



Untersuchung des Einflusses von erhöhtem Druck auf die Hydratisierung von MgO zur thermochemischen Energiespeicherung

von Lukas Hartmann

Diplomarbeit ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)

im
Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, TU Wien

betreut durch
Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Andreas Werner

Projektass. Dipl.-Ing. Felix Birkelbach

Autor

Lukas Hartmann
Matr. Nr.: 1226158
lukas.hartmann@aon.at

Betreuer

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Andreas Werner
TU Wien
Institut für Energietechnik und Thermodynamik
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Betreuer

Projektkass. Dipl.-Ing. Felix Birkelbach
TU Wien
Institut für Energietechnik und Thermodynamik
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Drucklegung

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung Diplomarbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht. Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, September 2020



Lukas Hartmann

Danksagung

An dieser Stelle ist es an der Zeit Danke zu sagen und die Personen zu würdigen ohne die diese Arbeit nicht in dieser Form vorliegen würde!

Besonderer Dank richtet sich an meine Betreuer Felix Birkelbach und Andreas Werner. Eure Tür stand für mich immer offen und ihr hattet jederzeit ein offenes Ohr für mich. Danke Felix für unsere unzähligen Diskussionen und dein Wissen zur Datenauswertung, ohne dich wäre diese Arbeit nicht in dieser Form möglich gewesen! Danke Andreas für deine Hilfe und Unterstützung, mit deiner humorvollen und herzlichen Art hast du mir immer wieder Zuversicht gegeben!

Es gibt Personen ohne die ich keine Daten, geschweige denn Versuche hätte durchführen können. In erste Linie handelt es sich dabei um Roswitha Steininger und das Team der Werkstätte des Instituts. Danke Roswitha für deine Hilfe, ohne deine Unterstützung hätte es keinen Versuchsstand gegeben!

Bedanken möchte ich mich auch bei Conny Vollgruber, meine Stütze und wichtigste Mitstreiterin. Danke, dass du mich immer wieder motiviert hast weiterzumachen und dass du mich trotz der unzähligen Stunden, Tage und Wochen die ich für diese Arbeit benötigt habe weiter unterstützt hast. Danke Schatz!

Nicht unerwähnt bleiben soll auch mein Dank an meine Eltern, Grete und Gerhard, sowie meinen Freunden für ihre Hilfe und Unterstützung. Danke für alles!

Meine allerletzten Dankesworte widme ich Ihnen, jedem Leser dieser Arbeit. Danke fürs Lesen (und Zitieren)!

Kurzfassung

Thermochemische Energiespeicher (TCES) stellen ein neuartiges und vielversprechendes Konzept dar, um die Effizienz im derzeitigen Energiesystem hinsichtlich Lastausgleich zu erhöhen oder nachhaltige Energieträger in der Stabilisierung der Produktion zu unterstützen. TCES zeichnen sich durch höhere Energiedichten und eine theoretisch unbegrenzten Lagerzeit gegenüber anderen thermischen Speicherkonzepten aus.

Im Zuge dieser Arbeit wird die Hydratisierungsreaktion des Systems $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ experimentell in einem Wirbelschichtreaktor untersucht. Es soll gezeigt werden, ob durch eine Erhöhung des Reaktionsdrucks eine verbesserte Kinetik bei der Hydratisierung erreicht werden kann. Für diesen Zweck ist ein eigens entwickelter Versuchsstand konzipiert worden. Anstelle eines zusätzlichen Trägergases ist nur Wasserdampf zur Fluidisierung eingesetzt worden. Dies hat jedoch keinen negativen Einfluss auf die Stabilität der Wirbelschicht gezeigt.

Der Einfluss des Drucks auf eine Verbesserung der Reaktionskinetik durch steigende Reaktionsraten konnte gezeigt werden. Speziell der Abstand zum Gleichgewicht wird stark durch den Druck beeinflusst und wirkt sich deutlich auf die Geschwindigkeit und den Umsatz der Reaktion aus. In diesem Zusammenhang bedeutet das konkret, je niedriger die Reaktionstemperatur bei konstantem Druck, desto besser die Kinetik und umgekehrt. Bei den durchgeführten Versuchen sind Umsätze von $>90\%$ erreicht worden, die die bisherigen, in der Literatur dokumentierten Werte, übersteigen. Für den untersuchten Druckbereich zwischen 1,5 und 3 bar, bei Temperaturen zwischen 120 und 140 °C liegen die erzielten Reaktionsraten im Schnitt bei $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Dieses Speichersystems eignet sich aufgrund des untersuchten Druck- und Temperaturbereichs gut als Niedertemperaturspeicher. Weitere Untersuchungen dieses Reaktionspaars bezüglich Kinetik der Dehydratisierung und Zyklusstabilität in einem Wirbelschichtreaktor sind zur Steigerung der Effizienz dieses Systems als TCES notwendig.

Abstract

Thermochemical energy storage (TCES) is a novel and promising concept to improve efficiency in load balancing or to support the stable conversion, based on sustainable energy sources. Compared to other thermal energy storage concepts, TCES shows higher energy densities and offers the possibility of nearly endless storage.

In this thesis, the reaction system $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ is experimentally investigated in a fluidized bed. It was investigated at increasing reaction pressure during the hydration reaction, where improved kinetics can be achieved. In order to determine the necessary data, a test rig was designed for this purpose. Instead of a carrier gas, water vapour was used for fluidization and no negative effect on fluidization stability was observed.

The influence of pressure on improving reaction kinetics regarding increased reaction rates could be confirmed. Especially equilibrium distance is strongly influenced by pressure and has a significant effect on reaction speed and conversion. In simple terms, this means the lower the reaction temperature at constant pressure, the better the kinetics and vice versa. The achieved conversion rates of 90 % exceed by far the documented values in literature. For the examined pressure range between 1,5 and 3 bar at temperatures between 120 and 140 °C the average achieved reaction rate is $4.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Due to the examined pressure and temperature range, this storage system is well suited as a low temperature storage. Further investigations of this reaction system are necessary and should focus on dehydration and cycle stability in a fluidized bed reactor to enhance its applicability as TCES.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Thermochemische Energiespeicherung (TCES)	3
2.1.1	Grundlagen	3
2.1.2	Anwendung von TCES	6
2.1.3	Speichermaterialien	9
2.2	Reaktionskinetik und der Einfluss des Gleichgewichts	13
2.2.1	Chemisches Gleichgewicht	13
2.2.2	Reaktionskinetik	14
2.2.3	Treibende Kraft der Reaktion	18
2.3	Wirbelschichttechnologie	19
2.3.1	Definition	19
2.3.2	Partikelklassifikation	21
2.3.3	Grundgleichungen	23
2.3.4	Vorteile und praktischer Einsatz	24
3	Experimenteller Aufbau	26
3.1	Anlagenkonzept	26
3.1.1	Funktionsbeschreibung	26
3.1.2	Stabilität	28
3.1.3	Kondensation	29
3.1.4	Druckerhöhung	30
3.1.5	Umsatzbestimmung	30
3.1.6	Bypass	31
3.2	Komponenten	31
3.2.1	Waage A-001	31
3.2.2	Dampferzeuger D-001	31
3.2.3	Wirbelschichtreaktor R-001	34
3.2.4	Überhitzer W-001	35
3.2.5	Kondensatoren W-002 und W-003	36
3.2.6	Ölthermostat W-004	36
3.2.7	Weitere Komponenten	37
3.3	Messdatenaufzeichnung und -überwachung	38
3.4	Inbetriebnahme und Vorversuche	40
3.4.1	Inbetriebnahme	40
3.4.2	Vorversuch	40

3.4.3	Abgeleitete Maßnahmen	43
4	Ergebnisse und Diskussion	44
4.1	Methoden	44
4.1.1	Temperaturmessung	44
4.1.2	Reaktionsenthalpie	44
4.1.3	Reaktionsrate	45
4.1.4	Massenbilanz	47
4.1.5	Druckmessung	48
4.1.6	XRD-Messungen	48
4.1.7	NPK-Modell	49
4.2	Versuche	49
4.2.1	Versuchsablauf	50
4.2.2	Versuchsmatrix	52
4.3	Ergebnisse	54
4.3.1	Reaktionsenthalpie und Umsatz	54
4.3.2	Gleichgewichtsabstand	55
4.3.3	Literaturvergleich	58
4.3.4	Simulationsergebnisse	59
4.4	Zukünftige und weiterführende Untersuchungen	62
4.4.1	Experimente	62
4.4.2	Versuchsaufbau	63
5	Schlussfolgerung und Ausblick	65
	Literaturverzeichnis	67
	Abbildungsverzeichnis	71
	Tabellenverzeichnis	73

Symbol- & Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

CHP	Chemical Heat Pump, chemische Wärmepumpe
CSP	Concentrated Solar Power
EJ	Exajoule = $1 \cdot 10^{18}$ J
Gt/a	Gigatonnen pro Jahr = $1 \cdot 10^9$ t/a
IEA	International Energy Agency
NPK	Nonparametric kinetics
R & I	Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild
TCES	Thermochemischer Energiespeicher
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WTF	Wärmeträgerfluid
XRD bzw. p-XRD	Powder X-Ray Diffractometry

Symbole

α	Umsatz	—
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J
ΔH_R^0	Standardreaktionsenthalpie	J
ΔH_{ads}	Sorptionsenthalpie	J
Δp	Druckdifferenz bzw. Druckabfall	bar
\dot{m}_D	Dampfmassenstrom	kg/h
\dot{Q}_D	Wärmestrom Dampf	W
\dot{Q}_V	Wärmestrom Verlust	W
$\frac{G_z}{RT}$	normierte treibenden thermodynamische Kraft	—
λ_{St}	Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand	W/(m K)
μ_g	dynamische Viskosität des Gases bzw. Fluids	Pa s
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	—
ϕ	Formfaktor	—
ρ_b	Schüttdichte	kg/m ³
ρ_g	Gasdichte bzw. Fluiddichte	kg/m ³
ρ_p	Partikeldichte	kg/m ³
ε	Porosität	—
Ar	Archimedeszahl	—
c_w	Widerstandsbeiwert	—
c_p	spezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg K)

d^* bzw. d_p^*	dimensionsloser Durchmesser/Partikeldurchmesser	—
d_k	Kugeldurchmesser	m
d_p	Partikeldurchmesser	m
d_{SV}	Sauter-Durchmesser	m
d_V	volumensbezogener Durchmesser	m
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
k	Geschwindigkeitskonstante	1/s
M_i	Molmasse der Komponente i	kg/mol
n_i	Stoffmenge der Komponente i sofern nicht anders angegeben	mol
p^*	Gleichgewichtsdruck	bar
r bzw. \bar{r}	Reaktionsrate bzw. mittlere Reaktionsrate	1/s
R	universelle Gaskonstante	J/(mol K)
r_i bzw. r_a	Innen- bzw. Außendurchmesser des Reaktors	m
Re_p	Partikelreynoldszahl	—
T_R	Systemtemperatur im Reaktor	°C
u^*	dimensionslose Geschwindigkeit	—
u_f	Fluidisierungsgeschwindigkeit	m/s
u_{mf}	minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit bzw. Lockerungsgeschwindigkeit	m/s
u_t	Schwebegeschwindigkeit	m/s
u_t^*	dimensionslose Schwebegeschwindigkeit	—
w_i	Massenanteil der Komponente i	—
x_i	Molanteil der Komponente i	—

1 Einleitung

Seit Beginn der Industrialisierung steigt der weltweite Bedarf an Energie kontinuierlich an. Fossile Energieträger waren damals und sind auch noch heute Hauptquelle für die Deckung dieses Bedarfs. Mit dem technologischen Fortschritt und der wirtschaftlichen Entwicklung, allen voran in Asien und den Schwellenländern, ist ein weiteres Ansteigen des Energiebedarfs zu erwarten. Die IEA (International Energy Agency) prognostiziert bis zum Jahr 2040 einen Anstieg von 45 % auf 570 EJ im Vergleich zum Jahr 2017. Kommt es zu keiner Änderung der Energiepolitik und infolgedessen einem Umstieg auf erneuerbare bzw. nachhaltige Energiequellen, werden die aktuell bereits spürbaren Auswirkungen des Klimawandels weiter voranschreiten. Ohne eine nachhaltige Entwicklung in der Energiepolitik ist ein Ansteigen der globalen CO₂-Emission um 10 % auf 36 Gt/a zu erwarten, vgl. [39].

Die Ziele des Pariser Klimaübereinkommens, vgl. [31], von 2015 sehen eine Begrenzung der globalen Erwärmung von unter 2 °C gegenüber vorindustriellen Werten vor. Im Zuge dieses Übereinkommens ist zudem das ambitionierte Vorhaben einer Emissionssenkung und das Erreichen der Klimaneutralität in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts vorgesehen. Um diese Ziele zu erreichen, ist es notwendig den Umstieg auf erneuerbare Energieträger voranzutreiben und die effizientere Nutzung der vorhandenen Energiequellen zu erhöhen.

Den stärksten Anstieg bei erneuerbaren Energiequellen weisen Wind und Sonnenenergie auf, die gemeinsam mittlerweile 6 % der weltweiten Produktion von elektrischer Energie ausmachen. Der steigende Anteil erneuerbarer Energiequellen an der Elektrizitätsproduktion, im Vergleich zum Jahr 2000, ist deutlich in Abbildung 1.1 zu erkennen. Aufgrund ihrer fluktuierenden Verfügbarkeit eignen sich diese Energiequellen jedoch nicht zur Grund- oder Spitzenlastabdeckung in den derzeitigen Elektrizitätsnetzen. Zur Abdeckung dieser Lastfälle sind thermische Energieanlagen weiterhin essenziell, um die Stabilität der Netze zu gewährleisten.

Die Speicherung von Energie stellt dazu die Schlüsseltechnologie zur Implementierung erneuerbarer, fluktuierender Energieträger in die bestehende Infrastruktur dar. Zahlreiche Technologien sind bereits verfügbar oder in Entwicklung. Grundsätzlich lässt sich die Speicherung in folgende Prinzipien unterteilen:

- mechanisch: Pumpspeicherkraftwerke, Druckluftspeicher, ...
- chemisch: Wasserstoff, Power-to-Gas, ...
- elektrochemisch: Batterien, Akkumulatoren, ...
- thermisch: sensibel, latent oder thermochemisch

Das Konzept der thermochemischen Energiespeicherung ermöglicht es Wärme dort zu nutzen, wo sie anfällt, wie bspw. in Form von industrieller Abwärme oder zur Aufrecht-

1 Einleitung

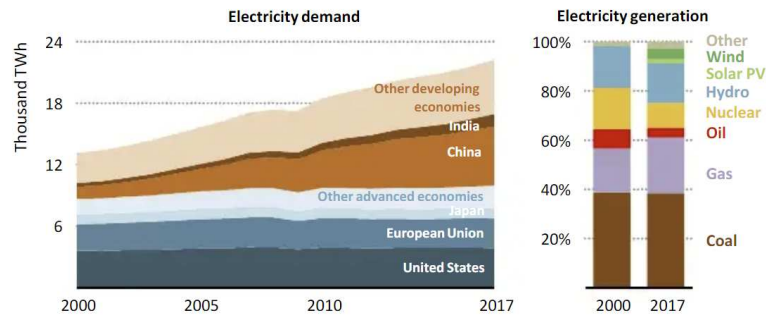


Abbildung 1.1: Elektrizitätsbedarf und -produktion (weltweit) aus [39]

erhaltung der Energieproduktion in Zeiten ohne Sonneneinstrahlung (solarthermische Kraftwerke). Das rege Forschungsinteresse an diesen thermochemischen Energiespeichern hat bereits einige vielversprechende Kandidaten für ein solches System hervorgebracht. Seit längerem bekannt sind Oxid/Hydroxid-Reaktionssysteme, die sich aufgrund der guten Verfügbarkeit der Speichermaterialien und hohen Energiedichten auszeichnen. Ein Vertreter dieser Gruppe ist das Reaktionssystem $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$. Experimentelle Untersuchungen zur Reaktionskinetik wurden von Kato et al. [18, 19] in einem Festbettreaktor durchgeführt. Speziell das Hydratisierungsverhalten von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und der Einfluss der Partikelstruktur auf die Zyklusstabilität war Gegenstand der Untersuchungen von Gravogl et al. [16]. In der Fachliteratur findet sich bis zum derzeitigen Zeitpunkt keine publizierte, experimentelle Auseinandersetzung mit dem Reaktionsverhalten dieses Systems in einem Wirbelschichtreaktor. Birkelbach et al. [6] diskutierte die mögliche Anwendung von $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ in einer Wirbelschicht, jedoch mit dem Hinweis, dass experimentelle Daten für ein verbessertes Reaktionsmodell unerlässlich sind.

Um weitere experimentelle Erkenntnisse zu erhalten, wird in der vorliegenden Arbeit das Reaktionsverhalten dieses Systems in einem Wirbelschichtreaktor untersucht. Die Vorarbeiten zum Einsatz dieses Systems in einer Wirbelschicht und dem Zyklusverhalten wurden in der Diplomarbeit von Bartik [4] untersucht. Ziel ist es, die Kinetik der Reaktion bei erhöhtem Druck mit einem dazu geeigneten Versuchsaufbau zu erfassen. In weiterer Folge soll so gezeigt werden, ob durch Druckerhöhung eine verbesserte Kinetik erreicht werden kann. Die Ergebnisse sollen im Hinblick auf die Anwendung in der thermochemischen Energiespeicherung beurteilt und Verbesserungspotential für weitere Untersuchungen dokumentiert werden.

Um diese Erkenntnisse zu erlangen werden folgende Schritte gesetzt:

- Konzeption einer Versuchsanlage, die die Anforderungen hinsichtlich einem Druck >1 bar und stabiler Reaktionsbedingungen erfüllt
- Beurteilung des Einflusses von Druck auf die Kinetik der Hydratisierung
- Vergleich der Ergebnisse mit Simulationen zum Reaktionsverhalten
- Vergleich mit Daten von Versuchen im Festbett (Literatur)

In dieser Arbeit wird die Kinetik der Dehydratisierung, die Zyklusstabilität und das mechanische Verhalten des Materials in einer Wirbelschicht nicht untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Die erforderliche Theorie für das grundlegende Verständnis der vorliegenden Arbeit ist nachfolgend zusammengefasst.

2.1 Thermochemische Energiespeicherung (TCES)

Thermische Energie kann auf drei verschiedene Arten gespeichert werden. Diese Gruppe lässt sich einteilen in

- sensible,
- latente und
- thermochemische Energiespeicher.

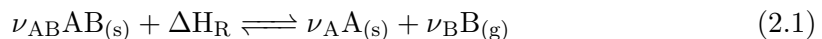
Einen guten Überblick der verschiedenen Möglichkeiten zur Speicherung gibt Cabeza et al. [8]. In dieser Arbeit wird ein thermochemisches Speichersystem untersucht. Zu diesem Konzept finden sich in Linder et al. [27] und Kerskes et al. [20, 21] sehr gute grundlegende Beschreibungen der Thematik.

Das Konzept von TCES ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Ervin et al., [14], hat zum Beispiel bereits 1977 die Möglichkeiten der Verwendung von chemischen Reaktionen als Speicher für thermische Energie in Sonnenwärmekraftwerken (CSP) diskutiert. TCES sind vor allem aufgrund ihrer Eigenschaften den latenten und sensiblen Energiespeichern vorzuziehen. Das liegt unter anderem an

- hohen erzielbaren Energiedichten.
- einer beliebig langen „Lagerbarkeit“ der gespeicherten Energie bei Raumtemperatur.
- der Möglichkeit des Transports der gespeicherten Energie an einen anderen Ort.
- hohen erzielbaren Temperaturen beim Entladevorgang, die somit die anschließende Erzeugung von Strom ermöglicht.

2.1.1 Grundlagen

Das Prinzip von TCES basiert im Allgemeinen auf einer reversiblen chemischen Reaktion, jedoch werden dieser Gruppe auch Sorptionsprozesse zugeordnet. Kennzeichnend für die chemische Energiespeicherung ist, dass das verwendete Material eine Stoffumwandlung durch eine reversible Reaktion erfährt. Diese kann allgemein für eine Gas-Feststoff Reaktion mit folgender Gleichung dargestellt werden:



2 Theoretische Grundlagen

Linder et al. [27] unterteilt TCES in folgende drei Betriebsphasen:

- thermisches Laden des Speichers (endothermer Prozess)
- „Lagern“ der thermischen Energie durch Trennung der Reaktionspartner
- thermisches Entladen des Speichers (exothermer Prozess)

Das Laden des Speichers erfolgt im allgemeinen durch Zufuhr von Wärme in Form der erforderlichen Reaktionsenthalpie ΔH_R zum Feststoff AB . Dieser zersetzt sich dadurch in Feststoff A und eine gasförmige Komponente B . Der Entladevorgang des Speichers funktioniert auf dem umgekehrten Weg, wobei die zugeführte Wärme wieder in Form von ΔH_R freigesetzt wird. Die beiden Reaktionspartner A und B können aufgrund der unterschiedlichen Aggregatzustände relativ einfach voneinander getrennt werden. Durch diese Trennung kann die gespeicherte Energie ohne Verluste unbegrenzt bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck gelagert werden. Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des Lade- und Entladeprozesses am Beispiel von $MgO/Mg(OH)_2$ und $CaO/Ca(OH)_2$.

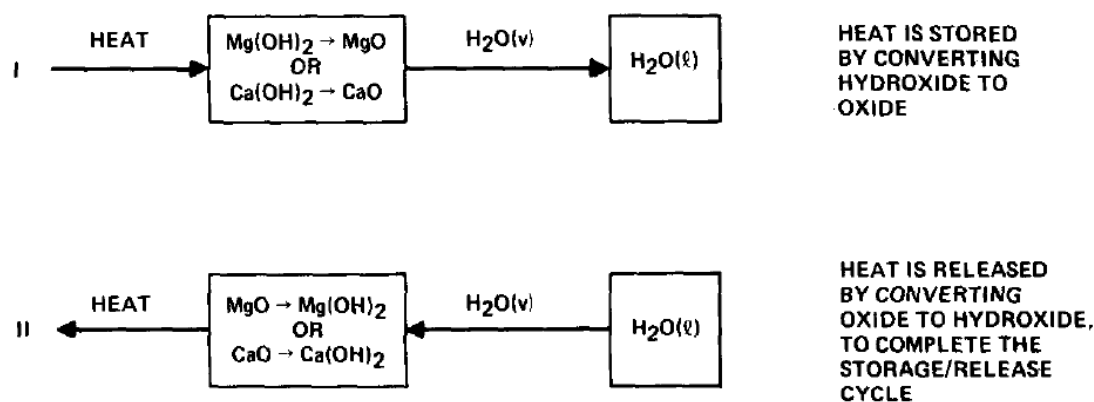


Abbildung 2.1: Grundprinzip eines TCES aus [14]

TCES sind nicht limitiert auf Gas-Feststoff Reaktionen, sondern können auch durch Gas-Gas, Gas-Flüssig oder Flüssig-Feststoff Reaktionen realisiert werden, [21]. In diesem Kapitel wird nur auf Gas-Feststoff Reaktionen näher eingegangen, da auch eine solche Reaktion untersucht wurde.

Wird der gasförmige Reaktionspartner gelagert, spricht man von einem geschlossenen Prozess. Dies ist meist der Fall, wenn diese Komponente B nicht in die Atmosphäre gelangen soll oder eine Rückgewinnung von Wärme erforderlich ist. Hierbei muss jedoch die höhere Komplexität der Anlage durch das Erfordernis von zusätzlichen Verdampfern und Kondensatoren für den Prozess beachtet werden. Abbildung 2.2 links zeigt beispielhaft einen geschlossenen Prozess. Von einem offenen Prozess spricht man, wenn die gasförmige Komponente nicht zurückgewonnen wird. Dies kann zum Beispiel bei der Verwendung von Wasserdampf als gasförmigen Reaktionspartner aufgrund der Einfachheit des Prozesses vorteilhaft sein.

2 Theoretische Grundlagen

Bei den verwendeten Reaktorkonzepten für TCES unterscheidet man zwischen Reaktoren mit direkter und indirekter Beheizung durch ein Wärmeträgerfluid (WTF). Beim ersteren Fall tritt das Wärmeträgerfluid direkt mit dem Reaktionsbett in Kontakt, entweder als Reaktionsmedium oder als Trägergas (Abbildung 2.2, rechts). Bei der indirekten Beheizung hingegen erfolgt die Zufuhr von Wärme durch das WTF über einen Wärmeübertrager und das gasförmige Reaktionsmedium muss getrennt dem Reaktor zugeführt werden (Abbildung 2.2, links). Die Nachteile des indirekten Konzepts liegen in der Limitierung der Reaktion durch schlechte Wärmeübertragungseigenschaften im Reaktionsbett, wohingegen beim direkten Konzept höhere Druckverluste durch das Durchströmen des Reaktionsbetts berücksichtigt werden müssen, [21].

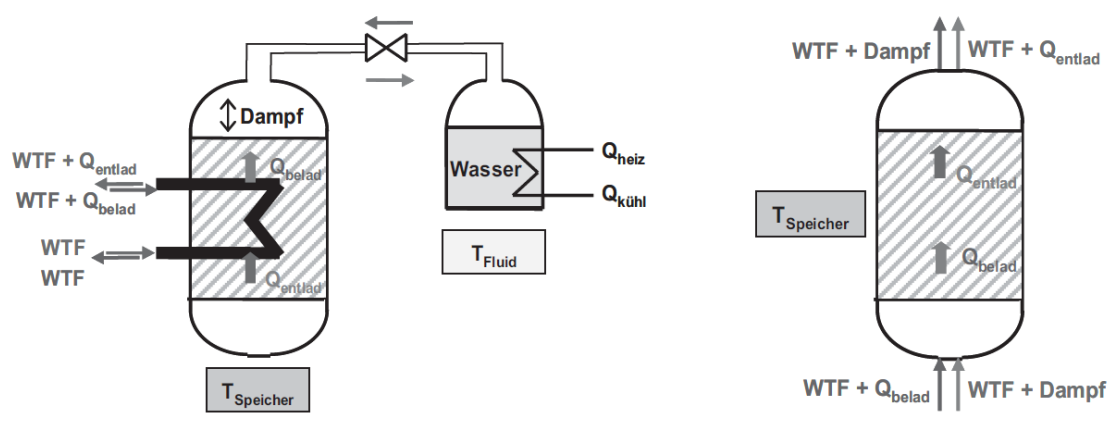


Abbildung 2.2: Reaktorkonzept mit indirektem (links) und direktem (rechts) Kontakt des Wärmeträgerfluids aus [21]

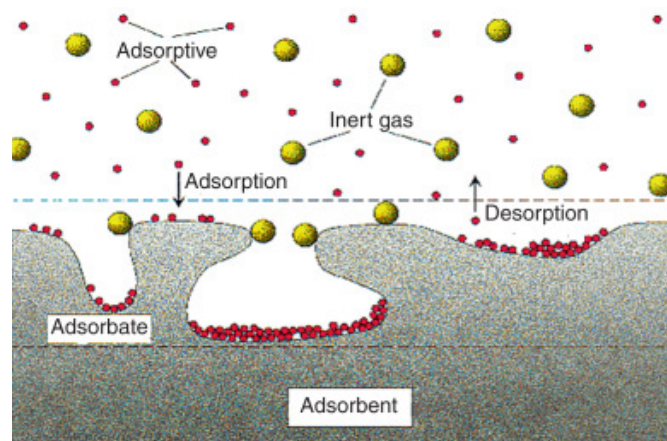


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Sorptionsprozesses aus [20]

Sorptionsprozesse werden auch den TCES zugeordnet. Grundsätzlich erfolgt die Adsorption/Desorption bei einer Interaktion zwischen einem Fluid (Gas, Flüssigkeit) und der

2 Theoretische Grundlagen

Oberfläche eines Feststoffs, siehe dazu Abbildung 2.3. Bindet sich bspw. ein Gas an einen Feststoff durch Adsorption wird thermische Energie frei (ΔH_{ads}). Ist die Adsorption reversibel wird dieselbe Energie benötigt, um die Bindungskräfte (schwache Van der Waals oder elektrostatische Kräfte) zwischen Adsorbat und Adsorbens zu lösen. Ein Sorptionsprozess kann durch folgende Reaktionsgleichung (für Gas-Feststoffe) dargestellt werden:



Typische Materialien die in diese Gruppe fallen sind Silicagel oder Zeolithe. Das in dieser Arbeit als Bettmaterial verwendete MgO weist bei der Reaktion zu $Mg(OH)_2$ ebenfalls einen Sorptionsprozess auf, der jedoch eine wesentlich geringere Enthalpie freisetzt als die untersuchte chemische Reaktion. Aufgrund dieser Tatsache wird auf eine detailliertere Erklärung der ablaufenden Vorgänge und Gleichgewichtsbeziehungen verzichtet und auf die Ausführungen zu Sorptionsprozessen in Hauer et al. [17], sowie Kerskes et al. [20] verwiesen.

