne Dämmung, Brennerkopf unterhalb der Rohrwendel	47

B12 **2 Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1:	Stoffdaten von reinem Glycerin	6
Tabelle 2:	Laminare Verbrennungsgeschwindigkeiten von Methan und Methanol bei 300°C Vorwärmung, 1atm., $\lambda=1$, ermittelt in Chemkin mit GriMech 3.0	19
Tabelle 3:	Zusammensetzung der Aschen der untersuchten Rohglyzerinprobe	20
Tabelle 4:	Synthesegaszusammensetzung technisches Glycerin ($C_3H_8O_3$ ~ 70 Ma.-%, CH_3OH ~20 Ma.-%) in überkritischem Wasser im Verhältnis 10/3	30
Tabelle 5:	Stoffwerte (25 °C, 1 atm) der betrachteten Brenngase [Asp06].....	31
Tabelle 6:	ABB-Messturm Advance Optima AO2020 Analysatormodule	40
Tabelle 7:	Zusammensetzung des Synthesegases für die Brennertests.....	43

B12 3 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

GC-FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor	
IWTT	Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik	
NTC	Negative Temperature Coefficient	
TE	Thermoelement	

Al_2O_3	Aluminiumoxid	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Glyzerin	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	Acrolein	
SiSiC	Siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid	
ZrO_2	Zirkoniumoxid	

A_F	Querschnittsfläche	m^2
a_f	Temperaturleitfähigkeit Fluid	m^2/s
BF	Beschleunigungsfaktor	--
$c_{p,f}$	spezifische Wärmekapazität Fluid	$\text{kJ}/(\text{kg K})$
$d_{p,\text{eff}}$	effektiver Porendurchmesser	mm
D	Durchmesser Düsenöffnung	mm
D_k	Diffusionskoeffizient	m^2/s
d_{32}	Sauterdurchmesser	mm
Le	Lewis-Zahl	--
M_B	Massedurchfluss Fluid	kg/s
M_L	Massedurchfluss Trägergas	kg/s
Pe	Peclet-Zahl	--
s_L	Laminare Flammgeschwindigkeit	cm/s
u_R	Relativgeschwindigkeit	m/s
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
λ_f	Wärmeleitfähigkeit Fluid	$\text{W}/(\text{m K})$
λ	Luftzahl	-
μ_B	Dynamische Viskosität Fluid	$\text{kg}/(\text{m s})$
ρ_f	Dichte des Fluids	g/cm^3
σ_f	Oberflächenspannung der Flüssigkeit	N/m
Ψ	Porosität	-

C Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung des Gesamtsystems

Das Vorhaben beinhaltete die Entwicklung einer Technikumsanlage, in der Rohglyzerin, das bei der Biodieselherstellung als Begleitprodukt anfällt, durch Umsetzung mit überkritischem Wasser in ein energetisch weiter verwertbares Brenngas umgesetzt werden kann (SuperCritical Water Reforming - Anlage / SCWR-Anlage).

Die **wissenschaftlich-technischen Hürden** in dem Vorhaben waren hoch: Nach dem Stand der Technik waren weder die entsprechenden Reaktorkomponenten, noch geeignete Porenbrennerkomponenten zur Beheizung des Reaktors verfügbar. Sowohl die Entwicklung der Komponenten unter Berücksichtigung fertigungstechnischer Aspekte, als auch deren Integration zu einer kompakten Anlage stellten eine besondere Herausforderung dar.

Der **innovative Beitrag** der erreichten Forschungsergebnisse liegt in der Entwicklung, Auslegung und Konstruktion eines neuartigen SCWR-Reaktors mit Rekuperation der Wärme der Produkte zur Vorheizung der Ausgangsstoffe, der Aufteilung des eigentlichen Reaktors in eine Heiz- und eine Reaktionszone, und der Entwicklung und Integration eines neuartigen, multi-fuel fähigen Porenbrenners.

Nach erfolgreicher Entwicklung und Aufbau des Gesamtsystems konnte die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems demonstriert werden. Für den geplanten Einsatz von Rohglyzerin muss jedoch ein Entsalzungsprozess vorgeschaltet werden. Auch eine direkte energetische Verwertung des gewonnenen Brenngases in einem Motor-BHKW ist ohne eine Zwischenspeicherung des Brenngases zum Ausgleich von Druckinstabilitäten und zur Vergleichmäßigung der schwankenden Gaszusammensetzung nicht möglich.

Unüberwindbare technische Schwierigkeiten bei den erforderlichen weiteren Optimierungsschritten hin zu einer marktnahen Anlage sind jedoch nicht mehr zu erwarten.

Eine **wirtschaftliche Bewertung** bzgl. der Rentabilität einer solchen Anlage, z.B. bei einem Biodieselhersteller zur alternativen Verwertung des dort anfallenden Rohglyzerins, kann aus folgenden Gründen zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden:

Bei der Fertigung der Reaktorkomponenten wurden aus Sicherheitsgründen besonders hochwarmfeste Stähle eingesetzt, die einen erheblichen Kostenfaktor darstellen. Die thermisch-mechanischen Anforderungen an die Werkstoffe sind in den verschiedenen Reaktorkomponenten jedoch unterschiedlich hoch und können teilweise auch durch günstigere Materialien erfüllt werden. Hier besteht ein hohes Potenzial zur Senkung der Herstellkosten.

Für reale Anwendungen werden Anlagen mit höheren Leistungen notwendig sein. Zudem muss das Anlagenkonzept zur Integration in eine konkrete Anwendung jeweils angepasst werden. Auch ist das Marktpotenzial nur schwierig einzuschätzen, da insbesondere der angedachte Einsatz bei Biodieselherstellern auf Grund wechselnder politischer Rahmenbedingungen seit 2007 zu einem Rückgang der Biodieselproduktion und zu Produktionseinstellungen geführt hat.

