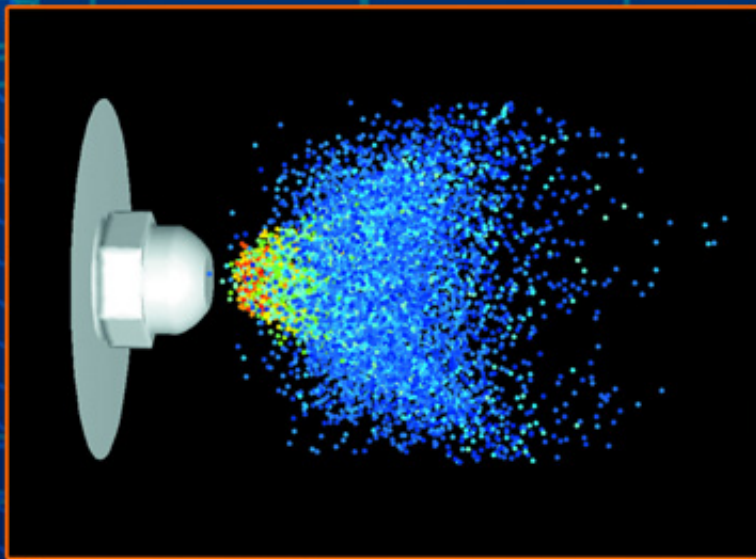


# Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraft- stoffen

Zdeněk Porš







Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3:  
Energieverfahrenstechnik

# **Eduktvorbereitung und Gemisch- bildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen**

Zdeněk Porš

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 49

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-432-2

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek  
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen  
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet  
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2006

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 49

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2005)

ISSN 1433-5522  
ISBN 3-89336-432-2

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## **Educt conditioning and mixture formation in reactors of fuel processing systems for diesel-like fuels**

### **Abstract**

This thesis deals with the optimization of the mixture formation in an autothermal reformer in a diesel-based fuel processing system for a polymer electrolyte fuel cell as an auxiliary power unit (APU) in automotive applications. For this purpose computational fluid dynamics (CFD) was widely used. CFD simulations have been verified by flow visualization experiments. Additional experiments were carried out to extend the required knowledge of the mixing process.

ATR-5A, the autothermal diesel reformer of the fifth generation designed in Forschungszentrum Jülich is taken as the starting point of this thesis. In the mixing chamber of this reactor the educts air, steam and fuel are mixed. The liquid fuel is injected and atomized using a special two-fluid nozzle and evaporated by the superheated steam. Complete fuel evaporation is required to obtain a homogeneous mixture of the educts. In the time being the carbon formation is globally addressed to be one of the greatest barriers in diesel reforming. Aromatics content and diesel components with higher boiling temperatures are mainly responsible for this process, as described in this work and verified by the experiments carried out in /1/.

CFD simulations consist of the modeling of turbulent flow and mixing of the three gases air, steam and fuel vapor. The spray profile of the injected fuel and its evaporation was also calculated. Possible chemical pre-reactions in the mixing chamber were considered. Via CFD it is possible to identify and adjust the optimal operating conditions of the reactor ATR-5A. ATR-5B, which is an optimized version of this reactor, was designed for a higher power scale. This reactor is especially suitable for kerosene.

Experiments with colored fluids in model reactors build with quartz glass were carried out for visualization of the turbulent flow to verify the CFD simulations. In addition, the spray profile characteristics of the used atomizing nozzles were investigated in glass reactors. A good agreement of the flow characteristics was observed between the experiments and CFD simulations.

Two new mixing chamber concepts for the operation with commercial diesel fuels were developed and analyzed. Autothermal reformers of the seventh and eighth generation ATR-7 and ATR-8 based on these new concepts were designed and tested.

This thesis confirms CFD as an important tool for optimizing mixing processes in reaction apparatuses.



## **Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen**

### **Kurzfassung**

Diese Arbeit befasst sich mit der Optimierung der Gemischbildung in einem autothermen Reformer eines dieselbasierten Brenngaserzeugungssystems für eine Polymer-Membran-Brennstoffzelle zur Anwendung als Bordstromaggregat (APU, Auxiliary Power Unit) eines Fahrzeugs. Hierzu wurden strömungsdynamische Simulationen (CFD, Computational Fluid Dynamics) eingesetzt. Diese wurden mit Strömungsexperimenten verifiziert. Weitere Experimente zur Ergänzung der erforderlichen Kenntnisse wurden ebenfalls durchgeführt.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die fünfte Generation des im Forschungszentrum Jülich entwickelten autothermen Reformers ATR-5A für den Kraftstoff Diesel. In der Mischkammer dieses Reaktors werden die Edukte Luft, Wasserdampf und Kraftstoff vermischt. Der flüssige Kraftstoff wird durch eine Zerstäubungsdüse in die Mischkammer eingespritzt, fein zerstäubt und mittels überhitzten Wasserdampfes verdampft. Die vollständige Verdampfung des Dieselmotorkraftstoffs ist eine wichtige Voraussetzung für die Bildung eines homogenen Gemisches. Als eines der größten Hindernisse bei der Dieselreformierung wird zur Zeit weltweit die Kohlenstoffbildung in der Mischkammer und in der Reaktionszone des Reformers genannt. Wie die in der Diplomarbeit /1/ durchgeführten und ebenfalls in dieser Arbeit beschriebenen Experimente mit unterschiedlichen Modellkraftstoffen zeigen, sind vor allem aromatische Verbindungen und hochsiedende Komponenten des Dieselmotorkraftstoffs dafür verantwortlich.

In den CFD-Simulationen wurden die turbulente Strömung und die Vermischung der drei Gase Luft, Wasser- und Kraftstoffdampf modelliert. Das Sprühbild des eingespritzten Kraftstoffs und dessen Verdampfung wurden ebenfalls berechnet. Eventuell auftretende chemische Vorreaktionen in der Mischkammer wurden berücksichtigt. Mit Hilfe der CFD-Simulationen ist es möglich, optimale Betriebsbedingungen des Reaktors ATR-5A zu identifizieren und einzustellen. Eine leistungsoptimierte Variante des Reaktors, ATR-5B, wurde konstruiert. Diese scheint vor allem für die Verwendung eines Kerosinkraftstoffs Jet A-1 gut geeignet zu sein.

Als Verifizierung und Ergänzung der CFD-Simulationen wurden Experimente mit optisch markierten Flüssigkeiten zur Visualisierung der komplexen turbulenten Strömung in Modellreaktoren aus Quarzglas durchgeführt. Des Weiteren wurde die Form der Sprühbilder der verwendeten Einspritzdüsen in Glasreaktoren untersucht. Diese Strömungsexperimente zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem CFD-Modell.

Zwei neue Konzepte der Mischkammer, die den Betrieb mit einem herkömmlichen Dieselmotorkraftstoff ermöglichen, wurden entworfen und berechnet. Die auf den neuen Konzepten basierenden Reaktoren der siebten und achten Generation ATR-7 und ATR-8 wurden konstruiert und getestet.

Diese Arbeit zeigt die CFD-Modellierung als ein wichtiges Hilfsmittel für die Optimierung der Gemischbildung in einem Reaktionsapparat.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>i</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>v</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Nomenklatur</b> .....	<b>xv</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Technik der Brenngaserzeugung</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Brenngaserzeugung aus Diesel</b> .....	<b>9</b>
2.1.1 Brenngasanforderungen für Polymer-Membran-Brennstoffzellen (PEFC).....	9
2.1.2 Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen.....	10
2.1.3 Verfahren zur Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts.....	13
<b>2.2 Brenngaserzeugungssystem</b> .....	<b>15</b>
2.2.1 Autothermer Reformier ATR-5.....	16
<b>2.3 Dieselkraftstoff</b> .....	<b>19</b>
2.3.1 Definition.....	19
2.3.2 Spezifische Eigenschaften der Dieselkraftstoffe.....	20
2.3.3 Untersuchungen von Kraftstoffen mittels fraktionierter Destillation.....	23
2.3.4 Zusammenfassung.....	27
<b>2.4 Exotherme Vorreaktion</b> .....	<b>29</b>
2.4.1 Vorreaktion im Reaktor ATR-5A.....	29
2.4.2 Kalte Flamme.....	29
2.4.3 Modellreaktionen.....	33
<b>2.5 Eduktvorbereitung und Gemischbildung</b> .....	<b>36</b>
2.5.1 Stand der Technik.....	36
<b>2.6 Rußbildung und Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen</b> .....	<b>41</b>
2.6.1 Allgemeine Erkenntnisse.....	41
2.6.2 Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen im Reaktor ATR-5A.....	43
2.6.3 Zusammenfassung.....	49
<b>3 Bewertung und Methodik</b> .....	<b>51</b>
<b>4 Strömungsdynamische Simulationsrechnungen</b> .....	<b>55</b>
<b>4.1 Strömungsdynamische Modellierung (CFD)</b> .....	<b>55</b>
4.1.1 Aufgabenanalyse.....	55

4.1.2	Turbulenzmodellierung .....	56
4.1.3	Monolith .....	58
4.1.4	Sprühbildmodellierung .....	59
<b>4.2</b>	<b>CFD Modell der Mischkammer des ATR-5 Reaktors .....</b>	<b>68</b>
4.2.1	Modelleinstellungen und physikalische Randbedingungen .....	68
4.2.2	Temperaturprofil .....	71
4.2.3	Gemischqualität .....	74
4.2.4	Einfluss der Luftaufteilung .....	75
4.2.5	Übergang zu den thermodynamischen Eigenschaften von realem Diesel .....	77
4.2.6	Temperaturprofil der Düse .....	82
4.2.7	Leistungsoptimierte Variante des Reformers der fünften Generation (ATR-5B) .....	84
4.2.8	Strömungsverhältnisse unter Berücksichtigung möglicher Ungenauigkeiten bei der Herstellung und Montage .....	87
<b>4.3</b>	<b>Entwicklung einer neuen Form der Mischkammer (ATR-7 und 8) .....</b>	<b>89</b>
4.3.1	Analyse der Eigenschaften der Mischkammer des ATR-5 .....	89
4.3.2	Konzept einer neuen Mischkammer (ATR-7) .....	95
4.3.3	Zyklonförmige Mischkammerkonstruktion (ATR-8) .....	99
<b>4.4</b>	<b>CFD Modell der Mischkammer des ATR-7 Reaktors .....</b>	<b>106</b>
4.4.1	Symmetrisches Modell .....	107
4.4.2	Temperaturprofil der Kraftstoffdüse .....	109
4.4.3	Dampfeindüsung .....	112
4.4.4	Luftzuführung .....	114
4.4.5	Strömungsmodell der kompletten 3D Geometrie .....	116
<b>4.5</b>	<b>CFD Modell der Mischkammer des ATR-8 Reaktors .....</b>	<b>118</b>
<b>5</b>	<b>Experimentelle Verifikation der Simulationen mittels Visualisierung der Strömung in Modellreaktoren .....</b>	<b>123</b>
<b>5.1</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>123</b>
<b>5.2</b>	<b>Visualisierungsmethoden .....</b>	<b>123</b>
5.2.1	Visualisierung des Temperaturprofils mit Hilfe einer Thermokamera ..	123
5.2.2	Visualisierung des Sprühbilds .....	124
5.2.3	Visualisierung des Temperaturprofils und des Sprühbilds mit der Schattenbildmethode .....	125
5.2.4	Visualisierung mit gefärbten Flüssigkeiten .....	128

---

<b>5.3</b>	<b>Sprühbilduntersuchungen der Zwei- und Einstoffdüse.....</b>	<b>130</b>
5.3.1	Zweistoffdüse .....	131
5.3.2	Einstoffdüse.....	133
<b>5.4</b>	<b>Reformermodelle aus Quarzglas.....</b>	<b>135</b>
5.4.1	Strömungsvisualisierung mit der Thermokamera.....	135
5.4.2	Untersuchungen beim Betrieb mit realen Temperaturen und Massenströmen .....	136
5.4.3	Strömungsvisualisierung mit gefärbten Flüssigkeiten.....	142
<b>5.5</b>	<b>Digitale Auswertung der Experimente .....</b>	<b>148</b>
5.5.1	Analyse der Rückströmungen in ATR-7 und ATR-8.....	150
5.5.2	Dynamisches Verhalten der Reaktoren .....	152
<b>5.6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>159</b>
<b>6</b>	<b>Reformerentwicklung und –test .....</b>	<b>161</b>
<b>6.1</b>	<b>Konstruktion.....</b>	<b>161</b>
6.1.1	ATR-5B.....	161
6.1.2	ATR-7.....	162
6.1.3	ATR-8.....	164
<b>6.2</b>	<b>Betriebstests .....</b>	<b>166</b>
6.2.1	ATR-5B.....	166
6.2.2	ATR-7.....	167
6.2.3	ATR-8.....	168
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>171</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>177</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>I</b>
9.1	Stoffdaten von n-Tetradekan .....	I
9.2	Adiabate Temperaturen der möglichen Modellreaktionen der Kalten Flamme.....	II
9.3	Modellbilanz der Rußbildung.....	V
9.4	Konstruktionsaufbau der Zweistoffdüse .....	X
9.5	Farbanalyse der Experimente mit Methyleneblau.....	XI



## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Satellitenfoto von Kalkutta. Die gräuliche Wolke entlang des Flusses zeigt die Luftverschmutzung. Die Partikelkonzentration in der Luft (Rauch, Ruß, Staub usw.) beträgt $375 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Das Limit der Weltgesundheitsorganisation ist $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die entsprechenden Werte betragen 14 in Paris und 61 in New York. /2/, /3/	1
Abb. 1.2:	Entwicklung des weltweiten Energiebedarfs zwischen 1971 und 2002, sortiert nach Brennstoffen (in Millionen Tonnen olaquivalent) /9/	2
Abb. 1.3:	Entwicklung der weltweiten CO <sub>2</sub> -Emissionen zwischen 1971 und 2002, sortiert nach Brennstoffen (in Mt CO <sub>2</sub> ) /9/	2
Abb. 1.4:	Emissionsvergleich einer Brennstoffzelle (PC25C Brennstoffzellenmodul der Firma Toshiba Fuel Cells Power Systems Co.) mit Gasmotor, Dieselmotor und Gasturbine /10/	3
Abb. 2.1:	Einfluss der CO-Katalysatorvergiftung auf die Stromspannungskurve (Anode aus 20 % Pt/Vulcan XC72R oder 20 % Pt, 10 % Ru/Vulcan XC72R mit $0,25 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ ) /21/	9
Abb. 2.2:	Prozessfliebild eines Brenngaserzeugungssystems von Diesel /25/	15
Abb. 2.3:	Aufbau des Reaktors ATR-5A – Fließschema /28/	17
Abb. 2.4:	Konstruktion des Reaktors ATR-5A. Die für die Gemischbildung nicht relevanten Innenbauteile werden nicht aufgezeigt	18
Abb. 2.5:	Siedeverlauf verschiedener Dieselmotorkraftstoffe (Aral <i>Artik</i> , Diesel Fuel No.1, Diesel Fuel No.2, Shell Fischer-Tropsch, Biodiesel) nach /37/ und /38/	23
Abb. 2.6:	Siedeverlauf der untersuchten Dieselmotorkraftstoffe (Aral Diesel, Aral <i>Ultimate</i> , Shell Diesel, Shell <i>V-Power</i> )	24
Abb. 2.7:	Destillationsrückstände der untersuchten Dieselmotorkraftstoffe, die bei $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ anfielen	25
Abb. 2.8:	Abhängigkeit des Aromatengehaltes von der Siedetemperatur einzelner Fraktionen der untersuchten Dieselmotorkraftstoffe	25
Abb. 2.9:	Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Siedetemperatur einzelner Fraktionen der untersuchten Dieselmotorkraftstoffe	26
Abb. 2.10:	Schwefelgehalte in Destillationsrückständen der untersuchten Dieselmotorkraftstoffe	26
Abb. 2.11:	Reaktionsbereiche bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen /42/	30
Abb. 2.12:	Wärmeproduktion bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, mit und ohne negativen Temperaturkoeffizienten /44/	31
Abb. 2.13:	Bereich der Reaktion der Kalten Flamme bei der Zerstäubung eines Brennstoffes in einen heißen Luftstrom (Heizöl EL, $\lambda = 1$ , $p = 1 \text{ bar}$ ) /45/	32
Abb. 2.14:	Temperaturabhängigkeit des Heptan- und Sauerstoffumsatzes bei: $p = 1,3 \text{ bar}$ ; $\lambda = 1,2$ ; Aufenthaltszeit = 0,8 s; Einsatzgemisch: 1,5 Vol.-% C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ; 19,7 Vol.-% O <sub>2</sub> ; Rest N <sub>2</sub> ) /46/	32
Abb. 2.15:	Reaktionsschema der Oxidation von n-Heptan mit möglichen Reaktionsprodukten /49/	33
Abb. 2.16:	Benzinverdampfer, 1998 /53/	37
Abb. 2.17:	Dreistoffdüse von Argonne National Laboratory /56/	38
Abb. 2.18:	Mischkammer und Reformer von OWI Aachen - Querschnitt /59/	39

Abb. 2.19: Mischkammer von FEV Motorentechnik GmbH /52/ .....	40
Abb. 2.20: Schematischer Reaktionsweg der Rußbildung in homogenen Mischungen oder vorgemischten Flammen /62/ p. 287 .....	41
Abb. 2.21: Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung und der Rußbildung bei der beheizten Dampfreformierung von Dieseldieselkraftstoff /35/. .....	42
Abb. 2.22: Links: Ablagerungen in der Mischkammer des Reaktors ATR-5A nach dem Betrieb mit Aral <i>Artik</i> Diesel. Rechts: Ablagerungen nach der Entfernung von der Düse.....	44
Abb. 2.23: Kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Düsenoberfläche. Detailaufnahme in einem Elektronenmikroskop (oben) und Elementanalyse (unten). .....	45
Abb. 2.24: Zweistoffdüse des Reaktors ATR-5A nach dem Betrieb mit einem Gemisch aus <i>Hydroseal</i> , Toluol und Naphthalin (links), destilliertem Aral <i>Artik</i> Diesel (ohne Destillationsrückstand) (mitte) und Aral <i>Ultimate</i> (rechts); bei 800 g/h Kraftstoff, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$ , $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,7$ . .....	47
Abb. 2.25: Rohrwendel des Reaktors ATR-5A mit kohlenstoffhaltigen Ablagerungen nach dem Betrieb mit Aral <i>Ultimate</i> . .....	48
Abb. 3.1: Reihenfolge der notwendigen Arbeitsschritte - Übersicht .....	51
Abb. 4.1: Keramischer Monolith mit einer Zelldichte von 600 cpsi beschichtet mit einem Edelmetallkatalysator von Umicore AG & Co. KG.....	58
Abb. 4.2: Impuls-, Stoff- und Wärmeaustausch zwischen der diskreten Phase (Tropfen beziehungsweise Tropfenpakete) und der kontinuierlichen Phase /68/.....	61
Abb. 4.3: Einstoffdüse Modell 121 /69/ .....	62
Abb. 4.4: Zerstäubungsprinzip der Einstoffdüse /70/ .....	63
Abb. 4.5: Mittlere Tropfengröße der Düse Typ 121 für Wasser bei 20 °C /69/ .....	63
Abb. 4.6: Aufbau der Dralldruckzerstäubungsdüse der Firma Danfoss Typ A30-232 /71/.....	64
Abb. 4.7: Theoretischer Ablauf von der Düsen-Innenströmung zum Sprühbild /68/ .....	64
Abb. 4.8: Funktionsprinzip einer Zweistoffdüse /69/ .....	65
Abb. 4.9: Aufbau der Zweistoffdüse Modell 970/0, 3D Modell .....	66
Abb. 4.10: 3D Gitter der Modellgeometrie der Zweistoffdüse mit Luftkanal und Drallschlitzen.....	67
Abb. 4.11: Skizze der modellierten inneren Mischkammergeometrie mit Abmessungen (oben) und 3D-Gitter mit 700729 Zellen (unten) für fluiddynamische Berechnungen mit der Methode der finiten Elemente.....	68
Abb. 4.12: Vernetzung der Geometrie in einer Schnittebene entlang der X-Achse.....	69
Abb. 4.13: Temperaturprofil in der vorderen Partie der Mischkammer.....	71
Abb. 4.14: Temperaturprofil entlang der Mischkammer. Ohne Betrachtung der Vorreaktion (oben), mit Betrachtung der Vorreaktion als benutzerdefinierte Wärmequelle in der Vorkammer mit einer spezifischen Leistung von $1500 \text{ kW/m}^3$ (Mitte) und als partielle Oxidation von n-Tetradekan (unten). .....	73
Abb. 4.15: Zusammensetzung des Gemischs am Eintritt in den Monolithen, bei 700 g/h Kraftstoff, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,45$ und $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,80$ .....	74
Abb. 4.16: Strömungsprofile am Eintritt in den Monolithen. Geschwindigkeitsverteilung vor dem Eintritt in den Monolithen (links) und Profil des Massenstroms im Monolith (rechts). .....	74
Abb. 4.17: Strömungsprofil und Sprühbild in Abhängigkeit von der Luftaufteilung .....	76

Abb. 4.18: Vergleich der Sprühbilder der verschiedenen Modellkomponenten von Diesel.....	77
Abb. 4.19: Sättigungstemperaturen für C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub> Alkane und m-Terphenyl (*) .....	79
Abb. 4.20: Sprühbild - Konzentration der flüssigen Phase.....	80
Abb. 4.21: Verdampfungsrate der Modellfraktionen von Diesel .....	81
Abb. 4.22: Temperaturprofil der Mischkammer mit der Zweistoffdüse und der Keramikwand .....	82
Abb. 4.23: Temperaturprofil der Mischkammer mit der Zweistoffdüse und der Keramikwand - Detail.....	83
Abb. 4.24: Vergleich der Modellgitter der Reaktoren ATR-5A (oben) und ATR-5B (unten) .....	84
Abb. 4.25: Strömungsprofil entlang der Mischkammer des ATR-5B Reformers.....	85
Abb. 4.26: Sprühbild des eingespritzten Kraftstoffs in der Mischkammer des ATR-5B Reformers .....	85
Abb. 4.27: Temperaturprofil entlang der Mischkammer des ATR-5B Reformers .....	86
Abb. 4.28: Konzentration des Kraftstoffs im Gemisch am Eintritt in den Monolithen .....	86
Abb. 4.29: Strömungsprofil in der Mischkammer des ATR-5A Reformers bei einer idealen (oben) und nicht idealen (unten) Geometrie.....	87
Abb. 4.30: Strömungsprofil in der Mischkammer des ATR-5B Reformers bei einer nicht idealen Geometrie.....	88
Abb. 4.31: Einfluss der Luftaufteilung auf die Strömungsverhältnisse in der Mischkammer des ATR-5 Reaktors.....	89
Abb. 4.32: Schematische Darstellung der Prozesses der Bildung von Ablagerungen in der Mischkammer des ATR-5 Reaktors.....	90
Abb. 4.33: Rußbildung bei der Verbrennung von Butangas auf einer kalten Oberfläche (rechts), im Vergleich zur rußfreien Verbrennung (links) .....	91
Abb. 4.34: Schematische Darstellung des Strömungsprofils in der Mischkammer des ATR-5 .....	91
Abb. 4.35: Wirkung der Einbauten auf die Strömungshomogenisierung. Freier Strom (links) und Wasserstrom mit Luft in einem Perlator gemischt und homogenisiert (rechts). .....	92
Abb. 4.36: Einbau zur Homogenisierung des Strömungsprofils im Reaktor ATR-4.....	93
Abb. 4.37: Einbau des mit Katalysator beschichteten Monolithen im autothermen Reformer ATR-4.....	94
Abb. 4.38: Schema der Mischkammer (ATR-7) .....	95
Abb. 4.39: Luftzuführung in der Mischzone. ....	96
Abb. 4.40: Erster Entwurf der Modellgeometrie der Mischkammer ATR-7.....	96
Abb. 4.41: Temperaturprofil des ersten Entwurfs für die Modellgeometrie der Mischkammer des ATR-7.....	97
Abb. 4.42: Prinzip der Abtrennung der nicht verdampften Dieselpartikel aus dem Gasstrom .....	99
Abb. 4.43: Unterschiedliche Konzepte der zyklonförmigen Mischkammer mit berechneten Stromlinien .....	101
Abb. 4.44: Temperaturprofil der unterschiedlichen zyklonförmigen Varianten der Mischkammer.....	102
Abb. 4.45: Konzentrationsprofil des n-Tetradekans (Modellstoff für Diesel) für die unterschiedlichen zyklonförmigen Varianten der Mischkammer .....	103



## Inhalt

---

Abb. 4.46: Sprühbild - Konzentration der flüssigen Phase im Verdampfer.....	104
Abb. 4.47: Sprühbild mit Tropfendurchmesseranzeige .....	105
Abb. 4.48: Mischkammer des Reformers ATR-7; 3D Konzept (oben) und Skizze mit Abmessungen (unten) .....	106
Abb. 4.49: Geschwindigkeitsprofil entlang der Mischkammer des ATR-7 .....	108
Abb. 4.50: Konzentration des gasförmigen n-Tetradekans entlang der Mischkammer des ATR-7.....	108
Abb. 4.51: Temperaturprofil entlang der Mischkammer des ATR-7 .....	108
Abb. 4.52: Sprühbild des Kraftstoffs in der Mischkammer des ATR-7.....	109
Abb. 4.53: Verdampfungsrate des Kraftstoffs in der Mischkammer des ATR-7 .....	109
Abb. 4.54: Einstoffdüse - vernetzte Modellgeometrie mit einer 3D Ansicht.....	110
Abb. 4.55: Temperaturprofil der Mischkammer des Reaktors ATR-7 im Bereich der Dampfeindüsung und der Dieseleinspritzung .....	111
Abb. 4.56: Temperaturprofil der Düse im ATR-7 .....	111
Abb. 4.57: Vermischung des Sprühbilds des Kraftstoffs mit Dampfstrom bei der Dampfeindüsung.....	112
Abb. 4.58: Gaseindüsung in den Reaktor. Links: rein axiale Eindüsung (turbulenter Freistrah, /43/). Rechts: rotierender Strahl.....	112
Abb. 4.59: Turbulenter Freistrah mit Verlauf der Achsengeschwindigkeit /48/ .....	113
Abb. 4.60: Dampfeindüsung im Abhängigkeit vom Durchmesser des Dampfrohrs .....	114
Abb. 4.61: Luftzuführung und -verteilung in der Mischzone .....	115
Abb. 4.62: Detail des Strömungsprofils im Bereich der Luftzuführung. Quer zur (links) und entlang (rechts) der Reaktorachse. ....	116
Abb. 4.63: Strömungsprofil entlang der Mischkammer des ATR-7; Modell für die komplette 3D Geometrie .....	116
Abb. 4.64: Geschwindigkeitsprofil in der unmittelbaren Nähe des Eintritts in den Monolith (links) und in einer Schnittebene im Monolith 20 mm hinter dem Eintritt .....	117
Abb. 4.65: Mischkammer des Reformers ATR-8; 3D Konzept (oben) und Skizze mit Abmessungen (unten) .....	118
Abb. 4.66: Geschwindigkeitsprofil entlang der Mischkammer des ATR-8.....	119
Abb. 4.67: Konzentration des gasförmigen n-Tetradekans entlang der Mischkammer des ATR-8.....	119
Abb. 4.68: Temperaturprofil entlang der Mischkammer des ATR-8 .....	119
Abb. 4.69: Dampfeindüsung in den Reaktor ATR-8.....	120
Abb. 4.70: Temperaturprofil der Mischkammer des Reaktors ATR-8 im Bereich der Dampfeindüsung und der Dieseleinspritzung .....	121
Abb. 4.71: Temperaturprofil der Düse im ATR-8 .....	121
Abb. 5.1: Visualisierung des Sprühbilds mit Streulicht.....	125
Abb. 5.2: Prinzip der Schattenbildmethode /78/.....	126
Abb. 5.3: Heliumstrom in der Luftumgebung, Schattenbild mit Sonnenlicht.....	127
Abb. 5.4: Flamme eines Gasfeuerzeugs mit aufsteigenden heißen Gasen, visualisiert mit Hilfe der Schattenbildmethode (links) und des Schlierenverfahrens (rechts).....	127
Abb. 5.5: Schematischer Aufbau des beheizten Versuchsreaktors.....	130
Abb. 5.6: Glasreaktoren für Sprühbilduntersuchungen der Zweistoffdüse Mod. 970; Version 1 (links) und Version 2 (rechts).....	131

