

**Abschlussbericht für die Max-Buchner-Forschungstiftung**  
**Flüssig-Feed-Einspeisung in hochbeladenen Riser-Reaktoren**

S. Gehrke, K.-E. Wirth

Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

## **1 Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projekts**

Die Flüssig-Feed-Einspeisung in hochbeladenen Riser-Reaktoren hat im Hinblick auf die Selektivität und den Umsatz der in den Reaktoren ablaufenden Gas-Feststoff-Reaktionen Vorteile gegenüber der gasförmigen Eduktzugabe. So wirkt sich z.B. im FCC-Prozess der mit der Flüssig-Feed-Einspeisung verbundene Quenchvorgang vorteilhaft auf die Vermeidung des unerwünschten thermischen Crackvorgangs aus und führt damit zu einer größeren Selektivität [CHEN & WILLIAMS 2005]. Trotz technischer Anwendung fehlen bislang Auslegungsunterlagen für die Flüssig-Feed-Einspeisung in hochbeladenen Riser-Reaktoren. Mit dem Forschungsvorhaben sollten Messdaten für die physikalische Modellierung der grundlegenden Prozesse bereitgestellt werden. Die folgenden Fragestellungen waren durch Experimente zu beantworten:

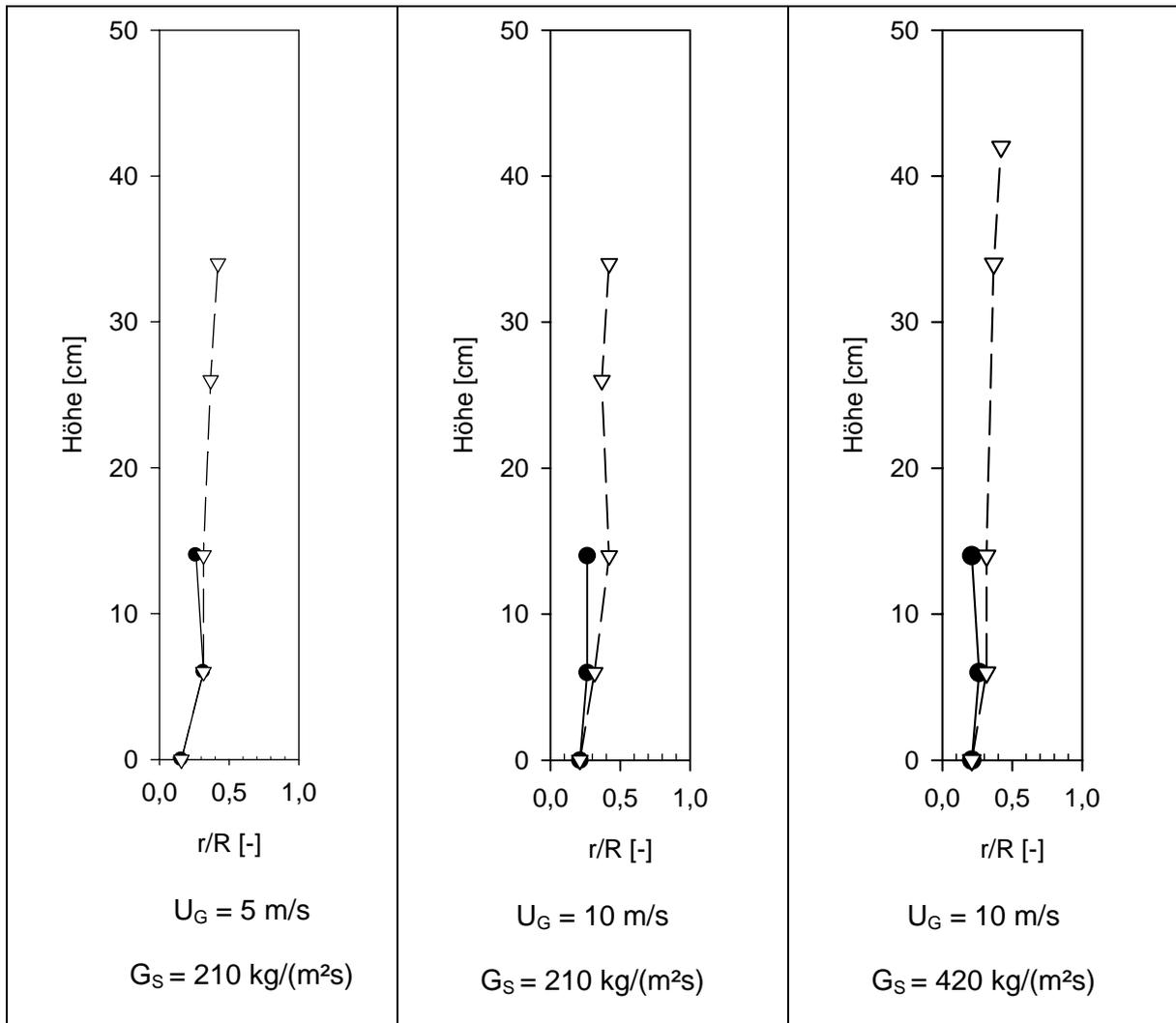
- Welche räumliche Ausdehnung bildet die Sprayregion aus und wie erfolgt die Einmischung der Flüssigkeit in die Riserströmung?
- Welchen Einfluss hat die Gas-Feststoff-Strömung auf die Flüssig-Feed-Einspeisung (Verdampfungslänge, Breite der Sprayregion)?

## **2 Räumliche Ausdehnung der Sprayregion**

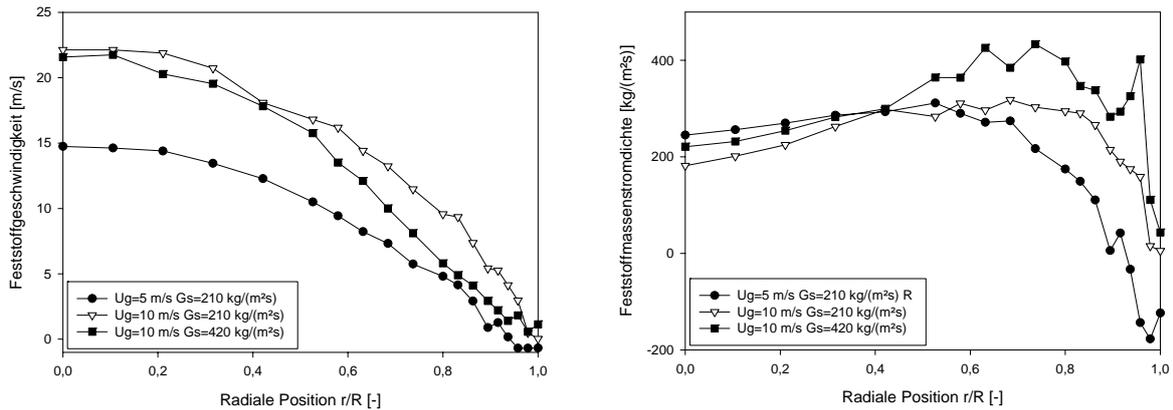
Die bei den Versuchen eingesetzte Riser-Versuchsanlagen sowie die verwendete Meßtechnik zur Bestimmung der Temperatur-, Feststoffkonzentrations-, Feststoffgeschwindigkeits- und lokalen Feststoffmassenstromprofilen wurde im Zwischenbericht vorgestellt.