2.1.2 Anwendung von TCES

Die möglichen Anwendungen von TCES sind vielfältig. Sie können verwendet werden um Abwärme aus industriellen Anwendungen nutzbar zu machen, wo es bisher aufgrund des zu niedrigen Energieniveaus nicht möglich war. Die Abfallwärme kann sogar mithilfe einer chemischen Wärmepumpe (siehe Kato et al., [18]) auf ein höheres Temperaturniveau gehoben werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Spitzenlastabdeckung in kalorischen Kraftwerken oder zur Lastverteilung im Teillastbetrieb dieser. Sogar, wie in Prez-Davis et al. [32], beschrieben, würden sich TCES für eine potentielle Mondbasis eignen, da die erforderlichen Speichermaterialien auf der Mondoberfläche in ausreichenden Mengen verfügbar sind.

Ausgiebig in der Fachliteratur diskutiert ist auch die Anwendung und das Potential von TCES in CSP. Bereits breitere Anwendung in solarthermischen Kraftwerken finden sensible Wärmespeicher. Bei diesen sensiblen Speichern wird mithilfe von geschmolzenem Salz und wärmegeprägten Lagerbehältern die Zeit mit geringer bzw. keiner Sonneneinstrahlung überbrückt. Mit thermochemischen Speichern können in diesen Kraftwerken aufgrund der hohen Speicherdichten auch Hochtemperaturspeicher bis 1000°C ermöglicht werden, siehe Schaubé et al. [35]. Ervin et al. [14], beschrieb bereits 1977, dass die Anwendung von TCES als langfristiger Speicher über einen saisonalen Zyklus die Realisierung von CSP auch in Gebieten mit stark wechselnden Sonneneinstrahlungen, wie bspw. die Sommer- und Wintermonate in den nördlichen Breiten, ermöglicht.

Chemische Wärmepumpe (CHP)

Das Konzept einer chemischen Wärmepumpe wird oft im Zusammenhang mit TCES erwähnt, siehe dazu Kato et al. [18, 19], Ervin et al. [14], oder Cot-Gores et al. [9]. Abbildung 2.4b zeigt das Gleichgewichtsdiagramm der chemischen Wärmepumpe aus

2 Theoretische Grundlagen

Abbildung 2.4a für das Reaktionssystem $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$. Der Zyklus der Wärmepumpe ist zwischen den Punkten (1)-(2)-(3)-(4)-(1) dargestellt.

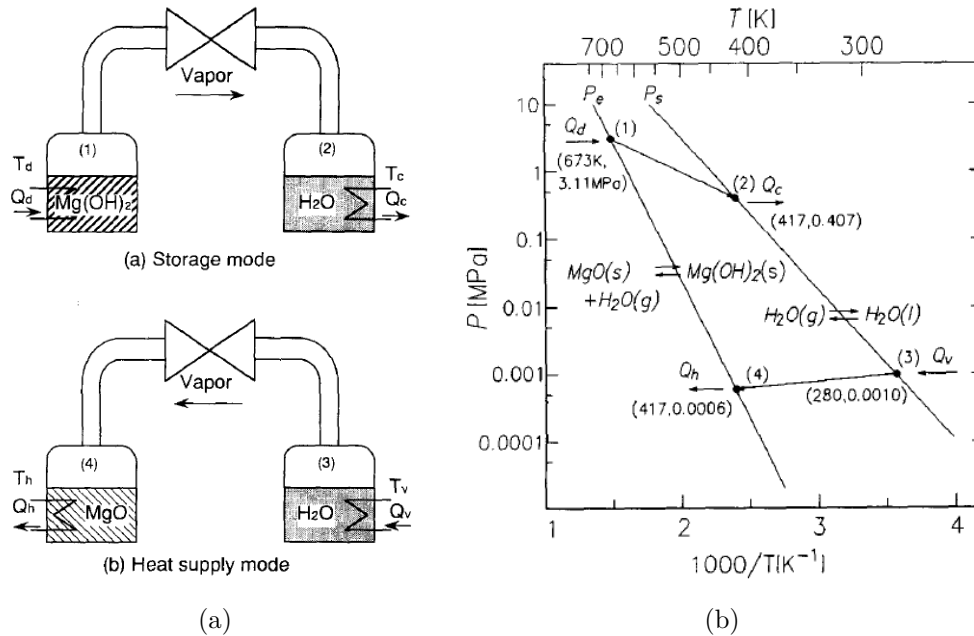


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer chemischen Wärmepumpe und dem zugehörigen Gleichgewichtsdiagramm aus [19]

Die dargestellte Wärmepumpe ermöglicht es beispielsweise thermische Energie aus Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit Temperaturen um die 400°C zu speichern und diese bei Temperaturen zwischen $100\text{-}150^\circ\text{C}$ wieder abzugeben [18, 19]).

Im Gleichgewichtsdiagramm (Abb. 2.4b) erkennt man einen direkten Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur. Verändert man den Druck bei Be- und Entladung des Speichers, lassen sich diese Prozesse auf unterschiedlichen Temperaturniveaus betreiben.

Deutlicher ersichtlich ist dieser Zusammenhang in Abbildung 2.5. Die Arbeitszyklen eines thermochemischen Energiespeichers können entweder Speichern und Entladen auf gleichem Temperaturniveau (Zyklus A-B-A) oder wie oben beschrieben Laden bei hoher und Entladen bei mittlerer Temperatur (Zyklus A-B-E-F) sein. Findet der Ladeprozess (Zersetzungsreaktion) jedoch bei niedrigerem Druck und der Entladeprozess (Bildungsreaktion) bei hohem Druck statt, kann die zuvor aufgenommene Wärme auf einem höheren Temperaturniveau wieder abgegeben werden (Zyklus A-B-C-D).

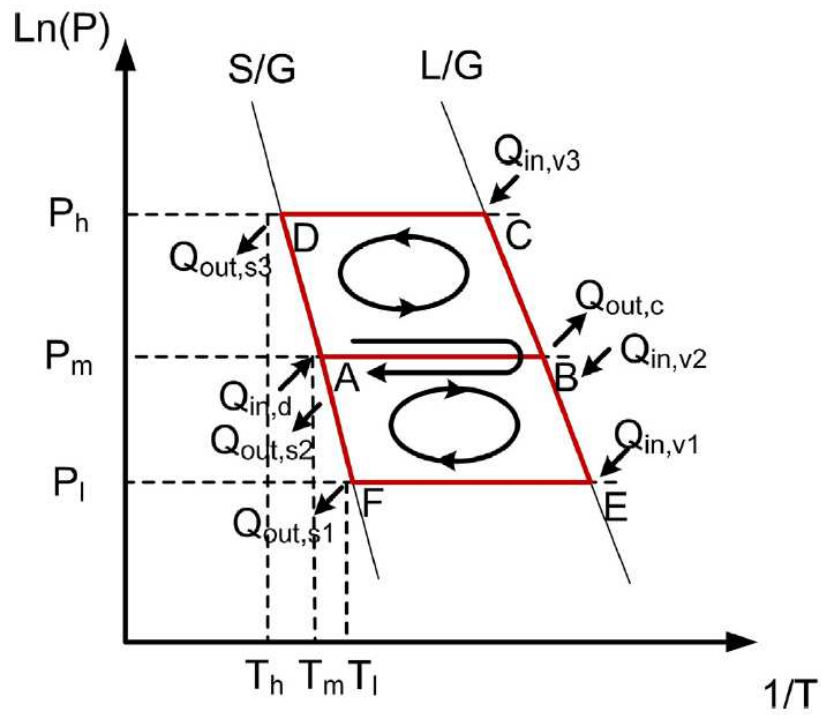


Abbildung 2.5: Arbeitszyklen eines TCES für Gas-Feststoff Reaktionen aus [29]

2.1.3 Speichermaterialien

Die als TCES verwendeten Speichermaterialien sind in erster Linie von der Art der chemischen Reaktion, die zur Energiespeicherung verwendet wird, abhängig. Die für TCES verwendeten Reaktionstypen lassen sich folgendermaßen einteilen:

- Dehydrierung von Metallhydriden
- Decarboxilierung von Metallcarbonaten
- Dehydratisierung von Metallhydraten oder -hydroxiden
- Redox-Reaktionen
- Deammonierung von Ammoniumchloriden
- organische Reaktionen

Je nach oben beschriebenem Reaktionstyp kommen demnach Gase, Feststoffe oder Flüssigkeiten in Frage.

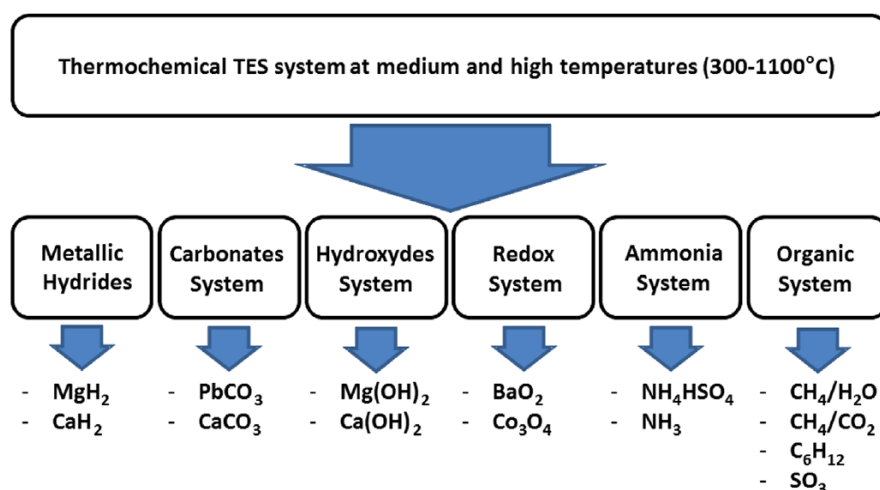


Abbildung 2.6: Einteilung der Reaktionssysteme für TCES aus [30]

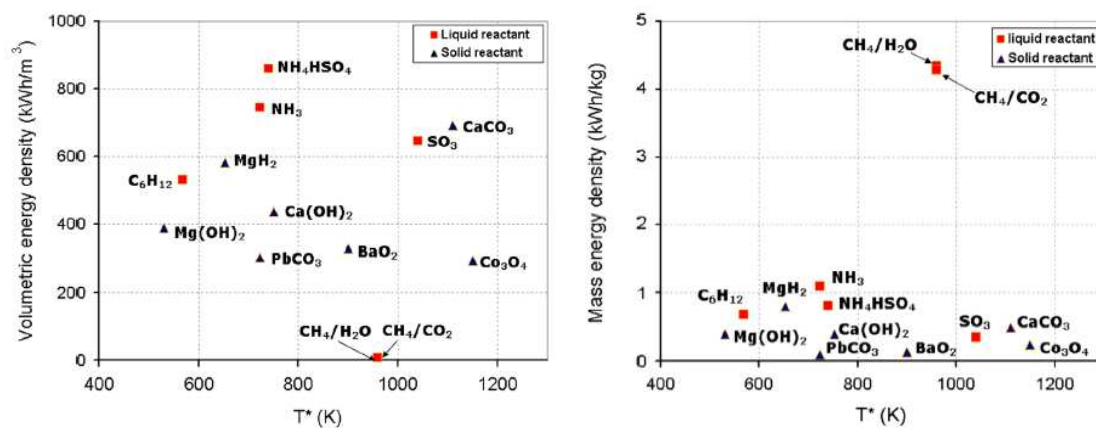
Eine weitere und auch einfachere Einteilung ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die verschiedenen Materialien und Reaktionen werden hier in Systeme eingeteilt. Beispielhaft sind in dieser Abbildung auch in Frage kommende chemische Verbindungen dargestellt. Eine genauere Auflistung mit einem Beispiel je Reaktionssystem und deren Eigenschaften findet sich in Tabelle 2.1.

Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich je nach Temperaturbereich, Energiedichte und Reaktionskinetik. Einen guten Vergleich unterschiedlicher für TCES in Frage kommende Reaktionen bzgl. ihrer Energiedichte ermöglicht Abbildung 2.7. Für die Berechnung der volumsbezogenen Energiedichte ist in dieser Abbildung die Schüttdichte mit einer Porosität von 0,5 herangezogen worden.

2 Theoretische Grundlagen

Tabelle 2.1: Übersicht über die verschiedenen Reaktionssysteme aus Pardo et al. [30]

System	Typ	ΔH_R	Energiedichte
Hydrid $\text{MgH}_2 + \Delta H_R \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{H}_2$	Gas-Feststoff	75 kJ/mol	580 kW h/m ³ 0,80 kW h/kg
Karbonat $\text{CaCO}_3 + \Delta H_R \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	Gas-Feststoff	88 kJ/mol	303 kW h/m ³ 0,09 kW h/kg
Hydroxid $\text{Mg(OH)}_2 + \Delta H_R \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	Gas-Feststoff	81 kJ/mol	388 kW h/m ³ 0,39 kW h/kg
REDOX $2 \text{Co}_3\text{O}_4 + \Delta H_R \rightleftharpoons 6 \text{CoO} + \text{O}_2$	Gas-Feststoff	205 kJ/mol	295 kW h/m ³ 0,24 kW h/kg
Ammoniumhydrogensulfat $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \Delta H_R \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$	Flüssig-Gas	336 kJ/mol	860 kW h/m ³ 0,81 kW h/kg
Organisch $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \Delta H_R \rightleftharpoons 3 \text{H}_2 + \text{CO}$	Gas	250 kJ/mol	7,8 kW h/m ³ 4,34 kW h/kg
SO₃ $2 \text{SO}_3 + \Delta H_R \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$	Flüssig-Gas	98 kJ/mol	646 kW h/m ³ 0,34 kW h/kg



(a) Energiedichte pro m³

(b) Energiedichte pro kg

Abbildung 2.7: Energiedichte bei Gleichgewichtstemperatur aus [30]

Kriterien für Speichermaterialien

Die Idee der thermochemischen Energiespeicherung reicht zwar bis in die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts zurück, der Fokus auf diese Speichertechnologie hat sich jedoch erst in den letzten Jahrzehnten erneut darauf gerichtet. Die erwähnten Reaktionstypen umfassen zahlreiche chemische Reaktionen, wobei zu beachten ist, dass nicht jede für die Anwendung in TCES geeignet ist. Um geeignete Reaktionen zu definieren, die auch in großem Maßstab umsetzbar sind, haben sich die folgenden Kriterien aus der Fachliteratur [1, 2, 20, 30] als hilfreich erwiesen:

- Hohe Energiedichten: Je größer dieser Wert desto mehr Energie kann pro kg oder m^3 Material gespeichert werden.
- Lade- und Entladetemperatur: Welche Temperaturniveaus vorteilhaft sind hängt vom geplanten Anwendungsgebiet des Speichers ab. Allgemein sollte die Ladetemperatur nicht zu hoch und die Entladetemperatur nicht zu niedrig sein. Pardo et al. [30] schlägt ein Temperaturniveau kleiner als $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für den Ladevorgang und größer $500\text{ }^\circ\text{C}$ für den Entladevorgang als Kriterium vor. Die Temperatur des Entladevorgangs hängt jedoch maßgeblich vom jeweiligen Anwendungsgebiet ab. Prinzipiell sollte beachtet werden, dass TCES auch für die Energieabgabe bei mittleren Temperaturniveaus ($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$) verwendet werden.
- Hohe Reaktionsenthalpien und ein geringes Molvolumen der umgesetzten Produkte für eine Maximierung der Speicherkapazität ($\sim 500\text{ kW h/m}^3$)
- Reversibilität und Zyklusstabilität: Die Hin- sowie die Rückreaktion sollten vollständig reversibel ablaufen und keine Nebenreaktionen auftreten. Die Reaktion sollte hohe Umsätze aufweisen, die auch bei längerer Verwendung des Speichermaterials (Zyklusstabilität) auf gleichem Niveau stabil bleiben.
- Reaktionskinetik: Die Reaktion sollte ausreichend schnell erfolgen, um das Laden und Entladen in kurzer Zeit zu ermöglichen. Je näher die Reaktion bei der Gleichgewichtstemperatur abläuft, desto langsamer verläuft diese und die Effizienz sinkt. Die Kinetik und dementsprechend die Temperaturniveaus sollten deshalb je nach geplanter Applikation angepasst werden kann.
- Gute Wärme- und Stofftransporteigenschaften sind wichtig, um die geplante Wärmeaufnahme und -abgabe zu ermöglichen.
- Handhabbarkeit: Das verwendete Material sollte leicht verwendet werden können und nicht toxisch sein.
- Lagerbarkeit: Die Lagerung bei Umgebungsbedingungen, ohne das Auftreten von Zersetzungs- oder Nebenreaktionen ist anzustreben, um eine möglichst lange Lagerung (z. B. saisonal) zu ermöglichen.
- Hohe Effizienz des Speichers im Hinblick auf Beladung und Entladung.
- Geringe Kosten des Speichermaterials und pro Menge gespeicherter Energie.
- Eine rasche Verfügbarkeit des Speichers, um bspw. in einer angemessenen Zeit auf Lastwechsel bei Anwendung in Kraftwerken reagieren zu können.

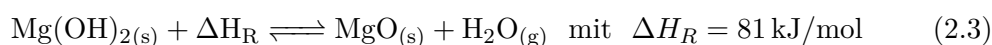
Die Forschung auf dem Gebiet der TCES befindet sich immer noch in einer frühen Phase, jedoch gibt es für einige Reaktionssysteme bereits Pilot-Anlagen. Einen aktuel-

len Überblick über den Forschungsstand, die untersuchten Materialien und vorhandene Prototypen geben Airó Farulla et al. sowie Sunku Prasad et al. [1, 38].

Hydroxid/Oxid Reaktionssystem

Allgemein zeichnen sich Hydroxid/Oxid-Reaktionssysteme durch preiswerte, leicht verfügbare und nicht toxische Speichermaterialien aus. Für die Reaktion werden weder Katalysatoren noch ein spezielles System zur Produkttrennung benötigt. Die Nachteile dieser Reaktionen sind, dass beim Umsatz eine Volumenänderung auftritt und meist eine geringe Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Materialien gegeben ist. Diese beiden Tatsachen können die Effizienz des Prozesses mindern und müssen bspw. durch angepasstes Reaktordesign (z. B. Wirbelschicht) kompensiert werden.

In dieser Arbeit wird die folgende reversible Reaktion, die zur Gruppe der Hydroxid/Oxid Reaktionssysteme zählt, untersucht:



Bei der Reaktion von MgO mit Wasserdampf zu Mg(OH)₂ wurde von Feitknecht et al. [15] ein vierstufiger Reaktionsmechanismus beschrieben:

1. Sorption (chemisch und physikalisch) von Wasserdampf an die Oberfläche des Feststoffs
2. Reaktion von adsorbierten Wasser mit MgO
3. Auflösen von Mg(OH)₂ in der adsorbierten Wasserschicht
4. Fällung von Mg(OH)₂ aus der gesättigten Wasserschicht

In der Literatur wurde bereits belegt, dass die Reaktionsrate von MgO von Dampfpartialdruck und Temperatur abhängt. Die Untersuchungen von Layden et al. [25] zeigten, dass es unterhalb des Adsorptionsdrucks zu keiner Reaktion kommt. Experimente von Ervin et al. [14] zeigten, dass reiner Dampf für hohe Reaktionsraten vorteilhaft ist. Jedoch gilt es dabei zu beachten, dass MgO mit stark überhitztem Dampf keine Hydratisierungsreaktion eingeht. Dieses inerte Verhalten trat bei einer Überhitzung um 35 bis 75 °C im Temperaturbereich unter 230 °C auf.

Eine weitere oft in der Literatur untersuchte Reaktion dieses Typs ist die Hydratisierung von CaO zu Ca(OH)₂. Diese Reaktion zeichnet sich vor allem durch eine höhere Energiedichte und bessere Reaktionskinetik als die Reaktion von MgO aus. Der Nachteil dieser Reaktion ist, dass bei Anwesenheit von Luft die unerwünschte Nebenreaktion zu CaCO₃ auftreten kann und dadurch die Reversibilität reduziert wird. MgO/Mg(OH)₂ ermöglicht auch die Speicherung von Energie bei niedrigeren Temperaturen (300 °C) als CaO/Ca(OH)₂.

2.2 Reaktionskinetik und der Einfluss des Gleichgewichts

Reversible chemische Reaktionen lassen sich grundsätzlich durch die Reaktionsrate und das Reaktionsgleichgewicht beschreiben. Wissen über diese beiden Vorgänge ist notwendig, um die Reaktion in weiterer Folge zu modellieren und einen Reaktor auszulegen.

2.2.1 Chemisches Gleichgewicht

Das chemische Gleichgewicht sagt etwas über die Richtung, in welche die Reaktion abläuft, aus und charakterisiert diese somit statisch. Herrscht chemisches Gleichgewicht laufen die Hin- und Rückreaktion gleichzeitig und mit der gleichen Reaktionsrate ab. Die Nettoreaktionsrate ist bei Vorliegen des Gleichgewichts null. Die im Folgenden erklärten theoretischen Grundlagen sind in Baehr: Thermodynamik [3] und in der Dissertation von Deutsch [11] zu finden.

Die Gleichgewichtsbedingung für eine chemische Reaktion lässt sich über die Variation der totalen Gibbs-Funktion G^t des reagierenden Gemisches herleiten:

$$dG^t(T, p, \mathbf{n}) = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

mit:

- $\mathbf{n} = \{n_i\}$ der Vektor der Stoffmengen n_i der Komponenten
- S, V die Entropie bzw. das Volumen des Gemisches
- μ_i das chemische Potential der Komponente i

Bei isothermen ($dT = 0$), isobaren ($dp = 0$) Bedingungen und unter Beachtung der stöchiometrischen Bedingung $dn_i = \nu_i dz$, reduziert sich Gleichung 2.4 zu

$$\frac{dG^t}{dz} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (2.5)$$

Ein Gemisch ist im chemischen Gleichgewicht wenn die Summe der chemischen Potentiale μ_i , gewichtet durch die stöchiometrischen Koeffizienten der beteiligten Stoffe ν_i null wird:

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \mathbf{x}) = 0 \quad (2.6)$$

Das Gleichgewicht ist somit erreicht, wenn bei einer Reaktion, egal in welche Richtung diese abläuft, es zu einem Zustand kommt, in dem die Gibbs-Enthalpie des Gemisches ein totales Minimum erreicht. Um mit dieser Beziehung das Reaktionsgleichgewicht berechnen zu können, werden die chemischen Potentiale der beteiligten Stoffe benötigt. Das chemische Potential einer idealen Mischung ist definiert als

2 Theoretische Grundlagen

$$\mu_{i,ideal}(T, p, x_i) = \mu_{0i}(T, p) + RT \ln x_i = G_{0i}(T, p) + RT \ln x_i \quad (2.7)$$

und die Abweichung vom idealen Verhalten mit

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_{i,ideal}(T, p) + \mu_{i,real}(T, p, \mathbf{x}). \quad (2.8)$$

$G_{0i}(T, p)$ entspricht der molaren Gibbs-Funktion des Reinstoffs und ist aufgrund der Homogenitätsrelation gleich dem chemischen Potential des Reinstoffs $\mu_{0i}(T, p)$.

Das chemische Gleichgewicht kann mit den Gleichungen 2.7 und 2.8 folgendermaßen formuliert werden:

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \mathbf{x}) &= \sum_i \nu_i G_{0i}(T, p) + RT \sum_i \nu_i \ln x_i + \sum_i \nu_i \mu_{i,real}(T, p, \mathbf{x}) = \\ &= \Delta^R G(T, p) + RT \ln K(\mathbf{x}) + \sum_i \nu_i \mu_{i,real}(T, p, \mathbf{x}) = 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Der Korrekturterm für die reale Mischung aus dieser Gleichung kann in die Gleichgewichtskonstante K integriert werden. Unter Annahme einer idealen Mischung ergibt sich im Anschluss daran $K = \frac{p}{p_0}$ und die Gleichung für das Gleichgewicht verkürzt sich zur bekannten Beziehung

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta^R G(T, p_0)}{RT} \quad (2.10)$$

Die hinter dieser Gleichung stehenden Beziehungen lassen sich computergestützt mithilfe numerischer und analytischer Verfahren lösen. Für die Reaktionsgleichung aus 2.3 ergibt sich mit Gleichung 2.10 das Gleichgewichtsdiagramm in Abbildung 2.8.

2.2.2 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik gibt eine Aussage darüber, wie schnell eine Reaktion abläuft, sie charakterisiert die Reaktion somit dynamisch. Generell wird die Kinetik der Reaktion mit der Reaktionsrate, die meist über den zeitlichen Verlauf des Umsatzes α definiert wird, beschrieben. Auf die Reaktionsrate gibt es verschiedene Einflussfaktoren, die ihre Ursache nicht nur in der Kinetik der Reaktion haben. Die Anwesenheit von Katalysatoren oder Inhibitoren hat bei bestimmten Reaktionen großen Einfluss auf deren Kinetik, aber auch die Fließbedingungen oder das Wärme- und Stoffübertragungsverhalten dürfen nicht vernachlässigt werden. Aufgrund der letztgenannten Eigenschaften ist in der vorliegenden Arbeit die Kinetik auch in einem Wirbelschichtreaktor untersucht worden.

Um die Kinetik von Gas-Feststoff Reaktionen zu beschreiben hat sich die folgende Differentialgleichung etabliert

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T)h(p). \quad (2.11)$$

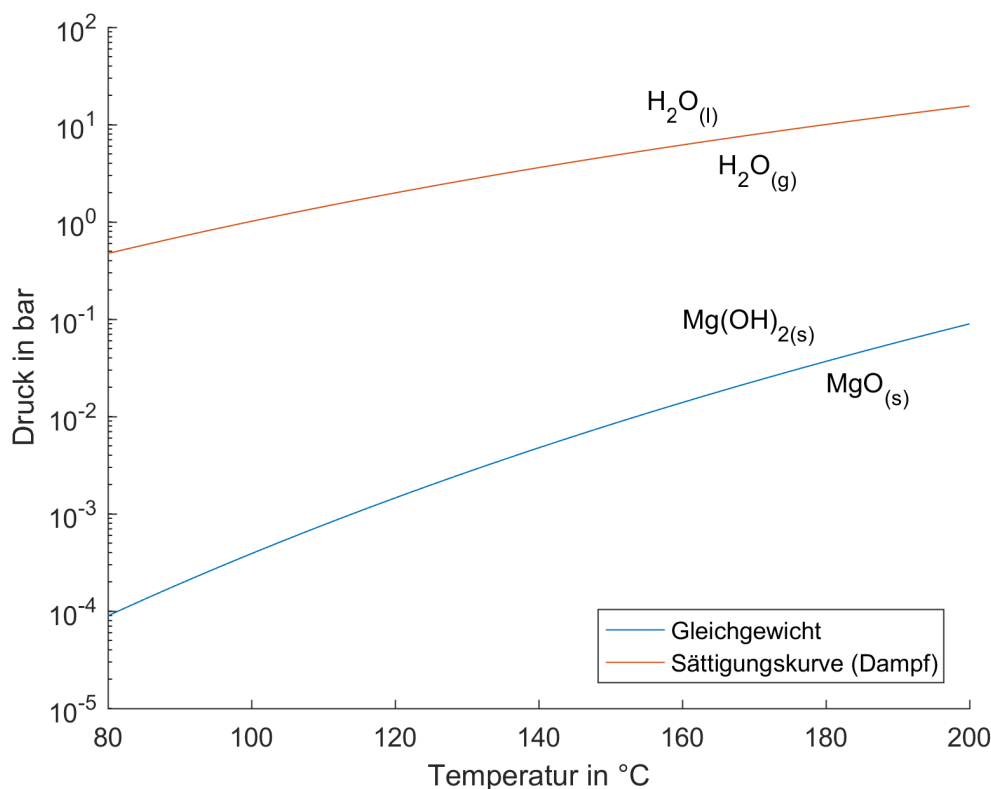


Abbildung 2.8: Gleichgewichtsdiagramm für MgO - $Mg(OH)_2$ inkl. Sättigungskurve für H_2O

In dieser Gleichung ergibt das Produkt des Einflusses von drei unabhängigen Variablen (Umsatz, Temperatur, Druck) die Reaktionsrate. Der Fokus in der Fachliteratur liegt oft auf der Temperatur- und Umsatzabhängigkeit dieser Reaktionen, wohingegen der Einfluss des Drucks oft vernachlässigt wird. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, sind Druck und Temperatur Größen, die das Reaktionsgleichgewicht vorgeben und dementsprechend auch die Kinetik der Reaktion bestimmen. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche betrachten aus diesem Grund den Druckeinfluss auf die Reaktion von MgO zu $Mg(OH)_2$ genauer.

Umsatzabhängigkeit

Um die Abhängigkeit einer Reaktion vom Umsatz zu beschreiben werden verschiedene Arten von Rechenmodellen verwendet. Die Bandbreite der verwendeten Modelle variiert von rein empirischen, mit keinem oder kaum erkennbarem zugrundeliegendem Mechanismus, bis hin zu von physikalischen Prozessen abgeleiteten und beschriebenen Mechanismen.

Grundsätzlich lassen sich diese basierend auf den Mechanismen in

- Keimbildungs-,
- Schnittstellen- bzw. Kontraktions-,
- Ordnungsbasierte und
- Diffusionsmodelle

einteilen. Je nach Modell ergeben sich daraus verschiedenen Formen für die $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ Kurve. Hervorzuheben sind dabei Modelle, die zu Beginn mit steigendem α auch steigende Reaktionsraten, jedoch bei höheren Umsätzen wieder fallenden Reaktionsraten prognostizieren. Diese Kurven nehmen dann eine Glockenform an.

Keimbildungsmodelle werden oft für Reaktionen in der Festkörperchemie herangezogen. Bei diesem Modell wird angenommen, dass die Reaktion über die Bildung von Keimen an Zentren mit reduzierter Aktivierungsenergie beginnt und von diesen Zentren weiter voranschreitet. Zur Reduzierung der Aktivierungsenergie kann es bspw. durch Imperfektionen in der Kristallstruktur kommen. Die Dehydratation von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird unter anderem durch ein solches Modell beschrieben.

Schnittstellen- oder Kontraktionsmodelle basieren auf der Verfügbarkeit von reaktiven Zentren an der Oberfläche der Partikel. Die Kinetik der Reaktion wird somit direkt durch die verfügbare Partikeloberfläche und in weiterer Folge durch die zeitliche Änderung der charakteristischen Durchmesser der Partikel beeinflusst.

Ordnungsbasierte Modelle basieren auf homogenen Reaktionen. Hier ist die Reaktionsrate proportional zur Konzentration der reagierenden Substanzen mit Exponent n , der in diesem Zusammenhang als Reaktionsordnung bezeichnet wird. Für Elementarreaktionen ist n gleich der Summe der an der Reaktion beteiligten Moleküle. Diese Art von Modell ist einfach zu beschreiben und hat dennoch den Vorteil die Reaktion gut abbilden zu können. Dieses Modell findet deshalb oft Verwendung, um die verschiedensten Reaktionen abzubilden. Für heterogene Reaktionen lassen sich die ablaufenden Elementarreaktionen schwierig bis kaum bestimmen, weswegen bei diesen die Reaktionsordnung von untergeordneter Bedeutung ist.

Diffusionsmodelle gehen davon aus, dass sich um den Partikel eine Schicht des Reaktionsprodukts bildet. Im Inneren Teil des Partikels befindet sich dabei jedoch noch das Edukt der Reaktion und der Reaktand muss, um den vollständigen Umsatz des Feststoffpartikels zu erreichen, erst durch die gebildete Produktschicht diffundieren. Gas-Feststoff-Reaktionen, werden nach diesem Mechanismus modelliert. Die Reaktion ist aufgrund dieses Mechanismus durch die Diffusion durch diese Schicht kontrolliert und ist somit proportional zur Dicke der gebildeten Produktschicht. Dieser Vorgang wirkt sich limitierend auf die Reaktionsrate aus und kann durch das Fick'sche Diffusionsgesetz beschrieben werden. Im Fall der Bildungsreaktion aus Gleichung 2.1 diffundiert die gasförmige Reaktionskomponente B durch die gebildete Produktschicht des Stoffs AB um

mit dem Feststoff A zu reagieren. Zusätzlich zur Diffusion durch die gebildete Produktschicht kann auch die Diffusion durch die poröse Struktur des Feststoffs A limitierend auf die Reaktionsrate wirken.

Gleichung von Arrhenius - Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion wird in den meisten Fällen durch die Gleichung von Arrhenius

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.12)$$

beschrieben.

A ist der prä-exponentielle Faktor und entspricht bei unendlich hohen Temperaturen dem Grenzwert der Geschwindigkeitskonstanten k . E_a bezeichnet die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante sowie T die absolute Reaktionstemperatur.

Die Gleichung von Arrhenius sagt bei steigender Temperatur steigende Reaktionsraten voraus. Jedoch können bei verschiedenen Reaktionssystemen, unter anderem auch bei der Hydratisierung von MgO , bei konstantem Druck und steigender Temperatur niedrigere Reaktionsraten beobachtet werden. Bezieht man jedoch den Einfluss des Drucks auf die Reaktion und in weiterer Folge den Abstand zum Gleichgewicht mit ein, stellt sich heraus, dass diese Tatsache keinen Gegensatz zur Gleichung von Arrhenius darstellt. Bei konstantem Partialdruck der gasförmigen Komponente ist der Abstand zum Gleichgewicht eine Funktion der Temperatur. Mit steigender Temperatur wird jedoch der Gleichgewichtsabstand für die Bildungsreaktion geringer und sinkende Reaktionsraten sind die Folge. Der Effekt des Gleichgewichts überwiegt somit gegenüber dem Temperatureffekt nach Arrhenius.

Druckabhängigkeit

Zur Abbildung der Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Druck werden meist empirische Modelle herangezogen. Diese Art der Modellierung erlaubt jedoch keine physikalische Interpretation der ablaufenden Vorgänge. Der Term $h(p)$ aus Gleichung 2.11 wird auch normalerweise in die Gleichung von Arrhenius integriert und erlaubt somit nur eine Auswertung der Druckabhängigkeit in Zusammenhang mit der Variation von A und E_a bei verschiedenen Drücken.

Es ist in der Literatur hinlänglich bekannt, dass für eine wie in dieser Arbeit untersuchten Reaktion, die Reaktionsrate vom Unterschied des Partialdrucks p der gasförmigen Komponente und dem Gleichgewichtsdruck p^* abhängt. Ein empirisches Modell, das zur Abbildung dieses Verhaltens verwendet wird ist:

$$h(p, p^*) = 1 - \left(\frac{p}{p^*}\right)^{\nu_G} \quad (2.13)$$

Wichtig in dieser Gleichung ist die Verwendung des stöchiometrischen Koeffizienten der gasförmigen Komponente ν_G . Je nach Richtung der ablaufenden Reaktion nimmt der

Koeffizient einen positiven oder negativen Wert an und führt in Folge dazu, dass der Wert der Funktion $h(p, p^*)$ zwischen 0 und 1 liegt. Birkelbach et al. [5] hat im Zuge einer Literaturrecherche festgestellt, dass dieser Koeffizient in vielen Fällen vernachlässigt wurde und inkonsistente Ergebnisse in der Nähe des Gleichgewichts zur Folge hatte.

Gleichung 2.13 nimmt bspw. für die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion (Glg. 2.3) die folgenden Formen für die Bildungs- und Zersetzungsreaktion an:

$$h(p, p^*)_{Hydratisierung} = 1 - \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^*} \right)^{-1} = 1 - \frac{p^*}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.14)$$

$$h(p, p^*)_{Dehydratisierung} = 1 - \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^*} \right)^1 = 1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^*} \quad (2.15)$$

Wird der stöchiometrische Koeffizient vernachlässigt, führt dies bei der Auswertung von Gleichung 2.11 für Bildungsreaktionen zu negativen Aktivierungsenergien, da der Term $h(p)$ negative Werte annehmen kann. In weiterer Folge werden willkürlichen Definitionen der Beziehung zwischen Druck und Gleichgewichtsdruck sowie un schlüssigen Interpretationen der Ergebnisse beschrieben.

2.2.3 Treibende Kraft der Reaktion

Der Unterschied zwischen Partialdruck p und dem Gleichgewichtsdruck p^* , abgebildet über den Gleichgewichtsabstand, wird bei Gas-Feststoff Reaktionen desselben Reaktionssystems wie $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ als die „treibende Kraft“ der Reaktion bezeichnet.

Der Abstand zum Gleichgewicht kann auf verschiedene Arten definiert werden, wie z.B. durch Gleichung 2.13. Die in dieser Arbeit verwendete Beziehung zur Definition des Gleichgewichtsabstands stammt aus Birkelbach et al. [5] und leitet sich aus der partiellen Ableitung der Gibbs-Enthalpie (Glg. 2.4) und somit der Gleichgewichtsbeziehung (Glg. 2.10) ab.

$$\left. \frac{\partial G}{\partial z} \right|_{T,p} = G_z(T, p) = \Delta^R G(T, p_0) + \nu_G RT \ln \frac{p}{p_0} = \nu_G RT \ln \frac{p}{p^*(T)} \quad (2.16)$$

Aus den Gleichungen 2.16 und 2.13 folgt die Beziehung

$$h(p, p^*) = 1 - \left(\frac{p}{p^*} \right)^{\nu_G} = 1 - e^{\frac{G_z(T,p)}{RT}} \quad (2.17)$$

für die Relation der molaren Gibbs-Enthalpie zur Reaktionsrate. Der Abstand zum Gleichgewicht ist in dieser Gleichung über $\frac{G_z}{RT}$ definiert, womit sich der Einfluss des Gleichgewichts bei der Auswertung von Gleichung 2.11 besser darstellen lässt. Diese Definition kann als normierte treibende thermodynamische Kraft der Reaktion interpretiert werden. Wie $1 - \left(\frac{p}{p^*} \right)^{\nu_G}$ verfügt dieser Term über keine Einheit und wird null im Gleichgewicht.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Parametrierungen des Gleichgewichtsabstands zeigt Abbildung 2.9. Die grüne Linie stellt das Reaktionsgleichgewicht dar. Oberhalb dieser Linie läuft die Bildungs- und unterhalb die Zersetzungsreaktion ab. Die Konturlinien zeigen die verschiedenen Parametrierungen des Gleichgewichtsabstands, wobei jeder Punkt, der sich auf einer Konturlinie befindet, denselben Abstand zum Gleichgewicht hat. Man erkennt deutlich, dass $1 - \left(\frac{p}{p^*}\right)^{\nu_G}$ und $\frac{G_z}{RT}$ zu Konturlinien führen, die einen gleichmäßigen Abstand zum Gleichgewicht aufweisen. Der rechte Teil von Abbildung 2.9 zeigt einen Schnitt des Gleichgewichtsdiagramms für eine bestimmte Temperatur. $1 - \left(\frac{p}{p^*}\right)^{\nu_G}$ konvergiert ab einem bestimmten Abstand zum Gleichgewicht gegen 1, wohingegen $\frac{G_z}{RT}$ mit größer werdendem Abstand monoton ansteigt und den kompletten p-T abbilden kann. Der Effekt des Gleichgewichtsabstands kann mit diesem Parameter $\frac{G_z}{RT}$ somit besser modelliert werden und wurde aus diesem Grund für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet.

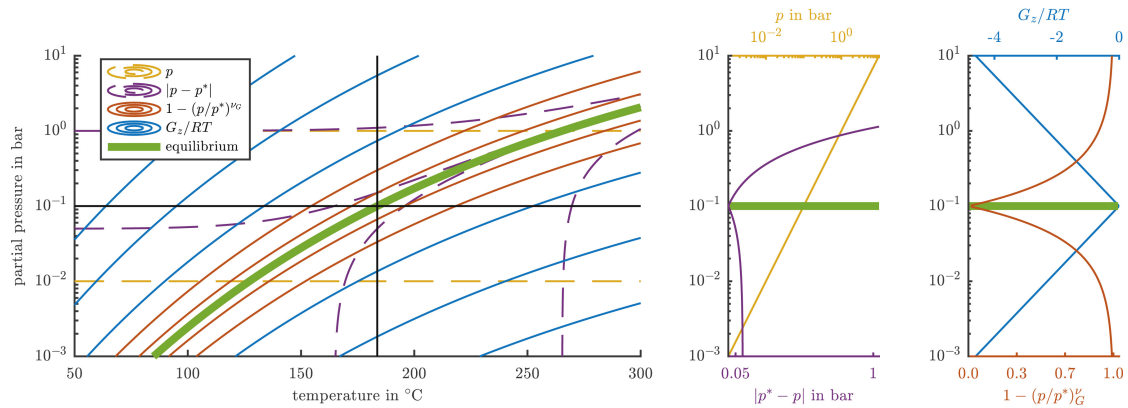


Abbildung 2.9: Konturlinien für verschiedenen Parametrierungen des Gleichgewichtsabstands für das Reaktionssystem $\text{CaC}_2\text{O}_4/\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus [5]

2.3 Wirbelschichttechnologie

Die Grundlagen der Wirbelschichttechnologie werden im folgenden Abschnitt kurz erläutert und bilden eine Zusammenfassung der ausgeführten theoretischen Grundlagen aus Kunii, Levenspiel et al. [24] ab.

2.3.1 Definition

Eine Wirbelschicht wird nach dem, beim Durchströmen mit einem Fluid, auftretenden Zustand klassifiziert. Bei niedrigen Fluidisierungsgeschwindigkeiten kommt es zwar zu einem Durchströmen des Betts, jedoch ist die Geschwindigkeit zu gering, um zu einer Bewegung der Partikel zu führen. Dieser Zustand wird Festbett genannt. Sobald die

Geschwindigkeit die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit, auch Lockerungsgeschwindigkeit genannt, überschreitet setzen sich die Partikel in Bewegung und man spricht von einer Wirbelschicht. Wird die Geschwindigkeit weiter erhöht, kommt es z. B. zur Bildung von Blasen und bei weiterem Anstieg sowie Überschreitung der Schwebegeschwindigkeit zum Feststoffaustrag. In Abbildung 2.10a sind die soeben beschriebenen Zustände in Relation zum Fluidisierungsstrom dargestellt.

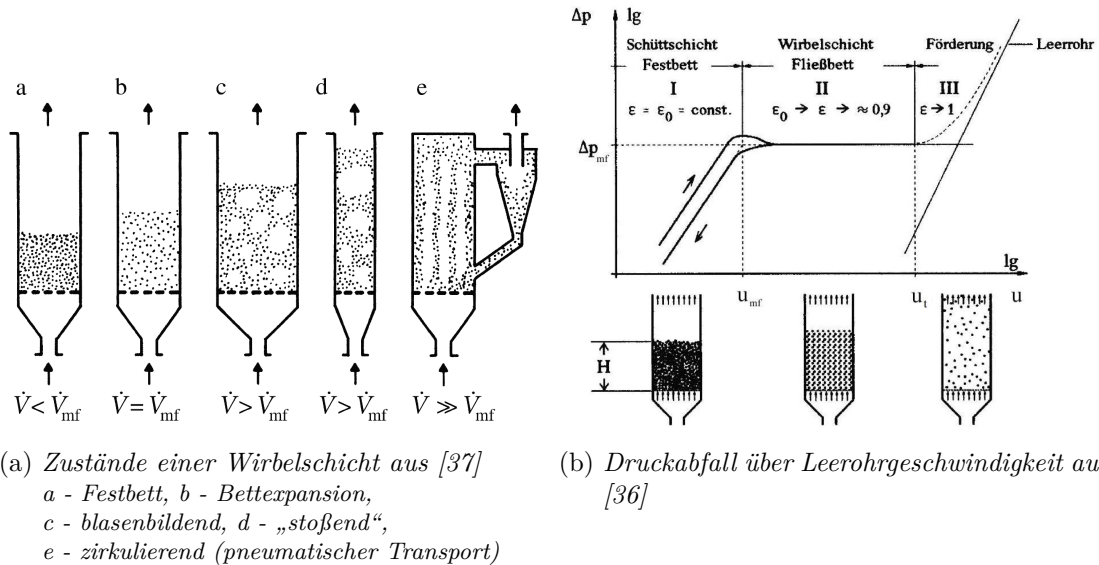


Abbildung 2.10: Zustände und Druckabfall einer Wirbelschicht

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit und das Auftreten der verschiedenen Zustände in der Wirbelschicht ist von der Fluidichte, der Partikeldichte und deren Größenverteilung abhängig. Eine wichtige Eigenschaft der Wirbelschicht, die auch die experimentelle Bestimmung von u_{mf} ermöglicht, ist der Druckabfall über das Bett. In Abbildung 2.10b ist der Druckabfall einer Wirbelschicht in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit aufgetragen. Im Bereich des Festbetts steigt der Druckabfall bis zum Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit an. Wird die Lockerungsgeschwindigkeit erreicht, hebt sich das Bett (Bettexpansion) und der Druckabfall bleibt bis zum Erreichen der Schwebegeschwindigkeit u_t annähernd konstant. Eine stationäre Wirbelschicht liegt zwischen Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} und Schwebegeschwindigkeit u_t vor. Nach dem Überschreiten von u_t steigt der Druckabfall an und die Wirbelschicht würde entleert werden. Wird das ausgetragene Material dem Bett wieder zugeführt spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht. Zur Bestimmung von u_{mf} zeichnet man den Druckabfall sowie den zugeführten Gasvolumenstrom beim An- und Abfahren der Wirbelschicht auf und kann anhand des Druckverlaufs die Lockerungsgeschwindigkeit ablesen. Die Gleichungen, die zur Berechnung von u_{mf} , u_t und Δp herangezogen wurden, sind in den folgenden Kapiteln erläutert.

2.3.2 Partikelklassifikation

Verschiedene Bettmaterialien verhalten sich in einer Wirbelschicht bei Durchströmung mit einem Fluid unterschiedlich. Welche Art der Wirbelschicht sich ausbildet ist somit von den Eigenschaften dieser Partikel abhängig.

Die verwendeten Partikel weichen oft von der Form einer perfekten Kugel ab, weshalb für die Klassifikation von Partikeln in Wirbelschichten Äquivalenzdurchmesser verwendet werden. Ein Wichtiger dieser Äquivalenzdurchmesser ist der Sauter-Durchmesser d_{SV} . Dieser Durchmesser ist definiert als:

$$d_{SV} = \left(\frac{\text{Volumen einer Kugel mit}}{\text{demselben Oberflächen/Volumenverhältnis des Partikels}} \right) = \frac{6 * V_p}{A_p} \quad (2.18)$$

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Partikel ist die Sphärizität bzw. der Formfaktor ϕ . Mithilfe dieses Formfaktors lässt sich die Abweichung eines Partikels von der Form einer Kugel definieren, auch sind mit diesem Formfaktor die Äquivalenzdurchmesser miteinander verknüpft.

$$\phi = \left(\frac{\text{Oberfläche einer Kugel}}{\text{Oberfläche des Partikels}} \right)_{\text{desselben Volumens}} \quad (2.19)$$

Die Bestimmung von Φ kann beispielsweise mithilfe von d_{SV} und d_V (volumensbezogener Durchmesser) erreicht werden. Der volumensbezogene Durchmesser ist definiert als:

$$d_V = \left(\frac{\text{Durchmesser einer Kugel mit}}{\text{dem Volumen des Partikels}} \right) = \sqrt[3]{\frac{6 * V_p}{\pi}} \quad (2.20)$$

Ein relativ einfach messbarer Wert ist der Partikeldurchmesser d_p oder Siebdurchmesser. d_p ist die Größe eines Partikels, die gerade noch durch ein Sieb derselben Maschenweite fällt. Da zwischen d_p und d_{SV} kein allgemein gültiger Zusammenhang existiert, muss man sich der Approximationen über den Formfaktor bedienen. Für annähernd kugelförmige Partikel gilt $d_{SV} \approx d_V \approx d_p$.

Eine weitere wichtige Größe ist die Porosität, die von Partikelgröße, Partikelform und Korngrößenverteilung abhängt. Mithilfe der Partikeldichte ρ_p und der Schüttdichte ρ_b gilt:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (2.21)$$

Dieser Wert ist für TCES-Materialien besonders wichtig, da es sich hier meist um poröse Feststoffe handelt, wodurch die Partikeldichte stark von der Schüttdichte abweicht.

Eine Klassifikation des Partikelverhaltens kann nach Geldart erfolgen.

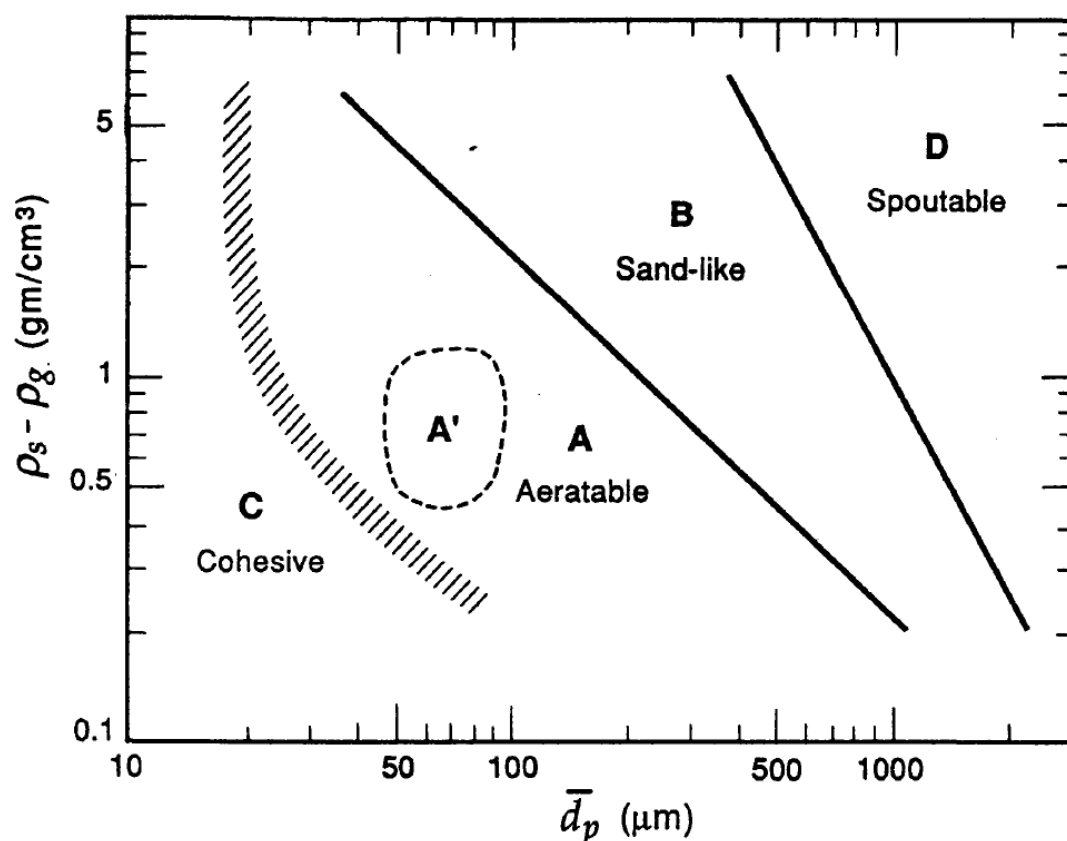


Abbildung 2.11: Klassifikation nach Geldart aus [24]

Klassifikation nach Geldart

Geldart unterteilt das Verhalten der Partikel in vier Gruppen, wobei diese je nach Partikelgröße und Dichteunterschied, zwischen Partikel und Fluid, abgegrenzt sind. Abbildung 2.11 zeigt dieses Diagramm.

Gruppe C für kohäsive Partikel oder sehr feine Pulver. Das Fluidisieren von Partikeln dieser Gruppe ist extrem schwierig aufgrund von Zwischenpartikelkräften, die größer sind als die vom Fluid auf das Gas ausgeübte Kraft. Das Bett neigt dazu, sich bei geringem Reaktordurchmesser als Ganzes zu heben oder bei größeren Durchmessern vom Gasverteilerboden zur Bettoberfläche Kanäle zu bilden. Eine Möglichkeit, Partikel dieser Gruppe zu fluidisieren, ist durch Mischung mit größeren Partikeln aus Gruppe B desselben Materials. Mechanisches Rühren oder das Einbringen von Vibrationen sind eine weitere Möglichkeit Fluidisierung zu erzielen.

Gruppe A für „aeratable“: Partikel dieser Gruppe zeigen bei beginnender Fluidisierung eine merkbare Bettexpansion und Blasenbildung erst bei höheren Gasgeschwindigkeiten. Materialien dieser Gruppe sind noch leicht kohäsiv, wodurch sich das beschriebene Verhalten erklärt. Ein Großteil der gängigen technischen FCC-Katalysatoren (Bereich A' in Abbildung 2.11) gehören zu dieser Gruppe. Die Partikel dieser Gruppe eignen sich ebenfalls gut für stark expandierte, zirkulierende Wirbelschichten.

Gruppe B für Partikel, die bei beginnender Fluidisierung (Überschreiten von u_{mf}) bereits Blasenbildung zeigen. Die Zwischenpartikelkräfte, die bei Gruppe A noch merkbar auftreten, sind hier vernachlässigbar. Die Blasen führen zu einer guten Durchmischung des Betts und diese Gruppe ist dementsprechend von hoher technischer Bedeutung.

Gruppe D für große oder sehr dichte Partikel. Typisch ist das Auftreten von sprudelndem Verhalten, das von großen an der Oberfläche platzenden Blasen verursacht wird. Diese Form der Wirbelschicht findet oft in der Nahrungsmittelindustrie Anwendung, wie bspw. beim Trocknen von Getreide oder dem Rösten von Kaffeebohnen. Üblich ist die Verwendung von einem flachen Bett, da mit steigender Betthöhe die Fluidisierung schwieriger wird.

2.3.3 Grundgleichungen

Eine wichtige Kenngröße für Wirbelschichten ist die Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} . Wie in Abbildung 2.10b dargestellt, kann u_{mf} experimentell durch Aufzeichnen des Druckverlusts und der Leerrohrgeschwindigkeit bestimmt werden. Im Festbett steigt der Druckabfall linear an bis u_{mf} erreicht wird und bleibt anschließend bis zum Erreichen von u_t konstant. Am Kreuzungspunkt zwischen dem ansteigenden Druckverlust und dem konstanten Druckverlust kann u_{mf} abgelesen werden.

Zur Berechnung von u_{mf} wird ähnlich, durch Gleichsetzen der Gleichung für den Druckabfall im Festbett und in der Wirbelschicht, vorgegangen. Vereinfachte Gleichungen existieren, die eine gute Näherung bilden und für den Reynoldszahlenbereich von 0,001 bis 4000 gültig sind (Glg. 2.22):

$$u_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_{SV}} \left(\sqrt{33,7^2 + 0,0408 Ar} - 33,7 \right) \quad (2.22)$$

mit

$$Ar = \frac{d_{SV}^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (2.23)$$

Der Druckabfall in der Wirbelschicht lässt sich über ein Kräftegleichgewicht über das Gewicht des Bettmaterials und der Widerstandskraft der Gasströmung auf das Schüttgut berechnen. Aus diesem Gleichgewicht ergibt sich die fundamentale Fluidisierungsbedingung, die zugleich die Druckverlustformel darstellt:

$$\Delta p = (1 - \varepsilon) (\rho_p - \rho_g) g H \quad (2.24)$$

2 Theoretische Grundlagen

Diese Gleichung kann nur im Bereich der Wirbelschicht, zwischen u_{mf} und u_t , angewendet werden, da sie unabhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit ist. Näherungsweise kann der Druckverlust auch durch

$$\Delta p = \frac{Mg}{A} \quad (2.25)$$

berechnet werden werden.

Ein weiteres Kräftegleichgewicht führt zur Formel für die Berechnung der Schwebegeschwindigkeit u_t . Wird das Kräftegleichgewicht nicht über das gesamte Bettmaterial sondern über den Einzelpartikel gebildet, ergibt sich die folgende Beziehung

$$\frac{\pi}{6} d_k^3 (\rho_p - \rho_g) g - c_w A_p \frac{\rho_g u_t^2}{2} = \frac{\pi}{6} d_k^3 \rho_p \frac{du_t}{dt} \quad (2.26)$$

und in weiterer Folge

$$u_t = \sqrt{\frac{4(\rho_p - \rho_g) d_k g}{3\rho_g c_w}}. \quad (2.27)$$

Der Widerstandsbeiwert c_w ist dabei von der Reynoldszahl (laminar, turbulent oder Übergangsbereich) abhängig.

Für nicht-kugelförmige Partikel kann mithilfe des Formfaktors und des dimensionslosen Partikeldurchmessers eine Approximation der Schwebegeschwindigkeit berechnet werden.

$$u_t^* = \left(\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi}{(d_p^*)^{0,5}} \right)^{-1} \quad \text{für } 0,5 < \phi < 1 \quad (2.28)$$

Der dimensionslose Durchmesser ist definiert als $d^* = Ar^{1/3}$. Dabei entspricht u_t^* der dimensionslosen Geschwindigkeit und lässt sich mit der Beziehung

$$u^* = u \left(\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_p - \rho_g)} \right)^{1/3} = \frac{Re_p}{Ar^{1/3}} \quad (2.29)$$

berechnen.

2.3.4 Vorteile und praktischer Einsatz

Um eine gleichmäßige Verteilung des Gases am Boden der Wirbelschicht zu erreichen, kommen Gasverteiler zum Einsatz. In industriellen Anlagen können dazu gelochte Rohre, Düsenböden oder Glockenböden zum Einsatz kommen. Für Versuche im Labormaßstab kommen meist poröse Platten, in Form von Keramikfritten oder Sinterplatten, sowie Lochplatten zum Einsatz. Die Vorteile von porösen Platten in Laborapparaturen liegen in der gleichmäßigen Gasverteilung und dem einfachen Einsatz. Diese Vorteile stehen bei industrieller Anwendung einem hohen Druckverlust und steigender mechanischer

2 Theoretische Grundlagen

Belastung gegenüber, wohingegen diese Aspekte im Labormaßstab vernachlässigt werden können.

Die Vorteile der Wirbelschicht liegen in einer guten Durchmischung des Bettmaterials und den daraus folgenden hohen Wärme- und Stoffübertragungsraten. Aufgrund dieser Eigenschaften können im Bett annähernd isotherme Bedingungen angenommen werden. Für TCES allgemein, jedoch speziell für die untersuchte Reaktion, ist diese Tatsache von großem Vorteil. $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ haben bspw. eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit, die durch Reaktion in einer Wirbelschicht verbessert wird. Werden Wärmetauscher im Bett der Wirbelschicht verwendet sind Wärmeübertragungszahlen von 200 bis zu $400 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ möglich. Partikelgröße und Fluidisierungsgeschwindigkeit beeinflussen ebenfalls die Wärmeübertragung in einer Wirbelschicht.

3 Experimenteller Aufbau

Aufgrund der Probleme mit dem Versuchsaufbau aus [4] war eine Neugestaltung notwendig. Der damalige Aufbau war für die gestellten Anforderungen überdimensioniert und folglich stellten die Kondensation des Dampfes im Reaktor und am Austritt ein großes Problem dar. Auch eine stabile Versuchsführung, bedingt durch Druckschwankungen des Dampferzeugers, war problematisch. Die Experimente im damaligen Aufbau wurden bei Dampfpartialdrücken <1 bar durchgeführt und können durch das Betriebskonzept des Dampferzeugers nicht gesteigert werden.

Aus diesen Erfahrungen und aus den geplanten Experimenten ergeben sich geänderte Anforderungen an die Versuchsanlage. Diese können wie folgt zusammengefasst werden:

- Schwankungen der Dampfproduktion durch den Dampferzeuger müssen minimiert werden
- Kondensation des Dampfes muss minimiert werden
- Druck größer >1 bar soll erreicht werden
- möglichst einfache Regelung der peripheren Komponenten
- Möglichkeit zur Überwachung des Umsatzes
- Vorheizen des Bettmaterials auf Reaktionstemperatur

Basierend auf diesen Anforderungen sind vorhandene Komponenten ehemaliger Versuchsaufbauten verwendet und ein Anlagenkonzept in Form eines Rohrleitungs- und Instrumentenfließbilds (R&I) erstellt worden.

3.1 Anlagenkonzept

Kernkomponente des neuen Konzepts ist ein doppelwandiger Wirbelschichtreaktor, der im Zuge einer Bachelorarbeit konzipiert und gebaut wurde. Abbildung 3.1 zeigt das Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild der Versuchsanlage. Der Hauptstrom (Wasser bzw. Wasserdampf) ist als dicke Linie dargestellt. Die Nummerierung der Messstellen und Komponenten wird in den folgenden Kapiteln bei der Erklärung des Konzepts beibehalten.

3.1.1 Funktionsbeschreibung

Die grundlegende Funktionsweise der Anlage ist im folgenden Absatz kurz zusammengefasst.

In Dampferzeuger D-001 wird der benötigte Dampf produziert. Mit dem Nadelventil (CV-1) lässt sich der Dampfmassenstrom, der Richtung Reaktor strömt, manuell regeln.

3 Experimenteller Aufbau

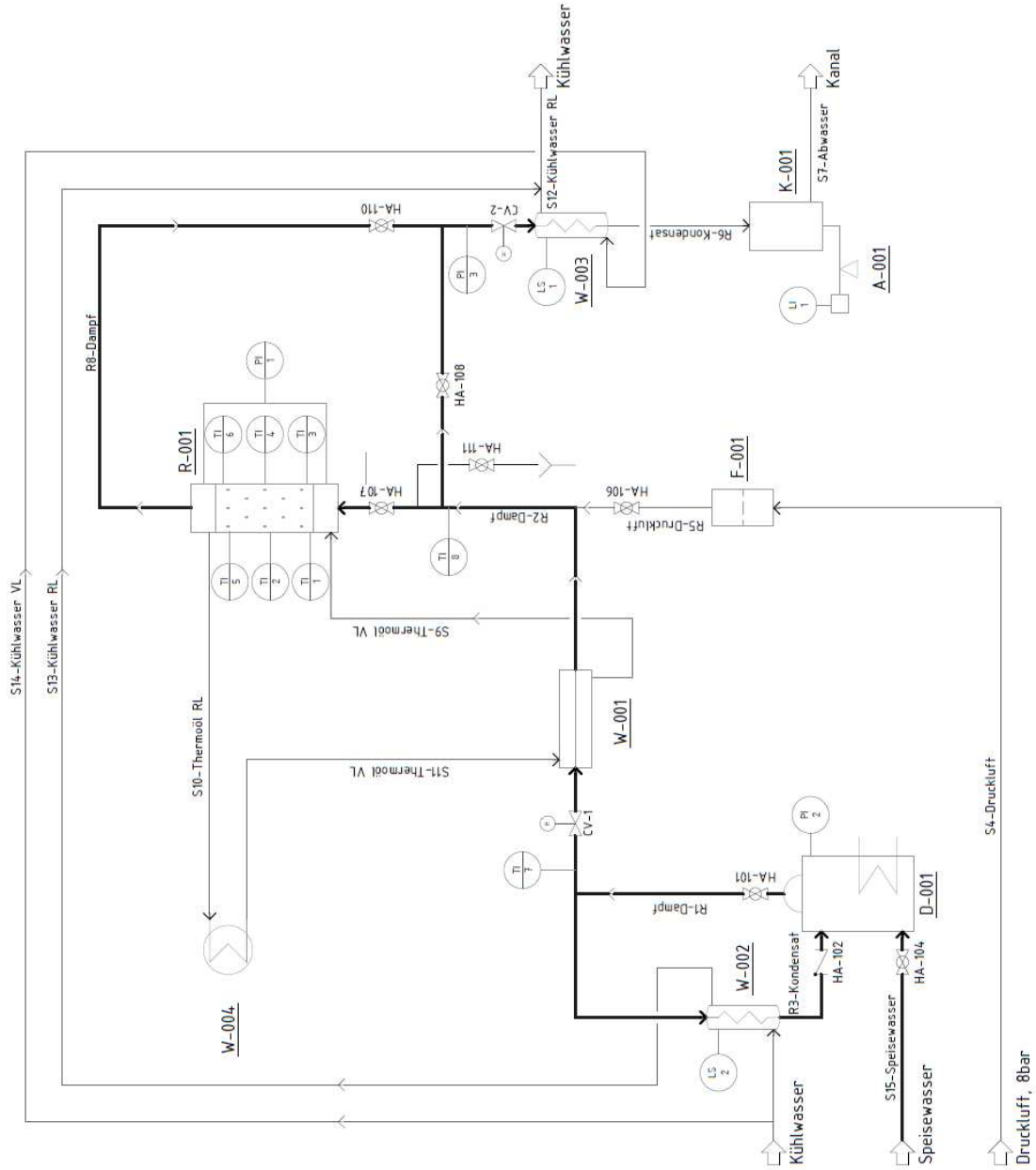


Abbildung 3.1: Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild der Versuchsanlage

Der überschüssige Dampf wird kondensiert und dem Dampferzeuger zugeführt. Nach CV-1 befindet sich ein Wärmetauscher, der mit Thermoöl beheizt wird, um den Dampf zu überhitzen. Das Thermoöl wird mithilfe eines Laborthermostats (W-004) erhitzt und auf einer voreingestellten Temperatur konstant gehalten. Der überhitzte Dampf tritt über Leitung R2 von unten in den Wirbelschichtreaktor R-001 ein. Der Reaktor wird über den Doppelmantel ebenfalls mit Thermoöl beheizt. Dampf fungiert neben seiner Funktion als Reaktionspartner von MgO auch als Fluidisierungsmedium. Der einströmende Dampf wird über eine Sinterplatte gleichmäßig am Boden des Reaktors verteilt und fluidisiert das darin befindliche, vorgewärmte Bettmaterial. Der nicht von der Reaktion konsumierte Dampf verlässt den Reaktor am oberen Ende und strömt über Leitung R8 bis zum Nadelventil CV-2. Mit diesem Ventil wird der Druck im Reaktor konstant gehalten und eine feinere Regelung des Massenstroms ermöglicht. Der austretende Dampf wird im Anschluss vollständig kondensiert und das anfallende Kondensat im Behälter K-001, der sich auf Waage A-001 befindet, aufgefangen. Behälter K-001 wird von Zeit zu Zeit, wenn die angefallene Menge Kondensat zu groß wird, mit einem Schlauch Richtung Kanal entleert.

Um am Bettmaterial anhaftende Oberflächenfeuchte, sowie ein rascheres Abkühlen des Reaktors bei Versuchsende zu ermöglichen, ist die Fluidisierung des Reaktors alternativ mit Druckluft möglich. Diese kann über einen handelsüblichen Druckminderer mit Filter (F-001) dem Reaktor zugeführt werden. Dieser Anschluss ermöglicht auch die Durchführung von Funktionstests der Sensoren, ohne dabei die Dampfversorgung in Betrieb nehmen zu müssen. Eine Verwendung von Druckluft als Fluidisierungs- bzw. Trägermedium für Dampf ist im derzeitigen Aufbau nicht vorgesehen.

3.1.2 Stabilität

Um Schwankungen bei der Dampfproduktion zu vermeiden und somit eine stabile Durchführung von Messungen zu erreichen, wird der Dampferzeuger (D-001) aus [4] anders als vorgesehen betrieben.

Ein Niveauschalter im Dampferzeuger regelt die Zufuhr von Speisewasser (destilliert). Mithilfe einer Pumpe wird dieses aus einem 25 L Kanister in den Kessel befördert. Bei jeder Zufuhr von Speisewasser muss dieses im Kessel zuerst auf Siedetemperatur erwärmt werden, was zu einem Druck- und Temperaturabfall führt. Um dieses Verhalten zu stabilisieren wird ein für die Rückfuhr von Kondensat vorgesehener Anschluss genutzt.

Das neue Betriebskonzept des Dampferzeugers lautet wie folgt: Je nach gewünschter Dampferzeugungsrage kann zwischen den 6 und 12 kW Heizleistung gewählt werden. Der produzierte Dampf wird in Rohrleitung R1 vom Dampferzeuger zu Ventil CV-1 geführt. Das Ventil CV-1 ist ein händisch verstellbares Nadelventil, mit dem ein Druckverlust erzeugt und infolgedessen der Dampfmassenstrom zu Reaktor R-001 geregelt wird. Ein Teil des Dampfes strömt durch dieses Ventil zu Wärmetauscher W-001 und über Leitung R2 weiter zum Reaktor. Der Großteil des Dampfes strömt jedoch zu Kondensator W-002 um anschließend über Leitung R3 dem Dampferzeuger wieder zugeführt zu werden.

Der Kondensator wurde aus dem vorhergehenden Versuchsaufbau übernommen und besteht aus einem 50 L-Fass mit einem spiralförmig gebogenen Kupferrohr im Inneren. Als Kühlmedium wird Leitungswasser verwendet. Dieses wird über ein Ventil mit Schwimmerschalter (LS-2) zugeführt, um ein Überlaufen des Fasses zu verhindern. Der Rücklauf erfolgt durch den freien Ausfluss aufgrund der Schwerkraft in einen Kanal. Ein Rückschlagventil (HA-102) ist gemäß Betriebsanleitung des Dampferzeugers installiert worden, um ein Aufsteigen von Dampf durch die Kondensatleitung R3 zu verhindern.

Die notwendige Zufuhr von Speisewasser ist durch die Rückfuhr von Kondensat deutlich reduziert worden. Mit der Menge an destilliertem Wasser im Kanister konnten ca. drei Messungen durchgeführt werden. Da weniger Speisewasser zugeführt werden musste, blieb die Dampfproduktion und der Druck nach dem Kessel stabiler. Lediglich ein vorhandener Druckwächter, der die Heizelemente ein- und ausschaltete, führte zu kleineren Schwankungen.

3.1.3 Kondensation

Bei Dampf als Medium müssen Vorkehrungen getroffen werden, um Kondensation zu verhindern.

Um die Wärmeverluste gering zu halten, wurden alle dampfführenden Leitungen und die wichtigsten Anlagenteile wärmegeklämt. Die Wärmedämmung der Rohrleitungen erfolgte mit einer ca. 10 cm dicken Schicht Mineralwolle. Der Wärmetauscher W-001 und der Reaktor wurden mit 10 cm Keramikwolle als Dämmmaterial gedämmte.

Da der Dampferzeuger stets Dampf mit der beim aktuellen Druck herrschenden Sättigungstemperatur produziert, wird im Wärmetauscher W-001 überhitzt, um mehr Abstand zur Sättigungstemperatur zu erhalten. Dieser Wärmetauscher ist als Mantelrohr ausgeführt, das im Gegenstrom von Thermoöl durchströmt wird.

Neben der Wärmedämmung der Komponenten und der Überhitzung des Dampfes werden die Dampfleitung nach W-001 bis zum Reaktoreintritt, die Leitung nach dem Reaktorausstritt bis zu Kondensator W-003 sowie der Bypass (Ventil HA-108) mit einer elektrischen Begleitheizung versehen. Mit diesem simplen Widerstandsheizelement kann die Wandtemperatur der Rohrleitungen über einem gewissen Sollwert gehalten und Kondensation reduziert bzw. zum Teil vermieden werden.

Kondensation im Reaktor führt zu diversen Problemen. Einerseits verfälscht flüssiges Wasser die Ergebnisse und andererseits fördert es unter anderem ein Verstopfen und Verkleben des Bettmaterials im Reaktor. Um hier Kondensation so gut wie möglich auszuschließen, werden die Reaktorwände mit Thermoöl beheizt. Diese Zusatzheizung ermöglicht es auch die Temperatur an Wänden konstant zu halten und somit die Bilanzierung des Reaktors zu erleichtern (siehe Kapitel 4.1.2).

Da die Bildung von Kondensat während des Aufheizvorgangs der Anlage nicht vermieden werden kann, dieses aber nicht bei Versuchsbeginn in den Reaktor gelangen soll, wird ein zusätzliches Ventil (HA-111) zum Kondensatablass vorgesehen. Dieses Ventil befindet sich kurz vor dem Reaktoreintritt am tiefsten Punkt der Versuchsanlage.

3.1.4 Druckerhöhung

Die Änderungen am Dampferzeuger führten zu einer stabileren Dampfproduktion und zu stabilen Druckverhältnissen im Dampferzeuger. Der interne Druckwächter des Dampferzeugers limitierte den Druck im Kessel auf 2–2,5 bar Überdruck.

Mit Ventil CV-1 kann der Massenstrom zum Reaktor gesteuert werden. Um den Druck des durch den Reaktor oder Bypass abströmenden Dampfs zu verändern, ist ein zweites händisch verstellbares Nadelventil (CV-2) vor dem zweiten Kondensator W-003 eingebaut worden.

Das Zusammenspiel von CV-1 und CV-2 ermöglicht die Druck- und Massenstromregelung der Versuchsanlage. Mit dem Ventil CV-1 erfolgt die grobe Regelung von Dampfmassenstrom und Druck, die Feineinstellung auf die Sollwerte erfolgt mit CV-2.

3.1.5 Umsatzbestimmung

Um während des Versuchsablaufs den Umsatz bestimmen zu können, gibt es verschiedene Möglichkeiten. In den Versuchsaufbauten von Criado et al. [10] oder Rougé et al. [34] wird der Umsatz mithilfe von zwei Hygrometern nach dem Reaktorausstritt überwacht. Mit einer Massenbilanz für H_2O , mit dem Reaktor bzw. Bett als Kontrollvolumen (siehe Kap. 4.1.4) kann so der Umsatz verfolgt werden. Aufgrund der Erfahrungen aus [4], die mit einer Sauerstoffsonde zur Feuchtemessung gemacht wurden, wurde dieses Konzept nicht weiter verfolgt. Auch aufgrund der Tatsache, dass in den vorliegenden Versuchen reiner Dampf als Medium verwendet wird, liefert eine Feuchtemessung keine sinnvollen Ergebnisse. Das Prinzip, nach dem der Umsatz mithilfe einer Massenbilanz für H_2O ermittelt werden kann, wird für das folgende Messprinzip jedoch verwendet.

Um eine Massenbilanz zwischen Reaktorein- und austritt aufstellen zu können, wird der Dampfmassenstrom an diesen Stellen benötigt. Für eine Massenstrommessung gibt es verschiedenste Messprinzipien, das einfachste stellt das *Auslitern* dar. Dabei wird der Dampf kondensiert und das Volumen an angefallenem Wasser über eine gewisse Zeitspanne bestimmt. Im Versuchsaufbau wird dieses Prinzip durch Kondensator W-003, Waage A-001 und dem darauf befindlichem Behälter K-001 angewandt.

Der Dampfstrom, der entweder den Bypass oder den Reaktor passiert, wird nach CV-2 dem Kondensator W-003 zugeführt. Bei W-003 handelt es sich ebenfalls um eine gebogene Kupferspirale, die mithilfe von Leitungswasser gekühlt wird. Um die Anlage konstruktiv so einfach wie möglich zu halten, befindet sich W-003 im selben 50 L Fass wie W-002. Die Kupferspirale von W-003 hat lediglich einen kleineren Innendurchmesser. Nach vollständiger Kondensation des Dampfs wird die Masse mithilfe der Waage festgestellt. Die Waage ist über ein Datenkabel mit der Messdatenaufzeichnung und -überwachung (siehe Kapitel 3.3) verbunden. Der aktuelle Dampfmassenstrom wird für ein voreingestelltes Messintervall angezeigt.

3.1.6 Bypass

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Temperatur des Bettmaterials, sowie die Einstellung von Dampfmassenstrom und Druck vor Versuchsbeginn.

Ist die Temperatur des Bettmaterials zu gering, kommt es zu unerwünschter Kondensation des Dampfes. Außerdem wird bei Einsetzen der Reaktion die produzierte Wärme zum Erwärmen des Bettmaterials benutzt, wodurch die Ergebnisse verfälscht werden. Ein Vorheizen des Bettmaterials bis zur geplanten Versuchstemperatur ist notwendig und unerlässlich, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Um einerseits das Bettmaterial ausreichend vorheizen und andererseits Massenstrom und Druck einstellen zu können, ist ein Bypass des Reaktors vorgesehen. Im R&I ist dieser durch Ventil HA-108 gekennzeichnet. Dieser Bypass stellt sicher, dass während der händischen Regelung von Druck und Massenstrom der Reaktor nicht von Dampf durchströmt wird. Die Vorwärmung des Bettmaterials erfolgt im Festbett durch die Ölbeheizung des Reaktors. Erst nachdem stabile Werte für Druck, Massenstrom und Temperatur des Reaktorbetts erreicht wurden kann, durch Ändern der Ventilstellungen von HA-107, 108 und 110, auf den Reaktor umgeschaltet werden. Der Dampf strömt infolgedessen durch den Reaktor und fluidisiert das Bett.

3.2 Komponenten

In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht der Anlagenkomponenten aufgelistet und einiger dieser werden im folgenden Kapitel kurz erläutert.

Die Verrohrung der Komponenten besteht aus Stahlrohren mit 12 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke. Die Rohre sind mit einer Schneidringverschraubung an den jeweiligen Komponenten befestigt.

Abbildung 3.2 zeigt die Verschaltung des Reaktors mit dem Bypass, W-001 und die Versorgung mit Thermoöl (schwarze Schläuche) in der Versuchsanlage.

3.2.1 Waage A-001

Der Aufbau aus Waage und dem darauf befindlichen Behälter (Abbildung 3.3) dient der Überwachung des Dampfmassenstroms. Die Waage ist mit einer seriellen Schnittstelle ausgerüstet, die über die Anlagensteuerung ausgelesen wird. Während des Versuchs wird laufend die aktuelle Masse übermittelt, ausgewertet und aufgezeichnet. Damit der Behälter auf der Waage nicht überläuft, ist ein Alarm im Steuersystem einprogrammiert, der ab einer gewissen Masse darauf hinweist diesen auszuleeren.

3.2.2 Dampferzeuger D-001

Der Dampferzeuger (Abbildung 3.4) wird elektrisch betrieben. Wasser wird im Inneren mit zwei Widerstandsheizelementen mit einer Leistung von je 6 kW erwärmt. Als Speisewasser wird destilliertes Wasser verwendet, das aus einem Kanister mithilfe einer Pumpe

3 Experimenteller Aufbau

Tabelle 3.1: *Komponentenliste*

RuI-Nr.	Bezeichnung	Typ
A-001/LI-1	Waage	Kern PCB 3500-2
D-001	Dampferzeuger	Ghidini Maxi 16
CV-1	Nadelventil	-
CV-2	Nadelventil	-
R-001	Wirbelschichtreaktor	Eigenbau, IET, TU Wien
PI-1	Drucktransmitter	Kalinsky DS2-420
PI-3	Drucktransmitter	Kalinsky DS2-420
TI-1 bis 8	Temperatursonde	PT-100
W-001	Überhitzer	Eigenbau, IET, TU Wien
W-002/003	Kondensator	Eigenbau, IET, TU Wien
W-004	Ölthermostat	Julabo SE-6
-	Begleitheizung	Heizband RS Components

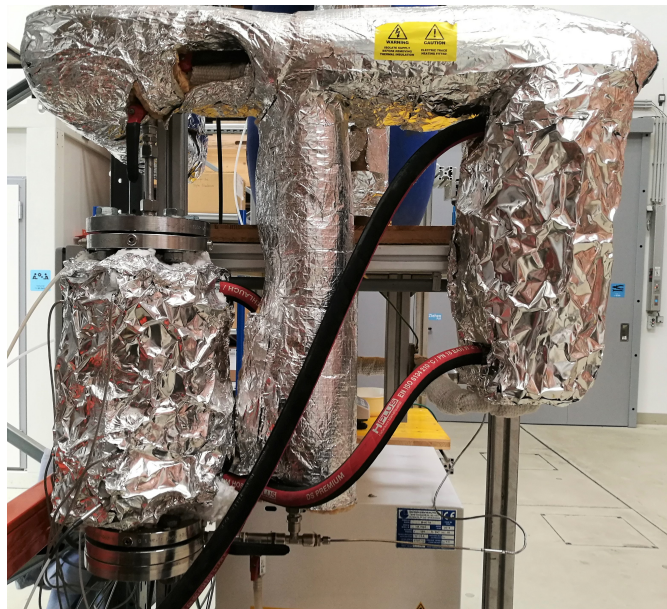


Abbildung 3.2: *Reaktor mit Messstellen und Bypass*

dem Dampferzeuger zugeführt wird. Wichtig dabei zu beachten ist, dass die Pumpe einen gewissen Vordruck benötigt, um Wasser in den Kessel zu fördern. Um diesen Vordruck zu gewährleisten muss der Kanister mindestens 20 cm über dem Eintritt zum Kessel positioniert sein.

Der Dampferzeuger kann nicht über eine externe Steuerung geregelt werden, wodurch die im vorhergehenden Kapitel erläuterten Adaptionen notwendig waren, um eine stabile

3 Experimenteller Aufbau



Abbildung 3.3: Waage mit der Kondensatmesseinrichtung



Abbildung 3.4: Dampferzeuger mit Speisewasserbehälter und Rückschlagventil

Dampfproduktion zu gewährleisten. Die interne Regelung des Dampferzeugers kann wie folgt erklärt werden. Um die Dampfproduktion zu variieren, kann zwischen zwei Heizleistungen, 6 und 12 kW, gewählt werden. Die Heizwiderstände können per Schalter jeweils separat zugeschaltet werden. Ein weiterer Schalter aktiviert die Kesselsteuerung, welche die Speisewasserzufuhr und die Heizelemente regelt. Diese interne Regelung erfolgt mit einem Druckwächter und einer Füllstandskontrolle.

Es wird im Kessel solange Dampf produziert, bis der Füllstand unter einen gewissen Minimalwert fällt. Wird dieser unterschritten, schaltet sich die Pumpe ein und fördert Speisewasser in den Kessel. Wird Speisewasser zugeführt, kommt es zu einem Druck- und Temperaturabfall, da dieses erst erwärmt werden muss. Der andere ungünstige Regelfall des Kessels ist, wenn die Dampfproduktion sehr hoch ist, jedoch dem Kessel wenig Dampf entnommen wird. In diesem Fall schaltet der Druckwächter, sobald ein gewisser Grenzwert erreicht ist, die Heizelemente aus und wieder ein, wenn der Druck abgefallen ist.

Um dieses Betriebsverhalten in gewissen Maß zu kompensieren, sind die Maßnahmen aus Kapitel 3.1.2 umgesetzt worden. Die Vorversuche (Kapitel 3.4) haben gezeigt, dass mit den vorgenommenen Änderungen ein Heizelement für die Dampfversorgung ausreicht. Das zweite Heizelement wird verwendet, um das Aufheizen des Speisewasser zu beschleunigen. Wird Speisewasser zugeführt, kann das zweite Heizelement aktiviert und die Schwankungen somit minimiert werden.

Als störendes Element hat sich der Druckwächter erwiesen, der den maximalen Druck im Kessel limitiert und somit nur Versuche bis $3 \text{ bar}_{\text{abs}}$ ermöglicht. Auch führt ein Schalten des Druckwächters zum Abfall der Dampfproduktion und folglich zu instabilem Betriebsverhalten.

3.2.3 Wirbelschichtreaktor R-001

Der Reaktor ist bereits in mehreren Versuchsaufbauten verwendet worden, um verschiedene Möglichkeiten zur Hydratisierung von unter anderem MgO zu erforschen.

Aufgrund seiner Konstruktion und der Möglichkeit der Beheizung ist dieser Reaktor ideal für die vorgesehene Anlage. Er ist konzipiert für Temperaturen von bis zu 650°C und einen Absolutdruck von 30 bar. Das Fassungsvermögen ist für MgO mit maximal 200 g berechnet worden und variiert für anderen Materialien aufgrund der Bettexpansion je nach Bettmaterial.

Der Reaktor hat eine Länge von 470 mm, einen Innendurchmesser von 53,1 mm und besteht gänzlich aus Edelstahl (1.4301, X5CrNi18-10). Am oberen und unteren Ende befindet sich jeweils ein Flansch DN50 mit Druckstufe PN 40.

Der Doppelmantel besteht aus spiralförmig um den Reaktor verlaufenden Strömungsblechen, die eine gleichmäßige Erwärmung gewährleisten. Jeweils am unteren und oberen Ende des Reaktors besteht die Möglichkeit vier Messstellen anzuschließen. Im vorliegenden Aufbau wird jeweils eine an jedem Ende für eine Differenzdruckmessung (PI-1) des

3 Experimenteller Aufbau

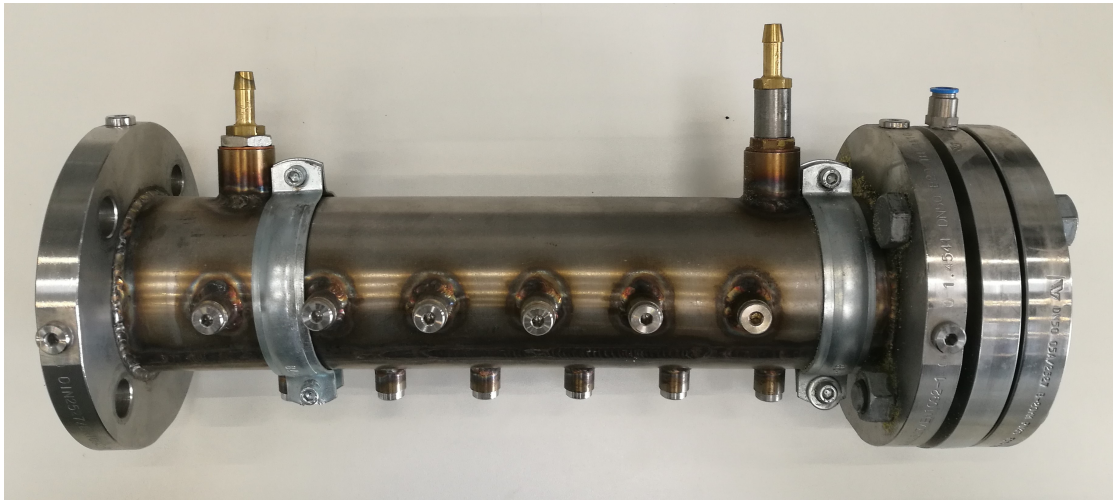


Abbildung 3.5: *Wirbelschichtreaktor*

Reaktorbetts verwendet. Weitere Möglichkeiten für den Anschluss von bis zu 12 Messstellen sind entlang der Reaktorwand vorhanden. Diese führen durch den Doppelmantel hindurch bis ins Innere des Reaktors. Hier sind insgesamt sechs PT-100 Temperaturfühler eingesetzt, vier im Bereich des Reaktorbetts (TI-1 bis 4) und zwei im Bereich des Freeboards (TI-5 und 6). Als Verteilerboden kommt eine Sinterplatte zum Einsatz.

Eine Beheizung erfolgt mit Thermoöl, das den Reaktor im Gleichstrom durchfließt.

3.2.4 Überhitzer W-001

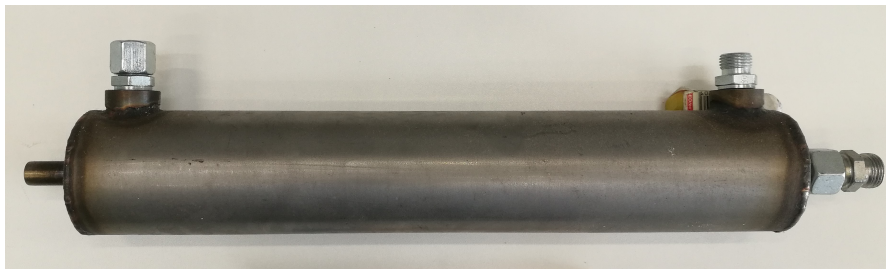


Abbildung 3.6: *Doppelmantelrohr zur Überhitzung des Dampfes*

Der als Überhitzer verwendete Wärmetauscher stammt aus einem ehemaligen Versuchstand für thermogravimetrische Experimente und wurde in dieser Anlage als Abgaskühler verwendet.

Eine grobe Nachrechnung der Dimensionierung hat ergeben, dass diese ausreichend für den geplanten Anwendungsfall ist, was im Rahmen der Vorversuche jedoch nicht bestätigt werden konnte. Dennoch wurde diese Komponente in der Anlage belassen, um

einerseits weitere Umbauten und andererseits, durch die Beheizung mit Öl, Kondensation am Weg zum Reaktor zu vermeiden. Der Überhitzer wird im Gegenstrom betrieben.

3.2.5 Kondensatoren W-002 und W-003



Abbildung 3.7: Behälter mit den innenliegenden Kopperspiralen und Schwimmerschalter

Die Basisbestandteile sind aus dem Aufbau von [4] übernommen worden. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, bestehen die Kondensatoren aus je zwei gebogenen Kopperspiralen mit unterschiedlichen Durchmessern, die mit Wasser gekühlt werden (Abbildung 3.7). Leitungswasser wird über ein Ventil, das mit einem Schwimmerschalter ausgestattet ist, einem 50 L Fass zugeführt. Das Wasser fließt aufgrund der Schwerkraft durch einen im unteren Bereich des Fasses angeschlossenen Schlauch Richtung Kanal. Um den Durchfluss verändern zu können, existiert ein Ventil vor dem Kanalzulauf. Der zuvor erwähnte Schwimmerschalter verhindert ein Überlaufen des Fasses bei blockiertem Auslauf.

3.2.6 Ölthermostat W-004

Ein Laborthermostat von Julabo (Abbildung 3.8) dient dazu Thermoöl auf eine voreingestellte Temperatur aufzuheizen und auf dieser zu halten.

Das verwendete Öl (Fragoltherm X-400-A) kann in diesem auf bis zu 250 °C ohne Probleme aufgeheizt werden. Für Temperaturen ab 250 bis 300 °C wird eine Inertisierung des Gasraums über der Flüssigkeitsoberfläche erforderlich.

Mit Schläuchen wird das erhitzte Öl zuerst durch W-001 und im Anschluss daran durch den Reaktor geführt, bevor es in das Thermostat zurückströmt. Die Regelung des Thermostats erfolgt über dessen Bedienpanel. Auf eine zentrale Steuerung des Thermostats



Abbildung 3.8: Ölthermostat Julabo SE-6

mithilfe der Messdatenüberwachung wurde aufgrund der Komplexität in der Programmierung verzichtet.

3.2.7 Weitere Komponenten

Zusätzliche Komponenten umfassen

- die Ventile,
- die Begleitheizung und
- den Druckminderer mit Filter (F-001),

auf die in den folgenden Absätzen kurz eingegangen wird.

Ventile Bei allen verbauten Teilen handelt es sich um handelsübliche Kugelhähne. Lediglich die Ventile CV-1 und CV-2 sind als Nadelventile ausgeführt.

Begleitheizung Diese besteht aus einem Heizband mit einer spezifischen Leistung von 200 W/m. Durch den Widerstand des Bandes wird durch den durchfließenden Strom Wärme erzeugt. Die Regelung dieser Beheizung erfolgt über das Steuersystem der Messdatenaufzeichnung. Ein Thermoelement mit dem die Wandtemperatur von Leitung R2 überwacht wird, dient zur Regelung (Sollwert und Hysterese) der Beheizung auf einen voreingestellten Wert.

Druckluftregler mit Filter Über einen Druckluftregler kann der Anlage bei Bedarf Druckluft zugeführt werden. Ein handelsüblicher Druckminderer mit nachgeschaltetem Filter ist für den geplanten Anwendungsfall ausreichend.

3.3 Messdatenaufzeichnung und -überwachung

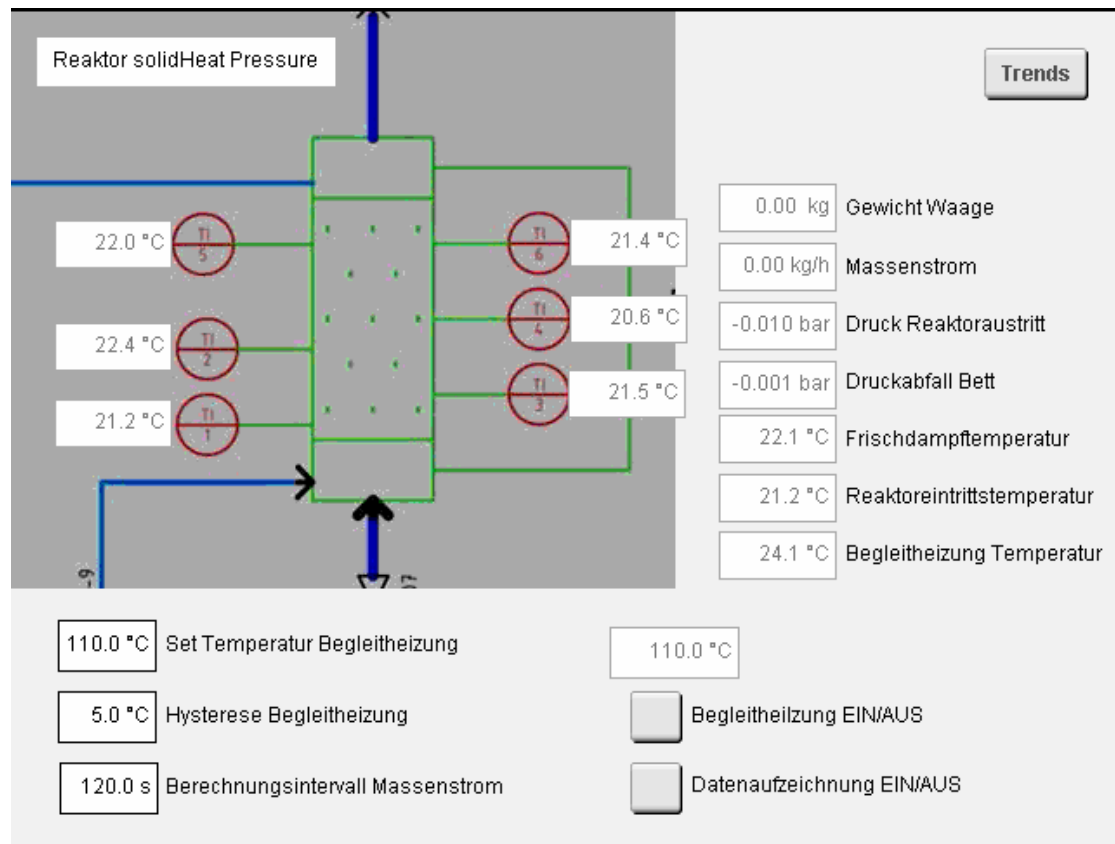


Abbildung 3.9: Übersicht der Messdatenüberwachung und -aufzeichnung

Für die laufende Überwachung und Aufzeichnung der Messdaten ist ein Steuerungsprogramm programmiert worden. Die gesamte Steuerung stammt von der Firma Bernecker und Rainer (kurz B & R) mit dem Hauptmodul (X20) und den zugehörigen Steckkarten für die unterschiedliche Messtechnik (analog/digital).

Abbildung 3.9 zeigt den Startbildschirm der Steuerung, der über einen Laptop angezeigt werden kann. Zur besseren Übersicht sind die Trendansichten für Temperatur und Druckverläufe von den restlichen Anzeigen getrennt worden. Diese können über einen Button rechts oben erreicht werden.

Am Startbildschirm ist links der Reaktor mit seinen sechs Temperatursensoren dargestellt. Die aktuellen Messwerte befinden sich neben der Bezeichnung des Sensors. Rechts von dieser Darstellung sind die Messwerte der anderen Temperatursensoren für Frischdampf und Reaktoreintritt, sowie die Ist-Temperatur der Begleitheizung dargestellt. Der Messwert für die aktuelle Masse der Waage dient zur Kontrolle, sodass Behälter K-001 nicht überläuft. Wird eine Masse von 1100 g überschritten, verfärbt sich dieses rot, was

3 Experimenteller Aufbau

bedeutet, dass der Behälter auf der Waage entleert werden muss. Die aktuellen Drücke und der berechnete Massenstrom sind auch in diesem Bereich ersichtlich. Im unteren Bereich befinden sich alle einstell- und steuerbaren Elemente. Zu diesen Feldern zählen die Solltemperatur der Begleitheizung, sowie deren Hysterese. Für die Berechnung des Massenstroms, der zwischen zwei zu verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Massen bestimmt wird, kann das dazwischenliegende Intervall gewählt werden. Als letzte Elemente im unteren Bereich des Displays befinden sich die Schalter mit denen die Heizung sowie die Datenaufzeichnung gestartet bzw. gestoppt werden kann.

Die Messwerte werden kommagetrennt jede halbe Sekunde in einer *csv*-Datei gespeichert. Diese Dateien können über eine *ftp*-Verbindung vom Steuersystem kopiert werden. Die aufgezeichneten Daten umfassen die folgenden Parameter:

- Zeit in *s*
- Differenzdruck des Reaktorbetts PI-1 in *mbar*
- Druck am Reaktoraustritt PI-3 in *bar*
- Temperatursensoren im Bett und Freeboard TI-1 bis 6 in $^{\circ}\text{C}$
- Frischdampf Temperatur TI-7 in $^{\circ}\text{C}$
- Reaktoreintrittstemperatur TI-8 in $^{\circ}\text{C}$
- Masse der Waage in *g*
- Dampfmassenstrom \dot{m} in *kg/h*

3.4 Inbetriebnahme und Vorversuche

3.4.1 Inbetriebnahme

Vor der ersten Inbetriebnahme war eine Dichtheitsprobe, um ein unkontrolliertes Aus-treten von Dampf durch undichte Stellen zu vermeiden, erforderlich. Zusätzlich wurden im Zuge der Dichtheitsprobe die Drucksensoren einem Funktionstest unterzogen.

Vor einem Test mit dem eigentlichen Bettmaterial ist eine Reihe von Tests bei leerem Re-aktor durchgeführt worden. Neben den technischen Grenzen und dem Betriebsverhalten der Anlage, ist von besonderer Relevanz

- der Schwankungsbereich von eingestelltem Druck und Massenstrom,
- der minimal mögliche Druck und
- der maximal mögliche Druck,

bei dem für die Fluidisierung ausreichenden Massenstrom. Die Ergebnisse aus diesen Tests erleichterten im Anschluss daran die Festlegung der durchzuführenden Messpunkte.

Das Intervall zwischen den Messpunkten wird von den Schwankungen des eingestellten Drucks und Massenstroms beeinflusst. Die Schwankungsbereiche von unterschiedlichen Messpunkten sollen sich nicht überschneiden, um eindeutige Ergebnisse zu erhalten. Der minimal und maximal mögliche Druck, bei noch ausreichendem Massenstrom zur Fluidisierung des Betts, bildet die obere unter untere Grenze des Messbereichs.

Tabelle 3.2: *Ermittelte Werte aus den Tests*

	Schwankung	min.	max.
p_{abs} in bar	$\pm 0,2$	1,2	3,0
\dot{m}_D in kg/h	$\pm 0,2$	-	-

Die ermittelte Schwankungsbreite von Druck und Massenstrom, sowie der minimal und maximal mögliche Druck sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Der Schwankungsbereich ist für die geplanten Experimente ausreichend. Das Intervall zwischen den jeweiligen Reaktionsdrücken der Versuche aus Kapitel 4.2 ist im Hinblick auf diesen Schwankungsbereich festgelegt worden.

3.4.2 Vorversuch

Ein erster Vorversuch mit Bettmaterial gibt Auskunft, ob der geplante Versuchsablauf funktioniert und ob bei befülltem Reaktor ein ähnliches Verhalten der Anlage zu erwarten ist. Dieser Versuch erfolgte bei einer Temperatur von 110 °C und 1,4 bar. In Abbildung 3.10 sind die Temperaturverläufe dieser Messung dargestellt.

Der Verlauf des Drucks am Reaktorausstritt ist Abbildung 3.11a ersichtlich. Der Druck ließ sich vor Beginn des Versuchs bei $t = 90$ sec gut auf die geforderten 1,4 bar einstellen.

3 Experimenteller Aufbau

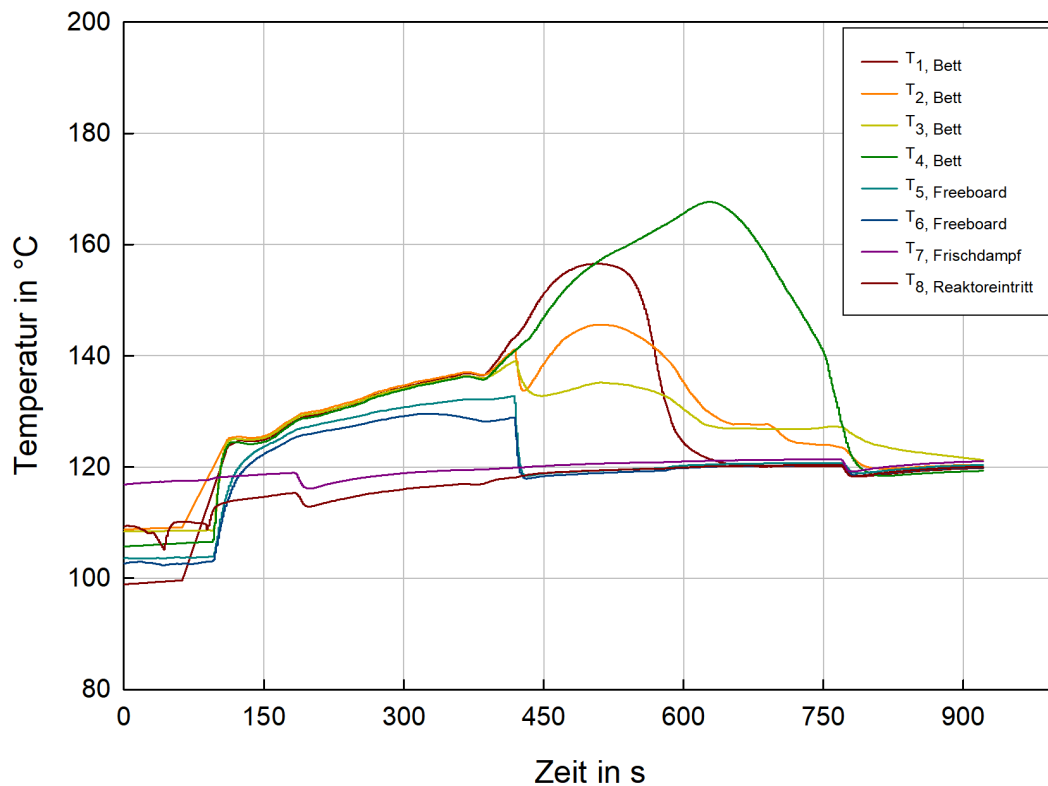


Abbildung 3.10: Temperaturverläufe für den Vorversuch bei 110 °C und 1,4 bar

Auffallend ist jedoch der Abfall des Drucks zu Beginn der Messung, welcher danach wieder ansteigt. Diese Druckeinstellung hat im Vorversuch mäßig funktioniert, was an dem sehr schwierigen Betriebspunkt, knapp unterhalb der Taulinie des Wasserdampfs liegen kann. Vergleicht man den Vorversuch mit einer der später durchgeführten Messungen (Abbildung 3.11b), sieht man, dass eine wesentlich stabilere Druckregelung möglich ist.

Den Druckabfall im Bett für den Vorversuch (*a*) und einem später durchgeführten Versuch (*b*) zeigt Abbildung 3.12. Die Differenzdruckmessung im Reaktor hat beim Vorversuch ebenfalls nicht sehr gut funktioniert. Die Messstellen neigen zu verstopfen, wodurch das Beheben dieses Problems bei einem laufenden Versuch kaum möglich ist. Die Messung des Druckabfalls im Bett hat sich auch bei den später durchgeführten Versuchen als schwierig erwiesen. Oft waren sehr starke Schwankungen zu beobachten oder die Messwerte überstiegen den maximalen Messbereich des verbauten Sensors.

Interessant an Abbildung 3.12a ist jedoch, dass der Zeitpunkt an dem die Druckdifferenz im Bett auf Null abfällt, sich mit dem Zeitpunkt eines rapiden Temperaturanstiegs der Betttemperaturen und eines Abfalls der gemessenen Temperaturen im Freeboard

3 Experimenteller Aufbau

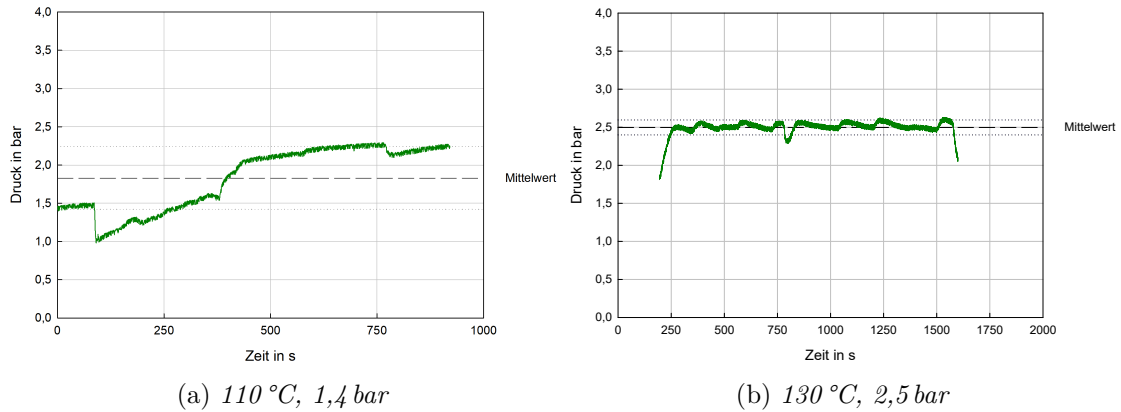


Abbildung 3.11: Verlauf des Drucks über die Reaktionszeit

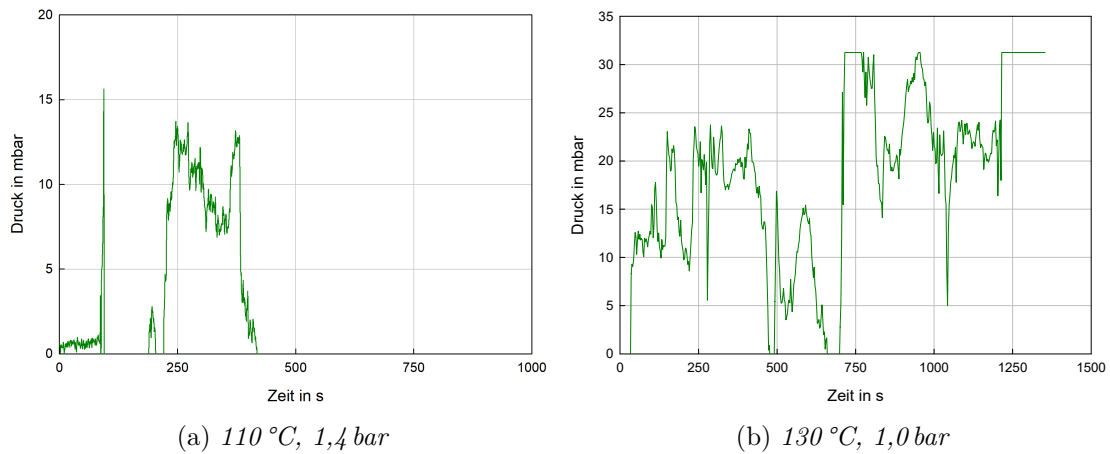


Abbildung 3.12: Druckabfall im Bett über die Reaktionszeit

deckt (siehe rote Linie in Abb. 3.12a und 3.10). Die genaue Ursache dafür ist unklar, jedoch naheliegend ist ein Verstopfen des Reaktors durch zu feuchtes Bettmaterial. Bei einem späteren Versuch ist ein ähnliches Verhalten bei verstopftem bzw. blockiertem Reaktoraustritt beobachtet worden.

Ein großes Problem bei diesem Versuch war vor allem die sehr hohe Restfeuchte des Bettmaterials. Diese Restfeuchte führte zum Verkleben des Reaktors und der Temperatursensoren (siehe Abbildung 3.13a). Das feuchte Bettmaterial ließ sich auch sehr schwierig aus dem Reaktor entfernen, da dieser am unteren Ende völlig verstopfte (siehe Abbildung 3.13b). Die Probenahme für eine XRD-Messung war unter diesen Umständen ebenfalls nicht möglich.



(a) Reaktor von unten

(b) Reaktor von oben

Abbildung 3.13: Vorversuch bei 110 °C, 1,4 bar

3.4.3 Abgeleitete Maßnahmen

Der Vorversuch hat gezeigt, dass eine Temperatur von 110 °C zu gering für die erfolgreiche Durchführung der eigentlichen Versuche ist. Die Kondensation des Dampfes ist bei dieser Temperatur, trotz aller getroffenen Maßnahmen ein sehr großes Problem.

Um die im Vorversuch aufgetretenen Probleme zu minimieren sind für die Versuche folgende Maßnahmen getroffen worden:

- Systemtemperatur T_R des Reaktors sollte größer bzw. annähernd gleich der Dampfeintrittstemperatur sein
- Trocknung (Durchströmung) des Bettmaterials nach Versuchsende mit Druckluft für ca. 30 min bei laufender Reaktorbeheizung
- Öffnen und schließen des Kondensatablasses kurz vor dem Umschalten auf den Reaktor

Als Basisbetriebspunkt der Anlage ist ein Druck von 2 bar und eine Temperatur T_R von 130 °C gewählt worden. Die durchgeführten Messpunkte variieren um diese beiden Parameter.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Methoden

Die folgenden Methoden wurden für die Auswertung der Versuchsdaten herangezogen.

4.1.1 Temperaturmessung

Wie in Kapitel 3 beschrieben stehen für die Überwachung der Hydratisierungsreaktion vier Temperaturmessstellen im Bett, sowie zwei im über der Wirbelschicht folgenden Freeboard zur Verfügung. Um den Ablauf der Reaktion qualitativ zu bewerten, kann der Temperaturanstieg, bedingt durch die einsetzende chemische Reaktion, herangezogen werden.

Ein Ansteigen der Betttemperatur bedeutet demnach, dass durch die exotherme Reaktion Energie in Form von Wärme frei wird. Ein Fallen der Temperatur am Versuchsende bedeutet hingegen, dass die maximale Reaktionstemperatur für die vorgegebenen Bedingungen (Druck, Reaktortemperatur) überschritten wurde.

Um die Versuche zu vergleichen, ist das Kriterium der maximalen Reaktionstemperatur ungenügend. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen beim Start der Reaktion lassen sich nur aus dem Anstieg der Temperatur keine Rückschlüsse auf den Einfluss des Drucks schließen.

Die Temperaturverläufe und die maximal erreichte Temperatur eignen sich jedoch während der Versuchsdurchführung sehr gut zu bestimmen, wann die Reaktion beendet und der maximale Umsatz erreicht wurde.

4.1.2 Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie ΔH_R lässt sich durch Lösen der Wärmebilanz, wie in [33] erläutert, mit dem Reaktorbett als Kontrollvolumen berechnen.

Die Wärmebilanz ergibt sich zu:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\dot{Q}_D(t) - \dot{Q}_V(t) - r(t) \Delta H_R \quad (4.1)$$

Das partielle Differential $\frac{\partial Q}{\partial t}$ beschreibt die zeitliche Änderung der Wärmemenge im Kontrollvolumen, oder vereinfacht ausgedrückt, die Änderung der im Bettmaterial gespeicherten sensiblen Wärme.

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Dampfmassenstrom \dot{m}_D und die Eintrittstemperatur in den Reaktor T_{ein} sind annähernd konstant. Unter der Annahme, dass gesättigter Dampf beim Eintritt in den Reaktor vorliegt, kann die spezifische isobare Wärmekapazität des Dampfes $c_{p,D,ein}$ einer Dampftafel entnommen werden. Die Austrittstemperatur ist gleich der Betttemperatur T_{Bett} und wird über alle Temperatursensoren im Reaktorbett gemittelt. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von $c_{p,D}$ am Austritt aus dem Kontrollvolumen folgt $c_{p,D,ein} = c_{p,D,aus} = c_{p,D}$.

Für $\dot{Q}_D(t)$ kann man somit folgendermaßen für jeden Zeitpunkt t berechnen:

$$\dot{Q}_D(t) = \dot{m}_D c_{p,D} (T_{ein}(t) - T_{Bett}(t)) \quad (4.2)$$

Unter Vernachlässigung des Wärmeübergangs an der Reaktorinnenwand, also $T_W = T_{Bett}$ und der Annahme isothermer Bedingungen an der Außenwand des Reaktors, gegeben durch die konstante Beheizung mit Thermoöl, kann $\dot{Q}_V(t)$ mithilfe des Fourierschen Gesetzes abgeschätzt werden:

$$\dot{Q}_V(t) = \lambda_{St} \frac{T_{Bett}(t) - T_{Reaktor}}{\ln \frac{r_a}{r_i}} 2 \pi h_{Bett} \quad (4.3)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ_{St} der Reaktorwand (Edelstahl, 1.4301) kann dem VDI-Wärmeatlas [37] und die Maße für r_i und r_a dem Kapitel 3.2 entnommen werden. Die expandierte Betthöhe h_{Bett} wird mit den Gleichungen aus Kapitel 2 berechnet. Die in der Gleichung verwendete Temperatur T_R stellt die Systemtemperatur des Reaktors zu Versuchsbeginn und die Temperatur des Thermoöls an der Außenseite des Reaktors dar.

Da der Term $r \Delta H_R$ in Gleichung 4.1 einem Differential der Form $\frac{\partial(\Delta H_R)}{\partial t}$ entspricht, kann man diese Gleichung integrieren und nach ΔH_R auflösen:

$$\Delta H_R = - \int_{Q_0}^{Q(t)} dQ - \int_0^t \dot{Q}_D(t) + \dot{Q}_V(t) dt \quad (4.4)$$

4.1.3 Reaktionsrate

Um die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmen zu können, muss die Reaktionsrate berechnet werden. Es stehen dazu verschiedene Methoden zur Verfügung. Die weitaus einfachste besteht darin, den Differenzquotienten zwischen zwei Temperaturen zu bestimmten Zeitpunkten zu bilden.

$$r = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (4.5)$$

Dieser Quotient entspricht der Steigung einer Geraden zwischen zwei zu bestimmten Zeitpunkten gewählten Temperaturen. Abbildung 4.1 zeigt einen Temperaturverlauf und die zur Bestimmung der Reaktionsrate gewählten Temperaturen und Zeitpunkte. In diesem Fall entspricht die Reaktionsrate für den Versuch bei 120 °C und 2,5 bar dem Wert 0,380 °C/s.

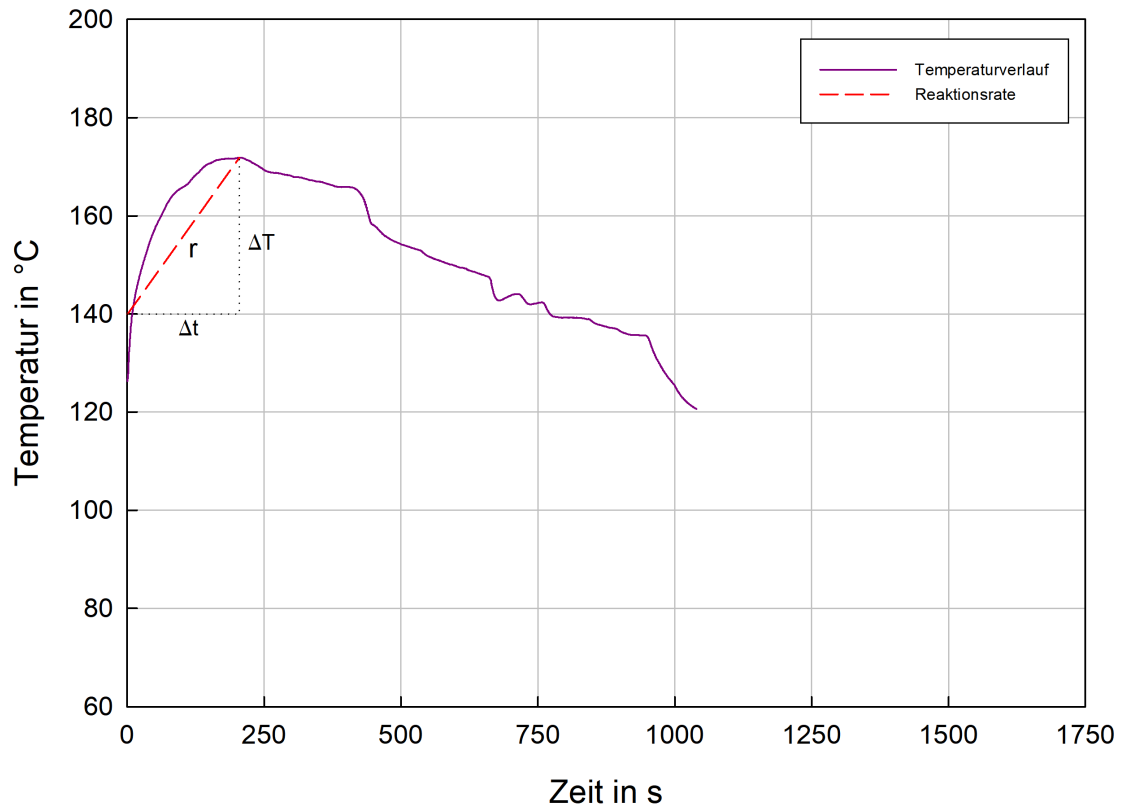


Abbildung 4.1: Temperaturverlauf und Berechnung von Reaktionsrate r bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2,5\text{ bar}$

Mit dieser Auswertung kann die Reaktionsrate zwar relativ schnell und einfach berechnet werden, jedoch nicht mit der Fachliteratur oder Simulationsergebnissen verglichen werden. Die Darstellung eines zeitlichen Verlaufs der Rate ist ebenfalls nicht möglich.

Für eine rasche, qualitative Auswertung, um einen ersten Trend feststellen zu können, ist diese Methode geeignet genug und wurde auch dafür genutzt. Für eine genauere Auswertung der Reaktionsrate ist die Berechnung im folgenden Kapitel besser geeignet.

Wärmebilanz

Eine weitere Methode zur Berechnung der Reaktionsrate ist über die zuvor aufgestellte Wärmebilanz (Gleichung 4.1) möglich. Durch Lösen der Bilanz zu einem bestimmten Zeitpunkt t und Einsetzen der zuvor berechneten Reaktionsenthalpie ΔH_R ergibt sich die Wärmebilanz zu:

4 Ergebnisse und Diskussion

$$\int_{Q(t_i)}^{Q(t_{i+1})} dQ = - \int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{Q}_D(t) + \dot{Q}_V(t) + r(t) \Delta H_R dt \quad (4.6)$$

Integration liefert die Reaktionsrate $r(t)$ für jeden Zeitpunkt t .

Die Reaktionsrate auf diese Art zu berechnen ermöglicht die Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion. Außerdem wird nicht nur der Temperaturanstieg für die Berechnung herangezogen, sondern auch die sensible Wärme des Reaktorbetts, die Reaktionsenthalpie und der Wärmestrom, der dem Reaktor zu- und abgeführt wird. In Abbildung 4.2 ist exemplarisch der zeitliche Verlauf der berechneten Reaktionsrate r für eine Reaktion bei 120 °C und 2,5 bar dargestellt.

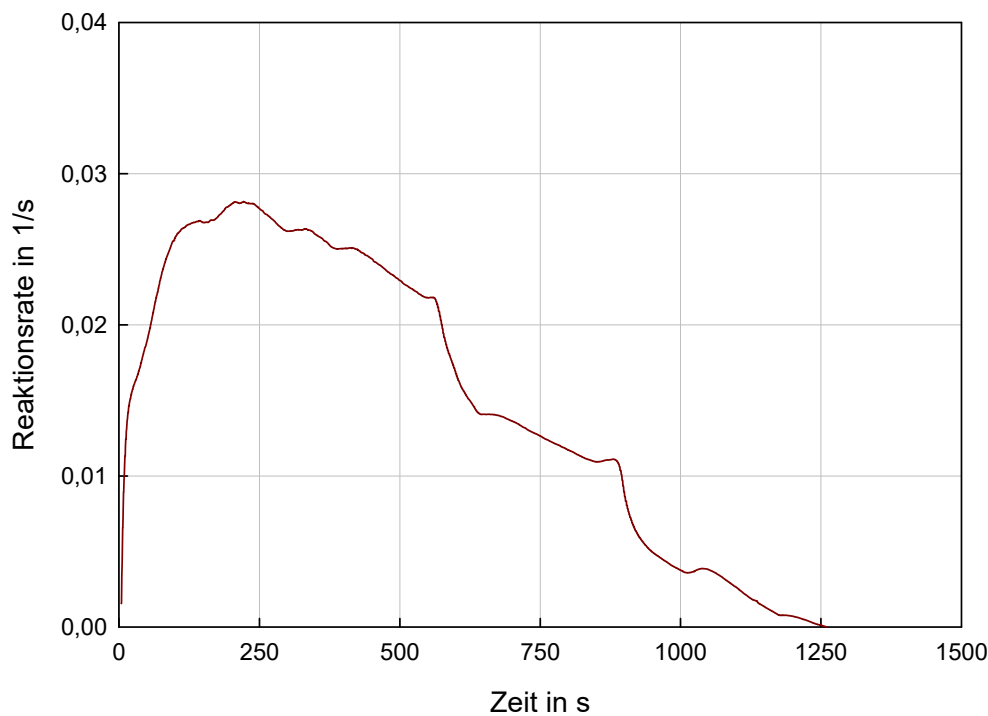


Abbildung 4.2: $r(t)$ bei 120 °C, 2,5 bar

Um die Reaktionsrate für die einzelnen Versuche auszuwerten wurden die pro Zeitschritt berechneten Ergebnisse über den Zeitraum bis zum Abfall der Rate gemittelt, dieser gemittelte Wert wird als \bar{r} bezeichnet.

4.1.4 Massenbilanz

Der Umsatz der Reaktion kann mit einer Massenbilanz für das dem Reaktor zu- und abgeführte Wasser berechnet werden. [13]

4 Ergebnisse und Diskussion

$$n_{H_2O}(t) = \frac{1}{M_{H_2O}} \int_{t_0}^t \dot{m}_D(t) - \dot{m}_{D,baseline} dt \quad (4.7)$$

n_{H_2O} entspricht der durch die Reaktion verbrauchten Menge Wasser, $\dot{m}_D(t)$ dem zeitlichen Verlauf des Dampfmassenstroms am Austritt des Reaktors und $\dot{m}_{D,baseline}$ dem Dampfmassenstrom der vor Beginn des Versuchs eingestellt wurde. Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion folgt $n_{H_2O} = n_{MgO} = n_{Mg(OH)_2}$ und der Umsatz ergibt sich zu:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{n_{MgO,1}(t)}{n_{MgO,0}} \quad \text{mit} \quad n_{MgO,1}(t) = n_{MgO,0} - n_{H_2O}(t) \quad (4.8)$$

Mit dem in Gleichung 4.7 beschriebenen Integral und den Beziehungen aus Gleichung 4.8 ist theoretisch die Berechnung des Umsatzes für jeden Zeitpunkt des Experiments möglich. Leider liefert die Auswertung der vorhandenen Daten Umsätze um die 20%. Die durchgeführten XRD Messungen zeigen aber einen Umsatz von >90% für die Reaktionen.

Ein Grund, warum die Auswertung auf diese Weise nicht möglich ist, liegt in der Tatsache, dass für die Umsetzung von 200 g MgO, nur eine Menge von ca. 89 g H₂O benötigt wird. Aufgrund der, für eine ausreichende Fluidisierung notwendigen, hohen Dampfmassenströme, ist diese geringe Menge bereits nach ca. 120 – 200 s erreicht. Zusätzlich dazu erschwert die Zeitverzögerung der Messung oder das Anhaften von Kondensat in den Zuleitungen zum Messbehälter die Messung. Feine Partikel aus dem Bett, die mit dem Dampf ausgetragen werden können, verfälschen die Messung zusätzlich. Ein Abfallen des Dampfmassenstroms nach dem Reaktorausritt ist mit dieser Methode somit nicht bzw. kaum messbar.

4.1.5 Druckmessung

Die Qualität der Wirbelschicht wurde mithilfe des Druckabfalls im Bett, gemessen mittels eines Differenzdrucksensors, bewertet. Bei konstantem Druckverlust, trotz variierender Leerrohrgeschwindigkeit, liegt eine Wirbelschicht vor. (siehe Kap. 2, Abbildung 2.10b)

Eine Absolutdruckmessung nach dem Reaktor ermöglicht die Einhaltung isobarer Reaktionsbedingungen.

4.1.6 XRD-Messungen

Um offline auf den erreichten Umsatz schließen zu können, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Nach jedem Versuchsablauf wurde eine Probe des umgesetzten Bettmaterials genommen und fein zermahlen.

Das Messprinzip basiert auf dem Debye-Scherrer-Verfahren und ermöglicht die Untersuchung der Probenzusammensetzung durch Röntgenbeugung. Die Atome der Probe

beugen die Röntgenstrahlen auf verschiedene Art und Weise und mithilfe einer Datenbank kann auf die Zusammensetzung geschlossen werden. Der Umsatz wird mit den Molanteilen von MgO und Mg(OH)₂ nach Gleichung 4.9 berechnet.

$$\alpha_{MgO} = \frac{x_{Mg(OH)_2}}{x_{Mg(OH)_2} + x_{MgO}} \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad (4.9)$$

4.1.7 NPK-Modell

Zur weiteren Auswertung der berechneten Reaktionsraten wird das NPK (nonparametric kinetics) Modell von F. Birkelbach ¹ verwendet. Diese Methode ermöglicht eine einfache Auswertung der Daten im Hinblick auf den Abstand zum Reaktionsgleichgewicht, vgl. [5].

Der Vorteil der NPK-Methode liegt darin, dass der Einfluss der Terme $f(\alpha)$, $k(T)$ und $h(p)$ in Gleichung 2.11 voneinander getrennt betrachten werden können, ohne zuvor spezielle Annahmen bzgl. der Reaktionsmodelle für die einzelnen Einflussgrößen treffen zu müssen. Um mithilfe dieses Algorithmus die vorhandenen Daten auswerten zu können, muss bei der Durchführung der Versuche darauf geachtet werden, dass die Daten gleichmäßig in der Versuchsmatrix verteilt sind (siehe Kap. 4.2), vgl. [7].

Für die Auswertung wurde der Einfluss des Umsatzes α auf die Reaktionsrate vernachlässigt, da für diese Größe kein zeitlicher Verlauf aus den vorhandenen Daten bestimmt werden konnte und zusätzlich dazu die Ergebnisse der XRD-Messungen nur den Umsatz am Ende der Reaktion wiedergeben. Auch aufgrund des schnellen Reaktionsablaufs (120 s - 200 s) wären Experimente zur Bestimmung von Teilumsätzen nicht sinnvoll bzw. durchführbar gewesen.

Als Kriterium um den Abstand zum Gleichgewicht bewerten zu können, wird $\frac{G_z}{RT}$ herangezogen. Dieser Wert kann als die normierte, treibende thermodynamische Kraft der Reaktion interpretiert werden. Die Vorteile in der Verwendung dieses Werts liegen daran, dass er ab einem gewissen Abstand zum Gleichgewicht nicht gegen einen spezifischen Wert konvergiert und dimensionslos ist, vgl. [5].

Weitere Details zum Reaktionsgleichgewicht und der kinetischen Gleichung siehe Kapitel 2. In der korrespondierenden Fachliteratur von Birkelbach et al., [5, 6, 7], und Deutsch et al., [12], finden sich detaillierte Ausführungen zum NPK-Modell.

4.2 Versuche

Um die Kinetik der Reaktion zu untersuchen, sind nach Gleichung 2.11 der Druck, die Temperatur, sowie der Umsatz Einflussgrößen. Bei den durchgeführten Versuchen wurden Druck und Temperatur variiert, um Rückschlüsse auf den Druckeinfluss ziehen

¹Dipl.-Ing. Felix Birkelbach, TU Wien, Institut für Energietechnik und Thermodynamik, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

4 Ergebnisse und Diskussion

zu können. Der Umsatz wird wie in Kapitel 4.1.6 erläutert mithilfe von XRD-Messungen beurteilt.

Der betrachtete Temperaturbereich liegt zwischen 120 °C und 140 °C.

Ein weiteres Kriterium für die Kinetik ist der Abstand zum Reaktionsgleichgewicht (siehe Kap. 2). Dieser Abstand ergibt sich zusammen mit der Temperatur durch die Variation des Drucks. Der Druckbereich (p_{abs}) liegt zwischen 1,5 bar und 3,0 bar, mit einem Intervall von 0,5 bar. Dieser Bereich und das Intervall wurden aufgrund der Limitierungen durch die Versuchsanlage gewählt.

Um den Einfluss unterschiedlicher Fluidisierungsgeschwindigkeiten vernachlässigen zu können, wird die Fluidisierungszahl für alle Versuche konstant gehalten. Die Auswahl der entsprechenden Geschwindigkeit erfolgt basierend auf den in [4] im Zuge von Kaltversuchen ermittelten Werten. Die für alle Versuche beibehaltene Fluidisierungsgeschwindigkeit entspricht $15 * u_{mf}$, wodurch die u_f je nach Druck und Temperatur im Bereich von 0,15 m/s und 0,2 m/s liegt.

Das verwendete Bettmaterial wurde in [4] ausreichend auf den Einsatz in einer Wirbelschicht sowie auf seine mechanischen Eigenschaften (Korngrößenverteilung, Dichte, etc.) untersucht, weswegen auf die Durchführung von Kaltversuchen verzichtet wurde.

Für die Versuche wird jeweils eine Menge von 200 g MgO verwendet, um einen Einfluss unterschiedlicher Betthöhen ebenfalls ausschließen zu können.

4.2.1 Versuchsablauf

Tabelle 4.1: *Massenstrom \dot{m}_D bei gegebenem Druck p_{abs}*

p_{abs} in bar	\dot{m}_D in kg/h
1,5	1,4
2,0	1,8
2,5	2,2
3,0	2,5
(3,5)	(2,9)

Vor Beginn eines Versuchs wird der Reaktor befüllt und die Kugelhähne für Reaktorein- und -austritt geschlossen. Am Ölthermostat wird die Systemtemperatur T_R eingestellt und Reaktor sowie Bettmaterial vorgeheizt. Über den Bypass des Reaktors und den beiden Nadelventilen wird Druck und Massenstrom manuell auf p_{abs} und \dot{m}_D geregelt. Tabelle 4.1 zeigt den für einen vorgegebenen Druck einzustellenden Massenstrom.

Sobald im Reaktorbett eine Abweichung von $\pm 5^\circ\text{C}$ zu T_R erreicht ist (Kontrolle über die Sensoren im Bett), sowie p_{abs} und \dot{m}_D stabile Messwerte aufweisen, wird auf den Reaktor, durch Öffnen der entsprechenden Kugelhähne bei Aus-, Eintritt und Schließen des Bypasses, umgeschaltet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Dampfzufuhr zum Reaktor und die Beheizung wird gestoppt wenn T_{Bett} wieder T_R erreicht. Dazu wird der Kugelhahn beim Reaktoreintritt geschlossen und der Bypass geöffnet. Der Kondensatablass vor dem Reaktoreintritt wird ebenfalls geöffnet um den verbleibenden Dampf im Dampferzeuger abzulassen.

Im Anschluss wird der Reaktor mit Druckluft durchströmt um diesen abzukühlen und anhaftende Restfeuchte im Bett abzuführen. Abschließend wird eine Probe für die XRD-Messung genommen.

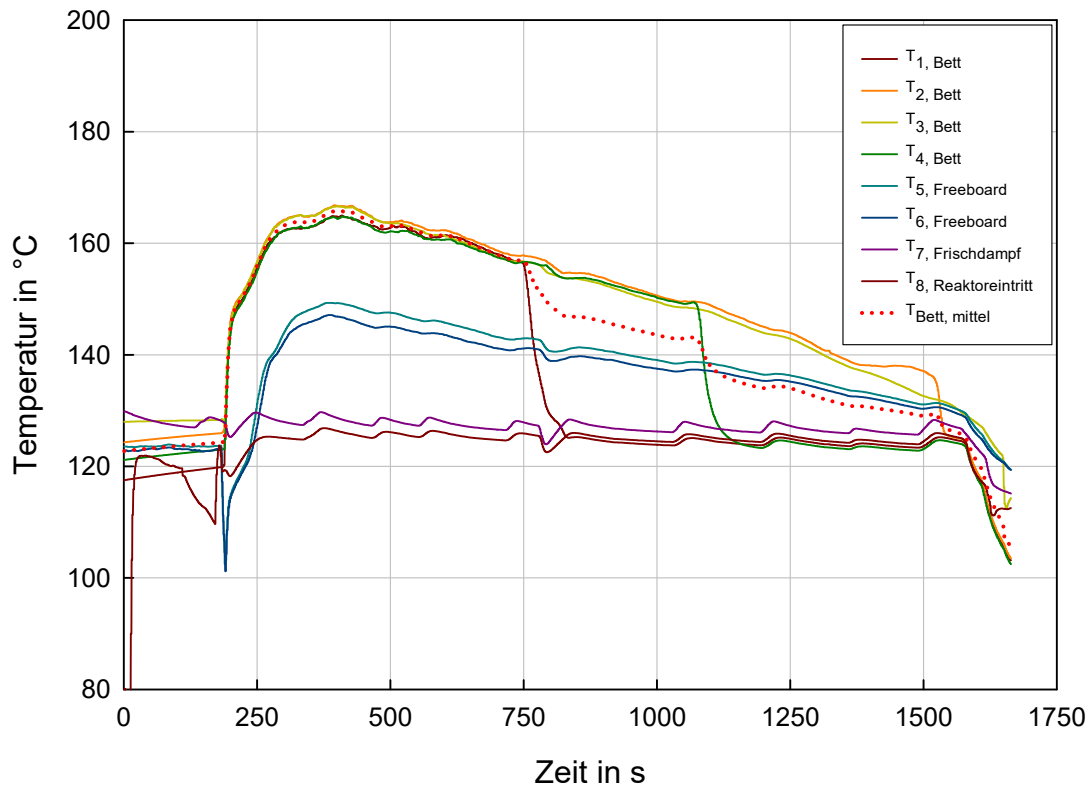


Abbildung 4.3: Temperaturverläufe des Versuchs bei T_R 130 °C und 2,5 bar

In Abbildung 4.3 sind die aufgezeichneten Temperaturverläufe für einen Versuch dargestellt. Man erkennt, den Zeitpunkt des Versuchsbeginns gekennzeichnet durch den Anstieg der Temperaturen $T_1 - T_6$ und das auf T_R vorgeheizte Bettmaterial. Auch ist ersichtlich, wie die Reaktoreintrittstemperatur T_8 der Frischdampf Temperatur T_7 folgt und die durch den nicht kontinuierlichen Betrieb des Dampferzeugers (Speisewasserzufuhr, Ein-/Aus-Regelung der Heizstäbe) erzeugten Temperaturschwankungen sind gut sichtbar. Bei jedem der durchgeführten Versuche ist innerhalb der ersten Minuten auch ein steiler Temperaturanstieg sichtbar. Im Anschluss an diesen steilen Anstieg flacht der

Temperaturverlauf etwas ab, bis zum Erreichen des Maximums. Dieser erste, steile Temperaturanstieg ergibt sich durch die frei werdende Sorptionswärme bei der Bindung des Wasserdampfs an die Oberfläche der Magnesiumoxidpartikel, (siehe Kap. 4.3.3).

Für die Auswertung der Daten wurde von jedem Versuch die Temperatur T_8 für den Reaktoreintritt und die gemittelten Temperaturen $T_1 - T_4$, dargestellt durch die gepunktete Linie, herangezogen.

4.2.2 Versuchsmatrix

Damit möglichst rasch Rückschlüsse auf den Druckeinfluss erkannt werden konnten, wurde eine Matrix in Form eines Messkreuzes mit 5 verschiedenen Messpunkten erstellt. Tabelle 4.2 zeigt diese Matrix. Ziel war bei einer festgesetzten Temperatur, Versuche mit drei verschiedenen Drücken durchzuführen und umgekehrt, wodurch sich der kreuzförmige Aufbau ergibt. Die mit "X" markierten Zellen, stellen die Messpunkte der jeweiligen Versuche dar.

Tabelle 4.2: *Versuchsmatrix*

T_R in °C	p_{abs} in bar		
	1,5	2,0	2,5
120	-	X	-
130	X	X	X
140	-	X	-

In Abbildung 4.4 sind die Reaktionsraten aller durchgeführten Versuche bei ihrem jeweiligen Druck dargestellt. Die blauen Datenpunkte stellen die Messpunkte der Versuchsmatrix aus Tabelle 4.2 dar. Man erkennt bereits einen Einfluss des höheren Drucks auf die Reaktionsrate, wenn nur die Messpunkte bei einer Temperatur von 130 °C betrachtet werden.

Auffällig ist die hohe Reaktionsrate bei einer Temperatur von 120 °C.

Die Auswahl der weiteren Messpunkte erfolgt auf Basis dieser Einschätzungen. Die weiteren Messpunkte sind in Tabelle 4.3 und den roten Datenpunkten in Abbildung 4.4 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

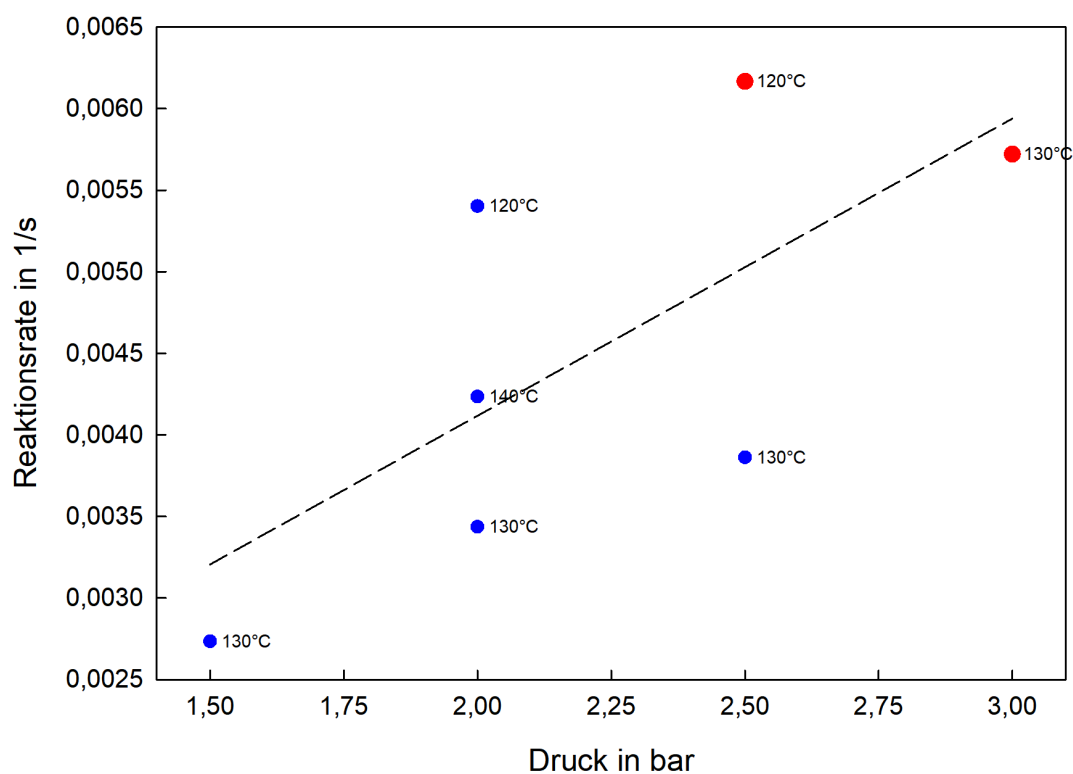


Abbildung 4.4: Reaktionsrate bei konstantem Druck für die Versuchsmatrix aus Tabelle 4.2 (blau) und erweitert wie in Tabelle 4.3 (rot)

Tabelle 4.3: erweiterte Versuchsmatrix

T_R in °C	p_{abs} in bar			
	1,5	2,0	2,5	3,0
120	-	X	X	-
130	X	X	X	X
140	-	X	-	-

4.3 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel finden sich die Ergebnisse der ausgewerteten Versuchsdaten und eine Diskussion dieser.

4.3.1 Reaktionsenthalpie und Umsatz

Löst man das Integral aus Gleichung 4.4 vom Beginn der Reaktion bis zum Erreichen der maximalen Temperatur des jeweiligen Versuchs ergeben sich Reaktionsenthalpien im Bereich zwischen -450 kJ und -630 kJ . Bei 100 % Umsatz, für eine Menge von 200 g MgO , ist die Standardreaktionsenthalpie $\Delta H_R^0 -401,3\text{ kJ}$. In Tabelle 4.4 sind die berechneten Ergebnisse für ΔH_R , sowie die auf die jeweilige Versuchstemperatur T_R umgerechneten Reaktionsenthalpien aufgelistet.

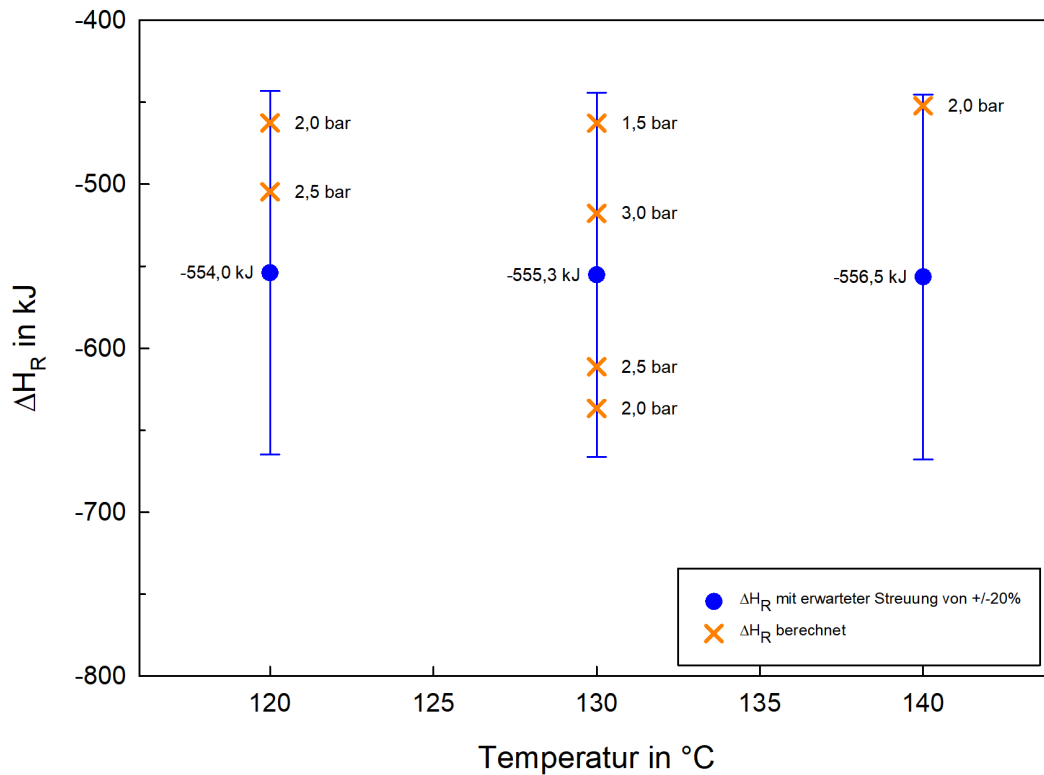


Abbildung 4.5: berechnete Reaktionsenthalpie ΔH_R für T_R

Durch die im Kapitel 4.1.2 getroffenen Abschätzungen für die über die Reaktorwand abgegebene Wärme sind Abweichungen der berechneten Reaktionsenthalpien von $\pm 20\%$ zu erwarten. Abbildung 4.5 zeigt die berechneten Reaktionsenthalpien für die jeweiligen

4 Ergebnisse und Diskussion

Temperaturen mit der erwarteten Streuung. Wie ersichtlich ist, liegen die Ergebnisse im erwarteten Streuungsbereich und die für die Auswertung getroffenen Annahmen sind ausreichend.

Tabelle 4.4: Übersicht für \bar{r} und ΔH_R bei unterschiedlichem Druck und Temperatur

T_R in °C	p_{abs} in bar	ΔH_R in kJ	\bar{r} in 1/s	$\Delta H_R^{T_R}$ in kJ
120	2,0	-462,6	0,0054	-554,0
120	2,5	-504,6	0,0062	-554,0
130	1,5	-462,7	0,0027	-555,3
130	2,0	-636,6	0,0034	-555,3
130	2,5	-611,2	0,0039	-555,3
130	3,0	-517,7	0,0057	-555,3
140	2,0	-452,1	0,0042	-556,5

XRD-Messungen (siehe Kapitel 4.1.6) liefern für die durchgeführten Versuche nahezu vollständige Umsätze von $>90\%$. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für ΔH_R zeigt Tabelle 4.5.

Man kann in dieser Tabelle erkennen, dass die berechneten und gemessenen Reaktionsenthalpien gute Übereinstimmungen aufweisen und den erwarteten Werten entsprechen. Die aufgrund des Reaktionsablaufs angenommenen sehr hohen Umsätze wurden erreicht und mithilfe der XRD-Messungen belegt.

Tabelle 4.5: Vergleich ΔH_R berechnet und mittels XRD ermittelt

T_R in °C	p_{abs} in bar	ΔH_R in kJ	$\Delta H_{R,XRD}$ in kJ	α
120	2,0	-462,6	-542,4	0,98
120	2,5	-504,6	-540,9	0,98
130	1,5	-462,7	-512,0	0,92
130	2,0	-636,6	-542,4	0,98
130	2,5	-611,2	-540,1	0,97
130	3,0	-517,7	-536,5	0,97
140	2,0	-452,1	-533,0	0,96

4.3.2 Gleichgewichtsabstand

In Tabelle 4.4 und Abbildung 4.4 sind die erhaltenen Reaktionsraten für die jeweiligen Versuche dargestellt.

Der Trend einer steigenden Reaktionsgeschwindigkeit bei höherem Druck ist deutlich erkennbar. Dennoch sind die sehr hohen Reaktionsraten bei 120 °C erstaunlich und auf den

4 Ergebnisse und Diskussion

ersten Blick nicht nachvollziehbar, das die Kinetik grundsätzlich mit höherer Temperatur zunehmen sollte.

Betrachtet man die kinetische Grundgleichung (Glg. 2.11) kommen darin die Terme $k(T)$ und $h(p)$ vor. $k(T)$ beschreibt den Einfluss der Temperatur, berechnet nach dem Ansatz von Arrhenius, und $h(p)$ den Einfluss des Drucks auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Vergleicht man die berechneten Reaktionsraten wie in Abbildung 4.4 dargestellt, sieht man zwar den Einfluss des Drucks auf die Reaktionsrate, jedoch auch den der Temperatur. Um die Einflüsse von Druck und Temperatur getrennt auswerten zu können, wird der Abstand zum Reaktionsgleichgewicht herangezogen.

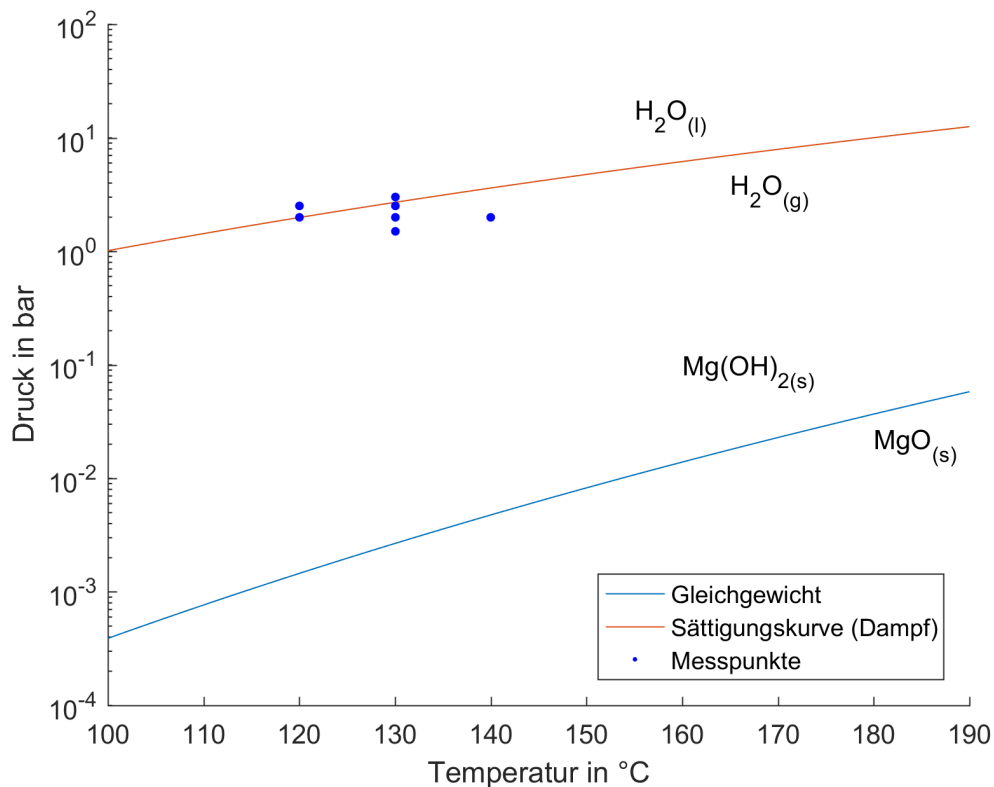


Abbildung 4.6: Gleichgewichtskurve inkl. Sättigungskurve für H_2O und Messpunkten

Abbildung 4.6 zeigt die Gleichgewichtskurve für das betrachtete Reaktionssystem sowie die Sättigungskurve für Wasserdampf. Die grünen Punkte stellen die durchgeführten Messpunkte aus Tabelle 4.3 dar. Man erkennt, dass sich alle Messpunkte nahe der Tau- linie des Wasserdampfs befinden, was sich durch den Aufbau der Versuchsanlage ergibt. Der Abstand der Messpunkte zum Gleichgewicht ist ebenfalls unterschiedlich und wie in Kapitel 2 beschrieben, verläuft eine Reaktion langsamer, wenn man sich näher am Gleichgewicht befindet und schneller, wenn man weiter vom Gleichgewicht entfernt ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

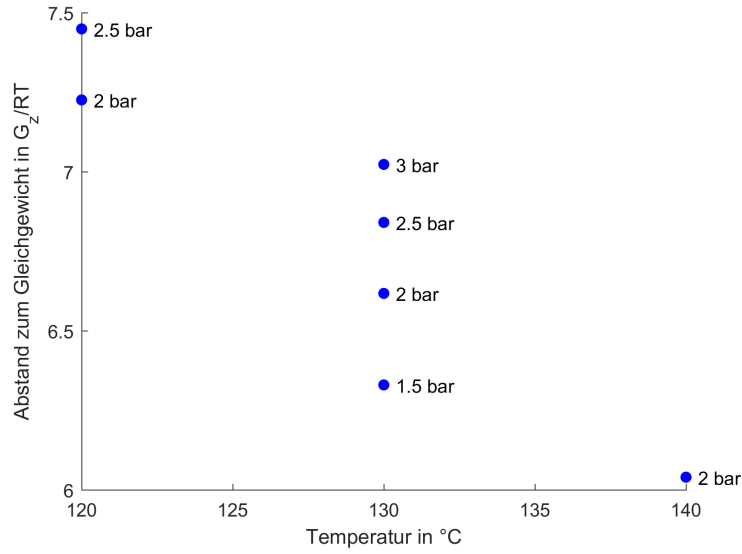


Abbildung 4.7: Abstand zum Gleichgewicht bei gegebenem Druck und T_R

Mithilfe des in Kapitel 4.1.7 beschriebenen Algorithmus kann der Abstand zum Reaktionsgleichgewicht berechnet werden. Abbildung 4.7 zeigt den Gleichgewichtsabstand für die verschiedenen Reaktionstemperaturen und Drücke. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C ist der Abstand zum Gleichgewicht am größten und wird mit steigendem Druck größer, womit sich die hohen Reaktionsraten erklären lassen.

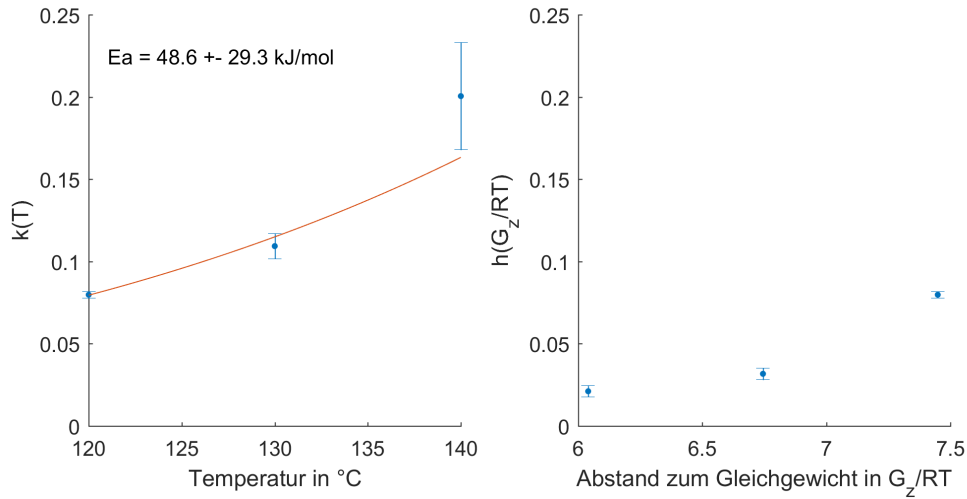


Abbildung 4.8: Einfluss von Temperatur und Gleichgewichtsabstand auf die Reaktionsrate

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird mithilfe des Gleichgewichtsabstand über $h(\frac{G_Z}{RT})$ dargestellt und ist im rechten Teil von Abbildung 4.8 ersichtlich. Der linke Teil dieser Abbildung zeigt den Einfluss der Temperatur nach dem Ansatz von Arrhenius, der als $k(T)$ in Gleichung 2.11 eingeht. Die Schwankung der Aktivierungsenergie E_a resultiert einerseits aus der geringen Zahl an untersuchten Temperaturniveaus und andererseits dem einzelnen Messpunkt bei einer Temperatur von 140 °C. Der deutliche Anstieg der Reaktionsrate mit steigendem Abstand zum Reaktionsgleichgewicht und somit steigendem Druck bestätigt zusätzlich, zu dem in Abbildung 4.4 dargestellten Trend, die Hypothese, dass mit steigendem Druck die Reaktionsgeschwindigkeit für das untersuchte Reaktionssystem zunimmt.

4.3.3 Literaturvergleich

Aus der Fachliteratur sind bisher keine Versuche zur Reaktionskinetik von $MgO/Mg(OH)_2$ bei Dampfpartialdrücken >1 bar in einer Wirbelschicht bekannt. Lediglich Kato et al. [18] führte Untersuchungen in einem Festbettreaktor bei Partialdrücken zwischen 0,3 und 2,03 bar durch.

Abbildung 4.9a zeigt die Temperaturverläufe aus Kato et al. bei unterschiedlichem Druck und Abbildung 4.9b stellt die Temperaturverläufe der Versuche aus dieser Arbeit dar. Der Trend zu höheren Temperaturen und rascheren Reaktionsraten ist in beiden Abbildungen deutlich erkennbar. Betrachtet man die Zeitachsen (links in Minuten, rechts in Sekunden) beider Abbildungen, erkennt man, dass bei den Versuchen im Festbett von Kato deutlich langsamere Reaktionsrate erreicht wurden. Die Zeit bis zur maximale Reaktionstemperatur beträgt in etwa 30 bis 45 min, wohingegen diese bei den durchgeführten Versuchen in der Wirbelschicht um den Faktor 10 auf ca. 3 bis 4 min reduziert werden konnte.

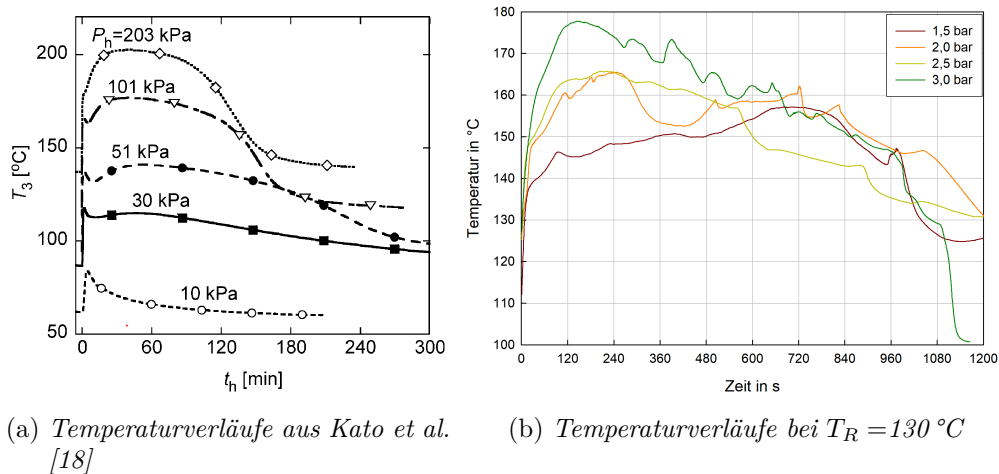


Abbildung 4.9: Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Betttemperatur

Aufgrund der sehr guten Wärme- und Stoffübertragungseigenschaften der Wirbelschicht konnten annähernd vollständige Umsätze und hohe Reaktionsraten erreicht werden. Die Versuche im Festbett von Kato et al. waren durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Bettmaterials und der nicht stattfindenden Durchmischung in der Reaktionsrate limitiert. Die höheren Temperaturen ergeben sich einerseits aus der Konstruktion der Reaktoren und andererseits durch die Reaktion in Wirbelschicht bzw. dem Festbett. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Bettmaterials führt in einem Festbettreaktor zu höheren Temperaturen im Bett, da die Reaktionswärme schlechter abtransportiert werden kann. Ein inhomogenes Temperaturprofil ist die Folge. Bei Reaktion in einer Wirbelschicht lässt sich durch die sehr gute Durchmischung eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Bett erreichen.

In beiden Abbildungen (4.9a, 4.9b) ist der erste Anstieg der Temperatur durch die entstehende Sorptionswärme sehr gut sichtbar. Der anschließende flachere Temperaturanstieg, entsteht durch die einsetzende Hydratisierungsreaktion. Dieser Effekt ist bei den Versuchen im Festbett durch ein erstes Maximum deutlicher erkennbar als in der Wirbelschicht, wo nur ein Knick im Temperaturverlauf sichtbar ist. Dieser Knick verschwindet jedoch annähernd mit steigendem Druck, ähnlich den Beobachtungen von Kato et al.

4.3.4 Simulationsergebnisse

Die Simulationsergebnisse basieren auf einem kinetischen Modells das mithilfe der in Kapitel 4.1.7 und Birkelbach et al. [5] beschriebenen Methoden extrapoliert wurde. Die Daten für das generierte Modell stammen von mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelten Messergebnissen, die bei niedrigerem Druck und niedriger Temperatur gemessen wurden. Mithilfe dieses Modells sind für die Messpunkte aus Tabelle 4.3 Simulationen durchgeführt worden.

In Abbildung 4.10 ist das erstellte Reaktionsmodell dargestellt, das ausgehend von den vorhandenen Daten in den Messbereich der Versuche extrapoliert wurde. Die dargestellten Verläufe zeigen die drei Terme $f(\alpha)$, $k(T)$ und $h(p)$ der kinetische Grundgleichung und somit die Einflussgrößen auf die Reaktionsrate. Man erkennt im Modell deutlich den Einfluss des Drucks, der besonders bei niedrigeren Temperaturen und dementsprechend höherem Abstand zum Gleichgewicht größer wird.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 4.11 (unten) ersichtlich. Vergleicht man diese mit den aus den Versuchen berechneten Verläufen für die Reaktionsrate (oben), sind zumindest qualitative Übereinstimmungen was die zeitliche Größenordnung betrifft festzustellen. In Tabelle 4.6 sind die maximalen Reaktionsraten und der Zeitpunkt, bei dem dieses Maximum erreicht wurde, aufgelistet.

Beim Vergleich der Daten aus Simulation und Versuch sind jedoch einige Limitationen zu beachten, die daher nur einen qualitativen Vergleich ermöglichen und die Abweichungen der Reaktionsraten zueinander erklären. Das Bettmaterial, mit dem die Daten für das Reaktionsmodell erhoben wurden, entspricht nicht demselben, mit dem die Versuche in

4 Ergebnisse und Diskussion

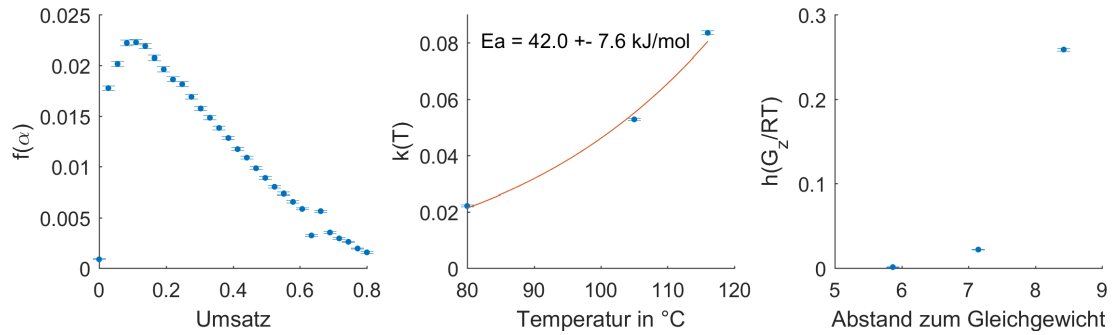


Abbildung 4.10: Reaktionsmodell

Tabelle 4.6: Vergleich der Reaktionsraten r und Dauer t bis zum Temperaturmaximum

T_R in °C	p_{abs} in bar	Versuch		Simulation	
		r_{max} in 1/s	t in s	r_{max} in 10^{-2} /s	t in s
120	2,0	0,0068	156	0,0076	234
120	2,5	0,0081	137	0,0160	108
130	1,5	0,0044	697	0,0025	714
130	2,0	0,0042	246	0,0038	468
130	2,5	0,0045	205	0,0049	366
130	3,0	0,0072	150	0,0057	312
140	2,0	0,0054	204	0,0016	1122

dieser Arbeit durchgeführt wurden. In Gravogl et al. [16] wurde der Einfluss der Beschaffenheit und der Ursprung des Bettmaterials auf die Reaktionseigenschaften von MgO diskutiert. Zusätzlich zu dem unterschiedlichen Bettmaterial ist das Reaktionsregime der in der Wirbelschicht durchgeführten Versuche nicht mit dem in der Thermogravimetrie vergleichbar.

Auffallend beim Vergleich der Daten ist, dass sich die Reaktionsraten der Simulation generell um den Faktor 10^{-2} von denen des Versuchs unterscheiden, wobei die quantitativen Abweichungen je nach Messpunkt größer oder geringer sind. Die Zeitpunkte, an dem das Maximum der Reaktionsrate erreicht ist, stimmen ebenfalls größtenteils überein. Das in der Simulation erwartete Bild einer steigenden Reaktionsrate mit höherem Druck konnte somit durch die Versuche qualitativ bestätigt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

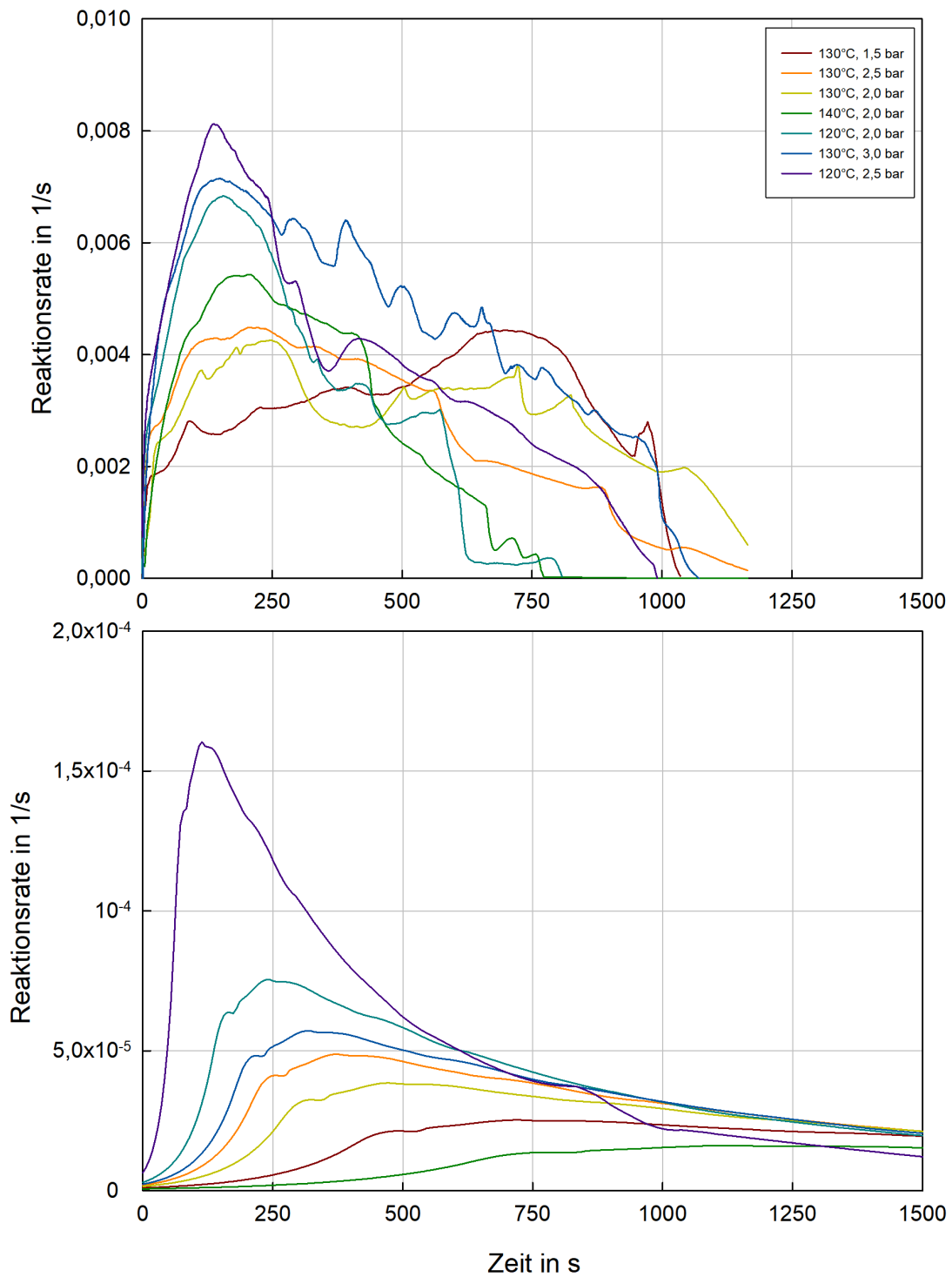


Abbildung 4.11: Reaktionsrate gegen Zeit für experimentelle Versuche (oben) und Simulation (unten)

4.4 Zukünftige und weiterführende Untersuchungen

Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit der Annahme eines Zusammenhangs zwischen hohem Druck und schnelleren Reaktionsgeschwindigkeiten überein, maßgeblich dafür ist der Einfluss des Drucks auf den Abstand zum Reaktionsgleichgewicht. Dennoch sind weitere Versuche mit verbesserter Feineinstellmöglichkeit sinnvoll.

4.4.1 Experimente

Reaktionstemperatur

Bei konstantem Druck und geringeren Temperaturen vergrößert sich der Gleichgewichtsabstand, bei steigenden Temperaturen verringert sich dieser. Ruft man sich Abbildung 2.8 in Erinnerung sieht man, dass der Abstand am größten ist, wenn man sich an der Sättigungslinie von Wasserdampf befindet.

Die höchsten Reaktionsraten bei konstantem Druck wurden bei den Versuchen mit $T_R = 120\text{ °C}$ gemessen und diese konnten auch bei anderen Reaktionstemperaturen mit höherem Druck nicht erreicht werden. Weitere Untersuchungen bei dieser oder geringeren Temperaturen sind darum anzuraten. Die große Schwierigkeit dabei ist jedoch das Problem der Kondensation des Wasserdampfs an der Reaktorinnenwand. Eine Änderung des Versuchsaufbaus ist somit notwendig. Das Problem der Kondensation, für das noch eine Lösung gefunden werden muss, ist auch der Grund, warum in der vorliegenden Arbeit keine Versuche bei geringeren Temperaturen durchgeführt wurden (siehe Kap. 3.4). Versuche bei 120 °C und einem Druck von $>2\text{ bar}$ sind bereits kritisch da beim Entleeren des Reaktors, beginnende Kanalbildung, bedingt durch eine höhere Feuchte des Bettmaterials, beobachtet wurde.

Weitere Versuche bei höheren Temperaturen als 140 °C sollten ebenfalls durchgeführt werden. Für ein genaueres Reaktionsmodell werden weitere Daten, auch bei geringeren Abständen zum Gleichgewicht benötigt, um die Reaktion besser voraussagen zu können. Für eine weitere Detaillierung des Modells ist das Erheben von Umsatzdaten über den Verlauf der Reaktion ebenfalls anzuraten, da dieser neben Druck und Temperatur Eingang in die kinetische Grundgleichung (Glg. 2.11) hat.

Reaktionsdruck

Bedingt durch den Versuchsaufbau waren keine weiteren Untersuchungen bei höheren Drücken möglich. Die erhobenen Daten bestätigen dennoch den Einfluss des Drucks auf die Reaktionsrate. Um ein genaueres Bild über dieses Verhalten zu erhalten, sind auch hier weitere Versuche anzuraten.

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Bettmaterial

Knoll et al. [22] legt $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als einen vielversprechenden Kandidaten für thermochemische Energiespeicher nahe. Literatur zum Reaktionsverhalten und Zyklusstabilität

von Calciumoxalat-Monohydrat in einem Wirbelschichtreaktor liegt derzeit nicht vor, weswegen weitere Untersuchungen dieser Verbindung sinnvoll erscheinen. Ein Problem bei Verwendung dieser Verbindung als Bettmaterial liegt an der hohen Kohäsivität. Entsprechende Adaptionen am Wirbelschichtreaktor sind deshalb notwendig und eine Evaluierung des Fluidisierungsverhaltens von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchführen zu können.

Mit Partikelgrößen, des in Knoll et al. [22] verwendeten Materials, kleiner als $3\ \mu\text{m}$ lässt sich das Material der Gruppe C nach Geldart zuordnen. Eine Fluidisierung dieses Materials ist somit schwierig und nur unter Zuhilfenahme zusätzlicher (mechanischer) Hilfsenergie möglich. Eine einfache aber vielversprechende Methode dieses Verhalten zu kompensieren ist durch Einbringen von Vibrationen in die Wirbelschicht, wie in der Fachliteratur [23, 26, 28] für bspw. Stärke erläutert. Aufgrund dieser notwendigen Anpassungen und Untersuchungen wurden auf weitere Untersuchungen mit $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in dieser Arbeit verzichtet.

4.4.2 Versuchsaufbau

Einige der vorgeschlagenen Versuche erfordern eine Adaption des Versuchsaufbaus. Die Maßnahmen dazu sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Eine konstante Dampfversorgung hat sich bereits in der Arbeit von Bartik [4] als kritisch für stabile Messwerte erwiesen. Aus diesem Grund wurde die Rückführung von kondensiertem Dampf in den Dampferzeuger, wie in Kapitel 3 erläutert, umgesetzt. Das Verhalten des Aufbaus ist somit deutlich stabiler, dennoch konnten Druckschwankungen aufgrund der notwendigen Zufuhr von Speisewasser mit Raumtemperatur nicht vermieden werden. Um diesen Problemen in Zukunft weiter entgegen zu wirken, gibt es mehrere Anpassungsmöglichkeiten. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Dampfspeichers, wobei hier eine sehr gute Wärmedämmung erforderliche ist, um Verluste durch Kondensation zu vermeiden. Der verwendete Dampferzeuger kann auch durch einen Spiralverdampfer ersetzt werden. Der Vorteil eines Spiralverdampfers, wie in Criado et al. [10] verwendet, liegt einerseits darin, dass diesem eine definierte Menge Wasser zugeführt werden und somit der Massenstrom exakt eingestellt werden kann. Andererseits ist eine Verdünnung des Dampfes durch die kontrollierte Zufuhr von Luft oder N_2 möglich, womit eine gezielte Variation des H_2O -Partialdrucks möglich wird.

Relativ einfach kann auch Druckluft als Fluidisierungs- und Trägermedium des Wasserdampfes verwendet werden. Nach dem vorhandenen Druckminderer (F-001) muss dazu lediglich ein Luftvorwärmer und eine Durchflussmessung installiert werden.

Eine Feuchtemessung am Reaktorausstritt, wie im Versuchsaufbau von Criado et al. [10] umgesetzt, würde eine Onlinemessung des Umsatzes ermöglichen. Filter mit Differenzdruckmessung sind jedoch vor einer Feuchtemessung unbedingt vorzusehen, um den Eintritt von Staub, wie in der Arbeit von Bartik [4] aufgetreten, zu verhindern.

Der Einbau eines automatisierten Druckregelventils oder eine Steuerung des vorhandenen Dampferzeugers über ein Leitsystem sind weitere Verbesserungen, die jedoch aufgrund

4 Ergebnisse und Diskussion

der Größe des Aufbaus (Rohrdurchmesser des Regelventils) und der internen Regelung des Dampferzeugers nicht zielführend sind.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Druck auf die reversible Hydratisierungsreaktion $\text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ in einer Wirbelschicht untersucht. Für die Durchführung der Experimente ist ein Versuchsstand, der 200 g Bettmaterial fasst, konzipiert und gebaut worden. Die Funktionalität und die maximal möglichen Betriebsparameter wurden durch die Inbetriebnahme ohne Bettmaterial erhoben. Die Kinetik der Reaktion ist anschließend anhand von Temperaturverläufen, aus Versuchsreihen mit variierendem Druck und Temperatur, untersucht worden. Die durchgeführten Messungen wurden um einen stabilen Betriebspunkt (Druck, Temperatur) der Anlage mithilfe einer Versuchsmatrix systematisch verteilt. Zur Validierung der Ergebnisse erfolgte eine XRD-Analyse (Reaktionsumsatz) sowie eine Simulation der jeweiligen Messpunkte mithilfe eines bereitgestellten Reaktionsmodells. Der Einfluss des Druckes ist anhand des Abstands zum Reaktionsgleichgewicht identifiziert worden. Ein Literaturvergleich mit experimentellen Daten aus Festbettversuchen ermöglichte die qualitative Verifizierung der Ergebnisse.

Der eigens für die Messreihen konzeptionierte Versuchsstand erfüllte die gestellten Herausforderungen. Kondensation des Wasserdampfs im Reaktor, ein Problem aus früheren Versuchsaufbauten, konnte durch die Beheizung der Reaktorwand mit Thermoöl verhindert werden. Die Verwendung von Wasserdampf, der zugleich als Fluidisierungsmedium und Reaktionspartner diente zeigt auch ohne Beigabe eines zusätzlichen Trägermediums (N_2 , Luft) keinen negativen Einfluss auf die Stabilität der Wirbelschicht. Eine ausreichende und stabile Dampfversorgung ist durch die durchgeführte Modifikation am Dampferzeuger mit einer Rückführung von kondensiertem Dampf erreicht worden. Eine Online-Messung des Reaktionsumsatzes war nicht in der geplanten Form möglich und sollte in Zukunft mithilfe einer Feuchtemessung erfolgen. Um noch höhere Reaktionsdrücke zu erreichen sind weitere Adaptionen an der Dampfversorgung anzuraten.

Anhand des Reaktionsablaufs waren nahezu vollständige Umsätze zu erwarten, die durch XRD-Analysen bestätigt wurden. Im Gegensatz zur Literatur sind in den durchgeführten Versuchen weit höhere Umsätze erzielt worden. Diese lassen sich durch die verbesserten Wärme- und Stofftransporteigenschaften der Wirbelschicht sowie dem zur Fluidisierung notwendigen Dampfüberschuss erklären.

Der Zusammenhang zwischen steigenden Reaktionsraten und steigendem Druck ist durch die erhaltenen Ergebnisse bestätigt worden. Speziell der Einfluss des Gleichgewichtsabstands auf die Kinetik der Reaktion wird durch die Messungen bei gleichem Druck und unterschiedlichen Temperaturen belegt. Der Gleichgewichtsabstand und in weiterer Folge der Druckeinfluss führt dazu, dass trotz niedrigerer Reaktionstemperaturen gleich hohe oder höhere Reaktionsraten als bei größeren Temperaturen erzielt werden. Anders

5 Schlussfolgerung und Ausblick

ausgedrückt bedeutet das, je niedriger die Reaktionstemperatur bei konstantem Druck, desto besser die Kinetik und umgekehrt. Der Abstand zum Gleichgewicht ist jedoch im Bereich der Taulinie des Wasserdampfs begrenzt, da ab diesem Punkt Kondensation auftritt. Die höchsten Umsätze und Reaktionsraten sind bei Versuchen nahe der Taulinie erreicht worden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich die Vorteile der Wirbelschichttechnologie für diese Reaktion. Die ausschließliche Verwendung von Dampf zur Fluidisierung, sowie der untersuchte Druckbereich zwischen 1,5 und 3 bar zeigen, dass sich diese Speichertechnologie zur Nutzung von industrieller Abwärme in Form von Dampf einsetzen lässt.

Weitere Untersuchungen dieses vielversprechenden Reaktionssystems sind notwendig, um es als TCES kommerziell einsetzen zu können. Speziell sollten die Schwerpunkte der Forschung in der weiteren Verbesserung der Zyklusstabilität und Reaktionskinetik liegen. Weiterführende Untersuchungen zur Dehydratisierungsreaktion in einem Wirbelschichtreaktor sind ein weiterer wichtiger Aspekt in der zukünftigen Forschung. Gemeinsam mit den bereits gewonnen Erkenntnissen stellt das Wissen über die Kinetik den Schlüssel zur Verbesserung der Effizienz dieser Speichertechnologie dar.

Literaturverzeichnis

- [1] Girolama Airò Farulla u. a. “A Review of Thermochemical Energy Storage Systems for Power Grid Support”. In: *Applied Sciences* 10.9 (2020), S. 3142. DOI: 10.3390/app10093142.
- [2] Devrim Aydin, Sean P. Casey und Saffa Riffat. “The latest advancements on thermochemical heat storage systems”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41 (2015), S. 356–367. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.054.
- [3] Hans Dieter Baehr und Stephan Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen : mit zahlreichen Tabellen*. 13., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. ISBN: 9783540325130. DOI: 10.1007/3-540-32514-X. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-32514-X>.
- [4] Alexander Bartik. “MgO/Mg(OH)₂ as thermochemical energy storage materials in a fluidized bed reactor”. Diplomarbeit. Wien: Technische Universität Wien, 2018. URL: <https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-118540>.
- [5] Felix Birkelbach, Markus Deutsch und Andreas Werner. “The effect of the reaction equilibrium on the kinetics of gas-solid reactions — A non-parametric modeling study”. In: *Renewable Energy* 152 (2020), S. 300–307. ISSN: 09601481. DOI: 10.1016/j.renene.2020.01.033.
- [6] Felix Birkelbach u. a. “A higher-order generalization of the NPK-method”. In: *Thermochimica Acta* 661 (2018), S. 27–33. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/j.tca.2018.01.005.
- [7] Felix Birkelbach u. a. “NPK 2.0: Introducing tensor decompositions to the kinetic analysis of gas-solid reactions”. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 51.4 (2019), S. 280–290. ISSN: 05388066. DOI: 10.1002/kin.21251.
- [8] Luisa F. Cabeza, Hrsg. *Advances in Thermal Energy Storage Systems : Woodhead Publishing Series in Energy*. Woodhead Publishing, 2015. ISBN: 978-1-78242-088-0.
- [9] Jaume Cot-Gores, Albert Castell und Luisa F. Cabeza. “Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.7 (2012), S. 5207–5224. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2012.04.007.
- [10] Yolanda A. Criado u. a. “Experimental investigation and model validation of a CaO/Ca(OH)₂ fluidized bed reactor for thermochemical energy storage applications”. In: *Chemical Engineering Journal* 313 (2017), S. 1194–1205. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2016.11.010.

Literaturverzeichnis

- [11] Markus Deutsch. “A systematic approach to identify new thermochemical energy storage systems”. Dissertation. Wien: TU Wien, 2017. URL: <https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-98393>.
- [12] Markus Deutsch u. a. “An extension of the NPK method to include the pressure dependency of solid state reactions”. In: *Thermochimica Acta* 654 (2017), S. 168–178. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/j.tca.2017.05.019.
- [13] Gerhard Emig und Elias Klemm. *Chemische Reaktionstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN: 978-3-662-49267-3. DOI: 10.1007/978-3-662-49268-0.
- [14] Guy Ervin. “Solar heat storage using chemical reactions”. In: *Journal of Solid State Chemistry* 22.1 (1977), S. 51–61. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/0022-4596(77)90188-8.
- [15] W. Feitknecht und H. Braun. “Der Mechanismus der Hydratation von Magnesiumoxid mit Wasserdampf”. In: *Helvetica Chimica Acta* 50.7 (1967), S. 2040–2053. ISSN: 0018-019X. DOI: 10.1002/hlca.19670500738.
- [16] Georg Gravogl u. a. “Cycle Stability and Hydration Behavior of Magnesium Oxide and Its Dependence on the Precursor-Related Particle Morphology”. In: *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 8.10 (2018). ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano8100795.
- [17] Andreas Hauer. “SORPTION THEORY FOR THERMAL ENERGY STORAGE”. In: *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*. Hrsg. von Halime Ö. Paksoy. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, S. 393–408. ISBN: 978-1-4020-5290-3.
- [18] Y. Kato, Y. Sasaki und Y. Yoshizawa. “Magnesium oxide/water chemical heat pump to enhance energy utilization of a cogeneration system”. In: *Energy* 30.11-12 (2005), S. 2144–2155. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2004.08.019.
- [19] Yukitaka Kato u. a. “Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump”. In: *Applied Thermal Engineering* 16.11 (1996), S. 853–862. ISSN: 13594311. DOI: 10.1016/1359-4311(96)00009-9.
- [20] Henner Kerskes. “Thermochemical Energy Storage”. In: *Storing energy*. Hrsg. von Trevor M. Letcher. Amsterdam: Elsevier, 2016, S. 345–372. ISBN: 9780128034408. DOI: 10.1016/B978-0-12-803440-8.00017-8.
- [21] Henner Kerskes u. a. “Thermochemische Energiespeicher”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83.11 (2011), S. 2014–2026. ISSN: 0009286X. DOI: 10.1002/cite.201100091.
- [22] Christian Knoll u. a. “Probing cycle stability and reversibility in thermochemical energy storage – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as perfect match?” In: *Applied Energy* 187 (2017), S. 1–9. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.11.053.
- [23] N.J.M. Kuipers, E. J. Stamhuis und A.A.C.M. Beenackers. “Fluidization of potato starch in a stirred vibrating fluidized bed”. In: *Chemical Engineering Science* 51.11 (1996), S. 2727–2732. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00143-1.

Literaturverzeichnis

- [24] D. Kunii, Octave Levenspiel und Howard Brenner. *Fluidization Engineering*. 2nd ed. Burlington: Butterworth-Heinemann, 1991. ISBN: 978-0-08-050664-7.
- [25] G. K. Layden und G. W. Brindley. “Kinetics of Vapor–Phase Hydration of Magnesium Oxide”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 46 (1963), S. 518–522. ISSN: 00027820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb14602.x.
- [26] S. E. Lehmann u. a. “Fluidization characteristics of cohesive powders in vibrated fluidized bed drying at low vibration frequencies”. In: *Powder Technology* 357 (2019), S. 54–63. ISSN: 00325910. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.08.105.
- [27] M. Linder. “14 - Using thermochemical reactions in thermal energy storage systems”. In: *Advances in Thermal Energy Storage Systems : Woodhead Publishing Series in Energy*. Hrsg. von Luisa F. Cabeza. Woodhead Publishing, 2015, S. 357–374. ISBN: 978-1-78242-088-0. DOI: 10.1533/9781782420965.3.357. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782420880500146>.
- [28] E. Marring, A. C. Hoffmann und L.P.B.M. Janssen. “The effect of vibration on the fluidization behaviour of some cohesive powders”. In: *Powder Technology* 79.1 (1994), S. 1–10. ISSN: 00325910. DOI: 10.1016/0032-5910(94)02810-9.
- [29] Z. H. Pan und C. Y. Zhao. “Gas–solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications”. In: *Energy* 130 (2017), S. 155–173. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.102.
- [30] P. Pardo u. a. “A review on high temperature thermochemical heat energy storage”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), S. 591–610. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.014.
- [31] *Paris Agreement*. URL: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- [32] M. E. Perez-Davis, B. I. McKissock und F. Difilippo. “Thermochemical energy storage for a lunar base”. In: *NASA Technical Memorandum 105333* (1992).
- [33] Wladimir Reschetilowski. “Allgemeine Stoff- und Wärmebilanzen als Grundlage der Reaktorberechnung”. In: *Handbuch der Geodäsie*. Hrsg. von Willi Freuden und Reiner Rummel. Bd. 42. Springer Reference Naturwissenschaften. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 1–15. ISBN: 978-3-662-46900-2. DOI: 10.1007/978-3-662-56444-8{\textunderscore}9-1.
- [34] Sylvie Rougé u. a. “Continuous CaO/Ca(OH)₂ Fluidized Bed Reactor for Energy Storage: First Experimental Results and Reactor Model Validation”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.4 (2017), S. 844–852. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04105.
- [35] F. Schaube, A. Wörner und R. Tamm. “High Temperature Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power Using Gas–Solid Reactions”. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 133.3 (2011), S. 031006-031006–7. ISSN: 0199-6231. DOI: 10.1115/1.4004245. URL: <http://dx.doi.org/10.1115/1.4004245>.

Literaturverzeichnis

- [36] Ernst-Ulrich Schlünder und Evangelos Tsotsas. *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten: 33 Tabellen*. Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen/Verfahrenstechnik. Stuttgart: Thieme, 1988. ISBN: 3137130018.
- [37] Springer-Verlag GmbH. *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-19980-6. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [38] J. Sunku Prasad u. a. “A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems”. In: *Applied Energy* 254 (2019), S. 113733. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113733.
- [39] *World Energy Outlook*. OECD/IEA, 2018. ISBN: 9789264064522. DOI: 10.1787/weo-2018-en.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Elektrizitätsbedarf und -produktion (weltweit) aus [39]	2
2.1	Grundprinzip eines TCES aus [14]	4
2.2	Reaktorkonzept mit indirektem (links) und direktem (rechts) Kontakt des Wärmeträgerfluids aus [21]	5
2.3	Schematische Darstellung des Sorptionsprozesses aus [20]	5
2.4	Schematische Darstellung einer chemischen Wärmepumpe und dem zugehörigen Gleichgewichtsdiagramm aus [19]	7
2.5	Arbeitszyklen eines TCES für Gas-Feststoff Reaktionen aus [29]	8
2.6	Einteilung der Reaktionssysteme für TCES aus [30]	9
2.7	Energiedichte bei Gleichgewichtstemperatur aus [30]	10
2.8	Gleichgewichtsdiagramm für MgO-Mg(OH) ₂ inkl. Sättigungskurve für H ₂ O	15
2.9	Konturlinien für verschiedenen Parametrierungen des Gleichgewichtsabstands für das Reaktionssystem CaC ₂ O ₄ /CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O aus [5]	19
2.10	Zustände und Druckabfall einer Wirbelschicht	20
2.11	Klassifikation nach Geldart aus [24]	22
3.1	Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild der Versuchsanlage	27
3.2	Reaktor mit Messstellen und Bypass	32
3.3	Waage mit der Kondensatmesseinrichtung	33
3.4	Dampferzeuger mit Speisewasserbehälter und Rückschlagventil	33
3.5	Wirbelschichtreaktor	35
3.6	Doppelmantelrohr zur Überhitzung des Dampfes	35
3.7	Behälter mit den innenliegenden Kupferspiralen und Schwimmerschalter .	36
3.8	Ölthermostat Julabo SE-6	37
3.9	Übersicht der Messdatenüberwachung und -aufzeichnung	38
3.10	Temperaturverläufe für den Vorversuch bei 110 °C und 1,4 bar	41
3.11	Verlauf des Drucks über die Reaktionszeit	42
3.12	Druckabfall im Bett über die Reaktionszeit	42
3.13	Vorversuch bei 110 °C, 1,4 bar	43
4.1	Temperaturverlauf und Berechnung von Reaktionsrate r bei 120 °C, 2,5 bar	46
4.2	r(t) bei 120 °C, 2,5 bar	47
4.3	Temperaturverläufe des Versuchs bei T _R 130 °C und 2,5 bar	51
4.4	Reaktionsrate bei konstantem Druck für die Versuchsmatrix aus Tabelle 4.2 (blau) und erweitert wie in Tabelle 4.3 (rot)	53
4.5	berechnete Reaktionsenthalpie ΔH _R für T _R	54

Abbildungsverzeichnis

4.6	Gleichgewichtskurve inkl. Sättigungskurve für H ₂ O und Messpunkten . . .	56
4.7	Abstand zum Gleichgewicht bei gegebenem Druck und T_R	57
4.8	Einfluss von Temperatur und Gleichgewichtsabstand auf die Reaktionsrate	57
4.9	Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Betttemperatur	58
4.10	Reaktionsmodell	60
4.11	Reaktionsrate gegen Zeit für experimentelle Versuche (oben) und Simula- tion (unten)	61

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die verschiedenen Reaktionssysteme aus Pardo et al. [30]	10
3.1	Komponentenliste	32
3.2	Ermittelte Werte aus den Tests	40
4.1	Massenstrom \dot{m}_D bei gegebenem Druck p_{abs}	50
4.2	Versuchsmatrix	52
4.3	erweiterte Versuchsmatrix	53
4.4	Übersicht für \bar{r} und ΔH_R bei unterschiedlichem Druck und Temperatur	55
4.5	Vergleich ΔH_R berechnet und mittels XRD ermittelt	55
4.6	Vergleich der Reaktionsraten r und Dauer t bis zum Temperaturmaximum	60