Grundsätzlich ist aber sowohl das Gesamtsystem, als auch der dafür entwickelte Porenbrenner für weitere **industrielle Anwendungen** einsetzbar. So können prinzipiell mit der Anlage weitere organische Abfallströme (zu untersuchen wäre hier z.B. das sog. „Black Liquor“ aus dem Papierherstellungsprozess) umgesetzt werden. Auch der Porenbrenner ist auf Grund seiner „multi-fuel“ Eigenschaften auch für andere Anwendungen einsetzbar sofern vorgegebene Leistungsklassen und Brenngaszusammensetzungen eingehalten werden.

Der mögliche **wirtschaftliche Nutzen für KMU** der erzielten Ergebnisse ist als sehr hoch einzuschätzen: Sowohl das mit der erfolgten Anlagenentwicklung weiter vorangebrachte innovative Brenngaserzeugungsverfahren, als auch das innovative Porenbrennerkonzept bieten Ansatzpunkte, die die entsprechenden KMU (z.B. Anlagenbauer, Pumpenhersteller, Anbieter von Hochdruck- und Hochtemperaturkomponenten) für eine Steigerung ihrer Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit nutzen können.

Insbesondere ist hier herauszustellen, dass ein Anlagenbauer, der sich auf die Fertigung von Hochdruckarmaturen, -verschraubungen, Hochdruckautoklaven und Pilotanlagen spezialisiert hat, konkretes Interesse bekundet hat, in Zusammenarbeit mit den Forschungsstellen IUTA und TUBAF die SCWR-Anlage zu einem marktfähigen Produkt weiterzuentwickeln.

Aus wissenschaftlicher Sicht besteht dabei insbesondere noch **Forschungs- und Entwicklungsbedarf** hinsichtlich der Reduzierung der bei der überkritischen Reformierung kontinuierlich auftretenden Druckstöße in den Reaktionsrohren. Diese führen einerseits zu Druckschwankungen auf der Produktseite (Brenngas), müssen aber auch insbesondere bei hohen Anlagenleistungen unter sicherheitstechnischen Aspekten und unter dem Gesichtspunkt der Haltbarkeit der Komponenten reduziert werden.

Zudem müssen noch die oben aufgeführten verfahrenstechnischen Erweiterungen (Entsalzung des Rohglyzerins vor der Reformierung, Zwischenspeicherung des Brenngases hinter der Reformierung vor der geplanten thermoenergetischen Weiterverwertung in einem Motor-BHKW) vorgenommen und der Anlagenbetrieb optimiert werden.

Hier bieten sich sowohl für die interessierten KMU als auch für die Forschungsstellen konkrete Arbeitsschwerpunkte, um die Anlagentechnik in Richtung Marktfähigkeit weiterzuentwickeln.

D Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht über die durchgeführten und geplanten Transfermaßnahmen gegeben. Die genaueren Daten der Maßnahmen (Vorträge/Poster/Veröffentlichungen) sind in Kap. A9 aufgeführt

Maßnahme	2009	2010	2011	2012	Nach Projektende
Information des Projektbegleitenden Ausschusses	1. PA-Sitzung am 19.8.2009 IUTA	2. PA-Sitzung am 2.9.2010 IUTA		3. PA-Sitzung am 24.2.2012 IUTA	Es besteht weiterhin Kontakt zu Mitgliedern des PA wegen Verwertung der Ergebnisse
Beratungstreffen mit Anlagenbauer		7.1.2010 8.3.2010 8.6.-10.6.2012 12.7.-13.7.2010	1.6.-2.6.2012 11.4.-12.4.2011 29.6.-30.6.2011	2.4.-4.4.2012 10.5.-11.5.2012 14.5.2012	Verwertung der Ergebnisse durch ZIM-Vorhaben (geplant)
Vorträge / Poster	Vortrag Sept. 2009 Freiburg Vortrag Okt. 2009 Turin (Italien) Vortrag Dez. 2009 Duisburg	Vortrag Feb. 2010 Magdeburg Poster Sept. 2010 Aachen	Vortrag Feb. 2011 Frankfurt a. M.	Vortrag Sept. 2012 Freiberg	
Wissenschaftliche Publikationen		CIT 82(9) 1610-1611	Int. J. Hydrogen Energy 36(13) 7877-7883		
Internetpublikationen					Web-Publikation IUTA
Informationsverbreitung über das Kompetenznetzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW					Treffen mit Mitgliedern des Kompetenznetzwerks (geplant)
Akademische Lehrveranstaltungen					In Vorbereitung

Während der Durchführung des Vorhabens wurden die gewonnenen Ergebnisse in Form von wissenschaftlichen Publikationen, Vorträgen und (einem) Poster einem breiten interessierten Fachpublikum zugänglich gemacht.

Die Projektpartner stehen insbesondere auch in engem Kontakt zu einem Anlagenbauer, der an einer Verwertung der Ergebnisse zur Erweiterung seines Produktangebots interessiert ist. Durch ein geplantes ZIM-Vorhaben soll die dazu noch notwendige Weiterentwicklung der SCWR-Technik erfolgen.

Der in dem vorliegenden Vorhaben entwickelte Brenner ist prinzipiell auch für andere Anwendungen einsatzfähig sofern vorgegebene Leistungsklassen und Brenngaszusammensetzungen eingehalten werden. Auch hier besteht ein hohes Marktpotenzial.

Die Projektpartner schätzen daher die Möglichkeiten einer Verwertung der gewonnenen Ergebnisse durch deren industrielle Nutzung als sehr hoch.

E Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben 15779 BG der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert.



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie