

# Inhaltsverzeichnis

<b><u>Abstract</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>Sammendrag</u></b>	<b><u>2</u></b>
<b><u>1 Einleitung</u></b>	<b><u>3</u></b>
<b><u>2 Speicherung von Sonnenenergie</u></b>	<b><u>5</u></b>
2.1 Chemische Speicherung von Sonnenenergie	5
2.1.1 Reaktionsenergie und Reaktionstemperatur	6
2.1.2 Der SynMet-Prozess	8
2.2 Der Sonnenofen des PSI	9
2.3 Reaktorkonstruktion	11
2.3.1 Die Methode der solaren Herstellen von Zink und Synthesegas	13
<b><u>3 Verweilzeitverhalten</u></b>	<b><u>15</u></b>
3.1 Theoretische Grundlagen	15
3.1.1 Ideale Reaktoren	16
3.1.2 Reale Reaktoren	18
Dispersionsmodell	18
Kaskade idealer Reaktoren	19
3.1.3 Messverfahren zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung	21
<b><u>4 Versuchsaufbau und Durchführung</u></b>	<b><u>23</u></b>
4.1 Experimenteller Aufbau	23
4.2 Durchführung der Experimente	26
4.2.1 Kalibrierung des Massenspektrometers	26
4.2.2 Messreihen	27
4.2.3 Datenerfassung	28
<b><u>5 Auswertung</u></b>	<b><u>29</u></b>
5.1 Vorgehen	29
5.2 Resultate und Diskussion	32
5.2.1 Förderströmung	32
Resultate	32
Diskussion	34
5.2.2 Aperturströmung	35
Resultate	35
Diskussion	37
5.2.3 Fensterströmung	41
Resultate	41
Diskussion	45
5.2.4 Messungen im Reaktorinneren	46
Resultate	46

---

Diskussion	50
<b><u>6 Zusammenfassung</u></b>	<b><u>52</u></b>
<b><u>7 Anhang</u></b>	<b><u>55</u></b>
7.1 Nomenklatur	55
7.2 F(t)-Kurven für das SynMet-Modell	56
7.2.1 F(t)-Kurven bei Markierung der Förderströmung	56
7.2.2 F(t)-Kurven bei Markierung der Aperturströmung	58
7.2.3 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung	60
7.2.4 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung mit Filter	62
7.2.5 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung, in der Reaktormitte gemessen	64
7.2.6 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung, hinten im SynMet-Modell gemessen.	66
7.3 SynMet-Reaktor	68
7.3.1 F(t)-Kurven bei Markierung der Förderströmung	68
7.3.2 F(t)-Kurven bei Markierung der Aperturströmung	70
7.3.3 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung	72
7.3.4 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung mit Filter	74
<b><u>Literaturverzeichnis</u></b>	<b><u>76</u></b>

## Abstract

The residence time distribution of a solar chemical reactor for co-production of Zn and synthesis gas has been investigated. The reactor features a vortex-flow of ZnO particles and CH<sub>4</sub> confined to a cavity-receiver. Two reactor systems have been examined: a 5 kw solar chemical reactor and a 1:1 Plexiglas model. A stimulus-response technique with a tracer gas was used, carried out without ZnO-particles and under cold conditions. The concentration of the tracer gas vs. time was measured with a quadrupole mass spectrometer. Based on measured data, F-curves have been computed and analyzed. The residence times of the gases, depending on the three different inlets, ranged between 4.0-22.6 s for the reactor, and 4.0-18.0 for the plexiglas model. Both systems can be described by the same set of ideal plug-flow and well-stirred reactor models. None of the reactors show any symptoms of bypass or recycle flows. The information obtained can be applied in the modelling of the thermo-chemical process.

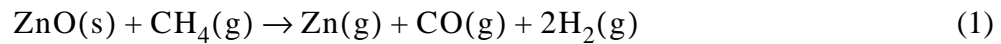
## Sammendrag

Målsettingen for dette arbeidet har vært å analysere oppholdstiden for gass-strømmene i en solenergibasert kjemisk vortex-reaktor som produserer Zn og syntesegass fra ZnO og CH<sub>4</sub>. Alle målingene ble utført i en kald reaktor uten ZnO-partikler tilstede. De samme målingene ble utført i en referansemodell av pleksiglass i skala 1:1.

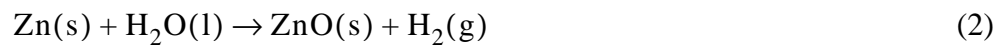
Med en „stimulus-response“-metode ble oppholdstidsfordelingen til en markert gass målt ved hjelp av et quadropol massespektrometer som målte gasskonsentrasjon som funksjon av tid. Fra måleresultatene ble det beregnet F-kurver som dannet grunnlaget for analyseringen av strømningsforholdene i reaktoren. I både reaktoren og pleksiglassmodellen er blandingsforholdet mellom gassene høyt. Alt etter hvilken av de tre strømningsinngangene som blir målt, varierer oppholdstidene fra 4.0 til 22.6 s for reaktoren, mens oppholdstidene for plexiglassmodellen ligger mellom 4.0 til 18.0 s. Hverken reaktoren eller pleksiglassmodellen viser tegn til kortslutningsstrømmer eller sirkulasjonsstrømmer. Både reaktoren og pleksiglassmodellen kan beskrives ved det sammet settet av ideale reaktorer. Resultatet av arbeidet kan bli brukt til modellering av den termokjemiske prosessen

# 1 Einleitung

Am Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen, Schweiz, wird an der chemischen Speicherung von Sonnenenergie geforscht. Im SynMet-Prozess wird Energie bei einer endothermen Reaktion zwischen Methangas ( $\text{CH}_4$ ) und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) gespeichert. (Gleichung 1)



In einem zweiten Schritt kann bei Bedarf Wasserstoff und Zinkoxid aus Wasser und Zink in einer exothermen Reaktion produziert werden (Gleichung 2).



Wasserstoff ist ein sehr sauberer Brennstoff, und kann z.B. in eine Brennstoffzelle zur Stromproduktion benutzt werden. Das Zinkoxid kann wieder für eine Umsetzung nach Gleichung 1 eingesetzt werden.

Für eine stöchiometrische Mischung von Zinkoxid und Methan und einer Betriebstemperatur von 1300 K kann der thermische Wirkungsgrad dieses Verfahrens 55 % betragen. Wenn aber das molare Verhältnis zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{ZnO}$  10 übersteigt, sinkt der Wirkungsgrad um ca. die Hälfte [Kräupl, 2000]. Gute Kenntnisse über das Verweilzeitverhalten der Gase im Reaktor sind wichtig, um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen. Ausserdem ist es wichtig, dass das Verweilzeitverhalten der Reaktionskinetik und den Wärmeübergangsmechanismen angepasst ist.

In dieser Arbeit wurde bei Kaltversuchen ohne  $\text{ZnO}$ -Partikel das Verweilzeitverhalten verschiedener Strömungen im SynMet-Reaktor untersucht. Ein aus Holz und Plexiglas gebautes Modell des SynMet-Reaktors wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls untersucht. Zusätzlich wurden beim SynMet-Modell Messungen im Reaktorinneren durchgeführt.

Bei den Messungen wurde an jeden Einlass ein Tracergas zugegeben, und am Auslass wurde mit einem Massenspektrometer die Konzentration des Tracergases im

Abhängigkeit von der Zeit gemessen. An hand der gemessenen Daten wurden Modelle entwickelt, mit denen sich die gemessenen Kurven erklären lassen.

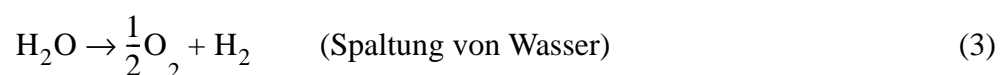
## 2 Speicherung von Sonnenenergie

Durch dem SynMet-Prozess soll die chemische Speicherung von Sonnenenergie ermöglicht werden. Heute werden überall in unserer Gesellschaft fossile Energieträger eingesetzt. Diese sind jedoch auf der Erde nur begrenzt vorhanden, und deren Nutzung ist mit dem Ausstoss umweltschädlicher Stoffe wie z.B.  $\text{NO}_x$  oder  $\text{CO}_2$  verbunden. Daher wird in einer Vielzahl von Forschungsprojekten untersucht wie sie ersetzt werden können. Ein möglicher Weg ist der SynMet-Prozess. Er ermöglicht die Produktion eines Energieträgers mittels Sonnenenergie. Dieser Energieträger besitzt im Gegensatz zur Sonnenstrahlung ähnliche Vorteile wie die fossilen Energieträger:

- Die Energie ist gespeichert und kann unabhängig von der Tageszeit genutzt werden.
- Die Energiedichte ist hoch.
- Die Energie ist problemlos transportabel (z.B. von sonnenreichen Gebieten am Äquator in sonnenarme Regionen).

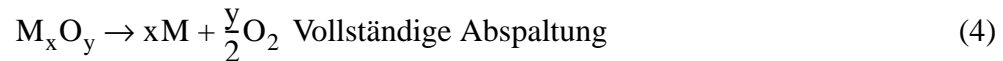
### 2.1 Chemische Speicherung von Sonnenenergie

Für die chemische Speicherung von Sonnenenergie kommen eine Vielzahl an Reaktionen in Frage. Ein attraktiver Energieträger ist Wasserstoff, der z.B. durch die thermische Dissoziation von Wasser hergestellt werden kann (Gleichung 3). Dieser hat eine hohe Energiedichte und verbrennt  $\text{CO}_2$ -frei.



Die solare Herstellung von Wasserstoff weist allerdings einige Probleme auf. Die thermische Dissoziation von Wasser findet erst bei etwa 4300 K statt, und ist aus mehreren Gründen technisch schwierig. Ausser der benötigten hohen Prozesstemperatur bereiten die Trennung der Produktgase bei hoher Temperatur, bzw. die Verhinderung der Rückreaktion zu  $\text{H}_2\text{O}$  Schwierigkeiten [Lapique, 1985]. Eine weitere Möglichkeit Wasserstoff solar herzustellen, ist die Elektrolyse von Wasser, falls der benötigte Strom photovoltaisch hergestellt wird. Hierbei sind momentan jedoch nur geringe Wirkungsgrade bei gleichzeitig hohen Kosten zu erwarten. Eine Möglichkeit die oben genannten Probleme zu umgehen, bieten mehrstufigen Verfahren, bei denen die  $\text{H}_2$ - und die  $\text{O}_2$ -Produktion räumlich und zeitlich getrennt erfolgen. In einem ersten Schritt wird

ein Metalloxid reduziert. Die Abspaltung von Sauerstoff kann vollständig (Gleichung 4) oder partiell (Gleichung 5) ablaufen [Steinfeld, 1996]. Die benötigte Energie wird durch direkte Sonnenstrahlung bereitgestellt.



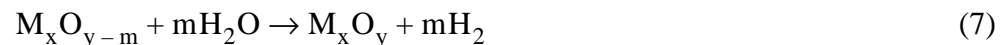
oder:



Die Herstellung von Wasserstoff erfolgt dann bei einer zweiten Reaktion zwischen Wasser und Metall (M) bzw Metalloxid ( $M_xO_{y-m}$ ). Diese Reaktion läuft bei tieferen Temperaturen als die Reduktion des Metalloxids ab;



oder:



Die Produkte dieser Reaktionen sind gasförmiger Wasserstoff und festes Metalloxid, welche leicht getrennt werden können.

### 2.1.1 Reaktionsenergie und Reaktionstemperatur

Der Energieverbrauch für die Reduktion des Metalloxids entspricht dem Enthalpieunterschied ( $\Delta H_{rxn}$ ) zwischen Edukten und Produkten. Damit die Reaktion spontan abläuft muss  $\Delta G_{rxn} \leq 0$  sein. Dies ist erst oberhalb einer bestimmten Temperatur der Fall. Die Enthalpie kann dann durch Wärme ( $T\Delta S_{rxn}$ ) bereitgestellt werden. Soll die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, so muss der Teil der Energie, der  $\Delta G_{rxn}$  entspricht durch hochwertige Energie, z.B. elektrischen Strom zugeführt werden. Der Rest der Energie,  $T\Delta S_{rxn}$ , kann als Prozesswärme zugeführt werden. Abbildung 2-1 zeigt den Zusammenhang zwischen den beiden Energieformen und der Reaktionsenthalpie.



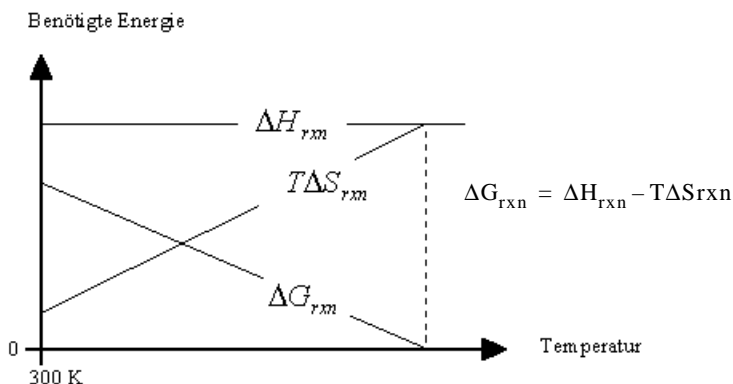


Abbildung 2-1: Zusammenhang zwischen  $\Delta H_{rxn}$ ,  $\Delta G_{rxn}$ ,  $T\Delta S_{rxn}$  und der Temperatur.

Man sieht, dass der Anteil an Arbeit (z.B. elektrische Energie) mit steigender Temperatur sinkt. Ab der Temperatur bei der  $\Delta G_{rxn} \leq 0$  ist, ist eine rein solarthermische Prozessführung möglich. In Tabelle 2-1 sind einige Metalloxide mit ihren entsprechenden Dissoziationstemperaturen aufgelistet. Wegen den hohen Prozesstemperaturen kommen nur wenige Metalloxide für die rein solarthermische Reduktion in Frage. Theoretisch kann die Temperatur im Sonnenofen nicht diejenige der Sonne (5770 K) übersteigen. Wegen Verlusten im optischen System und Verlusten im verwendeten Reaktor ist die praktisch erreichbare Temperatur jedoch kleiner.

Metalloxid	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	ZnO
Temperatur [K] bei der $\Delta G_{rxn} = 0$	3700	>4000	4400	4500	>4000	3700	2335

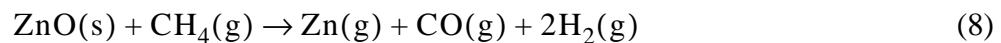
Tabelle 2-1: Auswahl von verschiedenen Metalloxiden mit entsprechender Temperatur für die Dissoziation bei Standarddruck [Murray, 1999].

Im Vergleich zu den anderen Oxiden in der Tabelle läuft die Dissoziation von Zinkoxid bei einer relativ tiefen Temperatur ab. Jedoch werden auch bei dieser Temperatur sehr hohe Ansprüche an die verwendeten Reaktoren und Werkstoffe gestellt. Durch Zugabe eines chemischen Reduktionsmittels kann die Reaktortemperatur deutlich abgesenkt werden (z.B. auf ca. 1250 K bei Zugabe von CH<sub>4</sub> wodurch die technischen Anforderungen an den Reaktor verringert werden. In diesem Fall werden jedoch fossile Energieträger genutzt. Da die benötigte Prozesswärme von der Sonne bereitgestellt und Kohlenstoff nur als Reduktionsmittel zugeführt wird, wird im Vergleich zu traditionellen Verfahren bei der ZnO Reduktion, bei denen der Kohlenstoffträger auch als Quelle für die

Prozesswärme dient, weniger CO<sub>2</sub> pro produzierter Zn-Einheit freigesetzt. Die karbothermische Reduktion von Metalloxiden mittels Sonnenenergie stellt also eine Zwischenstufe zwischen der rein solarthermischen Dissoziation und traditionellen Verfahren dar.

### 2.1.2 Der SynMet-Prozess

Beim SynMetverfahren reagieren Zinkoxid und Methangas nach folgender Reaktion.



Es werden sowohl Zn als auch Synthesegas (CO + 2H<sub>2</sub>), welches ein häufiger Ausgangsstoff in der chemischen Industrie ist, hergestellt. Durch die Co-Produktion von Synthesegas und Zink wird Sonnenenergie gespeichert. Im Vergleich zur konventionellen Produktion von Zink und Synthesegas wird deutlich weniger CO<sub>2</sub> freigesetzt.

Bei der konventionellen Produktion von Synthesegas werden Wasser und Methan vermischt und mit Methanfeuerung auf ca. 1200 K geheizt. Die Reaktion läuft anschliessend in einem Reformer ab. Bei diesem Prozess werden 0.55 kg CO<sub>2-eq</sub> pro 0.527 kg Synthesegas (H<sub>2</sub>/CO= 2) freigesetzt. Bei der konventionellen Produktion von Zink werden 3.14 kg CO<sub>2-eq</sub> pro kg Zink (99.995 %) freigesetzt. Bei der solaren kombinierten Herstellung von Zink und Synthesegas werden 1.51 kg CO<sub>2-eq</sub> pro 1 kg Zink und 0.527 kg Synthesegas produziert [Werder, 2000]. Der SynMet-Prozess ermöglicht auf diese Weise eine Reduktion der Treibhausgasemissionen um 59 %.

Die Herstellung von Wasserstoff aus dem gebildeten Zink läuft nach folgender Reaktion ab:



Das solarproduzierte Zink kann nicht nur zur Herstellung von Wasserstoff genutzt werden, sondern es kann auch direkt eingesetzt werden, um elektrischen Strom in einer Zink-Luft-Batterie zu erzeugen<sup>1</sup>. Das hierbei gebildete Zinkoxid kann wieder bei der

---

1. Luft-Zink-Batterien haben u.a. vielversprechende Eigenschaften als Energiespeicher für elektrische Autos gezeigt. [Goldstein, 1999]

solaren Produktion von Zink verwendet werden. Somit entsteht ein Kreislauf bei dem Zink die Rolle des Energieträgers spielt. Abbildung 2-2 stellt den Kreislauf dar.

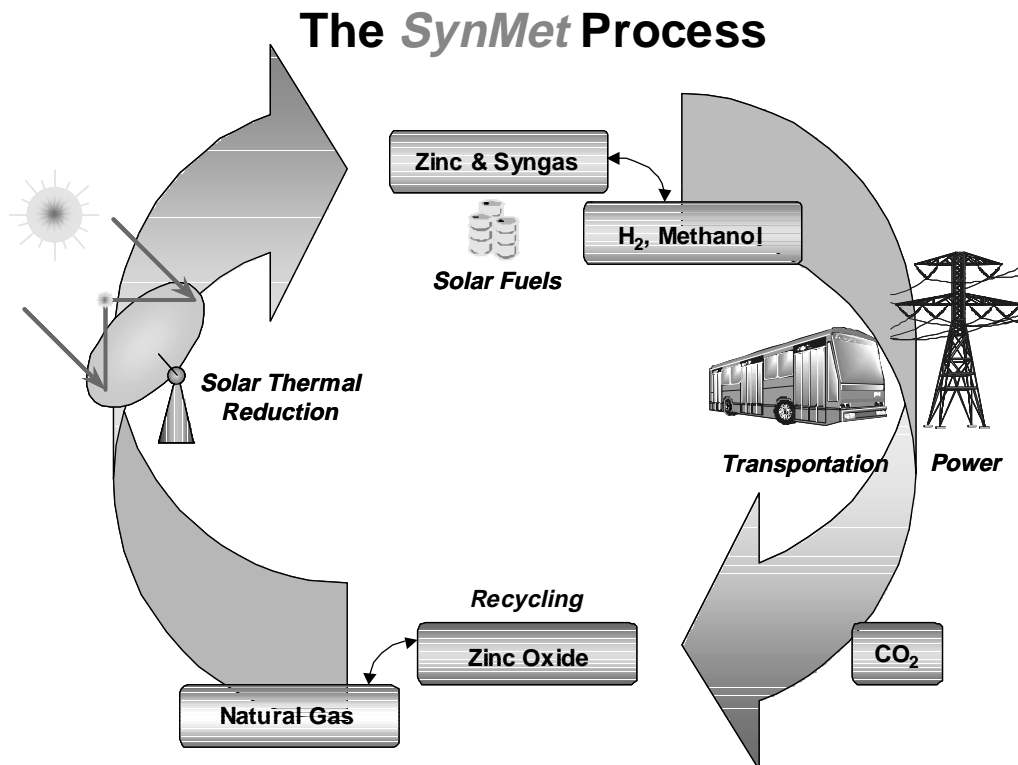


Abbildung 2-2: Der SynMet Prozess: In einem ersten Schritt wird Zink und Syngas aus Zinkoxid und Methan solarthermisch hergestellt. Mit dem Zink kann Wasserstoff aus Wasser gewonnen werden. Aus dem Syngas kann u.a. Methanol hergestellt werden. Das hierbei produzierte Zinkoxid kann wieder verwendet werden. Illustration: Aldo Steinfeld.

## 2.2 Der Sonnenofen des PSI

Der Sonnenofen am Paul Scherrer Institut (PSI) ist in Abbildung 2-3 prinzipiell dargestellt. Der Begriff „Sonnenofen“ steht im allgemeinen für einen Sonnenkonzentrator mit einem im Raum fixen Fokus und hohen Strahlungsdichten. Der Sonnenofen des PSI hat eine Leistung von ca. 45 kW. Er besteht aus einem 120 m<sup>2</sup> Heliostaten, der der Sonne folgt und die Strahlung auf einen Parabolspiegel mit einem Durchmesser von 8.5 m reflektiert. Vor dem Parabolspiegel befindet sich eine 3-achsige ferngesteuerte Plattform. Auf dieser Plattform ist der SynMetreaktor montiert, so dass die Aperturöffnung in den Fokus gebracht werden kann. Die höchste erreichbare Leistungsdichte beträgt ca. 5000 kW/m<sup>2</sup>. Bei sehr guter Sonneneinstrahlung (ca. 950 W/m<sup>2</sup>) können in einer

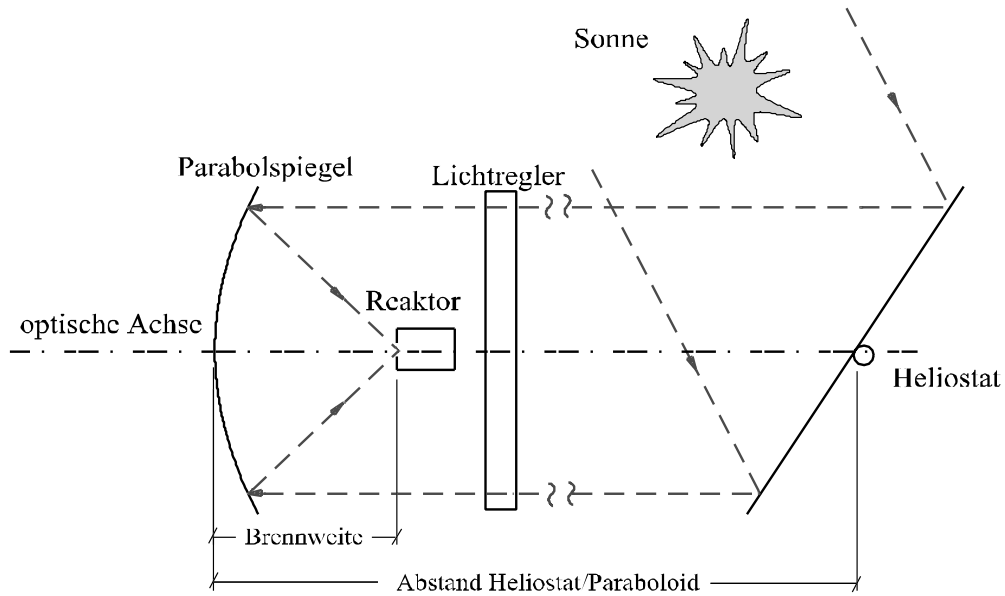


Abbildung 2-3: Prinzipskizze des Sonnenofens am PSI. Illustration: Stefan Moeller

Aperturöffnung von 6 cm Durchmesser ca. 9 kW bereitgestellt werden. Die Leistung kann mit einem Lichtregler, der sich zwischen Parabolspiegel und Heliostat befindet, geregelt werden. Abbildung 2-4 zeigt den Sonnenofen.

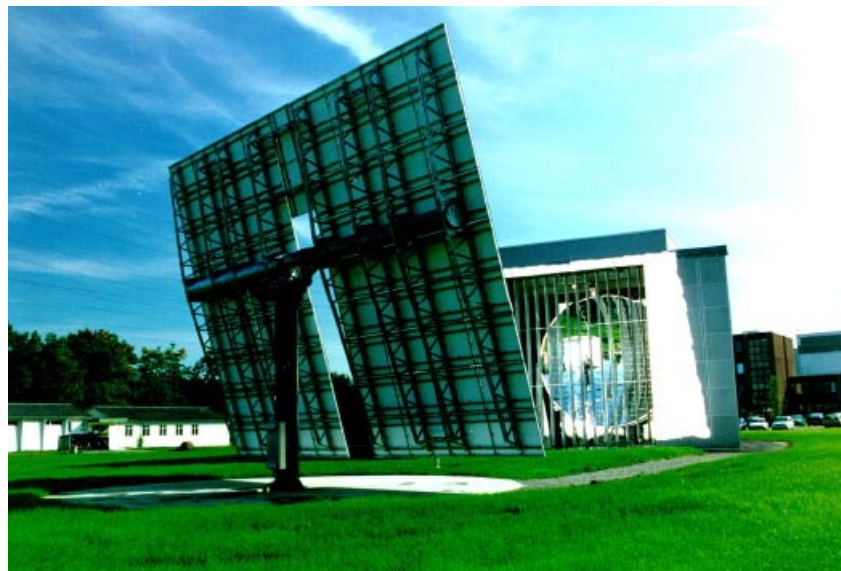


Abbildung 2-4: Der grosse Sonnenofen am PSI. Vorne links sieht man den Heliostaten, im Gebäude den Parabolspiegel.

### 2.3 Reaktorkonstruktion

Der SynMet Reaktor besteht aus einer Kavität mit einer Aperturöffnung zum Einlass der konzentrierten Sonnenstrahlung. Der Reaktor ist zylindrisch, durch die Rückwand wird mit einem Pulverförderer ZnO eingebracht. Tangential wird Methangas stossweise eingedüst. Dadurch entsteht eine Zinkoxid-Methan Pulverwolke im Reaktorinneren, in der die Sonnenenergie absorbiert wird. Der Reaktorauslass ist im vorderen Teil des Reaktors. Nach vorne ist der Reaktor durch ein gasgespültes Quartzglasfenster abgeschlossen. Die Gasspülung soll die Kondensation des verdampften Zinks und Ablagerungen an der Glasscheibe verhindern. Eine Skizze des SynMet-Reaktors ist in Abbildung 2-5 gezeigt. Abbildung 2-6 zeigt den Reaktor im Sonnenofen.

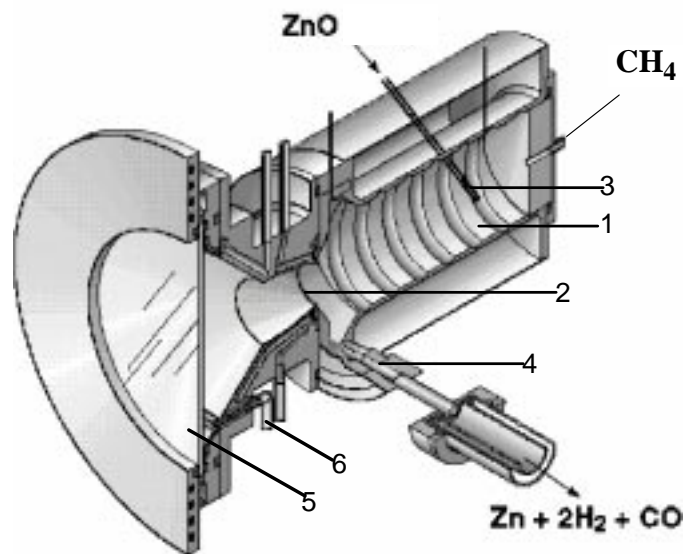


Abbildung 2-5: Der Reaktor für den SynMet-Prozess besteht aus ein Empfänger Kavität (1) mit einer Aperturöffnung (2) zum Einlass der konzentrierten Solarstrahlung. An der Rückseite des Reaktors wird kontinuierlich ZnO und stossweise CH<sub>4</sub> eingebracht. Das ZnO und das CH<sub>4</sub> bilden eine Partikelwolke, die sich schraubenförmig zur Reaktorvorderseite bewegt. Die chemischen Produkte Zn und Synthesegas verlassen den Reaktor durch den Auslass (4). Das Reaktorfenster (5) wird durch zusätzliche Gasströme (6) gekühlt und von Verunreinigungen frei gehalten.

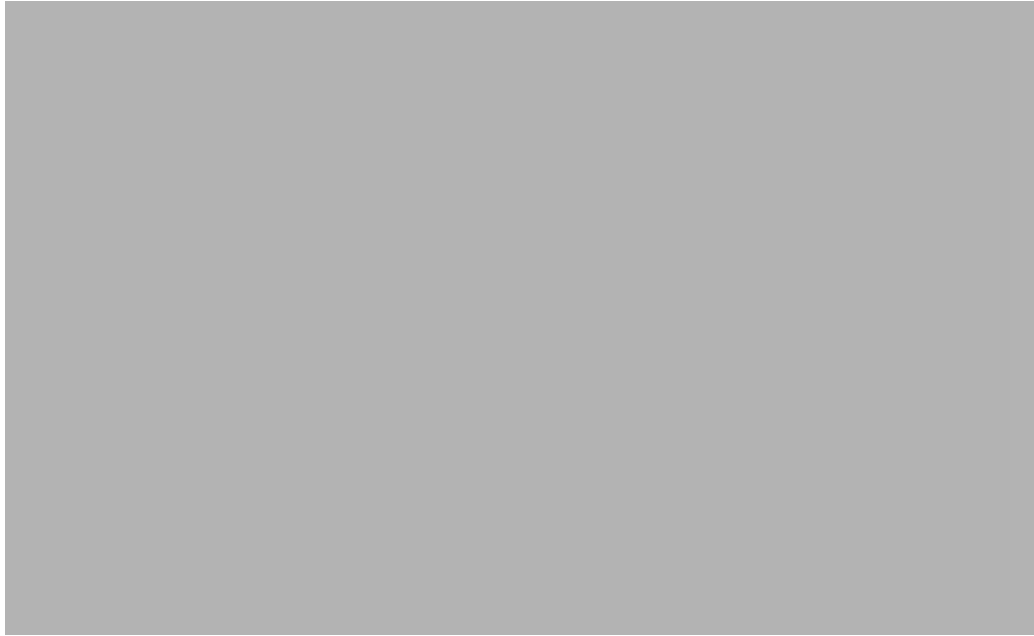


Abbildung 2-6: Der SynMetreaktor im Sonnenofen. Ganz links sieht man ein weisses Target, das zur Flussdichtmessung benutzt wird. In der mitte der Reaktor, und rechts der Glasrohrkühler am Auslass. Vorne rechts, durch Aluminiumfolie geschützt, das Pyrometer, das für die Temperaturmessung benutzt wird. Im Hintergrund sieht man den Lichtregeler.

In der Arbeit sollen zwei unterschiedliche Reaktoren untersucht werden. Ein aus Holz und Plexiglas gebautes Modell des SynMet-Reaktors und der SynMet-Reaktor selbst. Die Reaktoren unterscheiden sich wie folgt: Der SynMet-Reaktor hat im vorderen Teil im

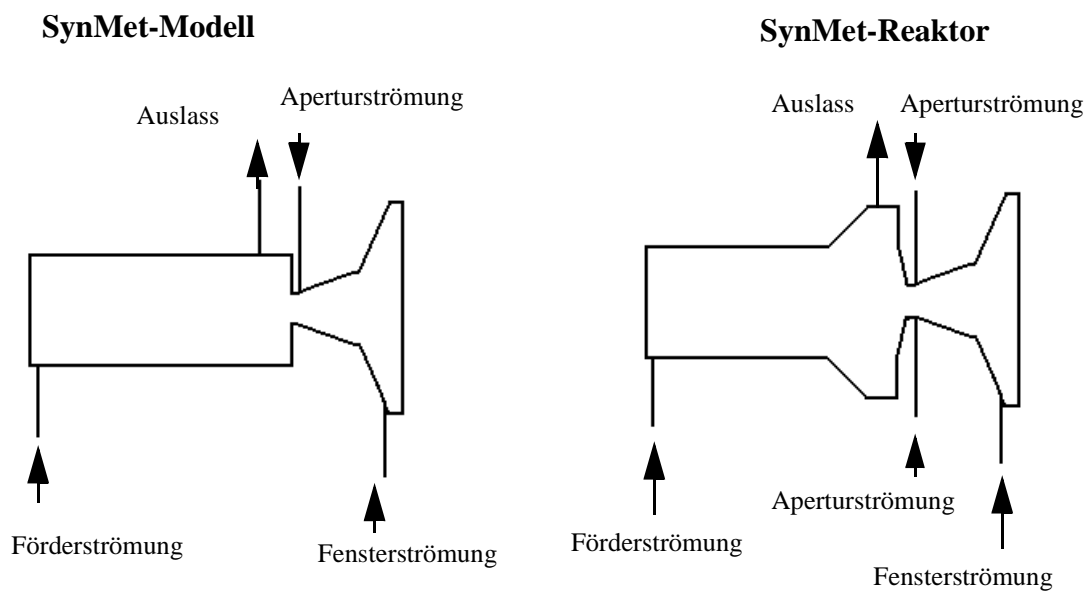


Abbildung 2-7: Prinzipskizze des SynMet-Modells vom SynMet-Reaktor und der SynMet-Reaktor. Die zwei Reaktoren unterscheiden sich durch den vergrößerten Radius im Bereich des Auslasses des Reaktors und die Gasszuführung zur Aperturdüse. Die Skizzen sind nicht masstabgenau.

Bereich des Auslasses einen grösseren Radius, der konisch in der Radius des Reaktorrohrs übergeht. Ausserdem hat der SynMet-Reaktor vier Zuleitungen zu Aperturdüse, das SynMet-Modell besitzt nur einen. In Abbildung 2-7 sind die beiden Reaktoren skizziert und Abbildung 2-8 zeigt ein Foto von den beiden Reaktoren im Labor.

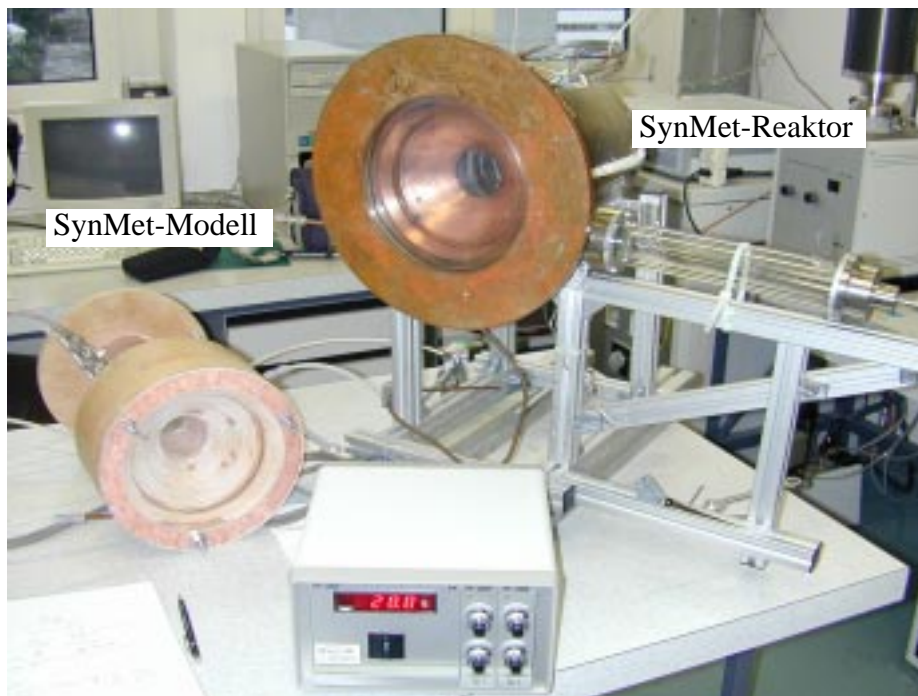


Abbildung 2-8: Das aus Holz und Plexiglas gebaute Modell des SynMet-Reaktors und der SynMet-Reaktor.

### 2.3.1 Die Methode der solaren Herstellen von Zink und Synthesegas

Abbildung 2-9 zeigt schematisch den Verlauf des SynMet-Prozesses. Im Reaktor wird die konzentrierte Strahlung von den Edukten absorbiert, wobei ein kleiner Teil als Rückstrahlung aus der Apertur verlohren geht. Zink und Synthesegas werden gebildet und verlassen gasförmig den Reaktor durch den Auslass. In einem Wärmetauscher können die Edukte durch die Produkte vorgeheizt werden. Anschliessend erfolgt eine schnelle Abkühlung der Produkte auf Raumtemperatur und die Trennung von Zink und Gas.

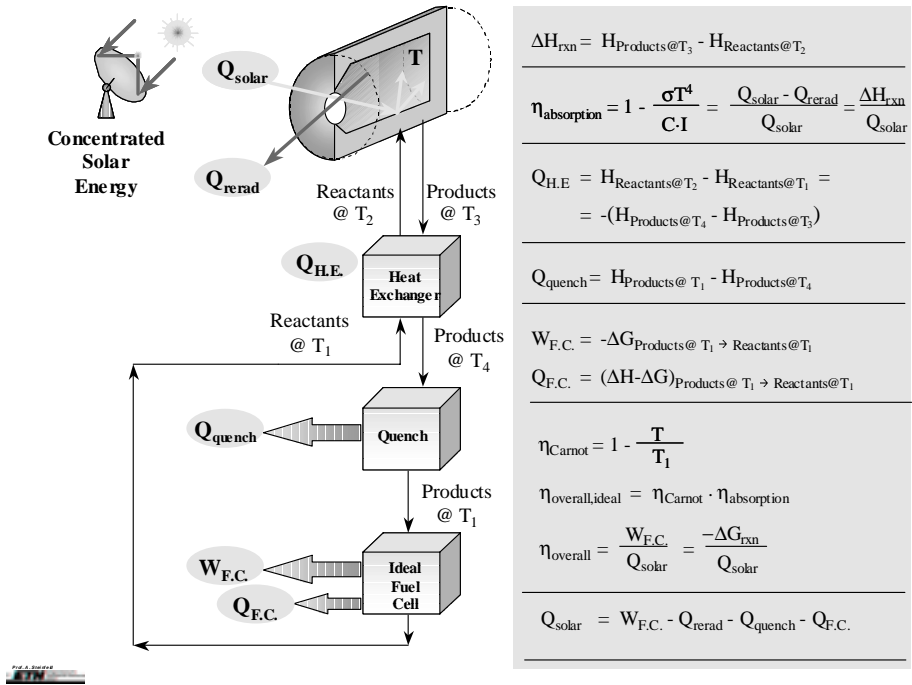


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung und thermodynamische Berechnungen des idealen Synmetprozesses. Illustration: Aldo Steinfeld.



### 3 Verweilzeitverhalten

In chemischen Reaktoren werden ein gutes Mischverhalten und ein guter Wärmeübergang angestrebt. Hierfür ist das Verweilzeitverhalten der Reaktionspartner im Reaktor von grosser Bedeutung. Durch die Bestimmung der Verweilzeitverteilung kann der Reaktor integral beschrieben werden. Häufig wird die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens auch als diagnostisches Werkzeug im Bereich der Prozesskontrolle eingesetzt. Z.B. können von Feststoffablagerungen verursachte Kurzschlussströmungen und Rotationsströmungen entdeckt werden.

#### 3.1 Theoretische Grundlagen

Um das Verweilzeitverhalten analysieren zu können, wird dem Reaktor ein Spurengas zugeführt. Im Auslass wird die Konzentration des Spurengases als Funktion der Zeit gemessen.

Es kann mit beliebigen Eingangsfunktionen gearbeitet werden. Eine starke Durchmischung im Reaktor erkennt man dadurch, dass die Austrittskonzentration viel tiefer als die Eingangskonzentration ist, und dass der Austritt des Spurengases über längere Zeit erfolgt.

Bei der Verdrängungsmarkierung wird der tracerfreie Zulaufstrom durch einen gleichgrossen Strom mit konstanter Tracerkonzentration ersetzt. Das im Reaktor vorhandene Gas wird durch den neuen Strom „verdrängt“.

Der Konzentrationsverlauf des Tracers am Ausgang kann durch 2 äquivalente Funktionen dargestellt werden: [Müller, 1998]

- Als Verweilzeitdichtefunktion  $E(t)$ . Der Wert von  $E(t)\Delta t$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Volumenelement eine Verweilzeit im Bereich  $(t...t+ \Delta t )$  besitzt;
- Als Verweilzeitsummenfunktion  $F(t)$ . Der Wert von  $F(t)$  stellt den Anteil der Volumenelemente dar, die den Reaktor bis zum Zeitpunkt  $t$  nach ihrer Zugabe zum Zeitpunkt Null wieder verlassen haben.

Die beiden Darstellungen enthalten dieselbe Information und können ineinander umgewandelt werden:

$$F(t) = \int_0^t E(s) ds \quad \text{Verweilzeitsummenfunktion} \quad (10)$$

$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad \text{Verweilzeitdichtefunktion} \quad (11)$$

Bei der Anwendung der Stossmarkierung kann die Verweilzeitdichtefunktion direkt aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf des Tracers  $c(t)$  am Austritt ermittelt werden:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t) dt} \quad (12)$$

Durch Anwendung der Verdrängungsmarkierung erhält man die Verweilzeitsummenfunktion direkt aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf  $c(t)$ , am Austritt des Reaktors:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad (13)$$

Wobei  $c_0$  die Konzentration des Tracers am Eintritt ist.

Die durchschnittliche Austauschzeit des Reaktorvolumens wird als die mittlere hydrodynamische Verweilzeit  $\bar{\tau}$  bezeichnet. Dies ist das Verhältnis zwischen Reaktorvolumen  $V$  und Volumenstrom  $\dot{V}$ .

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\dot{V}} \quad \text{Mittlere hydrodynamische Verweilzeit.} \quad (14)$$

### 3.1.1 Ideale Reaktoren

Das Verweilzeitverhalten eines realen Reaktors kann mittels mehrere idealisierter Reaktoren beschrieben werden [Erlwein].

Beim idealen Rührkessel treten keine Temperatur- oder Konzentrationsunterschiede auf. Es liegen somit im ganzen Reaktor die gleichen Reaktionsbedingungen vor. Der Wärmetausch mit der Umgebung erfolgt entweder durch die Wand oder durch einen im

inneren eingebauten Wärmetauscher. Der prinzipielle Aufbau eines idealen Rührkessels ist in Abbildung 3-1 gezeigt.

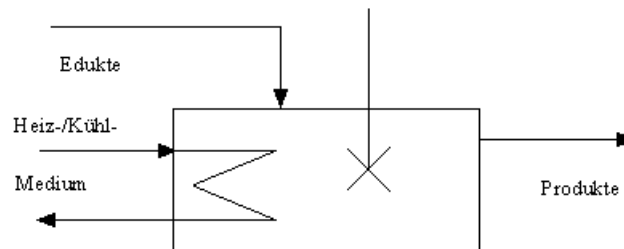


Abbildung 3-1: Prinzipieller Aufbau eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors.

In einem idealen Strömungsrohr strömen die Edukte kontinuierlich durch den Eingang ein. Im Rohr erfolgt die Mischung nur auf der radialen Ebene. Axial findet keine Durchmischung statt. Die Strömung plantz sich wie eine „Scheibe“ oder „Zapfen“ (Propfenströmung) durch den Reaktor fort. In Abbildung 3-2 ist der prinzipieller Aufbau eines idealen Strömungsrohrs gezeigt. Der Wärmetausch mit der Umgebung erfolgt durch die Wand.

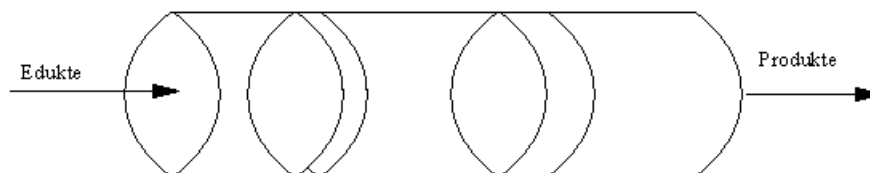


Abbildung 3-2: Prinzipieller Aufbau eines Strömungsrohrs ohne Wärmetauscher

In Abbildung 3-3 werden die Konzentrationsverläufe beim Strömungsrohr für Stoss- und Verdrängungsmarkierungen prinzipiell gezeigt.

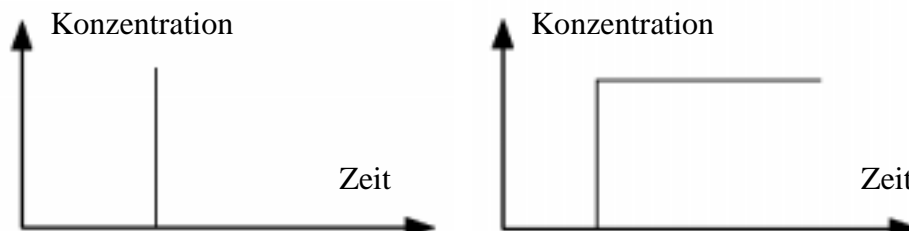


Abbildung 3-3: Konzentrationsverlauf des Tracers beim idealen Strömungsrohr. Links Stossmarkierung, rechts Verdrängungsmarkierung.

Die Verweilzeitsummenfunktion und die Verweilzeitdichtefunktion eines idealen Rührkessels werden in Abbildung 3-4 gezeigt.

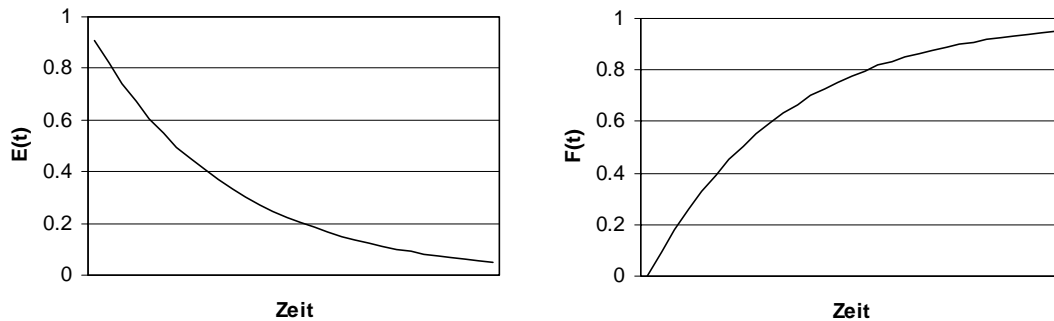


Abbildung 3-4: Links: Verweilzeitdichtefunktion eines idealen Rührkessels. Rechts: Verweilzeitsummenfunktion eines idealen Rührkessels.

### 3.1.2 Reale Reaktoren

Die Eigenschaften eines realen Reaktors können mittels zwei verschiedener Modelle beschrieben werden. Beide Modelle werden im folgenden kurz beschrieben.

#### Dispersionsmodell

Beim Dispersionsmodell [Levenspiel] wird angenommen, dass turbulente Strömung und molekulare Diffusion von den gleichen Mechanismen kontrolliert werden. Der molekulare Diffusionskoeffizient im Fickschen Gesetz wird im Dispersionsmodell durch einen axialen Dispersionskoeffizienten,  $D$  ausgetauscht. Das Ficksche Gesetz ist in Gleichung 15 dargestellt.  $c$  ist die Konzentration,  $t$  ist die Zeit und  $x$  ist der Ortsparameter.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Ficksches Gesetz} \quad (15)$$

Bei der Beschreibung eines Reaktors muss der Dispersionskoeffizient anhand von Messdaten gefunden werden. Normalerweise werden zu erst die Parameter dimensionslos gemacht, dann werden die Messkurven mit anderen bekannten Kurven verglichen. Wenn die Parameter nach den Gleichungen 16 und 17 dimensionslos gemacht werden, kann anhand eines Vergleichs mit bekannten Kurven eine Aussage über den Dispersionskoeffizienten gemacht werden.

$$z = \frac{u \cdot t + x}{L} \quad \text{dimensionsloser Ortsparameter} \quad (16)$$

In Gleichung 16 ist  $u$  die Geschwindigkeit,  $t$  die Zeit,  $x$  der Ortsparameter und  $L$  die Reaktorlänge. In Gleichung 17 wird die hydrodynamische Verweilzeit mit  $\bar{\tau}$  bezeichnet.

$$\theta = \frac{t}{\bar{\tau}} \quad \text{dimensionsloser Zeit} \quad (17)$$

In Gleichung 18 wird die dimensionslose Dispersionsgleichung gezeigt.  $c$  ist die Konzentration,  $\frac{D}{uL}$  ist der dimensionslose Dispersionsparameter und  $z$  der dimensionslose Ortsparameter.

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \left( \frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{dimensionslose Dispersionsgleichung} \quad (18)$$

Neben realen, können auch ideale Reaktoren durch dieses Modell beschrieben werden. Wenn der dimensionslose Dispersionsparameter sehr klein ist, verhält sich die Strömung wie im Strömungsrohr, bei sehr grossen Werten wie in einem Rührkessel. (Gleichung 19 und 20)

$$\frac{D}{uL} \rightarrow 0 \quad \text{vernachlässigbare Dispersion, Strömungsrohr} \quad (19)$$

$$\frac{D}{uL} \rightarrow \infty \quad \text{starke Dispersion, Rührkessel} \quad (20)$$

Bei grossen Mischraten wird das Dispersionsmodell ungenau, deshalb eignet sich das Modell am besten zur Beschreibung von Rohrströmungen. Da im SynMetreaktor eine möglichst gute Durchmischung angestrebt wird, muss ein anderes Modell für die Beschreibung gewählt werden.

### **Kaskade idealer Reaktoren**

Bei diesem Verfahren wird ein realer Reaktor durch eine Kaskade idealer Reaktoren beschrieben. Für jeden Kessel kann, wenn dies vorteilhaft ist, ein unterschiedliches Volumen gewählt werden. Wenig durchmischte Anteile des Reaktorvolumens können als Totvolumen und nicht durchmischte Anteile der Strömung als Kurzschlussströme

beschrieben werden. Totzeiten werden als ideale Strömungsrohre dargestellt. Ein Beispiel wird in der Abbildung 3-5 gezeigt.

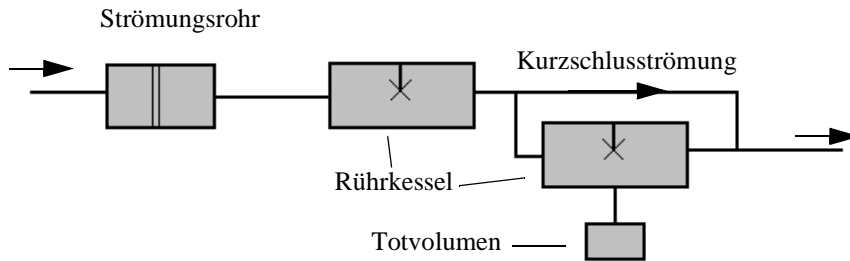


Abbildung 3-5: Kaskade idealer Reaktoren. Das Strömungsrohr stellt eine Totzeit dar. Der erste Rührkessel hat ideale Eigenschaften, während der Zweite eine Kurzschlussströmung und Totvolumen besitzt.

Bei der Bestimmung der Verweilzeitsummen- und der Verweilzeitdichtefunktion dient die Ausgangskonzentration eines Kessels als Eingangskonzentration des nächsten. Da die Gewichtsfunktionen<sup>1</sup> der einzelnen idealen Kessel schon bekannt sind, kann eine zusammengefasste Gleichung für die Verweilzeitsummen- oder die Verweilzeitdichtefunktion des ganzen Systems ausgerechnet werden. [Pippel, 1]

Die Gleichungen 21 und 22 beschreiben die allgemeine Verweilzeitsummen- und die allgemeine Verweilzeitdichtefunktion einer Kaskade von gleichgrossen idealen Rührkesseln.

$$F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \sum_{K=0}^{K-1} \frac{1}{K!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^K \quad \text{Verweilzeitsummenfunktion} \quad (21)$$

$$E(t) = \frac{1}{\tau(K-1)!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{K-1} e^{-t/\tau} \quad \text{Verweilzeitdichtefunktion} \quad (22)$$

Die Funktionen für 1 bis 3 Kessel sind in der Abbildung 3-6 dargestellt. Da die  $F(t)$ - und  $E(t)$ -Kurven je nach Kesselanzahl spezielle Eigenschaften aufweisen, lässt sich schon an

1. Die Gewichtsfunktion  $g(t)$  beschreibt die Umwandlung des Eingangssignals eines Reaktors. Wenn  $x(t)$  die Eingangsfunktion und  $g(t)$  die Gewichtsfunktion beschreibt, ist die

$$\text{Ausgangsfunktion aus der Beziehung } y(t) = \int_0^t x(\vartheta) \cdot g(t-\vartheta) d\vartheta = x(t) \otimes g(t) \text{ gegeben.}$$

[Pippel, 1],

Hand der Form einer gemessenen Kurve ein Hinweis auf die Kesselzahl entnehmen. Durch die Form der  $E(t)$  Kurve kann sehr gut unterschieden werden, ob sich ein Reaktor wie ein oder mehrere ideale Kessel verhält.

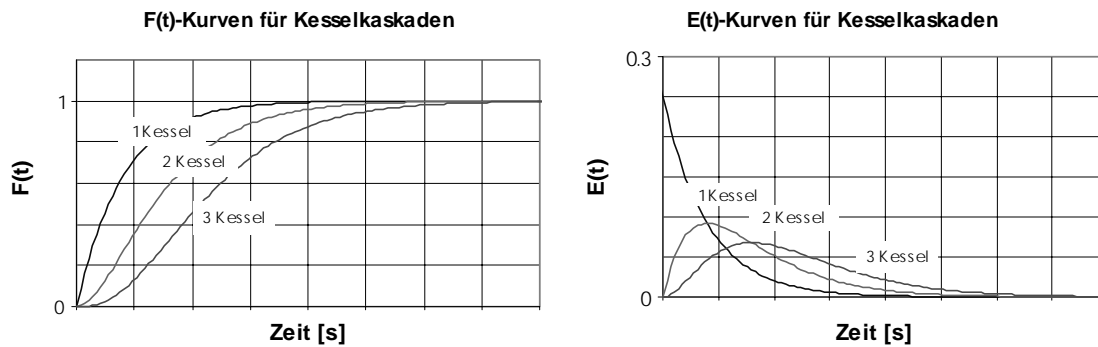


Abbildung 3-6: Links: Die  $F(t)$ -Kurven von jeweils 1, 2 und 3 in Serie gekoppelten idealen Rührkesseln  
Rechts: Die zugehörige  $E(t)$ -Kurven.

Das Verhalten eines idealen Strömungsrohres kann durch eine Kaskade unendlich vieler idealer Rührkessel beschrieben werden.

Da sich durch das Kaskadmodell fast jeden Kessel gut beschreiben lässt, wurde dieses Modell zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens des SynMet-Reaktors benutzt. In eine früheren Arbeit wurde dieses Modell ebenfalls mit Erfolg angewendet. [Mayer, 1]

### 3.1.3 Messverfahren zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Die verschiedenen Messverfahren zur Untersuchung der Spurengaskonzentration unterscheiden sich nicht nur durch die benötigten Messgeräte, sondern auch durch die Art der Spurengase.

Ionisierende Spurengase können zum Beispiel mit einem Faradaydetektor gemessen werden. [Pippel, 2]. Bei diesem Verfahren muss die Halbwertszeit der einzelnen Isotope und die Reichweite der Strahlung berücksichtigt werden. Vor allem müssen Sicherheitmassnahmen für den Umgang mit radioaktiven Stoffen eingehalten werden. Da radioaktive Strahlung durch eine Wand gemessen werden kann, kann auf Veränderungen des zu vermessenden Systems verzichtet werden. Somit werden die Strömungen im Reaktor nicht durch die Messung beeinflusst.

Bei Verwendung eines Constant-Temperature-Anemometers (CAT) wird die Konzentration des Spurengases aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Gases ermittelt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Sonden eher klein sind und dadurch direkt an der Messtelle eingesetzt werden können. Dadurch entfallen Zuleitungen von der Messtelle zum Messgerät, welche das zu messende Signal verzögern und eventuell verändern würden [Billeter, 1995]. Das Verfahren ist jedoch kompliziert und sehr zeitaufwendig. Ausserdem besitzt das PSI keine Sonden, weshalb dieses Verfahren in der vorliegende Arbeit nicht angewandt wurde.

Beim Massenspektrometer werden die zu untersuchenden Gase im Messgerät ionisiert. Anschliessend werden die Ionen durch ein Magnet bzw, elektrisches Feld nach ihren Ladungs/Gewichtsverhältnis getrennt. Da die meisten Moleküle spezifische Ionisierungseigenschaften besitzen, können Konzentrationen verschiedener Gase bestimmt werden [Balzers]. Da dieses Verfahren am PSI verfügbar ist und bereits an ähnlichen Arbeiten mit Erfolg eingesetzt wurde [Mayer, 2], kam es bei der vorliegenden Arbeit ebenfalls zum Einsatz.



## 4 Versuchsaufbau und Durchführung

Bei der Bestimmung des Verweilzeitverhaltens muss die Strömung zu einem genau bekannten Zeitpunkt markiert werden. Hierbei dürfen die Strömungsverhältnisse nicht verändert werden. Da das Öffnen und Schliessen eines Ventils nicht ideal abläuft, treten bei einer Stossmarkierung grössere Fehler als bei einer Verdrängungsmarkierung auf. Es wurde deshalb in dieser Arbeit, die Methode der Verdrängungsmarkierung gewählt.

Als Tracer bzw. Normalgas wurden Stickstoff und Argon gewählt. Dies war trotz unterschiedlicher Molekülgrößen möglich, da die Strömungsgeschwindigkeiten genügend hoch waren. Wird mit kleinen Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet, müssen andere Gase verwendet werden, da dann Diffusionsvorgänge einen starken Einfluss haben können.

Da kleine Partikel die Messkapillare am Massenspektrometer zustopfen können, wurde die Versuche ohne ZnO-Partikeln im Reaktor ausgeführt. Die Genauigkeit der Messungen dürfte aber dadurch nicht gross beeinflusst werden, da Partikeln bei der im SynMet-Reaktor benutzte Grösse eine sehr geringe Fallgeschwindigkeit in den verwendeten Gasen aufweisen. [Mayer,3]

### 4.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4-1 zeigt ein Bild des Versuchsaufbaus bei den Messungen am SynMet-Modell. In Abbildung 4-2 ist exemplarisch der Aufbau des Experiments bei Markierung der Fensterströmung dargestellt. Die Umschaltung zwischen Normal- und Tracergas erfolgt über ein programmierbares Logik-Modul vom Typ LOGO 230 RC, Fa. Siemens. Hiermit können die Umschaltventile synchron gesteuert werden. Zu Beginn eines Versuches strömt das Normalgas in den Reaktor. Das Tracergas strömt dann mit dem gleichen Durchfluss in die Umgebung. Nach dem Umschalten der Gasströme strömt das Normalgas in die Umgebung und das Tracergas unter den gleichen Bedingungen wie vorher das Normalgas in den Reaktor. Dieses Vorgehen ist nötig, da die Durchflussregler eine gewisse Zeit zum Einstellen benötigen.

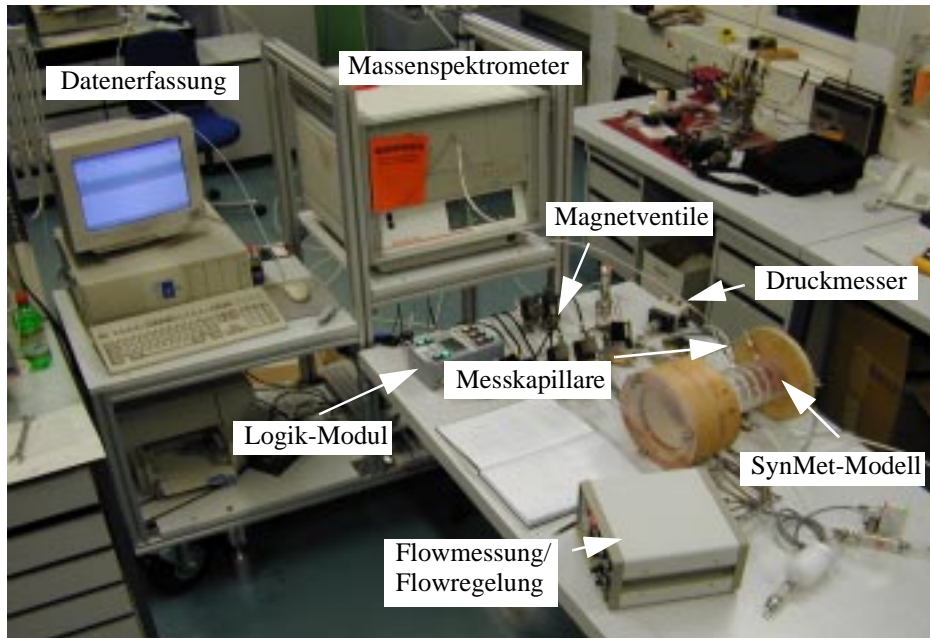


Abbildung 4-1: Versuchsaufbau bei Messung in der Reaktormitte des SynMet-Modells.

Die Steuerung des Ventils für das Fördergas erfolgt ebenfalls durch das Logik-Modul. Das Ventil der Fördergasströmung ist pro Sekunde 0.05 Sekunden offen. Die restliche Zeit ist es geschlossen. Bei geschlossenem Ventil beträgt der Druck in der Fördergasleitung 0.7 bar. Die Fenster und die Aperturströmung werden mit Durchflussregler von Typ Bronkhorst El-Flow, Fa. Vögtlin Instruments AG geregelt.

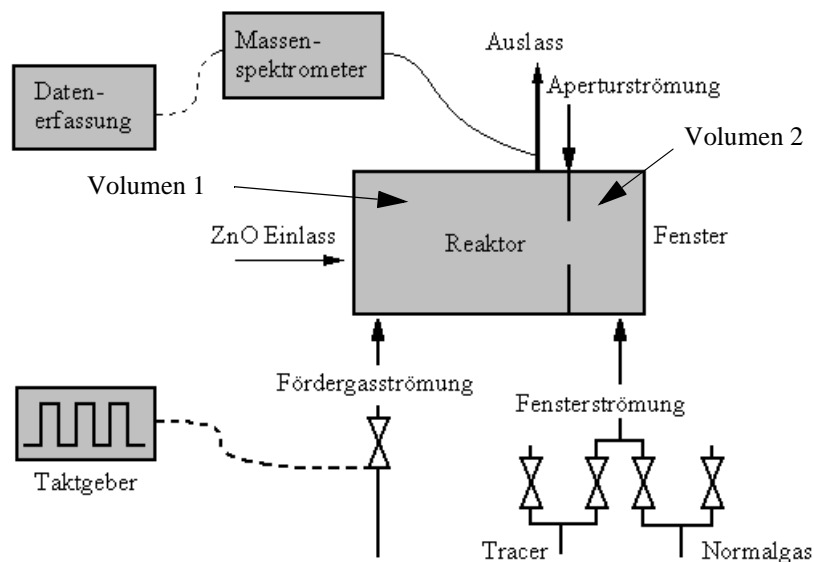


Abbildung 4-2: Aufbau des Versuchs bei Markierung der Fensterströmung.

Die Konzentration des Tracergases am Ausgang wurde mit einem Massenspektrometer gemessen. Hierzu wurde eine Messkapillare mittels T-Stück in den Gasstrom des Auslasses gebracht. Dies geschah sowohl direkt am Auslass als auch nach einem zwischengeschalteten Filter, bzw Glaskühler. Filter und Glaskühler wurden eingebracht um ihren Einfluss auf das zu Messende Signal zu untersuchen.

Um die Systemtotzeit zu verringern wurde die Länge der Zuleitungen minimal gehalten. Die Messungen wurden am SynMet-Reaktor und einem SynMet-Modell des Reaktors durchgeführt. Bei den Experimenten mit den SynMet-Reaktor musste aus technischen Gründen immer ein Glaskühler zwischen Reaktor und Messkapillare eingebaut werden. Beim Modell des SynMet-Reaktors wurde zusätzlich im inneren des Reaktors gemessen. Hierzu wurde die Kapillare über kleine Löcher im Reaktormodell eingebracht. Es wurde das Verweilzeitverhalten von Fenster-, Apertur- und Fördergasströmung untersucht. Ein Bild des Versuchsaufbaus mit dem SynMet-Reaktor wird in der Abbildung 4-3 gezeigt.

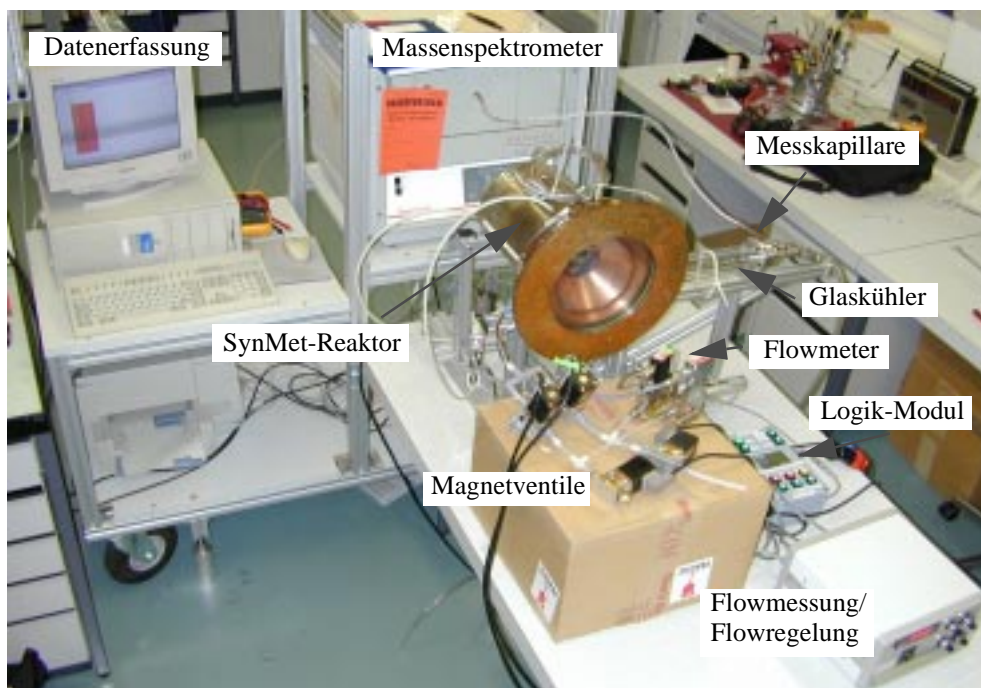


Abbildung 4-3: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens der Fensterströmung beim SynMet-Reaktor.

## 4.2 Durchführung der Experimente

### 4.2.1 Kalibrierung des Massenspektrometers

Vor den Versuchen wurde die Linearität des Massenspektrometers im Messbereich untersucht. Hierzu wurden mit einer Gasmischanlage Sonymix 2031, Fa. LN Industries verschiedene Gasgemische mit bekannter Stickstoffkonzentration hergestellt und mit dem Massenspektrometer analysiert. Die Summe der Ionenströme  $N_2^+$  und  $N_2^{++}$  ist im untersuchten Bereich linear abhängig von der Stickstoffkonzentration des Gasgemisches. Abbildung 4-4 zeigt die Abhängigkeit des Ionenstroms ( $N_2^+$  und  $N_2^{++}$ ) von der Stickstoffkonzentration im Gasgemisch.

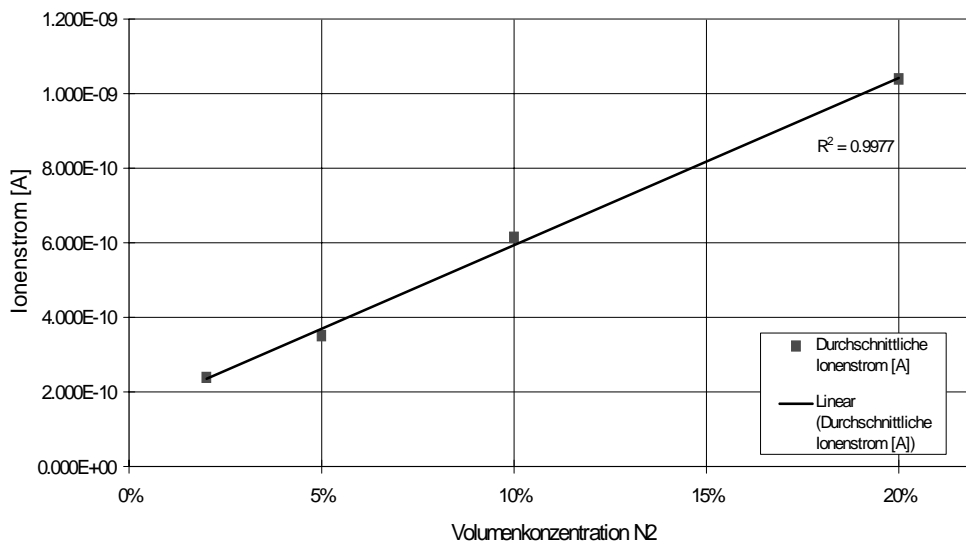


Abbildung 4-4: Abhängigkeit des Ionenstroms von der Stickstoffkonzentration.

Während der Messkampagne kam es zum Defekt des Massenspektrometers. Nach der Reparatur des Gerätes wurde aus Zeitgründen und wegen beschränkter Verfügbarkeit der Gasmischanlage das Massenspektrometer bei 2 unterschiedlichen Stickstoffkonzentrationen überprüft.

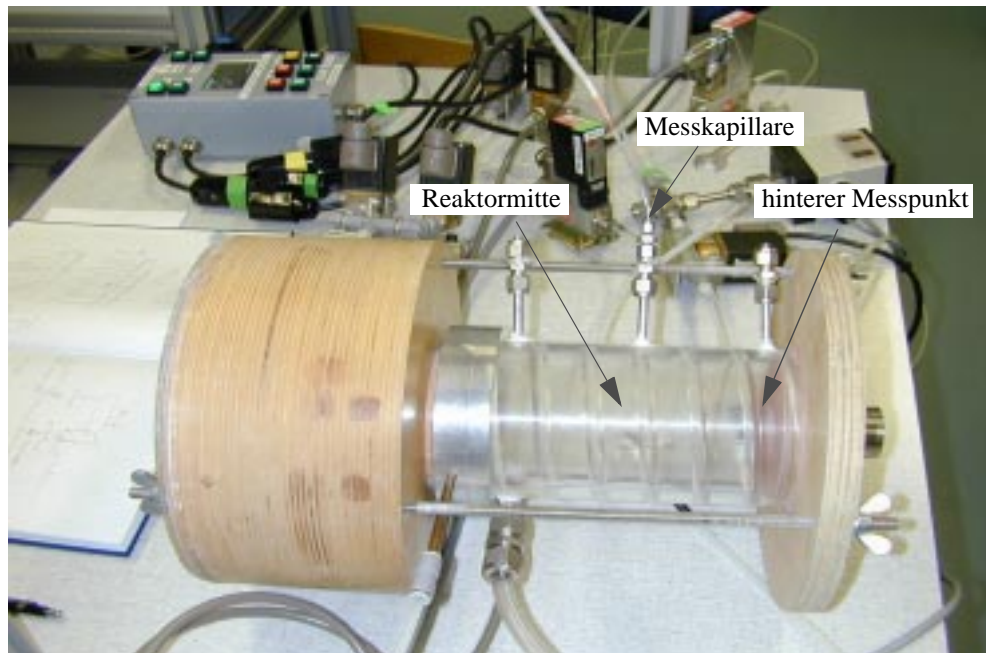


Abbildung 4-5: Messpunkte für die Messungen im Inneren des SynMet-Modells. Die Öffnung der Messkapillare liegt auf der Längsachse des Reaktorrohrs.

#### 4.2.2 Messreihen

In den restlichen Versuchen wurde jeweils der Gasstrom eines Einlasses markiert. Am Auslass wurde die Konzentration des Tracergases als Funktion der Zeit gemessen. Als Tracergas wurde  $N_2$  verwendet. Zusätzlich wurden beim SynMet-Modell Messungen an 2 Orten im Reaktorrinneren durchgeführt. Hierzu wurden im Reaktormantel radiale Bohrungen eingebracht, um die Messkapillare einführen zu können. Abbildung 4-5 zeigt die Messpunkte im Inneren des SynMet-Modells.

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]
20	5
15	5
10	5
5	5
10	10
5	15

Tabelle 4-1: Kombination von Fenster und Aperturströmung bei den Versuchen

Bei allen Messungen wurde bei den gleichen Strömungsverhältnissen im Reaktor gemessen, und jede Messung wurde mehrmals wiederholt. Damit sollte die Stabilität der Messungen bestätigt werden. Die verschiedenen Kombinationen der Volumenströme, bei denen gemessen wurden, sind in der Tabelle 4-1 gezeigt.

Die Fördergasströmung betrug bei allen Versuchen 0.5 l/min. Dieser Wert wurde mit einer pneumatische Wanne ermittelt. Die Messung der Gasströme für die Fenster und Aperturströmung erfolgte mit dem Durchflussregler Bronkhorst, Fa. Vögtlin Instruments AG.

### 4.2.3 Datenerfassung

Sämtliche Messwerte (Konzentration von Ar und N<sub>2</sub> und das Signal zur Ventilsteuerung) wurden 3 Mal pro Sekunde aufgenommen. Hierfür wurden 5 Kanäle benötigt, da bei Argon und Stickstoff je 2 Ionen entstehen. Die Messung der Argonkonzentration erfolgte lediglich zur Kontrolle.

Bei den Messungen am SynMet-Reaktor, wurde im Gegensatz zu den Messungen am SynMet-Modell die Argonkonzentration nicht gemessen. Dadurch war es möglich, die Stickstoffkonzentration genauer zu messen, da die Messdauer für einen einzelnen Messwert von 20 ms anstatt 2 ms wie beim SynMet-Modell erhalten werden konnte.

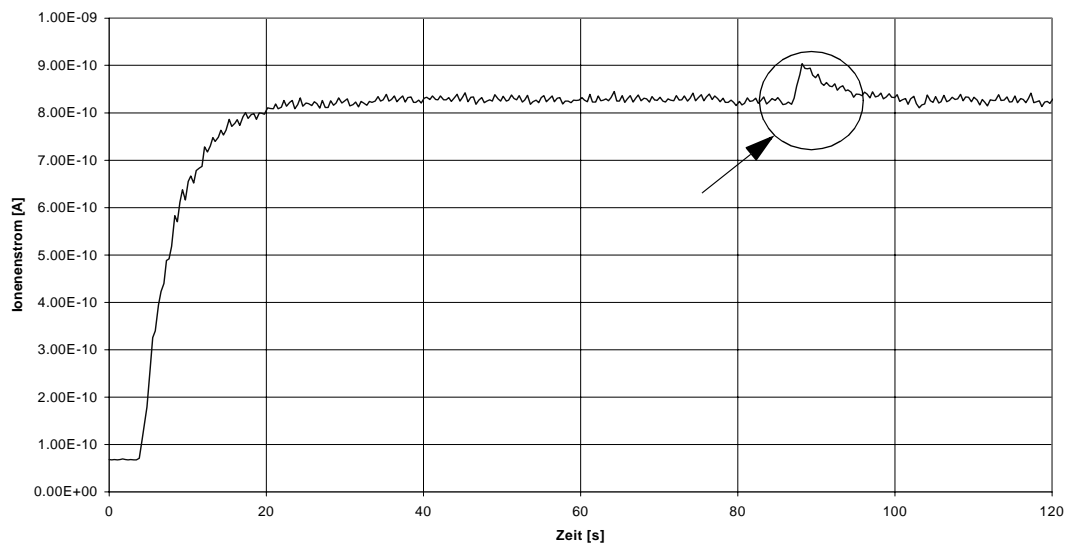


Abbildung 4-6: Sprunghafte Änderung des Messsignals bei Drehen das F-Kopplungsstücks während eines Versuchs.

Um die einzelnen Messungen miteinander vergleichen zu können, ist darauf zu achten, dass die Messkapillare immer am gleichen Ort im Rohr ist. Dies hängt mit dem Strömungsverhältnissen im Auslass zusammen. Dort ist von einer Laminaren Strömung auszugehen, so dass sich ein entsprechendes Strömungsprofil einstellt. Abbildung 4-6 zeigt ein Beispiel für einen Versuch bei dem während der Messung die Messkapillare bewegt wurden. Die sprunghafte Änderung des Messsignals ist deutlich zu sehen.

## 5 Auswertung

### 5.1 Vorgehen

Bei kleinen Tracerkonzentrationen hat das Signal einen relativ hohen Rauschanteil gehabt. Abbildung 5-1 zeigt die Messdaten eines Versuchs, bei dem die Förderströmung markiert wurde. Deutlich zu erkennen sind die Schwankungen der Kurve. Die Fenster- und Aperturströmung beträgt je 10 l/min.

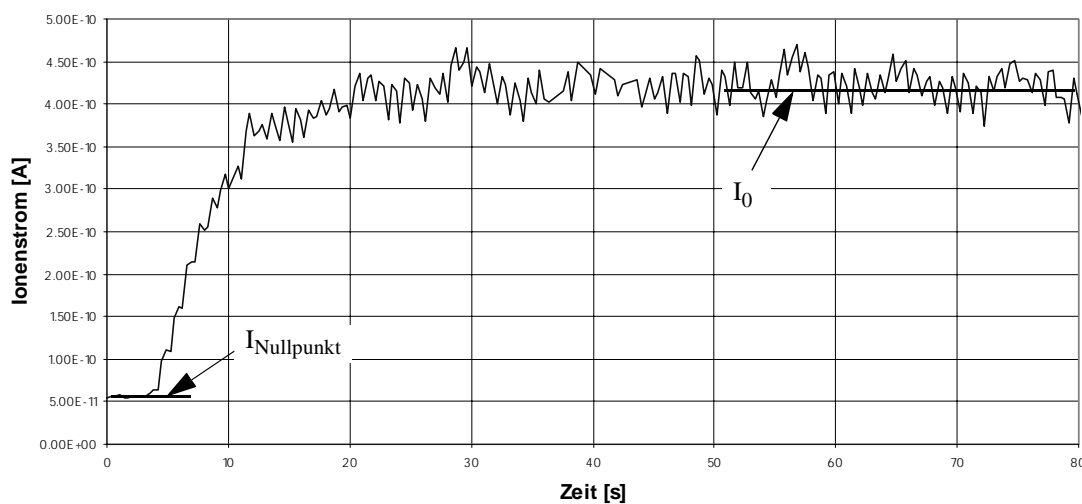


Abbildung 5-1: Ionenstrom in Abhängigkeit von der Zeit bei Markierung der Förderströmung. Fenster- und Aperturströmung: je 10 l/min.

Zur Ermittlung der Verweilzeitsummenfunktion  $F(t)$  wurde jeder Versuch mehrmals wiederholt und aus den einzelnen Kurven eine Kurve gemittelt. Aus dieser Kurve wird mit Gleichung 23  $F(t)$  berechnet.

$$F(t) = \frac{I(t) - I_{\text{Nullpunkt}}}{I_0 - I_{\text{Nullpunkt}}} \quad (23)$$

$I(t)$  bezeichnet den gemessenen Ionenstrom zum Zeitpunkt  $t$ ,  $I_0$  ist der Ionenstrom am Ende des Versuchs,  $I_{\text{Nullpunkt}}$  der Ionenstrom zu Beginn des Versuchs, unmittelbar vor der Umschaltung des Gasstroms auf das Tracergas. Anschliessend wurde aus einem gegebenen Reaktormodell eine Näherungskurve berechnet und an die Messkurve angepasst. Hierzu wurde die Software Microcal Origin 6.0 verwendet.

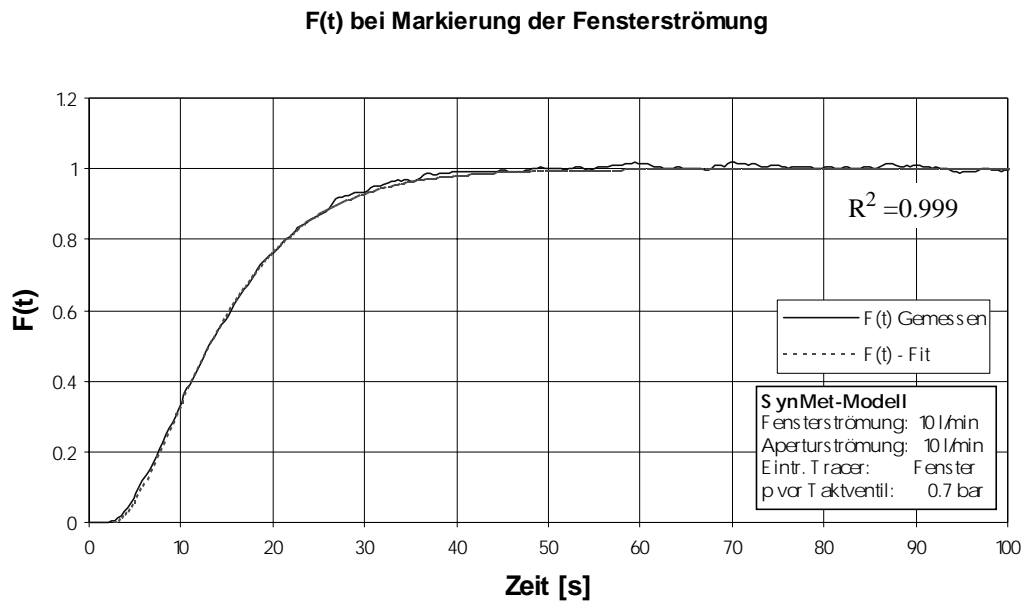


Abbildung 5-2: Gemessene und durch das Modell berechnete F(t)-Kurve

Abbildung 5-2 zeigt eine experimentell ermittelte Verweilzeitsummenfunktion und die hierzu ermittelte Näherungskurve. Als Modell wurde eine Reihenschaltung von Strömungsrohr und idealen Rührkessel gewählt. Deutlich zu erkennen ist, dass das SynMet-Modell bei den vorliegenden Strömungsverhältnissen gut durch das Modell beschrieben werden kann.

Ebenfalls mit Origin wurde der Korrelationsparameter  $R^2$  zwischen der angepassten Kurve und den Messdaten berechnet.  $R^2$  ist ein Mass dafür, wie gut das mathematische Modell die gemessenen Daten beschreibt. Für  $R^2 = 1$  sind beiden Kurven identisch.

Zur Ermittlung der Funktion, die das Verhalten des Reaktors beschreibt, wurden die gemessenen F(t)-Kurven in einem ersten Schritt visuell analysiert. Hierdurch konnten ersten Hinweise auf ein mögliches Modell, das den Reaktor beschreibt, gewonnen werden. Weiterhin hat sich als hilfreich erwiesen, die E(t)-Kurve, die die Ableitung der F(t)-Kurve nach der Zeit ist, zu analysieren. Abbildung 5-3 zeigt Beispiele für verschiedene E(t)-Kurven. Deutlich zu erkennen ist, dass sich der Reaktor in Bezug auf die Apertur- und Förderströmung wie ein idealer Rührkessel verhält. Bezüglich der Fensterströmung lässt sich das Verhalten eher durch eine Rührkesselkaskade beschreiben (Siehe "Kaskade idealer Reaktoren" auf Seite 19. und Abbildung 3-6). Weiterhin wurden qualitative Modelle durch Kombination von idealen Rührkesseln und Strömungsrohren



gebildet. Für diese angenommene Modelle wurden die Bilanzgleichungen erstellt [Pippel, 3]. Durch lösen des entstehenden Gleichungssystems erhält man eine Funktion, die das Ausgangssignal eines solchen Modells beschreibt. Anschliessend wurden die Modellkurven durch Variation der Parameter an die Messkurven angepasst.

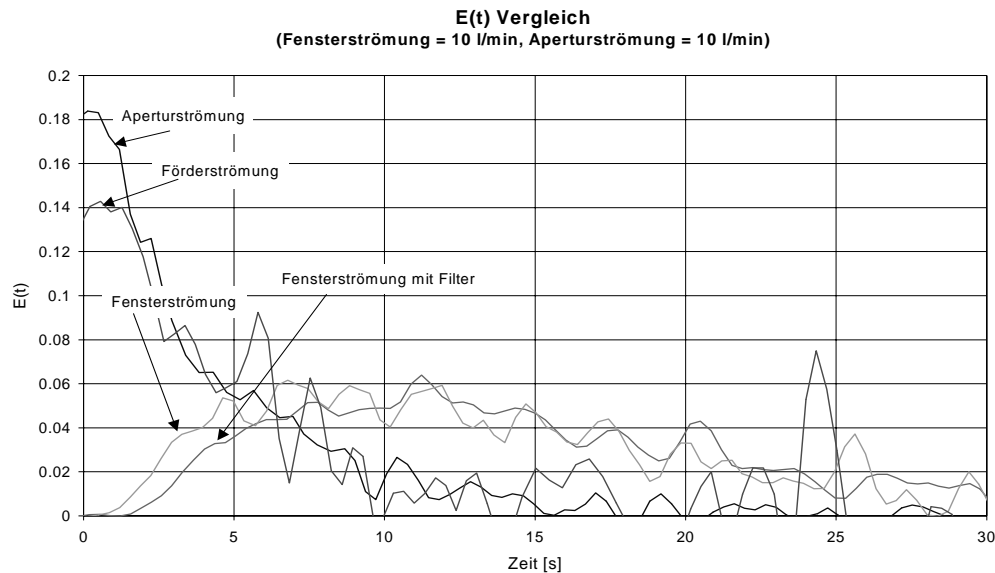


Abbildung 5-3: Vergleich der numerisch berechneten und ungeglätteten  $E(t)$ -Kurven bei Markierung der verschiedenen Strömungen. Bezüglich Apertur- und Förderströmung verhält sich der Reaktor wie ein idealer Rührkessel. Bezüglich der Fensterströmung wie eine Rührkesselkaskade.

Bei der Bestimmung der Totzeit des Reaktors wurde die Totzeit des Messsystems und der Zuleitungen berücksichtigt. Da bei den Messungen am realen SynMet-Reaktor aus technischen Gründen mit einem Glasrohrkühler am Auslass gemessen werden musste, musste dieser Effekt ebenfalls berücksichtigt werden. Hierfür wurde aus dem Volumenstrom und den Dimensionen des Kühlers die zusätzliche Signalverzögerung bestimmt. Die Totzeit des Filters wurde durch Vergleich von Messungen mit und ohne Filter ermittelt.

Das Rauschen der Messungen konnte ohne grossen Verlust an Genauigkeit nicht vollständig geglättet werden. Deshalb weisen die gemessenen  $F(t)$ -Kurven Schwankungen auf, die nach der Theorie (Siehe "Theoretische Grundlagen" auf Seite 15.) nicht möglich sind. Zum Beispiel, erreichen die Kurven höhere Werte als 1 und sind nicht monoton Steigend.

## 5.2 Resultate und Diskussion

Im Folgenden werden die Resultate für jede Einzelströmung präsentiert und diskutiert. Für jede Strömung wird ein Reaktormodell vorgeschlagen, mit dem das Verhalten des Reaktors bezüglich dieser Strömung beschrieben werden kann. Am Schluss werden diese Modelle zu einem Gesamtmodell zusammengefasst.

### 5.2.1 Förderströmung

#### Resultate

In Abbildung 5-4 werden exemplarisch zwei gemessene und gefittete  $F(t)$ -Kurven von Experimenten mit markierter Förderströmung gezeigt. Der Anstieg der Kurve des SynMet-Reaktors (A) ist flacher als der Anstieg der Kurve, die für das SynMet-Modell (B) bestimmt wurde. Dies konnte bei allen Kurven beobachtet werden. Die Verweilzeiten im SynMet-Modell sind kleiner als beim SynMet-Reaktor. Die Totzeiten sind beim SynMet-Modell grösser als beim SynMet-Reaktor. Die Summe aus Verweilzeit und Totzeit, also die Zeit die sich das Gas insgesamt im Reaktor aufhält, ist beim Reaktor grösser als beim Modell.

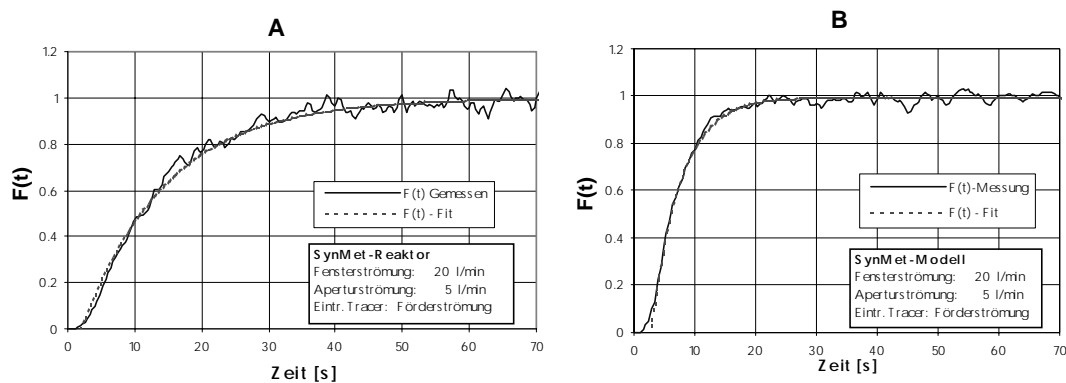


Abbildung 5-4:  $F(t)$ -Kurven bei Markierung der Förderströmung: SynMet-Reaktor (A) und SynMet-Modell (B). Es werden jeweils die gemessenen und die nach Gleichung 24 gefitteten Kurven gezeigt.

Die zusammengefassten Resultate der Experimente mit markierter Förderströmung sind in Tabelle 5-1 und in Tabelle 5-2 enthalten. Der Verlauf der gemessenen  $F(t)$ -Kurven stimmt sehr gut mit dem Verlauf von Kurven überein, die sich ergeben, wenn man als Modell die in Abbildung 5-5 dargestellte Serienschaltung von idealen Strömungsrohr und Rührkessel wählt. Für die  $F(t)$ -Kurve des Modells ergibt sich folgende Gleichung:

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \quad (24)$$

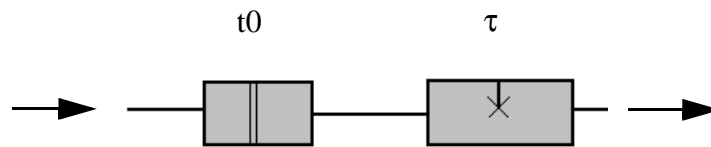


Abbildung 5-5: Modell zur Beschreibung der Förderströmung.

Hierin bezeichnet  $t$  die Zeit,  $t_0$  die Totzeit des Strömungsrohrs und  $\tau$  die Verweilzeit im idealen Rührkessel. Die in Tabelle 5-1 und 5-2 angegebenen Werte für die Verweilzeit und Totzeit wurden durch Anpassung der jeweiligen Modellkurve an die gemessene Kurve ermittelt. Alle zugrunde liegenden Messungen und gefitteten Kurven sind im Kapitel 7.2.1 und Kapitel 7.3.1 zusammengestellt. Als Ergänzung sind in den Tabellen zusätzlich die nach Gleichung 14 berechneten hydrodynamischen Verweilzeiten

#### Resultate bei Markierung der Förderströmung

(SynMet-Reaktor)

Modell: Idealer Rührkessel

$$F(t) = 1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_w)$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit $\tau_w$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	$R^2$
20	5	4.8	2.7	3.1	0.967
15	5	5.1	2.9	3.8	0.992
10	5	6.3	2.8	5.0	0.996
5	5	8.9	2.3	7.4	0.995
10	10	5.1	3.2	3.8	0.990
5	15	5.7	3.0	3.8	0.992

Tabelle 5-1: Resultate bei Markierung der Förderströmung beim SynMet-Modell.

#### Resultate bei Markierung der Förderströmung

(SynMet-Reaktor)

Modell: Idealer Rührkessel

$$F(t) = 1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_w)$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit $\tau_w$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	$R^2$
20	5	12.9	1.9	3.1	0.944
15	5	12.9	1.8	3.8	0.956
10	5	13.2	2.5	5.0	0.963
5	5	14.9	2.6	7.4	0.984
10	10	9.1	2.1	3.8	0.915
5	15	9.4	1.1	3.8	0.964

Tabelle 5-2: Resultate bei Markierung der Förderströmung beim SynMet-Reaktor.

angegeben. Hierfür wurde der Gesamtvolumenstrom aller drei Strömungen berücksichtigt. Als Bezugsvolumen wurde das Volumen der Reaktorkavität gewählt (Volumen 1 in Abbildung 4-2). Nicht berücksichtigt wurde das Volumen zwischen Apertur und Scheibe. In Abbildung 5-6 ist die Verweilzeit in Abhängigkeit von der Fensterströmung aufgetragen. Die Aperturströmung beträgt 5 l/min.

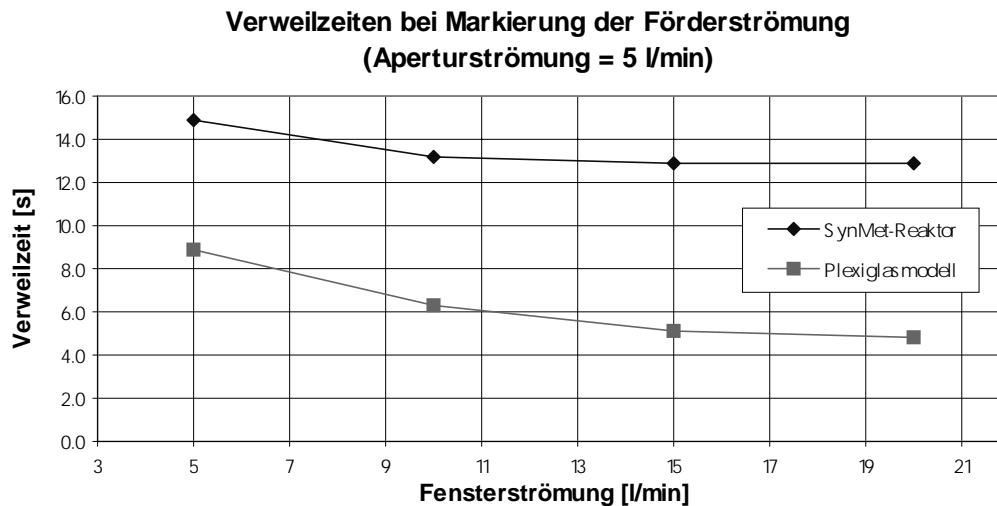


Abbildung 5-6: Verweilzeit der Förderströmung. Die Aperturströmung beträgt 5 l/min

Beim Reaktor und beim SynMet-Modell nimmt die Verweilzeit mit zunehmender Fensterströmung ab. Die Verweilzeit im SynMet-Modell ist kleiner als im SynMet-Reaktor.

## Diskussion

Aus Tabellen 5-1 und 5-2 und Abbildung 5-6 geht hervor, dass die Verweilzeit des Fördergasstroms bei konstanter Aperturströmung und Fördergasstrom mit abnehmenden Gesamtvolumenstrom zunimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass sich der kleine Volumenstrom der Förderströmung mit dem restlichen erheblich grösseren Volumenstrom mischt und aus dem Reaktor ausgetragen wird. Ein weiteres Indiz hierfür ist, dass die Verweilzeit im Bereich der in Tabelle 5-1 und 5-2 angegebenen hydrodynamischen Verweilzeit liegt. Würde man von einer Kurzschlussströmung von Fenster und Aperturströmung zum Auslass hin ausgehen und die hydrodynamische Verweilzeit lediglich aus Fördergasströmung und Reaktorvolumen berechnen, so ergibt sich eine Zeit von 156 s, welche eindeutig höher ist als die ermittelte Verweilzeit.

Das Verhalten der Fördergasströmung kann sowohl im SynMet-Modell als auch im SynMet-Reaktor mit dem gleichen Modell beschrieben werden. Daraus folgt, dass sich beide Reaktoren prinzipiell ähnlich verhalten. Jedoch sind die Verweil- und Totzeiten unterschiedlich.

Die unterschiedlichen Verweilzeiten der beiden Reaktoren können durch die geometrieabweichungen zwischen SynMet-Modell und SynMet-Reaktor erklärt werden (Abbildung 5-9). Der SynMet-Reaktor hat ein etwas grösseres Volumen als das Modell (Ausbuchtung im Bereich des Auslasses). Zudem sind im SynMet-Reaktor die Oberflächen durch Ablagerungen, die bei früheren Solarversuchen entstanden sind, rau. Durch diese Ablagerungen wird die Strömung im Randbereich abgebremst, was zu längeren Verweilzeiten führt. Das SynMet-Modell hingegen weist sehr glatte Oberflächen auf. Tendenziell ist die Totzeit beim Reaktor kleiner als beim Modell. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass die Unsicherheit bei der Zeitmessung  $1/3$  s beträgt.

## 5.2.2 Aperturströmung

### Resultate

Abbildung 5-7 zeigt exemplarisch eine gemessene und die zugehörige gefittete Kurve für Versuche mit dem SynMet-Reaktor (A), bei denen die Aperturströmung markiert wurde. In der gleichen Abbildung sind die Kurven für Versuche mit dem SynMet-Modell dargestellt (B). Die Kurven zu allen Versuchen sind im Kapitel 7.2.2 und Kapitel 7.3.2 enthalten.

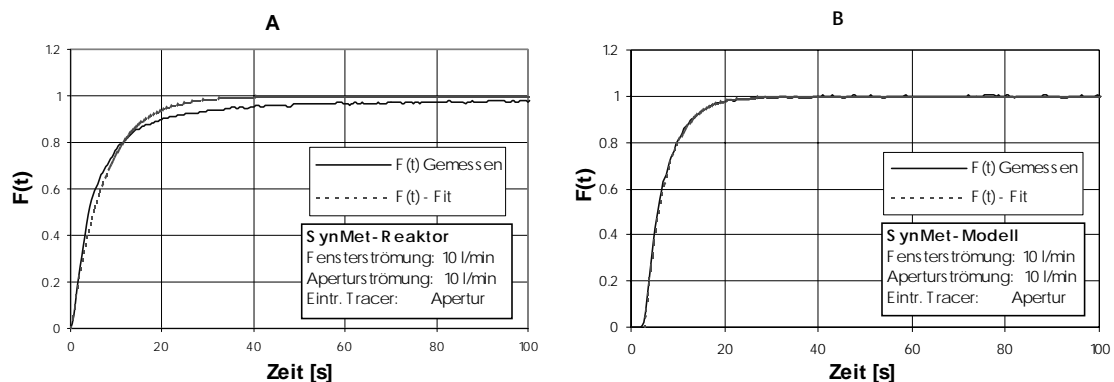


Abbildung 5-7:  $F(t)$ -Kurven bei Markierung der Aperturströmung: SynMet-Reaktor (A) und SynMet-Modell (B). Es werden jeweils die gemessenen und die nach Gleichung 24 gefitteten Kurven gezeigt.

Der Kurvenverlauf für die Messungen am SynMet-Modell konnte sehr gut durch das bereits beschriebene Modell einer Reihenschaltung von idealen Rührkessel und Strömungsrohr (Abbildung 5-5, Gleichung 24) beschrieben werden. Beim SynMet-Reaktor lässt sich mit diesem Modell der Kurvenverlauf zu Beginn ebenfalls sehr gut annähern, jedoch kommt es nach ca. 10 s durch einen im Vergleich zum Modell ein etwas flacheren Verlauf der gemessenen Kurve zu Abweichungen. Der Unterschied zwischen gemessener und berechneter Kurve ist abhängig von den Strömungsverhältnissen. Bei hohen Aperturströmungen (z.B. 15 l/min) und kleiner Fensterströmung (z.B. 5 l/min) sind die Unterschiede sehr gering.

#### **Resultate bei Markierung der Aperturströmung**

(SynMet-Reaktor)

Modell: Idealer Rührkessel

$$F(t) = 1 - \exp(-(t-t_0)/t_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit t <sub>vw</sub> [s]	Totzeit t <sub>0</sub> [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	7.2	0.3	3.1	0.881
15	5	7.8	0.0	3.9	0.865
10	5	10.6	0.0	5.2	0.917
5	5	13.7	0.6	7.6	0.985
10	10	7.1	0.0	3.9	0.951
5	15	5.9	0.4	3.9	0.993

Tabelle 5-3: Resultate bei Markierung der Aperturströmung beim SynMet-Reaktor

#### **Resultate bei Markierung der Aperturströmung**

(SynMet-Modell)

Modell: Idealer Rührkessel

$$F(t) = 1 - \exp(-(t-t_0)/t_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit t <sub>vw</sub> [s]	Totzeit t <sub>0</sub> [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	4.0	2.5	3.1	0.999
15	5	4.7	2.5	3.9	0.998
10	5	5.5	2.8	5.2	0.999
5	5	9.2	2.0	7.6	0.991
10	10	4.5	2.6	3.9	0.999
5	15	5.0	2.4	3.9	0.995

Tabelle 5-4: Resultate bei Markierung der Aperturströmung beim SynMet-Modell

Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 zeigen eine Zusammenfassung der Versuchen bei den mit obigen Modell ermittelten Verweil- und Totzeiten. Bei der Berechnung der hydrodynamischen Verweilzeit gingen der Gesamtvolumstrom und das Volumen der

Reaktor-Kavität ein. (Volumen 1 in Abbildung 4-2). Beim SynMet-Reaktor liegt die Totzeit im Bereich 0 - 0.6 s, beim SynMet-Modell im Bereich 2-2.8 s.

Im Abbildung 5-8 ist die ermittelte Verweilzeit im Abhängigkeit von der Fensterströmung aufgetragen. Die Aperturströmung beträgt 5 l/min. Zu erkennen ist eine Abnahme der Verweilzeit mit zunehmender Fensterströmung. Die Verweilzeit im SynMet-Modell ist kleiner als im Reaktor.

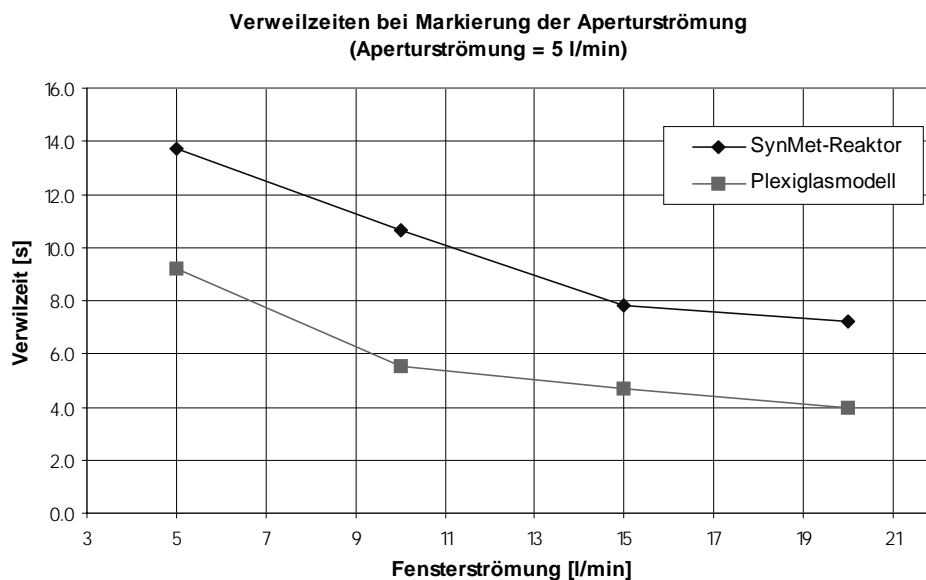


Abbildung 5-8: Verweilzeit der Aperturströmung. Die Aperturströmung beträgt 5 l/min.

## Diskussion

Das SynMet-Modell kann sehr gut durch eine Reihenschaltung von idealen Strömungsröhren und Rührkessel beschrieben werden. Beim SynMet-Reaktor existieren für bestimmte Strömungsverhältnisse zum Teil deutliche Abweichungen zum SynMet-Modell. Diese Abweichungen können nur durch Unterschiede zwischen SynMet-Modell und SynMet-Reaktor zustande kommen. Die wichtigsten Unterschiede und deren denkbare Auswirkungen sind:

- Im System war aus technischen Gründen noch ein Kühler enthalten. Die wichtigste Größe für den Einfluss des Kühlers dürfte der Gesamtvolumenstrom durch den Kühler sein. Vergleicht man die 3 Versuche mit einem Gesamtvolumenstrom von 20 l/min, die unterschiedliche Fenster und Aperturströmungen aufweisen, ist festzustellen, dass 2 Kurven sehr gut bis gut durch das Modell beschrieben werden

können, eine jedoch ungenau. Daher ist davon auszugehen, dass der Einfluss des Kühlers für dieses Verhalten nicht entscheidend ist.

-Grössere Oberflächenrauheit im SynMet-Reaktor. Dieser Sachverhalt wurde bereits bei der Förderströmung diskutiert.

-Beim SynMet-Reaktor befindet sich im hinteren Teil eine poröse Isolierscheibe, in die evtl etwas Tracergas eindiffundiert. Dieser Effekt dürfte jedoch nur zu einen kleinen Teil für die Abweichung verantwortlich sein.

-Geometrieabweichungen zwischen dem SynMet-Reaktor und SynMet-Modell. Diese Geometrieabweichungen dürften die Hauptursache für das unterschiedliche Verhalten sein. In Abbildung 5-9 sind das SynMet-Modell und der SynMet-Reaktor skizziert. Im Reaktor ist im Bereich des Auslasses eine ringförmige Ausbuchtung im vorderen Teil. Es ist denkbar, dass in diesem Bereich eine schlechtere Durchmischung als im restlichen Reaktorvolumen stattfindet. Ebenso ist es denkbar, dass die geänderte Geometrie andere Strömungsmuster induziert. Z.B. könnte es sein, dass die Aperturströmung nicht direkt in die Reaktorkavität erfolgt, sondern erst in den Bereich vor das Fenster strömt und von dort dann zusammen mit der Fensterströmung in das Reaktorinnere gelangt. Zusätzlich kann noch eine teilweise Rückführung zwischen der Reaktorkavität und dem Volumen zwischen Apertur und Fenster existieren.

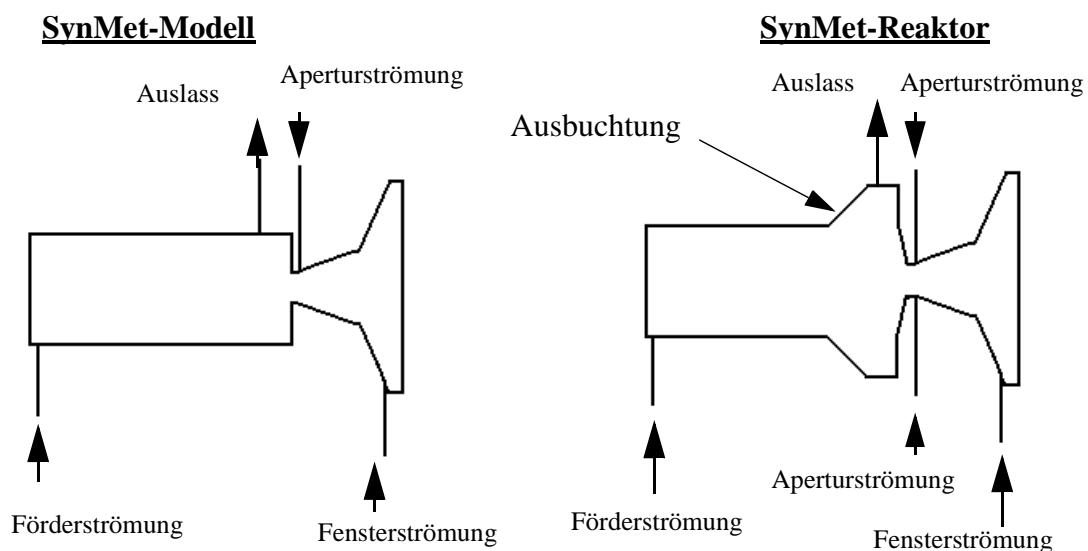


Abbildung 5-9: Unterschiede zwischen SynMet-Reaktor und SynMet-Modell.



Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 zeigen zwei denkbare Modelle, Gleichung 25 die zu Modell A gehörige und Gleichung 26 die zu Modell B gehörige Gleichung.

Bei Modell A strömt das Gas der Aperturströmung durch ein Strömungsrohr und anschliessend in einen Rührkessel, der das Volumen zwischen Apertur und Fenster repräsentiert. Von dort fliesst die Strömung in einen zweiten Rührkessel, der die Reaktorkavität repräsentiert. Aus diesem Rührkessel fliesst ein Teil zum Auslass und ein anderer Teil wird in den ersten Kessel zurückgeführt.

Bei Modell B strömt das Gas der Aperturströmung durch ein Strömungsrohr und von dort in den ersten Rührkessel, der das Volumen zwischen Apertur und Scheibe repräsentiert. Von dort strömt ein Teil in den Auslass. Ein zweiter Teil strömt in einen dritten Rührkessel, der eine anders durchmischtes Volumen wie z.B. die Ausbuschung des SynMet-Reaktors beschreibt. Von dort fliesst dieser Teil wieder in den Rührkessel, der die Reaktorkavität repräsentiert zurück.

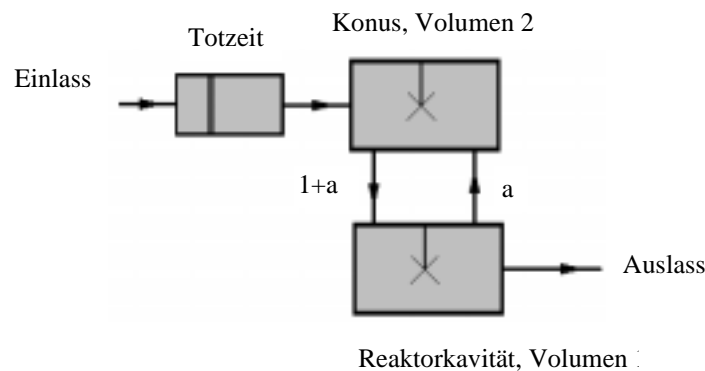


Abbildung 5-10: Modell A.

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{(t-t_0)(1-a)}{\tau} + \frac{(t-t_0)\sqrt{a+a^2}}{\tau}} - e^{-\frac{(t-t_0)(1-a)}{\tau} - \frac{(t-t_0)\sqrt{a+a^2}}{\tau}} \quad (25)$$

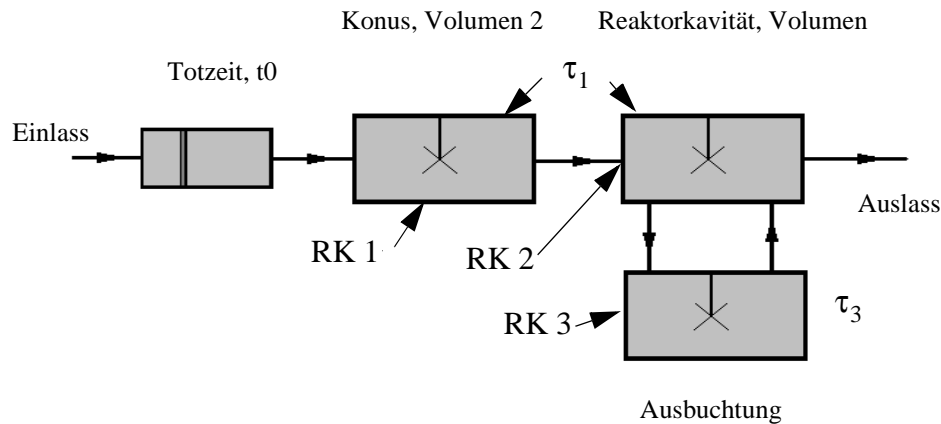


Abbildung 5-11: Modell B

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}} - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau_3}} - \frac{(t-t_0)}{2\tau_1} + \frac{(t-t_0)\sqrt{4\tau_1^2 + \tau_3^2}}{2\tau_1\tau_3} - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau_3}} - \frac{(t-t_0)}{2\tau_1} - \frac{(t-t_0)\sqrt{4\tau_1^2 + \tau_3^2}}{2\tau_1\tau_3} \quad (26)$$

Es wurde untersucht, ob Modell A bzw Modell B oder ein Modell, bei dem 2-5 Rührkessel in Reihe geschaltet sind, die gemessenen Kurven besser beschreiben als das verwendete Modell. Lediglich durch Modell B konnte die gemessene Kurve besser beschrieben werden. Jedoch war die Verbesserung so gering, dass damit der erheblich höhere Aufwand nicht gerechtfertigt werden kann.

Beim SynMet-Modell liegt die Verweilzeit jeweils im Bereich der hydrodynamischen Verweilzeit, was auf eine gute Durchmischung hindeutet. Bei Versuchen mit gleichem Gesamtvolumenstrom ist die Verweilzeit in etwa gleich. Beim SynMet-Reaktor ist die Verweilzeit bei gleichen Strömungsverhältnissen grösser als beim SynMet-Modell. Bei gleichem Gesamtvolumenstrom nimmt die Verweilzeit mit Zunahme der Aperturströmung ab. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich im Bereich der Ausbuchtung eine Zone schlechter Durchmischung befindet. Wird die Aperturströmung erhöht, erfolgt eine bessere Vermischung mit dem restlichen Reaktorvolumen.

Ein möglicher Grund für die abweichenden Totzeiten sind Unterschiede in der Konstruktion der Aperturdüsen. Wie in Abbildung 5-9 gezeigt erfolgt die Gaszufuhr bei der Aperturdüse des SynMet-Modells an einer Stelle, entgegen der Strömungsrichtung des Auslasses. D.h. das Gas wird nicht exakt symmetrisch durch die Düse geleitet. Ein

grosser Anteil dürfte zunächst vom Auslass weg in den Reaktor strömen und sich dort mit den anderen Strömungen mischen. Beim SynMet-Reaktor wird der Aperturdüse das Gas über 4 Zuleitungen zugeführt und strömt dadurch näherungsweise symmetrisch aus der Düse aus. D.h. ein Teil strömt im Richtung Auslass und kann diesen sehr schnell erreichen.

### 5.2.3 Fensterströmung

#### Resultate

Abbildung 5-12 zeigt exemplarisch zwei Messreihen für die Versuche mit markierter Fensterströmung im SynMet-Modell und im SynMet-Reaktor. Ebenfalls mit eingezeichnet sind nach einem aufgestellten Modell gefittete Kurven.

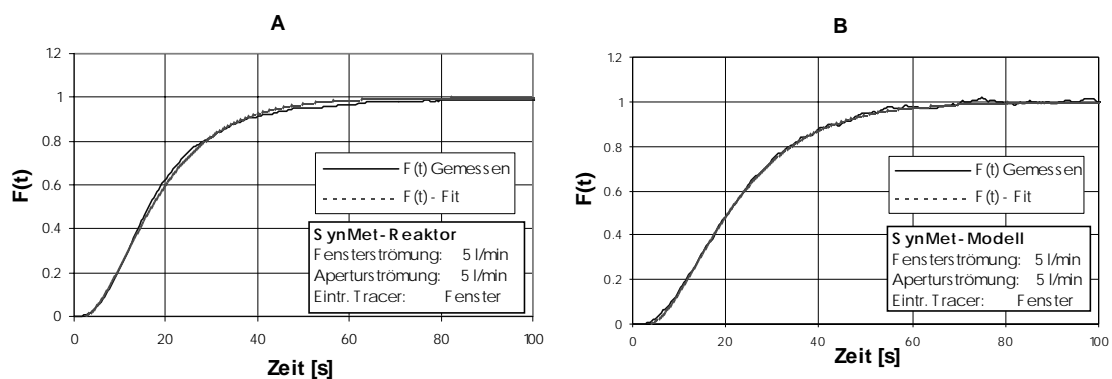


Abbildung 5-12: F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung.

In Kapitel 7.2.3 und Kapitel 7.3.3 werden allen gemessenen und gefitteten F-Kurven der Versuche mit markierter Fensterströmung gezeigt.

Wie bei der Aperturströmung hat es bei der Fensterströmung ca 80 - 100 s gedauert, bis sich die Konzentration am Auslass auf die Schlusskonzentration eingestellt hat. Die Gemessenen Kurven lassen sich mit dem in Abbildung 5-13 gezeigten Modell beschreiben. Das Modell besteht aus einer Reihenschaltung von einem Strömungsrohr und 2 Rührkesseln. Der eine Rührkessel repräsentiert das Volumen im Konus zwischen Apertur und Fenster, der zweite die Reaktorkavität. Gleichung 27 beschreibt für dieses Modell das Ausgangssignal bei einer Verdrängungsmarkierung. Hierbei ist  $t$  die Zeit,  $t_0$  die Totzeit und  $\tau$  die Verweilzeit.

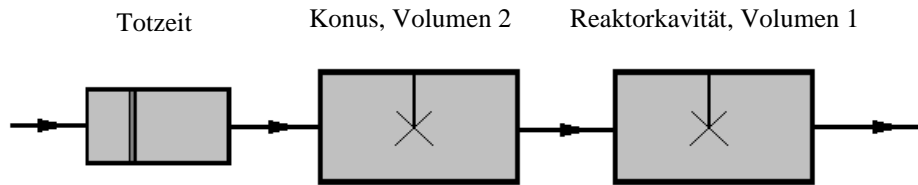


Abbildung 5-13: Modell zur Beschreibung der Fensterströmung.

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{-(t-t_0)}{\tau}} \left( 1 + \frac{t-t_0}{\tau} \right) \quad (27)$$

Die Resultate von den Versuchen mit Markierung der Fensterströmung sind in den Tabellen 5-5 und 5-6 zusammengefasst.

### **Resultate bei Markierung der Fensterströmung**

(SynMet-Reaktor)

Modell: Ideale Rührkesselkaskade von 2 Kesseln

$$F(t) = 1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_{vw}) * (1 + (t-t_0)/\tau_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit, pr Kessel $\tau_{vw}$ [s]	Verweilzeit, Total $\tau_{vw}$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	3.2	6.4	0.2	6.2	0.991
15	5	4.4	8.7	0.0	7.7	0.986
10	5	7.5	15.0	0.1	10.2	0.992
5	5	9.0	17.9	1.6	15.1	0.997
10	10	6.3	12.7	0.6	7.7	0.947
5	15	6.0	12.1	0.4	7.7	0.992

Tabelle 5-5: Resultate bei Markierung der Fensterströmung beim SynMet-Reaktor.

### **Resultate bei Markierung der Fensterströmung**

(SynMet-Modell)

Modell: Ideale Rührkesselkaskade von 2 Kesseln

$$F(t) = 1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_{vw}) * (1 + (t-t_0)/\tau_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit, pr Kessel $\tau_{vw}$ [s]	Verweilzeit, Total $\tau_{vw}$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	3.8	7.7	1.0	6.2	0.999
15	5	5.0	9.9	1.3	7.7	0.999
10	5	6.9	13.9	1.3	10.2	0.999
5	5	10.3	20.7	3.1	15.1	0.999
10	10	6.4	12.7	1.5	7.7	0.999
5	15	6.6	13.1	2.8	7.7	0.998

Tabelle 5-6: Resultate bei Markierung der Fensterströmung beim SynMet-Modell

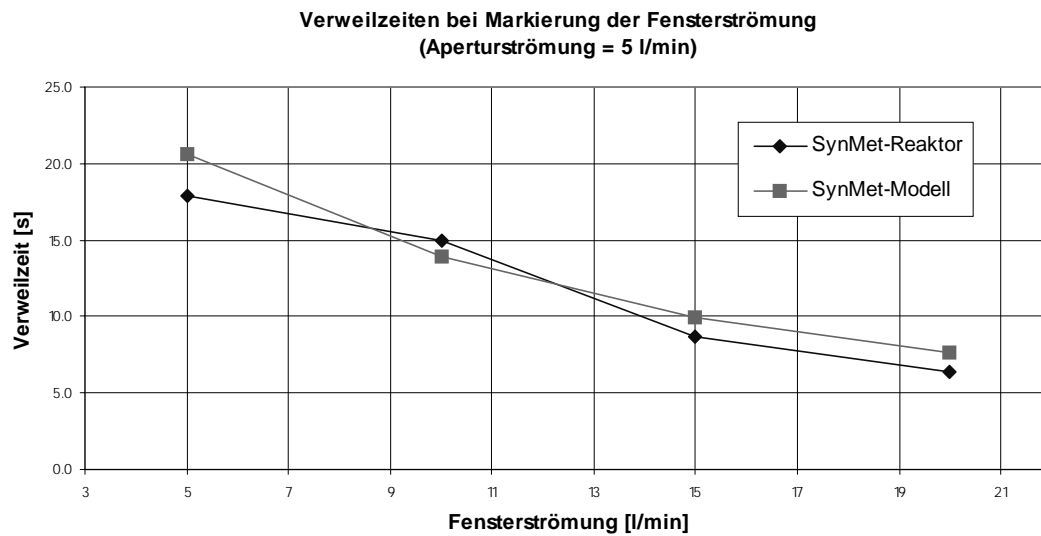


Abbildung 5-14: Verweilzeit der Fensterströmung

Abbildung 5-14 zeigt die Abhängigkeit der Verweilzeit von der Fensterströmung bei einer Aperturströmung von 5 l/min. SynMet-Modell und SynMet-Reaktor unterscheiden sich bezüglich des Verweilzeitverhaltens bei einer Messgenauigkeit von je 1/3 s kaum von einander. Mit zunehmender Gesamtvolumenstrom nimmt die Verweilzeit ab.

Ebenfalls gemessen wurde der Einfluss eines Filters im Auslass auf das erhaltene Messignal. Abbildung 5-15 zeigt zwei Grafen von Messungen am SynMet-Modell mit und ohne Filter unter der gleichen Strömungsverhältnisse. Die linke Kurve wurde mit Filter gemessen. Der Kurvenverlauf ist ähnlich wie bei den Messungen mit markierter Aperturströmung. Zu Beginn ist die gemessene Kurve praktisch deckungsgleich zur Modellkurve. Nach ca. 20 s kommt es zu kleinen Abweichungen durch einen flacheren Kurvenverlauf.

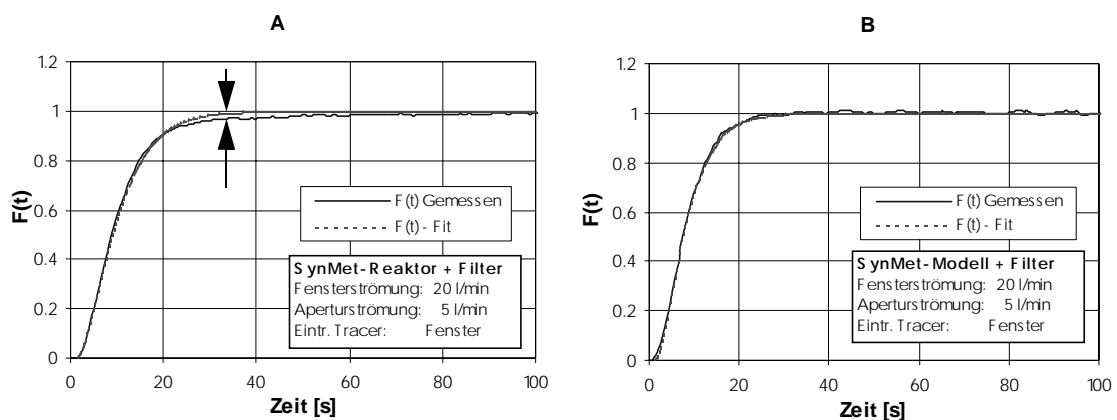


Abbildung 5-15: F(t)-Kurve bei Markierung der Fensterströmung mit Filter beim Modell und Reaktor.

In Kapitel 7.2.4 und Kapitel 7.3.4 werden die gemessenen und gefitteten F-Kurven der Messungen mit markierter Fensterströmung und Filter gezeigt.

In den Tabellen 5-7 und 5-8 sind die Resultate von den Messungen mit markierter Fensterströmung und am Ausgang angemachten Filter zusammengefasst. Diese Messungen wurde unter den gleichen Bedingungen wie den Versuchen mit markierter Fensterströmung ohne Filter im Auslass durchgeführt.

Abbildung 5-16 zeigt die Resultate der Messungen am SynMet-Reaktor und am SynMet-Modell sowohl mit als ohne Filter im Vergleich.

### **Resultate bei Markierung der Fensterströmung**

(SynMet-Reaktor mit Filter)

Modell: Ideale Rührkesselkaskade von 2 Kesseln

$$F(t)=1-\exp(-(t-t_0)/t_{vw})*(1+(t-t_0)/t_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit pro Kessel $t_{vw}$ [s]	Verweilzeit, Total $t_{vw}$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	3.0	6.0	0.1	6.2	0.993
15	5	4.3	8.6	0.3	7.7	0.988
10	5	6.5	12.9	0.7	10.2	0.996
5	5	8.9	17.9	2.6	15.1	0.996
10	10	6.2	12.4	0.4	7.7	0.987
5	15	6.5	13.1	0.6	7.7	0.978

Tabelle 5-7: Resultate bei Markierung der Fensterströmung beim SynMet-Reaktor und Filter im Auslass.

### **Resultate bei Markierung der Fensterströmung**

(SynMet-Modell mit Filter)

Modell: Ideale Rührkesselkaskade von 2 Kesseln

$$F(t)=1-\exp(-(t-t_0)/t_{vw})*(1+(t-t_0)/t_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr. [l/min]	Verweilzeit pro Kessel $t_{vw}$ [s]	Verweilzeit, Total $t_{vw}$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	4.7	9.5	1.0	6.2	0.995
15	5	5.9	11.7	1.6	7.7	0.998
10	5	7.8	15.6	2.1	10.2	0.999
5	5	11.3	22.6	3.6	15.1	0.998
10	10	6.8	13.6	2.4	7.7	0.999
5	15	6.8	13.6	3.1	7.7	0.998

Tabelle 5-8: Resultate bei Markierung der Fensterströmung beim SynMet-Modell und Filter im Auslass.

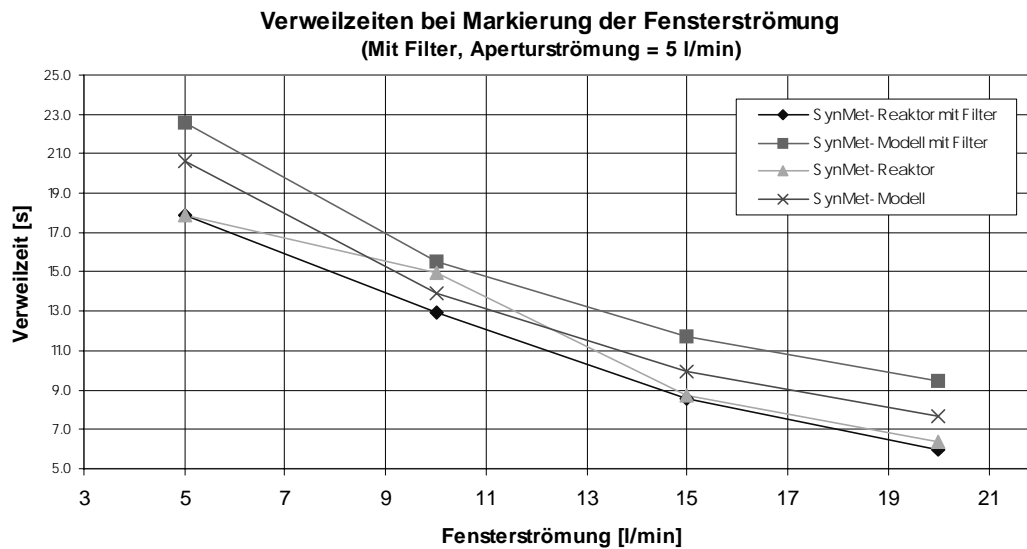


Abbildung 5-16: Verweilzeit der Fensterströmung an den verschiedenen Messdaten.

## Diskussion

Bei der Fensterströmung nimmt wie bei der Aperturströmung die Verweilzeit mit abnehmender Gesamtströmung zu. Im Gegensatz zu den Versuchen bei Aperturströmung und Förderströmung haben das SynMet-Modell und der SynMet-Reaktor die gleichen Verweilzeiten. Daraus lässt sich folgen, dass das zusätzliche Volumen im Bereich der Ausbuchtung des SynMet-Reaktors die Fensterströmung kaum beeinflusst. Die Fensterströmung bewegt sich also im wesentlichen in die eigentliche Reaktorkavität hinein um sich dort mit den anderen Strömungen zu vermischen. Die geringe Totzeit deutet darauf hin, dass ein Teil der Fensterströmung direkt zum Auslass gelangt. Auf Grund der relativ hohen Verweilzeit lässt sich folgen, dass der grösste Teil zuerst in den Reaktor strömt und dort durchmischt wird, bevor er den Reaktor verlässt. Diese These wird dadurch gestützt, dass die bestimmten Verweilzeiten im Bereich der hydrodynamischen Verweilzeit liegen.

Vergleicht man die Resultate der Messungen mit und ohne Filter, so gibt es nur geringe Unterschiede. Die Totzeiten und Verweilzeiten sind mit Filter ein wenig höher als ohne. Jedoch verlaufen die Kurven nach einem fast identischen Anstieg nach einer Zeit flacher, ähnlich wie die bei Markierung der Aperturströmung gemessenen Kurven im SynMet-Reaktor. Dies ist vermutlich auf schlecht durchmischte Bereiche im Filter zurückzuführen. Abbildung 5-17 zeigt eine Skizze des Filters. Das Filter hat einen viel grösseren Durchmesser als die Leitung. Dadurch entstehen schlecht durchmischte Zonen

beim Ein- und Auslass des Filters. In Abbildung 5-17 sind diese Zonen Rot dargestellt. Wird zwischen Normalgas und Tracer gewechselt, verdrängt der Tracer das Gas in den schlecht durchmischte Zonen nur langsam, in den übrigen Bereich jedoch sehr schnell. Dadurch kann der zunächst steile Anstieg und die Abflachung der Kurve erklärt werden.

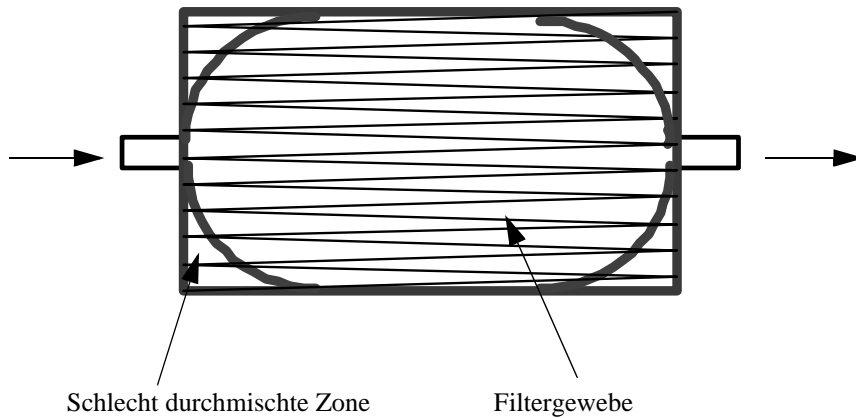


Abbildung 5-17: Skizze des Filters. Die schlecht durchmischte Zonen befinden sich zwischen der Filterwand und die rote gekrümmte Linie.

### 5.2.4 Messungen im Reaktorinneren

#### Resultate

Um weitere Informationen über die Vorgänge im Reaktor zu erhalten wurden noch Messungen im Inneren des SynMet-Modells durchgeführt. Abbildung 5-18 zeigt die Platzierung der Messkapillare im Reaktor

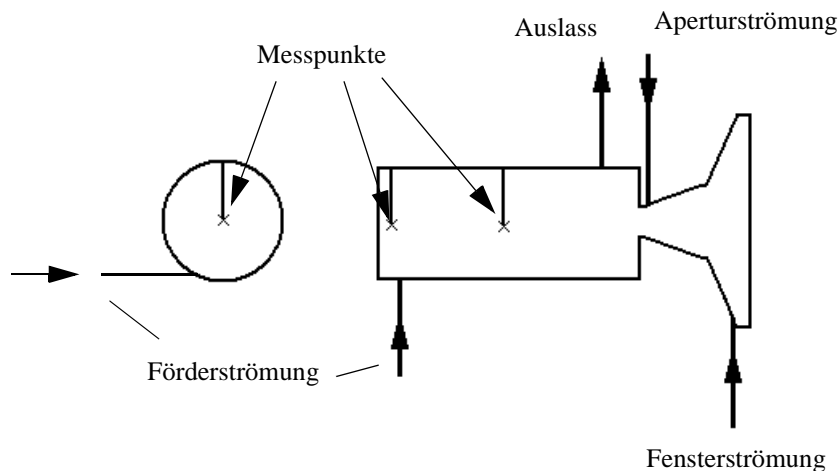


Abbildung 5-18: Messpunkte im Inneren des SynMet-Modells



Es wurde die Fensterströmung markiert und die Konzentration des Tracergasses in der Reaktormitte und im hinteren Teil des Reaktors im Abhängigkeit von den Zeit gemessen.

Im Abbildung 5-19 zeigt die F-Kurven von für je eine Messung in der Reaktormitte und im hinteren Teil bei einer Aperturströmung von 5 l/min. Ebenfalls mit eingetragen sind die zugehörigen gefitteten Kurven. Die gemessene F-Kurve hat einen flacheren Anstieg in der Reaktormitte (A) als diejenige, die hinten im Reaktor gemessen wurde. Dies führt zu höheren Verweilzeiten. Bei höheren Aperturströmungen war es umgekehrt.

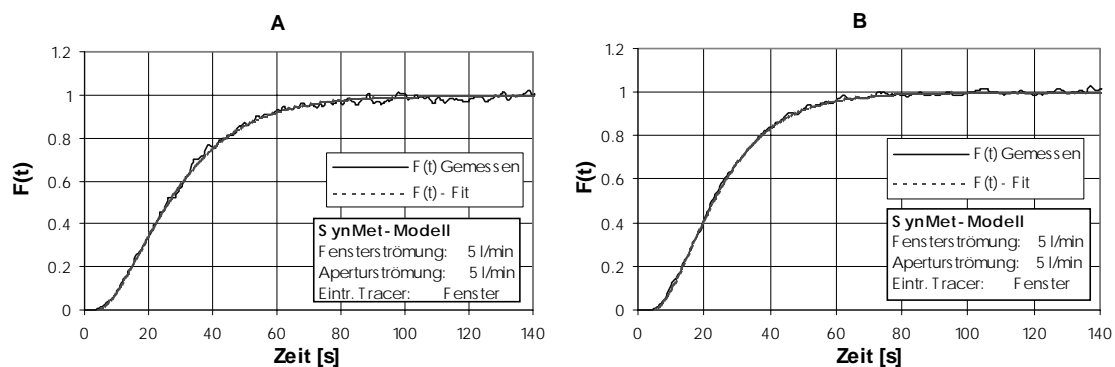


Abbildung 5-19: F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung in der Mitte und im hinteren Teil des SynMet-Modells.

In Kapitel 7.2.5 und Kapitel 7.2.6 sind die restlichen gemessenen und gefitteten F-Kurven von den Messungen im Reaktorinneren enthalten.

In den Tabellen 5-9 und 5-10 sind die Ergebnisse der Messungen im Reaktorinneren des SynMet-Modells aufgelistet. Die berechnete hydrodynamische Verweilzeit bezieht sich auf das Volumen zwischen das Fenster und dem Messpunkt. Das Verweilzeitverhalten der Fensterströmung an den Messpunkten im Reaktorinneren konnte auch mit den im Abbildung 5-13 gezeigten Modell beschrieben werden.

### **Resultate bei Markierung der Fensterströmung**

(In der Reaktormitte gemessen)

Modell: 2 Ideale Rührkesseln

$$F(t)=1-\exp(-(t-t_0)/t_{vw})*(1+(t-t_0)/t_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr [l/min]	Verweilzeit pr Kessel, $t_{vw}$ [s]	Verweilzeit, Total $t_{vw}$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	5.5	10.9	1.0	4.7	0.998
15	5	7.5	14.9	1.0	5.8	0.997
10	5	9.3	18.5	2.1	7.7	0.994
5	5	13.5	27.0	3.4	11.4	0.995
10	10	7.3	14.5	2.8	5.8	0.993
5	15	7.0	14.0	2.3	5.8	0.993

Tabelle 5-9: Resultate bei Markierung der Fensterströmung und Messpunkt in der Mitte des SynMet-Modells.

### **Resultate bei Markierung der Fensterströmung**

(Hinten im Reaktor gemessen)

Modell: 2 Ideale Rührkesseln

$$F(t)=1-\exp(-(t-t_0)/t_{vw})*(1+(t-t_0)/t_{vw})$$

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr [l/min]	Verweilzeit pr Kessel, $t_{vw}$ [s]	Verweilzeit, Total $t_{vw}$ [s]	Totzeit $t_0$ [s]	Hydrodyn. Verweilzeit [s]	R <sup>2</sup>
20	5	4.0	7.9	2.0	6.2	0.997
15	5	5.3	10.6	2.2	7.7	0.999
10	5	7.4	14.9	3.0	10.2	0.998
5	5	11.0	22.0	4.3	15.1	0.998
10	10	6.4	12.9	3.0	7.7	0.998
5	15	7.0	14.1	4.0	7.7	0.995

Tabelle 5-10: Resultate bei Markierung der Fensterströmung und Messpunkt im hinteren Teil des SynMet-Modells.

Die gemessenen Verweilzeiten für die Messungen im Reaktorinneren bei einer Aperturströmung von 5 l/min sind in Abbildung 5-20 dargestellt. Zu Vergleichszwecken sind die Verweilzeiten bei Messung im Auslass mit eingetragen.

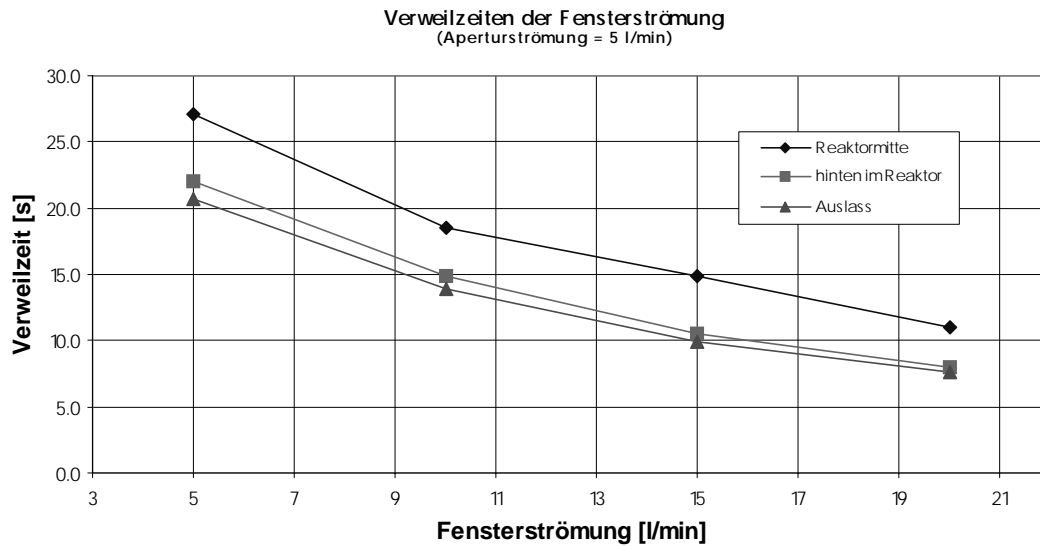


Abbildung 5-20: Verweilzeit der Fensterströmung.

Mit einem Ansteigen der Fensterströmung bei konstanter Aperturströmung sinken sowohl in der Reaktormitte als auch im hinteren Teil des Reaktors die Verweilzeiten. Die Kurve für die Verweilzeit in der Reaktormitte ist fast deckungsgleich mit der Kurve für den Auslass. In der Reaktormitte ergeben sich deutlich höhere Verweilzeiten.

Bleibt die Summe aus Aperturströmung und Fensterströmung konstant ist in der Reaktormitte die Verweilzeit im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Aperturströmung. Im hinteren Teil des Reaktors steigt die Verweilzeit mit ansteigender Aperturströmung.

Flow Fenster [l/min]	Aperturstr [l/min]	Reaktormitte	Hinten im Reaktor
20	5	0.74	0.81
15	5	0.67	0.77
10	5	0.47	0.68
5	5	0.31	0.60
10	10	0.16	0.55
5	15	0.41	0.36

Tabelle 5-11: Verhältnis zwischen Tracerkonzentration am Messort zur Tracerkonzentration im Auslass

In der Tabelle 5-11 sind die Verhältnisse zwischen der am Messpunkt im Reaktorrinnen gemessenen Konzentration und der Gesamtkonzentration des Tracergases (am Auslass

gemessen) zusammengestellt. Es wurde jeweils die Konzentration, die bei  $F(t) = 1$  erreicht wurde, gewählt.

Die Konzentrationsverhältnisse bei einer Aperturströmung von 5 l/min sind in Abbildung 5-21 als Funktion der Fensterströmung dargestellt. Im hinteren Teil des Reaktors wurden höhere Konzentrationen als in der Mitte gemessen. Mit zunehmender Fensterströmung nimmt das Konzentrationsverhältnis an beiden Messwerten zu.

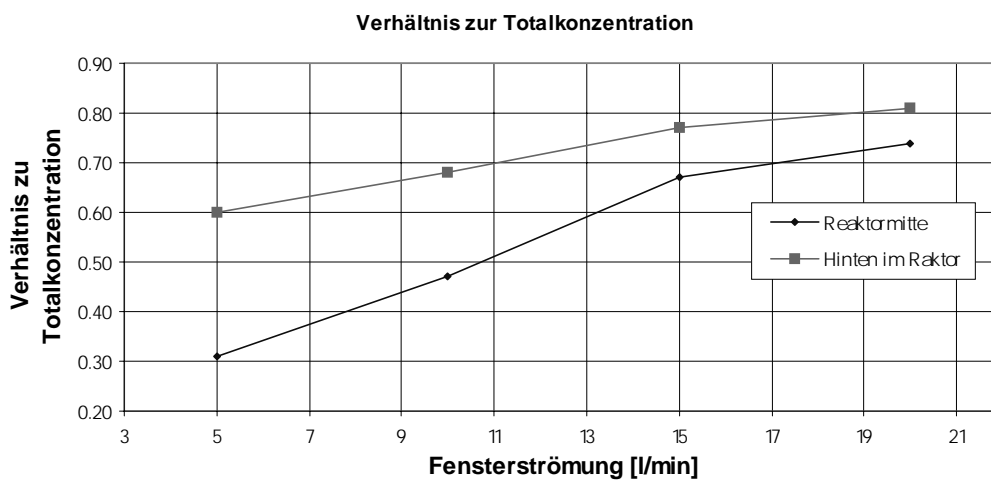


Abbildung 5-21: Verhältnis zwischen Tracerkonzentration am Messort zur Tracerkonzentration im Auslass

Bei den Versuchen mit konstanter Summe aus Aperturströmung und Fensterströmung nimmt mit steigender Aperturströmung das Konzentrationsverhältnis im hinteren Teil des Reaktors ab. Für die Reaktormitte kann keine Tendenz festgestellt werden.

## Diskussion

Da nur an 2 Orten gemessen werden konnte, erweist sich eine Interpretation der Ergebnisse als schwierig. Aussagen lassen sich streng genommen nur für die untersuchten Messpunkte machen, jedoch ist es aufgrund der komplexen Strömungsverhältnisse unmöglich allgemeine Aussagen zu treffen.

Erstaunlich ist, dass bei den Versuchen mit ansteigender Fensterströmung die Verweilzeit in der Mitte höher ist als hinten. Ebenso ist das Verweilzeitverhältnis zwischen der am Messort gemessenen Konzentration und der im Auslass gemessenen Gesamtkonzentration hinten höher als in der Mitte. Dies deutet darauf hin, dass der

Reaktor in der Mitte schlechter durchmischt ist und eine Strömung in den hinteren Teil existieren muss. Diese könnte durch die Förderströmung mit verursacht werden. Diese ist um so ausgeprägter, je höher das Verhältnis zwischen Fensterströmung und Aperturströmung ist.

Bei den Versuchen mit konstanter Summe aus Apertur- und Förderströmung nehmen mit Steigender Aperturströmung im hinteren Teil die Verweilzeit zu und das Konzentrationsverhältnis ab. Daraus lässt sich folgen, dass die Strömung in den hinteren Teil des Reaktors hauptsächlich von der Fensterströmung verursacht wird und diese von der radial aus der Aperturströmung zugeführten Strömung verwirbelt wird.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegende Arbeit wurde das Verweilzeitverhalten eines Solarreaktors in Kalteversuchen untersucht. Dieser Reaktor hat 3 Einlassöffnungen für Gasströme, Fördergasströmung, Aperturströmung und Fensterströmung und einen Auslass. Jeder Einlasstrom wurde mit einem Tracergas markiert und die Konzentration des Tracergases im Auslass als Funktion der Zeit gemessen. Die Messung erfolgte mit einem Massenspektrometer. Zusätzlich wurde ein Modell des Reaktors aus Plexiglas und Holz untersucht. Durch Analyse der gemessenen Konzentrationsverlauf konnten Rückschlüsse auf das Mischverhalten im Reaktor geschlossen werden.

Für jeder Gaseinlass kann die Strömung durch ein einfaches Modell, das durch Kombination idealen Reaktoren erhalten wurde beschreiben werden. Abbildung 6-1 zeigt eine Zusammenfassung der einzelnen Modelle zu einem Gesamtmodell. Dieses Modell besteht aus 2 idealen Rührkesseln, die miteinander verbunden sind. Zwischen jeden Gaseinlass und Rührkessel ist je ein Strömungsrohr geschaltetet.

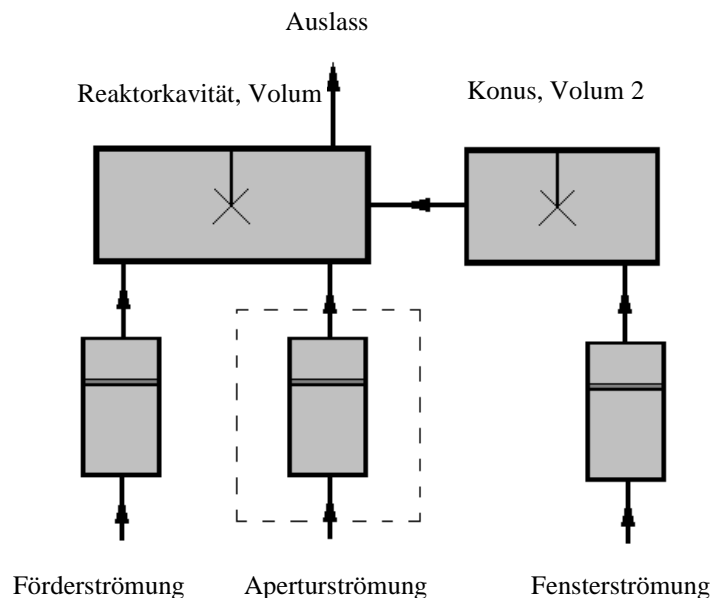


Abbildung 6-1: Der Gesamtmodell des SynMet-Reaktor und SynMet-Modell. Da die Aperturströmung nur bei der SynMet-Reaktor eine Totzeit hat, ist eine gestrichelte Linie um das Strömungsrohr gezeichnet.

Im SynMet-Reaktor sind die Verweilzeiten grösser als im SynMet-Modell, die Totzeiten geringer. Im untersuchten Bereich liegen die Verweilzeiten für das SynMet-Modell im Bereich von ca. 4 - 18 s, für den SynMet-Reaktor im Bereich von 4 - 22.6 s. Die

Durchmischung im Reaktor ist als gut zu bezeichnen. Beim SynMet-Reaktor und beim Modell nimmt die Verweilzeit mit steigenden gesamt volumenströmung ab.

Die grössten Unterschiede zwischen SynMet-Reaktor und SynMet-Modell liegen bezüglich der Aperturströmung vor. Dies ist auf einen schlecht durchmischten Bereich im vorderen Teil des SynMet-Reaktors, welcher in der Geometrie vom SynMet-Reaktor abweicht, und eine Aperturdüse zurückzuführen. Die Aperturströmung hat auch einen starken Einfluss auf die Fensterströmung. Bei kleinen Aperturströmungen gelangt die Fensterströmung zu einem grossen Teil in den hinteren Bereich des Reaktors. Wird die Aperturströmung erhöht, verwirbelt die Fensterströmung bereits im vorderen Reaktorteil, wodurch im hinteren Teil weniger auskommt.

Wird ein Filter zwischen Auslass und Messkapillare geschaltet, was bei allfälligen späteren Messungen bei Solarversuchen nötig ist, so kann das Gesamtsystem ebenfalls durch dieses Modell beschrieben werden.





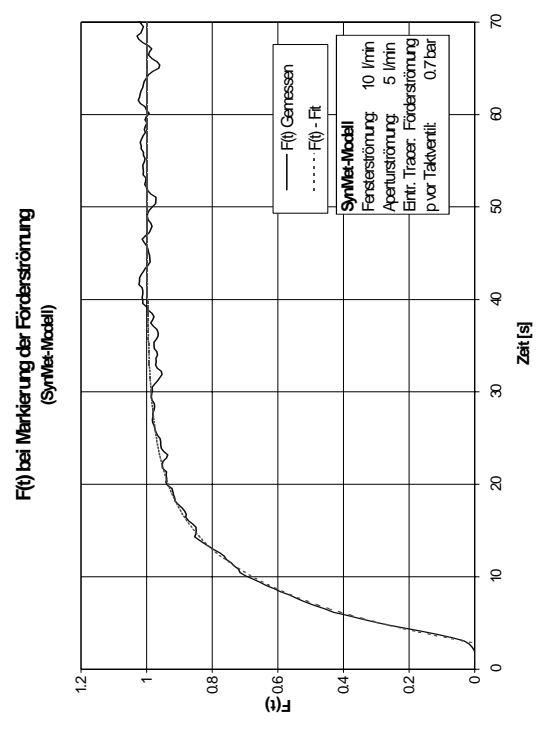
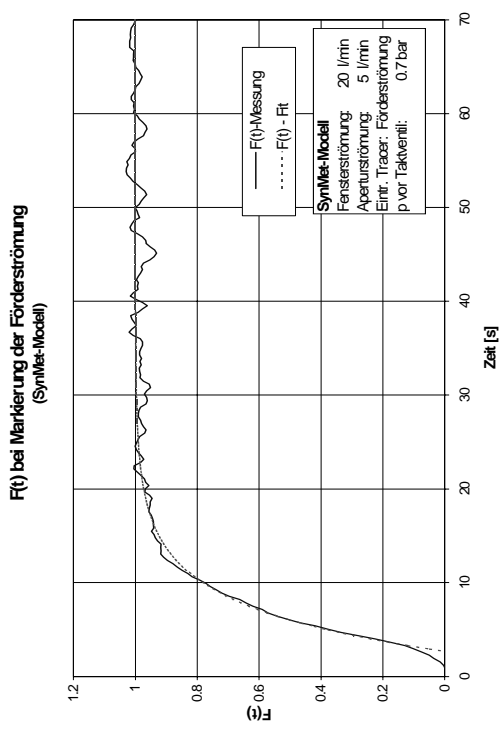
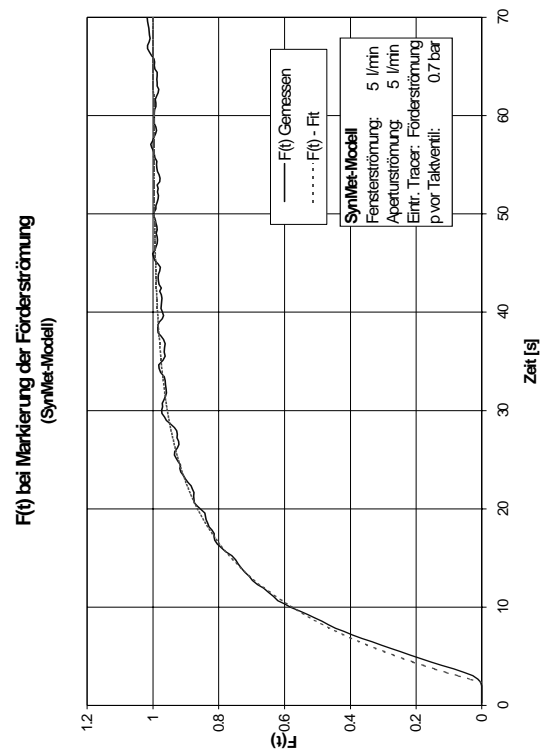
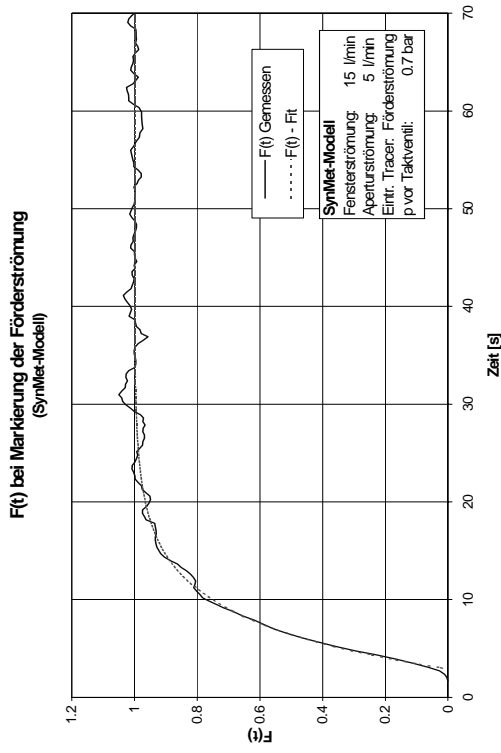
## 7 Anhang

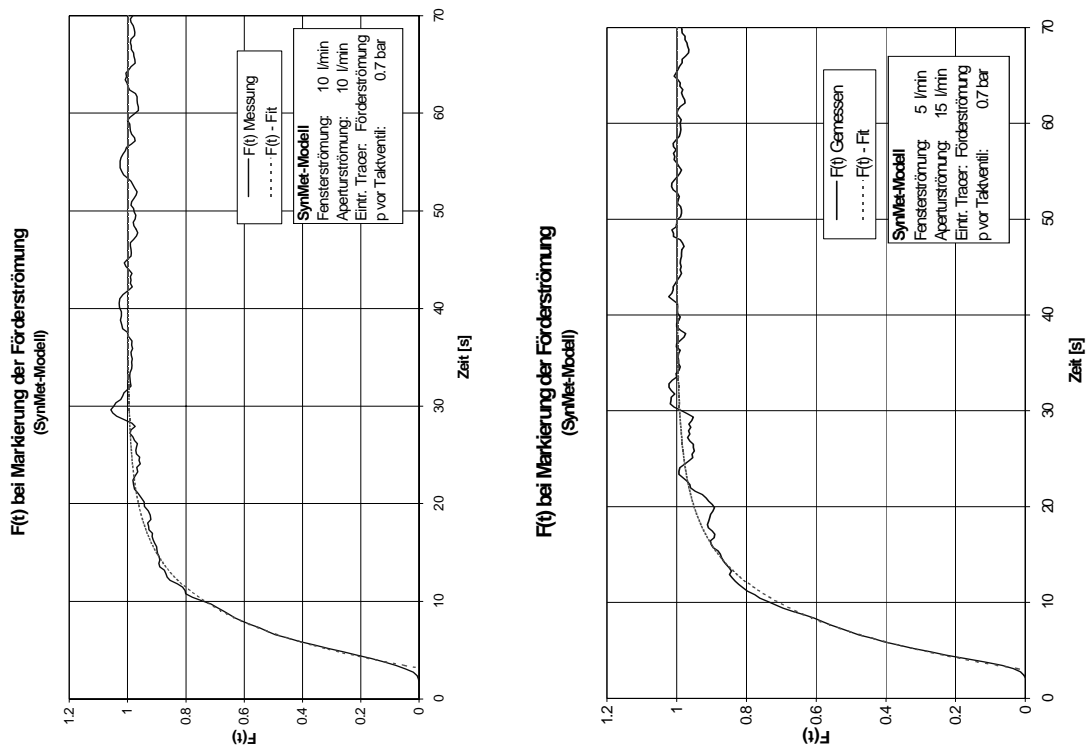
### 7.1 Nomenklatur

<u>Symbol</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Dimension</u>
$c$	Konzentration	$\text{mol/m}^3$
$c_0$	Eintrittskonzentration	$\text{mol/m}^3$
$D$	Dispersionskoeffizient	$\text{s/m}^2$
$G_{\text{rxn}}$	Gibbsche freie Reaktionsenthalpie	$\text{kJ/mol}$
$H_{\text{rxn}}$	Reaktionsenthalpie	$\text{kJ/mol}$
$I$	Ionenstrom	[A]
$L$	Rohrlänge	m
$M$	Metalloxid	-
$S_{\text{rxn}}$	Reaktionsentropie	$\text{J/Kmol}$
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	K
$u$	Geschwindigkeit	$\text{m/s}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3/\text{s}$
$x$	Ortsparameter	m
$z$	dimensionsloser Ortsparameter	-
$\theta$	dimensionslose Zeit	-
$\tau$	Verweilzeit	s
$\bar{\tau}$	Hydrodynamische Verweilzeit	s

## 7.2 F(t)-Kurven für das SynMet-Modell

### 7.2.1 F(t)-Kurven bei Markierung der Förderströmung





**F(t)-Fit-Kurven bei Markierung der Förderströmung (SynMet-Modell)**

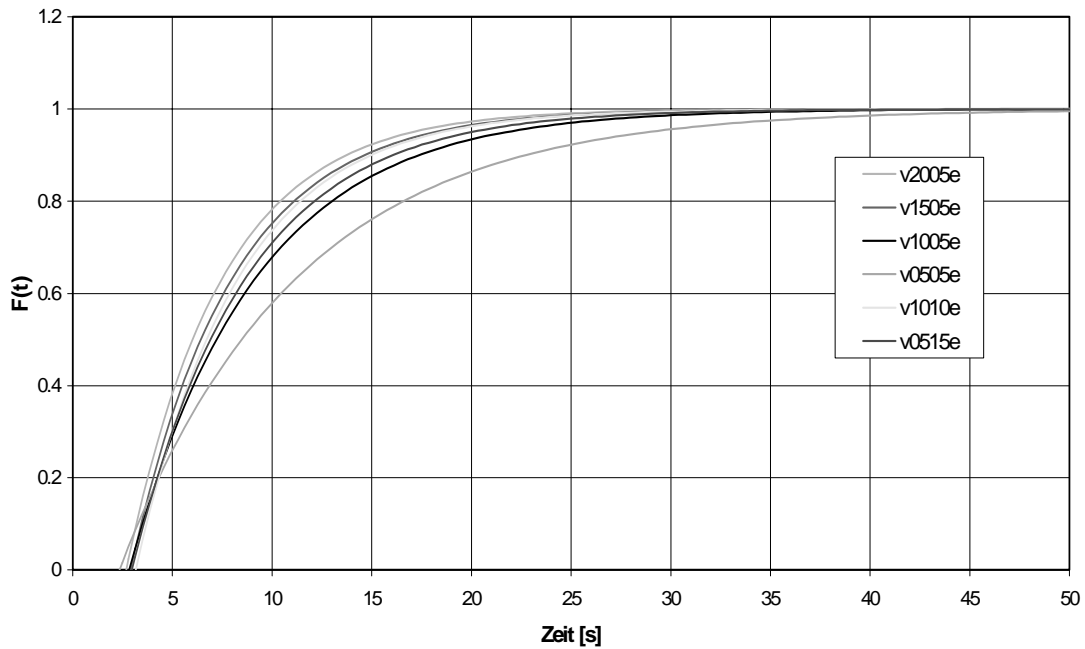
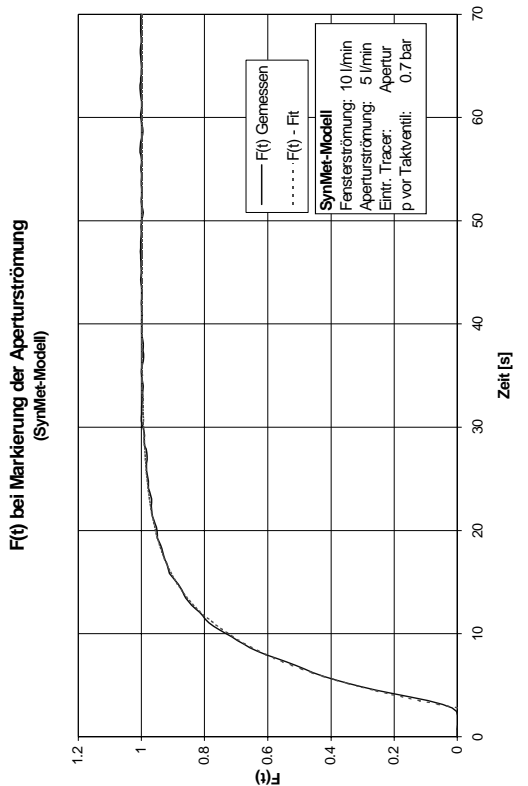
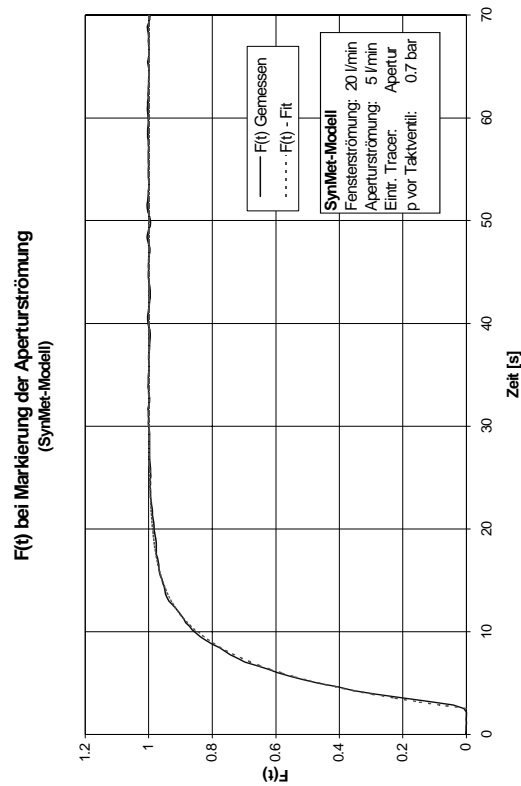
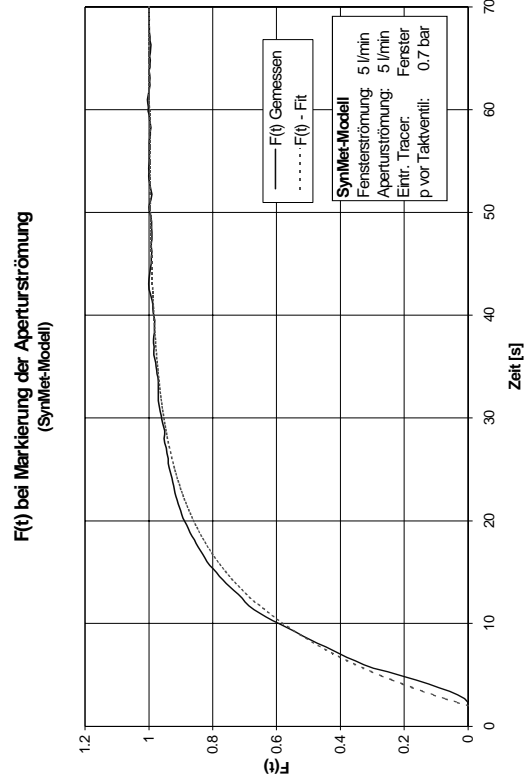
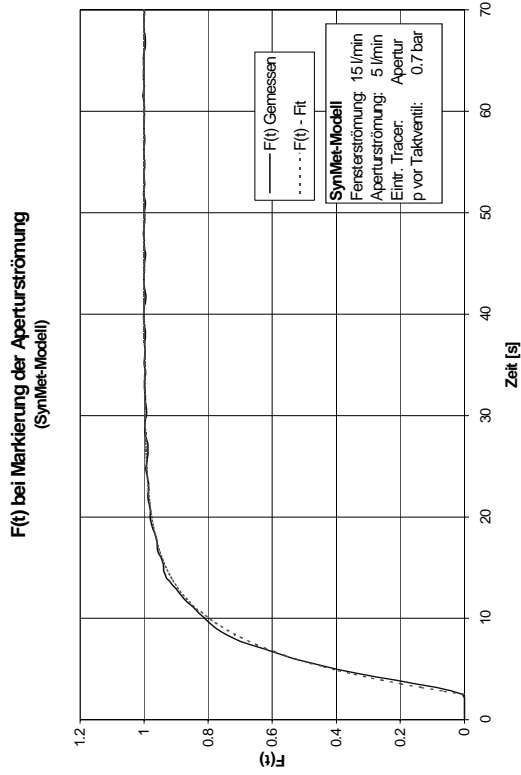
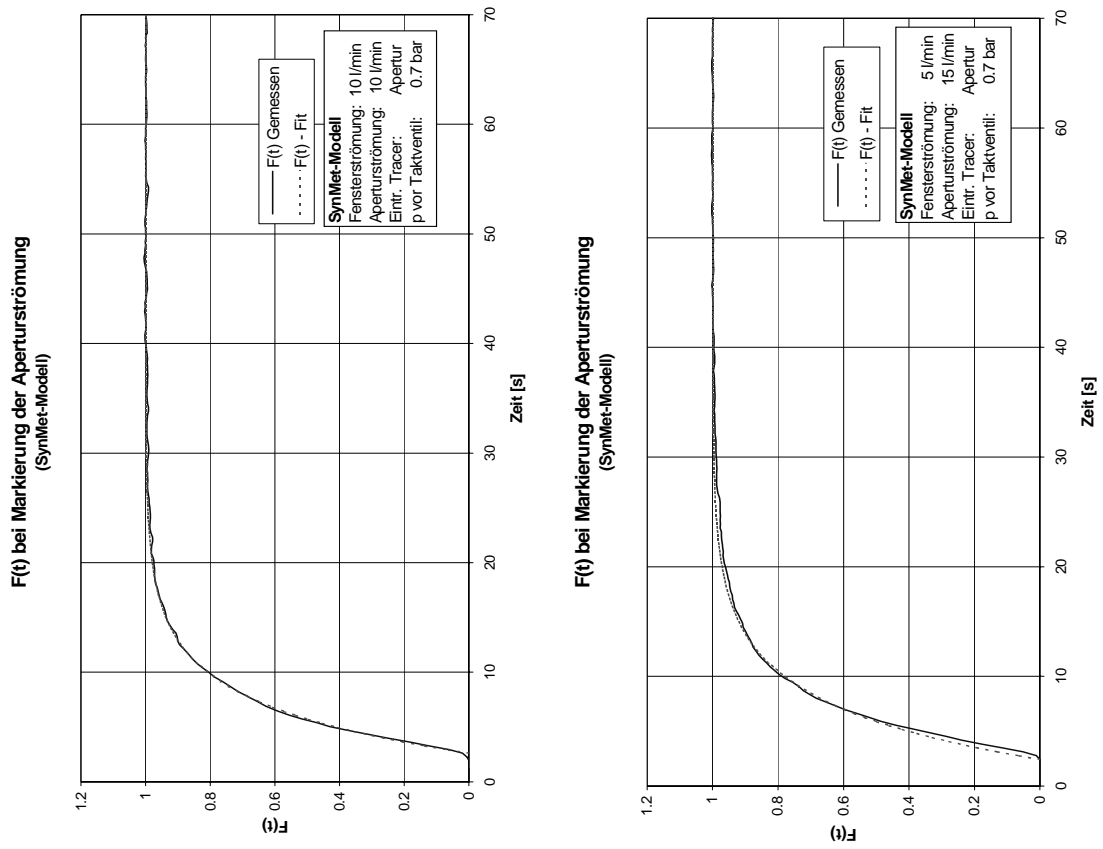


Abbildung 7-1: Die angepasste Kurven von den Experimenten mit markiertem Förderströmung

### 7.2.2 F(t)-Kurven bei Markierung der Aperturströmung





**F(t)-Fit-Kurven bei Markierung der Aperturströmung (SynMet-Modell)**

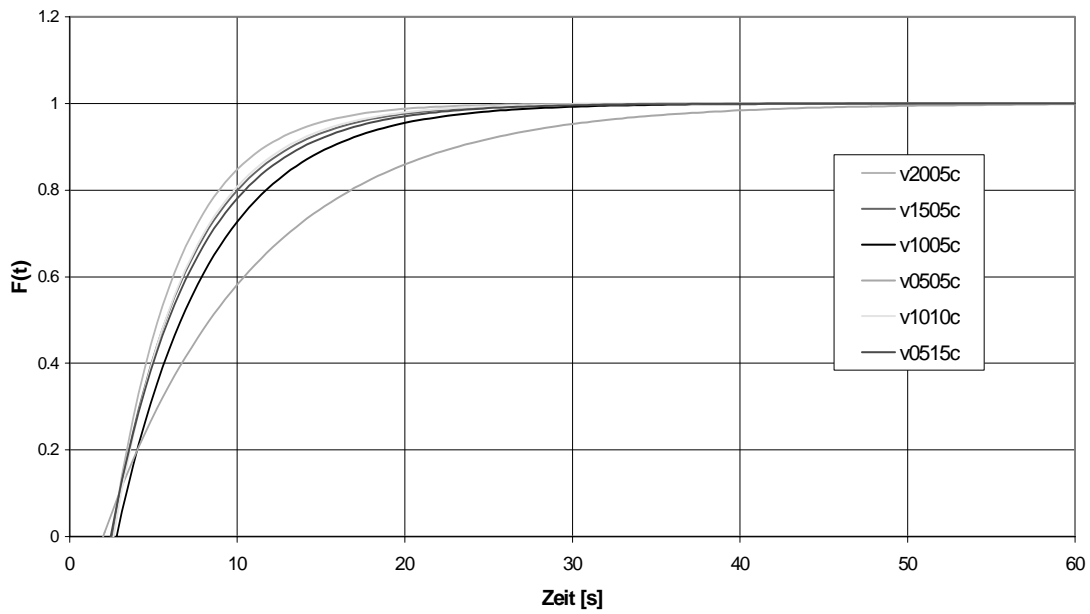
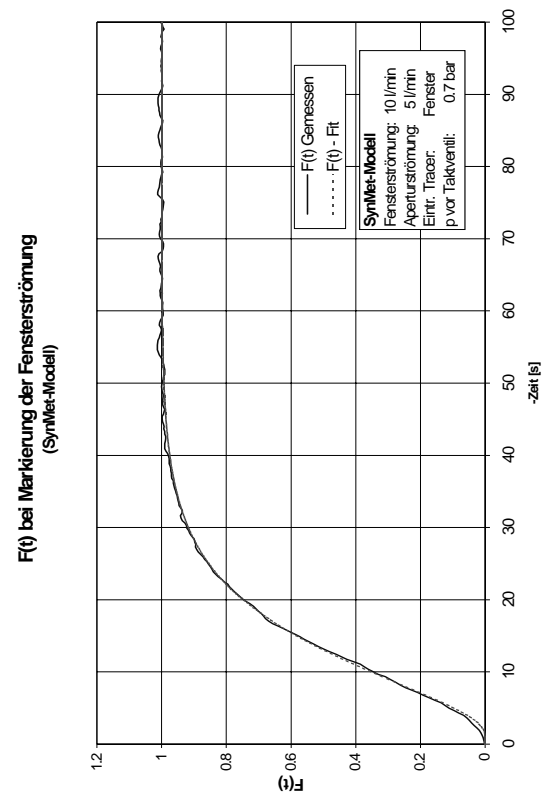
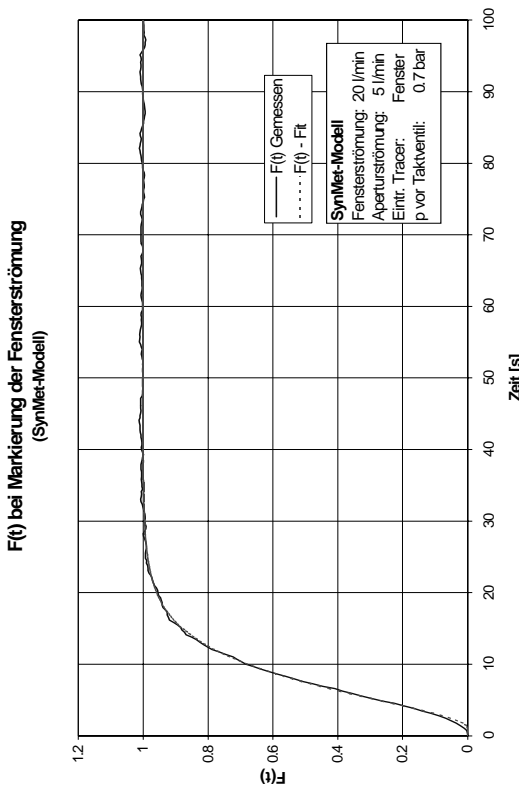
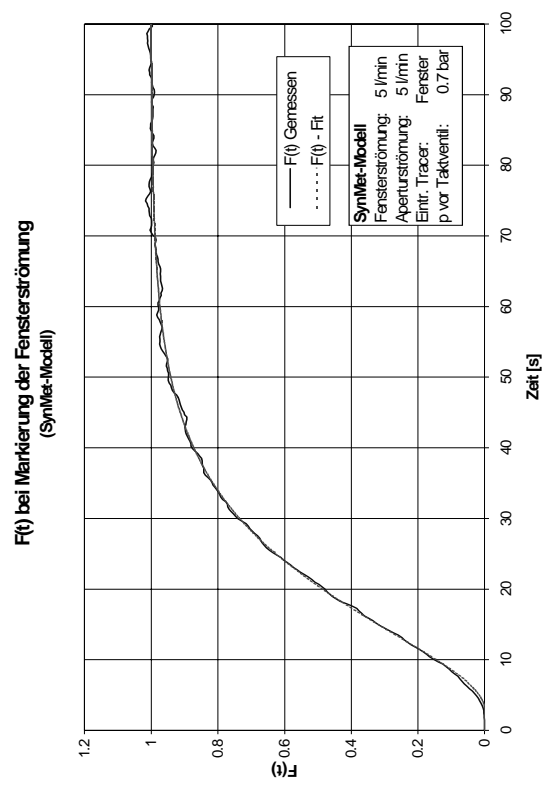
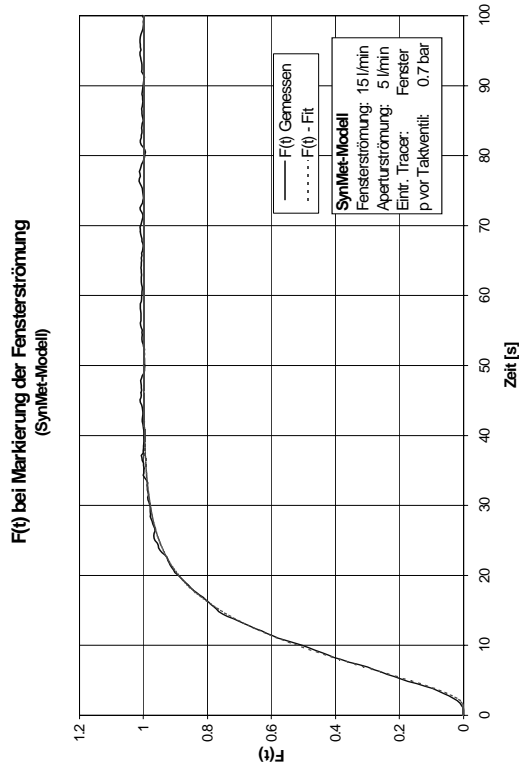
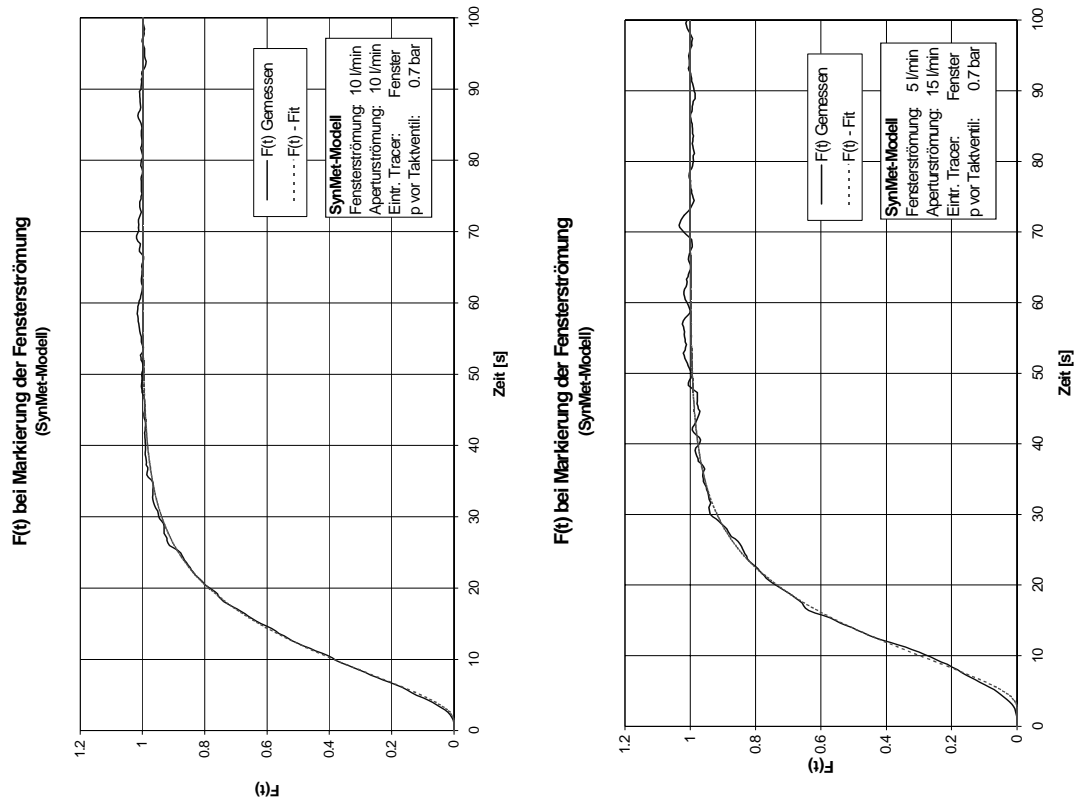


Abbildung 7-2: Die angepasste Kurven von den Experimenten mit markiertem Aperturströmung

### 7.2.3 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung





**F(t)-Fit-Kurven bei Markierung der Fensterströmung (SynMet-Modell)**

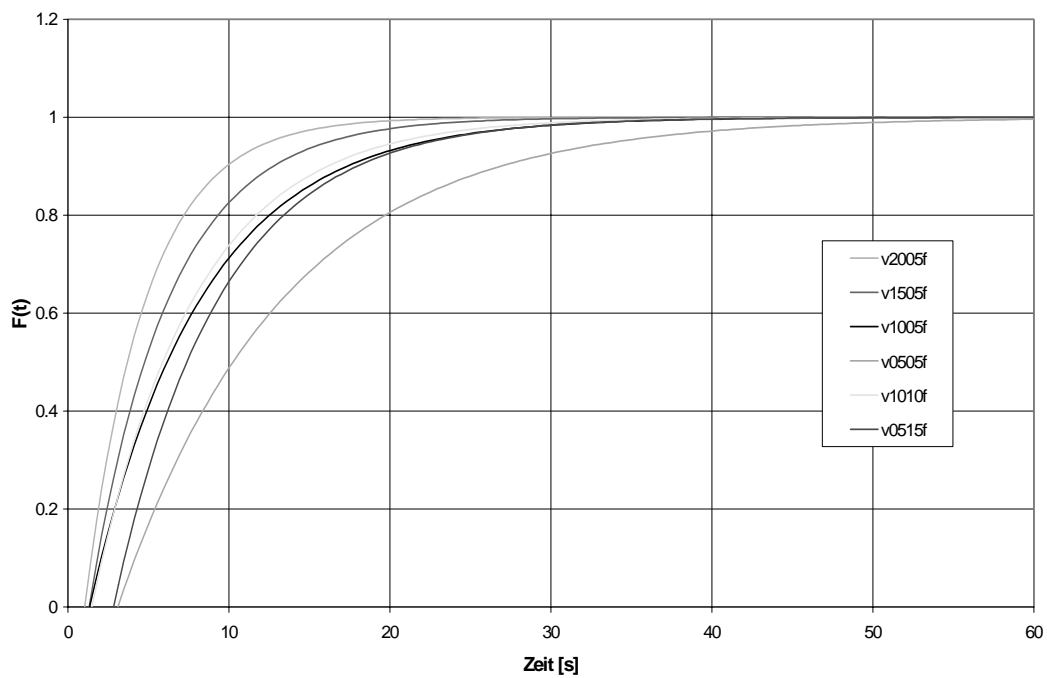
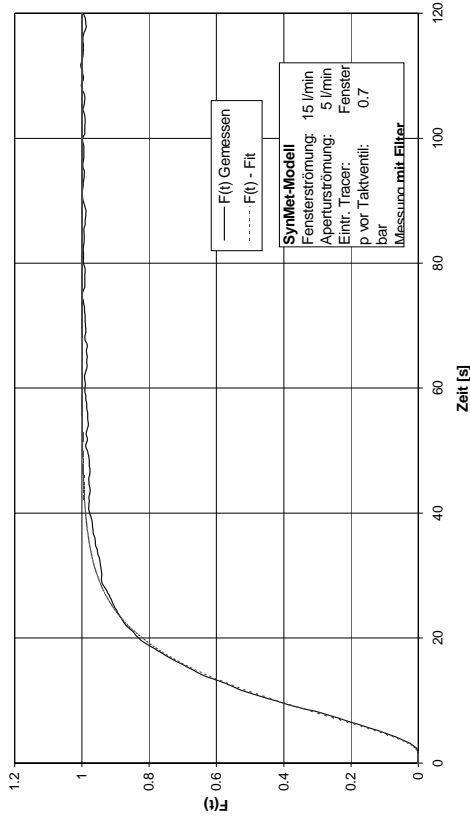


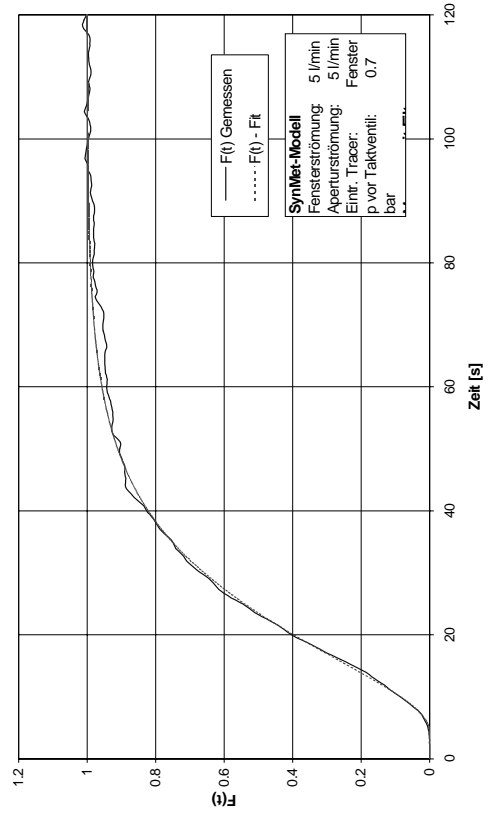
Abbildung 7-3: Die angepasste Kurven von den Experimenten mit markiertem Fensterströmung.

### 7.2.4 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung mit Filter

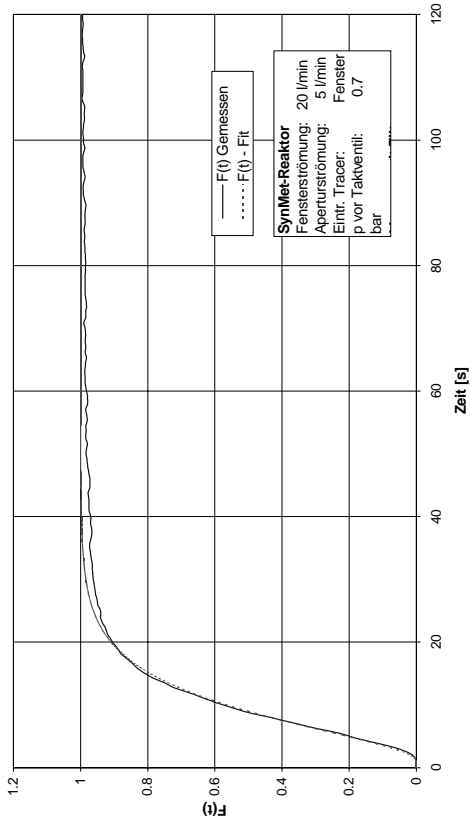
**F(t) bei Markierung der Fensterströmung**  
(SynMet-Modell mit Filter)



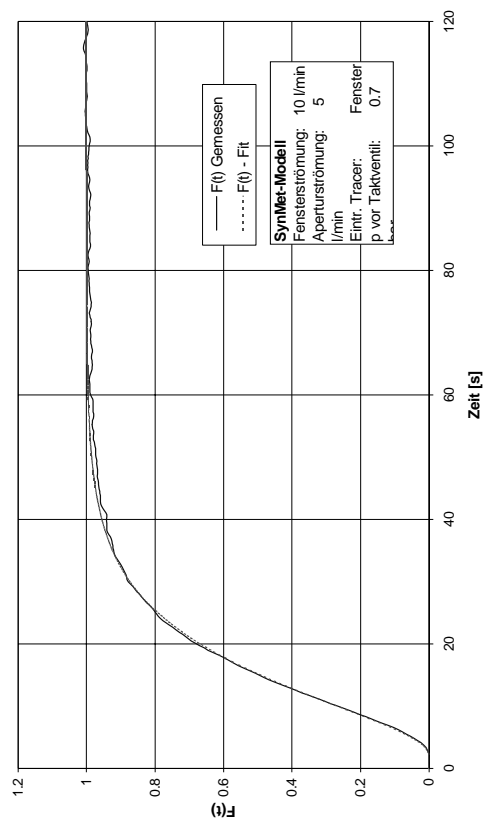
**F(t) bei Markierung der Fensterströmung**  
(SynMet-Modell mit Filter)



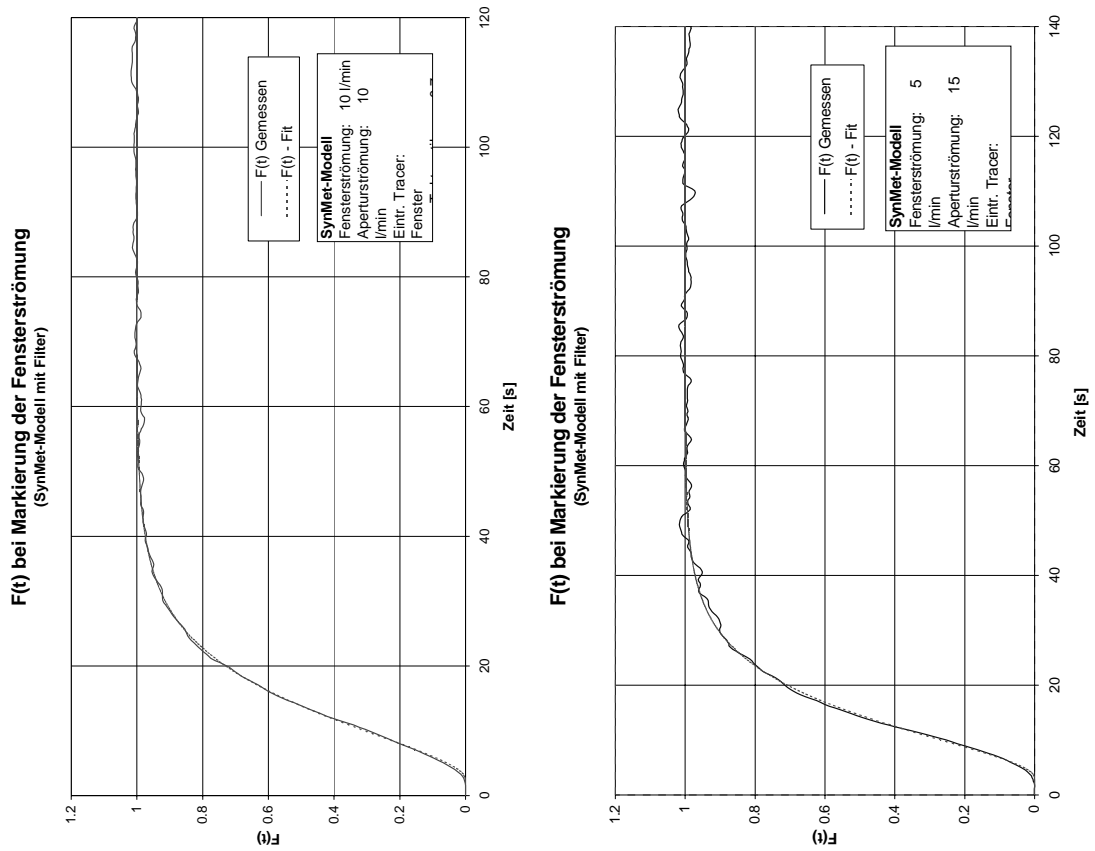
**F(t) bei Markierung der Fensterströmung**  
(SynMet-Modell mit Filter)



**F(t) bei Markierung der Fensterströmung**  
(SynMet-Modell mit Filter)







**F(t) Fit-Kurven bei Markierung der Fensterströmung (SynMet-Modell mit Filter)**

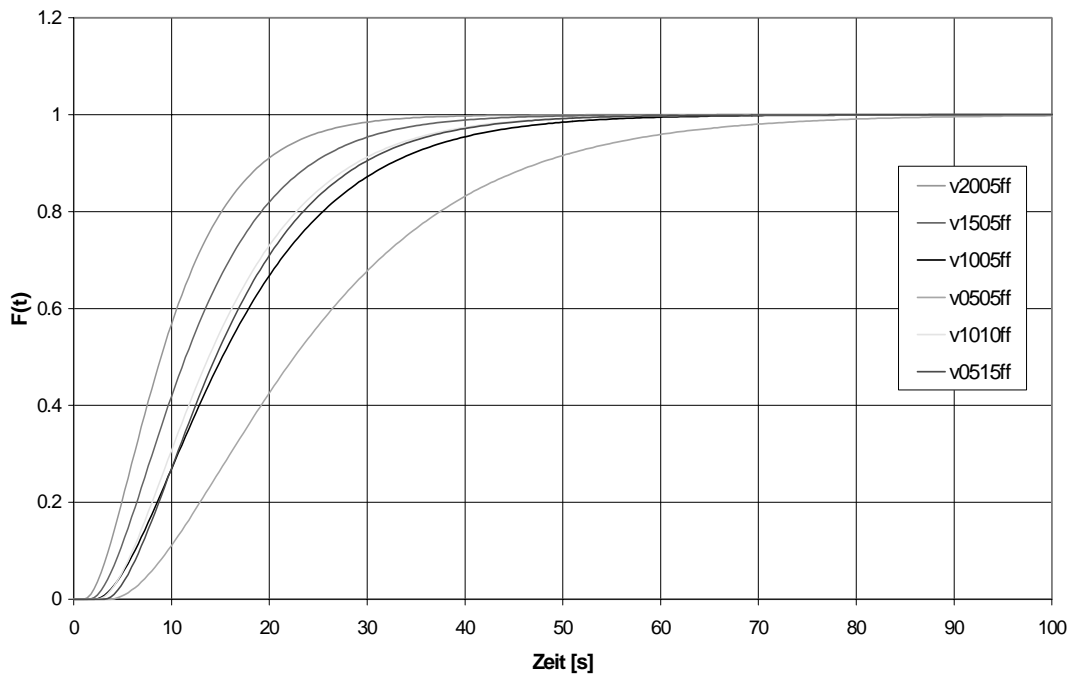
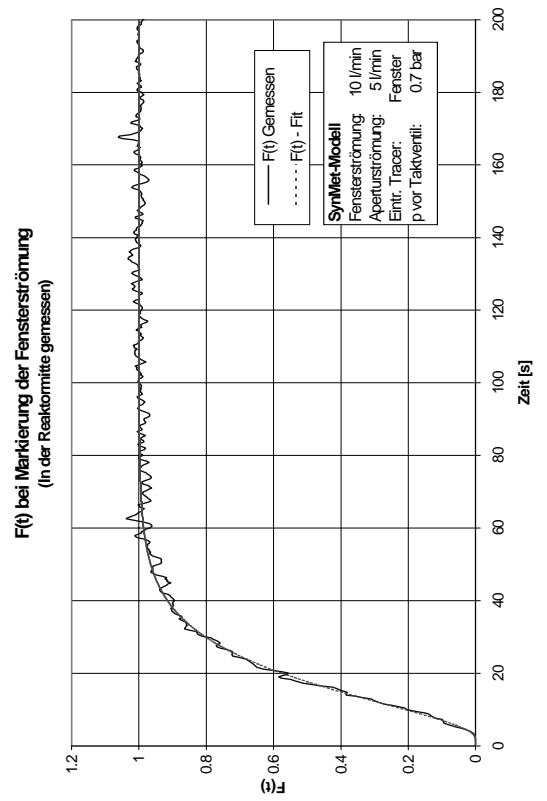
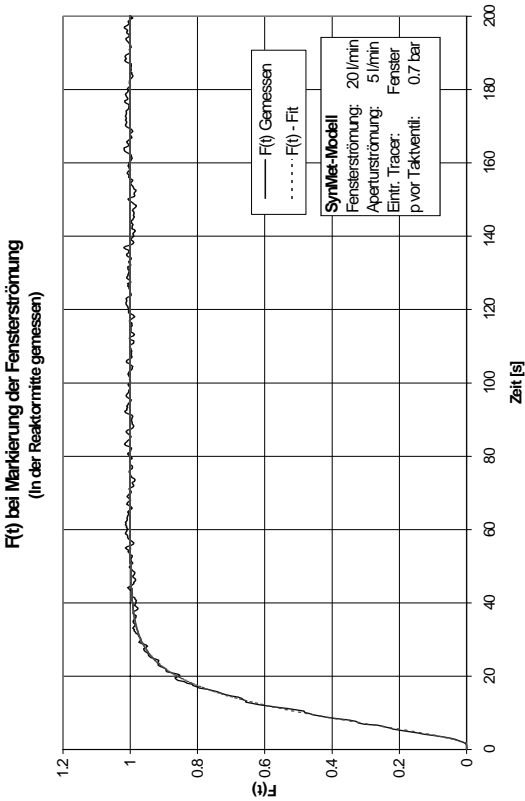
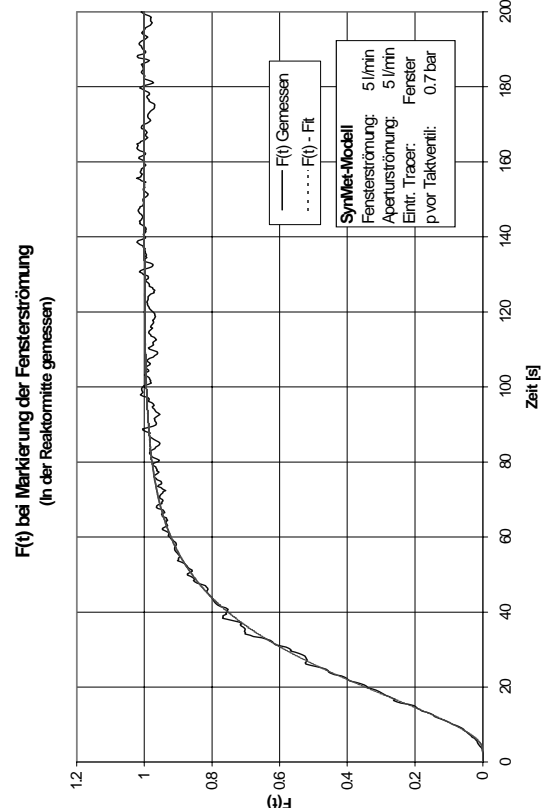
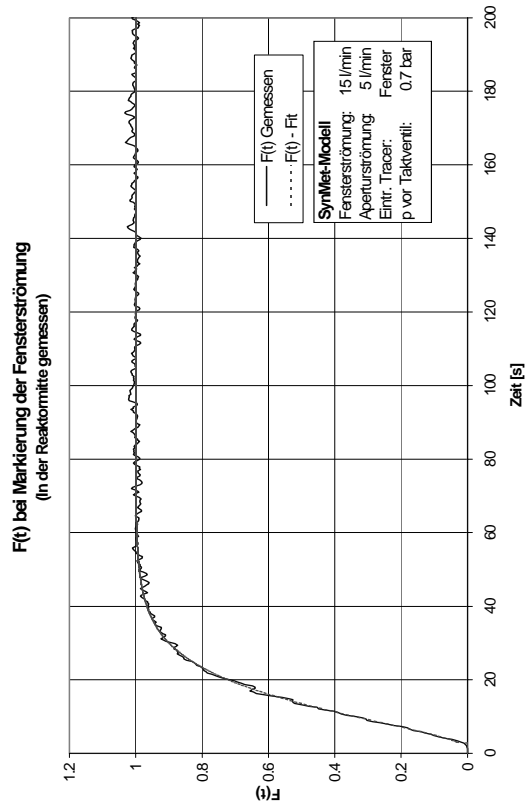
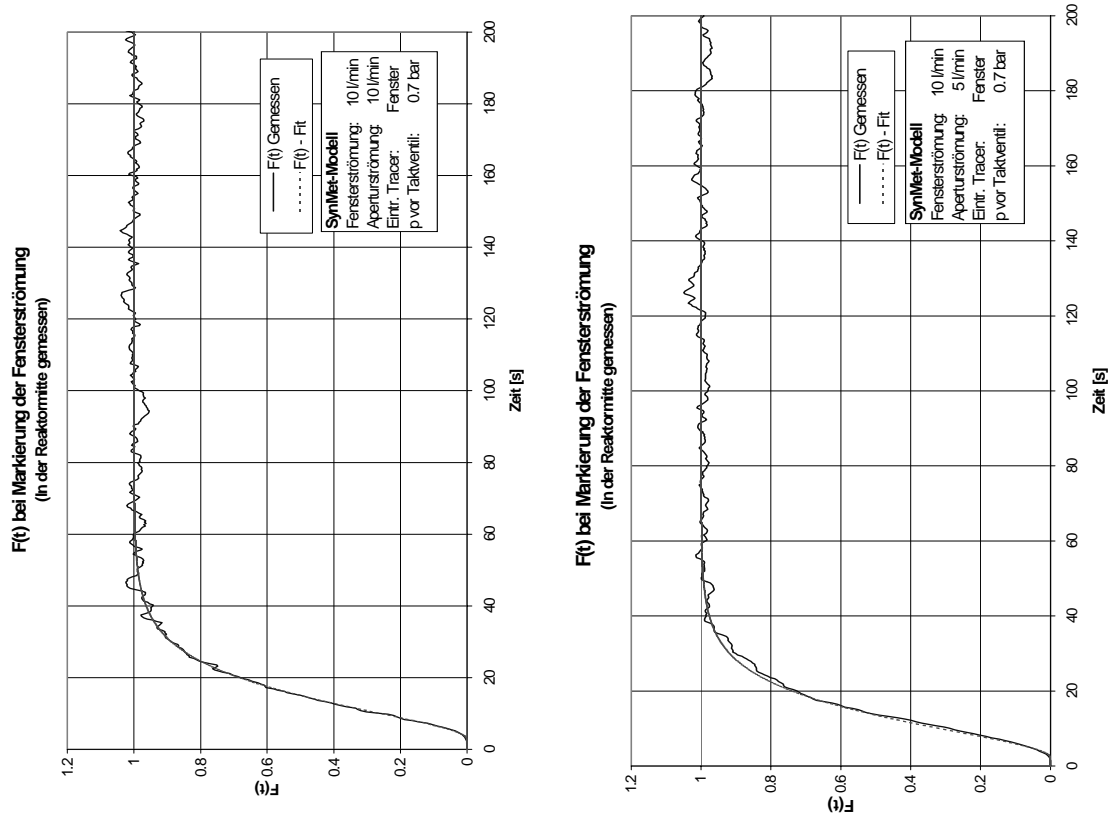


Abbildung 7-4: F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung an der SynMet-Modell mit Filter.

### 7.2.5 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung, in der Reaktormitte gemessen





**F(t) Fit-Kurven bei Markierung der Fensterströmung**  
(in der Mitte der SynMet-Modell gemessen)

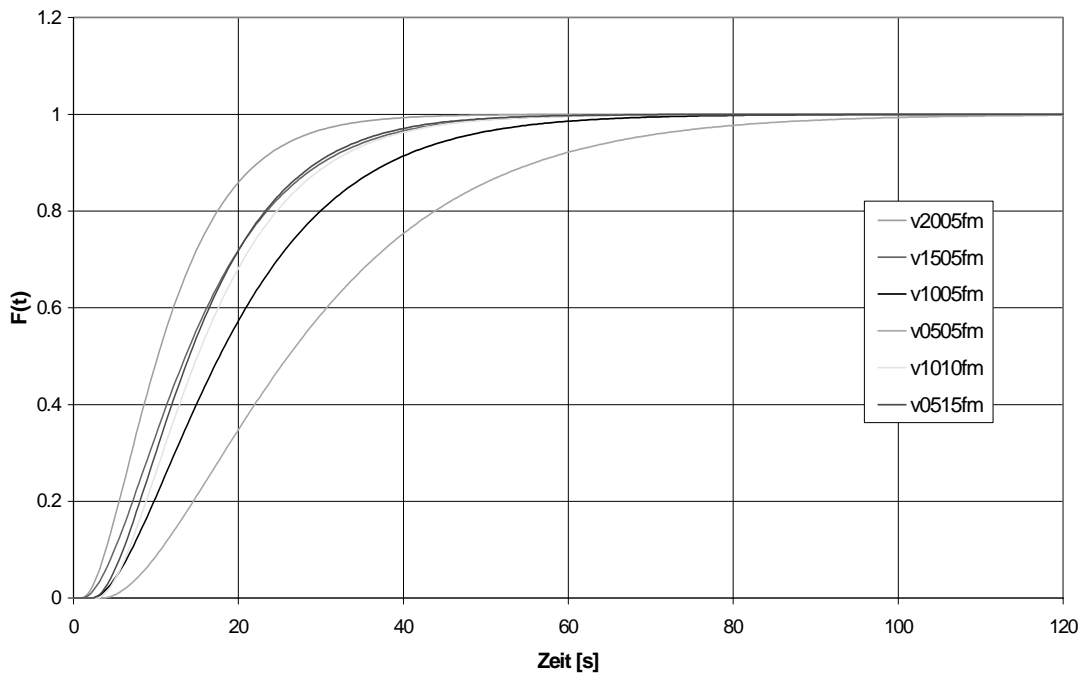
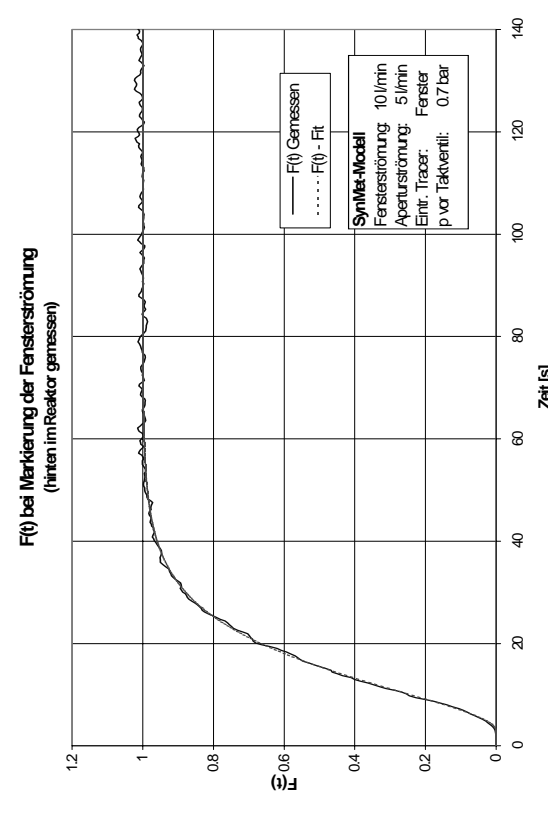
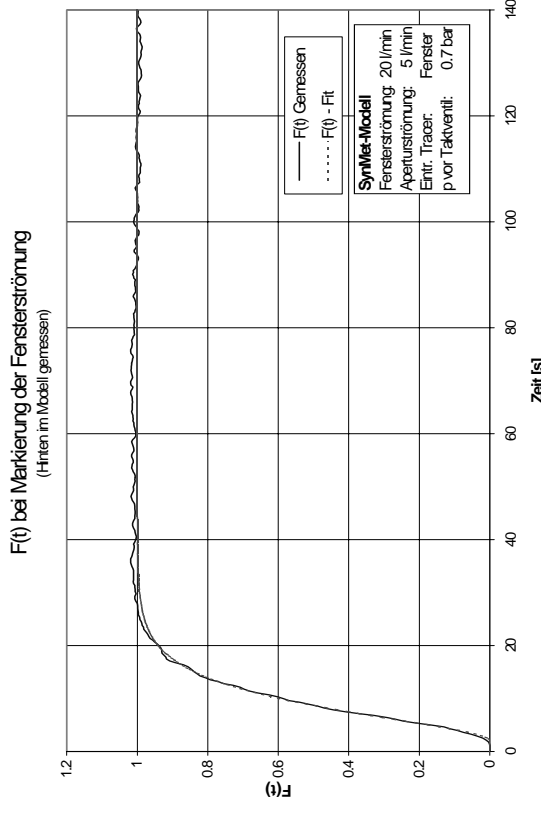
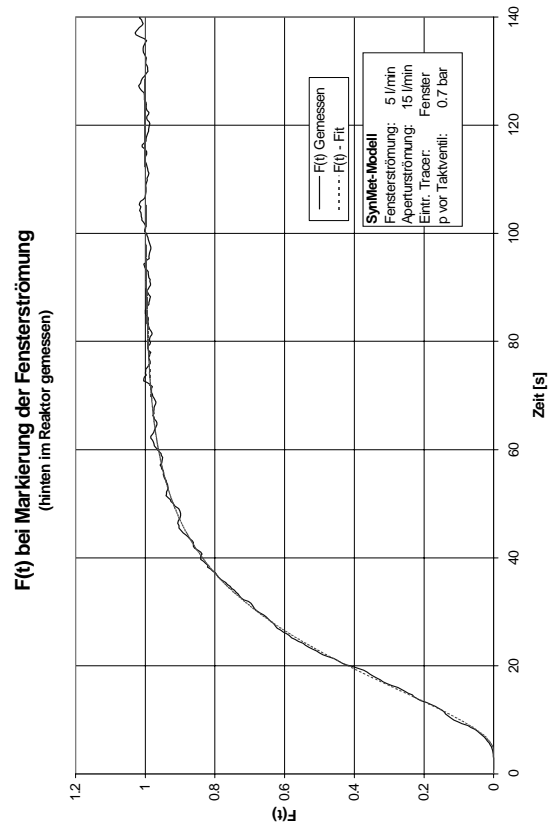
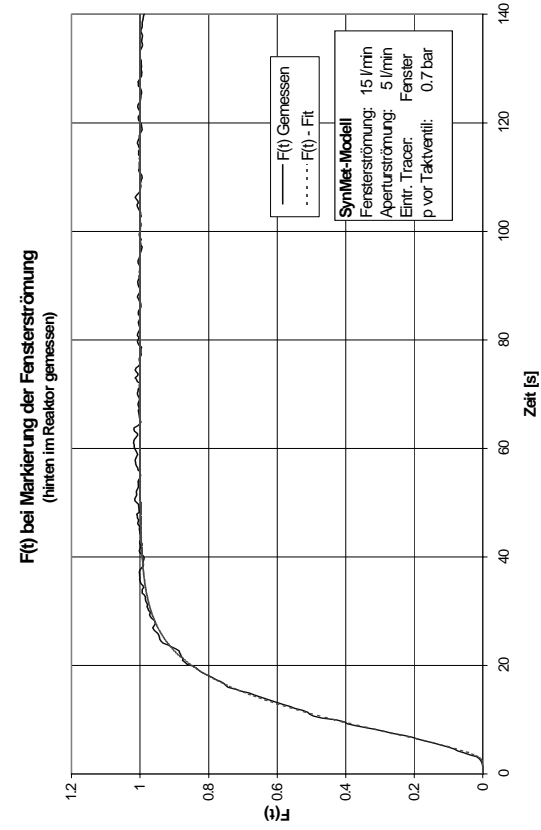
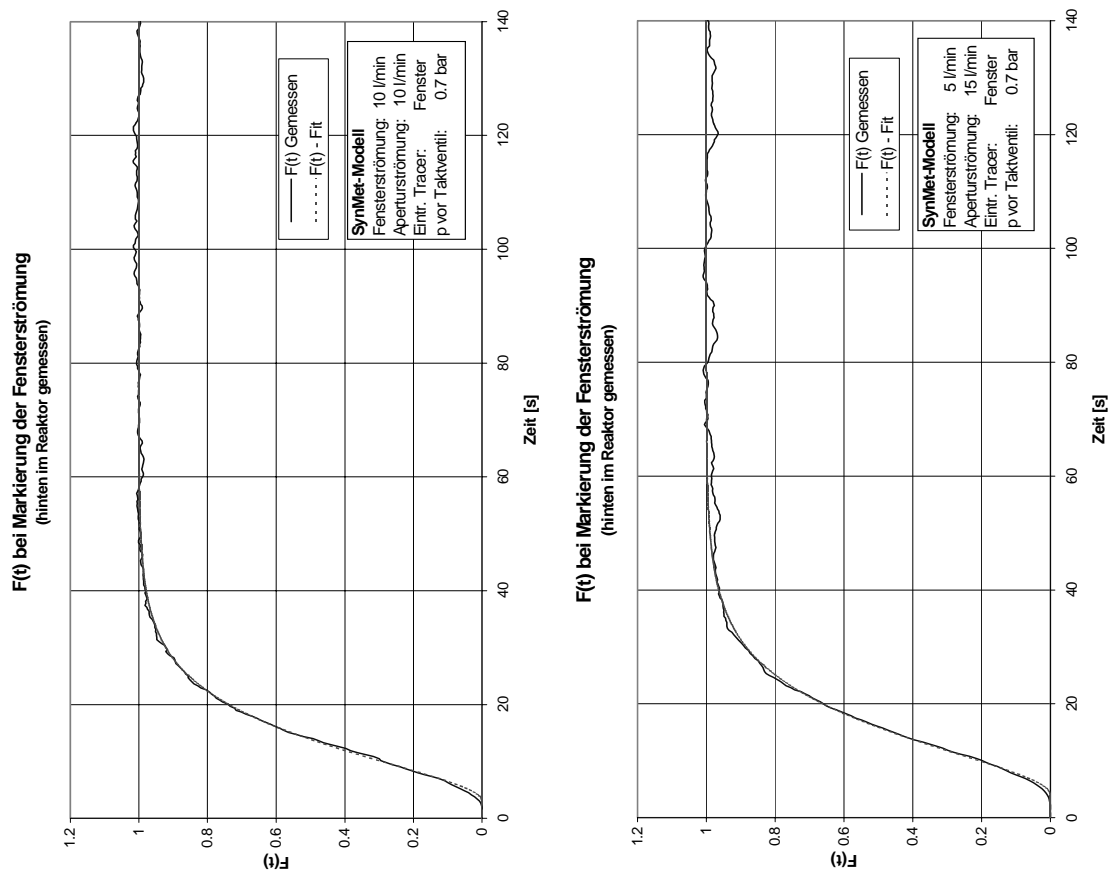


Abbildung 7-5: F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung. In der Mitte des SynMet-Modells gemessen.

### 7.2.6 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung, hinten im SynMet-Modell gemessen.





**F(t) Fit-Kurven bei Markierung der Fensterströmung**  
(hinten im SynMet-Modell gemessen)

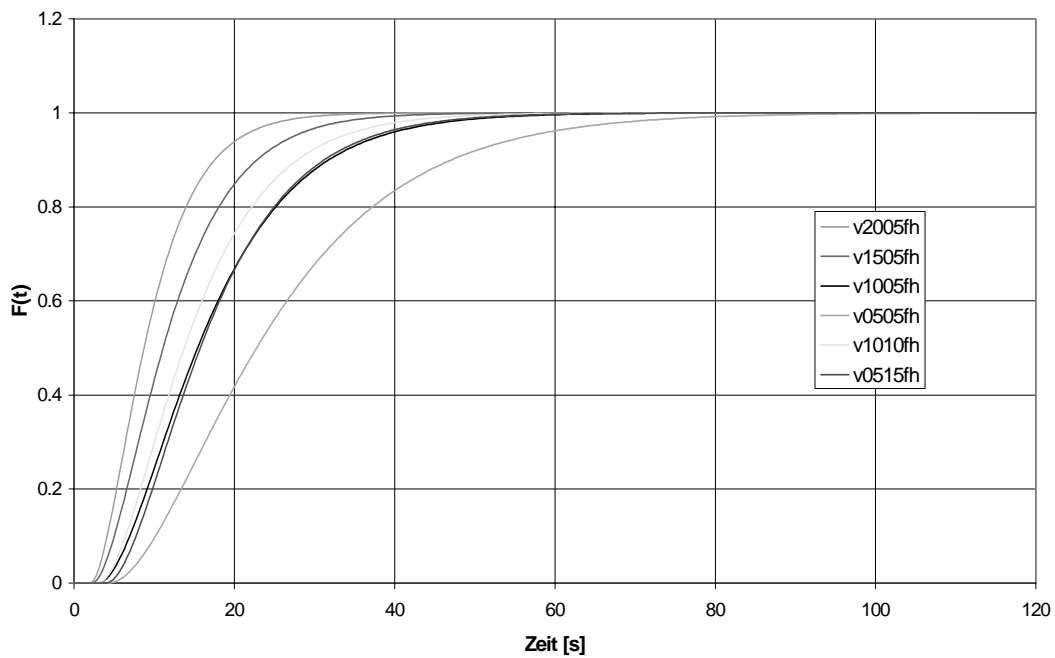
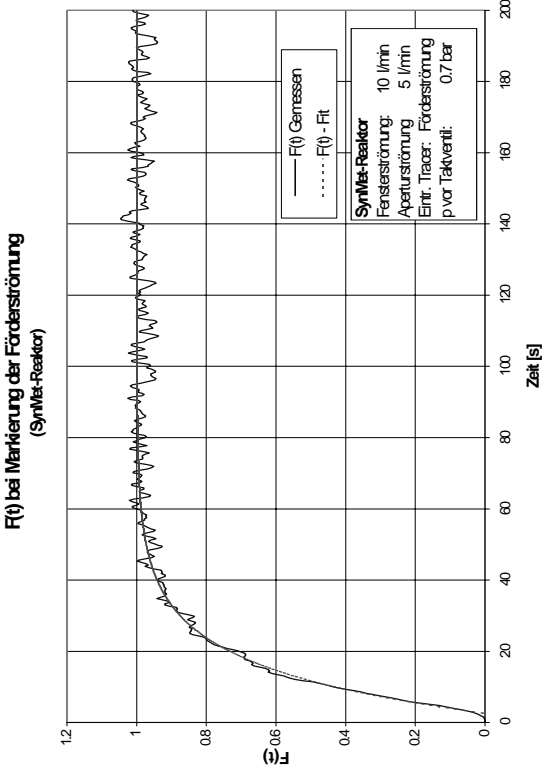
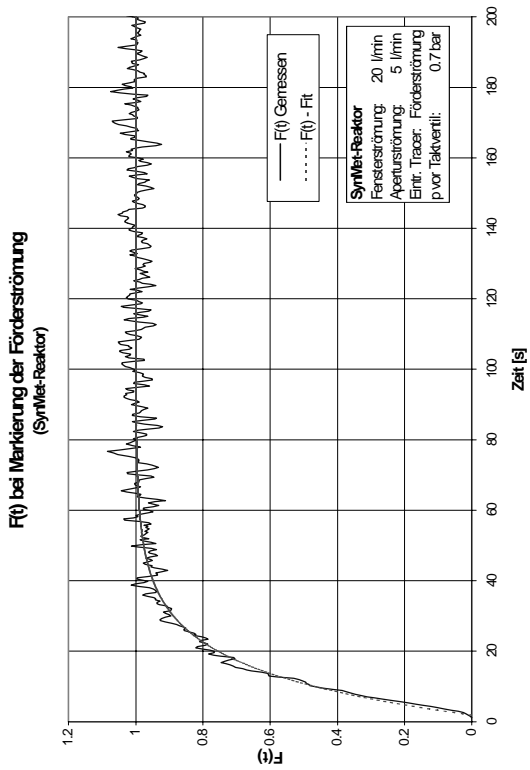
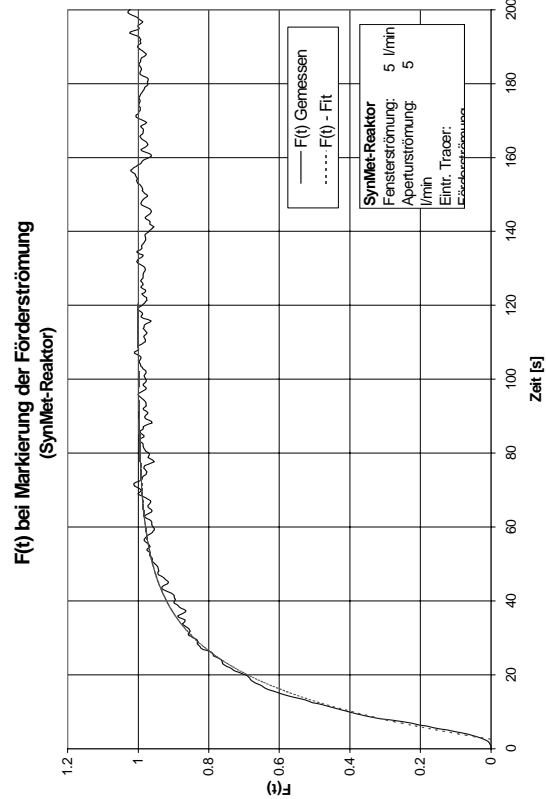
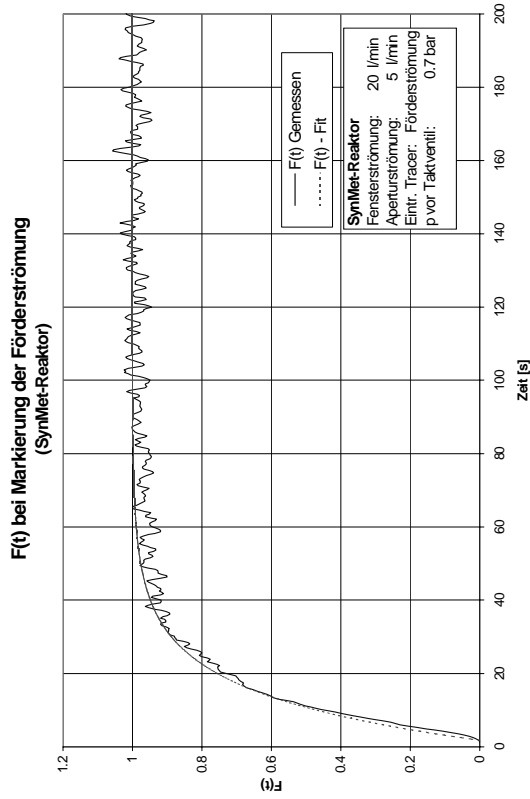
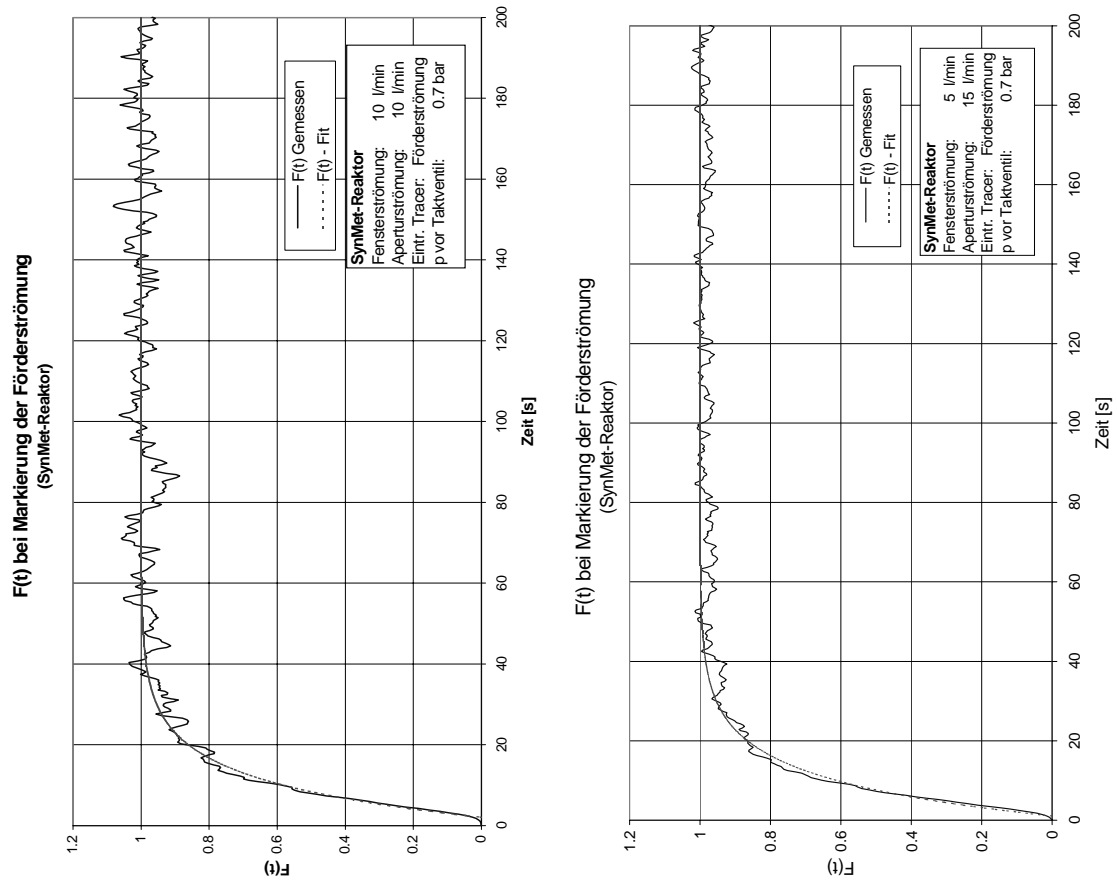


Abbildung 7-6: F(t) bei Markierung der Fensterströmung. Hinten in des SynMet-Modells gemessen.

### 7.3 SynMet-Reaktor

#### 7.3.1 F(t)-Kurven bei Markierung der Förderströmung





**F(t)-Fit-Kurven bei Markierung der Förderströmung (SynMet-Reaktor)**

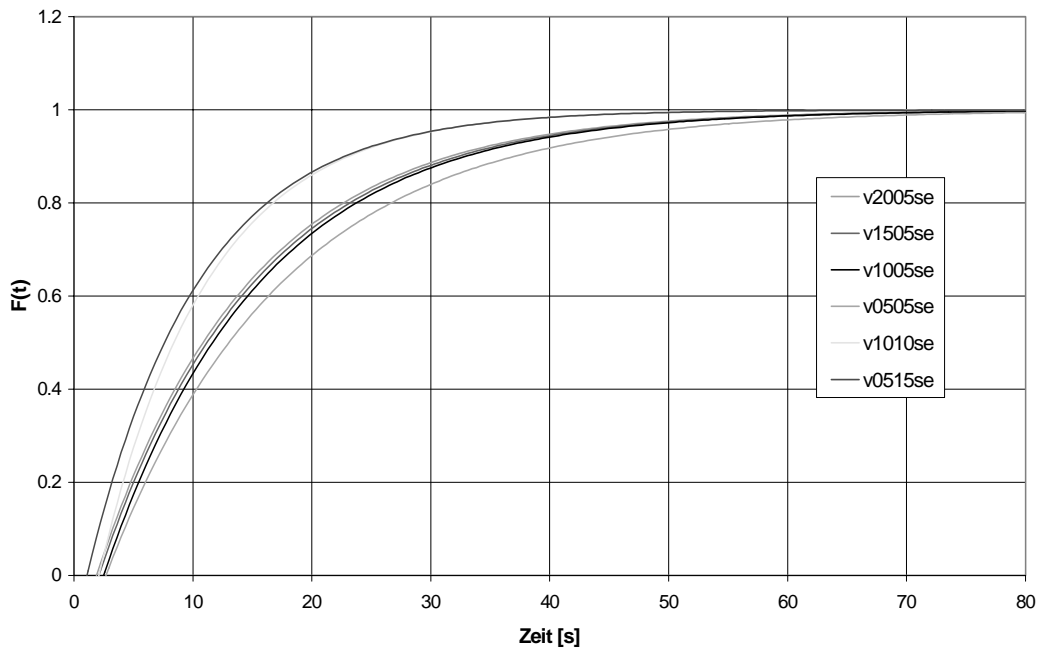
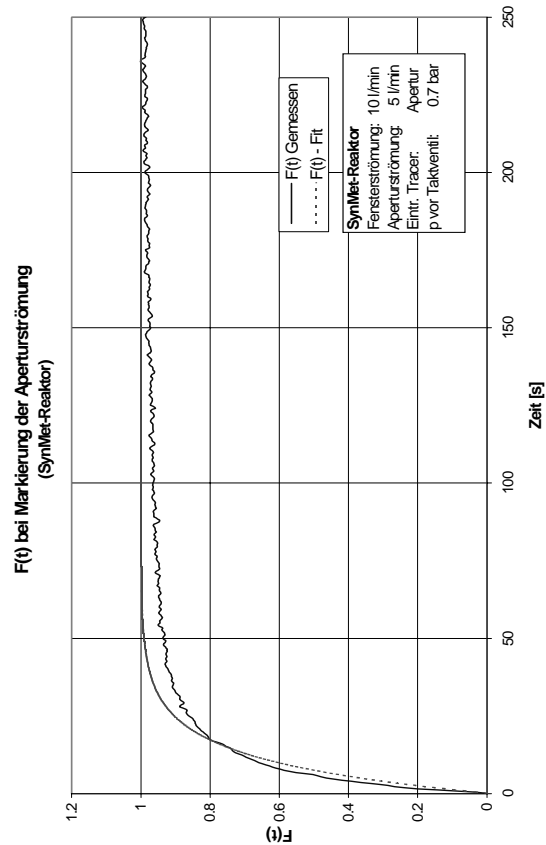
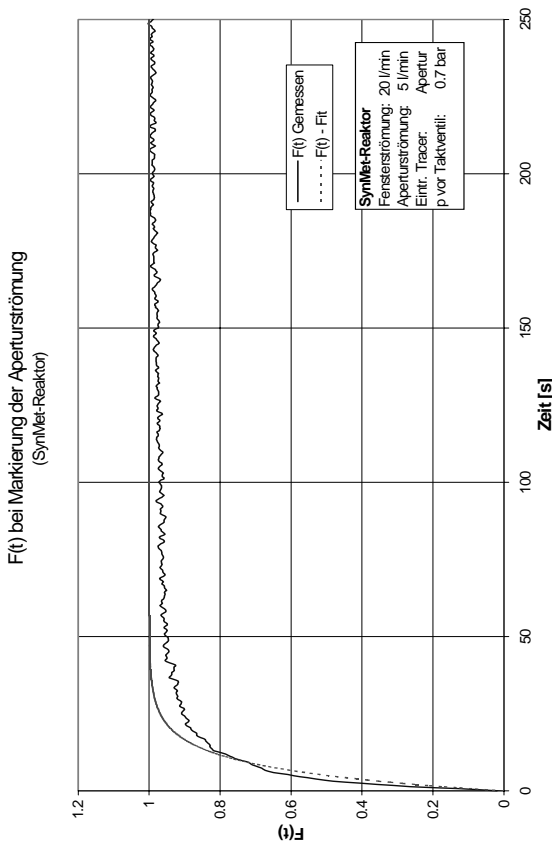
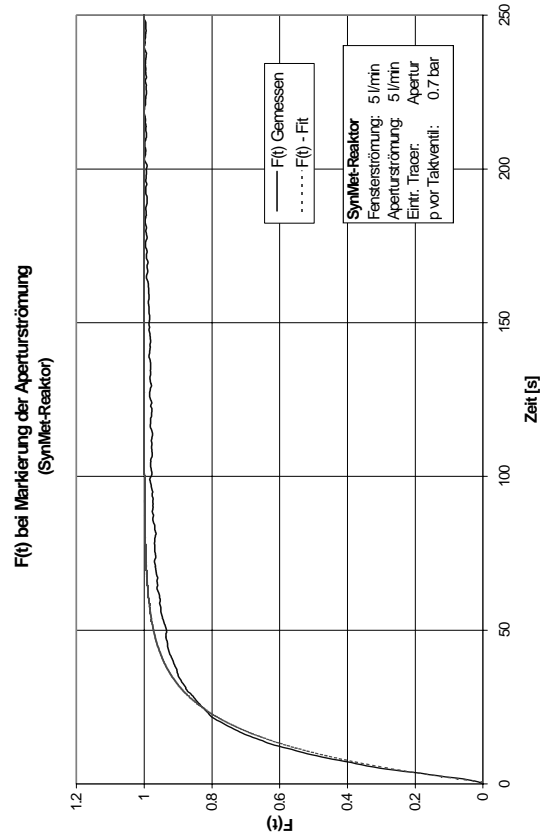
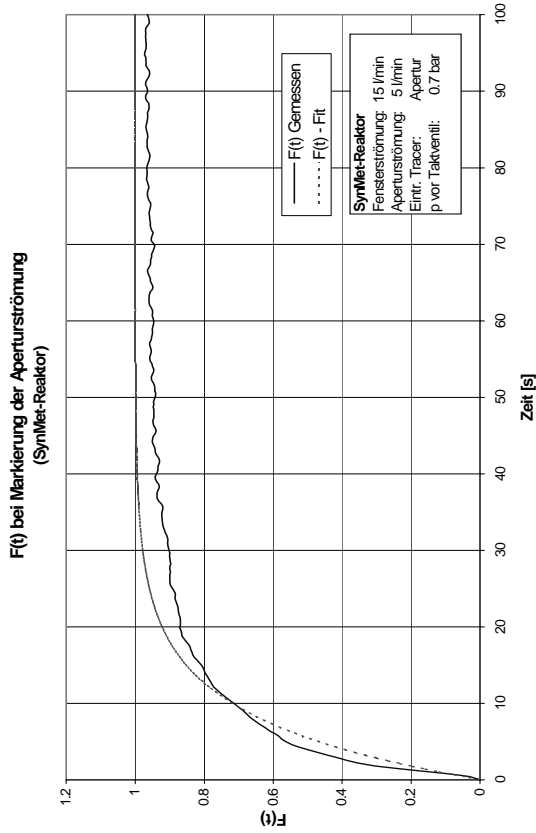
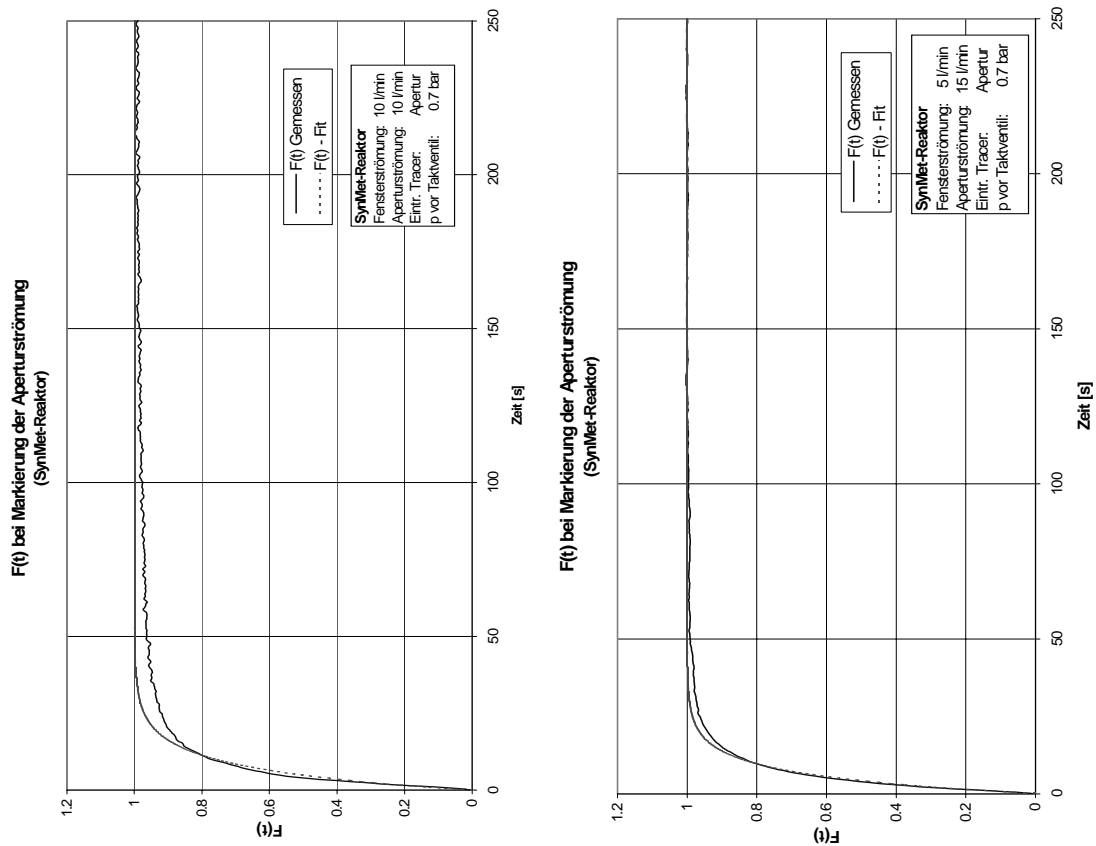


Abbildung 7-7: F(t)-Kurven bei Markierung der Förderströmung an der SynMet-Reaktor.

### 7.3.2 F(t)-Kurven bei Markierung der Aperturströmung







**F(t)-Fit-Kurven bei Markierung der Aperturströmung (SynMet-Reaktor)**

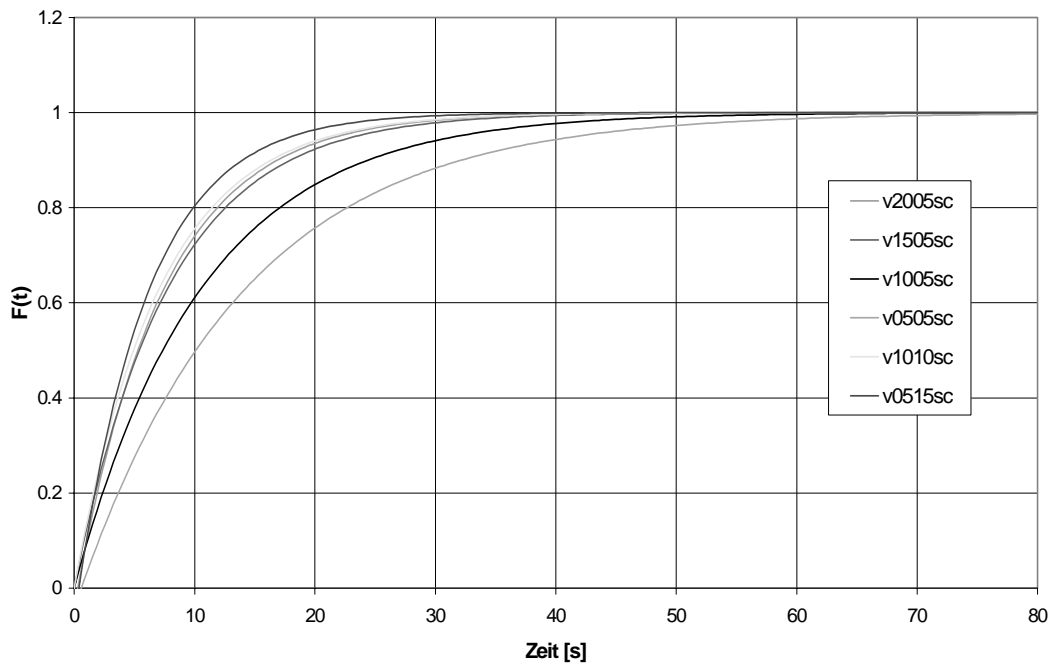
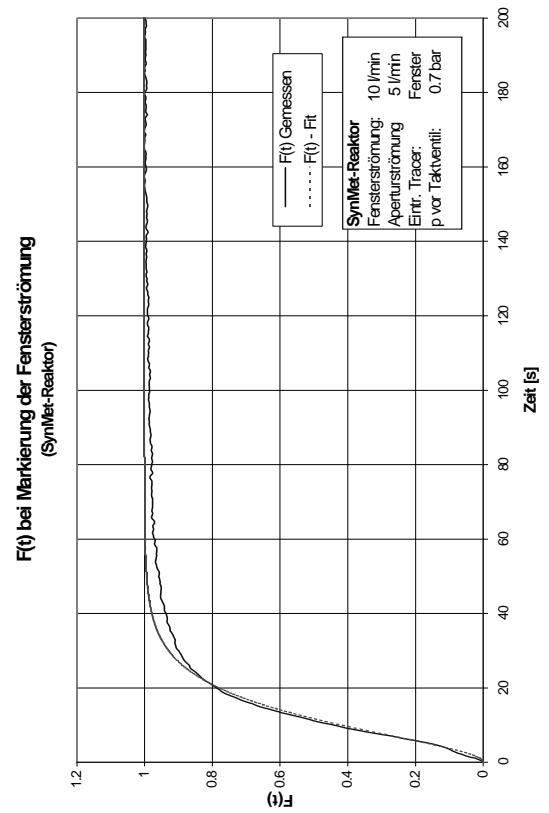
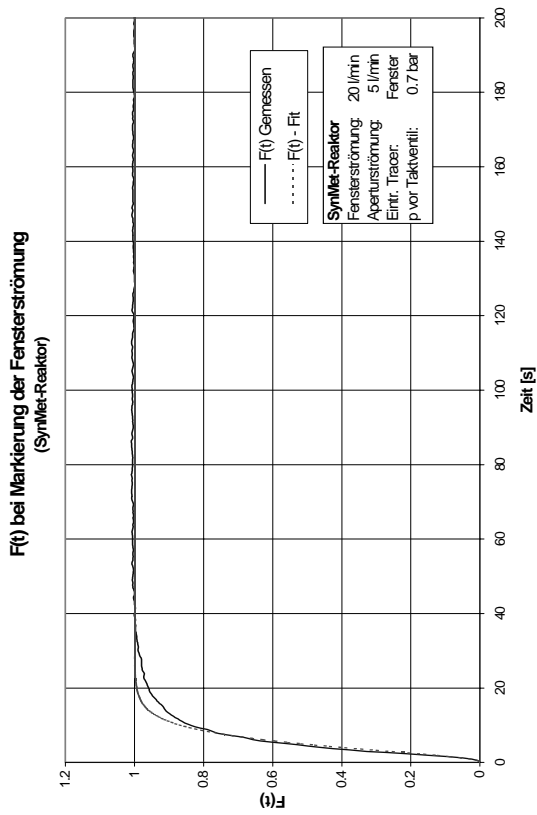
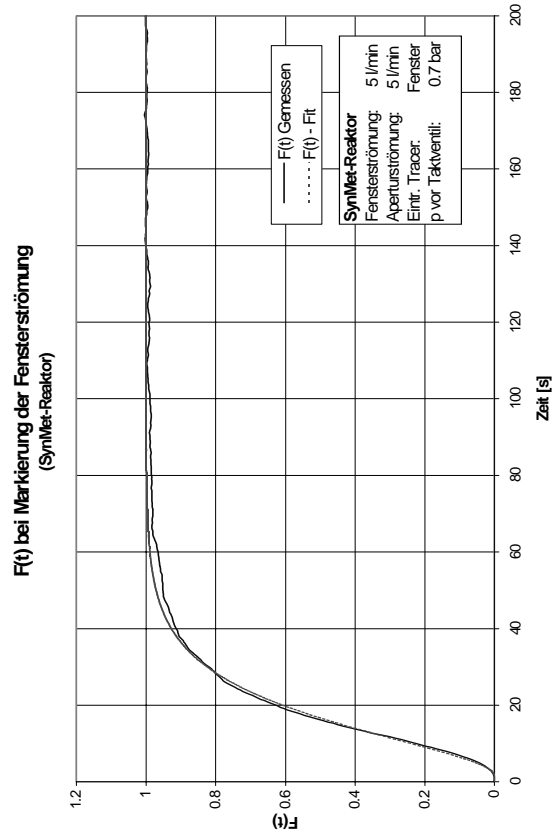
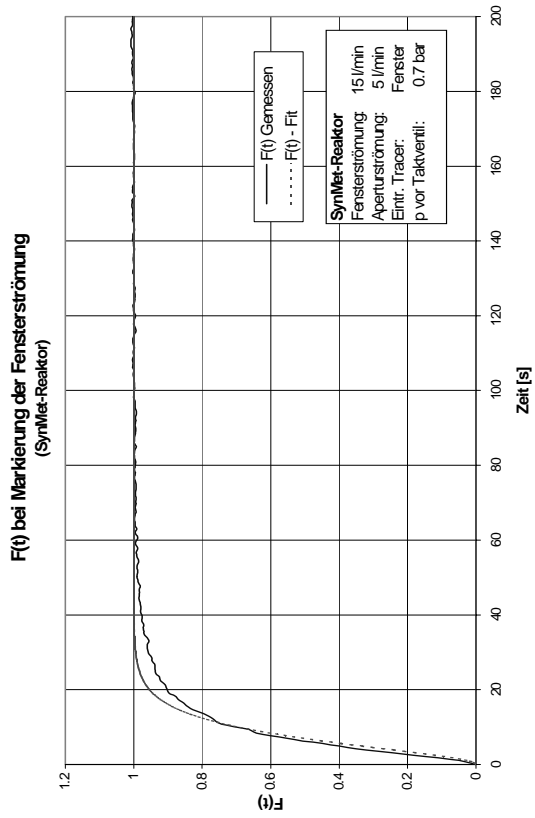


Abbildung 7-8: F(t)-Kurven bei Markierung der Aperturströmung an der SynMet-Reaktor.

### 7.3.3 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung



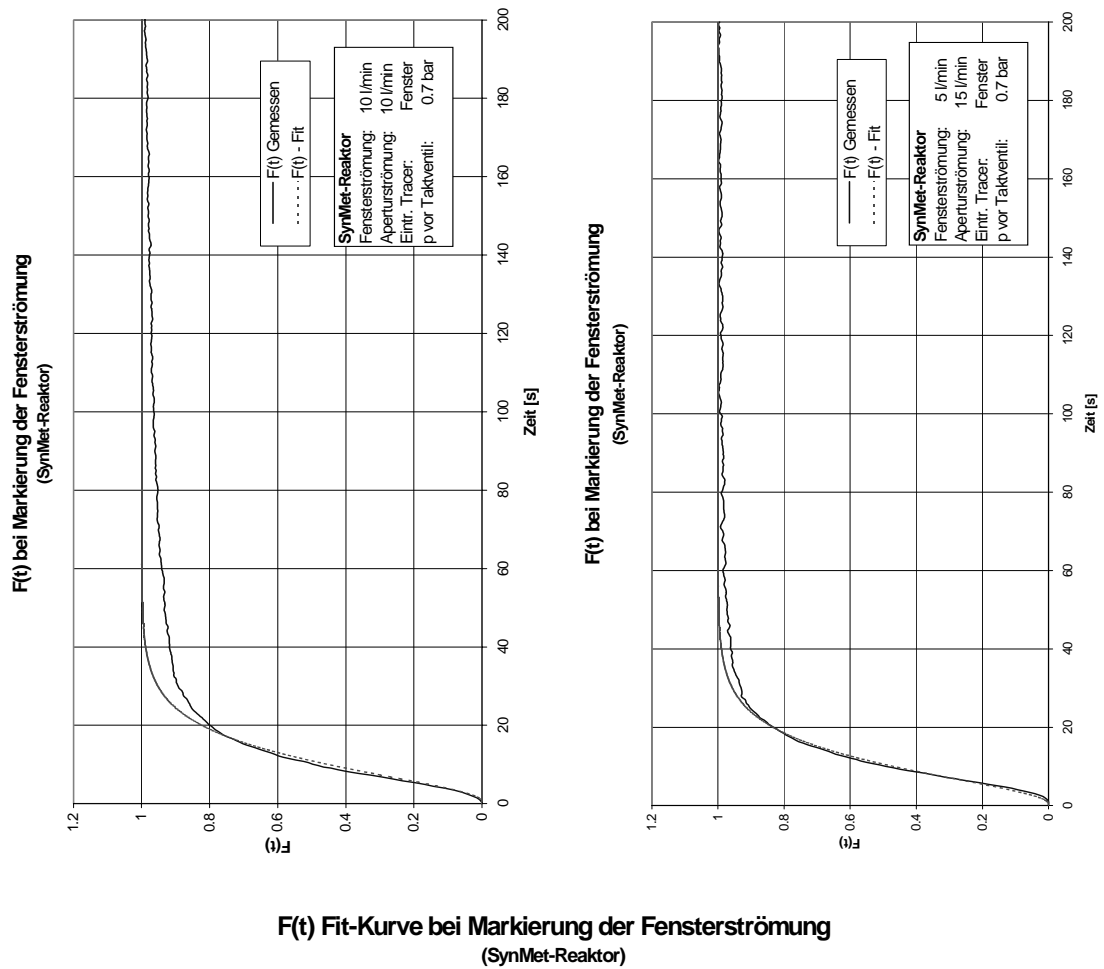
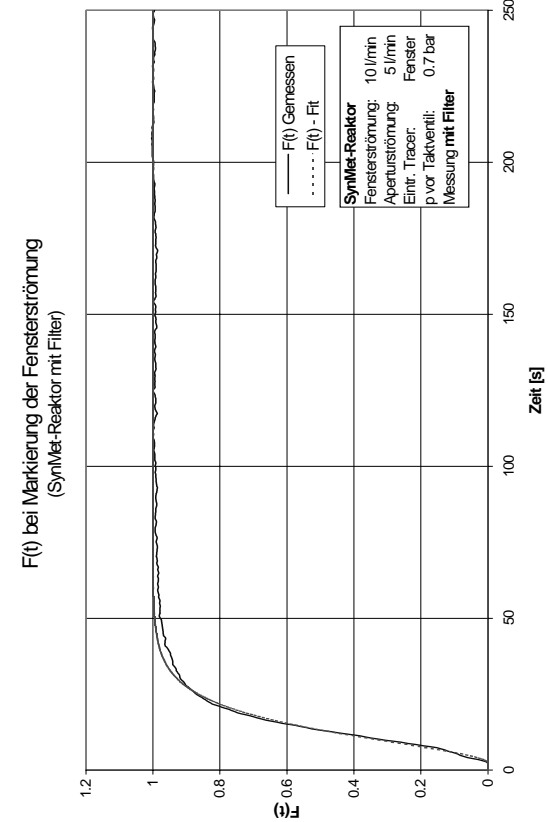
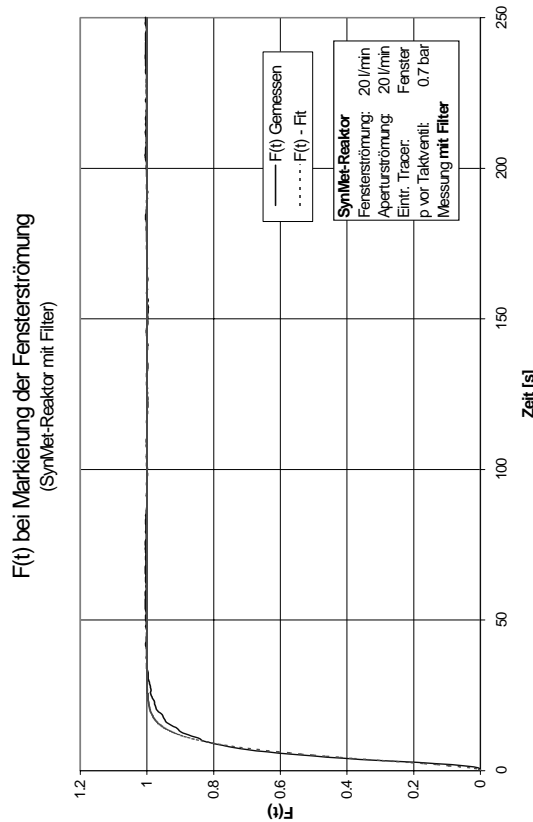
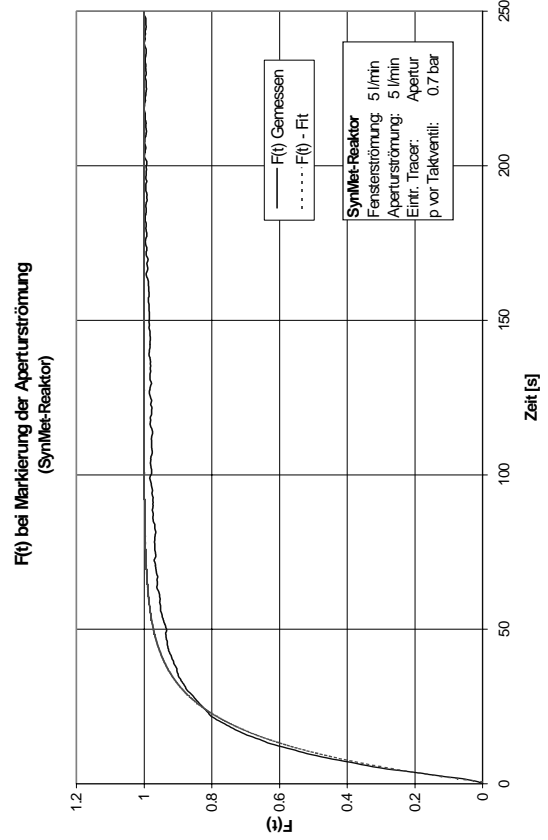
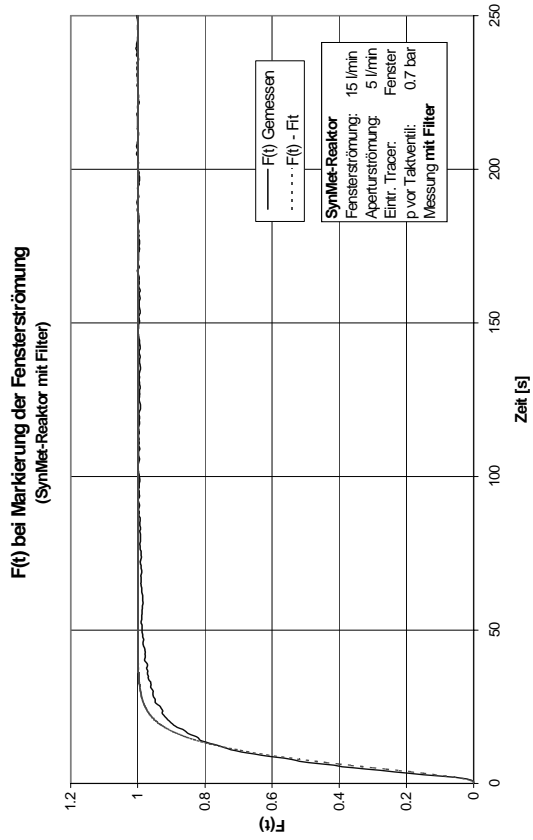
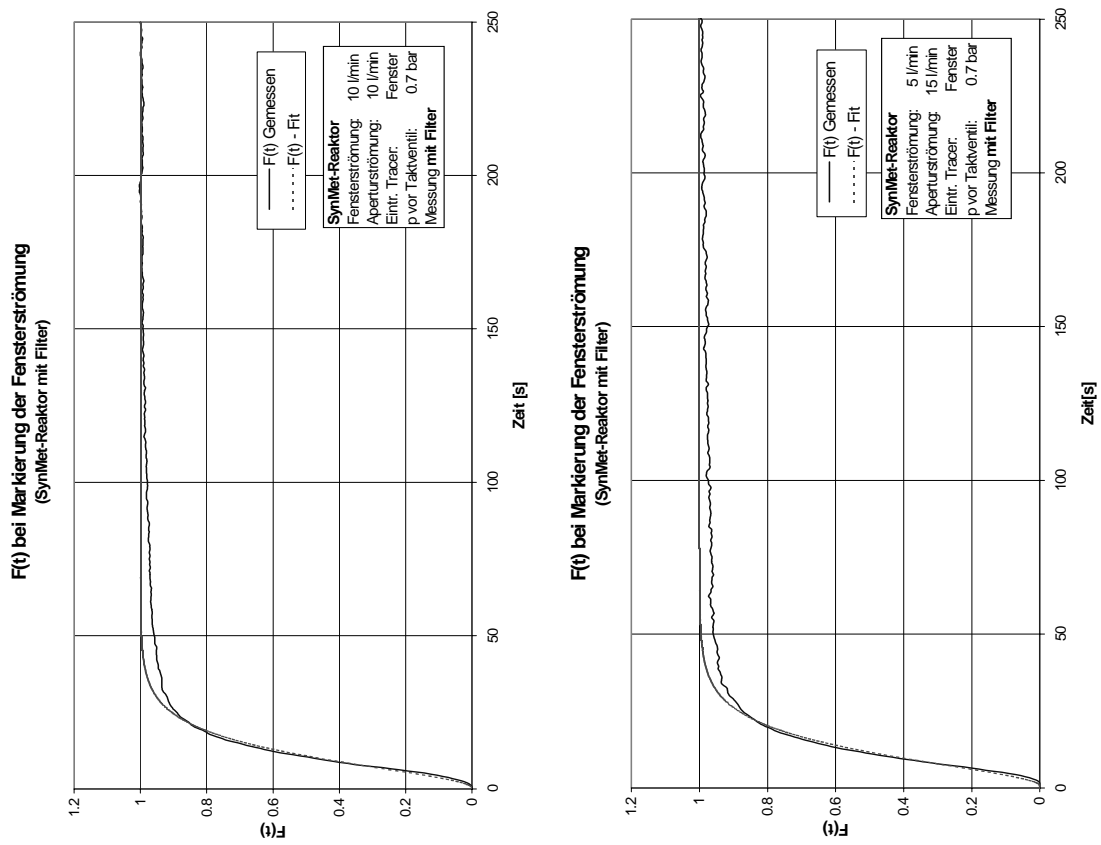


Abbildung 7-9: F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung an der SynMet-Reaktor.

### 7.3.4 F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung mit Filter





**F(t) Fit-Kurven bei Markierung der Fensterströmung (SynMet-Reaktor mit Filter)**

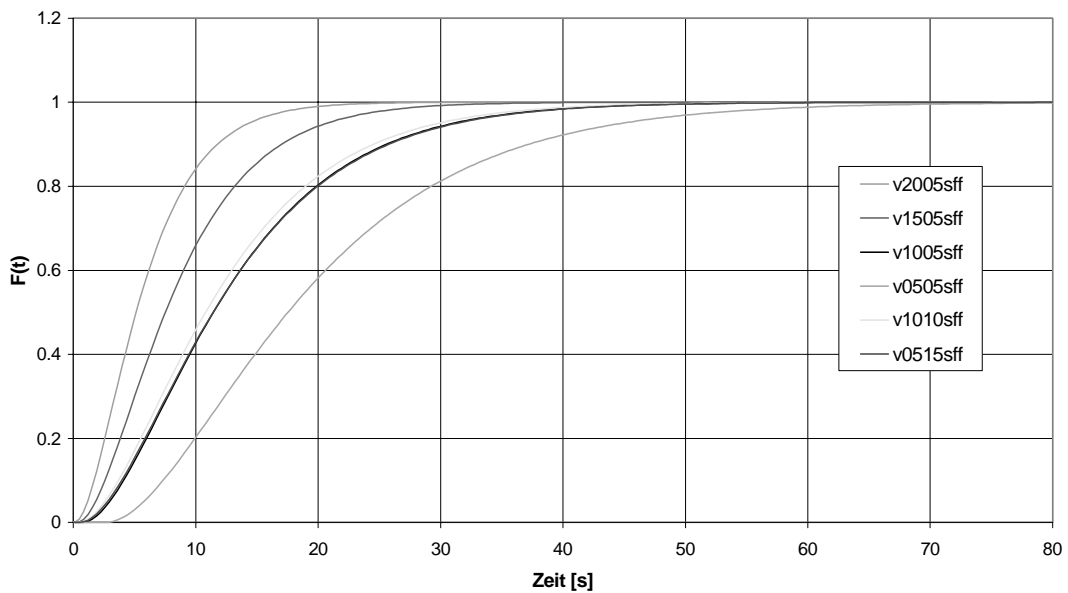


Abbildung 7-10: F(t)-Kurven bei Markierung der Fensterströmung an der SynMet-Reaktor. Messung nach Filter.

## Literaturverzeichnis

- Balzers *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*, Balzers, BG 800 169 PD (8711)
- Billeter, 1995 Billeter, L., *Laborversuche zur instationären Ausbreitung isothermer Schwergaswolken*, Dissertation ETH Nr. 11269, 1995. pp 31-34.
- Erlwein, 1998 Müller-Erlwein, Prof. Dr. E., *Chemische Reaktionstechnik*, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig 1998. pp 94-112.
- Goldstein, 1999 Goldstein, J., Benjamin Koretz, I. B., *New developments in the Electric Fuel Ltd. zink/air system*, Elsevier, Journal of power sources 80 (1999) pp. 171-179.
- Kräupl, 2000 Kräupl, S. Steinfeld, A., (2000) *Pulsed gas feeding for stoichiometric operation of a gas-solid vortex flow solar chemical reaktor*, Noch nicht veröffentlicht!!, Journal of solar energy engineering.
- Lapique, 1985 Lapique, F., Lédé, J., Villernaux, J. *Reacteur de Trempe dans les Procédès Chimiques à haute Température. Application à la Thermolyse de l'au*. The Canadian Journal of Chemical Engineering V. 63, June 1985, pp 470-480
- Levenspiel Levenspiel, Octave, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, pp. 272-278.
- Mayer, 1 Mayer, R. (1996) *Simulation von solaren Gas-Feststoff-Reaktoren und vergleich mit Messungen*, Diplomarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe. (Betreuer: Prof. Dr. -Ing. Holger Martin), pp 6-8, 12-19.
- Mayer, 2 Mayer, R. (1996) *Simulation von solaren Gas-Feststoff-Reaktoren und vergleich mit Messungen*, Diplomarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe. (Betreuer: Prof. Dr. -Ing. Holger Martin), pp 8 - 10.
- Mayer, 3 Mayer, R. (1996) *Simulation von solaren Gas-Feststoff-Reaktoren und vergleich mit Messungen*, Diplomarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe. (Betreuer: Prof. Dr. -Ing. Holger Martin), p 9.
- Murray, 1999 Murray, J., Steinfeld, A., (1999), *Clean Metals Production Using High-Temperature Soalr Process Heat*, EPD Congress, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 817-829.
- Müller, 1998 Müller-Erlwein, E., *Chemische Reaktionskinetik, (Chemie in der Praxis, )*, B.G. Teubner Stuttgart Leipzig 1998, p 102.

- 
- Pippel, 1 Pippel, W., Rinde, K., *Verweilzeitanalyse in technologischen Strömungssystemen*, Akademie Verlag, pp 57-91, 255-275.
- Pippel, 2 Pippel, W., Rinde, K., *Verweilzeitanalyse in technologischen Strömungssystemen*, Akademie Verlag, Kap 2.
- Pippel, 3 Pippel, W., Rinde, K., *Verweilzeitanalyse in technologischen Strömungssystemen*, Akademie Verlag, pp255-274
- Steinfeld, 1996 Steinfeld, A., Kuhn, P., Reller, A., Palumbo, R., Murray, J., Tamaura, Y., (1996), *Solar-Processed Metals as Clean Energy Carriers and Water-Splitters*, Hydrogen '96 - 11th World Hydrogen Energy Conference.
- Werder, 2000 Werder, M., Steinfeld, A., *Life cycle assessment of the conventional and solar thermal production of zink and synthesis gas*, Pergamon, Energy 25 (2000) pp. 395-409.