Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

FSt. Nr 1, Universität Duisburg-Essen, Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG)

FSt. Nr 2, Institut für Energie- und Umwelttechnik, IUTA 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 **15974 N**

Verfahrenstechnische Optimierung der Synthese hochspezifischer Nanopartikel in Gasphasenreaktoren mit Hilfe laserbasierter Messverfahren

(Bewilligungszeitraum: 01.02.2009 - 30.04.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

Energie- und Umwelttechnik

i.A.

Prof. Dr. C. Schulz (IVG)

Duisburg, 27.07.2011
Ort, Datum

Dipl.-Phys. T.Hülser (IUTA)
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

0910

11. Unterschrift aller Projektleiter

Forschungsstelle 2 (IUTA)

Projektleiter FS2:

Stempel / Unterschrift

Institut für Energie- und Umwelttechnik

Institut für Energie- und
Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Straße 60
47229 Duisburg

1 Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Ziel des Vorhabens war es, Gasphasenreaktoren für die Herstellung von Nanopartikeln mit einer engen Größenverteilung und einer definierten Zusammensetzung zu optimieren, die die Synthese von Nanomaterialien mit außerordentlich definierten Eigenschaften im industriellen Maßstab ermöglichen. Neben einem konstruktiven Teil, der Aufbereitung der produzierten Partikel und der Entwicklung optischer Messmethoden, sollten Messungen in einem für die Industrie relevanten Flammenreaktor unter variierenden Betriebsbedingungen erfolgen. Die Ergebnisse sollten dann der Validierung von Modellrechnungen der reaktiven Strömungsprozesse dienen, um einerseits den Reaktionsablauf in den Reaktoren besser zu verstehen, und andererseits durch Variation der Prozessparameter in den Modellen und Experimenten Bedingungen für homogene Bildungsbedingungen im Reaktor zu erzielen. Ergebnisse aus diesem Lösungsansatz sollten Aufschluss über die Reaktionsbedingungen in Gasphasenreaktoren geben, indem verfahrenstechnisch relevante Größen wie die Temperatur und Konzentrationsverteilungen von Reaktionsintermediaten optisch – d.h. berührungslos – gemessen werden. Hierzu wurde die laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) als diagnostische Spektroskopiemethode eingesetzt.
Innerhalb des Forschungsvorhabens sind Eisenoxidpartikel in Flammenreaktoren bei unterschiedlichen Syntheseparametern hergestellt worden.
Für flächige Temperaturmessungen während der Synthese von Fe_2O_3 wurde die Multilinien NO-LIF Thermometrie zunächst in einem Niederdruck Flammenreaktor im Labormaßstab weiterentwickelt. Im selben Reaktor wurden zusätzlich Messstrategien für die mittels LIF ermittelte flächige Verteilung von Eisenatomen bei der Synthese von Fe_2O_3 entwickelt. Ein Schwerpunkt lag auf der Bestimmung absoluter Atomkonzentrationen, die eine strengere Validierung von Simulationen des Reaktionsgeschehens erlaubt.
Im Rahmen der numerischen Untersuchungen flossen Temperatur, Geschwindigkeit und Entstehungsrate von Fe_2O_3 in die Berechnung der Partikeldynamik ein. Die numerischen Ergebnisse decken sich bereits bei Verwendung sehr vereinfachter Modelle gut mit dem Experiment. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit gemessenen Fe-Atomkonzentrationen und Anhand der Partikelbildungsdynamik kann das verwendete Reaktionsmodell als verifiziert betrachtet und für weitere Untersuchung vergleichbarer Prozesse eingesetzt werden.
Zusammenfassend kann das Projekt als erfolgreich eingestuft werden, da die entwickelten laser-spektroskopischen Methoden sich für die detaillierte und quantitative Bestimmung der wichtigen Parameter Gastemperatur und Atomkonzentrationen von Intermediaten im Reaktionsgemisch in Industrie-relevanten Nanopartikel-Flammenreaktoren bewährt haben und die Ergebnisse eine wertvolle Datenbasis für die Validierung chemisch-kinetischer und strömungsphysikalischer numerischer Simulationen der Reaktions- und Partikelbildungsprozesse geeignet sind. Auf Basis dieser Simulationsrechnungen ist es gelungen, den Prozess modellhaft zu beschreiben. Diese Ergebnisse liefern entscheidenden Input für die Synthese der im Projekt untersuchten und in Zukunft noch geplanten Synthese von hochspezifischen Nanopartikeln. Die Ausweitung des hier eingesetzten Instrumentariums an experimentellen und numerischen Methoden erschließt weitere Anwendungsfelder für das Detailverständnis von Herstellungsverfahren hochspezifischer Nanopartikel, und dient als Grundlage für weiterführende Arbeiten in einem Folgevorhaben.

2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags

Ziel	Ergebnis	Erfüllungsgrad
Übertragung von Erkenntnissen im Labormaßstab auf den Technikumsmaßstab	Durchführung von Messungen und Simulationen am Laborreaktor Übertragung der Erkenntnisse auf den Technikumsreaktor	
Störungsfreie in-situ-Messung mittels Multilinien NO-LIF Thermometrie	Durchführung von Lasermessungen sowohl am Laborreaktor als auch am Technikumsreaktor, Einrichtung eines geschützten, klimatisierten Laserbereichs am Technikumsreaktor	
Umfangreiche Messungen verfahrenstechnisch relevanter Parameter (Temperaturverteilung / Spezieskonzentrationen) im Reaktorraum	Messung von Temperaturprofilen und Konzentrationsverteilungen von Reaktionsintermediaten	
Nutzung von Messdaten zur umfassenden Validierung, Optimierung und Anpassung von Modellen zur numerischen Simulation in der Nanopartikelsynthese	Nutzung vorhandener Simulationsmodelle für Labor- und Technikumsreaktor Validierung, Optimierung und Anpassung der Modelle an die Nanopartikelsynthese in einem iterativen Prozess	
Aufschluss über Reaktionsbedingungen in Gasphasenreaktoren	Verbessertes Verständnis der Reaktionsbedingungen im Flammenreaktor mit den Ergebnissen aus Messung und Modellierung	
Ermittlung spektroskopischer Daten über die Fluoreszenzlöschung unter Bedingungen der Nanopartikelsynthese (um quantitative Messungen zu ermöglichen)	Daten wurden ermittelt	
Prozessoptimierung (Gasphasenreaktoren zur Nanopartikelherstellung)/ Nutzung der Modelle für die Auslegung von Reaktoren	Erprobung verschiedener Flammbedingungen, Ermittlung von Problemzonen in der Reaktorgeometrie mit der Erkenntnis, dass ein Kompromiss aus effizienter Strömungsführung und messtechnischer Zugänglichkeit eingegangen werden muss	

Weiterentwicklung von NO-LIF für den Einsatz während der Synthese vielfältiger Materialien	Zunächst nur Modellierung der Spraypyrolyse, Messungen können nicht ohne Weiteres auf andere Materialien übertragen werden, weitere F&E-Arbeiten notwendig (Folgeantrag)	
Bestimmung homogener Bildungsbedingungen zur Herstellung einheitlicher Nanomaterialien	Erprobung verschiedener Flammbedingungen Ermittlung eines stabilen Flammbereichs	
Quantitative Größenberechnung der gebildeten Partikel	Keine quantitative Größenberechnung durchgeführt, lediglich Ermittlung des mittleren Partikeldurchmessers und der Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Höhe über dem Brenner	

3. Arbeiten & Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (IVG)

Für vorbereitende Experimente zur Entwicklung der laser-optischen Diagnostik zur ortsaufgelösten Temperatur- und Speziesmessung und die Bereitstellung von Validierungsdaten für Simulationsrechnungen, wurde zunächst am IVG ein Niederdruck-Flammenreaktor aufgebaut und betrieben. Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung von experimentellen Daten in Form von räumlich aufgelösten Temperatur- und Spezieskonzentrationsverteilungen in Flammen bei ca. 30 mbar, um die CFD-Rechnungen unter Einbeziehung chemisch-kinetischer Modellierungen des reaktiven Strömungsprozesses zu validieren bzw. weiter zu entwickeln. Hierzu sind laserspektroskopische Messungen besonders geeignet, da sie hochspezifische, nicht-invasive in-situ Verfahren darstellen, die umfangreiche Informationen aus dem reagierenden System liefern, ohne dieses zu beeinflussen. Die chemisch-kinetischen Reaktionsabläufe zur Bildung der Nanopartikel verlaufen bei niedrigem Druck langsamer, sodass die Reaktionszonen räumlich ausgedehnter sind als bei Atmosphärendruck und somit eine optische in-situ Diagnostik mit verbesserter räumlicher Auflösung gestatten.

3.1. Temperatur-Messungen am Laborexperiment

In den Experimenten liefert eine vorgemischte Wasserstoff/Sauerstoffflamme die notwendige Energie zur Zersetzung von Eisen-Pentacarbonyl ($Fe(CO)_5$). Über die anfängliche Bildung von Eisenatomen verläuft der Prozess über die Bildung von Fe-Dimeren und FeO bis hin zu Eisenoxid-Nanopartikeln. Der Niederdruckflammenreaktor besteht im Wesentlichen aus einem Vakuumrohr-Kreuzstück mit ISO-Flanschverbindungen und einem im Kreuzstück in Strömungsrichtung verschiebbaren Matrixbrenner, auf dem eine laminare flache H_2/O_2-Flamme stabilisiert wird. Das Kreuzstück erlaubt die Montage von vier Quarzglasfenstern in den vier horizontal um 90° versetzten Seitenarmen, die in einer horizontalen Ebene auf Brennerhöhe angeordnet sind. Der Brenner selbst besteht aus einer – zwecks Kühlung mit einem wasserdurchflossenen Kupferrohr versehenen – Sintermatrix (Durchmesser: 36 mm, Stärke: 10 mm, Porosität: B20) und Gaszuführungsrohren aus Edelstahl. Die Brenngase und die verdampften Prekursoren werden dem Brenner über kalibrierte Flussregler (MKS, Bronkhorst) zugeführt, wobei der flüssige Prekursor $Fe(CO)_5$ vorher in einem mit Argon durchströmten, auf 30°C thermostatisierten Vorratsgefäß („Bubbler“) verdampft wird. Eingesetzte Gasflüsse betrugen 0,6 slm H_2, 0,8 slm O_2 und 0,5 slm Ar. $Fe(CO)_5$-Flüsse wurden im Bereich 0,1–0,5 slm (1000 ppm $Fe(CO)_5$ in Ar) variiert. Die Flammenabgase werden nach Durchströmung des Reaktors über eine Pumpe mit vorgeschaltetem Partikelfilter abgesaugt.
Temperaturmessungen wurden über die Auswertung von Anregungsspektren der laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) von NO-Molekülen, die den Flammengasen in geringen Konzentrationen (200–800 ppm) beigemischt waren, bestimmt. Die Anregung erfolgt in der γ-Bande des NO A-X (0,0)-Übergangs (um 226 nm) mit einem abstimmbaren UV-Laser. Die im IVG entwickelte Multilinien-NO-LIF-Thermometrie-Methode [1] erlaubt dabei die flächige Erfassung von Temperaturwerten innerhalb eines vom Anregungslaser beleuchteten zweidimensionalen Lichtschnitts.
Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 skizziert. Die NO-Moleküle (einzelne vibronische Übergänge in der A-X (0,0)-Bande) für die Thermometrie sowie intermediär gebildete Fe-Atome (Übergänge in der $a^5D–^5F^0$ Bande) werden mit einem abstimmbaren UV-Laser im Spektralbereich um 226 nm angeregt (erzeugt aus der Strahlung eines abstimmbaren KrF-Excimerlasers bei 248 nm mit anschließender

stimulierter Ramanstreuung in H_2). Die Bilder der flächig angeregten LIF (Detektion zwischen 230–260 nm) werden durch geeignete optische Filterung vom Anregungsstreulicht getrennt und unter einem Winkel von 90° relativ zum anregenden Laserstrahl durch das dritte Fenster mit einer intensivierten CCD-Kamera (LaVision, Imager Intense) detektiert. Abbildung 2 zeigt ein typisches LIF-Anregungsspektrum von NO, wie man es aus der Auswertung der LIF-Bilder aus einem homogenen Bereich der Flamme erhält, wenn der Anregungslaser über einzelne elektronische Absorptionsübergänge im besagten Spektralbereich (44350–44430 cm^{-1}, entsprechend 225,48–225,07 nm) schrittweise abgestimmt und die Fluoreszenzintensität aufgezeichnet wird. Man erkennt im gesamten Abstimmbereich zahlreiche mehr oder weniger stark überlappende Linien, deren relative Intensitäten eine empfindliche Funktion der Gastemperatur sind, da sie im Wesentlichen die relative thermische Besetzung der jeweiligen Grundzustandsniveaus wiedergeben, sodass aus einer für jeden Bildpunkt (Pixel) erfolgten Anpassung eines simulierten Spektrums an das gemessene Spektrum eine Temperatur ermittelt werden kann.

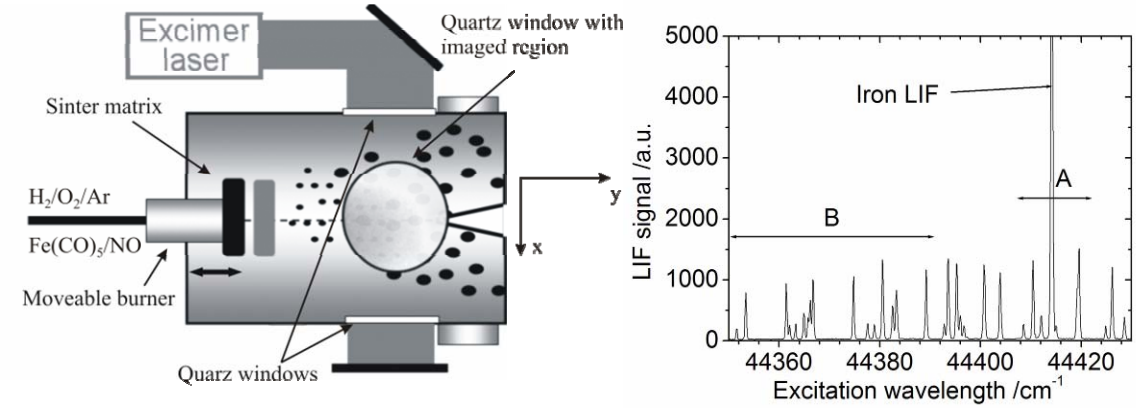

Abbildung 1 (links) *Experimenteller Aufbau zur ortsaufgelösten Temperatur- und Fe-Konzentrationsmessung in einem Niederdruck Flammenreaktor zur Nanopartikel-Synthese*
Abbildung 2 (rechts) *Fluoreszenz-Anregungsspektrum im Bereich des Abstimmbereichs des UV-Lasers, aufgenommen in einer mit $Fe(CO)_5$-dotierten H_2/O_2/Ar-Flamme bei 30 mbar.*

Abbildung 3 zeigt die Anpassung eines mit der im IVG entwickelten Software LIFSim [2] theoretisch berechneten NO-LIF-Anregungsspektrums (rote Linie) an ein in der Flamme (ohne Prekursor-Zugabe) gemessenes Spektrum (Symbole) mit der aus der Theorie bekannten Zuordnung der Linienpositionen.

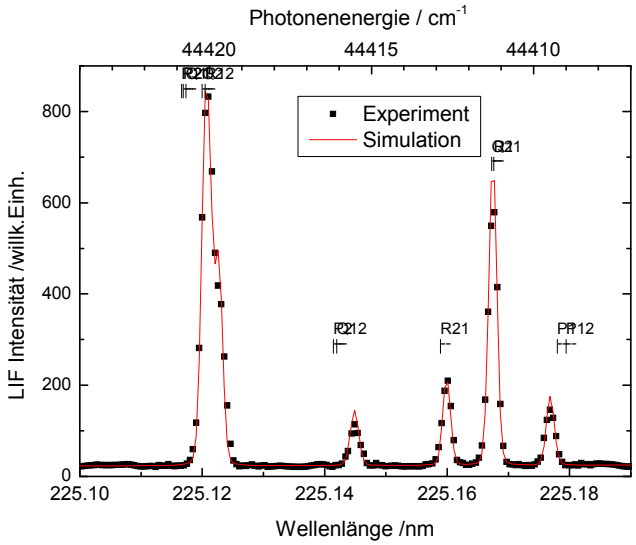

Abbildung 3: *Durch Simulation an ein gemessenes Flammenspektrum (Symbole) angepasstes Spektrum (rote Linie)*

Abbildung 4 (oben) zeigt exemplarisch ein gemessenes zweidimensionales Temperaturfeld innerhalb eines Niederdruckreaktors. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit eindimensionalen Simulationsrechnungen wird außerdem entlang der Mittelachse ein Temperaturprofil extrahiert (Abbildung 4 unten).

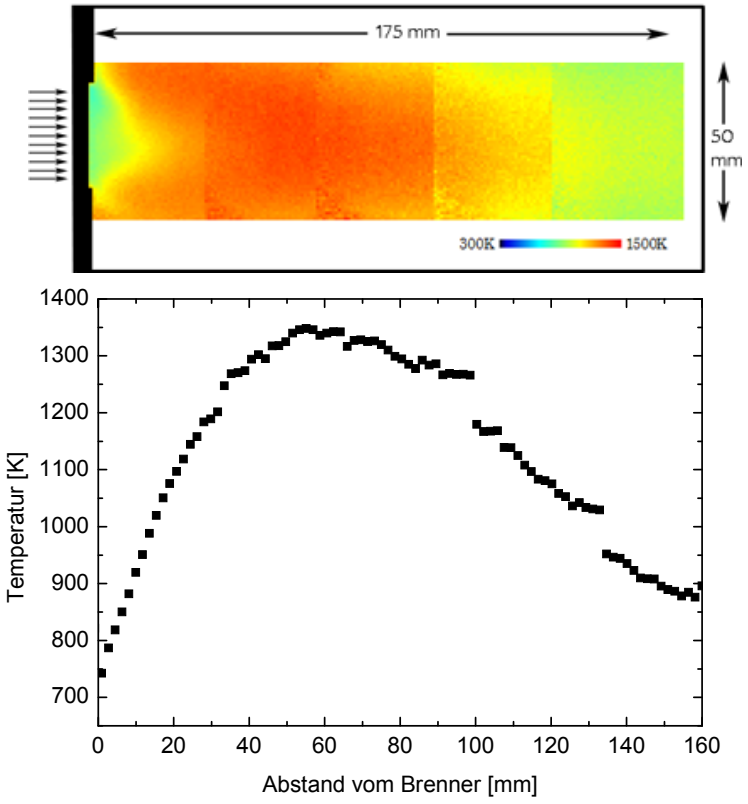

Abbildung 4: *Oben: gemessenes Temperaturfeld in Niederdruckreaktor Unten: Temperaturprofil entlang der Mittelachse des Reaktors, gemittelt über die in einem 1 cm breiten horizontalen Streifen enthaltenen Bildzeilen.*

3.2. Untersuchung und Quantifizierung der Atomfluoreszenz

In Abbildung 2 erkennt man im Abstimmbereich A eine starke Linie bei 44415 cm^{-1}, die aus der LIF-Messung von atomarem Eisen resultiert, welches somit in diesen Experimenten im gleichen Spektralbereich detektierbar ist. Die Analyse dieser und weiterer (schwächerer) Übergänge für elementares Eisen konnte erfolgreich für eine quantitative Bestimmung der Eisenkonzentration in der Flamme als Funktion der Höhe über der Brennermatrix verwendet werden [3]. Abbildung 5 zeigt dazu gemessene Höhenprofile (über Brennerplatte) der Molenbrüche von Eisenatomen (Symbole) für drei Konzentrationen des vorgelegten Prekursors (siehe auch Abschnitt 4.4.1). Als durchgezogene Linien sind simulierte Konzentrationsprofile gezeigt, wie sie mit einem kürzlich im IVG aufgestellten Reaktionsmechanismus erzielt wurden. Die relativ gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment konnte nur durch einen verbesserten Reaktionsmechanismus und neueste thermo-physikalische Daten der bisher wenig untersuchten chemischen Elementarreaktionen und der beteiligten Spezies erreicht werden.

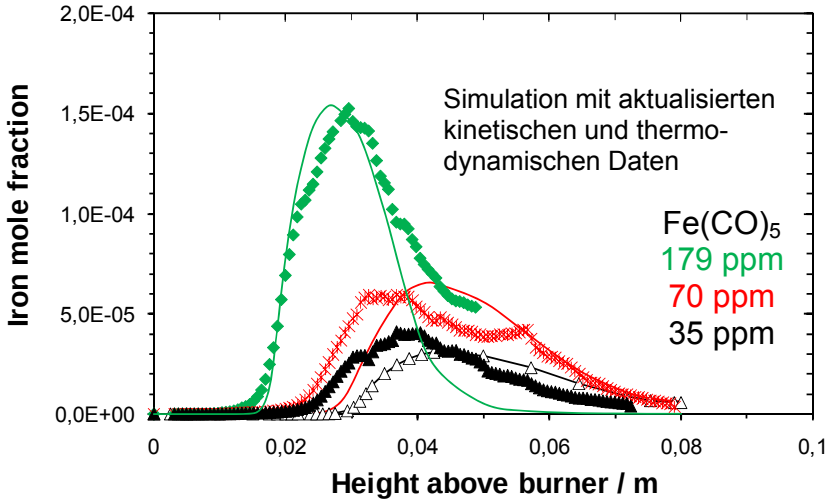

Abbildung 5: *Gemessene (Symbole) und simulierte (durchgezogene Linien) absolute Konzentrationsprofile von Eisen im Niederdruck-Laborreaktor des IVG bei unterschiedlichen zugegebenen Mengen an Prekursor.*

3.3. Temperaturmessungen am IUTA

Nach diesen Vorexperimenten im Laborreaktor des IVG wurde am Flammenreaktor des IUTA ein ähnliches LIF-Diagnostiksystem aufgebaut, welches auf einem abstimmbaren Farbstofflaser, der von einem Nd:YAG-Laser gepumpt wird, basiert (siehe Abbildung 6). Zur Erzeugung der tiefen UV-Strahlung bei 226 nm ist der erzeugte Farbstofflaserstrahl bei 622 nm in einem Beta-Bariumborat-Kristall mit dem Strahl der dritten Harmonischen (355 nm) des Pumplasers gemischt worden. Der so erzeugte LIF-Anregungsstrahl wurde über einen Laserführungsarm vor das Eintrittsfenster des Reaktors positioniert und mit einer Lichtschnittoptik (LaVision) in ein Lichtblatt (100 mm hoch, 0,5 mm dick) konvertiert, welches auf der Mittelebene des Reaktorrohrs 40 mm unterhalb der Brennerdüse durch den Reaktor justiert wurde. Nach anfänglichen Messungen mit dem beschriebenen System zeigte sich zunächst, dass Messungen mit verlässlichen Ergebnissen aufgrund von mechanischen Instabilitäten des Aufbaus und Temperaturschwankungen in der Laborhalle nicht erzielt werden

konnten. Diese Umgebungseinflüsse konnten aber durch die systematische Isolierung des Laseraufbaus in einem klimatisierten Labortrakt – gebildet durch Plexiglaswände und einen festen Boden – beseitigt werden (siehe auch Abschnitt 4.1 dieses Berichts). In Abbildung 6 ist schematisch der Aufbau des Experiments am Flammenreaktor (FLR) des IUTA dargestellt.

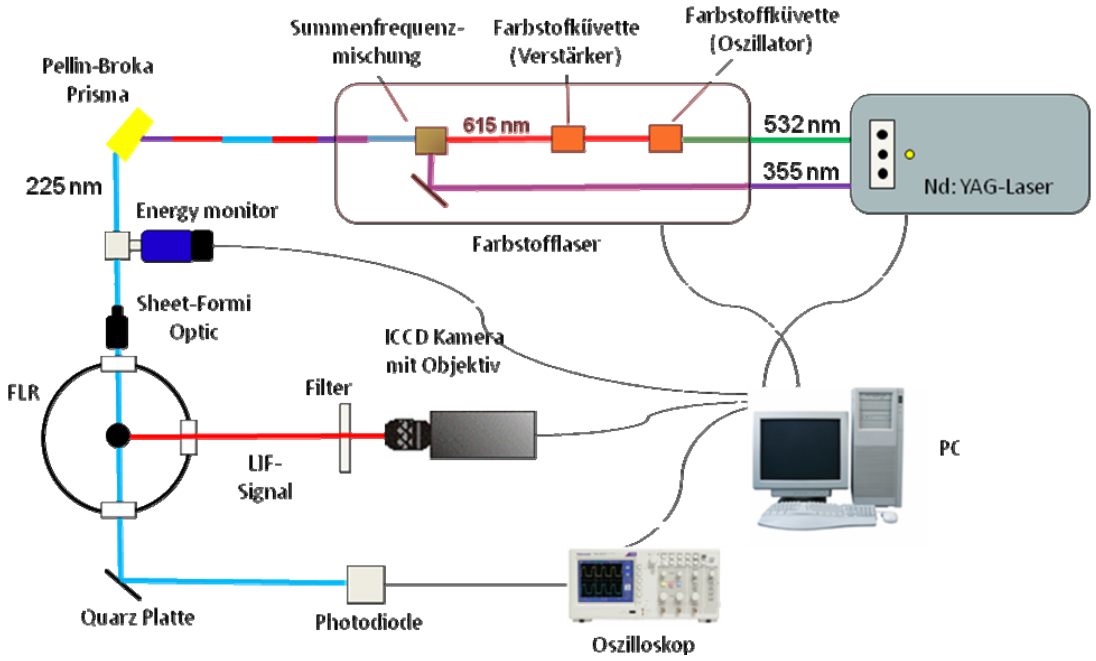

Abbildung 6 : *Experimenteller Aufbau zur ortsaufgelösten Temperatur- und Fe-Konzentrationsmessung im Flammenreaktor im Technikumsmaßstab zur Nanopartikel-Synthese.*

Flammentyp	Druck / mbar	O_2 / slm	CH_4 / slm	Luft / slm	Sek. Luft / slm	Argon / slm
1	650	50	1,8	30	15,5	2
2	650	50	2,0	30	10,3	2
3	400	50	2,0	30	10,3	2
4	400	50	2,0	10	19,6	2
5	250	50	2,0	10	19,6	2
6	200	50	2,8	20	12,9	3
7	250	50	3,0	5	15,5	3
8	200	50	3,0	5	15,5	3
10	100	20	2,5	0	15,5	3
11	100	15	2,5	0	10,3	3
12	100	15	2,5	0	19,6	3
13	100	15	1,8	0	19,6	3
14	100	15	4,0	0	19,6	3
15	100	10	1,0	0	19,6	3
16	100	20	5,0	0	19,6	3

Tabelle 1: *Betriebsbedingungen des Flammenreaktors. Flammentyp 9 wurde nicht weiter untersucht.*

Nach diesen baulichen Änderungen wurden erste Messungen am IUTA-Reaktor durchgeführt. Eine Schnittzeichnung des Flammenreaktors mit den optischen Zugängen und der Düse ist in Abbildung 7 (rechts) gezeigt. Eine vergrößerte Ansicht des Bereichs der Düse mit den optischen Zugängen (Fenster #1) sowie den zugeführten Gasen ist ebenfalls in Abbildung 7 (links) zu sehen.
Untersucht wurden Flammen bei verschiedenen Betriebsbedingungen, die in Tabelle 1 aufgelistet sind. Diese umfassten eine Variation des Gesamtdruckes, des Äquivalenzverhältnisses und der Zusammensetzung der Brenngase sowie des Volumenflusses (d.h. der Strömungsgeschwindigkeit und damit Verweilzeit im Reaktor). Messungen erfolgten an allen Fensteröffnungen. Hier werden jedoch nur Ergebnisse im Bereich der Düse vorgestellt.

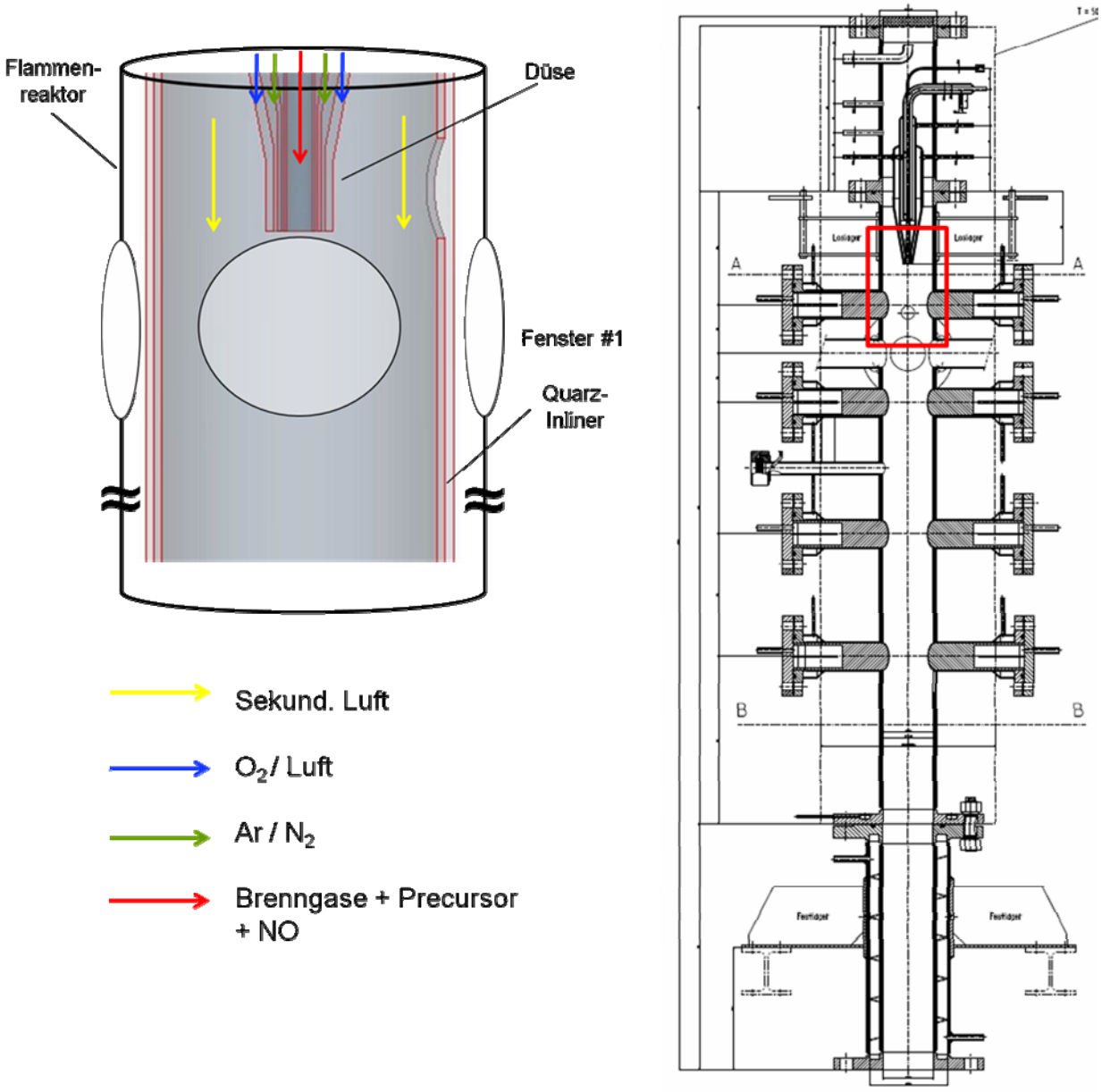

Abbildung 7: *Rechts: Schnittzeichnung des Flammenreaktors (FLR). Links: der Bereich des obersten optischen Zugangs mit Düse und zugeführten Gasen (rotes Rechteck im rechten Bild).*

In Abbildung 8 ist exemplarisch das Ergebnis der Vermessung eines Temperaturfeldes bei einem Druck von 100 mbar (Flamme 15 aus Tabelle 1) dargestellt. Auf der linken Seite ist das 2D-Temperaturfeld zu sehen, während die rechte Seite das dazugehörige Temperaturprofil entlang der Mittelachse des Reaktors mit dem Ausgang der Düse als Ausgangspunkt (schwarzer Pfeil im Temperaturfeld) zeigt.

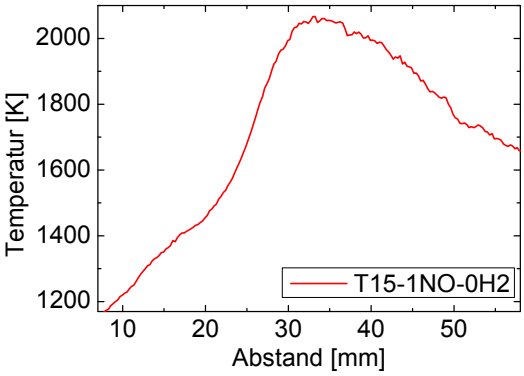

Abbildung 8: *2D-Temperaturfeld (links) und dazugehöriges Temperaturprofil entlang der Reaktormittelachse (rechts) für Flamme 15 aus Tabelle 1.*

Es sind ebenfalls LIF-Messungen während der Synthese von Eisen-Nanopartikeln aus der Vorläuferspezies Eisenpentacarbonyl ($Fe(CO)_5$) durchgeführt worden. Wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, zeigt der Vergleich der Temperaturbestimmung mit und ohne $Fe(CO)_5$-Zugabe einen deutlichen Temperaturanstieg von bis zu 500 K bei Zugabe des Prekursors. In der Grafik links ist das Ergebnis der Temperaturbestimmung ohne $Fe(CO)_5$ und in der Mitte das Temperaturfeld des Experiments während der Synthese von Eisenpartikeln dargestellt. Die Grafik rechts enthält die dazugehörigen Temperaturprofile entlang der Reaktormittelachse.

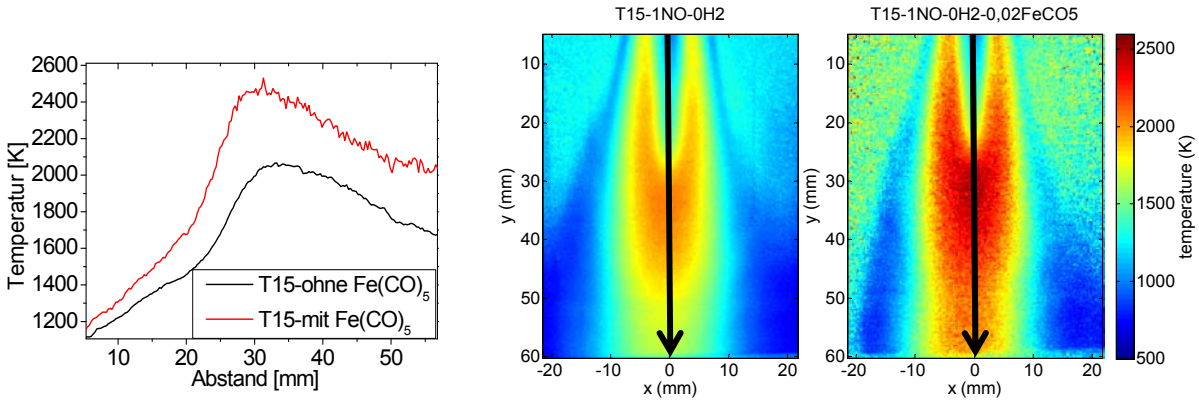

Abbildung 9: *2D-Temperaturfeld (lrechts) und dazugehöriges Temperaturprofil entlang der Reaktormittelachse (links) für Flamme 15 aus Tabelle 1, ohne (schwarze Kurve) und bei Zugabe des Prekursors (rote Kurve).*

Bei den Messungen wurden für jede Wellenlängenposition 50 Einzelbilder gemittelt, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Um den Effekt der Mittelungen auf die Qualität der erhaltenen Temperaturfelder (bzw. Profile) zu überprüfen, wurde exemplarisch für eine Messung (Flamme 10 aus Tabelle 1) die Auswertung für drei Serien mit unterschiedlicher Anzahl von Mittelungen der Einzelbilder durchgeführt. Für die erste Serie wurden hierzu pro Wellenlängenposition fünf Einzelbilder, für die

zweite 20 und für die dritte die maximale Anzahl von 50 Einzelbildern gemittelt. Für jede Serie wurde das Temperaturfeld bestimmt (siehe Abbildung *10*)

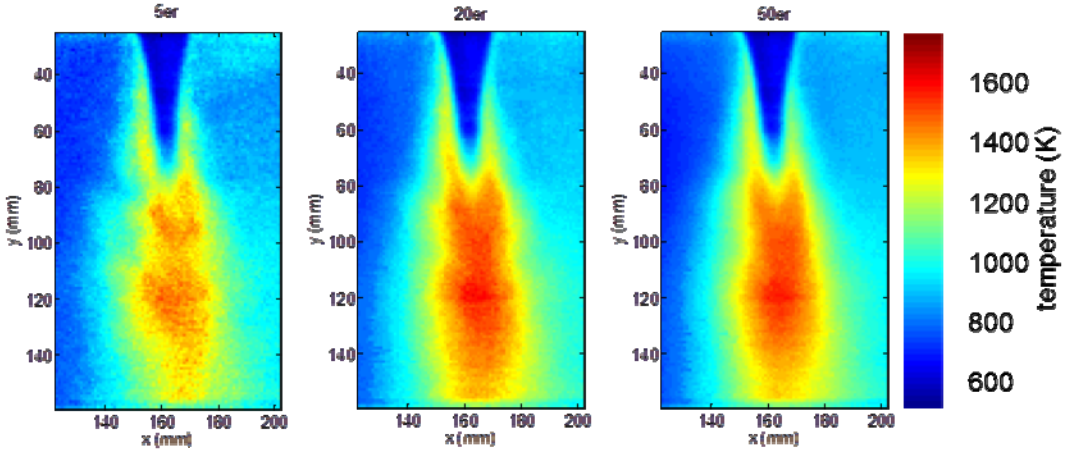

Abbildung 10: *Temperaturfelder ermittelt aus einer unterschiedlichen Anzahl von Mittelungen der Einzelbilder (links: 5, Mitte: 20, rechts: 50 Mittelungen).*

Die Analyse der Temperaturprofile entlang der Reaktormittelachse (Abbildung 11) für jedes der drei Temperaturfelder aus Abbildung 10 bestätigt die Erwartung, dass die Temperaturprofile der unterschiedlichen Mittelungsserien sich mit zunehmender Anzahl der Mittelungen annähern. Zudem wird eine höhere Temperatur mit größerer Entfernung von der Düse erreicht. Die technischen Möglichkeiten (Pulsfrequenz des Lasers, Aufnahmerate der Kamera) begrenzen momentan allerdings eine weitere Steigerung der Bildaufnahmeraten.

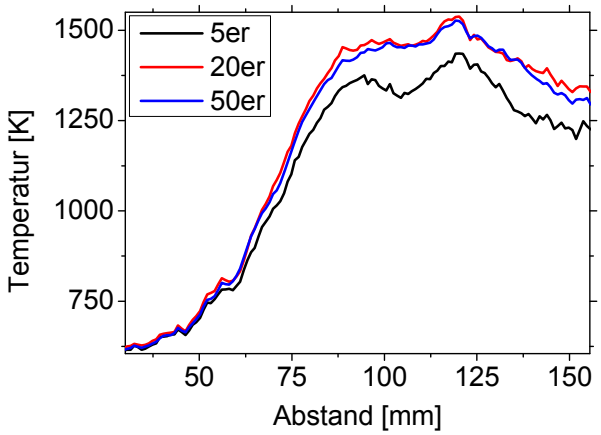

Abbildung 11 *Temperaturprofile entlang der Reaktormittelachse aus unterschiedlicher Anzahl von Mittelungen der Einzelbilder.*

3.4. Atomkonzentrationsmessung am IUTA

Aus den LIF-Messungen während der Partikelsynthese war es möglich, zunächst qualitativ die Verteilung der LIF-Intensitäten der intermediär gebildeten Eisenatome mit der in Abbildung 2 gezeigten Anregungswellenlänge von 225,15 nm zu bestimmen. Diese Verteilung ist in Abbildung 12 links dargestellt. Unter Zuhilfenahme der gebildeten Zustandssumme, dargestellt in der mittleren Grafik von Abbildung 12,

konnte mit Kenntnis des Temperaturfeldes eine semi-quantitative Bestimmung der Verteilung der Eisenatome erfolgen, welche in Abbildung 12 rechts zu sehen ist.

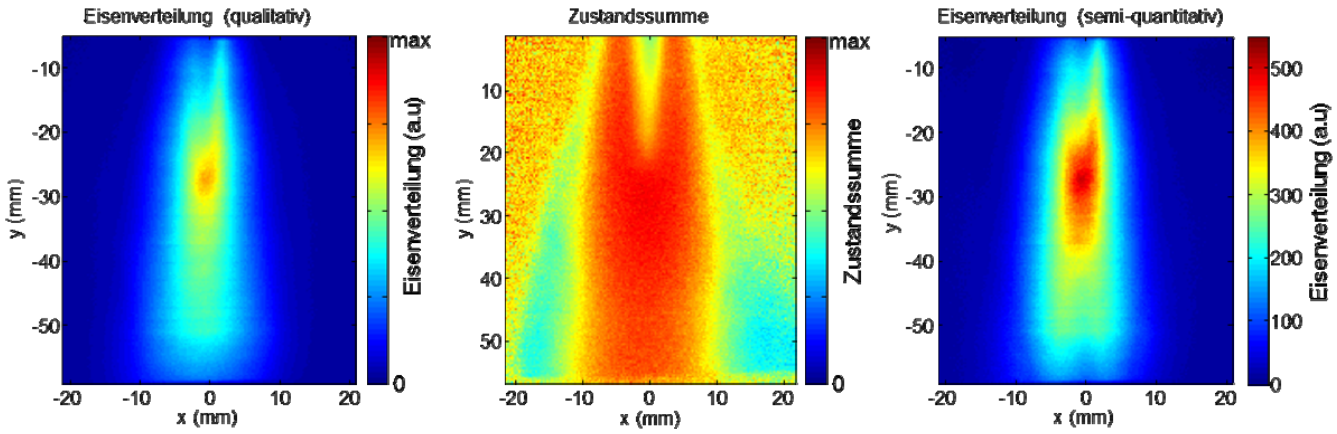

Abbildung 12: *LIF-Intensität der Fe-Atome in Flamme 15 (links). Zustandssumme (Mitte) und der semi-quantitativen Fe-Verteilung (rechts).*

4. Arbeiten & Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (IUTA)

4.1. Modifikation der Reaktoren für optische Messungen

Zur Untersuchung des Verbrennungsprozesses im Flammenreaktor mittels optisch abbildenden laserspektroskopischen Verfahren und Laser musste der Reaktor zunächst mit optischen Zugängen ausgestattet werden. Um die Reaktoren mit optischen Zugängen zu versehen, wurden vorhandene Flanschverbindungen mit Quarzglasfenstern ausgestattet, die für den untersuchten Spektralbereich durchlässig sind. Die verwendete Kamera der Firma LaVision wurde auf einem optischen Tisch montiert und kann dort in drei Raumachsen verschoben und präzise ausgerichtet werden. Zur Charakterisierung der Synthesevorgänge ist während der Projektbearbeitung im Technikum ein Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser installiert worden. Zum Schutz des übrigen Technikums vor eventuell austretender Laserstrahlung wurde der Arbeitsbereich um den Flammenreaktor zunächst durch Laserschutzvorhänge abgeschirmt. Im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens musste zusätzlich ein temperierbarer Bereich aufgebaut werden (siehe auch Abschnitt 3.3), um Lasermessungen bei konstanter Umgebungstemperatur zu ermöglichen. Dazu ist die obere Etage des Technikums hälftig mittels Laserschutzvorhängen abgetrennt, der Laser innerhalb des Bereiches positioniert und eine Temperaturreglung installiert worden. Abbildung 13 (links) zeigt den klimatisierten Bereich des Technikums von innen. Im Vordergrund der Arbeitsplatz und im Hintergrund den Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser. An der Decke befinden sich die Austrittsöffnungen der Klimaanlage. Abbildung 13 (rechts) zeigt die Kamera mit Bildverstärker auf dem höhenverstellbaren optischen Tisch.

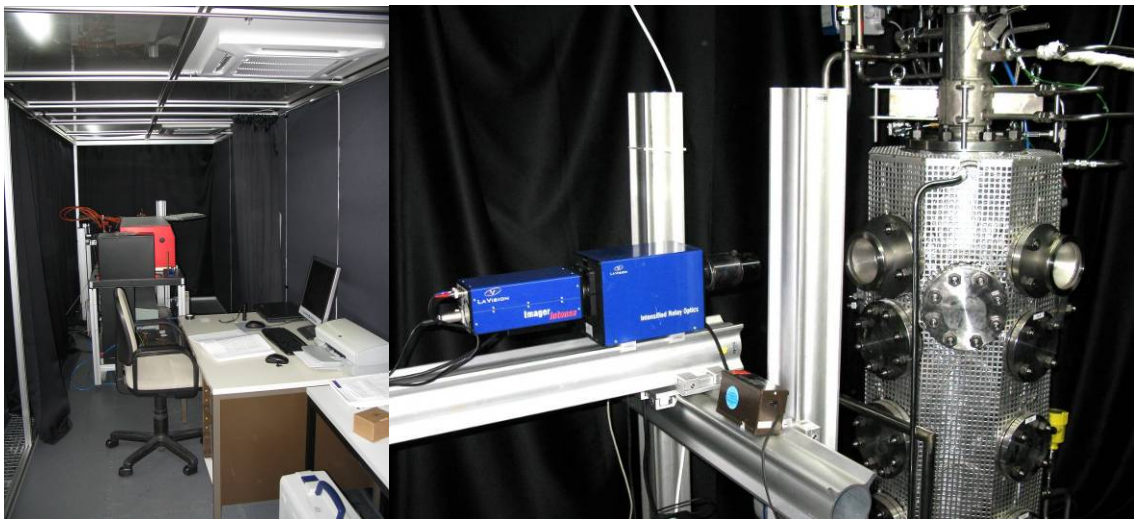

***Abbildung 13**: (links): Temperierter Bereich mit Laser und Arbeitsplatz, (rechts) höhenverstellbare Hochgeschwindigkeitskamera vor einem optischen Port des Flammenreaktors*

4.2. Simulation der Strömungs- und Temperaturbedingungen

Neben der ausführlichen Diagnostik stellt die numerische Simulation ein essentielles Werkzeug zur Untersuchung und zum Verständnis der Bildungs- und Transportprozesse in den verwendeten Flammenreaktoren dar. Hierbei unterscheiden sich die eingesetzten Reaktoren in ihrer Bauweise erheblich. Der am IVG eingesetzte Laborreaktor wird bei sehr kleinem Druck mit einer vorgemischten Flamme betrieben, wobei die Strömung laminar ist. Das Brennstoffgemisch besteht aus Wasserstoff, Sauerstoff, Argon und dem in sehr kleiner Konzentration beigesetzten Partikel-Vorläufer (Prekursor). Der Aufbau des Reaktors, die Geometrie des Brenners und sein Betriebszustand erlauben hier eine eindimensionale Modellierung der Flamme und (verlangen) die Betrachtung einer detaillierten Reaktionskinetik. Der am IUTA eingesetzte Reaktor (FLR-100) ist für deutlich höhere Stoffströme ausgelegt und verfügt über einen grundlegend anderen Brenneraufbau. Die Mischung des Brennstoffs mit dem Sauerstoff erfolgt hier im Reaktor, man spricht von einer Diffusionsflamme. Der Prekursor wird in der untersuchten Konfiguration dem Brennstoff beigemischt. Eine Ähnlichkeitsanalyse, also die Abschätzung der an unterschiedlichen Orten im Reaktor vorherrschenden dimensionslosen Kennzahlen, lässt auf eine turbulente Strömung in weiten Teilen des Reaktors sowie eine kleine Machzahl schließen. Die Einbaulage und die Geometrie des Brenners und des Reaktors erlauben für erste Abschätzungen eine rotationssymmetrische Betrachtung. Dennoch ist eine detaillierte Berechnung der Reaktionskinetik der Verbrennung im geometrisch reduzierten System sowie auch in späteren Untersuchungen der dreidimensionalen Reaktorströmung nicht mehr praktikabel. Hier können und müssen vereinfachte Verbrennungsmodelle eingesetzt werden.

4.2.1. Untersuchung der Betriebszustände im Flammenreaktor FLR-100

Der Rohrreaktor FLR-100 verfügt über einen Brenner mit konzentrischer Düsenanordnung, sodass die Geometrie zunächst durchgehend als rotationssymmetrisch betrachtet werden kann. Wie in Abbildung 14 schematisch dargestellt, erfolgt die Brennstoff- (V_1) und Sauerstoffzufuhr (V_3) separat, wobei der Brennstoff auch den Partikel-Vorläufer trägt. Durch den zweiten Brennerspalt wird Stickstoff (V_2) zugeführt, der eine frühe Vermischung des Brennstoffs verhindern soll. Außerhalb des Brenners wird ein Spülgasstrom (V_s) aus Luft zugeführt. Der Reaktor sollte zunächst für Betriebsdrücke von p = 500–900 mbar ohne Prekursor untersucht werden. Die aus diesen Berechnungen gewonnen Ergebnisse sollen u.a. Anhaltspunkte für eventuelle Modifikationen der Geometrie liefern. In Tabelle 2 sind die Volumenströme der Gase in Standard Litern pro Minute (slm) angegeben. Die Abschätzung der Reynolds-Zahlen deutet auf eine turbulente Strömung hin. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf die Modellierung der Verbrennung, da hier die Mischung der Spezies durch die Turbulenz bestimmt wird und ein stark vereinfachtes Verbrennungsmodell angewendet werden kann. In der Simulation wurde das s.g. Eddy Dissipation Model verwendet mit der Annahme, dass die Verbrennung instantan erfolgt.

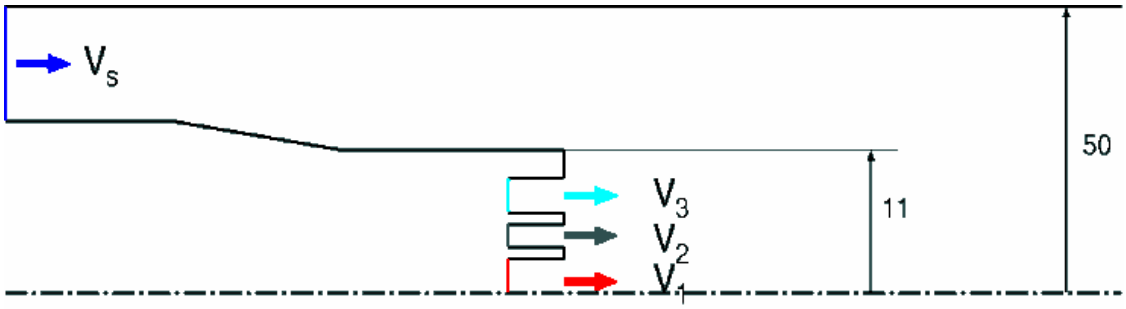

Abbildung 14: *Schematischer Aufbau des Brenners und die korrespondierende Gasführung. Der Aufbau ist rotationssymmetrisch, die Längenangaben in mm sollen nur als grobe Orientierung dienen.*

Die folgenden Simulationsergebnisse stehen repräsentativ für die große Zahl durchgeführter Berechnungen und beziehen sich auf den Betrieb bei p = 500 mbar und Stoffströmen, wie sie in Tabelle 2 aufgeführt sind. Alle rotationssymmetrischen Modelle wurden mit dem kommerziellen CFD-Programm Fluent berechnet.

Volumenstrom (in slm)	**N_2**	**O_2**	**CH_4**	**TTIP**	**V_{ges}**	**Re_2**
V_1	5.00	0.00	9.00	0.32	14.32	3510
V_2	3.00	0.00	0.00	0.00	3.00	306
V_3	0.00	50.00	0.00	0.00	50.00	3582
V_s	19.75	5.25	0.00	0.00	25.00	360
$V_{e,kalt}$	27.75	55.25	9.00	0.32	92.32	~5000

Tabelle 2 : *Volumenströme der Gase durch die relevanten Querschnitte in slm. $V_{e,kalt}$ ist der kalte Volumenstrom durch den Austrittsquerschnitt. Die Re-Zahlen lassen auf eine turbulente Strömung in weiten Teilen des Reaktors schließen.*

Es zeigt sich, dass der kleine Volumenstrom durch den Querschnitt V2 ausreichend ist, um die Reaktionszone vom Brennerkopf zu trennen. Abbildung 15 (oberes Diagramm) zeigt die Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages und das korrespondierende Stromlinienbild (unteres Diagramm). Durch die Flammenexpansion bildet sich ein stehender Wirbel direkt hinter dem Brenner und der Spülgasstrom ist nicht in der Lage diesen Effekt zu kompensieren. Solche stationären Wirbel sind grundlegend problematisch für den Betrieb eines Partikel-erzeugenden Reaktors, da sie Partikelmaterial zu den kalten Wänden transportieren und ungewollte Ablagerungen erzeugen beziehungsweise begünstigen. Des Weiteren wirken sie sich negativ auf die Verweilzeiten der Partikel aus und beeinträchtigen somit die Steuerbarkeit des Prozesses und der Partikelqualität. Diese in der Simulation erkannten Probleme konnten aus technischen Gründen nicht behoben werden. Hier musste ein Kompromiss aus effizienter Strömungsführung und messtechnischer Zugänglichkeit erfüllt werden.

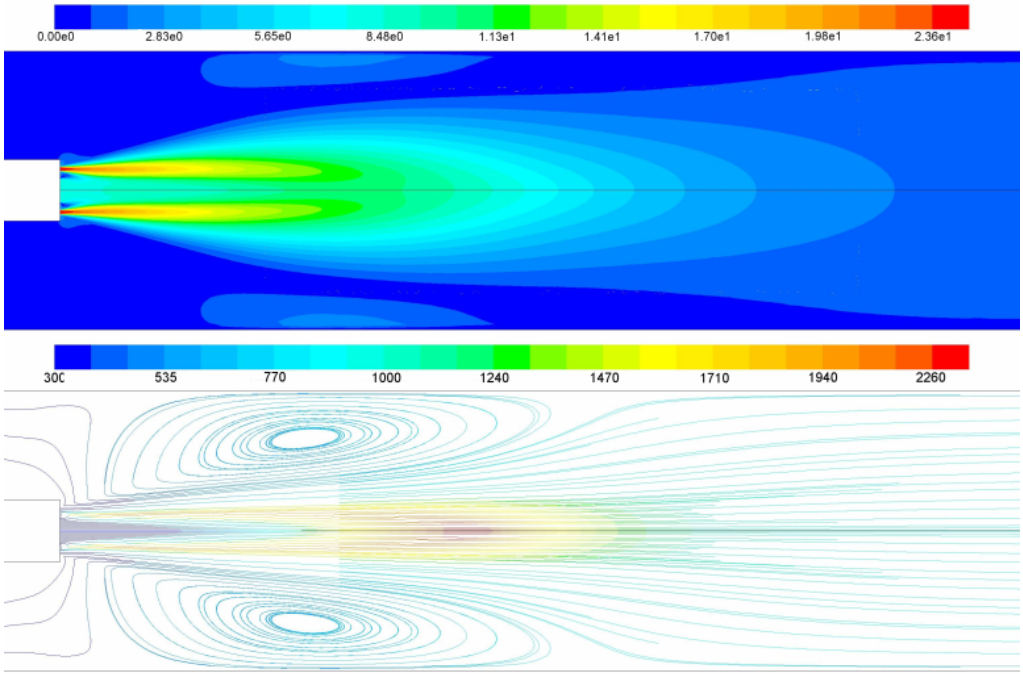

Abbildung 15: *Betrag der Geschwindigkeit in m/s (oben) und die korrespondierenden Stromlinien. Die Stromlinien sind mit dem Farbcode der Temperatur in K eingefärbt.*

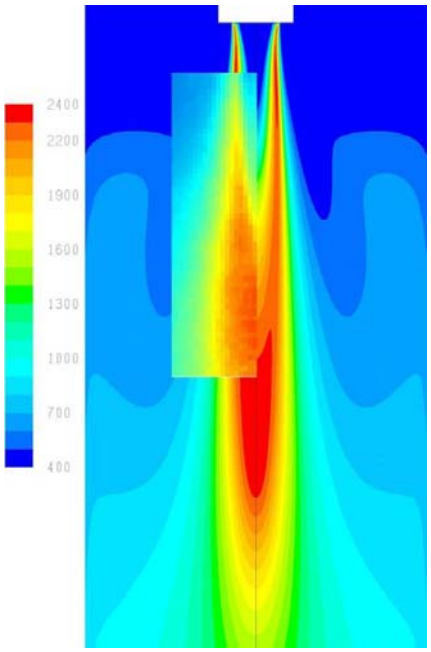

Abbildung 16: *Gemessene und simulierte Temperaturverteilung bei 100 mbar. Eine qualitative Vorhersage der Flammengeometrie ist gut berechenbar.*

Im weiteren Verlauf des Projektes ergab sich die Möglichkeit einer Validierung der numerischen und physikalischen Modelle anhand von NO-LIF Messungen. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt eine simulierte und eine gemessene Flamme bei einem Betriebsdruck von p = 100 mbar. Das hier verwendete Modell, das die Turbulenz zeitlich gemittelt abbildet, kann die Struktur der Flamme nicht erfassen. Eine Grobstruktur-Simulation (LES) könnte hier sicher genauere Ergebnisse liefern. Allerdings ist der damit verbundene Erkenntnisgewinn begrenzt. Die turbulente Schwankung der groß-skaligen Strukturen hat keinen besonderen Einfluss auf die Temperaturverteilung und die thermische Belastung des Reaktors und kann unter diesem Aspekt vernachlässigt werden. Allerdings ist mit einem Effekt auf die Partikelgrößenverteilung zu rechnen.

4.2.2. Dreidimensionale CFD Simulation der Reaktor-Diffusionsflamme

Die letztgültige Geometrie des Reaktors wies einige Abweichungen von der Symmetrie auf, sodass eine nicht vernachlässigbare, dreidimensionale Struktur der Strömung zu erwarten war. Als wichtigste Störquelle wurde die Öffnung für die Zündflamme im Quarzglas-Einsatz identifiziert. Dies zeigt sich auch im Betrieb des Reaktors anhand der Ablagerungen von Partikelmaterial an den Wänden des Quarzglas-Einsatzes, die auf einen (geringen) Drall der Strömung hindeuten, wie es der Abbildung 17 zu entnehmen ist. Zum Zeitpunkt der Untersuchung wurde der Reaktor zur Erzeugung von Eisenoxid Partikeln eingesetzt.

Abbildung 17: *Ablagerungen von Eisenoxid an der Innenwand des Reaktors. Es ist deutlich sichtbar, dass die Störung durch die Seitenöffnung einen geringen Drall der Strömung bedingt.*

Die Berechnung der Strömung erfolgte für die Methan-Flamme unter Einsatz der vereinfachten Verbrennungsmodelle, wie auch im rotationssymmetrischen Fall. Ein Ausschnitt der untersuchten Geometrie ist in Abbildung 7 dargestellt. Das Ergebnis in Abbildung 18 zeigt das Stromlinienbild und die Temperaturverteilung im Reaktor bei einem Betriebsdruck von p = 20 mbar, einem Brennstoffmassenstrom von VCH4 = 2 slm und einem Gesamtmassenstrom V_{Ges} = 82 slm. Das dreidimensionale Modell erlaubt eine deutlich bessere Vorhersage der Strömung im Reaktor.
Das verwendete Verbrennungsmodell (EDM) ist, wie das Turbulenzmodell (k-ε) selbst, bei Turbulenz niedriger Reynolds-Zahl oft überstrapaziert. Dennoch sind Vorhersagen der Flammentemperatur für eine thermodynamische Betrachtung zuverlässig reproduzierbar. Das in Abbildung 18 eingebettete Diagramm zeigt den Temperaturverlauf entlang einer Stromlinie, die dem Zentrum der innersten Düse entspringt. Zusammen mit der hohen Strömungsgeschwindigkeit bedeutet dies sehr kurze Verweilzeiten von Prekursor und Partikeln in der heißen Flamme. Dies wirkt sich direkt auf das Wachstum der Partikel aus. Eine weitergehende Untersuchung des Prozesses bezüglich der Partikeldynamik verlangte zunächst die Entwicklung eines geeigneten Reaktionsmechanismus' zur Beschreibung der Bildung von Eisenatom-Clustern und Eisenoxid.

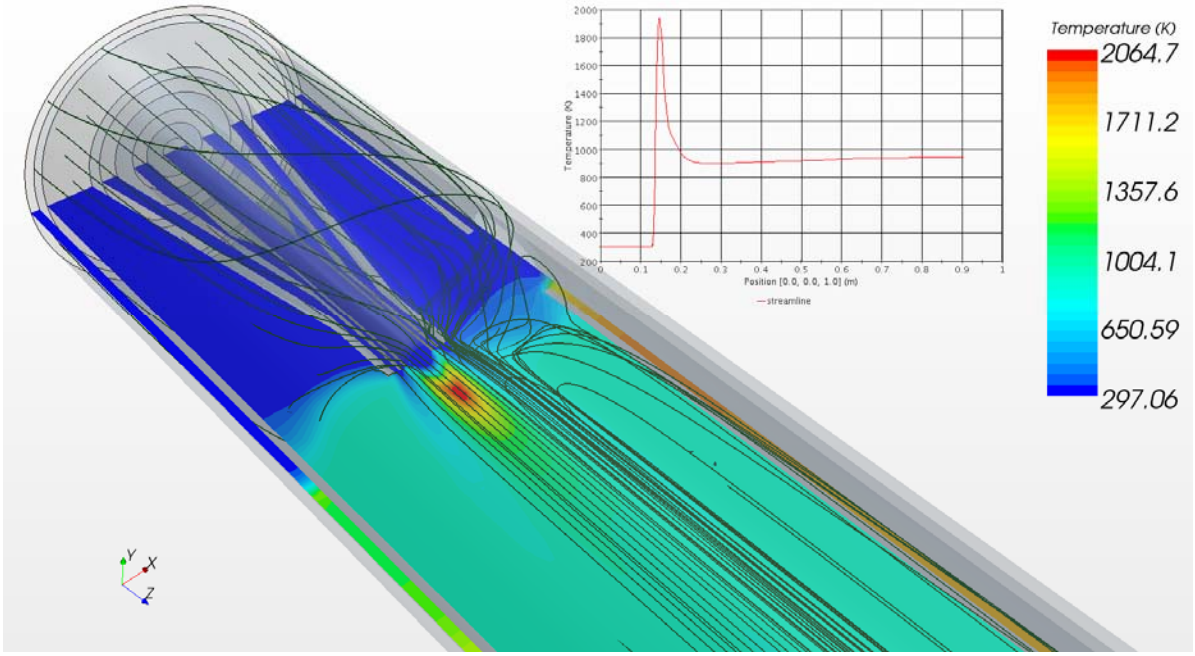

Abbildung 18: *Stromlinien und Temperaturfeld im Reaktor bei einem Betriebsdruck von p = 200 mbar. Das eingebettete Diagramm zeigt den Temperaturverlauf entlang der Stromlinie, die der Mitte der zentralen Düse entspringt.*

4.3. Optimierung der Reaktoren (Phase 1)

Die Simulationen lieferten durchgängig eine gute Abschätzung der thermischen Belastung des Reaktors und bestätigten die erwarteten Brennstoffumsätze und Temperaturen.
Die durchgeführten Simulationen lieferten Hinweise auf eventuelle Schwächen der Reaktorkonstruktion bezüglich der Strömungsführung. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, bilden sich im Betrieb stationäre Wirbelsysteme, die ungewollte Ablagerungen an den Innenwänden im Bereich der Düse begünstigen. Die Strömungsführung ist jedoch durch messtechnische Anforderungen vorgegeben und unveränderlich. Theoretisch kann der Schleiergasstrom stark erhöht werden, was jedoch mit einer zu starken Abkühlung der Verbrennungsgase verbunden wäre.

4.4. Simulation der Partikelbildung auf Basis der Temperaturmessungen

Die Diffusionsflamme zeichnet sich durch eine relativ breite Temperaturverteilung aus. Bei wärmeempfindlichen Prekursoren, zu denen auch Eisenpentacarbonyl ($Fe(CO)_5$) zählt, kann es vorkommen, dass der Zerfall durch Pyrolyse bereits vor der eigentlichen Flammenfront einsetzt. Diese Vermutung legt auch das Vorhandensein metallischer Kristalle am Düsenaustritt nahe, wie in Abbildung 19 gezeigt. Die daraus resultierenden Fragestellungen sollen in diesem Abschnitt untersucht werden.
Eine genaue, ortsaufgelöste Temperaturmessung erlaubt die Berechnung von Spezieskonzentrationen und der Partikeldynamik entlang einer Stromlinie, ohne die Energiegleichung lösen zu müssen. Des Weiteren liefert die ortsaufgelöste Temperaturmessung eine wertvolle Grundlage zur Verifikation von Strömungssimulationen. Diese beiden Aspekte bilden auch die Basis der hier verwendeten Strategie:

1. Entwicklung von Reaktionsmechanismen und Populationsbilanz-Modellen unter Verwendung der im IVG Labor-Reaktor ermittelten Temperaturprofile.
2. Validierung und Optimierung der CFD-Modelle anhand der im Labor-Reaktor gemessenen Temperaturfelder.
3. Simulation der Partikelbildung auf Basis von CFD-Berechnungen mit verifizierten Modellen.

Das Vorgehen rechtfertigt sich dadurch, dass die Temperaturmessung nur über einen kleinen Ausschnitt des Geschehens im Reaktor Auskunft gibt. Die CFD-Simulation hingegen betrachtet den gesamten Reaktor und kann, sofern sie für den betrachteten Parameterbereich verifiziert ist, als zuverlässig gelten.

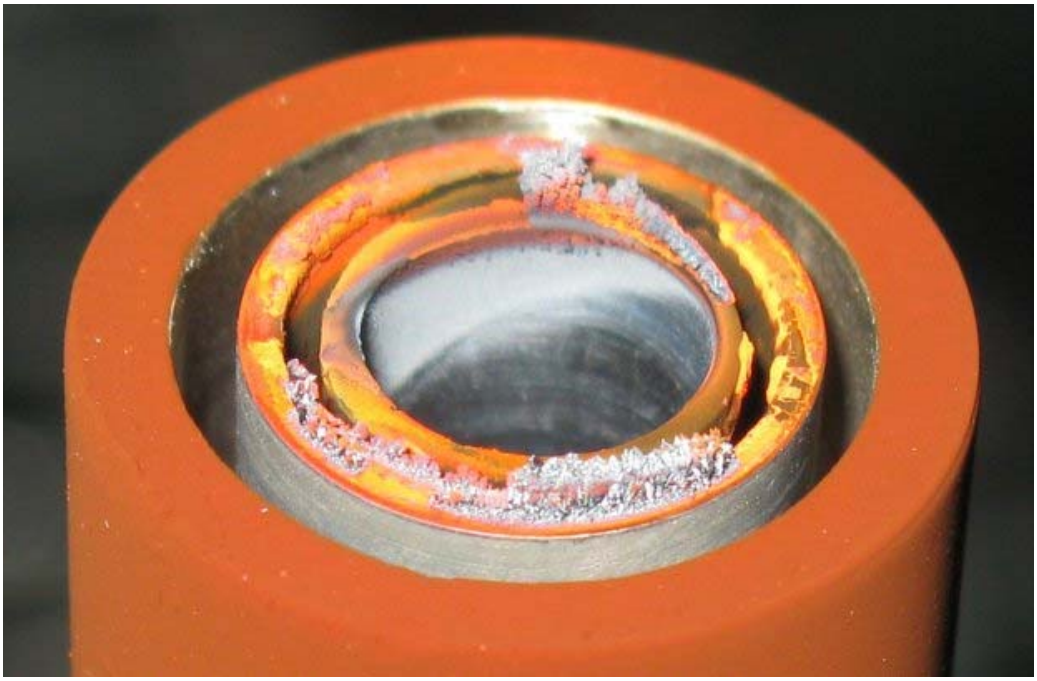

Abbildung 19: *Ablagerungen metallischer Partikel bzw. Kristalle am Düsenaustritt*

4.4.1. Reaktionskinetik von Eisenpentacarbonyl in Flammen und Untersuchung der Eisenoxidbildung im Labor-Reaktor

Um die detaillierte Zusammensetzung der Gase in der Diffusionsflamme zu untersuchen, ist es notwendig, die Reaktionskinetik der $Fe(CO)_5$ Verbrennung in einer Methan/Sauerstoff bzw. Methan/Luft Flamme zu kennen. Aus diesem Grund wurde ein Modell entwickelt, das die Pyrolyse, die Verbrennung und die Bildung von Eisen-Clustern sowie die Bildung von Eisenoxid (Fe_2O_3) beschreibt. Grundlage dieser Entwicklung bildete der am IVG eingesetzte Labor-Reaktor zur Partikelsynthese aus vorgemischten Niederdruck-Flammen. Der verwendete Laboraufbau erlaubt eine genaue Messung der Temperatur mittels NO-LIF und der Eisenatomkonzentration. Des Weiteren wurde ein identischer Reaktor verwendet, um Bildung und Wachstum von Eisenoxid Partikeln mittels Partikelmassenspektrometrie (PMS) zu untersuchen. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau des Laborreaktors. Abbildung 20 zeigt die im Laborreaktor gemessenen Temperaturen und Eisenatomkonzentrationen (links) als Funktion der Höhe über dem Brenner sowie die mit dem entwickelten Re-

aktionsmechanismus simulierten Eisenatomkonzentrationen (rechts). Es hat sich in zahlreichen Anwendungen gezeigt, dass der entwickelte Mechanismus sehr gute Ergebnisse liefert. Für die Untersuchung der Diffusionsflamme wurde zusätzlich die Bildung von Fe-Clustern während der $Fe(CO)_5$ Pyrolyse berücksichtigt sowie ein Modell für die Bildung von Fe_2O_3 entwickelt.

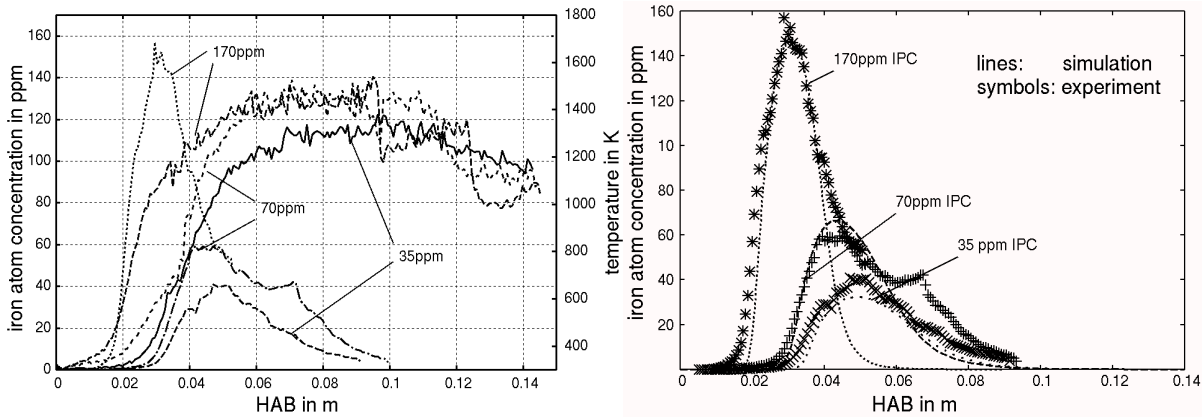

Abbildung 20: *Gemessene Temperaturen und Eisenatomkonzentrationen (links) in der vorgemischten Flamme bei unterschiedlichen Prekursor-Konzentrationen. Das rechte Diagramm zeigt die korrespondierenden Simulationsergebnisse einer eindimensionalen Berechnung mit dem detaillierten Mechanismus.*

4.5. Validierung und Optimierung der Simulationsmodelle

Der vollständige Mechanismus zur Beschreibung der Verbrennung von Eisenpentacarbonyl in Methan/Luft Flammen unter Bildung von Eisen-Clustern und Eisenoxid umfasst 85 Spezies und 458 Reaktionen. Zu seiner Validierung wurde folgende Strategie verwendet:

1. Erzeugung und Verifikation einer reduzierten Variante des Mechanismus' in eindimensionalen Simulationen.
2. Nachrechnen des Temperaturfeldes in einem Laborexperiment mithilfe einer reduzierten Variante des Reaktionsmechanismus'.
3. Berechnung der Eisenoxidpartikel-Bildung mittels eines einfachen Modells der Populationsbilanz-Gleichungen.
4. Verifikation anhand experimenteller Beobachtung.

Entscheidend ist hierbei, dass die eindimensionale Vergleichsflamme, mit deren Hilfe die reduzierte Variante erzeugt wird, in möglichst vielen Parametern dem später simulierten Szenario entspricht. Im hier untersuchten Fall des Laborreaktors bestand das reduzierte System aus 23 Reaktionen und 19 Spezies. Damit wurde ein bereits länger zurückliegendes Experiment [4] zur Erzeugung von Eisenoxid-Nanopartikeln nachgerechnet. Die Flamme wurde bei p = 30 mbar, mit 524 ppm $Fe(CO)_5$ betrieben. Die Massenströme betrugen VH2 = 783 sccm, VO2 = 783 sccm und VAr = 1627 sccm. In Abbildung 21 ist das berechnete Temperaturfeld dargestellt, einmal ohne Prekursor (unten) und mit der genannten $Fe(CO)_5$ Zugabe (oben). Die Beigabe von Eisenpentacarbonyl führt zu einer rund 100 K heißeren Flamme. Dies deckt sich sehr gut mit der Beobachtung im Experiment. Abbildung 22 zeigt die Verläufe von Temperatur und Spezies-Molenbrüchen entlang der Reaktorachse für den

untersuchten Fall. Es existieren bereits Modelle, die für die Fe_2O_3-Bildung bei der Pyrolyse von $Fe(CO)_5$ eine Globalschritt-Reaktion verwenden. Temperatur, Geschwindigkeit und Entstehungsrate von Fe_2O_3 sind innerhalb des Forschungsvorhabens in die Berechnung der Partikeldynamik eingeflossen (Abbildung 22). Auch hier decken sich die Ergebnisse schon bei Verwendung sehr vereinfachter Modelle gut mit dem Experiment.
Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit gemessenen Fe-Atomkonzentrationen und der Partikelbildungsdynamik kann das Reaktionsmodell als verifiziert betrachtet werden und für weitere Untersuchung vergleichbarer Prozesse eingesetzt werden.

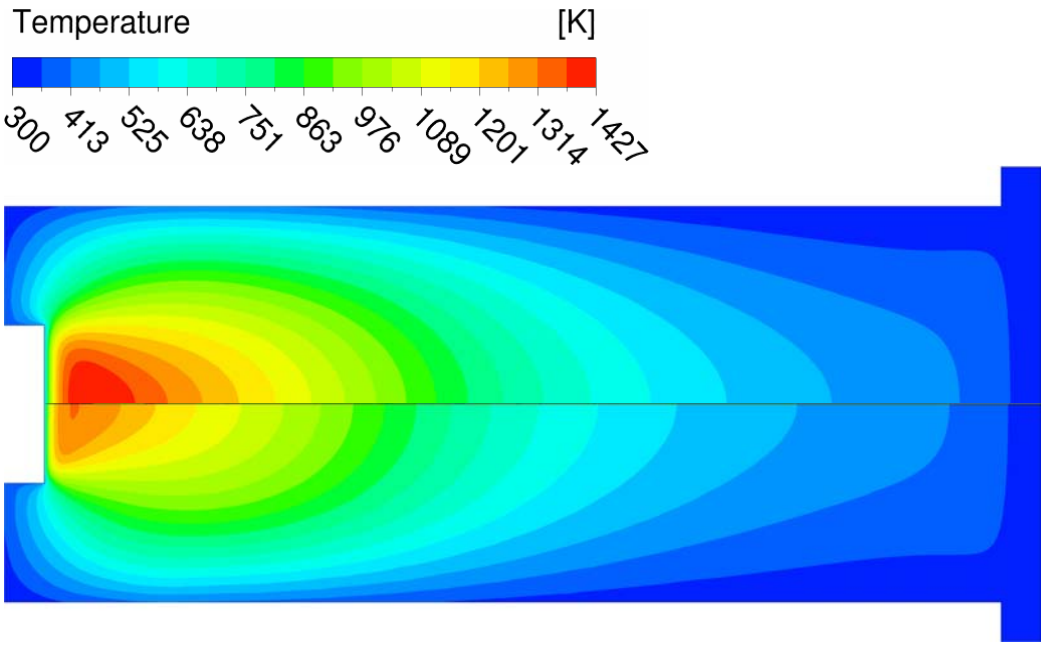

Abbildung 21: *Simulation des Laborreaktors mit dem entwickelten Reaktionsmechanismus. Dargestellt ist das Temperaturfeld mit (oben) und ohne (unten) $Fe(CO)_5$-Zugabe. Die Temperaturdifferenz entspricht der Beobachtung im Experiment.*

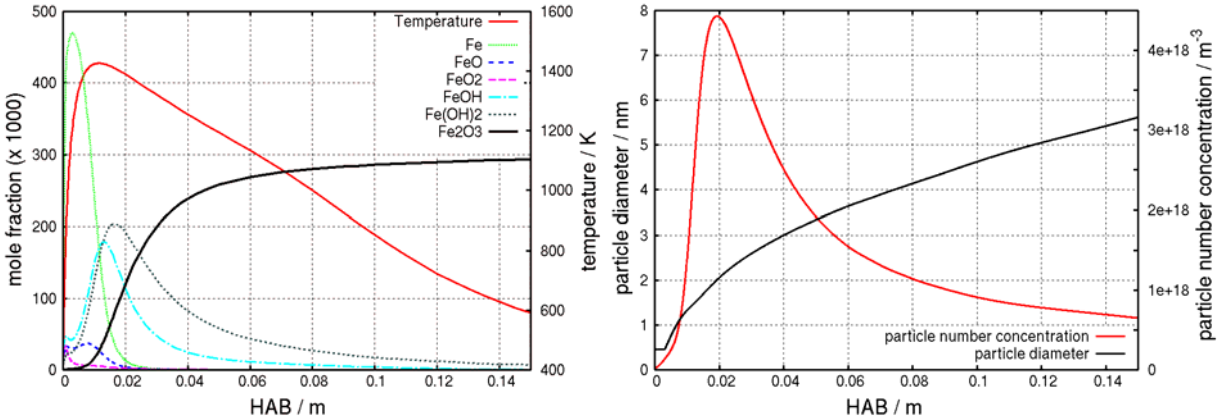

Abbildung 22: *Temperatur und Molenbrüche der wichtigsten Spezies entlang der Reaktorachse und der rotationssymmetrischen Simulation (links). Mittlerer Partikeldurchmesser und Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Höhe über dem Brenner (rechts).*

4.6. Optimierung der Reaktoren (Phase 2)

4.6.1. Eindimensionale Simulation der Diffusionsflamme mit Eisenpentacarbonyl

Wie bereits erwähnt, wurde am Düsenaustritt Ablagerung metallischer Partikel beobachtet (Abbildung 19). Neben der naheliegenden Möglichkeit, dass es sich um Material der Düse handelt, kommt auch vorzeitiger Zerfall des Prekursors als Quelle der Partikel in Frage. Es liegt daher nahe den entwickelten Mechanismus in einem eindimensionalen Flammenmodell zu verwenden, um dieser Frage nachzugehen. Das verwendete Modell beschreibt die Vorgänge in einer Diffusionsflamme vereinfachend als eine quasi eindimensionale Strömung in einem Gegenstrom Brenner. Diese geometrisch reduzierte Betrachtung erlaubt die Simulation einer detaillierten Reaktionskinetik des Methan/Luft/$Fe(CO)_5$-Systems. Der Mechanismus berücksichtigt sowohl die reinen Gasphasenreaktionen als auch die Reaktionen mit festen Produkten. Simulationen bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten zeigen sehr deutlich die Bildung von Eisen-Clustern schon früh vor der eigentlichen Flammenfront. Abbildung 23 zeigt exemplarisch die Simulationsergebnisse für eine kleine Gegenstromgeschwindigkeit. Somit scheint der vorzeitige thermische Zerfall des Prekursors als Ursache der Ablagerungen in Frage zu kommen. Die Bildung von Eisenoxid kann demnach mehrere Wege einschlagen, einmal über den postulierten Weg aus FeO und $Fe(OH)_2$, aber auch aus der Verbrennung bereits existierender Eisen-Cluster und Eisen-Nanopartikel. Dafür spricht auch, dass Fe_3O_4 in dem Material, das im FLR100 am IUTA produziert wurde, nachgewiesen werden konnte, aber nicht in dem Material aus dem Laborreaktor am IVG.
Die daraus folgende Konsequenz für Betrieb und Konstruktion des Reaktors ist gravierend. Die Ablagerungen und die ungewollte Bildung von Partikeln sind nur schwer zu verhindern. Es wird wahrscheinlich nicht möglich sein, mit der bislang verwendeten Reaktorkonstruktion reines Fe_2O_3 herzustellen.

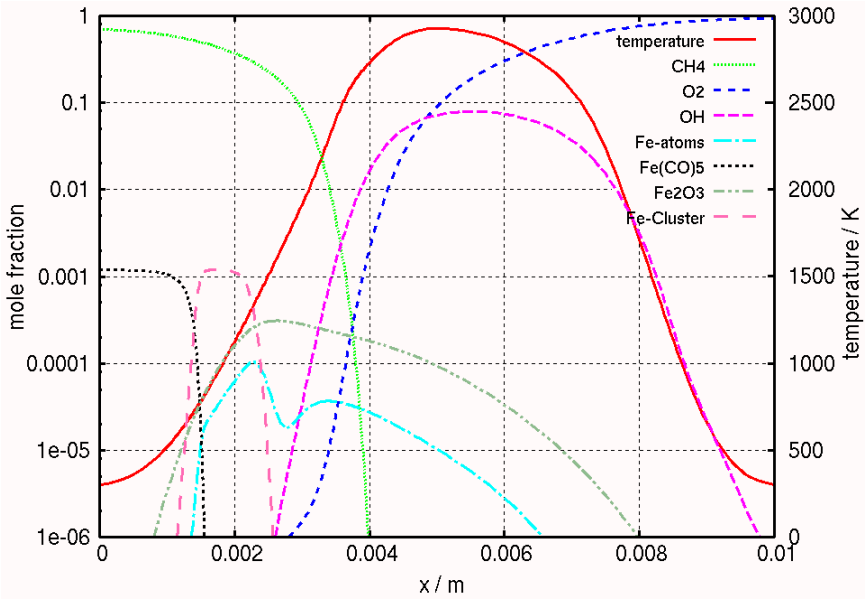

Abbildung 23: *Simulation der Gegenstrom-Flamme mit $Fe(CO)_5$-Beigabe im Methan. Dargestellt sind die Molenbrüche der wichtigsten Spezies und die Temperatur. Der frühe Zerfall des Prekursors ist deutlich zu erkennen.*

4.6.2. Simulation einer Sprayflamme im FLR100

Im Verlauf des Projektes wurde der Einsatz einer Spray-unterstützten Verbrennung der Vorläuferstoffe erwogen. Die Zuführung der Prekursoren in flüssiger Phase beziehungsweise gelöst in einer Flüssigkeit verspricht eine deutliche Zunahme der zu erwartenden Materialflüsse. Neben diesem offensichtlichen Vorteil wird durch die Möglichkeit flüssige Lösungsmittel zu verwenden, der Zugang zu Partikel-Vorläufermaterialien ermöglicht, die bisher durch ihren niedrigen Dampfdruck nicht verwendbar waren.
Zur Umsetzung dieser Prozess-Erweiterung wurde die Düse des Diffusionsbrenners modifiziert und mit einer Vernebelungsdüse versehen. Abbildung 24 zeigt eine Skizze der neuen Brennerdüse. Wegen der hohen Energiedichte des brennbaren Lösungsmittels ist eine Abschätzung der Verbrennungstemperaturen im Reaktor besonders wichtig.

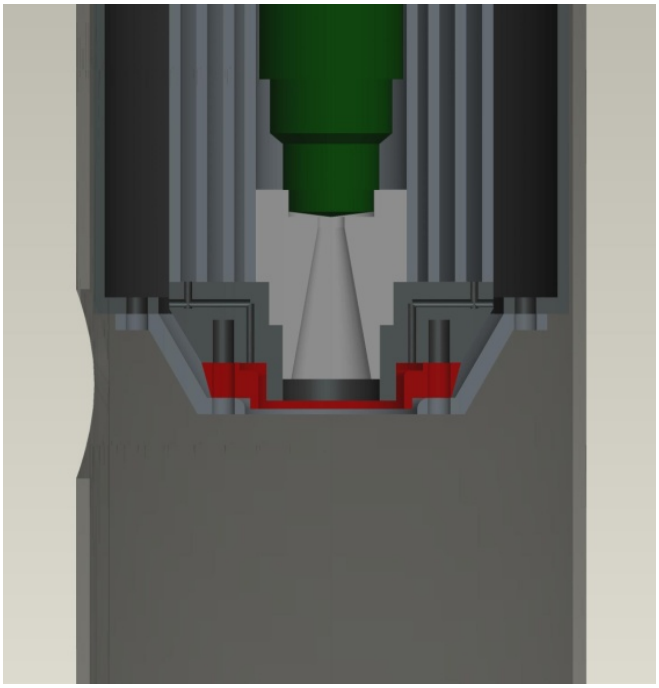

Abbildung 24: *Modifizierte Brennerdüse mit einer zentral angeordneten Vernebelungsdüse. Die äußeren Gasströme speisen eine Methan-Sauerstoff Pilot-Flamme. Der äußerste Volumenstrom führt Luft zu und dient der Kühlung. GRÜN: Flüssigkeitszuführung. ROT Mischungsbereich von Gasen und Flüssigkeit*

Die Verwendung einer Vernebelungsdüse, die dem System eine brennbare Flüssigkeit zuführt, verlangte eine Erweiterung des Strömungsmodells in der Simulation. In dem verwendeten Modell wird die Verbrennung nach wie vor mit einem sogenannten „Eddy-Dissipation-Model“ beschrieben und findet ausschließlich in der Gasphase statt. Die Beschreibung der Fluidbewegung erfolgt gewöhnlich in ortsfesten Koordinaten (Eulersche Koordinaten). Wegen des partikulären Charakters des Sprays ist es sinnvoll, die Verdampfung und das Zerbrechen von Tröpfchen in lokalen Koordinaten zu formulieren (Lagrangesche Koordinaten). Im verwendeten Modell werden die Bewegungsgleichungen der Gasphase und der flüssigen Phase wegen der starken Wechselwirkung gekoppelt durchgeführt. Abbildung 25 zeigt das Beispiel einer Berechnung mit Ethanol als Lösungsmittel statt des flüssigen Prekursormaterials bei einem Betriebsdruck von 100 mbar. Die Massenströme und Massenbrüche sind in

Tabelle 3 aufgeführt. Die Geometrie der Sprayflamme und die Temperatur entsprechen den Erwartungen, sind aber bislang nicht durch Messungen bestätigt.

Düse	Massenstrom / kg/s	Zusammensetzung
Vernebelungsdüse, Gas	$3 \cdot 10^{-5}$	$Y_{O2} = 1$
Vernebelungsdüse, Flüssigkeit	$5 \cdot 10^{-6}$	Ethanol
Pilotflamme 1	$3 \cdot 10^{-5}$	$Y_{O2} = 1$
Pilotflamme 2	$1 \cdot 10^{-5}$	$Y_{CH4} = 0,7$; $Y_{N2} = 0,3$
Kühlgasstrom	$1 \cdot 10^{-4}$	Luft

Tabelle 3: *Massenströme und Zusammensetzung der Gase und der Flüssigkeit im beschriebenen Simulationsfall. Die konzentrischen Düsen sind von Innen nach Außen angeordnet*

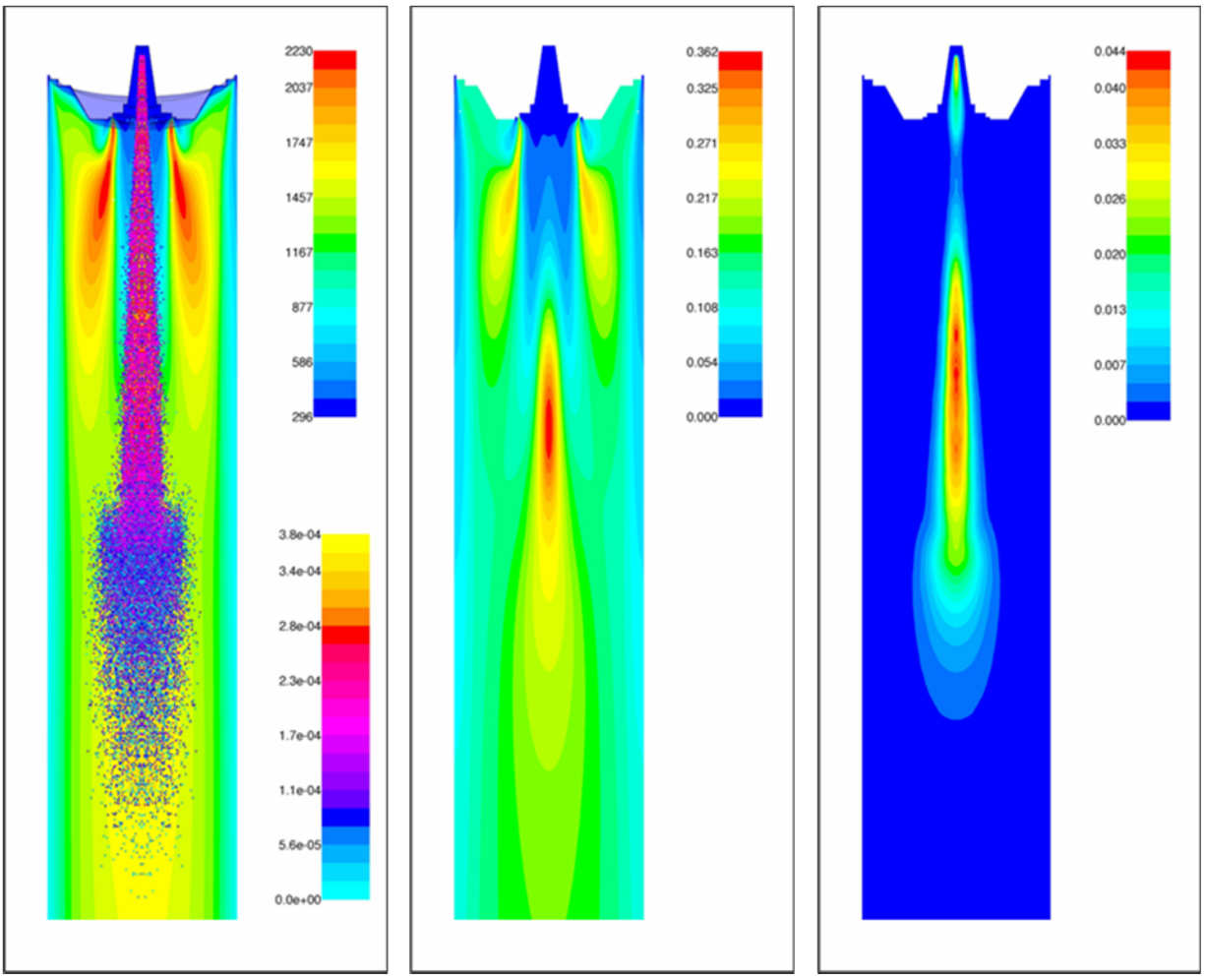

Abbildung 25: *Simulation einer Sprayverbrennung im Reaktor FLR100. Links sind das Temperaturfeld und die Tröpfchengrößenverteilung dargestellt. Die mittlere Abbildung zeigt den Massenbruch von CO_2, rechts ist der Massenbruch des Ethanol-Dampfes dargestellt.*

5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Im Rahmen des Projektes wurden erstmals Laser-basierte Messverfahren zur Ermittlung von Temperatur und Intermediat-Konzentrationsverteilungen an einen Flammenreaktor im Pilotmaßstab eingesetzt. Damit wird ein neuer Ansatz geliefert, Prozesse in verfahrenstechnischen Anlagen zur Nanopartikelsynthese im Detail zu beobachten und somit Informationen für die numerische Simulation des Vorgangs zu liefern. Auf Basis dieser Simulationsrechnungen ist es gelungen, den Prozess modellhaft zu beschreiben.

Die Ergebnisse haben mehrere Auswirkungen und Anwendungsmöglichkeiten:

Für laserbasierte Messverfahren (Laser, Sensoren und Auswertesysteme sind typische Produkte von kleinen und mittleren Unternehmen) zeichnet sich durch diese Demonstration ein neuartiges Anwendungsfeld mit großem wirtschaftlichen Potenzial ab.

Die neuen Verfahren zur Ermittlung von zuverlässigen Messdaten aus reaktiven Strömungsprozessen liefern entscheidenden Input für die Entwicklung von Simulationsmodellen. Die Entwicklung und Anwendung von Simulationsmodellen ist ein typisches Einsatzgebiet von KMU.

Schließlich liefert die in-situ-Beobachtung sowie die numerische Beschreibung von Reaktionssystemen zur Nanopartikelsynthese entscheidenden Input für die Synthese von hochspezifischen Nanopartikeln. Da diese Materialien für spezielle Anwendungen auch in kleinen Mengenmaßstäben von erheblichem kommerziellen Interesse sein können, sind derartige Syntheseverfahren ebenfalls ein Geschäftsmodell für kleine und mittlere Unternehmen.

Das in diesem Vorhaben erstmals demonstrierte Instrumentarium wurde an einem scale-up-fähigen Modellsystem eingesetzt. Die Ausweitung der Anwendungsfelder einerseits sowie der Ansatz für das Detailverständnis der Prozesse, detaillierte Daten zu ermitteln und Simulationsmodelle zu entwickeln, erfordert weiterführende Arbeiten.

6. Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

Publikationen in Zeitschriften:

1.
C. Hecht, H. Kronemayer, T. Dreier, H. Wiggers, C. Schulz: Imaging measurements of atomic iron concentration with laser-induced fluorescence in a nanoparticle synthesis flame. Appl. Phys. B 94, 119-125 (2008)
2.
H. Kronemayer, P. Ifeacho, C. Hecht, T. Dreier, H. Wiggers, C. Schulz: Gas-temperature imaging in a low-pressure flame reactor for nano-particle synthesis with multi-line NO-LIF thermometry. Appl. Phys. B 88, 373–377 (2007)
3.
S. Staude, C. Hecht, I. Wlokas, C. Schulz, and B. Atakan: Experimental and numerical investigation of $Fe(CO)_5$ addition to a laminar premixed hydrogen/oxygen/argon flame. Zeitschr. Phys. Chem. 223, 639-649 (2009)

Vorträge / Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen:

4.
C. Schulz, „Laser diagnostics in the gas-phase synthesis of nanoparticles (invited keynote lecture)“ Gordon Research Conference “Laser Diagnostics in Combustion”, Waterville Valley, NH (2009),
5.
C. Hecht, Measurement and simulation of Fe-atom concentrations in premixed $Fe(CO)_5$-doped low-pressure H_2/O_2 flames
European Combustion Symposium, Vienna (2009)
6.
Hülser, Gas-phase synthesis of highly-specific nanoparticles on the pilot-plant scale, Nanotech 2010, Anaheim
7.
Spree, Gas-phase synthesis of highly-specific nanoparticles on the pilot-plant scale, EnMat 2010, Karlsruhe

8.
Wlokas, I; C. Hecht, Schulz, C; Model for the formation of Fe_2O_3 in premixed Fe(CO)5-doped low-pressure H_2/O_2 flames, European Combustion Meeting, Cardiff 2011

7. Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden, oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist.

- keine -

8. Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts

Die unterhalb dargestellte Tabelle zeigt den fortgeschrieben Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit mit einer Bewertung des Realisierungsgrads der einzelnen Transfermaßnahmen.

	Zeitraum	Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Realisierungsgrad
Während der Laufzeit 01.02.2009 – 30.04.2011	jährlich	Beratung des projektbegleitenden Ausschusses	3 Treffen des PBA durchgeführt (es wurden 3 statt der geplanten 4 Treffen realisiert)	
	jährlich	Workshop	01.03.2010: Internationaler Workshop zum Thema Nanopartikelsynthese mittels Flammenreaktoren (es wurden 1 Workshop statt der geplanten 2 Workshop realisiert) Geplant: 2. Workshop für 2012	
	Konti-nuierlich	Bereitstellung der Forschungs-ergebnisse an das „Center for Nano Integration Duisburg-Essen, CeNIDE)	Verbreitung der Ergebnisse durch CeNIDE (Messen, Wokshops, Öffentlichkeitsarbeit)	
	2009 /2010 /2011	Beiträge auf internationalen Konferenzen	Siehe Kapitel 6	
	2010	Publikation Ergebnisse auf der Webseite des Instituts für Verbrennung und Gasdynamik	kontinuierlich	
	2011	Abschlußbericht	Zusammenstellung der Forschungs-ergebnisse	

Die unterhalb dargestellte Tabelle zeigt den fortgeschrieben Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit mit einer Bewertung der Realisierungswahrscheinlichkeit der einzelnen Transfermaßnahmen.

	Zeitraum	Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Realisierungs-wahrscheinlichkeit
Nach Abschluss des Vorhabens	2011/ 2012	Vorträge und Beiträge auf internationalen Konferenzen	Weitere Beiträge auf Basis der erzielten Ergebnisse sind geplant (MRS Meetings, Combustion Meetings, ProcessNET Jahrestagungen)	
	2011	Veröffentlichungen in Fachzeitschriften	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung (Durchführung ab 01.09.2011 geplant)	
	2011 2012	Dissertation	Wissenschaftliche Qualifikation des Bearbeiters des Forschungsvorhabens (Promotion C. Hecht und O. Feroughi)	
	ab 2012	Akademische Ausbildung	Wissensvermittlung und Einbeziehung neuster Forschungsergebnisse	
	Ab 2012	Bereitstellung von Grundlagendaten für industrielle Strömungsmechanik-Rechnungen	Nach Auswertung und abschließender Überarbeitung der Daten können insbesondere KMU die Daten als Grundlage für weitere Berechnungen nutzen	
	Ab 2012	Integration von optischen Messtechniken für industrielle Anwendungen	KMU-relevante Erkenntnisse hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten und Nutzbarkeit der verwendeten Messtechnik	

9. Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben 15974 N „ Verfahrenstechnische Optimierung der Synthese hochspezifischer Nanopartikel in Gasphasenreaktoren mit Hilfe laserbasierter Messverfahren“ (02/2009-04/2011) wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF gefördert.

10 Literaturliste

[1]. W. G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, D. I. Shin, M. Hofmann, J. B. Jeffries, J. Wolfrum, and R. K. Hanson, "Quantitative NO-LIF imaging in high-pressure flames," Appl. Phys. B **75**, 97-102 (2002).

[2] W. G. Bessler, C. Schulz, V. Sick, and J. W. Daily, "A versatile modeling tool for nitric oxide LIF spectra," in *3rd Joint meeting of the US sections of the combustion institute* (Chicago, 2003), PI1-6.

[3] C. Hecht, H. Kronemayer, T. Dreier, H. Wiggers, and C. Schulz, "Imaging measurments of atomic iron concentration with laser-induced fluorescence in a nanoparticle synthesis flame reactor," Appl. Phys. B 94, 119-125 (2009).

[4] C. Janzen, P. Roth, Combst Flame 125 (2001) 1150

11. Unterschrift aller Projektleiter

Forschungsstelle 1 (IVG)

Projektleiter FS1:

i.A.

Stempel / Unterschrift

Institut für Verbrennung und Gasdynamik –IVG
Universität Duisburg-Essen

Universität Duisburg-Essen
Prof. Dr. Christof Schulz
Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Institut für Verbrennung und Gasdynamik
47048 Duisburg

11. Unterschrift aller Projektleiter

Forschungsstelle 2 (IUTA)

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Straße 60
47229 Duisburg

Projektleiter FS2:

Stempel / Unterschrift

Institut für Energie- und Umwelttechnik