Über Temperaturmessungen wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen die Spraygrenze ( $T < 100 \text{ °C}$ ) und die Sprayeinflussgrenze ( $T < 0,95 \cdot T_{\text{Reaktor}}$ ) bestimmt. In Abbildung 1 sind für drei Versuchsbedingungen jeweils die radiale Position der Grenzen für unterschiedliche axiale Positionen (in cm über der Düse) angegeben. Dabei wurden die Achsen im gleichen Maßstab dargestellt, um das Verhältnis von Spraybreite zu Spraylänge zu verdeutlichen. Die radiale Position  $r/R=0$  kennzeichnet dabei die Mitte der Versuchsanlage und die radiale Position  $r/R=1$  die Wand der Versuchsanlage. Die variierten Parameter sind, als maßgebliche spezifische Einflussgrößen der zirkulierenden Wirbelschicht auf die Verdampfung, die Leerrohrgasgeschwindigkeit  $U_G$  und die Feststoffmassenstromdichte  $G_S$ . Aus der Darstellung der Spraygeometrien (Abbildung 1) lässt sich kein signifikanter Einfluss der variierten globalen Parameter ableiten. Jedoch ist zu beachten, dass die Spraygebiete nicht den gesamten Strömungsquerschnitt abdecken und aus diesem Grund die lokale Werteverteilung der variierten Größen beachtet werden muss. Die lokale Feststoffgeschwindigkeit und der lokale Feststoffmassenstrom wurden mit Hilfe von kapazitiven Sonden für die oben gezeigten Anlagenbetriebsbedingungen in einem axialen Abstand von 70 cm unter der Position der Düse gemessen (Abbildung 2). Während der Messungen wurde nur Druckluft durch die Düse geleitet. Aus

Abbildung 1 ist bekannt, dass sich das Spraygebiet nur bis zu einer radialen Position von ca. 0,4 erstreckt. Auf der linken Seite von Abbildung 2 ist die Verteilung der Feststoffgeschwindigkeit dargestellt. Die Feststoffgeschwindigkeit im Kern der Strömung (d.h. unter dem Spraygebiet) liegt für alle Einstellungen um den Faktor 2 bis 3 über der eingestellten Leerrohrgasgeschwindigkeit. Es ist zu erkennen, dass durch die Erhöhung der Leerrohrgasgeschwindigkeit auch die Feststoffgeschwindigkeit signifikant erhöht wird. Damit zeigt sich auch aus der lokalen Betrachtung, dass die Erhöhung der Relativgeschwindigkeit zwischen Spray (Flüssigkeitstropfen) und Feststoff nicht zu einer Intensivierung der Wechselwirkung (z. B. Vergrößerung des Spraybereiches) führt.



**Abbildung 1: Spraygrenzen ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ;  $V_{\text{H}_2\text{O}}=60 \text{ l/h}$ ); Spraygrenze ( $T<100^{\circ}\text{C}$ ): volle Symbole; Sprayeinfluß ( $T<285^{\circ}\text{C}$ ): offene Symbole**

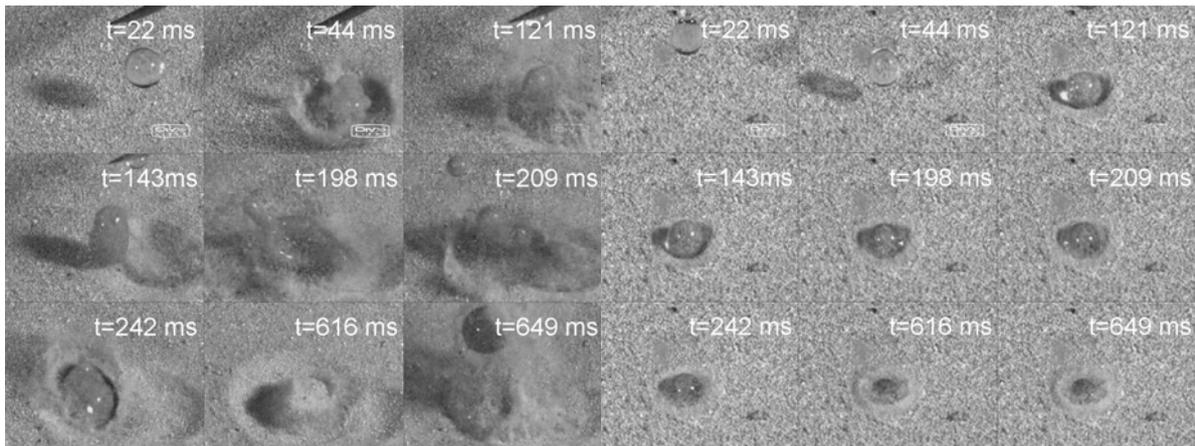


**Abbildung 2: Feststoffgeschwindigkeit und lokaler Feststoffmassenstrom**

Im Gegensatz dazu zeigt sich aus der lokalen Massenstromverteilung (Abbildung 2 rechts), dass im Kern des Strömungsquerschnitts (d.h. unter dem Spraygebiet) die Erhöhung des global zirkulierenden Feststoffmassentroms keine signifikante Auswirkung hat, da der Zuwachs überwiegend im Randbereich der Strömung erfolgt. Da das Spray nicht bis zum Rand des Strömungsquerschnitts vordringt, ist eine Aussage über den Einfluss des zirkulierenden Massenstroms nur bedingt möglich. Aus Abbildung 1 und Abbildung 2 lässt sich jedoch die Bedeutung von axialem und radialem Stoff- und Wärmetransport innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht auf die Eindüsung und den Verdampfungsprozess ableiten. Zum einen zeigen die Spraygeometrien, dass die radiale Austauschfläche sehr viel größer ist als die axiale Austauschfläche. Zum anderen hat eine Veränderung des Feststoffmassenstroms, der um das Spraygebiet strömt, keinen signifikanten Einfluss auf das Spraygebiet. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass der radiale Stoff- und Wärmetransport nur eine untergeordnete Rolle für den Verdampfungsprozess spielt und dass der überwiegende Wärmetransport über die Anströmfläche des Spraygebiets in Hauptströmungsrichtung erfolgt.

### 3 Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der Wechselwirkung Flüssigkeit-Feststoff

Die Interaktion von Flüssigkeit und Feststoff wurde außerhalb der Versuchsanlage mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen, um aus den Beobachtungen Rückschlüsse auf die Prozesse in der Versuchsanlage zu ziehen. In Abbildung 3 (linke Hälfte) sind neun Kameraaufnahmen gezeigt, die den Verlauf des Experiments vom Herabfallen eines Wassertropfens auf eine heiße Schüttung von FCC-Partikel ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ) bis zu einer Aufnahmezeit von 649 ms zeigen. In der rechten Hälfte von Abbildung 3 sind die Bilder eines analogen Experiments gezeigt, bei dem als Unterschied ein Ethanoltröpfchen verwendet wurde. Die Bildersequenzen zeigen, dass ein Wassertropfen und heiße Partikel bedeutend anders interagieren als ein Ethanoltröpfchen und heiße Partikel. Der Ethanoltröpfchen bildet mit dem ersten Auftreffen auf die Schüttungsoberfläche ( $t=121$  ms) ein stabiles Dampfpolster aus und bewegt sich von diesem Zeitpunkt an nur noch in Richtung Schüttung und sinkt zum Ende des Betrachtungszeitraums immer noch sichtbar unter die Schüttungsoberfläche.

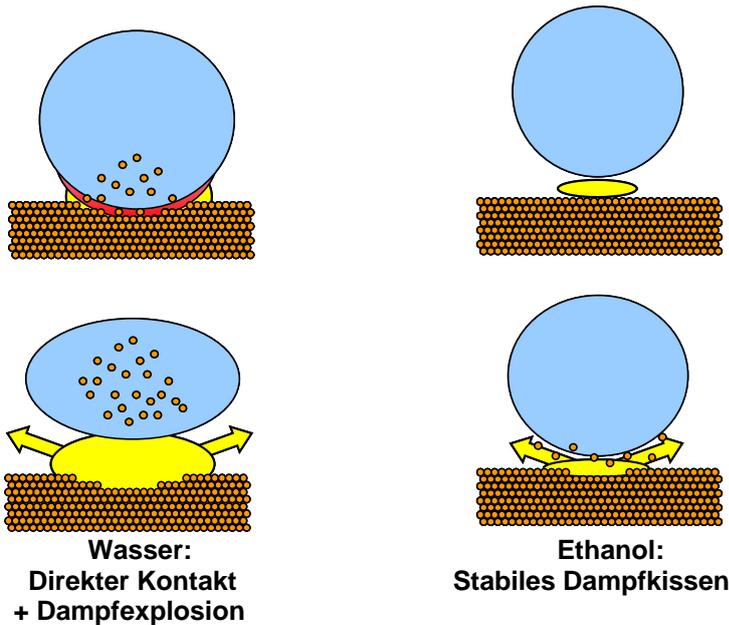


**Wasser und FCC-Partikel**

**Ethanol und FCC-Partikel**

### **Abbildung 3: Interaktion von Flüssigkeitstropfen und heißem Feststoff**

Im Gegensatz dazu zeigt sich für den Wassertropfen schon bei dem ersten Auftreffen auf die Schüttungsoberfläche ( $t=44$  ms) ein Ring von aufgewirbelten Partikeln um den Tropfen herum. Im weiteren Verlauf trennt sich ein Sekundärtropfen ab ( $t=198$  und  $t=209$  ms). Der Wassertropfen taucht komplett unter die Schüttungsoberfläche ( $t=616$  ms) und wird im darauf folgenden Bild ( $t=649$  ms) entgegen der Schwerkraft über die Schüttungsoberfläche katapultiert. Da der Tropfen nur durch den entstehenden Wasserdampf beschleunigt werden kann, muss innerhalb kürzester Zeit eine signifikante Menge Wasser verdampft werden. Eine Modellvorstellung der beobachteten Phänomene zeigt Abbildung 4. Unter einem Ethanoltröpfchen bildet sich ein stabiles Dampfkeissen, das den direkten Kontakt der Tropfen zur heißen Schüttungsoberfläche verhindert. Das sich ausbildende Gaskissen unter dem Wassertropfen ist nicht stabil und ein direkter Kontakt mit der heißen Feststoffoberfläche kann auftreten. Dadurch werden zum einen Partikel in die Tropfen aufgenommen und zum anderen erfolgt lokal eine Überhitzung von Flüssigkeit. Nachdem die Siedeverzugszeit abgelaufen ist, verdampft das überhitzte Flüssigkeitsvolumen spontan und beschleunigt dadurch den Wassertropfen, so dass dieser aus der Schüttung katapultiert wird. Derartige transiente Siedevorgänge wurden von Wruck [1998] beschrieben, der die Wechselwirkung von Isopropanoltröpfchen mit einer heißen Metalloberfläche mit Hilfe eines Thermosensors und einer Hochgeschwindigkeitskamera untersuchte. Ebenso findet sich ein Hinweis auf die starke Erosionswirkung eines transienten Siedevorgangs da „eine solche Dampfexplosion als reziproker Vorgang zur Kavitation aufgefasst werden“ kann [Wruck, 1998]. Der enorme Verschleiß an den Messsonden im Spraygebiet ist dadurch erklärbar, dass in unmittelbarer Nähe der Sonden derartige Dampfexplosionen auftreten. Durch die Dampfexplosionen treten Querbewegungen und die Bildung von Sekundärtropfen auf (s. Abbildung 3). Dadurch kann auch erklärt werden, warum Wassertropfen neben der Düse außerhalb des theoretischen Spraykonus detektiert wurden (s. Abbildung 1).



Ob ein direkter Kontakt zwischen Flüssigkeitstropfen und einer heißen Oberfläche auftritt ist davon abhängig, wie groß der Verdampfungsvolumenstrom und der sich daraus ergebende Abstand zwischen Tropfen und heißer Oberfläche ist, d.h. der Dicke des Gaskissens. Der Dampfvolumenstrom wird in großem Maße durch die Verdampfungsenthalpie der verdampfenden Flüssigkeit bestimmt (Annahme: konstanter Wärmeübertragungskoeffizient). Je größer die Verdampfungsenthalpie desto

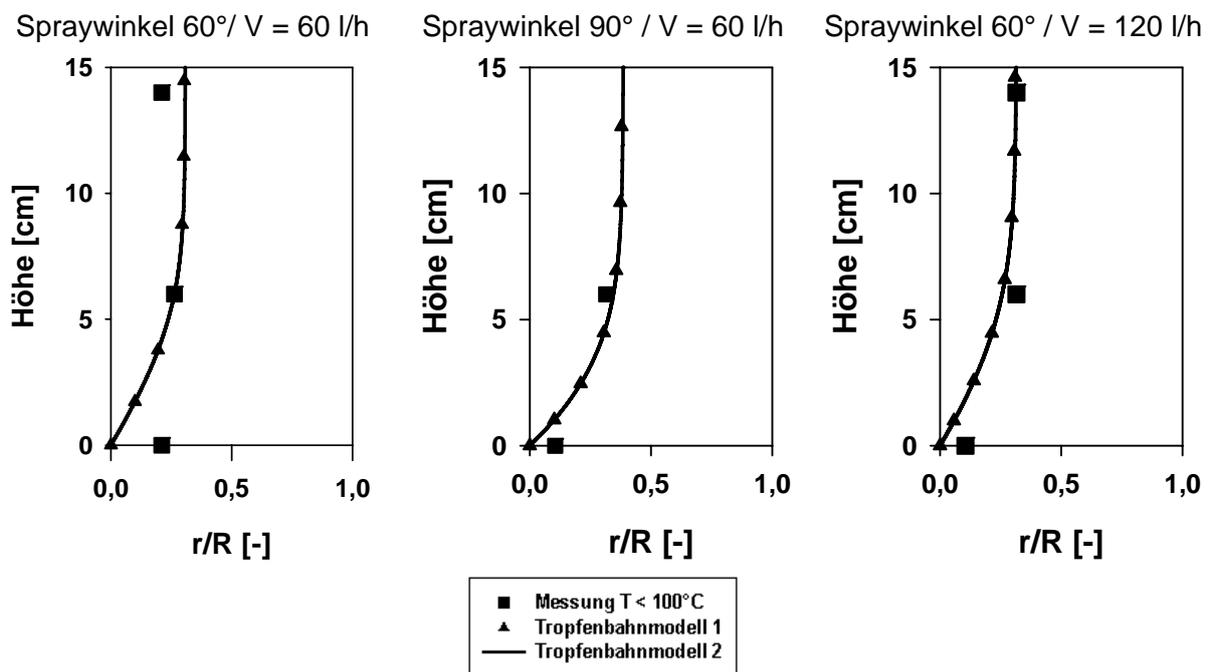
**Abbildung 4: Interaktions- und Wärmetransportmodell**

geringer ist dann der Dampfvolumenstrom und damit auch die Dicke des Gaskissens. Das Verhalten von Ethanoltröpfen (s. Abbildung 3) zeigt Ähnlichkeiten mit dem Leidenfrost-Effekt. Analog dazu wird der Wärmetransport durch die Bildung eines stabilen Gaskissens verringert. Daher kann abgeleitet werden, dass die Verdampfung von Flüssigkeitstropfen in der zirkulierenden Wirbelschicht maßgeblich durch die Verdampfungsenthalpie der eingedüsten Flüssigkeit beeinflusst wird. Aus diesem Grund sind weitere Untersuchungen nötig, bei denen z. B. Ethanol in der zirkulierenden Wirbelschicht eingedüst wird. Ethanol weist eine Verdampfungsenthalpie auf, die nur etwa ein Drittel derjenigen von Wasser beträgt. Dazu ist die Versuchsanlage für weitere Versuche im Hinblick auf Zündfähigkeit von Ethanoldämpfen umzurüsten. Ein Modellfluid mit einem noch geringeren Wert der Verdampfungsenthalpie ist flüssiger Stickstoff eingedüst werden. Dies war in dem Versuchsprogramm auch eingeplant. Jedoch blieb durch den unerwartet hohen Verschleiß und den damit verbundenen zeitaufwändigen Reparaturen keine Zeit für die Untersuchung des flüssigen Stickstoffs. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die radiale Eindringtiefe des Sprays in die Riserströmung und damit die axiale Anströmfläche des Sprays vergrößert werden müssen, um die Wechselwirkung von heißem Feststoff und verdampfender Flüssigkeit zu intensivieren und den Verdampfungsprozess zu beschleunigen.

#### 4 Tropfenbahnberechnung

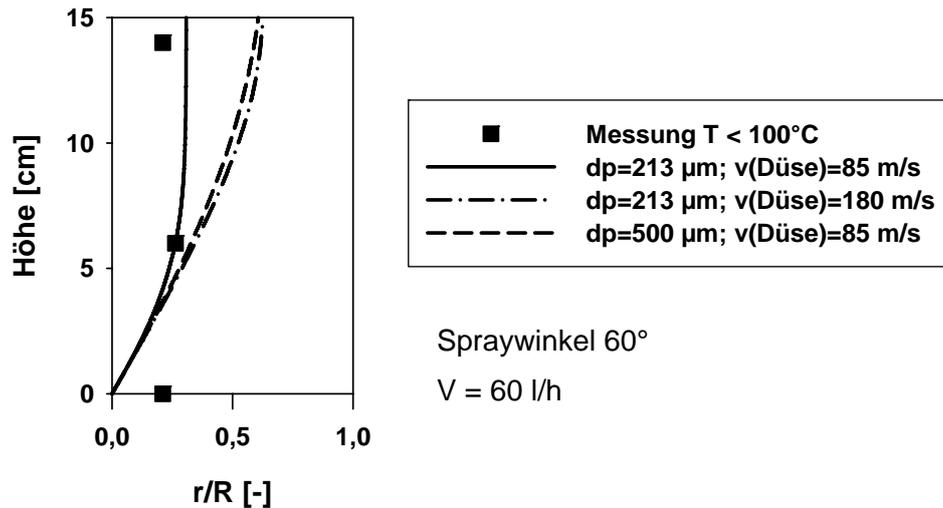
Zur Berechnung der Sprayeindringtiefe wurde ein Modell erstellt, das einen idealen Impulsaustausch zwischen einem eingedüsten Tropfen und dem axialen Feststoffmassenstrom voraussetzt. Die auf die Tropfen auftreffenden Feststoffpartikel werden beim Kontakt auf die Tropfengeschwindigkeit abgebremst und in den Flüssigkeitstropfen mitbewegt. Zur Berechnung des auf die Tropfen auftreffenden Feststoffmassenstromes wurde ein gemittelter lokaler Feststoffmassenstrom  $G_s=250 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$  über den relevanten Riserquerschnitt angenommen (vgl. Abbildung 2 rechts,  $0 < r/R < 0,4$ ). Über die Anströmfläche des Tropfens wurde in diskreten Zeitabschnitten die Masse an auftreffendem Feststoff bestimmt und die vertikale und horizontale Geschwindigkeit des Tropfens berechnet. Die horizontale Geschwindigkeit der Feststoffpartikel wurde zu Null gesetzt. Die mittlere vertikale

Geschwindigkeit der Feststoffpartikel wurde aus den Messungen bestimmt. Die Zeitintervalle wurden so gewählt, dass die sich mit der Feststoffmasse mindestens ein Partikel mit einem Durchmesser von 80  $\mu\text{m}$  ergab (Sauterdurchmesser der FCC-Partikel). Mit dem Modell lassen sich die Tropfenbahnen berechnen und mit den gemessenen Spraygeometrien korrelieren (Abbildung 5). Angedeutet mit den quadratischen Symbolen sind die gemessenen Spraygrenzen ( $T < 100^\circ\text{C}$ ). Die durchgezogene Linie (Modell 2) zeigt die berechnete Tropfenbahnlinie wenn der oben beschriebene Impulsaustausch berücksichtigt wird. Die dreieckigen Symbole zeigen die berechnete Tropfenbahnlinie, bei der neben dem Impulsaustausch auch die Abnahme der Masse der Flüssigkeitstropfen durch Verdampfung der Flüssigkeit erfolgt. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass die in den Tropfen eindringenden Feststoffpartikel auf die maximale Flüssigkeitstemperatur von  $100^\circ\text{C}$  abgekühlt werden und die dadurch übertragene Wärmemenge ein Verdampfen der Flüssigkeit bewirkt. Es zeigt sich, dass mit beiden Annahmen nahezu gleiche Tropfenbahnlinien berechnet werden. Die Interaktion der Tropfen und dem zirkulierenden Feststoff wird durch den Impulsaustausch dominiert. Der Einfluss des Wärmetransports (der Feststoffpartikeln auf die Tropfen) auf die Tropfenbahnlinie ist dagegen gering. Dies liegt auch an der hohen Verdampfungsenthalpie des eingedüsten Wassers und der geringen Wärmekapazität des Feststoffs. Wie Abbildung 2 zu entnehmen ist, nimmt der lokale Feststoffmassenstrom für den Fall einer hochbeladenen Wirbelschicht (hier  $G_s=420 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ ) im Randbereich der Strömung höhere Werte an als im Kernbereich der Strömung.



**Abbildung 5: Berechnete Tropfenbahnlinien ( $U_g=10 \text{ m/s}$ ,  $G_s=420 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ )**

Um die Wechselwirkung von Spraytropfen und Feststoffpartikeln und damit den Verdampfungsprozess zu intensivieren, sollten Spraytropfen in diesen hochbeladenen Randbereich eingedüst werden. Dazu kann die Tropfengröße oder die Austrittsgeschwindigkeit aus der Düse verändert werden. Diese Parameter wurden für die in Abbildung 5 (links) gezeigte Messung verändert und in Abbildung 6 aufgetragen.



**Abbildung 6: Berechnete Tropfenbahnlinien: Einfluss der Düsenbetriebsparameter**

Damit Tropfen bis den Randbereich zu einer radialen Position  $r/R$  von ca. 0,6 vordringen, muss die Tropfengröße oder wahlweise die Austrittsgeschwindigkeit etwas mehr als verdoppelt werden. Damit ist eine Abschätzung der Betriebseinstellungen der Düse möglich, um Tropfen in die feststoffreiche Wandzone zu bringen und dadurch den Verdampfungsprozess zu intensivieren.

#### Literaturverzeichnis

Bruhns, S.: *On the Mechanism of Liquid Injection into Fluidized Bed Reactors*; PhD Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2002.

Chen, Y.-M., Williams, C.: *FCC Technology - recent advances and new challenges*; 8<sup>th</sup> Int. Conference on Circulating Fluidized Beds, Hangzhou, China, (2005), S. 26-40.

Hage, B., Werther, J., Narukawa, K, Mori, S.: *Capacitance Probe measurement technique for local particle volume concentration in Circulating Fluidized Bed Combustors*; Journal of Chemical Engineering Japan 29 (4), 1996, S. 594-602.

Wruck, N.: *Transientes Sieden von Tropfen beim Wandaufprall*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1998.

Zhu, J.: *Circulating Fluidized Beds – Recent developments and research requirements in the near future*; Circulating Fluidized Bed Technology 8, (Ed. Kefa Cen), Hangzhou, China, 2005, World Publishing Corporation, S. 41-55.