Abb. 5.7: CFD Modell des Glasreaktors mit Zweistoffdüse.....	132
Abb. 5.8: Sprühbild der Zweistoffdüse im Glasreaktor bei 340 l <sub>N</sub> /h Luft und 200 g/h Wasser, Ergebnis der Überlagerung von 378 Fotos.....	132
Abb. 5.9: Sprühbild der Einstoffdüse im Glasreaktor bei 700 g/h Wasser; Momentaufnahme (links) und fotografische Überlagerung von 378 Momentaufnahmen zur Bestimmung eines gemittelten Strömungsbildes (rechts).....	133
Abb. 5.10: CFD Modell des Glasreaktors mit Einstoffdüse; Sprühbild (links) und Strömungsprofil (rechts).....	134
Abb. 5.11: Quarzglasreaktoren ATR-5Qg, ATR-7Qg und ATR-8Qg.....	135
Abb. 5.12: Temperaturprofil im Reaktor ATR-5Qg, Aufnahme mit Thermokamera.....	136
Abb. 5.13: Fließbild des Teststands mit dem Reaktor ATR-5Qg (links) und mit dem Reaktor ATR-7Qg bzw. ATR-8Qg (rechts).....	136
Abb. 5.14: Teststand für die Versuche mit Quarzglasreaktoren. Teststand mit dem Reaktor ATR-5Qg ohne Wärmeisolierung (links) und mit dem Reaktor ATR-7Qg (rechts).....	137
Abb. 5.15: Sprühbild im Reaktor ATR-5Qg bei 400 g/h Wasser (Dieselersatz), 1600,5 g/h Wasserdampf 360 °C, 593 l <sub>N</sub> /h Luftstrom durch das Dampfrohr, 1780 l <sub>N</sub> /h Luft durch die Zweistoffdüse.....	138
Abb. 5.16: Tropfenniederschlag im ATR-7Qg im Bereich der Wasserdampfeindüsung.....	140
Abb. 5.17: Abscheider des Destillationsrückstandes im ATR-8Qg. Wasser mit Methylenblau als Modellstoff für Diesel.....	141
Abb. 5.18: Schema der Farbezuleitung in das Modellsystem.....	142
Abb. 5.19: Strömung im ATR-5Qg mit gefärbtem „Luftstrom“. Dieses Modell entspricht dem Fall, wenn die gesamte Luftmenge durch die Zweistoffdüse strömt. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/25 s aufgenommen.....	143
Abb. 5.20: Strömung im ATR-5Qg mit gefärbtem „Dampfstrom“, entsprechend der Luftaufteilung über dem Strang der Zweistoffdüse für 50 % des gesamten Luftstroms. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/5 s aufgenommen.....	143
Abb. 5.21: Strömung im ATR-5Qg mit gefärbtem „Luftstrom“, entsprechend der Luftaufteilung über dem Strang der Zweistoffdüse für 50 % des gesamten Luftstroms. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/12,5 s aufgenommen. Wegen besseren Kontrasts in negativen Farben.....	144
Abb. 5.22: Strömung im Reaktor ATR-5Qg. Handskizze auf Basis der Visualisierungsexperimente.....	144
Abb. 5.23: Strömung im ATR-7Qg mit gefärbtem „Luftstrom“. In realen (links) und digital bearbeiteten (rechts) Farben.....	145
Abb. 5.24: Strömung im ATR-8Qg mit gefärbtem „Luftstrom“. In realen (links) und digital bearbeiteten (rechts) Farben.....	145
Abb. 5.25: Farbeinspritzung in den „Dampfstrom“ des ATR-7Qg. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/5 s aufgenommen.....	146
Abb. 5.26: Farbeinspritzung in den „Dampfstrom“ des ATR-8Qg. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/2,5 s aufgenommen.....	146
Abb. 5.27: Strömung in den Reaktoren ATR-7Qg (links) und ATR-8Qg (rechts), Handskizzen basierend auf den Visualisierungsexperimenten.....	147

## Inhalt

---

Abb. 5.28: Geometrische Einstellung für die fotografischen Aufnahmen zur Bestimmung der Farbintensität der Methylenblau-Lösung (Grundriss) .....	148
Abb. 5.29: Farbskala der Konzentrationen der Methylenblau-Lösung (Auswahl) .....	148
Abb. 5.30: Methylenblau-Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der drei Normfarben Rot, Grün und Blau im RGB-Farbsystem .....	149
Abb. 5.31: Vergleich zwischen experimentell analysierten und berechneten Profilen der Sauerstoffkonzentration entlang der Mischkammer des Reaktors ATR-7. Von links nach rechts: fotografische Aufnahme des Reaktors mit gefärbtem Wasser als Modellstoff für Luft, Konzentrationsprofil aus der Analyse des Fotos, CFD symmetrisches Modell, CFD komplettes 3D Modell. ....	151
Abb. 5.32: Vergleich zwischen experimentell analysierten und berechneten Profilen der Sauerstoffkonzentration entlang der Mischkammer des Reaktors ATR-8. Von links nach rechts: fotografische Aufnahme des Reaktors mit gefärbtem Wasser als Modellstoff für Luft, Konzentrationsprofil aus der Analyse des Fotos, CFD symmetrisches Modell, CFD komplettes 3D Modell. ....	151
Abb. 5.33: Verweilzeit-Summenkurve für ideale und reale Reaktoren /81/ p. 328 .....	153
Abb. 5.34: Verweilzeit-Summenkurve einer Rührkesselkaskade. Parameter: Anzahl der Kessel /82/. ....	154
Abb. 5.35: Sprungfunktion des Reaktors ATR-5Qg nach Schließung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“ .....	154
Abb. 5.36: Sprungfunktion des Reaktors ATR-7Qg nach Schließung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“ .....	155
Abb. 5.37: Sprungfunktion des Reaktors ATR-8Qg nach Schließung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“ .....	155
Abb. 5.38: Sprungfunktion des Reaktors ATR-8Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“ .....	156
Abb. 5.39: Sprungfunktion des Reaktors ATR-5Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Dampfstrom“ .....	156
Abb. 5.40: Sprungfunktion des Reaktors ATR-7Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Dampfstrom“ .....	157
Abb. 5.41: Sprungfunktion des Reaktors ATR-8Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Dampfstrom“ .....	157
Abb. 6.1: Konstruktion des Reaktors ATR-5B /84/. Die für die Gemischbildung nicht relevanten Innenbauteile werden nicht aufgezeigt .....	161
Abb. 6.2: Reaktor ATR-7 mit Detailansicht der Mischkammer /84/. Die für die Gemischbildung nicht relevanten Innenbauteile werden nicht aufgezeigt .....	162
Abb. 6.3: Mündung der Kraftstoffdüse mit dem Leitblech für die Dampfeindüsung .....	163
Abb. 6.4: ATR-7, Baugruppe Mischkammer .....	164
Abb. 6.5: Reaktor ATR-8 mit Detail der Mischkammer /84/. ....	165
Abb. 6.6: Wasserstoffkonzentration im trockenen Produktgas des autothermen Reformers ATR-7, Massenspektrometer-Analyse .....	168
Abb. 6.7: Wasserstoffkonzentration und Summe der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen im trockenen Produktgas des autothermen Reformers ATR-8, Massenspektrometer-Analyse .....	169

Abb. 9.1	Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme $C_{14}H_{30} + n/2 O_2 \rightarrow n C_3H_6O$ (Propanal) + $C_{14-3n}H_{30-6n}$ (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei $n(O_2)/n(C) = 0,43$ und $n(H_2O)/n(C) = 1,8$ .....	II
Abb. 9.2:	Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme $C_{14}H_{30} + n/2 O_2 \rightarrow n C_3H_6O$ (Aceton) + $C_{14-3n}H_{30-6n}$ (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei $n(O_2)/n(C) = 0,43$ und $n(H_2O)/n(C) = 1,8$ .....	II
Abb. 9.3:	Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme $C_{14}H_{30} + n/2 O_2 \rightarrow n C_2H_4O$ (Acetaldehyd) + $C_{14-2n}H_{30-4n}$ (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei $n(O_2)/n(C) = 0,43$ und $n(H_2O)/n(C) = 1,8$ .....	III
Abb. 9.4:	Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme $C_{14}H_{30} + n O_2 \rightarrow n CH_3COOH$ (Essigsäure) + $C_{14-2n}H_{30-4n}$ (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei $n(O_2)/n(C) = 0,43$ und $n(H_2O)/n(C) = 1,8$ .....	III
Abb. 9.5:	Adiabate Temperaturen der partiellen Oxidation und Verbrennung des n- Tetradekans als Funktion des Umsatzes, bei $n(O_2)/n(C) = 0,43$ und $n(H_2O)/n(C) = 1,8$ .....	IV
Abb. 9.6:	Gleichgewichtskonstanten für (A) Wassergas-Shiftreaktion, (B) Methanisierung, (C) Boudouard-Reaktion und (D) Methanspaltung /90/.....	VI
Abb. 9.7:	Grenztemperaturen der Kohlenstoffbildung bei Methandampfreformierung am Nickel-Katalysator, gerechnet aus dem Reaktionsgleichgewicht /86/ p. 84.....	VII
Abb. 9.8:	Kohlenstoffbildung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen; 0,7 g Ni/MgO- Katalysator; $H_2O/C = 2$ ; 0,1 MPa; 773 K /86/ p. 75.....	IX
Abb. 9.9:	Konstruktionsaufbau der Zweistoffdüse Modell 970/0 /74/ .....	X
Abb. 9.10:	Konzentration der Methylenblau-Lösung als Funktion der Farbintensität im RGB-Farbmodell .....	XI
Abb. 9.11	Methylenblau-Konzentrationsabhängigkeit von der Farbintensität der Summe der drei Normfarben Rot, Grün und Blau im RGB-Farbsystem.....	XII



## Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Energiedichten für die wichtigsten Speichermethoden für Wasserstoff im Vergleich zu Benzin /16/ .....	4
Tab. 2.1	Technische Zieldaten für ein System zur Brenngaserzeugung aus Benzin mit 30 ppm Schwefelgehalt, bei einer PEFC-Nettoleistung von 50 kW <sub>el</sub> , Auszug aus /27/ .....	16
Tab. 2.2:	DIN-Kennwerte von Dieseldieselkraftstoff, Auszug aus /29/ .....	19
Tab. 2.3:	Kennwerte von Kerosin Jet A-1, Auszug aus /32/ .....	20
Tab. 2.4:	Kennwerte von <i>Hydroseal</i> G 232 H /35/ .....	21
Tab. 2.5:	Zusammensetzung verschiedener Dieseldieselkraftstoffe des USA-Marktes /38/ .....	21
Tab. 2.6:	Typische Zusammensetzung von Aral Dieseldieselkraftstoffen /36/ .....	22
Tab. 2.7:	Zusammensetzung des Diesels <i>Artik</i> von Aral /37/ .....	22
Tab. 2.8:	Zusammensetzung des Aral <i>Ultimate</i> Diesels und dessen Destillationsrückstands. ....	27
Tab. 2.9:	Eingestellte Parameter bei den Versuchen zur Kohlenstoffbildung /1/ .....	46
Tab. 4.1:	Stoffströme der Edukte im ATR-5A .....	70
Tab. 4.2:	Physikalische Eigenschaften der gewählten Modellkomponenten von Diesel .....	77
Tab. 4.3:	Siedeverlauf von Aral <i>Artik</i> Diesel, Auszug aus /37/ .....	78
Tab. 4.4:	Stoffströme und Eintrittstemperaturen der Edukte im ATR-7 .....	107
Tab. 5.1:	Stoffdaten für die Medien in der realen und in der Modellmischkammer .....	129
Tab. 5.2:	Volumenströme von Wasser für das Strömungsmodell des ATR-5Qg .....	142
Tab. 5.3:	Mittlere hydrodynamische Verweilzeiten der Modellreaktoren ATR-5Qg, ATR-7Qg und ATR-8Qg .....	152
Tab. 9.1:	Rußbildung bei der Methandampfreformierung nach dem Gleichgewichtsprinzip. Thermogravimetrische Studien bei 0,1 MPa /86/ p. 85. VII	



## Nomenklatur

### Lateinische Formelzeichen

a	[m/s]	Schallgeschwindigkeit
a	[m <sup>2</sup> /s]	Temperaturleitfähigkeit
A	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
B	[-]	Spalding-Transferzahl
c	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit
c	[Gew.-%], [Vol.-%]	Konzentration
c <sub>p</sub>	[J/(kg K)]	spezifische isobare Wärmekapazität
C <sub>p</sub>	[J/(mol K)]	molarspezifische isobare Wärmekapazität
a, b, c, A, B, C	[-]	Regressionskoeffizienten, Konstanten
d, D	[m]	Durchmesser
F	[N]	dynamische Kraft
g	[m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung
ΔG	[J/mol]	freie Enthalpie
h	[J/kg]	spezifische Enthalpie
ΔH	[J/mol]	Bildungsenthalpie
ΔH <sub>R</sub>	[J/mol]	Reaktionsenthalpie
k	[mol/(m <sup>3</sup> s)]	Reaktionsgeschwindigkeit
k	[m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]	spezifische turbulente kinetische Energie
k	[m <sup>3</sup> /kg]	Gladstone-Dale-Koeffizient (Kapitel 5.2)
K	[m <sup>2</sup> /s]	Verdampfungskonstante
l, L	[m]	Länge
m	[kg]	Masse
<i>m</i>	[kg/s]	Massenstrom
M	[kg/mol]	Molmasse
n	[-]	Brechungsindex
Δn	[m]	Dicke
p	[Pa] [bar]	Druck
q	[J/kg]	spezifische Wärme
<i>q</i>	[W/kg]	spezifischer Wärmestrom
Q	[J]	Wärme



## Inhalt

---

R	[J/(kg K)]	Gaskonstante
$R_{ij}$	[Pa]	Reynoldsspannung
R, G, B	[-]	Intensitätsstufen der roten, grünen und blauen Farbkomponente im RGB-Farbmodell
s	[-]	Streuparameter
t	[°C]	Temperatur
t	[s]	Zeit
T	[K]	thermodynamische Temperatur
u	[m/s]	Geschwindigkeit
v	[m <sup>3</sup> /kg]	spezifisches Volumen
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$\dot{V}$	[m <sup>3</sup> /s]	Volumenstrom
x	[kg/m <sup>3</sup> ]	Raumkonzentration
$y_i$	[kg/kg]	Massenanteil der Komponente i
$y_i$	[mol/mol]	Molanteil der Komponente i
y	[m]	Entfernung von der Wand
$y^+$	[-]	dimensionslosen Entfernung von der Wand
x, y, z		Raumkoordinaten

### Griechische Formelzeichen

$\alpha$	[W/(m <sup>2</sup> K)]	Wärmeübergangskoeffizient
$\varepsilon$	[m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> ]	Dissipationsgrad der turbulenten kinetischen Energie
$\zeta$	[-]	Widerstandsbeiwert
$\eta$	[Pa s]	dynamische Viskosität
$\eta$	[%]	Wirkungsgrad
$\kappa$	[-]	Isentropexponent
$\lambda$	[-]	Luftzahl
$\lambda$	[W/(m K)]	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	[m]	Wellenlänge (Kapitel 5)
$\lambda$	[m]	Längenmaßstab (Kapitel 4.1)
$\nu$	[m <sup>2</sup> /s]	kinematische Viskosität
$\xi$	[-]	Umsatz
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte

$\sigma$	[N/m]	Oberflächenspannung
$\sigma_k, \sigma_\varepsilon$	[-]	turbulente Prandtlzahl für $k, \varepsilon$
$\tau$	[s]	Verweilzeit
$\tau_w$	[Pa]	Wandschubspannung

### Physikalische Konstanten

$c_0 = 2,99792486 \cdot 10^8$ m/s	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>	Avogadro-Konstante
$R_m = 8,314$ J/(mol K)	universelle Gaskonstante
$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ W/(m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> )	Stefan-Boltzmann-Konstante

### Dimensionslose Kennzahlen

$M = \frac{u}{a}$	Machzahl
$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$	Nusseltzahl
$Pr = \frac{v}{a} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}$	Prandtlzahl
$Re = \frac{u \cdot D}{\nu}$	Reynoldszahl
$We = \frac{\rho_l \cdot u^2 \cdot \lambda}{\sigma}$	Weberzahl

### Indizes

aus	Austritt, austretend
C	kritischer Zustand
ein	Eintritt, eintretend
el	elektrisch
g	gasförmig
h	hydraulisch
i, j	Laufvariablen
l	flüssig
max	maximal
min	minimal

## Inhalt

---

N	Normalbedingungen (273,15 K; 101325 Pa)
p	isobar
p	Tropfen
R	Reaktion
s	Feststoff
sat	Sättigungszustand
SP	Siedepunkt
t	thermisch
v	isochor
V	Verdampfung
W	Wand
x, y, z	bezogen zu Raumkoordinaten

### **Abkürzungen**

ANL	Argonne National Laboratory
APU	Auxiliary Power Unit, Aggregat zur Bordstromversorgung
ATR	autotherme Reformierung; autothermer Reformer
BGE	Brenngaserzeugung
BGS	Brenngaserzeugungssystem; Abteilung für Brenngaserzeugung und Systeme des IWV-3, FZJ
CFD	Computational Fluid Dynamics, numerische Strömungsdynamik
cpsi	cells per square inch, Zellen pro Quadratzoll
DOE	United States Department of Energy
FZJ	Forschungszentrum Jülich GmbH
Gew.-%	Massenprozent
GM	General Motors Corp.
HSR	Heated Steam Reforming, beheizte Dampfreformierung
HTS	Hochtemperatur-Shiftstufe
IWV-3	Institut für Energieverfahrenstechnik des FZJ
NETL	National Energy Technology Laboratory
NTS	Niedertemperatur-Shiftstufe
OWI	Öl-Wärme Institut Aachen GmbH
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe

PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell, Polymer-Membran-Brennstoffzelle
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
POX	partielle Oxidation
PROX	präferenzielle Oxidation
RGB	Rot-Grün-Blau-Farbmodell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell, keramische Festoxid-Brennstoffzelle
Vol.-%	Volumenprozent



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Jedes Jahr emittieren die Verkehrsmittel mehr als 100 Millionen Tonnen an Schadstoffen. Sie sind auch für 50 % der Smog-, 90 % der Kohlenmonoxidemissionen und zu mehr als 50 % für giftige Luftschadstoffe verantwortlich. Einer von vier Amerikanern atmet gesundheitsschädliche Luft. In einigen Ballungsräumen wie Mexiko-Stadt, Shanghai oder Kalkutta ist die Situation weitaus dramatischer (Abb. 1.1). Es gibt keine strengen Emissionsgrenzwerte. Mobilität und Transport sind für die Entwicklung von Schwellenländern zu industrialisierten Staaten aber eine wichtige Voraussetzung. Aber auch industrialisierte Staaten weisen auf Basis entsprechender topographischer Lagen Regionen mit hohen Emissionsbelastungen und schlechten Luftqualitäten auf, wie das Beispiel Athen zeigt.



Abb. 1.1: Satellitenfoto von Kalkutta. Die gräuliche Wolke entlang des Flusses zeigt die Luftverschmutzung. Die Partikelkonzentration in der Luft (Rauch, Ruß, Staub usw.) beträgt  $375 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Das Limit der Weltgesundheitsorganisation ist  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die entsprechenden Werte betragen 14 in Paris und 61 in New York. /2/, /3/

Neben lokalen Problemen durch den Verkehrssektor spielt global die  $\text{CO}_2$ -Minderung eine entscheidende Rolle für den Klimaschutz. Kohlendioxid gehört zusammen mit Methan und Distickstoffoxid zu den wichtigsten Treibhausgasen. Es kommt zu einem ununterbrochenen Anstieg des Kohlendioxidgehalts in der Erdatmosphäre. Messungen auf dem Vulkan Mauna Loa in der Seehöhe von 4000 m zeigten, dass

## 1 Einleitung und Zielsetzung

---

die volumetrische CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Luft zwischen den Jahren 1958 und 1998 von 316 auf 369 ppm stieg /4/, /5/. Gleichzeitig wurde aus der Analyse der mittleren Temperatur auf der Erdoberfläche in den vergangenen 420 000 Jahren ein Zusammenhang zwischen dem Kohlendioxidgehalt in der Atmosphäre und den Schwankungen der durchschnittlichen Jahrestemperatur identifiziert /6/, /7/. Die vom Mensch produzierten Kohlendioxidemissionen und der Anstieg des Kohlendioxidgehaltes in der Erdatmosphäre im letzten Jahrhundert wurden vor allem durch Verbrennung von fossilen Energieträgern verursacht, was mit dem weltweit steigendem Energiebedarf eng zusammenhängt (Abb. 1.2, Abb. 1.3). Die Tendenz zur Reduzierung der Kohlendioxidemissionen spiegelt sich in der Planung der Energiepolitik von vielen Industrieländern weltweit /8/.

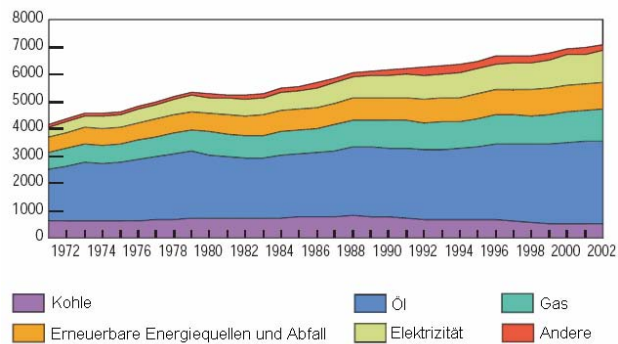


Abb. 1.2: Entwicklung des weltweiten Energiebedarfs zwischen 1971 und 2002, sortiert nach Brennstoffen (in Millionen Tonnen Öläquivalent) /9/

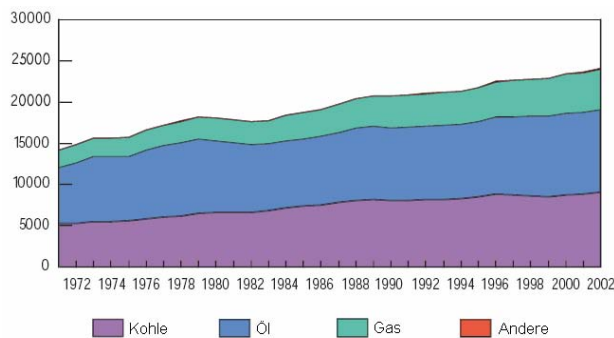


Abb. 1.3: Entwicklung der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen zwischen 1971 und 2002, sortiert nach Brennstoffen (in Mt CO<sub>2</sub>) /9/

Neben Maßnahmen zur Energieeinsparung muss weltweit auch die Qualität der Energieumwandlung verbessert werden. Brennstoffzellen bieten im Transportsektor das Potential, den hundertzwanzig Jahre alten Verbrennungsmotor langfristig zu ersetzen. In einer Brennstoffzelle wird der Brennstoff nicht thermisch verbrannt, sondern unter Gewinnung von elektrischer Energie direkt elektrochemisch oxidiert. Dies hat mehrere Vorteile. Zu einem wird der Wirkungsgrad nicht durch den Carnot-Faktor begrenzt, wie bei der Energieumwandlung mit einer Wärmekraftmaschine. Der theoretische Wirkungsgrad von Brennstoffzellen ist deshalb in der Regel wesentlich höher, als die bei einer indirekten Energieumwandlung in Wärmekraftmaschinen erreichbaren Wirkungsgrade. Insbesondere erreicht die Brennstoffzelle vor allem im Teillastbereich hohe Wirkungsgrade, während die Wärmekraftmaschinen erst bei hoher Last ihre maximale Energieeffizienz aufweisen. Ein weiterer entscheidender Vorteil von Brennstoffzellen sind die geringeren Schadstoffemissionen im Vergleich zu Verbrennungsmaschinen. Bei Verwendung von Wasserstoff produziert die Brennstoffzelle außer Wasserdampf keine Emissionen. Beim Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Energieträgern sind die Emissionen zwar vorhanden, jedoch gegenüber konventionellen Techniken deutlich geringer (Abb. 1.4).

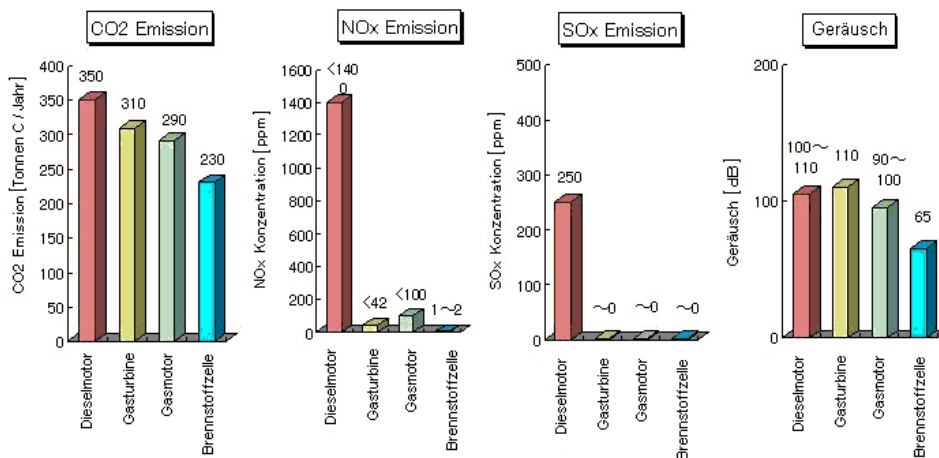


Abb. 1.4: Emissionsvergleich einer Brennstoffzelle (PC25C Brennstoffzellenmodul der Firma Toshiba Fuel Cells Power Systems Co.) mit Gasmotor, Dieselmotor und Gasturbine /10/.

Insgesamt ist die Entwicklung von Brennstoffzellen für mobile Anwendungen durch die Diskussion über den „richtigen“ Kraftstoff geprägt. Je nach Typ der Brennstoffzelle wird als Kraftstoff reiner Wasserstoff, wasserstoff- und/oder kohlenmonoxidreiches Gas oder Methanol verwendet.



Wasserstoff ist zwar das meist verbreitete Element im Universum mit der einfachsten Atomstruktur, auf der Erde befindet sich Wasserstoff jedoch nur chemisch gebunden. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten der Wasserstofferzeugung. In der technischen Praxis sind es vor allem Reformierung von Erdgas und im geringeren Maße die Elektrolyse von Wasser. Eine andere mögliche Methode ist zum Beispiel die biochemische Herstellung von Wasserstoff durch Bakterien /11/, /12/, /13/.

Die Synthesegaserzeugung aus Erdgas und Kohle sowie die Elektrolyse von Wasser sind im industriellen Maßstab heute Stand der Technik. Die größten noch nicht gelösten Probleme in Bezug auf Wasserstoff stellen der Transport und die Speicherung dar.

Prinzipiell gibt es heute drei gebräuchliche Methoden der Wasserstoffspeicherung: Druckwasserstoffspeicherung, Speicherung als verflüssigtes Gas oder Metallhydridspeicher /14/. Eine weitere Möglichkeit um Wasserstoff zu speichern sind graphitische Nanofasern /15/. Tab. 1.1 zeigt den Vergleich der Energiedichten des Kraftstoffs für diese Speichermethoden bei Verwendung in einem Fahrzeug im Vergleich zu einem herkömmlichen Benzintank.

Treibstoff	Wasserstoff			Benzin
	Druckbehälter	Kryobehälter	Metallhydrid	Benzintank
massenspezifische Energiedichte (inkl. Behälter)	8 MJ/kg	21 MJ/kg	1,8 MJ/kg	36 MJ/kg
volumenspezifische Energiedichte (inkl. Behälter)	4,2 MJ/l	6,8 MJ/l	4,2 MJ/l	29 MJ/l

Tab. 1.1: Energiedichten für die wichtigsten Speichermethoden für Wasserstoff im Vergleich zu Benzin /16/.

Mit Hinblick auf das Ziel eines Markteintritts der Wasserstofftechnologien muss auf dem Gebiet der Speichermethoden weiter geforscht und entwickelt werden. Ein weiteres Problem, das eine größere Verbreitung der Wasserstofftechnologie verhindert, ist die noch nicht existierende Wasserstoffinfrastruktur. Der Aufbau der Wasserstoffinfrastruktur ist eines der Ziele der 2004 gegründeten Europäischen Plattform für Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie /17/.

Eine andere Möglichkeit der Wasserstoffversorgung für die Brennstoffzelle ist die Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases an Bord durch einen chemischen Prozess aus konventionellen Kraftstoffen. Dies stellt eine sinnvolle Alternative zum

Wasserstoffspeicher im Fahrzeug dar, zumindest bis die Technologie der Wasserstoffspeicherung marktreif und eine Wasserstoffinfrastruktur in ausreichendem Maß vorhanden sind. Diese Ziele gehören zur langfristigen Entwicklung der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie und sind nicht vor 2020 zu erwarten /18/.

Eine weitere mögliche Anwendung für Brennstoffzellen im Verkehrsbereich, außer dem Fahrzeugantrieb, stellt ein Bordstromaggregat (APU - Auxiliary Power Unit) anstatt einer konventionellen Batterie und eines Generators dar. In einer APU wird dem Brennstoffzellensystem derselbe Kraftstoff wie dem Verbrennungsmotor zugeführt. Hier besteht die Notwendigkeit einer Borderzeugung eines wasserstoffreichen Gases aus dem Otto- oder Dieselmotorkraftstoff.

Bei Benzin und auch bei Diesel handelt es sich um komplexe Mehrstoffgemische von mehreren tausend Komponenten. So können die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Benzin und Diesel nicht genau definiert werden, sondern befinden sich nur in bestimmten Bereichen. Bis ungefähr 2001 wurden weltweit fast bei allen Versuchen der Benzin- und Dieselreformierung ausschließlich Ersatzstoffe verwendet, die ähnliche Eigenschaften wie Benzin beziehungsweise Diesel aufweisen, jedoch eine genau definierte Zusammensetzung haben und damit klare, nicht schwankende Eigenschaften. Auf diese Weise wurden in den meisten Fällen iso-Oktan als Ersatzstoff für Benzin und n-Dodekan oder n-Tetradekan als Ersatzstoff für Diesel verwendet.

Mit dem Übergang von Modellstoffen zu realen Kraftstoffen erscheinen weitere prozesstechnische Probleme, vor allem die relativ starke Kohlenstoffbildung bei Verwendung von Dieselmotorkraftstoffen. Bei Benzin ist die Tendenz zur Kohlenstoffbildung viel geringer, wegen des niedrigeren Siedebereichs und des geringeren Destillationsrückstandes. Ein besonderes Problem bei der Dieselreformierung verursacht der Schwefelgehalt. Schwefelverbindungen können unter anderem zur Desaktivierung der Katalysatoren führen. Dies alles sind mögliche Gründe dafür, warum sich einige Industriefirmen und Forschungseinrichtungen, wie zum Beispiel die Firma Nuvera Fuel Cells, nur auf die Benzinreformierung konzentrieren. In der Abteilung für Brenngaserzeugung und Systemtechnik des Instituts für Energieverfahrenstechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH, in der diese Arbeit entstand, wird dagegen aus strategischen Gründen Diesel bevorzugt. Im Vergleich mit Benzin gibt es beim Diesel den Vorteil der einfacheren Handhabung und den möglichen zukünftigen Übergang des Systems zu Biodiesel. Außerdem bietet die Nutzung von Diesel ein viel breiteres Spektrum von Applikationen. Im Straßenverkehrsbereich sind außer PKWs auch APUs für schwere LKWs von

großem Interesse, die deren relativ hohen Kraftstoffverbrauch und die hohe Umweltbelastung beim Leerlauf des Motors reduzieren würden. Die Schifffahrt stellt eine weitere mögliche Anwendung für dieselbetriebene Brennstoffzellensysteme dar. Ein Übergang zum Kraftstoff Kerosin scheint für einen Dieselreformer keine zusätzlichen prozesstechnischen Schwierigkeiten zu bringen, was die Nutzung solcher Systeme auch in der Luftfahrttechnik ermöglicht.

Diese Arbeit befasst sich mit der Aufgabe der Gemischaufbereitung in den Apparaten eines dieselbasierten Brenngaserzeugungssystems für eine APU mit einer Polymer-Membran-Brennstoffzelle (PEFC – Polymer Electrolyte Fuel Cell).

Ein homogenes Gemisch der Edukte Luft, Wasserdampf und verdampfter Dieseldieselkraftstoff im Eintritt in die Reaktionszone ermöglicht die maximale Nutzung der Reformerkapazität und einen idealen Ablauf der chemischen Reaktionen. Noch wichtiger ist aber, dass eine schlechte Qualität des Eduktgemischs zur Rußbildung und sogenannten „Hot Spots“ in der Reaktionszone führen kann, was den Katalysator beschädigen würde. Die vollständige Verdampfung des Dieseldieselkraftstoffs ist eine wichtige Voraussetzung für die Bildung eines homogenen Gemisches. Damit hängen auch die Probleme der Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen oder der Pyrolyse des Kraftstoffs in der Mischkammer eng zusammen. In der Literatur wird zur Zeit die Kohlenstoffbildung als eines der wichtigsten Hindernisse bei der Dieselreformierung genannt /19/, /20/. Es ist nicht bekannt, dass weltweit ein Brenngaserzeugungssystem mit realem Dieseldieselkraftstoff langfristig mit hundertprozentigem Kraftstoffumsatz gearbeitet hat.

In dieser Arbeit wird ein strömungsdynamisches Modell (CFD – Computational Fluid Dynamics) des existierenden autothermen Reformers der fünften Generation ATR-5A erstellt. Dies dient zur Identifizierung von möglichen nicht durchmischten Zonen oder problematischen Strömungsprofilen im Bereich der Kraftstoffeinspritzung, -zerstäubung und -verdampfung. Gleichzeitig ermöglicht das CFD-Modell eine optimale Einstellung der Betriebsbedingungen und zeigt freie Kapazitäten der Konstruktion zur Leistungsoptimierung auf. Das CFD-Modell wird experimentell verifiziert. Dazu werden mehrere Methoden zur Strömungsvisualisierung verwendet. Genauere Kenntnisse der Verdampfung des Kraftstoffs im Sprühbild und dessen Verhalten in der komplexen Strömung in der Mischkammer sind ebenfalls von großer Bedeutung und werden sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Auf mögliche Probleme der Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen kann ein CFD-Modell zwar hindeuten, aber sie nicht eindeutig beweisen. Aus diesem Grund werden Experimente unter verschiedenen Betriebsbedingungen und mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen

durchgeführt. Die aus der CFD-Modellierung und aus den durchgeführten Experimenten erhaltenen Erkenntnisse dienen einer neuen und optimierten Konstruktion der Mischkammer des autothermen Reformers, die den Betrieb eines autothermen Dieselreformers mit realem Dieselmotorkraftstoff bei einem vollständigen Kraftstoffumsatz langfristig ermöglicht.

## 1 Einleitung und Zielsetzung

---

## 2 Grundlagen und Technik der Brenngaserzeugung

### 2.1 Brenngaserzeugung aus Diesel

#### 2.1.1 Brenngasanforderungen für Polymer-Membran-Brennstoffzellen (PEFC)

In der Praxis besteht das Anodenfeedgas nicht zu 100 % aus  $H_2$ . Die wesentlichen Anforderungen an die Anodenfeedgaszusammensetzung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die  $H_2$ -Konzentration sollte möglichst 100% trocken betragen.  $H_2$ -Konzentration bis ca. 35 % trocken sind mit entsprechenden, vergleichsweise geringen Leistungsverlusten je nach Einsatzstoff möglich.
- Die CO-Konzentration von Reformergasen muss aufgrund der CO-Vergiftung des Katalysators der PEFC Anode von 2 - 10 % auf unter 100 ppm reduziert werden. Abb. 2.1 zeigt den progressiven Einfluss der CO-Katalysatorvergiftung von 10, 40 und 100 ppm CO auf die Stromspannungskurve einer Anode mit Pt- und  $Pt_{0,5}Ru_{0,5}$ -Katalysator.

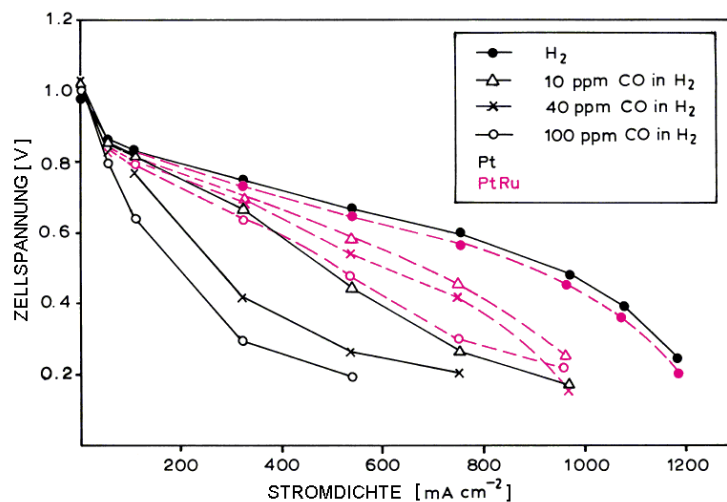


Abb. 2.1: Einfluss der CO-Katalysatorvergiftung auf die Stromspannungskurve (Anode aus 20 % Pt/Vulcan XC72R oder 20 % Pt, 10 % Ru/Vulcan XC72R mit 0,25 mg Pt cm<sup>-2</sup>) /21/

- Die  $CH_4$ -Konzentration muss möglichst gering sein, um den Brennstoffwirkungsgrad möglichst hoch zu halten. Zudem bedingen hohe

CH<sub>4</sub>-Konzentrationen eine schwierige Aufgabe für den Katalytbrenner am Ende des Systems.

- Detaillierte Untersuchungen zu Grenzwerten für H<sub>2</sub>S und HCl sind nicht bekannt, es wird in der Regel für beide Gase 1 ppm genannt.

### 2.1.2 Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen

Für das Verfahren zur Umwandlung der jeweiligen Kraftstoffe gilt, dass aus einer bestimmten Menge eines preiswerten, leicht verfügbaren Kraftstoffs mit möglichst geringem spezifischen Energieaufwand möglichst große Wasserstoffmengen zu gewinnen sind. Diesen Anforderungen entsprechende Verfahren sind:

- die Dampfreformierung (HSR),
- die partielle Oxidation (POX) und
- die autotherme Reformierung (ATR).

Allen Verfahren ist gemein, dass die jeweiligen chemischen Reaktionen für gewöhnlich heterogen katalysiert werden. Die Problematik der Katalysatoren im Brenngaserzeugungssystemen ist in /22/ und /23/ beschrieben.

Weitere Verfahren sind entwickelt worden. Dazu zählen:

- die Pyrolyse
- die Spaltung von organischen Substanzen in Plasmareaktoren usw.

#### 2.1.2.1 Dampfreformierung

Die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf ist eine stark endotherme Reaktion. Abgesehen von der Reformierungsreaktion (1) müssen die Nebenreaktionen, Shiftreaktion (2) und Methanisierung (3), betrachtet werden:



Die Reaktion (1) kann außer für Methan bei den für die Reformierung üblichen Temperaturen ( $T_R > 500 \text{ °C}$ ) als irreversibel angesehen werden. Die Reaktionen (2) und (3) sind reversibel.

Die Vorteile der Dampfreformierung sind /24/:

- große spezifische  $H_2$ -Ausbeute bezogen auf den Kohlenwasserstoffeinsatz,
- hohe  $H_2$ -Konzentration im Produktgas (ca. 70 - 80 %),
- keine parasitären Verluste durch die Kompression der Luft auf den Betriebsdruck der Produktnachbehandlung bzw. den Betriebsdruck der Brennstoffzelle.

#### 2.1.2.2 Partielle Oxidation (POX)

Die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit einem begrenzten Luftversorgung ist eine exotherme Reaktion. Im Vergleich zur Dampfreformierung sind viel einfachere Reaktoren möglich, da ein interner Wärmeaustausch nicht notwendig ist.



Die Boudouard-Reaktion (5), die Methanaufspaltung (6), sowie die CO- und CO<sub>2</sub>-Hydrierung müssen ebenso verhindert werden:



Die Methanaufspaltung ist eine endotherme Reaktion, die anderen Reaktionen sind exotherm. Die Rußbildung tritt nur auf, wenn die Gaszusammensetzung die Gleichgewichtskonstante für die oben beschriebenen Reaktionen überschreitet.

Im Vergleich zur Dampfreformierung hat die partielle Oxidation folgende Nachteile :

- eine geringe spezifische  $H_2$ -Ausbeute bezogen auf den Kohlenwasserstoffeinsatz,



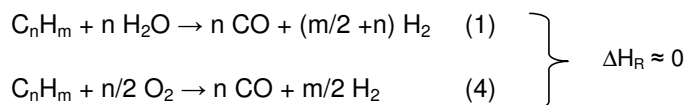
- eine Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff bei Oxidation mit Luftsauerstoff und
- höhere parasitäre Verluste durch die Kompression der Luft auf den Betriebsdruck der Produktgasnachbehandlung bzw. den Betriebsdruck der Brennstoffzelle.

Vorteile der partiellen Oxidation /24/:

- einfacheres Design der Reformierstufe durch Verzicht auf eine externe Beheizung und die Wasserdampfungabe,
- besseres dynamisches Verhalten,
- keine oder nur geringe Rußbildung.

#### 2.1.2.3 Autotherme Reformierung (ATR)

Werden die Dampfreformierung (endotherm) und die partielle Oxidation (exotherm) gleichzeitig durchgeführt, können die Wärmebilanzen beider Reaktionen abgeglichen werden. Der Prozess kann somit in einem autothermen Betriebsmodus gefahren werden. Die Wärme, die für die Dampfreformierung notwendig ist, wird durch die partielle Oxidation des Kohlenwasserstoffs zur Verfügung gestellt. Besonders für den Gebrauch von Brennstoffzellensystemen als Fahrzeugantrieb mit Benzin oder Diesel als Kraftstoff scheint die autotherme Reformierung sehr vielversprechend zu sein. Dies ist durch die hohen Reaktionstemperaturen (ca. 800 °C) und eine gute Reaktionskinetik begründet. Der autotherme Prozess zeigt Nachteile wie eine geringere Wasserstoffkonzentration durch Stickstoffverdünnung und die Notwendigkeit Luft zu komprimieren.



Die Reaktionen (1) und (4) können thermisch nach außen adiabatisch ablaufen. Die zuzuführende Luftmenge ist somit bestimmt. Es muss ein bestimmter Überschuss der Luft berücksichtigt werden, um die Wärmeverluste auszugleichen.

Die autotherme Reformierung stellt einen sinnvollen Kompromiss zwischen den Vorteilen der Dampfreformierung und den Vorteilen der partiellen Oxidation dar.

### 2.1.3 Verfahren zur Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts

Das für die PEFC - Brennstoffzelle schädliche Kohlenmonoxid ist im Produktgas bei 750 °C mit etwa 8 - 10 Vol.-% enthalten. Neben der eigentlichen Reformierung benötigt ein PEFC – Brennstoffzellensystem daher weitere Reaktionsstufen zur CO-Entfernung.

#### 2.1.3.1 Shift-Reaktor

Der Shift-Reaktor hat zur Aufgabe, möglichst viel CO nach der Shiftreaktion



in das gewünschte Produkt Wasserstoff umzusetzen. Es handelt sich um eine katalysierte exotherme Reaktion. In großtechnischen Anlagen wurden bisher Cu-ZnO Katalysatoren verwendet. Es handelt sich um den gleichen Katalysator wie bei der Methanol-Dampfreformierung. Die Shiftreaktion ist zur Gasreinigung für die Methanoldampfreformierung aufgrund der Gleichgewichtslage nicht geeignet. Beim Einsatz sonstiger kohlenstoffhaltiger Energieträger kann die Shiftreaktion sehr gut eingesetzt werden. Die kommerziellen Cu-ZnO Katalysatoren sind jedoch pyrophos. Beim Einsatz in mobilen und portablen Systemen sind sie aufgrund der Gefahr eines Katalysatorabbrands bei Lufteintritt, insbesondere in Kombination mit der autothermen Reformierung, nicht geeignet. Neuere Katalysatoren sind in der Entwicklung.

Der Shift-Reaktor in einem technischen Dieselprenngaserzeugungssystem für Brennstoffzellen besteht meist aus zwei Reaktoren und einem zwischengeschalteten Wärmeaustauscher. Im Hochtemperatur-Shift-Reaktor (HTS) verläuft die Reaktion zwischen 300 °C bis 450 °C relativ schnell ab. Typische Konzentrationsänderungen erfolgen im Bereich von 10 Vol.-% auf 3 Vol.-% CO. Bei den genannten Temperaturen liegt das chemische Gleichgewicht bei den genannten 3 Vol.-% CO. Im nachgeschalteten Wärmeaustauscher wird die Temperatur des Gases auf ca. 200 °C reduziert und einem Niedertemperatur-Shift-Reaktor (NTS, ca. 180-270 °C) zugeführt. In diesem Reaktor läuft die Reaktion wegen der niedrigen Temperatur und der damit verbundenen langsameren Reaktionskinetik entsprechend langsamer ab. Thermodynamisch ist aber die CO-Entfernung bei niedriger Temperatur besser, es stellt sich ein günstigeres chemisches Gleichgewicht ein. Die CO-Konzentrationsänderungen in der Niedertemperatur-Shiftstufe erfolgen in einer Größe von ca. 3 Vol.-% bis auf 0,6 - 1,0 Vol.-% (min. 1000 ppm).

Eines der Probleme des Shift-Reaktors ist die Methanisierung als Nebenreaktion:



Sie verbraucht Wasserstoff und bilden das nicht gewünschte Produkt Methan.

#### 2.1.3.2 CO-Feinreinigung

Die Aufgabe der CO–Feinreinigung ist es, den CO–Gehalt im Produktgas der Niedertemperatur-Shiftstufe von ca. 1 % bis auf CO-Konzentrationen im Bereich von 10-100 ppm zu reduzieren. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den Abbau von CO aus dem Reformat durchzuführen. Man unterscheidet zwischen den chemischen und physikalischen Verfahren.

Chemische Umwandlungsverfahren sind:

- Preferentielle CO-Oxidation (engl. Preferential Oxidation - PROX),
- Selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid.

Physikalische Trennverfahren sind:

- H<sub>2</sub>-Separation durch Membranen,
- Druckwechseladsorption (engl. Pressure Swing Adsorption - PSA).

## 2.2 Brenngaserzeugungssystem

Die Reformierungssysteme unterscheiden sich durch die Größe des Systems und die produzierten Gasquantitäten und -qualitäten. Vereinfacht kann man das gesamte Brenngaserzeugungssystem entsprechend der Beschreibung der Verfahren aus Kapitel 2.1 in Abb. 2.2 darstellen.

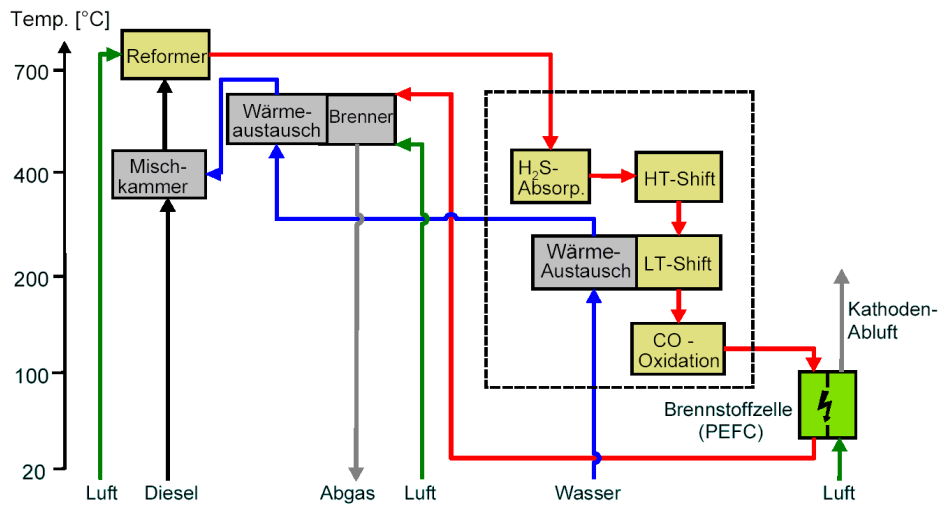


Abb. 2.2: Prozessflussbild eines Brenngaserzeugungssystems von Diesel /25/

Im Falle der Fahrzeuganwendungen müssen noch weitere Systemanforderungen, die sich aus dem Fahrzeugbetrieb ergeben, erfüllt werden. Die Zieldaten des US Department of Energy (DOE) für ein Brenngaserzeugungssystem basierend auf Benzin als Kraftstoff für eine PEFC Brennstoffzelle als Fahrzeugantrieb mit einer Leistung von  $50 \text{ kW}_{el}$  sind in Tab. 2.1 dargestellt. Für APUs gibt es zwar solche Spezifikation nicht, man kann aber von ähnlichen Parametern ausgehen.

	Kalenderjahr	
	2005	2010
Leistungsdichte [ $W_{el}/l$ ]	700	800
Spezifische Leistung [ $W_{el}/kg$ ]	700	800
Lebensdauer [h]	4000	5000
CO-Gehalt im Produktgas [ppm]		
Stationärer Betrieb	10	10
vorübergehend	100	100
Kaltstart [min]		
Umgebungstemperatur -20 °C	2	1
Umgebungstemperatur 20 °C	< 1	< 0,5
Einschwingverhalten (von 10 % auf 90 % Nominalleistung) [s]	5	1

Tab. 2.1 Technische Zieldaten für ein System zur Brenngaserzeugung aus Benzin mit 30 ppm Schwefelgehalt, bei einer PEFC-Nettleistung von 50 kW<sub>el</sub>, Auszug aus /27/

Ein kompaktes Design des gesamten Systems bestehend aus Brennstoffzelle und Brenngaserzeugung ist notwendig. Nach den DOE-Zieldaten für das Jahr 2005 stehen für die Gaserzeugung eines 50 kW<sub>el</sub> Brennstoffzellen-Antriebssystems in etwa 70 l zur Verfügung<sup>1</sup>. Eine Möglichkeit, eine kompakte und leichte Bauweise zu erreichen, ist die Kombination von mehreren Apparaten der Brenngaserzeugung in einer Baugruppe.

### 2.2.1 Autothermer Reformer ATR-5

Der Aufbau des autothermen Reformers der fünften Generation ATR-5A stellt eine integrierte Konstruktion der katalytischen Reaktionszone für die autotherme Reformierung mit einem Wasserverdampfer und einer Mischkammer für die Edukte dar.

---

<sup>1</sup> 2004 hat das US DOE entschieden, die weitere Entwicklung der Brenngaserzeugungssysteme für den Antrieb von Fahrzeuge nicht mehr zu unterstützen /26/.

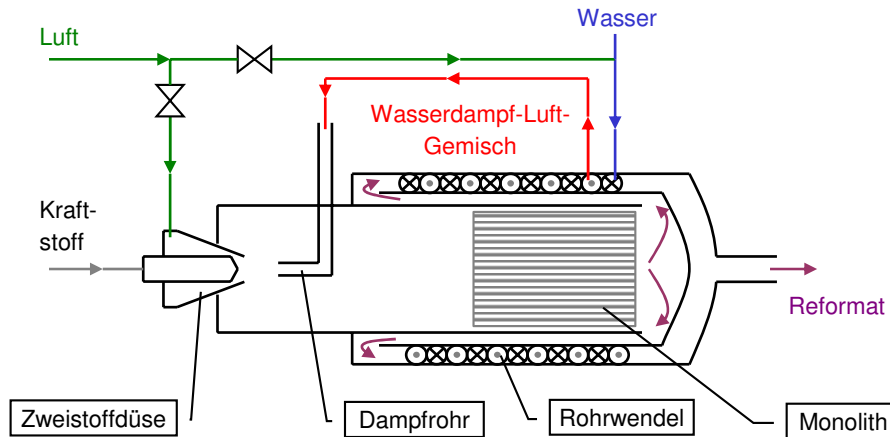


Abb. 2.3: Aufbau des Reaktors ATR-5A – Fließschema /28/

Abb. 2.3 zeigt ein vereinfachtes Fließschema des Reaktors. Die Edukte (Luft, Wasser, flüssiger Kraftstoff) werden im kalten Zustand zugeführt. Luft wird in zwei Strömungswege bzw. Richtungen aufgeteilt. Ein Teil wird zusammen mit dem flüssigen Kraftstoff über die Zweistoffdüse in die Mischkammer des Reaktors eingedüst. Durch die dynamische Wirkung der Luft wird der Kraftstoff fein zerstäubt. Der zweite Teil der Luft wird mit Wasser gemischt und dem Verdampfer zugeführt. Der Grund für die Luftzumischung ins Wasser ist es, mögliche Oszillationen im Wasserverdampfer zu vermeiden. Das Wasserdampf-Luft-Gemisch wird danach in die Mischkammer über ein gebogenes Dampfrohr gegenüber der Zweistoffdüse zugeführt. Mit diesem heißen Dampfstrom wird der zerstäubte Kraftstoff verdampft. Die chemische Reaktion der autothermen Reformierung läuft im mit einem Katalysator beschichteten Monolithen ab. Das heiße Produktgas (Reformat) wird dann umgelenkt und von außen am Monolithen vorbeigeleitet. Nach einer weiteren Umlenkung wird das Reformat an einer Rohrwendel, die als Wasserverdampfer dient, vorbeigeführt.

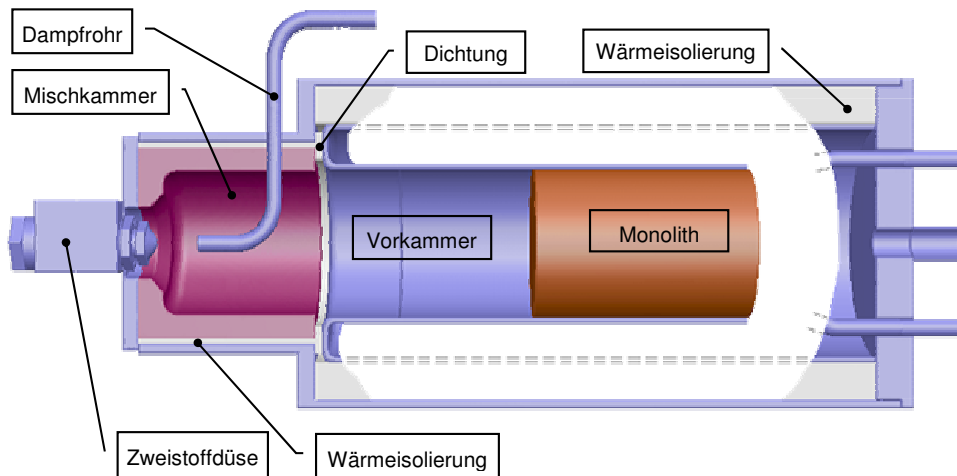


Abb. 2.4: Konstruktion des Reaktors ATR-5A. Die für die Gemischbildung nicht relevanten Innenbauteile werden nicht aufgezeigt.

Eine dreidimensionale Darstellung des Reaktors zeigt Abb. 2.4. Die Reaktorzone, in der die Edukte gemischt werden, ist aus zwei Hauptteilen, der Mischkammer und der Vorkammer, konstruiert worden.

Die Wand der Mischkammer besteht aus Aluminium-Silikat-Keramik. Außen wird diese noch thermisch gedämmt. Die Zweistoffdüse für die Kraftstoffzerstäubung wird in einen Flansch eingebaut, eine 6 mm dicke Platte aus 1.4571 Stahl. Das Dampfrohr wird aus einem 6 mm x 1 mm Edelstahlrohr gefertigt. Die Temperatur des Dampfes beträgt ca. 350 – 450 °C. Beim stationären Betrieb hat die Zweistoffdüse außen eine Temperatur von ca. 100 – 150 °C. Kraftstoff und Luft, die dadurch eingedüst werden, weisen an der Spitze der Düse resultierend ähnliche Temperaturen auf. Die Temperatur in der Mischkammer nach dem Vermischen von allen Edukten liegt bei ca. 280 – 330 °C.

Die Vorkammer besteht aus einem 2 mm dicken Edelstahlrohr. Außerhalb des Rohrs strömt das heiße Reformat. In der Vorkammer erhöht sich die Temperatur des Gemischs bis auf ca. 480 – 540 °C. Ursache dafür ist eine exotherme Vorreaktion (siehe Kapitel 2.4). Es ist nicht ausgeschlossen, dass es lokal kurzzeitig auch zu einer Zündung kommen kann.

## 2.3 Dieselkraftstoff

### 2.3.1 Definition

Dieselmkraftstoff gehört zusammen mit Kerosin und Heizöl zu den Mitteldestillaten von Naphtha im Siedebereich zwischen 200 - 400 °C. Dieselmkraftstoff muss verschiedenen Spezifikationen hinsichtlich seiner Eigenschaften entsprechen. Die Qualitätsanforderungen für Dieselmkraftstoff sind auf der Basis der europäisch einheitlichen EN-Normen in der DIN EN 590 verankert.

Kennwert	Einheit	Anforderungen nach DIN EN 590
Dichte bei 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820 - 860
Siedeverlauf: Verdampfte Menge bis 250 °C	Vol.-%	max. 65
bis 350 °C	Vol.-%	min. 85
bis 370 °C	Vol.-%	min. 95
Viskosität (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	2 - 4,5
Flammpunkt	°C	min. 55
Schwefelgehalt	mg/kg	max. 350
Polyaromaten	Gew.-%	max. 11
Koksrückstand	Gew.-%	max. 0,30
Asche	Gew.-%	max. 0,01
Wassergehalt	mg/kg	max. 200

Tab. 2.2: DIN-Kennwerte von Dieselmkraftstoff, Auszug aus /29/.

Beim Dieselmkraftstoff handelt es sich um ein komplexes Gemisch aus mehreren hundert beziehungsweise tausend verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die in den bestimmten Siedebereich fallen. Für eine Liste der Kohlenwasserstoffe, die typischerweise in Dieselmkraftstoffen vertreten sind, siehe /30/, /31/.

Bei der Dieselmreformierung sind vor allem Aromaten und schwer siedende Dieselmkomponenten für die meisten prozesstechnischen Schwierigkeiten, wie zum Beispiel lokal extrem hohe Reaktionstemperaturen bis zu 1000 °C oder die Kohlenstoffbildung, verantwortlich. Ein weiteres Problem stellt im Prinzip der Schwefelgehalt dar, der zur Desaktivierung des Katalysators führt. Da er aber in den meisten deutschen Dieselmkraftstoffen weit unterhalb der DIN-Kennwerte liegt, in der



Regel nur bei ca. 10 ppm, ist eine Entschwefelung dieser Kraftstoffe für die Brenngaserzeugung nicht notwendig.

Die Eigenschaften von Kerosin sind denen von Diesel sehr ähnlich. Den größten Unterschied zum Diesel stellen die niedrigere Verdampfungstemperatur im Siedebereich von ca. 170 – 300 °C und die geringere Viskosität dar. Dies spricht für geringere prozesstechnische Schwierigkeiten im Vergleich zu Diesel. Dagegen weist Kerosin aber in der Regel höhere Schwefelgehalte auf. Ein Beispiel der Eigenschaften eines Kerosinkraftstoffs, des Jet A-1, wird in Tab. 2.3 gezeigt. Detaillierte Spezifikationen der Kerosinkraftstoffe sind in /33/, /34/ zusammengefasst.

Kennwert	Einheit	Anforderungen nach Def Stan 91-91
Dichte bei 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	775 - 840
Siedeverlauf: 10 % Volumen aufgefangen bei Destillationsende	°C °C	max. 205 max. 300
Rückstand	Vol.-%	max. 1,5
Viskosität (-20 °C)	mm <sup>2</sup> /s	max. 8
Flammpunkt	°C	min. 38
Schwefelgehalt	Gew.-%	max. 0,20
Aromatengehalt	Vol.-%	max. 25
Heizwert	MJ/kg	min. 42,80

Tab. 2.3: Kennwerte von Kerosin Jet A-1, Auszug aus /32/.

Für die ersten Versuche zur Dieselreformierung wurden idealisierte Kraftstoffe, die meist nur aus Alkanen bestehen, verwendet, mit einem relativ engen Siedebereich und genauer definierter Zusammensetzung. Dies erlaubt eine genauere Bilanzierung und Optimierung der Prozesse als im Falle eines komplexen Gemisches, wie es herkömmlicher Diesel darstellt.

### 2.3.2 Spezifische Eigenschaften der Dieselkraftstoffe

Dieselmkraftstoffe von unterschiedlichen Herstellern und auch unterschiedliche Typen des Kraftstoffs von demselben Hersteller unterscheiden sich in der Zusammensetzung und damit auch in einigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel im Destillationsverlauf. Die Unterschiede in der Dichte, der Viskosität oder im Heizwert sind dagegen relativ gering. Der untere

Heizwert der Dieseldieselkraftstoffe befindet sich in der Regel im Bereich von ca. 39 – 44 MJ/kg, am häufigsten sind die Werte zwischen 42 – 43 MJ/kg.

Im autothermen Reformier ATR-5 wurden mehrere dieselähnliche Kraftstoffe eingesetzt. Für die meisten Versuche wurde der idealisierter Kraftstoff *Hydroseal* G 232 H der Firma Total Solvants verwendet. Es ist ein C<sub>13</sub> – C<sub>15</sub> Alkanschmitt, der ähnliche physikalische Eigenschaften (Viskosität, Dichte, Heizwert etc.) wie die herkömmlichen Dieseldieselkraftstoffe aufweist.

C-Kettenverteilung	Einheit	C <sub>13</sub> – C <sub>15</sub>
Dichte bei 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	810
Aromatengehalt	Gew.-%	0,01
Schwefelgehalt	ppm	1
Siedebereich	°C	235 – 265
Flammpunkt	°C	102

Tab. 2.4: Kennwerte von *Hydroseal* G 232 H /35/.

Die thermodynamischen Eigenschaften von *Hydroseal* sind denen von n-Tetradekan sehr ähnlich. Für die meisten Bilanz- und Modellrechnungen werden deshalb die Eigenschaften von n-Tetradekan übernommen (siehe Anhang 9.1).

Den Anteil der wichtigsten Kohlenwasserstoffgruppen (Alkane, Aromaten und Olefine) in ausgewählten Dieseldieselkraftstoffen des amerikanischen Marktes zeigt Tab. 2.5:

	No.1 Diesel Fuel	No.2 Diesel Fuel	Shell Fischer-Tropsch	
Alkane	79,9	80,3	99,8	Vol.-%
Aromaten	19,3	18,2	0,1	Vol.-%
Olefine	1,5	1,5	0,1	Vol.-%

Tab. 2.5: Zusammensetzung verschiedener Dieseldieselkraftstoffe des USA-Marktes /38/

Aus dem Vergleich der einzelnen Komponentengruppen in Tab. 2.5 sieht man, dass die Zusammensetzungen eines herkömmlichen Dieseldieselkraftstoffs und des synthetischen Shell Fischer-Tropsch Diesels deutlich anders sind. Dafür sind die unterschiedlichen Herstellungsprozesse verantwortlich. Synthetische und Biokraftstoffe sind durch einen fast hundertprozentigen Alkangehalt charakterisiert, wobei Dieseldieselkraftstoffe aus Mineralöl ca. 10 – 30 Gew.-% Aromaten enthalten.

Die Zusammensetzung der Dieseldieselkraftstoffe der Firma Aral soll nach /36/ folgenden Spezifikationen entsprechen:

Kohlenwasserstoff	Typische Anteile in Gew.-% Zusammensetzung schwankt in Abhängigkeit vom Rohöleinsatz und von der Raffineriefahrweise
Summe Alkane (n- und iso-Paraffine)	40 bis 70
im Bereich C <sub>10</sub> bis C <sub>25</sub>	40 bis 70
im Bereich > C <sub>25</sub>	max. 2
Summe Zykoalkane (Naphthene)	10 bis 30
Monozyklische	max. 25
Dizyklische	max. 10
Tri- und polyzyklische	max. 2
Summe Alkene (Olefine)	0,1 bis 5
Summe Aromaten	10 bis 30
Summe Monoaromaten	max. 25
Benzol / Toluol	praktisch nicht vorhanden
C <sub>8</sub> -Aromaten (Xylol, Ethylbenzol)	max. 2
C <sub>9</sub> -Aromaten	max. 3
C <sub>10</sub> -Aromaten (z.B. Indane)	max. 20
Summe Diaromaten (alkylierte Naphthaline und Biphenyle)	max. 10
Summe Tri- und Polyaromaten	max. 3

Tab. 2.6: Typische Zusammensetzung von Aral Dieseldieselkraftstoffen /36/.

Im Reaktor ATR-5 wurde unter anderem ein schwefelarmer Diesel *Artik* der Firma Aral verwendet. Der Schwefelgehalt liegt nach /37/ bei 8 ppm. Der Anteil der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen wird in Tab. 2.7 zusammengefasst:

Monoaromaten	16,8	Gew.-%
Diaromaten	4,4	Gew.-%
Triaromaten und polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	0,3	Gew.-%
Alkangehalt	78,4	Gew.-%

Tab. 2.7: Zusammensetzung des Diesels *Artik* von Aral /37/.

Da es sich beim Dieseldieselkraftstoff nicht um eine reine Substanz, sondern um ein Mehrstoffgemisch handelt, hat Diesel keinen eindeutigen Siedepunkt. Einzelne Dieseldieselkomponenten verdampfen nacheinander in bestimmten Siedebereichen. Die Grenzen für den Siedebereich von Diesel nach DIN-Anforderungen wurden bereits in Tab. 2.2 erwähnt. Ein Beispiel der Siedeverläufe für ausgewählte Dieseldieselkraftstoffe wird in Abb. 2.5 dargestellt.

Gemäß Prüfbericht /37/ liegt das Destillationsende von Aral *Artik* Diesel bei 310,7 °C, danach bleibt noch ein Destillationsrückstand von 1,9 Vol.-%. Neben Aral *Artik* wurden in Abb. 2.5 ausschließlich amerikanische Dieselkraftstoffe verglichen, deren physikalische Eigenschaften in /38/ veröffentlicht wurden. Man sieht, dass der Siedeverlauf beim Biodiesel eine extrem flache Charakteristik hat, was eine sehr positive Auswirkung auf den Verdampfungsprozess hat. Die Differenz der Temperaturen von Destillationsende und Destillationsanfang liegt bei herkömmlichen Kraftstoffen wie „Diesel Fuel No.1“ oder „Diesel Fuel No.2“ jedoch in der Regel bei über 100 K. Die hohe Siedetemperatur von Biodiesel ist dagegen unerwünscht und könnte zu Problemen wie Kohlenstoffbildung führen.

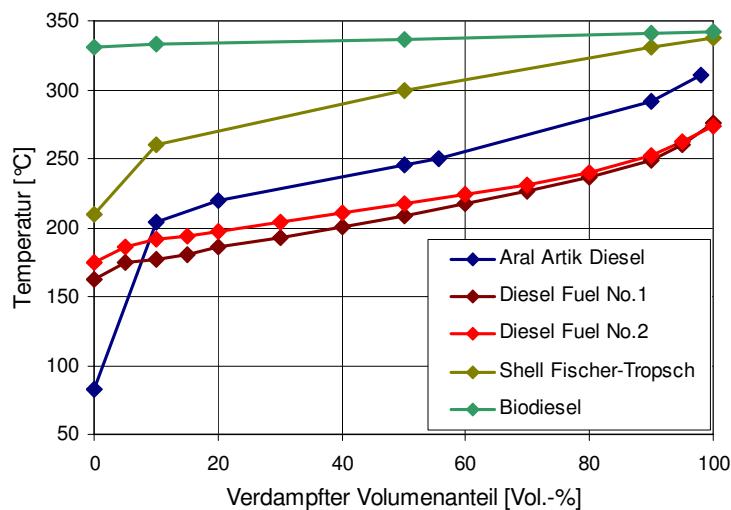


Abb. 2.5: Siedeverlauf verschiedener Dieselkraftstoffe (Aral *Artik*, Diesel Fuel No.1, Diesel Fuel No.2, Shell Fischer-Tropsch, Biodiesel) nach /37/ und /38/.

### 2.3.3 Untersuchungen von Kraftstoffen mittels fraktionierter Destillation

Bezüglich der Eigenschaften der europäischen Kraftstoffe wurden keine Angaben wie in /38/ veröffentlicht. Aus diesem Grund wurde eine fraktionierte Destillation der folgenden Dieselkraftstoffe durchgeführt: Aral Dieselkraftstoff (A), Aral *Artik* (AA), Aral *Ultimate* (AU), Shell Diesel (S) und Shell *V-Power* (SVP). Dieser Prozess diente der Bestimmung des Destillationsverlaufes. Die einzelnen Fraktionen wurden dann chemisch analysiert, das heißt, es wurde der Aromaten-, der Schwefel- und der Olefingehalt bestimmt.

Die nun verfügbaren Daten zum relativen Anteil an Olefinen und Aromaten sowie zum Gesamtschwefelgehalt wurden von der Firma ASG Analytik Service GmbH auf der Grundlage der folgend aufgeführten Methoden durchgeführt:

- analog ASTM D 1319: Fluoreszenz-Indikator Methode (FIA). Mit dieser Methode werden mittels Säulenchromatographie die relativen Anteile an Olefinen und Aromaten im Dieselkraftstoff und Kerosin bestimmt. Das Resultat wird in Volumenprozent ausgedrückt.
- prEN ISO 20884: Direkte Bestimmung durch optische Emissionsspektralanalyse (ICP OES). Das Resultat wird in  $\text{mg}_{\text{Schwefel}}/\text{kg}_{\text{Brennstoff}}$  ausgedrückt.

Der Siedeverlauf der untersuchten Kraftstoffe wird in Abb. 2.6 dargestellt. Die Siedeverläufe von Aral Diesel, Shell Diesel und Shell V-Power scheinen fast identisch zu sein. Auch Aral Ultimate zeigt eine sehr ähnliche Charakteristik. Beim Aral Artik liegt die Verdampfungslinie um ca. 60 K tiefer (siehe Abb. 2.5).

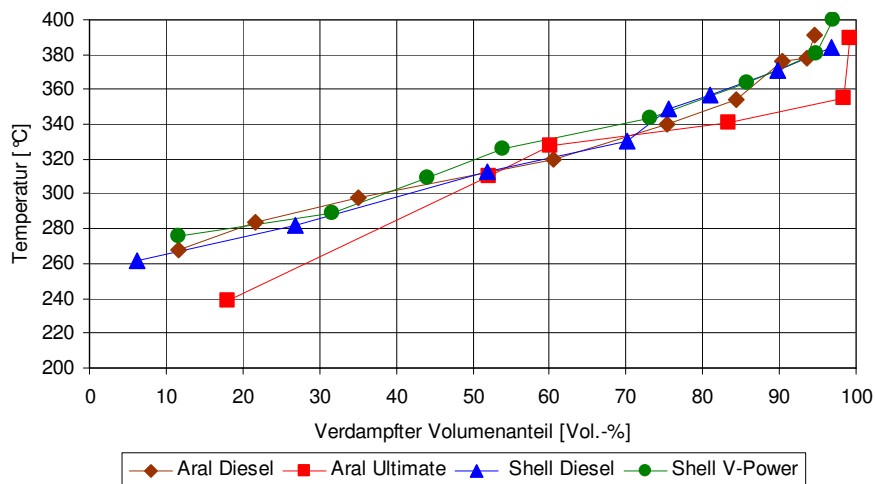


Abb. 2.6: Siedeverlauf der untersuchten Dieselkraftstoffe (Aral Diesel, Aral *Ultimate*, Shell Diesel, Shell *V-Power*)

Größere Unterschiede zwischen den untersuchten Kraftstoffen gibt es beim Destillationsrückstand, der bei Temperaturen größer als 400 °C aufgefangen wurde (Abb. 2.7). Beim Shell Diesel ist der Rückstand extrem hoch, ca. 7,5 Vol.-%. Bei Aral *Artik* und Aral *Ultimate* liegt er dagegen nur bei ca. 1 Vol.-%. Der Absolute Messfehler beträgt ca. 0,5 - 1 Vol.-%. Dies erklärt, warum der gemessene Rückstand bei Aral *Artik* bei 1,2 Vol.-% liegt, wogegen er gemäß /37/ 1,9 Vol.-% beträgt.

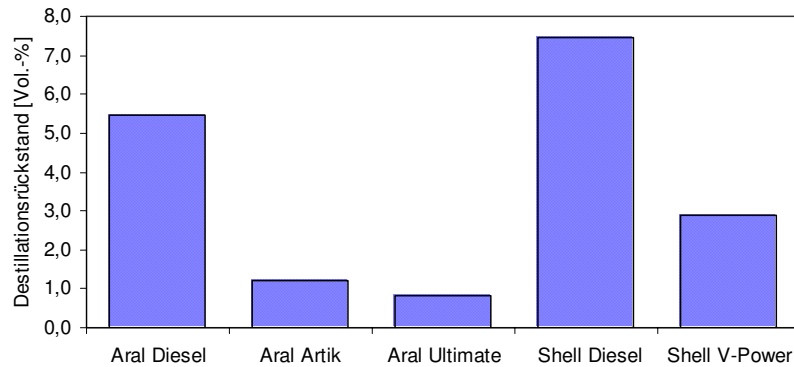


Abb. 2.7: Destillationsrückstände der untersuchten Dieselmotortreibstoffe, die bei  $T > 400\text{ °C}$  anfielen

Wie schon oben erwähnt wurde, sind Alkane mit ca. 65 – 90 Vol.-% und Aromaten, vor allem Monoaromaten, mit ca. 10 – 30 Vol.-% die zwei wichtigsten Bestandteile der herkömmlichen Dieselmotortreibstoffe. Der volumetrische Anteil an Aromaten in den einzelnen Fraktionen der untersuchten Kraftstoffe wird in Abb. 2.8 gezeigt. Im *Aral Ultimate* sinkt der volumetrische Aromatenanteil mit steigender Siedetemperatur deutlich ab. Im *Aral Artik* und im *Shell V-Power* sind die Aromaten dagegen in allen Fraktionen nahezu gleichmäßig vertreten. Beim *Aral Diesel* und beim *Shell Diesel* sieht man ein Maximum an Aromaten bei einer Siedetemperatur von ca. 290 °C. Man kann keine allgemein gültige Aussage daraus ableiten, wie sich der Aromatenanteil in Dieselmotortreibstoffen mit der Siedetemperatur ändert.

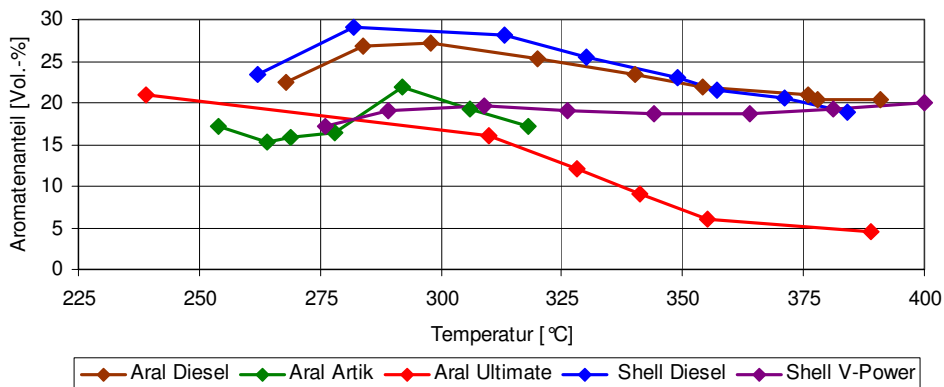


Abb. 2.8: Abhängigkeit des Aromatengehaltes von der Siedetemperatur einzelner Fraktionen der untersuchten Dieselmotortreibstoffe

In Abb. 2.9 und Abb. 2.10 werden die Schwefelgehalte in den einzelnen Dieselfractionen und im Destillationsrückstand gezeigt. Man sieht, dass bei allen untersuchten Dieseldieselkraftstoffen der Schwefelgehalt mit steigender Siedetemperatur der Fraktion steigt. Vor allem in den Destillationsrückständen liegt dieser weit über dem Durchschnittswert. Dies deutet darauf hin, dass eine Abtrennung des Rückstandes aus dem Kraftstoff, zum Beispiel durch eine Destillation, auch zum Teil zur Entschwefelung des Kraftstoffs beiträgt.

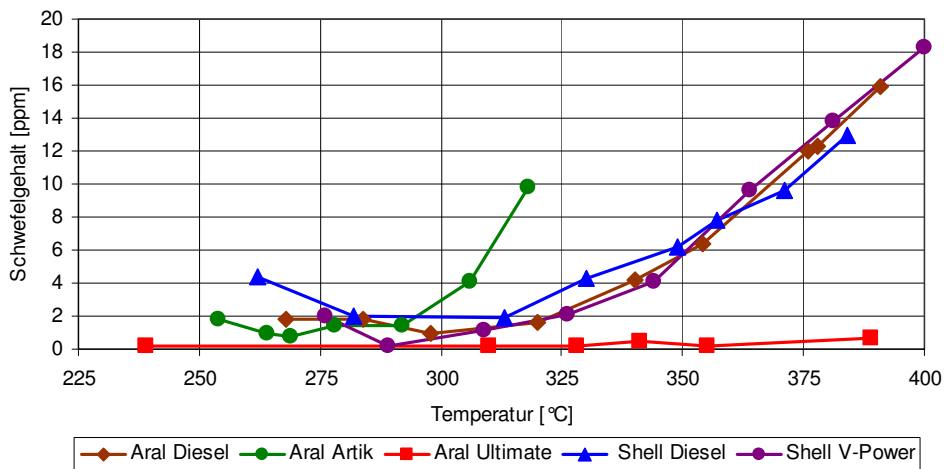


Abb. 2.9: Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Siedetemperatur einzelner Fraktionen der untersuchten Dieseldieselkraftstoffe

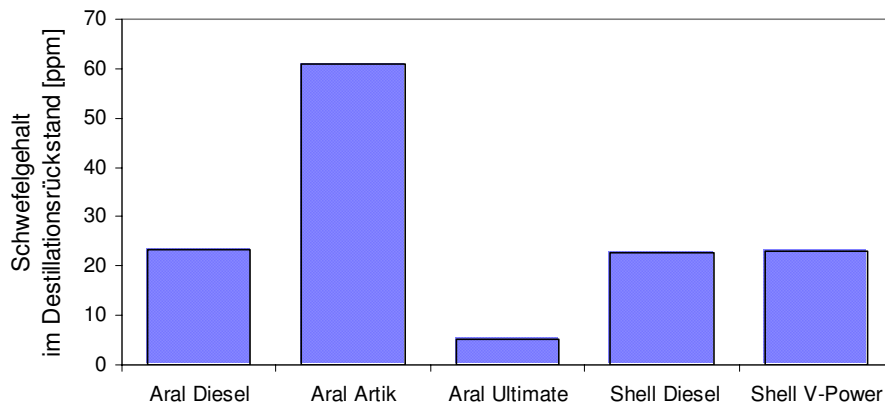


Abb. 2.10: Schwefelgehalte in Destillationsrückständen der untersuchten Dieseldieselkraftstoffe

Die Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Siedetemperatur einzelner Fraktionen sowie auch die Schwefelgehalte in den Destillationsrückständen sind für die Kraftstoffe Aral Diesel, Shell Diesel und Shell *V-Power* nahezu identisch. Im Vergleich zu diesen Dieselmotorkraftstoffen ist diese Abhängigkeit beim Aral *Artik* um ca. 50 K zu niedrigeren Siedetemperaturen der Dieselfraktionen hin verschoben, was mit der niedrigeren Verdampfungstemperatur des Aral *Artik* zusammenhängt. Im Aral *Ultimate* scheint der Schwefelgehalt extrem niedrig zu sein, in allen Fraktionen unter 1 ppm und im Destillationsrückstand bei ca. 5 ppm.

Der Rückstand des Aral *Ultimate* Dieselmotorkraftstoffs wurde in der Firma ASG Analytik Service GmbH bezüglich des Anteils von Mono-, Di- und Triaromaten und Polyzyklische Aromaten (PAK) analysiert und mit dem Originalkraftstoff verglichen.

	Aral Ultimate	Rückstand	
Alkangehalt	86,0	95,4	Gew.-%
Monoaromaten	13,4	4,0	Gew.-%
Diaromaten	0,5	0,4	Gew.-%
Triaromaten und PAK	0,1	0,2	Gew.-%
Schwefel	< 1	3,2	mg/kg
Dichte (20 °C)	822	826	kg/m <sup>3</sup>

Tab. 2.8: Zusammensetzung des Aral *Ultimate* Diesels und dessen Destillationsrückstands.

Man sieht einen deutlichen Anstieg des Alkangehalts im Rückstand. Ein erhöhter Anteil von zyklischen Alkanen ist hier zu erwarten, dies konnte jedoch nicht analysiert werden. Vor allem bei Monoaromaten sieht man eine rapide Abnahme. Der Anteil an aromatischen Verbindungen mit zwei und mehr Aromatenkernen bleibt nahezu unverändert. Eine eindeutige Erklärung für die Zusammensetzung des Rückstands steht bisher noch nicht zur Verfügung.

### 2.3.4 Zusammenfassung

Aufgrund der bei der Reformierung problematischen und schwankenden Aromaten- und Schwefelgehalte wird ein idealisierter dieselähnlicher Kraftstoff *Hydroseal G 232 H* für anfängliche Untersuchungen verwendet.

Für die untersuchten Dieselmotorkraftstoffe Aral Diesel, Aral *Artik*, Aral *Ultimate*, Shell Diesel und Shell *V-Power* können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:



- Aral Diesel und Shell Diesel weisen nahezu identische Eigenschaften auf, was die Verdampfung, den Aromaten- und den Schwefelgehalt betrifft. Auch der spezielle Kraftstoff Shell *V-Power* unterscheidet sich von diesen nicht wesentlich.
- Aral *Artik* ist vor allem durch die um ca. 60 K niedrigere Verdampfungstemperatur charakterisiert. Entsprechend ähnlich sind auch die anderen temperaturabhängigen physikalischen Eigenschaften dieses Kraftstoffs zur niedrigeren Temperatur verschoben.
- Was die untersuchten Eigenschaften der Kraftstoffe betrifft, ist der spezielle Dieselmotorkraftstoff Aral *Ultimate* für weitere Untersuchungen zu favorisieren.

## 2.4 Exotherme Vorreaktion

### 2.4.1 Vorreaktion im Reaktor ATR-5A

Hinter der Verdampfungs- und Mischzone des Reaktors ATR-5A, kurz vor dem Monolith wurde bei bestimmten Betriebsbedingungen eine exotherme Vorreaktion identifiziert, die in einem ähnlichen Temperaturbereich wie dem der sogenannten Kalten Flamme auftritt. Bei dem Gemisch aus verdampftem Kraftstoff, Wasserdampf und Luft erhöht sich auf dieser Weise die Temperatur von ca. 300 °C in der vorderen Mischkammer bis auf ca. 480 – 540 °C vor dem Eintritt in den Monolithen.

Wie im Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde, hat die Vorkammer eine zylindrische Form, ist ca. 80 mm lang, mit dem inneren Durchmesser von 53 mm. Die Wand ist aus Edelstahl 1.4571, 2 mm stark und außen von ca. 650 °C heißem Reformat umströmt. Dies bringt dem Mischungsraum einen zusätzlichen Wärmeeintrag und kann so zum Teil zur Zündung der Reaktion beitragen.

Die Strömungsgeschwindigkeiten liegen in der Vorkammer im Bereich von 1 – 5 m/s.

Es wurde festgestellt, dass die Vorreaktion erst dann eintritt, wenn die Gemischtemperatur in der vorderen Mischkammer ca. 320 °C erreicht.

Am Anfang des mit Katalysator beschichteten Monolithen läuft vor allem die partielle Oxidation (POX) des Kraftstoffs ab, die eine wesentlich schnellere Kinetik als die Dampfreformierung und die Shift-Reaktion aufweist. Bei fehlender Vorreaktion in der Vorkammer liegt die POX-Temperatur im Monolithen um ca. 50 K höher als im Fall mit Vorreaktion. Ansonsten wurde kein weiterer Einfluss der Vorreaktion auf die Reformierung in der katalytischen Zone festgestellt. Man kann aber vermuten, dass die bei der Vorreaktion erzeugten freien Radikale die Zündung der Reformierungsreaktionen beschleunigen können.

### 2.4.2 Kalte Flamme

Bei der sogenannten „Kalten Flamme“ handelt es sich um einen Komplex von exothermen Vorreaktionen, der sich durch eine schwache blaue („kalte“) Flamme zeigt, die durch die Chemolumineszenz von elektrisch angeregten Formaldehydmolekülen erzeugt wird. Hiervon stammt auch der Name „Kalte Flamme“ (englisch: „cool flame“).

Die Kalte Flamme ist ein komplexes Phänomen, das eng mit der mehrstufigen Zündung von Kohlenwasserstoffen verbunden ist. Für die Charakterisierung der Kalten Flamme ist eine Gesamtreaktion nicht ausreichend.

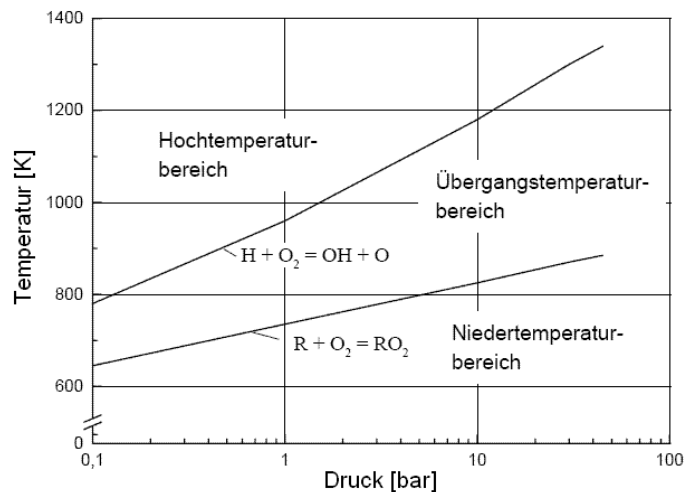
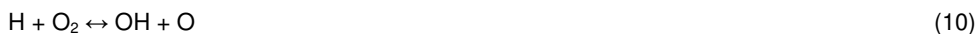


Abb. 2.11: Reaktionsbereiche bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen /42/

Die Reaktionsschritte werden wie folgend in /43/ pp. 32 - 37 beschrieben. Abb. 2.11 zeigt eine Aufteilung in drei Reaktionsbereiche für unterschiedliche Temperaturen bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Der Hochtemperaturbereich ist durch die Kettenreaktion:



charakterisiert. Im Niedertemperaturbereich verläuft diese Reaktion zu langsam. In diesem verläuft die Zündung durch folgende Reaktionen:



wobei R für die Bezeichnung eines Alkylrestes eines Alkans und M für ein inertes Molekül benutzt werden. Wie in /43/ p. 34 beschrieben wird, ist die Bildung von Radikalen im Niedertemperaturbereich durch die Reaktionskinetik bestimmt, wobei vor allem die Formel (12) entscheidend ist. Mit steigender Temperatur kommt es zum zunehmenden Zerfall der Alkylperoxidradikale ( $RO_2$ ), womit die Reaktion gedämpft wird. Damit sinkt der Kraftstoffumsatz und gleichzeitig auch die Menge an freigegebener Wärme ab. Diese sogenannte Region mit negativen

Temperaturkoeffizienten (NTC - Negative Temperature Coefficient) wird im Vergleich zur theoretischen Wärmeproduktion nach dem Arrhenius - Ansatz in Abb. 2.12 gezeigt.

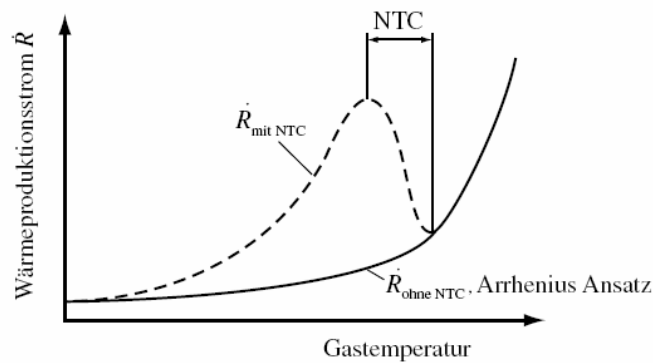


Abb. 2.12: Wärmeproduktion bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, mit und ohne negativen Temperaturkoeffizienten /44/

Mit weiterem Anstieg der Temperatur kommt es nach der Kalten Flamme zur Selbstzündung und Verbrennung des Kraftstoffs. Erreichen aber die Wärmeverluste, zum Beispiel durch die Wärmeabfuhr durch gekühlte Reaktorwände, einen höheren Wert, als der Wärmeproduktion am Ende des NTC-Gebietes entspricht, läuft die Oxidation nicht weiter.

Die Kalte Flamme tritt typischerweise im Temperaturbereich von ca. 300 °C bis ca. 500 °C auf. Die Temperatur der Reaktionsprodukte ist im Bereich der Kalten Flamme von der Temperatur der Edukte in dem erwähnten Bereich fast unabhängig, wie Abb. 2.13 zeigt. Auch die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den verwendeten Kraftstoffen ist nicht stark ausgeprägt. Dies gilt aber nicht allgemein für alle Reaktionsparameter, weil die Tendenz die Reaktion der Kalten Flamme zu zünden für verschiedene Gruppen der Kohlenwasserstoffe unterschiedlich ist. Dabei zeigen die Alkane die höchste Tendenz zur Bildung der Kalten Flamme, bei Aromaten dagegen läuft diese Reaktion überhaupt nicht ab. Dafür sind die stabile Molekularstruktur des Aromatenkerns und die relativ geringe Menge an freigesetzter Energie bei der Kalten Flamme verantwortlich.

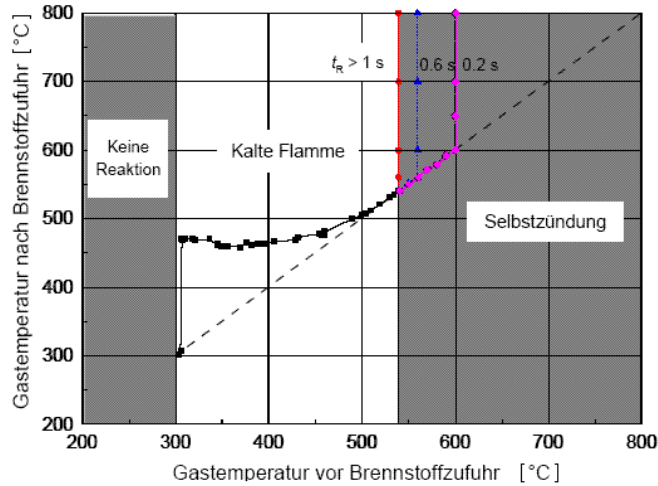


Abb. 2.13: Bereich der Reaktion der Kalten Flamme bei der Zerstäubung eines Brennstoffes in einen heißen Luftstrom (Heizöl EL,  $\lambda = 1$ ,  $p = 1$  bar) /45/

Nach dem Anstieg der Reaktionstemperatur bis zu ca. 500 °C erlischt die Reaktion, oder es kommt zur Selbstzündung und Verbrennung, wie oben beschrieben.

Da es bei der Kalten Flamme, im Gegensatz zur Hochtemperaturoxidation, nur zu einer Teiloxidation des Brennstoffes kommt, ist der Umsatz der Edukte (Kraftstoff und Sauerstoff) entsprechend niedriger, wie es in Abb. 2.14 gezeigt wird. Dabei liegt der Sauerstoffumsatz unter 20 %, der Kraftstoffumsatz im Bereich 30 – 80 % /46/.

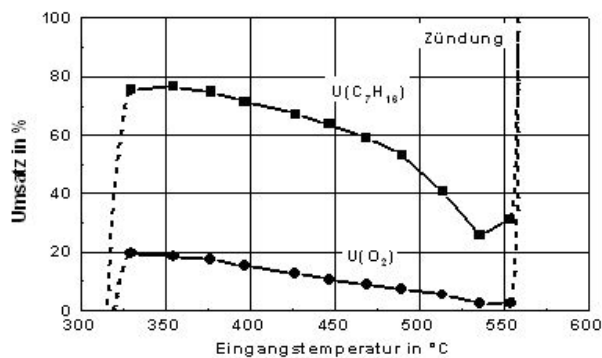


Abb. 2.14: Temperaturabhängigkeit des Heptan- und Sauerstoffumsatzes bei:  $p = 1,3$  bar;  $\lambda = 1,2$ ; Aufenthaltszeit = 0,8 s; Einsatzgemisch: 1,5 Vol.-%  $C_7H_{16}$ ; 19,7 Vol.-%  $O_2$ ; Rest  $N_2$ ) /46/

Von der Totaloxidation unterscheidet sich die Kalte Flamme auch durch die Reaktionsprodukte. Außer CO, CO<sub>2</sub> und dem nicht umgesetzten Kraftstoff wird hier ein großes Spektrum von anderen Produkten erzeugt, unter anderem Olefine (ca. 50 %) und oxidierte Kohlenwasserstoffe (ca. 40 %), vor allem zyklische Ether /47/. In /48/ p. 386 wird unter anderem auf Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O), Aceton (CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub>) und Acrolein (CH<sub>2</sub>=CH-CHO) hingewiesen. Ein Beispiel der Oxidation von n-Heptan bei der Kalten Flamme mit schematischen Reaktionsschritten und möglichen Produkten wird in Abb. 2.15 gezeigt:

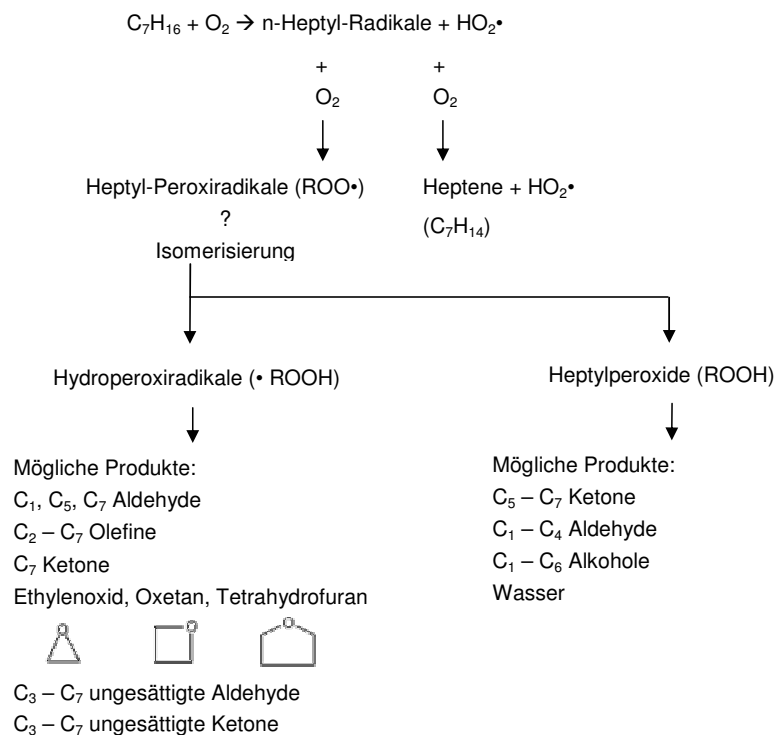


Abb. 2.15: Reaktionsschema der Oxidation von n-Heptan mit möglichen Reaktionsprodukten /49/

### 2.4.3 Modellreaktionen

Da die Mechanismen der im Reaktor ATR-5A auftretenden Vorreaktionen wenig bekannt sind, wurden die Vorreaktionen in den Simulationsberechnungen dieser Arbeit trotz der physikalischen Unterschiede den Reaktionen der aus der Literatur bekannten Kalten Flamme angenähert. Wie im Kapitel 2.4.2 beschrieben wurde, ist die Kalte Flamme ein Komplex von vielen Reaktionen, deren Anzahl bei

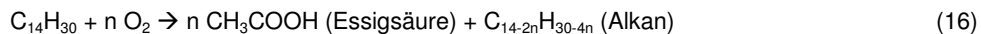
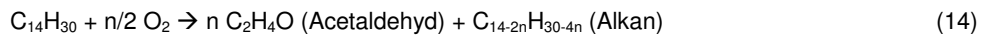
n-Tetradekan in der Größenordnung von  $10^4 - 10^5$  liegen kann. Diese zu berechnen und zu modellieren wäre nicht nur rechnerisch extrem aufwändig und mit heutiger Technik noch nicht möglich, man müsste gleichzeitig auch die thermodynamischen Eigenschaften von allen Zwischenprodukten, deren Zahl würde sich in der Größenordnung von  $10^4 - 10^6$  befinden, und die Kinetik aller Reaktionen kennen. Aus diesen Gründen ist bei der Modellierung der Kalten Flamme eine starke Vereinfachung notwendig.

Die Kalte Flamme soll in einem Modell mit wenigen chemischen Reaktionen vereinfacht werden. In dieser Arbeit wurde für die Kalte Flamme nur eine Ersatzreaktion gesucht.

Weil es sich hier um eine Teiloxidation handelt, wurde zuerst die partielle Oxidation von n-Tetradekan



als Modellreaktion für die Kalte Flamme betrachtet. Diese Reaktionsprodukte geben jedoch den Charakter der Kalten Flamme nicht wieder. Es wurden weitere Modellreaktionen entworfen, die die physikalisch-chemische Realität besser erfassen können:

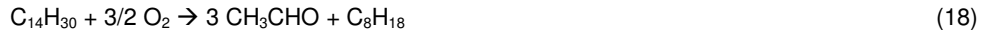


Für die Reaktion bei einem  $n(O_2)/n(C)$ -Verhältnis von 0,43 und einem  $n(H_2O)/n(C)$ -Verhältnis von 1,8 wurde die adiabate Temperatur der Modellreaktionen  $T_{ad}$  berechnet, wobei die Temperatur der Reaktion auf 320 °C eingestellt wurde, was der Zündtemperatur der Vorreaktion im ATR-5A entspricht. Dabei wird die gesamte freigesetzte Wärme zur Erwärmung der Reaktionsprodukte benutzt:

$$\xi \cdot \Delta H_R^T = \int_{T_{Reaktion}}^{T_{ad}} C_p(Produkte) dT \quad (17)$$

wobei  $C_p(Produkte)$  die spezifische Wärmekapazität der Reaktionsprodukte bei konstantem Druck,  $\xi$  der Kraftstoffumsatz,  $T_{Reaktion}$  die Reaktionstemperatur und  $\Delta H_R^T$  die Reaktionsenthalpie bei einer allgemeinen Temperatur  $T$  sind. Die Abhängigkeit der adiabaten Temperaturen der Reaktionen (13) – (16) vom Kraftstoffumsatz wird in Abb. 9.1 - Abb. 9.5 dargestellt (siehe Anhang 9.2). Der Kraftstoffumsatz in der Kalten Flamme liegt bei der Temperatur der Edukte von ca. 320 °C bei ca. 80 % (siehe

Abb. 2.14) und sinkt mit steigender Temperatur ab. Als mögliche Modellreaktionen wurden also solche Reaktionen gesucht, deren adiabate Temperaturen bei einem Kraftstoffumsatz von 80 % im Temperaturbereich 480 – 520 °C liegen. Dies wird gut bei folgenden Reaktionen erfüllt:



Die Reaktionskinetik muss so angepasst werden, dass in der Vorkammer bei einer Zufuhr von 700 g/h Kraftstoff ca. 80 % Umsatz erreicht wird. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate der Kalten Flamme, vor allem des NTC-Bereichs, muss berücksichtigt werden. Für die erste Annäherung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Betriebsparametern wurde folgende Gleichung empirisch ermittelt:

$$k = 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{27000}{RT}} \cdot T^{-4} \left[ \text{kmol} / (\text{m}^3 \text{s}) \right] \quad (20)$$

Es muss betont werden, dass es sich hierbei nur um eine Modellreaktion mit einer empirisch angepassten Kinetik zwecks Wärmebilanzierung und CFD-Modellierung handelt. Diese Modellreaktion erhebt keinerlei Anspruch an die korrekte Beschreibung des physikalischen Charakters der Kalten Flamme, was auch nicht das Ziel dieser Arbeit ist.

Ein 5-Schritt-Modell des Reaktionsmechanismus für n-Heptan für die Verwendung in CFD mit angepasster Reaktionskinetik wird in /50/ vorgestellt. Unter anderem wird dort das Reaktionsverhalten im NTC-Bereich definiert. Jenes Modell geht von dem in /51/ veröffentlichten allgemeinen mathematischen Modell aus.



## 2.5 Eduktvorbereitung und Gemischbildung

Die Reformierung von flüssigen Kraftstoffen stellt hohe Ansprüche an die Vorbereitung der Edukte, bevor sie in die Reaktionszone des Reaktors eintreten. Eine schlechte Qualität des Eduktgemischs hat eine negative Wirkung auf die Umsatzrate des Kraftstoffs. Um die Rußbildung und sogenannte „Hot Spots“ in der Reaktionszone zu vermeiden, ist es wichtig, dass die  $O_2/C$ - und  $H_2O/C$ -Verhältnisse im Gemisch möglichst konstant bleiben und nicht schwanken.

Eine Übersicht der verschiedenen Funktionen einer Mischkammer ist in /52/ beschrieben:

- Kraftstoffzuführung,
- Kraftstoffzerstäubung und –verdampfung,
- Gemischbildung und
- Homogenisierung des Massenstroms.

Besonders bei hochsiedenden Kraftstoffen ist die vollständige Verdampfung die größte Herausforderung.

### 2.5.1 Stand der Technik

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten der Kraftstoffverdampfung: Ein externer Verdampfer oder eine interne Einspritzung mit Zerstäubung des flüssigen Kraftstoffs.

#### 2.5.1.1 Separate Kraftstoffverdampfung

Eine separate Verdampfung des Kraftstoffs wird häufiger bei reinen Stoffen, wie z.B. Methanol oder Iso-Oktan, verwendet. Bei komplexen Kraftstoffmischungen wie Benzin oder Diesel steigt die Gefahr, dass sich auf der heißen Oberfläche des Verdampfers kohlenstoffhaltige Ablagerungen bilden. Einen weiteren Nachteil des separaten Verdampfers stellt der notwendige externe Wärmebedarf dar. Außerdem ist die Steuerung aufgrund der Wärmekapazität des Verdampfers schwieriger /52/.

*Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)* verwendet einen separaten Benzinverdampfer (Abb. 2.16) in einem mikrostrukturierten Brenngaserzeugungssystem.



Abb. 2.16: Benzinverdampfer, 1998 /53/

Für mikrostrukturierte Systeme wird eine solche Lösung häufig verwendet und ist wahrscheinlich aufgrund der spezifischen Eigenschaften dieser Systeme auch die einzige Möglichkeit den Kraftstoff zu verdampfen. Problematisch sind jedoch Verstopfungen bzw. Verklebungen bei Verwendung realer Kraftstoffe.

#### 2.5.1.2 Einspritzung des flüssigen Kraftstoffs

Eine direkte Einspritzung des flüssigen Kraftstoffs kann entweder durch eine Einstoff- oder eine Mehrstoffdüse geschehen.

Bei einer Einstoffdüse wird der Kraftstoff mittels hohen Drucks der Flüssigkeit zerstäubt. Es kann sich um eine kontinuierliche Dralldruckzerstäubungsdüse handeln, wie sie in kleineren Heizkesseln für Heizöl üblich sind, oder um einen Hochdruckinjektor, wie er in heutigen Benzin- und Dieselmotoren eingesetzt wird und in einem Pulsmodus arbeitet.

Eine Dralldruckzerstäubungsdüse von der Firma Danfoss verwendet z.B. das *Öl-Wärme-Institut (OWI) Aachen*. Einen Hochdruckinjektor hat die Firma *Nuvera Fuel Cells* in einen 75 kW<sub>el</sub> Reformer für Otto-Kraftstoffe eingebaut.

Ein Prinzip, das dem Vergaser aus einem Benzinmotor ähnlich ist, nämlich ein Venturi-Rohr, das zum Ansaugen und Zerstäuben der Flüssigkeit dient, wird in /54/ vorgestellt. Es soll eine Lösung für einen Reformer darstellen. Bis jetzt ist über einen realen Einsatz dieses Apparates nichts bekannt.

Bei Zwei- oder Mehrstoffdüsen wird die Flüssigkeit durch einen Gasstrom zerstäubt. Solche Düsen können sehr feine Tropfen erzeugen ( $\sim 30 \mu\text{m}$ ). Ein Nachteil dieser Apparate stellen aber die relativ hohen Druck- und Energieverluste (in der Größenordnung von 0,1 bis 1,0 bar) auf der Luftseite dar. Hinzu kommt die starke Abhängigkeit zwischen dem Kraftstoff- und dem Luftdurchfluss, was die Regelung schwierig gestaltet. Beim *Argonne National Laboratory (ANL)* wurde eine spezielle Dreistoffdüse für Diesel, Luft und überhitzten Wasserdampf entwickelt (Abb. 2.17). Laut /55/ sollte diese zum Patent angemeldet werden, bis Juli 2005 wurde aber kein Patent bzw. keine Patentanmeldung veröffentlicht.



Abb. 2.17: Dreistoffdüse von Argonne National Laboratory /56/

Ein anderes Patent einer Mehrstoffdüse für einen Reformer ist in /57/ beschrieben. Die Apparatekonstruktion sieht relativ komplex aus und es ist nicht bekannt, ob diese schon technisch realisiert wurde.

### 2.5.1.3 Wärme für die Kraftstoffverdampfung

Die vollständige Verdampfung eines flüssigen Kraftstoffs benötigt relativ viel Wärme. Diese kann mit Hilfe eines heißen, gasförmigen Edukt-Stromes (Luft, Wasserdampf) zugeführt werden. Ein Problem ist insbesondere bei hoch siedenden Kraftstoffen (Diesel, Heizöl), dass bei bestimmten Bedingungen die für die Verdampfung benötigte Temperatur des Gasstroms die Zündtemperatur des Kraftstoffs überschreiten kann.

Es existieren auch Mischkammern mit einer internen Wärmeerzeugung. Das OWI Aachen verwendet den Effekt einer kalten Flamme (siehe Kapitel 2.4.2). Bis zu 10 % der im Brennstoff gebundenen chemischen Energie wird während der Gemischbildung in dieser exothermen Vorreaktion umgesetzt /58/. Die Reaktion läuft im Temperaturbereich ca. 320 – 480 °C ab und ist sowohl von der Luftzahl, als auch von der Geometrie abhängig. Eine Konstruktion mit Rückführung heißen Gases (Abb. 2.18) ist positiv für die Wärmebilanz der Mischkammer und verbessert die Verdampfung. Eine solche Lösung erinnert an einen Vergasungsbrenner, welcher in /48/ p. 291 vorgestellt wurde. Die Nutzung dieses Effektes funktioniert nicht mit aromatenhaltigen Kraftstoffen.

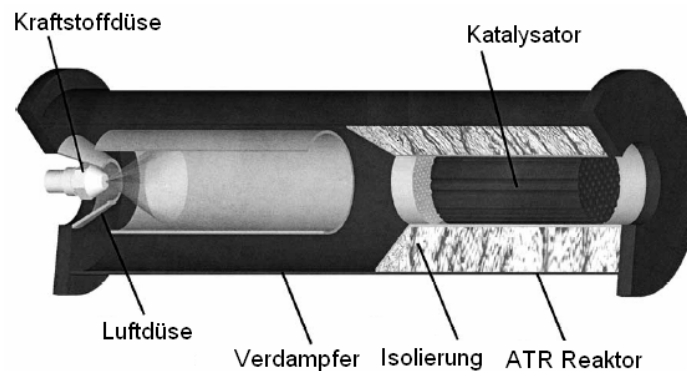


Abb. 2.18: Mischkammer und Reformer von OWI Aachen - Querschnitt /59/

Die französische Firma N-GHY verwendet ein anderes Prinzip der Flüssigkeitsverdampfung in der Mischkammer. Die für die Verdampfung notwendige Wärme wird in einer vorderen Partie der Mischkammer mittels Verbrennung eines Teils des Kraftstoffs erzeugt. Flüssiger Diesel und Wasser werden mit einem Hochdruckinjektor eingespritzt.

Eine externe Wärmezuführung in die Verdampfungszone ist ebenso möglich. Diese Lösung wird von ANL favorisiert. Die Wand der Mischkammer wird mit einer elektrischen Widerstandsheizung erwärmt.

#### 2.5.1.4 Optimierung der Mischkammer

Um ein gutes Gemisch zu erzeugen und Inhomogenitäten zu vermeiden, ist es wichtig, die Konstruktion der Mischkammer zu optimieren. Dafür dienen experimentelle Untersuchungen, die durch theoretische Berechnungen unterstützt werden. Eine fluiddynamische Simulation (CFD), die das Strömungsprofil in 2D oder 3D zeigt, ist heutzutage ein sehr wichtiges und oft eingesetztes Hilfsmittel.

FEV Motorentechnik GmbH hat in /52/ eine mittels CFD Simulation optimierte Mischkammer eines autothermen Benzinreformers für die Leistungsklasse von  $10 \text{ kW}_{\text{th}}$  vorgestellt. Die Mischkammer hat die Form eines Zylinders mit einem Durchmesser von 64 mm und einer Länge von 100 mm. Benzin wird axial durch eine Einstoffdüse, die im Pulsmodus arbeitet, eingespritzt. Radial, in der Nähe der Düse, wird ein Gemisch aus Luft und Wasserdampf zugeführt (Abb. 2.19). Die Temperatur des Gases soll höher als  $300 \text{ °C}$  liegen. Die optimierte Zuführung sollte angeblich den Wirkungsgrad des ATR-Reaktors erheblich verbessern, von ca. 65 % bis auf ca. 75 % (der Wirkungsgrad des Reformers wird als Summe des produzierten  $\text{H}_2$  und CO berechnet). Auch die Werte für die optimierte Konstruktion liegen noch unter dem Reaktionsgleichgewicht, was auf einen nicht vollständigen Umsatz hindeutet. Genaue Analysen des Apparats stehen nicht zu Verfügung. Die in /52/ beschriebene Konstruktion stellt eine an die Verbrennungstechnik angelehnte Lösung dar.

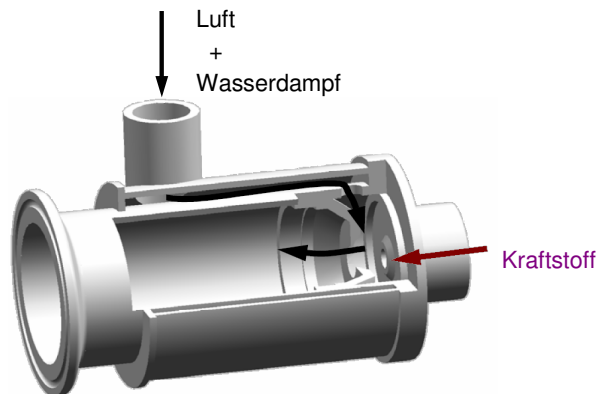


Abb. 2.19: Mischkammer von FEV Motorentechnik GmbH /52/

Im ANL wurde die Einspritzung des Kraftstoffs mit einer 3D CFD Simulation optimiert /55/. Als Modellstoff wurde iso-Oktan betrachtet. Die Konstruktion der Mischkammer und der Dreistoffdüse wurden nicht veröffentlicht.

Das OWI Aachen modelliert das Strömungsprofil in der Mischkammer meistens in einer vereinfachten, achsensymmetrischen 2D - Geometrie. Da eine solche Vereinfachung nur dann möglich ist, wenn es zu keiner Rotation kommt, wurde die Mischkammer auch als 3D - Ausschnitt berechnet. Die Reaktion der Kalten Flamme wird mittels einer Vereinfachung auf 5 oder 6 Reaktionen modelliert. Weiterhin wurde dieser Effekt auch als Komplex von 270 Reaktionen berechnet. Dies ergab jedoch keine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen. Die Tropfenverdampfung wurde ebenfalls modelliert, man geht aber nicht von einem Zerstäubungsmodell, sondern von experimentell erhaltenen Tropfenbahnlinien aus.

## 2.6 Rußbildung und Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen

### 2.6.1 Allgemeine Erkenntnisse

Bei der Rußbildung handelt sich um einen sehr komplexen Mechanismus, der noch immer nicht vollständig verstanden und physikalisch beschrieben ist /60/, /61/. Die Rußbildung in einem Reformer verursacht sehr schnell eine Desaktivierung des Katalysators und darf deshalb auf keinen Fall einsetzen.

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) scheinen ursächlich die Rußbildung zu bewirken. Der erste Schritt, die Keimbildung, ist die Entstehung teilchenartiger Strukturen aus PAKs mit einer molaren Masse  $> 500$  g/mol, indem sich diese zusammenlagern, oder durch die Addition von Ringstrukturen mit fünf Kohlenstoffatomen, wie sie auch bei  $C_{60}$ -Molekülen auftreten. Durch Oberflächenwachstum und Koagulation erreichen die Rußpartikel schließlich einen Durchmesser von ca. 50 nm. Dieser Prozess wird näher in /62/ pp. 286 – 290 beschrieben. Der wichtigste Vorläufer für die Bildung der aromatischen Ringe ist Acetylen /62/ p. 284.

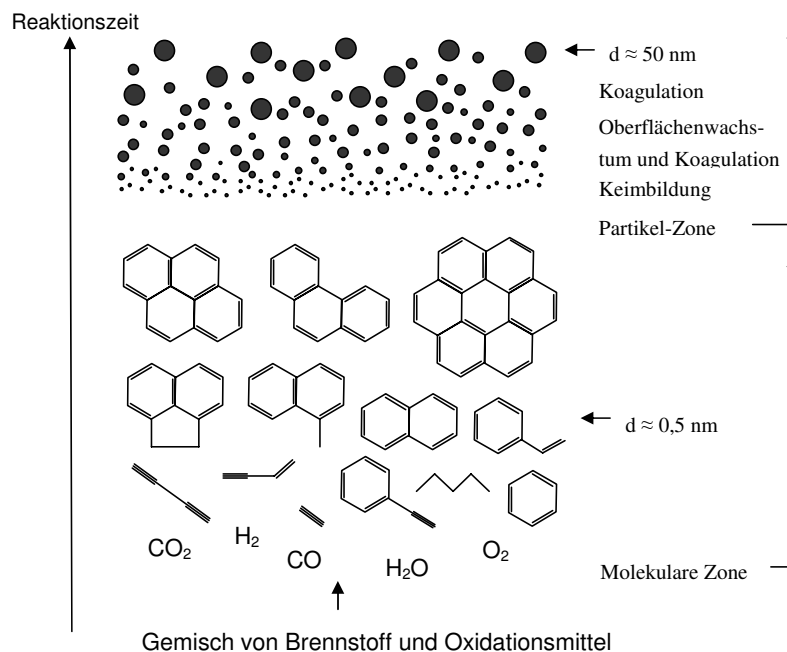


Abb. 2.20: Schematischer Reaktionsweg der Rußbildung in homogenen Mischungen oder vorgemischten Flammen /62/ p. 287

Abb. 2.20 zeigt schematisch die Reaktionsschritte zu den ersten aromatischen Verbindungen wie Benzol, Naphthalin, Phenanthren usw., die für den weiteren Reaktionsablauf entscheidend sind und weiter die Bildung höher PAK und das Wachstum der Rußteilchen.

In der Literatur finden sich mehrere Beispiele einer Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts für verschiedene vereinfachte Reaktionen, bei denen Kohlenstoff als Produkt erzeugt wird. Ein Beispiel dafür wird in Abb. 2.21 gezeigt. Oft werden vor allem die Boudouard-Reaktion (5), die Methanspaltung (6) oder die CO- und CO<sub>2</sub>-Hydrierung (7) als Modelle für die Rußbildung betrachtet. Gemäß /62/ sind aber diese Gleichgewichtsberechnungen physikalisch nicht ganz korrekt und können zu falschen Ergebnissen führen (mehr dazu in Anhang 9.3). Da die Rußbildung kinetisch kontrolliert ist, ist „eine einfache Beschreibung durch thermodynamische Gleichgewichtsannahmen nicht möglich“ /62/ p. 287.

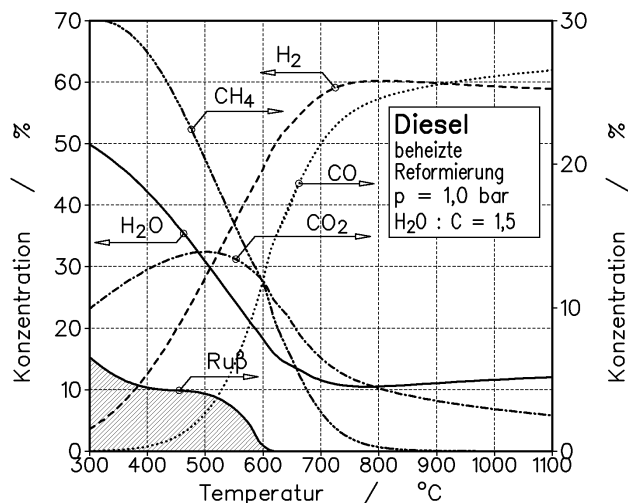


Abb. 2.21: Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung und der Rußbildung bei der beheizten Dampfreformierung von Dieseldieselkraftstoff /35/.

Das Problem der Rußbildung und der Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen in der Mischkammer tritt besonders bei hochsiedenden Kraftstoffen (Diesel, Kerosin, Heizöl) auf. Aus der Fahrzeugindustrie ist bekannt, dass im Dieselmotor immer eine gewisse Rußbildung stattfindet, besonders im kalten Zustand. Dies gilt auch für moderne, optimierte Motoren. In der Mischkammer eines Reformers ist eine solche Optimierung wegen der streng begrenzenden Randbedingungen noch viel

schwieriger. Abb. 2.21 zeigt, dass die Rußbildung bei der Dampfreformierung von Diesel besonders bei niedrigen Temperaturen (ca. 300 - 600 °C) sehr intensiv ist. Die Luftzahl und die Wasserdampfmenge spielen ebenso eine große Rolle. Sauerstoff wirkt der Rußbildung entgegen. Möglichst hohe Luftzahlen sind deshalb erwünscht. Da es aber im Reformier nur zu einer partiellen Oxidation des Kraftstoffs kommen soll und nicht zur vollständigen Verbrennung, muss dieser mit Luftzahlen  $< 1$  betrieben werden. Im ATR-5 entspricht die Luftmenge einer Luftzahl für die Totaloxidation von ca. 0,3. Dies deutet darauf hin, dass die allgemeinen Parameter der Mischkammer des Reformers der Rußbildung nicht ausreichend entgegenwirken können. Im Weiteren wurde festgestellt, dass die Hydroxygruppe (OH) eine positive Wirkung auf die Unterdrückung der Rußbildung hat. Als eine mögliche Maßnahme gegen die Rußbildung werden daher Reaktoren für die Dieselreformierung mit einem hohen Wasserüberschuss betrieben.

Neben der oben beschriebenen Rußbildung, die bei den Reformierungsreaktionen von höheren Kohlenwasserstoffen auftreten kann, wurden auch weitere Prozesse der Kohlenstoffbildung identifiziert, vor allem im Bereich der Kraftstoffeinspritzung und -verdampfung. Im Los Alamos National Laboratory (LANL) wurden Experimente mit der Reformierung von Dieselkraftstoff im Hinblick auf die Kohlenstoffbildung durchgeführt. Laut Borup et al. [63] zeigt Diesel bei der Verdampfung eine starke Tendenz zur Pyrolyse. Um eine mögliche Düsenverstopfung mit dem bei der Pyrolyse von Diesel gebildeten Kohlenstoff zu vermeiden, ist die Temperatur der Einspritzdüse ein entscheidender Parameter.

### 2.6.2 Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen im Reaktor ATR-5A

Beim Betrieb mit *Hydroseal* wies der autotherme Reformier ATR-5A sehr gute Eigenschaften auf. Der Kraftstoffumsatz lag bei nahezu 100 %. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde eine Bilanz der Kondensatmenge der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe aus dem Produktgas berechnet. Genaue Angaben in einer Größenordnung von  $10^{-1}$  % können auf dieser Weise nicht gemacht werden. Eine Desaktivierung des Katalysators wurde auch nach mehreren tausend Betriebsstunden nicht festgestellt. Nach dem Ausbau des Reaktors aus dem Teststand wurden keine Kohlenstoffablagerungen gefunden.

Im Februar 2004 wurde der ATR-5A mit einem kommerziellen Dieselkraftstoff, *Artik Diesel* der Firma Aral, betrieben. Die zugeführte Kraftstoffmenge betrug dabei 800 g/h. Die Luftmenge entsprach einem  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$  - Verhältnis von 0,47, die Wassermenge einem  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$  - Verhältnis von 1,9. Die Luftaufteilung zwischen dem Dampfrohr und der Düse wurde so eingestellt, dass durch die Zweistoffdüse



50 % der gesamten Luftmenge strömte. Wie es später im Kapitel 4.2 diskutiert wird, wird bei dieser Luftaufteilung allerdings ein relativ ungünstiges Strömungsprofil in der Mischkammer erzeugt.

Während des Experiments sank der Kraftstoffumsatz rapide ab. Im Laufe der 113 Betriebsstunden wurde ein starker Abfall der katalytischen Aktivität festgestellt. Nach dem Ausbau wurden in der Mischkammer mehrere Millimeter dicke kohlenstoffhaltige Ablagerungen, vor allem im Bereich der Zweistoffdüse, gefunden (Abb. 2.22). Die Ablagerungen schienen die Zerstäubungsfunktion der Düse deutlich behindert zu haben. Dies verschlechterte den Prozess der Kraftstoffverdampfung und führte offensichtlich zu einer noch intensiveren Bildung der Ablagerungsschicht.

Dieses Experiment deutet darauf hin, dass der Reaktor ATR-5A für den Einsatz mit einem realen Dieselmotorkraftstoff nicht geeignet ist.



Abb. 2.22: Links: Ablagerungen in der Mischkammer des Reaktors ATR-5A nach dem Betrieb mit Aral *Artik* Diesel. Rechts: Ablagerungen nach der Entfernung von der Düse.

Die Ablagerungen wurden untersucht. Auf einem mit dem Elektronenmikroskop erzeugten Bild sieht man die Struktur als schwarze plastische kohlenstoffhaltige Masse, die mit feinen Körnchen oder Kristallen gehärtet ist. Eine Analyse der chemischen Elemente zeigte, dass die erwähnten Kristalle Silizium und Sauerstoff enthalten (Abb. 2.23). Eine detaillierte chemische Analyse für den Elementbereich Na bis U zeigte dann noch einen relativ hohen Anteil an Aluminium von 0,61 % des Rückstands und einen an Zink von 0,62 %. Die großen Mengen an Silizium in einer Höhe von 1,1 % und an Aluminium im Rückstand entstammen dem Wasserdampf und dem Dieselmotorkraftstoff. Eine andere Möglichkeit wäre die Pyrohydrolyse des

keramischen Materials der Mischkammer. Der hohe Zinkgehalt bleibt vorläufig ungeklärt. Die Mengen an Al und Zn sind im Vergleich zum Kohlenstoff sehr gering. Außerdem scheinen sie auf die Reformierung keinen Einfluss zu haben. Anteile von  $H_2$ ,  $N_2$ , S und  $O_2$  konnten zwar identifiziert werden, sind aber vernachlässigbar gering.

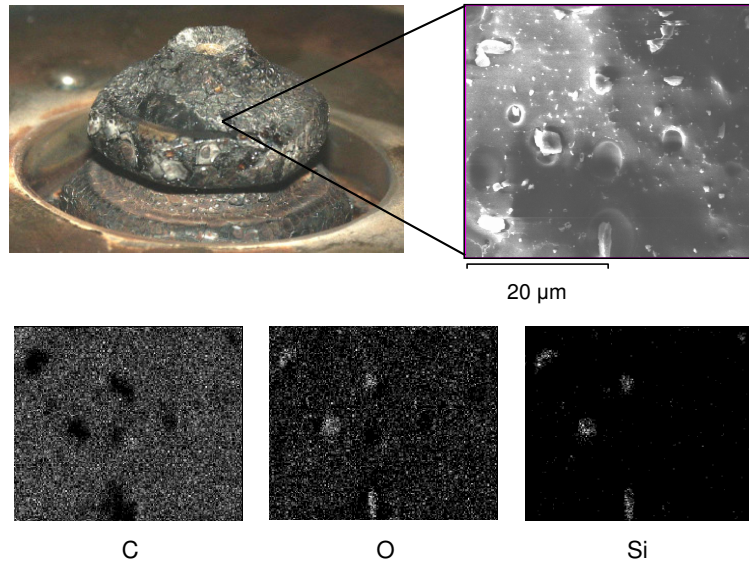


Abb. 2.23: Kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Düsenoberfläche. Detailaufnahme in einem Elektronenmikroskop (oben) und Elementanalyse (unten).

Konkrete chemische Strukturen der kohlenstoffhaltigen Masse konnten nicht festgestellt werden.

Weiter auf der Katalysatoroberfläche in der Reaktionszone des Reformers wurden in den Ablagerungen andere siliziumhaltige Verbindungen identifiziert. Dabei handelt es sich aber nicht um  $SiO_2$ , sondern um silikonbasierte Komponenten, die in Dieselkraftstoffen als Antischaummittel verwendet werden /64/. Diese blockieren die aktiven Katalysatorkerne. Die Mechanismen dieser Katalysatordesaktivierung unterscheiden sich von denen, die durch Kohlenstoff verursacht werden.

Es gibt folgende mögliche Ursachen für die Bildung von Ablagerungen, die sich ergänzen und miteinander in Wechselwirkung stehen:

- chemische Eigenschaften des Kraftstoffs, vor allem der Anteil an Aromaten,

- physikalische Eigenschaften des Kraftstoffs (hochsiedende Komponenten, Destillationsrückstand),
- ungünstige Strömungsverhältnisse und
- ungünstige Temperaturverhältnisse.

#### 2.6.2.1 Experimente mit unterschiedlichen Modellkraftstoffen

Um den Einfluss der Eigenschaften des Dieselmotorkraftstoffs zu untersuchen, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit /1/ Experimente mit dem autothermen Reformier ATR-5A und verschiedenen Modellkraftstoffen durchgeführt.

Wie sich die Aromaten auf die Kohlenstoffbildung und auf die Desaktivierung des Katalysators auswirken, wurde mit einem Modellgemisch, bestehend aus *Hydroseal* als Repräsentant der Gruppe von Alkanen, Toluol als Repräsentant der Monoaromate und Naphthalin als Repräsentant der Diaromate untersucht. Als weitere Stufe wurde ein destillierter Kraftstoff, Aral *Artik*, verwendet. Dieser soll keine hochsiedenden Stoffe enthalten, stellt aber schon ein komplexes Gemisch dar. Danach wurde der Reaktor ATR-5A mit dem Kraftstoff Aral *Ultimate* betrieben, der nach Auswertung des Destillationsverlaufs der verschiedenen untersuchten Dieselmotorkraftstoffe für weitere Experimente zu favorisieren ist. Die Einstellung der Parameter bei diesen Experimenten ist in Tab. 2.9 zusammengefasst. Die Luftaufteilung betrug bei allen Experimenten 75 % an der Zweistoffdüse. Dies erzeugt ein günstigeres Strömungsprofil als bei einem geringeren Luftanteil an der Zweistoffdüse (siehe Kapitel 4.2.4).

	Experiment Nr.			
	1	2	3	4
<i>Hydroseal</i> G232H	640 g/h	600 g/h	-	-
Toluol	160 g/h	160 g/h	-	-
Naphthalin	-	40 g/h	-	-
Dieselschnitt (Destillierter Aral <i>Artik</i> )	-	-	800 g/h	-
Aral <i>Ultimate</i>	-	-	-	800 g/h
$n(\text{O}_2)/n(\text{C})$	0,47	0,47	0,47	0,47
$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$	1,7	1,7	1,7	1,7
Dauer des Experiments	130 h	127 h	44 h	200 h

Tab. 2.9: Eingestellte Parameter bei den Versuchen zur Kohlenstoffbildung /1/

Beim Einsatz von *Hydroseal* und Toluol (Experiment Nr. 1) konnte nach 130 Betriebsstunden keine Desaktivierung des Katalysators identifiziert werden. Eine leichte Desaktivierung wurde bei den Experimenten Nr. 2 und 3 festgestellt. Nach dem Betrieb mit einem Gemisch von *Hydroseal*, Toluol und Naphthalin wurden keine kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Oberfläche der Zweistoffdüse gefunden. Die wurden dagegen beim Experiment Nr. 3 erzeugt (Abb. 2.24). Während der Experimente Nr. 1 – 3 betrug der Umsatz des Kraftstoffs nahezu 100 % (in den Grenzen der Messgenauigkeit).

Schließlich wurde der autotherme Reformer ATR-5A für 200 Stunden mit einem realen Diesekraftstoff, Aral *Ultimate*, betrieben. Während der 200 Betriebsstunden lag der Kraftstoffumsatz bei ungefähr 99 %. Die Wasserstoffkonzentration im trockenen Produktgas sank während des Betriebs von 35,6 bis auf 33,3 Vol-% ab /65/.

Nach dem Ausbau des Reaktors wurden auf der Düsenoberfläche und auf der Rohrwendel, die als Wasserverdampfer dient, kohlenstoffhaltige Ablagerungen gefunden (Abb. 2.24 und Abb. 2.25). Die Dicke der Ablagerungsschicht auf der Düse beträgt ca. 0,2 – 0,4 mm. Es wurde während des Betriebs nicht festgestellt, dass es zur Störung der Zerstäubungsfunktion der Düse gekommen sein könnte.

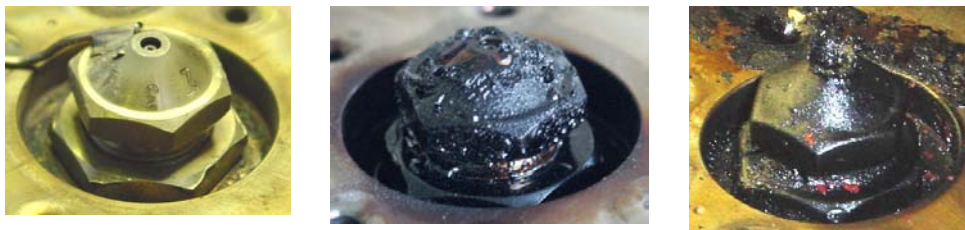


Abb. 2.24: Zweistoffdüse des Reaktors ATR-5A nach dem Betrieb mit einem Gemisch aus *Hydroseal*, Toluol und Naphthalin (links), destilliertem Aral *Artik* Diesel (ohne Destillationsrückstand) (mitten) und Aral *Ultimate* (rechts); bei 800 g/h Kraftstoff,  $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$ ,  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,7$ .



Abb. 2.25: Rohrwendel des Reaktors ATR-5A mit kohlenstoffhaltigen Ablagerungen nach dem Betrieb mit Aral *Ultimate*.

Auf der Rohrwendel befanden sich kohlenstoffhaltige Ablagerungen nur auf dem Rohr mit dem kalten Medium. Das Rohr mit dem erwärmten Medium (Wasserdampf-Luft-Gemisch) blieb frei (Abb. 2.25). Dies spricht eindeutig dafür, dass für die Kohlenstoffbildung im ATR-5 die Temperatur aller vorhandener Oberflächen ein entscheidender Parameter ist. Dieser Typ der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen wird auch in /66/ erwähnt.

#### 2.6.2.2 Schlussfolgerungen aus den Experimenten

Aus den durchgeführten Experimente können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Aromaten sind für die Kohlenstoffbildung nicht allein verantwortlich. Der Anteil an hochsiedenden Stoffen spielt eine Rolle.
- Mit Optimierung der Strömungsverhältnisse scheint es möglich, die Kohlenstoffbildung zu minimieren. Der Einfluss des Strömungsprofils wird weiter im Kapitel 4.2.4 diskutiert.
- Die Wandtemperatur der Mischkammer ist von großer Bedeutung. Eine kalte Oberfläche kann die Kondensation von einigen hochsiedenden Kraftstoffkomponenten verursachen. Wandtemperaturen unter 180 °C sollten aus diesem Grund vermieden werden.

### 2.6.3 Zusammenfassung

Theoretische Erkenntnisse der Mechanismen, die in einem Dieselseformer zur Kohlenstoffbildung führen können, als auch experimentelle Untersuchungen der Einflüsse verschiedener Kraftstoffe und verschiedener Betriebseinstellungen (Temperatur der Edukte, Luftaufteilung zwischen dem Dampfrohr und der Zweistoffdüse), zeigen folgende Ergebnisse:

- Die Berechnung aller Mechanismen, die zur Rußbildung führen, ist wegen der hohen Komplexität nicht möglich.
- Gleichgewichtsberechnungen einiger Modellreaktionen der Rußbildung, wie zum Beispiel der Boudouard-Reaktion, können zeigen, bei welchen Temperaturen und Eduktkonzentrationen die Rußbildung zu erwarten ist und daraus, welche Betriebsbedingungen vermieden werden müssen. Es ist jedoch nicht umstritten, inwiefern diese Modelle physikalisch korrekt sind.
- Durch homogene Vermischung der Edukte und durch sorgfältige Wahl der Randbedingungen (Reaktionstemperaturen und Eduktkonzentrationen, wie oben erwähnt) kann die Rußbildung vermieden werden.
- Ein entscheidendes Problem scheint die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, die im Bereich der Kraftstoffeinspritzung und –verdampfung entstehen, zu sein. Hochsiedende Kraftstoffkomponenten gehören mit zu den Ursachen. Eine strömungsdynamische Optimierung der Mischkammer scheint notwendig, selbst aber noch nicht ausreichend zu sein.



### 3 Bewertung und Methodik

Zur Untersuchung und Optimierung des Mischungsprozesses in der Mischkammer des autothermen Reformers werden rechnerische und experimentelle Arbeiten parallel durchgeführt. Die Reihenfolge der Arbeitsschritte wird schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Am Anfangspunkt steht der autotherme Reformer ATR-5A. Das Ziel ist die Entwicklung eines Reformers mit einem optimierten System der Eduktvorbereitung und Gemischbildung für den Betrieb mit kommerziellen Dieseldieselkraftstoffen.

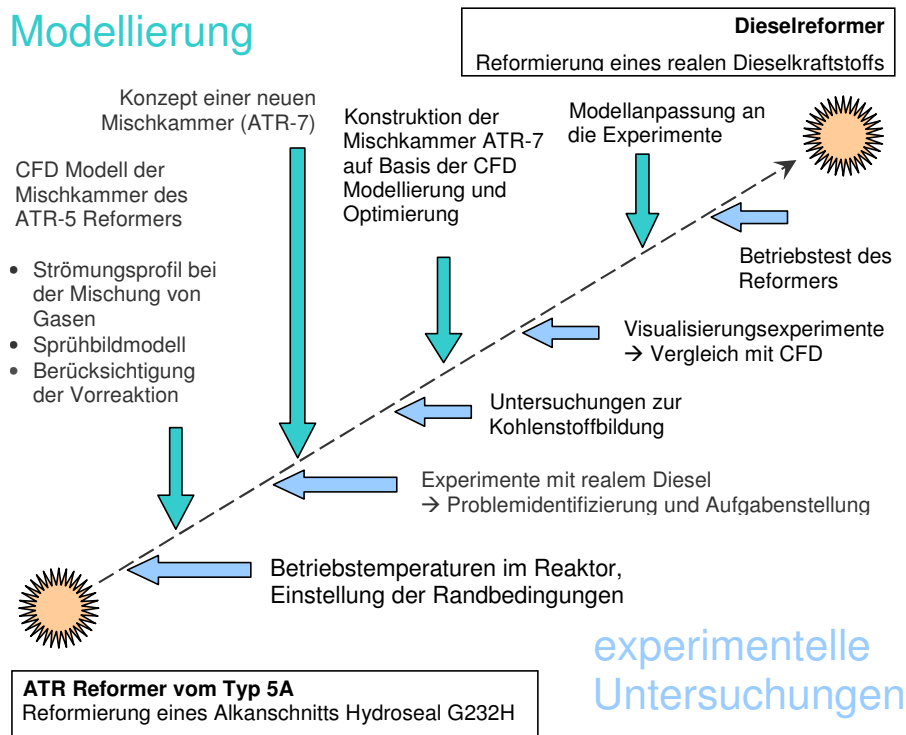


Abb. 3.1: Reihenfolge der notwendigen Arbeitsschritte - Übersicht

Um die Qualität des Eduktgemisches am Eintritt in die katalytische Reaktionszone im Reformer ATR-5A zu bestimmen, wird ein strömungsdynamisches (CFD) Modell der Mischkammer erstellt. Die Betriebseinstellungen aus den Experimente werden dabei als Randbedingungen des Modells eingegeben. Zum ersten Vergleich zwischen Modell und Experiment werden gemessene und berechnete Temperaturen herangezogen.



Das CFD-Modell soll im ersten Schritt die Mischung von Wasserdampf und Luft wiedergeben. Weiter wird die Einspritzung, Verdampfung und Vermischung des Kraftstoffs modelliert. Dabei wird zuerst ein reiner Stoff (n-Tetradekan) als Modellkraftstoff für Diesel betrachtet. Später werden für die Dieselveerdampfung komplexere Modelle entwickelt (Kapitel 4.2.5). Die Vorreaktion wird zunächst nicht modelliert. Im Rahmen einer detaillierten Modellierung werden Vereinfachungen dieser Reaktion angenommen und berücksichtigt (Kapitel 2.4.3).

Neben der Bestimmung der Gemischqualität am Eintritt in den Monolithen ist das Ziel der strömungsdynamischen Modellierung der Mischkammer des Reaktors ATR-5A, das Strömungsprofil entlang der Mischkammer zu beschreiben, mögliche nicht durchgemischte Zonen zu identifizieren und den Prozess der Kraftstoffverdampfung zu untersuchen. Dies ermöglicht die Identifikation von Schwachstellen der jeweiligen Konstruktion. Das Verständnis des Verdampfungs- und Mischungsprozesses ermöglicht es, solche Änderungen in der Mischkammergeometrie auszuführen, die zur Optimierung der Mischung führen. Außerdem kann man auch die möglichen Leistungsgrenzen der jeweiligen Konstruktion bestimmen (dazu mehr im Kapitel 4.2.7).

Der Betrieb des ATR-5A mit herkömmlichem Dieselmkraftstoff ist notwendig, um zu identifizieren, welche zusätzlichen prozesstechnischen Schwierigkeiten ein kommerzieller Kraftstoff gegenüber dem idealisierten Kraftstoff *Hydroseal G 232 H* mit sich bringt. Aus dem Vergleich der Strömungsprofile des CFD-Modells, die die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Konzentrationsverteilung entlang der Mischkammer aufzeigen, mit dem experimentellen Befund kann ermittelt werden, welche thermodynamischen Bedingungen zu möglichen prozesstechnischen Schwierigkeiten, wie vor allem zur Kohlenstoffbildung, beitragen. Dabei muss betont werden, dass es sich bei der CFD-Modellierung nur um ein Hilfsmittel handelt, das alleine nicht alle physikalischen und chemischen Phänomene berücksichtigen kann.

Zur Untersuchung der Kohlenstoffbildung im Reformer werden Experimente mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener chemischer Komponenten festzustellen. Diese Experimente und ihre Ergebnisse wurden bereits im Kapitel 2.6.2 beschrieben. Als Folge zeigt sich, ob die jetzige Mischkammerkonstruktion für den Betrieb mit kommerziellen Kraftstoffen geeignet ist oder nicht. Danach wird eine optimierte Konstruktion mit der Bezeichnung ATR-7 vorgeschlagen und strömungsdynamisch modelliert. Ob es sich dabei nur um eine Optimierung der jeweiligen Konstruktion oder um ein völlig neues Konzept handeln soll, zeigt erst die Analyse aller Eigenschaften der Mischkammer des

Reaktors ATR-5A (Kapitel 4.3.1), basierend auf den oben beschriebenen CFD-Modellierungen und experimentellen Untersuchungen.

Die Sprühbilder der verwendeten Einspritzdüsen in einem geschlossenen Raum, dessen Abmessungen denen der Mischkammer des Reformers entsprechen, werden untersucht. Dazu werden Glaszylinder mit dem Durchmesser, der dem inneren Durchmesser des Reformers entspricht, verwendet. Dieser Schritt ist wichtig, weil die Form des Sprühbilds und die Qualität der Kraftstoffzerstäubung einen starken Einfluss auf den Verdampfungsprozess haben. Dies ist dann eine notwendige Voraussetzung für die Bildung eines homogenen Gemisches.

Experimente zur Visualisierung der Strömung bei den Mischungsprozessen sind ebenfalls von großer Bedeutung. Ein CFD-Modell kann dies zwar physikalisch gut beschreiben, weil es sich aber in technischen Systemen meistens um sehr komplexe Strömungsprofile handelt, ist ein Vergleich zwischen Modell und Experiment notwendig. Es werden mehrere Visualisierungsmethoden verwendet (Kapitel 5.2).

Das theoretische Modell wird an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Erfahrungen aus den Visualisierungsexperimenten und ein Vergleich mit dem berechneten CFD-Entwurf zeigen, ob weitere Konstruktionsänderungen der neuen Mischkammer vorgenommen werden müssen. Anschließend werden eine beziehungsweise mehrere Varianten des neuen autothermen Reformers (ATR-7 bzw. weitere) konstruiert.

Obwohl der Verdampfungs- und Mischungsprozess in der neuen Reformerkonstruktion optimiert ist und Probleme mit der Kohlenstoffbildung berücksichtigt sind, kann man nicht hundertprozentig ausschließen, dass es zu weiteren unvorhersagbaren prozesstechnischen Schwierigkeiten beim Betrieb kommt. Trotz aller Berechnungen können erst die Betriebserfahrungen das wirkliche Betriebsverhalten des neuen Reaktors aufzeigen.



## 4 Strömungsdynamische Simulationsrechnungen

### 4.1 Strömungsdynamische Modellierung (CFD)

Die strömungsdynamische Modellierung des Stoff- und Wärmetransports mittels CFD, die das Strömungsprofil in 2D oder 3D zeigt, ist heutzutage ein sehr wichtiges und oft eingesetztes Hilfsmittel.

Im ersten Arbeitsschritt der strömungsdynamischen Modellierung mit der Methode der finiten Elemente wird die Modellgeometrie erzeugt und in kleine Kontrollvolumina, auch Zellen genannt, unterteilt (vernetzt). Danach werden in den Zellen die Gleichungssysteme, die den Stoff- und Wärmetransport mathematisch beschreiben, numerisch gelöst. Den letzten Arbeitsschritt stellt die Auswertung der mathematischen Lösung dar.

Für Modellierung und Simulationen, die in dieser Arbeit durchgeführt und beschrieben sind, wurde das kommerziell erhältliche Programmpaket Fluent der Firma Fluent Inc. verwendet. Die Geometrieerzeugung und -vernetzung wird im sogenannten Preprozessor, dem Programm Gambit 2, ausgeführt. Die numerische Lösung des Modells erfolgt nach dem Einlesen der Geometrie in das Programm Fluent 6.1, entsprechend der ausgewählten physikalischen Modelle und der eingestellten Randbedingungen.

#### 4.1.1 Aufgabenanalyse

In der Mischkammer des autothermen Reformers ATR-5 kommt es zur Vermischung von drei Medien: Luft, Wasserdampf und flüssigem Kohlenwasserstoff. Der Kraftstoff wird in die Mischkammer als Flüssigphase durch eine Zerstäubungsdüse eingespritzt und in der Umgebung der heißen Gase (Luft und Wasserdampf) verdampft. In der Vorkammer läuft eine exotherme Vorreaktion ab. An die Mischkammer ist der mit Katalysator beschichtete Monolith, in dem die Reformierungsreaktionen ablaufen, angeschlossen. Dessen Temperatur kann bis zu 800 °C erreichen. Die Wärmestrahlung des Monolithen kann die Wände der Mischkammer weiter erwärmen.

Eine komplette Beschreibung aller möglichen physikalischen Effekte, die in der Strömung wirken, ist in einem Modell nicht möglich. Jedes physikalische Modell ist mit gewisser Vereinfachung behaftet. Universelle physikalische Gleichungssysteme, wie zum Beispiel die Beschreibung der Strömung mit den Navier-Stokes-Gleichungen, sind für allgemeine Fälle nicht mathematisch lösbar. Außerdem sind

komplexe Modelle relativ rechenaufwändig. Verschiedene Modellvereinfachungen müssen deshalb erwogen werden.

Die erste Frage ist, ob die gesamte 3D Modellgeometrie berechnet werden muss. Im Falle einer Achsensymmetrie ist ein 2D Modell, das den Längsschnitt repräsentiert, ausreichend. Für ausgeprägte Turbulenzen werden in diesem Fall oft 3D Ausschnitte der Geometrie modelliert. Im Falle einer Flächensymmetrie braucht nur eine Hälfte der Geometrie modelliert zu werden. Bei der Mischkammer des Reaktors ATR-5 sind solche Vereinfachungen nicht möglich. Die Achsensymmetrie wird durch das Dampfrohr gestört und die Flächensymmetrie würde nicht die Rotation der Luftströmung aus der Zweistoffdüse berücksichtigen.

Eine isotherme Berechnung der Strömung ist nicht möglich, da es zur Vermischung von unterschiedlich heißen Medien und zu einer Verdampfung kommt.

Die Strömung als inkompressibel zu modellieren, stellt eine weitere mögliche Vereinfachung dar. Für die Luftexpansion in der Zweistoffdüse von ca. 3,1 bar bis auf ca. 1,7 bar ist dies aber inakzeptabel.

Die Wärmestrahlung des Monolithen wird vernachlässigt.

In die Einphasenströmung der Medien Luft und Wasserdampf muss ein Sprühbildmodell des Kraftstoffs implementiert werden. Die Sprühbildmodellierung stellt einen speziellen Fall der Zweiphasenströmung dar, der sehr komplex ist und bis jetzt nur empirisch beziehungsweise semiempirisch beschrieben werden kann.

In weiter beschriebenen Simulationen der Mischkammer werden gleichzeitig zwei Effekte modelliert:

- die turbulente Strömung und Vermischung der Medien in der Gasphase (Luft, Wasserdampf und Kohlenwasserstoffdampf) einschließlich Wärmeaustausch und
- die Spraymodellierung des flüssigen Kohlenwasserstoffs und dessen Verdampfung.

#### 4.1.2 Turbulenzmodellierung

Die turbulente Strömung ist durch die Fluktuation  $u'$  der Geschwindigkeit  $u$  charakterisiert:

$$u(t) = \bar{u} + u'(t) \quad (21)$$

die unregelmäßig, chaotisch und unvorhersagbar ist.

Direkte numerische Simulationen der Turbulenz stellen eine zeitabhängige Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen dar. Dies ist nur in einem sehr feinen Modellgitter möglich, das den kleinsten möglichen Wirbel berücksichtigen kann. Dies ist sehr rechenaufwändig und nur für einfache Strömungen mit geringen Reynoldszahlen möglich.

Für die technische Praxis, in der vor allem makroskopische Werte von Interesse sind, werden Turbulenzmodelle verwendet, die eine zeitlich gemittelte Lage darstellen. Im Vergleich zu den zeitabhängigen Gleichungen wird hier zusätzlich die Bestimmung der Reynoldsspannungen

$$R_{ij} = -\rho \overline{u'_i u'_j} \quad (22)$$

benötigt. Je nachdem wie viele zusätzliche Größen und Transportgleichungen zur Bestimmung der Reynoldsspannungen benötigt werden, unterscheidet man zwischen den sogenannten Null-, Ein- und Zwei-Gleichungs-Modellen. Im einfachsten Fall des Null-Gleichungs-Modells wird die Turbulenz durch einen bestimmten „Mischungsweg“ ermittelt.

Kein Turbulenzmodell ist universell und kann für alle Strömungsarten verwendet werden.

#### 4.1.2.1 k-ε Turbulenzmodell

Das einfachste und weitverbreitetste Zwei-Gleichungs-Modell der Turbulenz stellt das k-ε Modell dar. Die turbulente kinetische Energie  $k = \overline{u'_i u'_i} / 2$  und deren Dissipationsgrad  $\epsilon$ , die zur Charakterisierung der Turbulenz dienen, werden aus folgenden semi-empirischen Transportgleichungen abgeleitet:

Transportgleichung für  $k$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (23)$$

Transportgleichung für  $\epsilon$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \eta + \frac{\eta_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (24)$$

wobei  $C_{1\varepsilon}$ ,  $C_{2\varepsilon}$  und  $C_{3\varepsilon}$  Konstanten sind,  $\sigma_k$  und  $\sigma_\varepsilon$  turbulente Prandtlzahlen für  $k$  bzw.  $\varepsilon$  und  $S_k$  und  $S_\varepsilon$  benutzerdefinierte Quellen.  $Y_M$  repräsentiert den Effekt der Kompressibilität,  $G_b$  den Effekt des Auftriebs.

Die turbulente Viskosität wird als:

$$\eta_t = \rho \cdot C_\eta \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (25)$$

definiert, wobei  $C_\eta$  eine Konstante ist und einen Standardwert von 0,09 annimmt. Weitere Standardwerte der experimentell erhaltenen Konstanten sind:

$$C_{1\varepsilon} = 1,44; C_{2\varepsilon} = 1,92; \sigma_k = 1,0; \sigma_\varepsilon = 1,3.$$

Das  $k$ - $\varepsilon$  Turbulenzmodell ist für praktische Applikationen des Ingenieurwesens weitverbreitet. Es handelt sich um ein einfaches komplettes Turbulenzmodell, das nahezu universell einsetzbar ist und stellt einen guten Kompromiss zwischen der Genauigkeit und dem Rechenaufwand dar.

#### 4.1.3 Monolith

Die Reformierungsreaktionen laufen auf der von der Firma Umicore A.G. katalytisch beschichteten Oberfläche eines Monolithen ab. Bei dem Monolithen handelt es sich um einen keramischen Träger mit Wabenstruktur, wie er in Abb. 4.1 dargestellt wird. Der Monolith hat eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 50,8 mm und mit einer Länge von 85 mm. Das Gas strömt durch parallele quadratische Kanäle. Die Kanaldichte beträgt 600 cpsi ( $93 \text{ cm}^{-2}$ ).



Abb. 4.1 Keramischer Monolith mit einer Zelldichte von 600 cpsi beschichtet mit einem Edelmetallkatalysator von Umicore AG & Co. KG

Die Modellierung der Strömung in allen einzelnen Kanälen wäre zwar theoretisch möglich, aber extrem rechenaufwändig. Zwecks Vereinfachung wurde der Monolith als poröser Körper berechnet. Der Druckgradient im porösen Körper besteht aus zwei Anteilen, aus der Diffusion und dem inneren Widerstand. Im Falle einer perforierten Platte oder einer Rohrwand, wenn es sich um keine wirkliche poröse Mikrostruktur handelt, kann die Permeabilität vernachlässigt werden. Der Druckgradient beträgt dann:

$$\nabla p = -\sum_{j=1}^3 C_{2ij} \left( \frac{1}{2} \rho u_j |u_j| \right) \quad (26)$$

wobei  $C_2$  der Faktor des inneren Widerstands ist. Die Druckverluste in x, y und z Richtung sind:

$$\Delta p_x \approx \sum_{j=1}^3 C_{2xj} \Delta n_x \frac{1}{2} \rho u_j |u_j| \quad (27)$$

$$\Delta p_y \approx \sum_{j=1}^3 C_{2yj} \Delta n_y \frac{1}{2} \rho u_j |u_j| \quad (28)$$

$$\Delta p_z \approx \sum_{j=1}^3 C_{2zj} \Delta n_z \frac{1}{2} \rho u_j |u_j| \quad (29)$$

wobei  $\Delta n_x$ ,  $\Delta n_y$ ,  $\Delta n_z$  die Dicken des porösen Mediums in x, y und z Richtung sind.

Für den vorhandenen Monolith wurde der Wert von  $C_{2x} = 3830 \text{ m}^{-1}$  experimentell bestimmt. In den Richtungen y und z, quer zur Strömung, wurden die  $C_2$ -Werte um den Faktor 100 höher eingestellt.

Die chemischen Reaktionen im Monolithen werden nicht modelliert. Dies ist auch nicht das Ziel dieser Arbeit. Außerdem müssten für eine solche Modellierung als Randbedingungen unter anderem die kinetischen Parameter aller Reaktionen, die für den verwendeten Katalysator zur Zeit nicht bekannt sind, angegeben werden. Diese müssten erst experimentell bestimmt werden.

#### 4.1.4 Sprühbildmodellierung

Die Sprühbildmodellierung stellt ein sehr komplexes Problem dar, dessen analytische Berechnung nicht möglich ist. Für verschiedene Zerstäubungsmechanismen werden empirische oder semiempirische Modelle benutzt, die an experimentelle Daten angepasst sind.



##### 4.1.4.1 d<sup>2</sup>-Gesetz

Das einfachste Modell zur Berechnung der Verdampfung einer im Sprühbild zerstäubten Flüssigkeit stellt das sogenannte d<sup>2</sup>-Gesetz dar. Dieses geht von der Annahme aus, dass die Verdunstungsrate eines Tropfens bezogen auf dessen Oberfläche konstant ist. Die Tropfenoberfläche ist eine Funktion des Quadrates des Durchmessers. Nach der Aufheizung des Tropfens mit dem Durchmesser  $d$  auf seine Siedetemperatur verdampft dieses mit dem zeitlichen Verlauf gemäß:

$$\frac{d(d^2)}{dt} = \text{const.} \quad (30)$$

und nach der Integration:

$$d^2(t) = d_0^2 - K \cdot t. \quad (31)$$

wobei  $d(t)$  der Tropfendurchmesser zur Zeit  $t$  und  $d_0$  der Durchmesser zum Beginn der Verdampfung sind. Nach /47/ gilt für die Verdampfungskonstante  $K$  folgende Abhängigkeit:

$$K = \frac{8\lambda_g}{\rho_l c_{pg}} \ln(1 + B) \quad (32)$$

wobei  $\lambda_g$  die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase,  $\rho_l$  die Dichte der Flüssigphase,  $c_{pg}$  die spezifische Wärmekapazität der Gasphase und  $B$  die Spalding-Transferzahl sind. Die Spalding-Transferzahl ist als:

$$B = \frac{y_{fs} - y_{f\infty}}{1 - y_{fs}} \quad (33)$$

definiert, wobei  $y_{fs}$  der Massenanteil des Dampfes auf der Tropfenoberfläche und  $y_{f\infty}$  der im freien Strom sind. Nach /67/ ergibt sich zum Beispiel für iso-Oktan-Tropfen der experimentell erhaltene Wert der Verdampfungskonstante  $K = 1,97 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Eine Verdunstung der Tropfen beim Aufheizvorgang auf die Siedetemperatur wird im d<sup>2</sup>-Gesetz nicht berücksichtigt.

##### 4.1.4.2 Sprühbildmodellierung im CFD-Programm Fluent

Bei den in Fluent 6.1 implementierten Zerstäubungsmodellen handelt es sich um stochastische Lagrange'sche Modelle. Das Sprühbild wird mittels „Tropfenpaketen“ berechnet, die die Präsenz der Flüssigkeit repräsentieren und die Geschwindigkeit, die Größe und die Temperatur der Tropfen beinhalten. Eine zu Anfang angegebene Zahl an „Tropfenpaketen“ wird in jedem berechneten Zeitschritt stochastisch durch

den Sprühwinkel verteilt. Weiter werden die Wechselwirkung und das Gleichgewicht mit der kontinuierlichen Phase untersucht, der Stoff- und Wärmeaustausch und die Tropfenbahnlinie als Kraftresultante berechnet (Abb. 4.2).

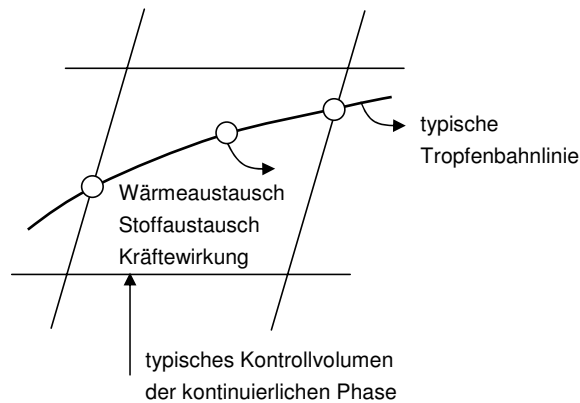


Abb. 4.2: Impuls-, Stoff- und Wärmeaustausch zwischen der diskreten Phase (Tropfen beziehungsweise Tropfenpakete) und der kontinuierlichen Phase /68/

Die Berechnung der Wechselwirkung zwischen der diskreten (Tropfen beziehungsweise Tropfenpakete) und der kontinuierlichen Phase (Gas) im berechneten Zeitschritt  $\Delta t$  wird wie folgend in /68/ Kapitel 19 beschrieben.

Für die Wechselwirkung des Impulses gilt:

$$F = \sum \left( \frac{18\eta C_D Re}{\rho_p d_p^2 24} (u_p - u) + F_{other} \right) \dot{m}_p \Delta t \quad (34)$$

wobei  $\eta$  die dynamische Viskosität des Gases,  $C_D$  der strömungsdynamische Widerstandskoeffizient des Tropfens,  $Re$  die Reynoldszahl der Gasströmung um den Tropfen,  $\rho_p$  die Dichte der Flüssigkeit,  $d_p$  der Tropfendurchmesser,  $u_p$  die Tropfengeschwindigkeit,  $u$  die Strömungsgeschwindigkeit,  $\dot{m}_p$  der Massenstrom der eingespritzten Flüssigkeit und  $F_{other}$  andere Wechselwirkungskräfte sind.

Der Wärmeaustausch zwischen der diskreten und der kontinuierlichen Phase für jedes Kontrollvolumen beträgt:

$$Q = \left[ \frac{\bar{m}_p}{m_{p,0}} c_p \Delta T_p + \frac{\Delta m_p}{m_{p,0}} \left( \Delta h_v + \int_{T_{ref}}^{T_p} c_p dT \right) \right] \dot{m}_p \quad (35)$$

wobei  $\bar{m}_p$  die durchschnittliche Masse des Tropfens im Kontrollvolumen,  $m_{p,0}$  die Masse aller im Zeitschritt  $\Delta t$  eingespritzten Tropfen,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit,  $\Delta T_p$  die Temperaturänderung der Tropfen im Kontrollvolumen,  $\Delta m_p$  die Massenänderung der Tropfen im Kontrollvolumen,  $\Delta h_v$  die Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit,  $T_p$  die Tropfentemperatur und  $T_{ref}$  die Referenztemperatur für die Enthalpie sind.

Der Stoffaustausch im Kontrollvolumen wird als:

$$\Delta \dot{m} = \frac{\Delta m_p}{m_{p,0}} \dot{m}_p \quad (36)$$

berechnet.

Als Modellstoff für Diesel wird in den meisten hier dargestellten Simulationen n-Tetradekan betrachtet (siehe Anhang 9.1).

##### 4.1.4.3 Einstoffdüse

###### 4.1.4.3.1 Funktionsprinzip und Aufbau einer Dralldruckzerstäubungsdüse

Im Reaktor ATR-7 wird für die Deseleinspritzung und –zerstäubung eine Dralldruckzerstäubungsdüse Modell 121 mit einer Bohrung vom Durchmesser 0,1 mm und einem Sprühwinkel von 60° eingesetzt (Abb. 4.3).

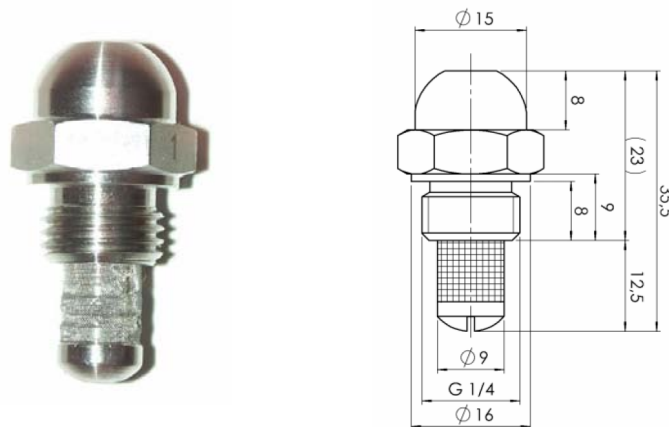


Abb. 4.3: Einstoffdüse Modell 121 /69/

Das Funktionsprinzip ist für alle Düsen diesen Typs gleich, wie es in Abb. 4.4 gezeigt wird.

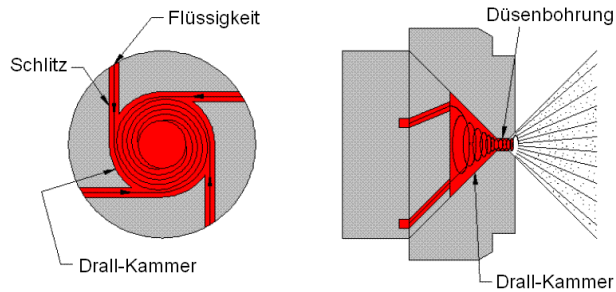


Abb. 4.4: Zerstäubungsprinzip der Einstoffdüse /70/

Die für die Zerstäubung notwendige Energie wird durch einen hohen Druck der Flüssigkeit realisiert. Durch mehrere (in der Regel zwei bis vier) Schlitze auf der Oberfläche eines Kegels strömt die Flüssigkeit tangential mit einer hohen Geschwindigkeit in eine kleine kegelförmige Drallkammer. Dort bildet sich eine stark rotierende Wirbelstruktur. Im Bereich der Düsenbohrung entsteht wegen der Zentrifugalkraft ein rotierendes Flüssigkeitsrohr, das nach Verlassen der Düse expandiert und einen dünnen hohlkegelförmigen Film bildet. Dieser zerfällt in feine Tropfen. Die Tropfengröße ist stark druckabhängig, wie in Abb. 4.5 gezeigt wird.

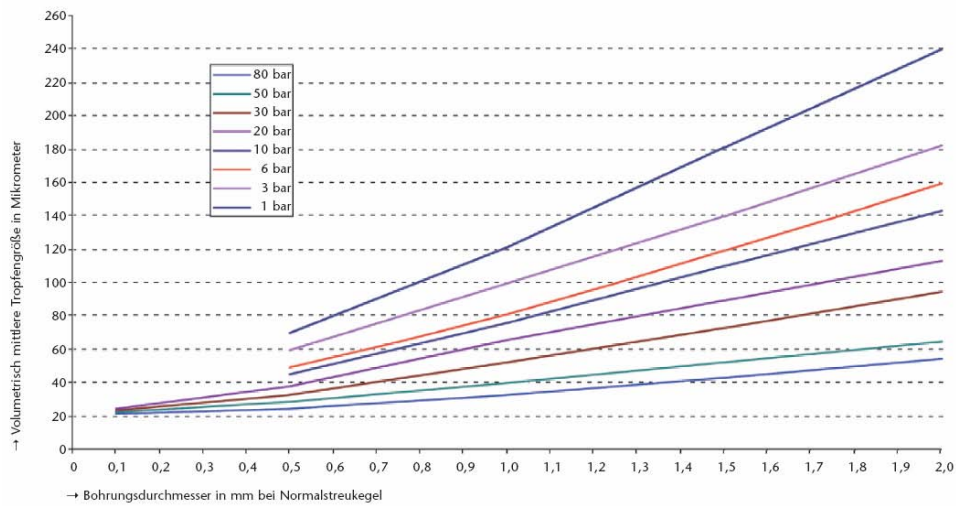


Abb. 4.5: Mittlere Tropfengröße der Düse Typ 121 für Wasser bei 20 °C /69/

Der Aufbau der Dralldruckzerstäubungsdüsen von verschiedenen Herstellern weist eine gewisse Ähnlichkeit auf. Ein Beispiel von der Firma Danfoss zeigt Abb. 4.6.

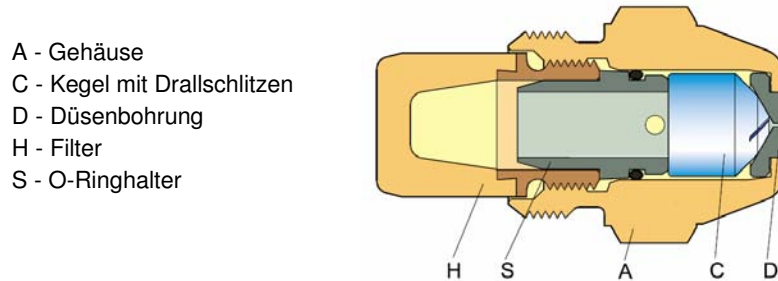


Abb. 4.6: Aufbau der Dralldruckzerstäubungsdüse der Firma Danfoss Typ A30-232 /71/

#### 4.1.4.3.2 Dralldruckzerstäubungsmodell („Pressure Swirl Atomizer“)

Das sogenannte „Pressure Swirl Atomizer“ Modell, das auf dem oben beschriebenen Prinzip der Zerstäubung basiert, wird in Fluent 6 für die Modellierung der Dralldruckzerstäubungsdüse verwendet. Schematisch wird dieser Zerstäubungsprozess in Abb. 4.7 dargestellt. Das Modell, das detailliert in /72/ beschrieben wird, kann prinzipiell in zwei Bereiche unterteilt werden:

- Bildung eines Films und
- Zerfall und Zerstäubung des Films.

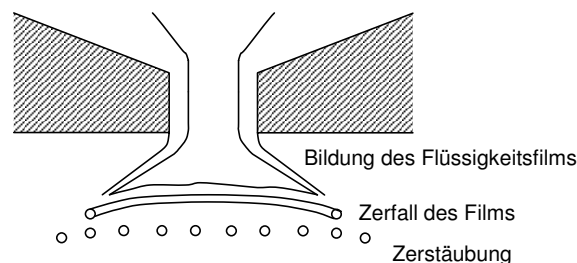


Abb. 4.7: Theoretischer Ablauf von der Düsen-Innenströmung zum Sprühbild /68/

Die Dicke des Films wird als Funktion des Massenstroms, der Dichte der Flüssigkeit, des Drucks und des Durchmessers der Düsenbohrung berechnet. Der Sprühwinkel soll als eine der Randbedingungen angegeben werden.

Das Modell beinhaltet Effekte der Kräftewirkung des Gases, der Viskosität der Flüssigkeit und der Oberflächenspannung auf den Zerfall und die Zerstäubung des Films. Die Mechanik des Zerfalls basiert auf empirischen Daten und komplexen

physikalischen Modellen, deren Erklärung und mathematische Beschreibung den Rahmen dieser Arbeit übersteigt. Für weitere Information siehe /72/.

#### 4.1.4.4 Zweistoffdüse

##### 4.1.4.4.1 Funktionsprinzip und Aufbau

Zweistoffdüsen können extrem feine Tropfen erzeugen, deren Größe vom Druck der Flüssigkeit und von der Flüssigkeitsmenge unabhängig ist. In einer Zweistoffdüse wird die Flüssigkeit durch die kinetische Energie eines komprimierten Gases zerstäubt. Die Zerstäubung erfolgt durch die starken Reibungskräfte zwischen der flüssigen Oberfläche und einem Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit, die Schallgeschwindigkeit erreichen kann.

Zweistoffdüsen finden Anwendung unter anderem bei hochviskosen Flüssigkeiten, bei denen es nicht möglich ist durch andere Zerstäubungsverfahren feine Tropfen zu erzeugen.

In den Reaktoren ATR-4 und ATR-5 wird zur Zerstäubung des Kraftstoffs die Zweistoffdüse Modell 970/0 verwendet, mit einer Bohrung vom Durchmesser 0,3 mm. Für den Aufbau der Düse siehe Anhang 9.4. Laut Angaben des Herstellers kann sie Tropfen mit einem mittleren Durchmesser von 15 µm erzeugen.

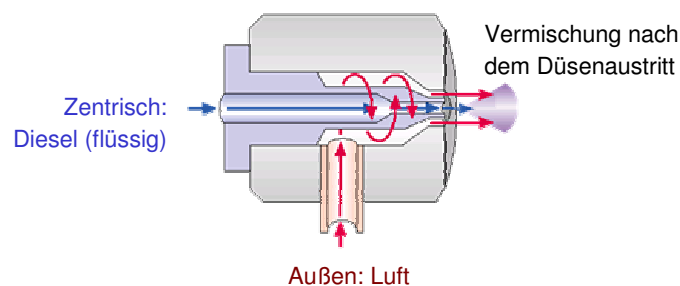


Abb. 4.8: Funktionsprinzip einer Zweistoffdüse /69/

Das Funktionsprinzip der Düse wird in Abb. 4.8 gezeigt. Der flüssige Kraftstoff wird zentrisch in einem Flüssigkeitseinsatz zugeführt. Um den Flüssigkeitseinsatz herum strömt das Gas (Luft). In der Mündung treffen die Medien aufeinander, die Flüssigkeit wird zerstäubt und mit der Luft vermischt.

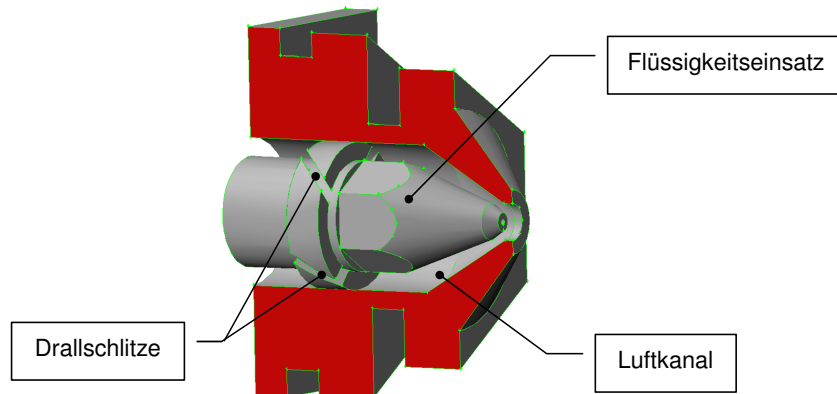


Abb. 4.9: Aufbau der Zweistoffdüse Modell 970/0, 3D Modell

Der Aufbau der Düse, der dem oben beschriebenen Prinzip entspricht, wird in Abb. 4.9 gezeigt. Vier Drallschlitze auf der äußeren Seite des Flüssigkeitseinsatzes sorgen dafür, dass der Luftstrom eine Rotation erfährt, die zur intensiveren Zerstäubung an der Düsen Spitze beiträgt.

#### 4.1.4.4.2 Zerstäubungsmodell „Plain Orifice Atomizer“

Für die Berechnung der Flüssigkeitseinspritzung im Programm Fluent 6 wurde das implementierte „Plain Orifice“ Zerstäubungsmodell verwendet. Die Tropfengröße und der Sprühwinkel werden als Funktion der Betriebsparameter (Massenstrom, Druck), der Stoffeigenschaften (Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung) und der geometrischen Charakteristiken der Düse (Durchmesser und Länge der Düsenbohrung, Radius der Rundung der Kante am Einlass der Düsenbohrung) berechnet. Anhand der eingestellten Parameter der Düse wird untersucht, ob es in der Düsenbohrung zur Kavitation kommt. Dies hätte eine Auswirkung auf die Werte der empirischen Parameter des Modells. Von den dimensionslosen Kennzahlen, die die physikalische Ähnlichkeit definieren, werden die Reynoldszahl ( $Re$ ) und die Weberzahl ( $We$ ) verwendet. Die Weberzahl wird als

$$We = \frac{\rho_l \cdot u^2 \cdot \lambda}{\sigma} \quad (37)$$

berechnet, wobei  $u$  die Geschwindigkeit in der Düsenmündung,  $\sigma$  die Oberflächenspannung,  $\rho_l$  die Dichte der Flüssigkeit und  $\lambda$  ein Längenmaßstab sind. Der Längenmaßstab wird als

$$\lambda = \frac{d}{8} \quad (38)$$

definiert, wobei  $d$  der Durchmesser der Düsenbohrung ist. Die Weberzahl dient zur Bestimmung des mittleren Sauter-Tropfendurchmessers:

$$d_{32} = 133 \cdot \lambda \cdot We^{-0.74} \quad (39)$$

Davon wird mit Hilfe von weiteren empirischen Parametern der wahrscheinlichste Anfangs-Tropfendurchmesser  $d_0$  berechnet:

$$d_0 = 1,2726 \cdot d_{32} \cdot \left(1 - \frac{1}{s}\right)^{1/s} \quad (40)$$

wobei  $s$  ein Streuparameter ist, mit einem Wert von 3,5 für den Fall ohne Kavitation.

Für eine genauere Beschreibung des „Plain Orifice“ Zerstäubungsmodells siehe /73/.

Da die Zerstäubungsqualität von der Luftströmung abhängig ist, ist eine möglichst genaue Modellierung der inneren Luftströmung in der Düse notwendig, um ein realistisches Modell des Sprühbilds zu erhalten. Abb. 4.10 zeigt das 3D Gittermodell der Zweistoffdüse mit dem Luftkanal und den Drallschlitzten, die die Luftrotation erzeugen.

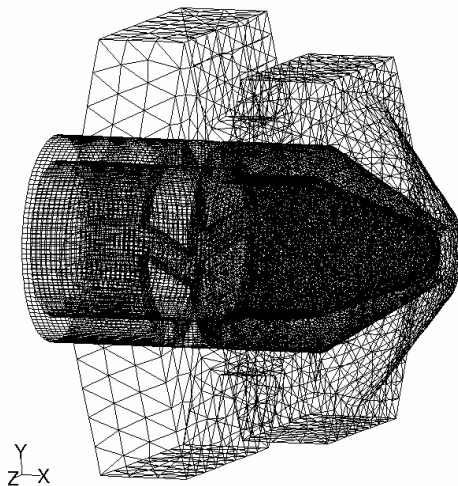


Abb. 4.10: 3D Gitter der Modellgeometrie der Zweistoffdüse mit Luftkanal und Drallschlitzten



## 4.2 CFD Modell der Mischkammer des ATR-5 Reaktors

### 4.2.1 Modelleinstellungen und physikalische Randbedingungen

Die vernetzte Geometrie für das strömungsdynamische Modell, die im Preprozessor Gambit 2 erzeugt wurde, wird in Abb. 4.11 gezeigt.

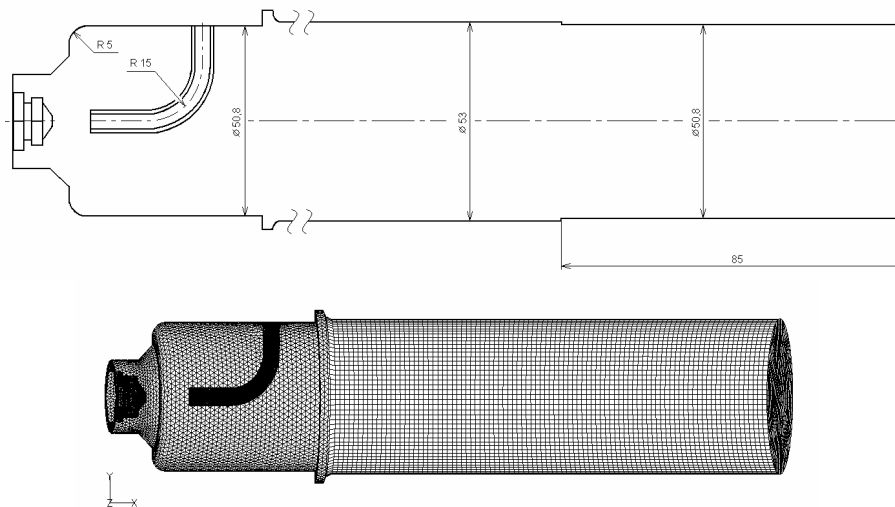


Abb. 4.11: Skizze der modellierten inneren Mischkammergeometrie mit Abmessungen (oben) und 3D-Gitter mit 700729 Zellen (unten) für fluiddynamische Berechnungen mit der Methode der finiten Elemente.

Im Bereich der großen Geschwindigkeiten (in diesem Modell von ca. 50 – 250 m/s) und da, wo sich die Flüssigkeitseinspritzung befindet, ist eine sehr feine Vernetzung der Geometrie notwendig, um realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten. Das betrifft vor allem das Gebiet zwischen der Zweistoffdüse und der Mündung des Dampfrohrs, wie man es in Abb. 4.12 sehen kann.

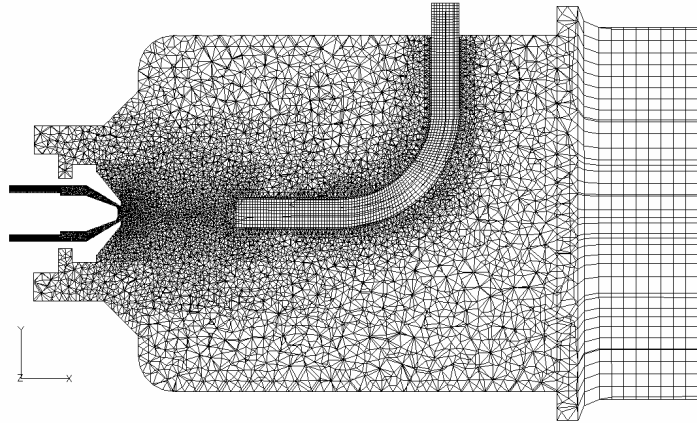


Abb. 4.12: Vernetzung der Geometrie in einer Schnittebene entlang der X-Achse

Allgemein existiert bei der Verwendung des  $k-\varepsilon$  Turbulenzmodells für die Modellvernetzung eine von Fluent empfohlene Zellengröße. Man geht hier von der dimensionslosen Entfernung von der Wand  $y^+$  aus, die als:

$$y^+ = \frac{y}{\nu} \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \quad (41)$$

definiert ist, wobei  $y$  die Entfernung von der Wand,  $\nu$  die kinematische Viskosität,  $\rho$  die Dichte und  $\tau_w$  die Wandschubspannung sind. Bei der Turbulenzmodellierung sollen die Zellen, die sich an einer Wand befinden, größer als die Dicke der laminaren Unterschicht sein, aber Werte in der gleichen Größenordnung haben. Der  $y^+$  Wert soll sich im Bereich von 30 – 300 befinden. Für Innenströmungen und den geforderten Strömungsbereich gilt:

$$y = 7 \cdot y^+ \frac{D}{\text{Re}^{7/8}} \quad (42)$$

wobei  $D$  der Durchmesser beziehungsweise der hydraulische Durchmesser und  $\text{Re}$  die Reynoldszahl der Strömung sind. Die Zellengröße hat dann den doppelten Wert, der auf diese Weise berechneten Entfernung von der Wand. Für den Fall, dass die Zellen kleiner als die Dicke der laminaren Unterschicht sind, sind in dem CFD-Modell zusätzliche Wandfunktionen für die Beschreibung der Strömung notwendig.

Die Massenströme für die Edukte Luft, Wasser und n-Tetradekan als Modellstoff für Diesel in den berechneten Modellen werden in Tab. 4.1 wiedergegeben. Dies entspricht einem  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$  - Verhältnis von 0,45 und einem  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$  - Verhältnis von 1,80.

<b>Medium</b>	<b>Massenstrom</b>
Luft	3,02 kg/h
Wasser	1,60 kg/h
n-Tetradekan (Dieselersatz)	0,70 kg/h

Tab. 4.1: Stoffströme der Edukte im ATR-5A

Die Luftaufteilung zwischen der Zweistoffdüse und dem Dampfrohr ist variabel. Für die meisten Simulationen (wenn nicht anders erwähnt) wurde die Aufteilung des Luftdurchflusses mit 60 % auf die Zweistoffdüse und mit 40 % auf das Dampfrohr eingestellt.

Die Temperatur des Wasserdampf-Luft-Gemischs im Dampfrohr beträgt 420 °C. Der Zweistoffdüse wird Luft bei Umgebungstemperatur zugeführt. Da die Lufterwärmung in der Düse aus Gründen der Vereinfachung nicht berechnet wird (mit Ausnahme im Kapitel 4.2.6), wird der Luft am Eintritt in der Mischkammer die gemessene Außentemperatur der Düse von 100 °C zugeordnet. Dies gilt auch für die Temperatur des eingespritzten Kraftstoffs.

Der Druck hinter dem Monolithen beträgt 1,65 bar.

#### 4.2.2 Temperaturprofil

Abb. 4.13 zeigt, wie sich das Temperaturprofil entlang der Mischkammer entwickelt. Im vorderen Teil, in dem noch keine Reaktion abläuft, entspricht die Homogenität des Temperaturprofils auch der Qualität des Gemischs. Man sieht deutlich, wie intensiv sich die kalte Luft und der heiße Wasserdampf mischen, so dass sehr schnell ein homogenes Gemisch entsteht.

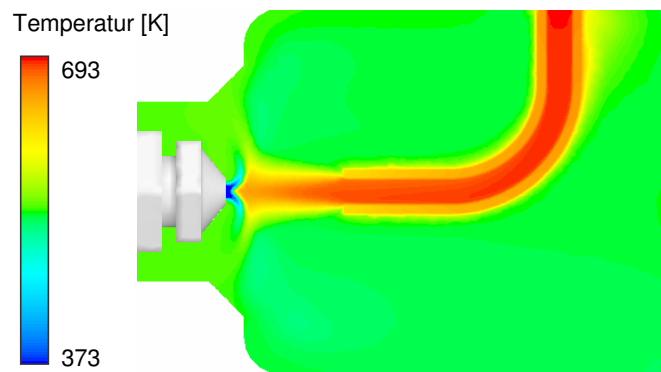


Abb. 4.13: Temperaturprofil in der vorderen Partie der Mischkammer.

Wie man später in Abb. 4.14 sehen kann, steigt in der Vorkammer die Temperatur des Gemischs deutlich an, was durch die exotherme Vorreaktion verursacht wird. In der unmittelbaren Nähe der Wand und des Monolithen trägt dazu noch der konvektive Wärmeübergang von der heißen Oberfläche bei, weil die äußere Oberfläche der Vorkammerwand vom heißen Reformat umströmt und damit erwärmt wird. Die Erwärmung durch Konvektion wurde mit Hilfe der Ähnlichkeit zwischen dem konvektiven und dem konduktiven Wärmeübertrag bestimmt. Diese Ähnlichkeit wird durch die Nusseltzahl

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} \quad (43)$$

definiert, wobei  $\alpha$  der Wärmeübergangskoeffizient,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Mediums und  $l$  eine spezifische Länge (bei einer Rohrströmung der Durchmesser beziehungsweise der hydraulische Durchmesser) sind. Zur Bestimmung der Nusseltzahl wurden verschiedenen Strömungsverhältnissen empirische Gleichungen zugeordnet. Für eine Rohrströmung wird meistens die Abhängigkeit

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \quad (44)$$

benutzt, wobei  $Re$  die Reynoldszahl und  $Pr$  die Prandtlzahl der Strömung sind. Mit Hilfe dieser Gleichung wurde aus den bekannten geometrischen Charakteristiken des Reaktors und den Parametern der Reformatströmung der Wert des Wärmeübergangskoeffizienten auf der äußeren Oberfläche der Vorkammer von  $56 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  bestimmt. Weitere Randbedingungen für das CFD-Modell sind:

Dicke der Vorkammerwand:	2 mm,
Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials (Stahl 1.4571):	15 $\text{W}/(\text{m K})$ ,
spezifische Wärmekapazität des Wandmaterials:	500 $\text{J}/(\text{kg K})$ ,
Temperatur des äußeren Stroms (Reformat):	1050 K.

Der Vergleich der gemessenen Temperaturen in der Mischkammer und in der Vorkammer mit denen der Simulation zeigt einige Unterschiede. Im Bereich der Mischkammer stimmt dies überein (Abb. 4.13). Die komplexe exotherme Vorreaktion wurde zuerst nicht modelliert. Deshalb zeigt das Modell auch keinen Temperaturanstieg im Bereich der Vorkammer. Die gemessene Temperatur liegt hier um ca.  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  höher als in der Simulation. Das zeigt, dass diese Reaktion nicht vernachlässigt werden darf. Deshalb wurde die Vorreaktion in weiteren Modellen mit zwei unterschiedlichen Vereinfachungen berücksichtigt, als:

- benutzerdefinierte interne Wärmequelle mit einer spezifischen Leistung von  $1500 \text{ kW}/\text{m}^3$ , oder als
- partielle Oxidation von n-Tetradekan.

Für die benutzerdefinierte Wärmequelle wurde in der Simulation in der Vorkammer die gleiche Temperatur erreicht wie im Experiment. Dieses Modell ist mit gewisser Begrenzung auch für andere Mischkammergeometrien übertragbar, im speziellen dort, wo die Vorreaktion erwartet wird. Positiv ist auch, dass die numerische Lösung dabei relativ stabil ist. Gegen die Verwendung dieses Modells spricht aber die Tatsache, dass es sich um keine physikalisch begründete Lösung handelt.

Die partielle Oxidation von n-Tetradekan repräsentiert eine der vielen möglichen Reaktionen, die in der Vorreaktion ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde empirisch bestimmt:

$$k = 2 \cdot 10^{26} \cdot e^{\frac{-6615}{T}} \cdot T^{-8} \left[ \text{kmol}/(\text{m}^3 \text{ s}) \right] \quad (45)$$

Ob dieses Modell besser der physikalischen Realität als die interne Wärmequelle entspricht, ist nicht sicher.

Abb. 4.14 zeigt den Vergleich der Temperaturprofile entlang der Mischkammer für die unterschiedlichen Modelle der exothermen Vorreaktion.

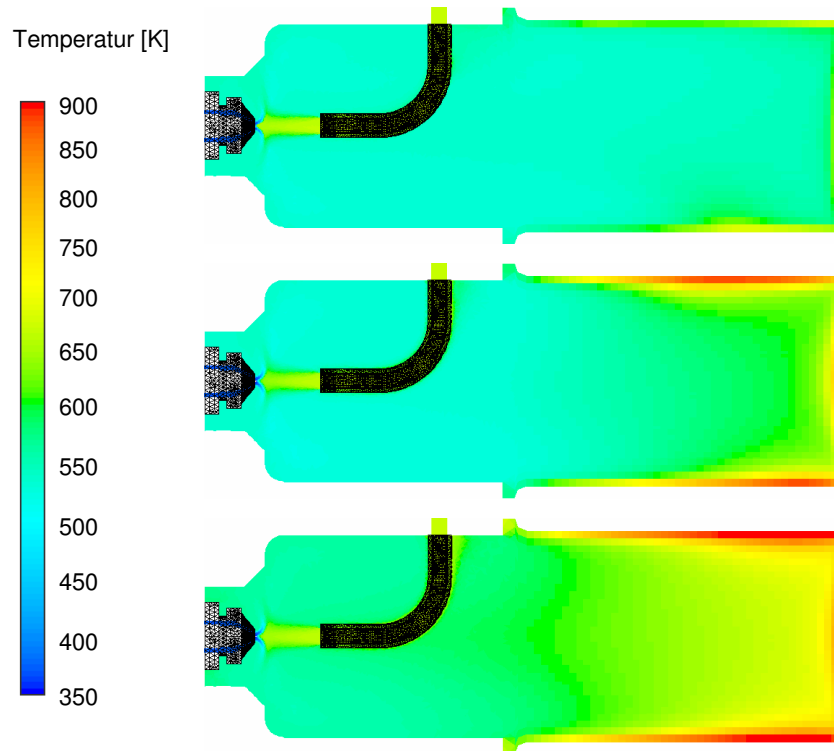


Abb. 4.14: Temperaturprofil entlang der Mischkammer. Ohne Betrachtung der Vorreaktion (oben), mit Betrachtung der Vorreaktion als benutzerdefinierte Wärmequelle in der Vorkammer mit einer spezifischen Leistung von  $1500 \text{ kW/m}^3$  (Mitte) und als partielle Oxidation von n-Tetradekan (unten).

Weil die partielle Oxidation die Eigenschaften der Vorreaktion nicht gut beschreiben kann, wurden weitere Modellreaktionen, die der physikalischen Realität besser entsprechen, eingeführt:



Dabei wurde die Vorreaktion trotz der physikalischen Unterschiede den Reaktionen der aus der Literatur bekannten Kalten Flamme angenähert (siehe Kapitel 2.4.3).

### 4.2.3 Gemischqualität

Die Zusammensetzung des gasförmigen Gemischs am Ende der Mischkammer ist in Abb. 4.15 gezeigt. Die Qualität des Wasserdampf-Luft-Dieseldampf-Gemischs am Eintritt in den Monolithen ist relativ gut. Die maximale Abweichung der Konzentration des n-Tetradekans von der mittleren Konzentration beträgt nicht mehr als ca. 5 % relativ, bei Luft und Wasserdampf liegt sie unter 1 %.

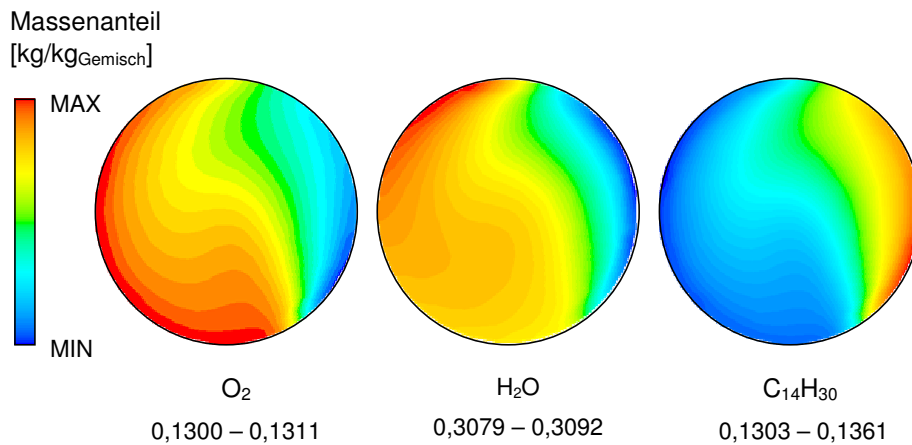


Abb. 4.15: Zusammensetzung des Gemischs am Eintritt in den Monolithen, bei 700 g/h Kraftstoff,  $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,45$  und  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,80$

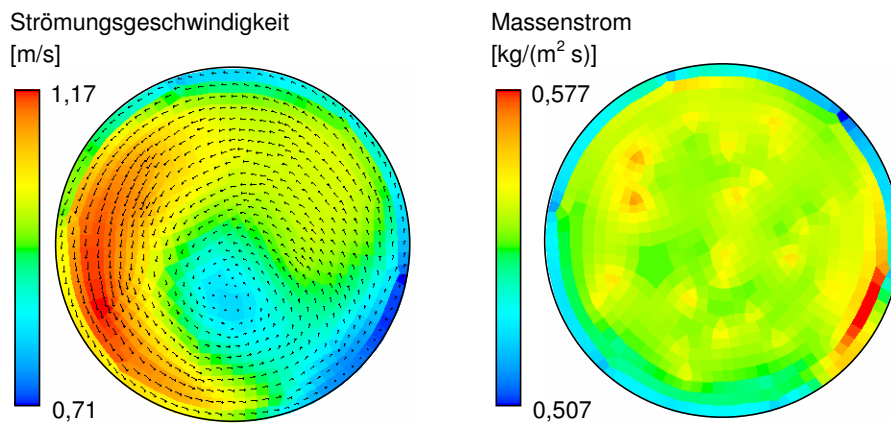


Abb. 4.16: Strömungsprofile am Eintritt in den Monolithen. Geschwindigkeitsverteilung vor dem Eintritt in den Monolithen (links) und Profil des Massenstroms im Monolith (rechts).

In den berechneten Strömungsprofilen am Eintritt in den Monolithen in Abb. 4.16 sieht man, dass, obwohl sich noch kurz vor dem Monolith Strömungsverwirbelungen befinden, die Verteilung des Massenstroms im Monolith sehr gleichmäßig ist. Die maximale Abweichung beträgt ca. 13 %, dabei handelt es sich aber nur um einen sehr begrenzten Bereich (auf dem Bild rechts unten). Die Abweichungen im Rest des Querschnitts zur Strömung im Monolith überschreiten in der Regel nicht 5 %.

### 4.2.4 Einfluss der Luftaufteilung

Sehr wichtig für das Strömungsprofil in der Mischkammer und damit auch für das Sprühbild und den gesamten Prozess der Kraftstoffverdampfung ist die Luftaufteilung zwischen der Zweistoffdüse und dem Dampfrohr. Für eine variable Luftmenge von 60 % bis 100 % des gesamten Luftdurchflusses, die durch die Zweistoffdüse strömt, wird in Abb. 4.17 gezeigt, wie sich das Strömungsprofil und das Sprühbild ändern.

Am günstigsten scheint der Fall, wenn die Luftmenge, die durch die Düse strömt, im Bereich von 70 – 90 % der gesamten Luftmenge liegt. Dann kann sich das Sprühbild am besten verbreiten.



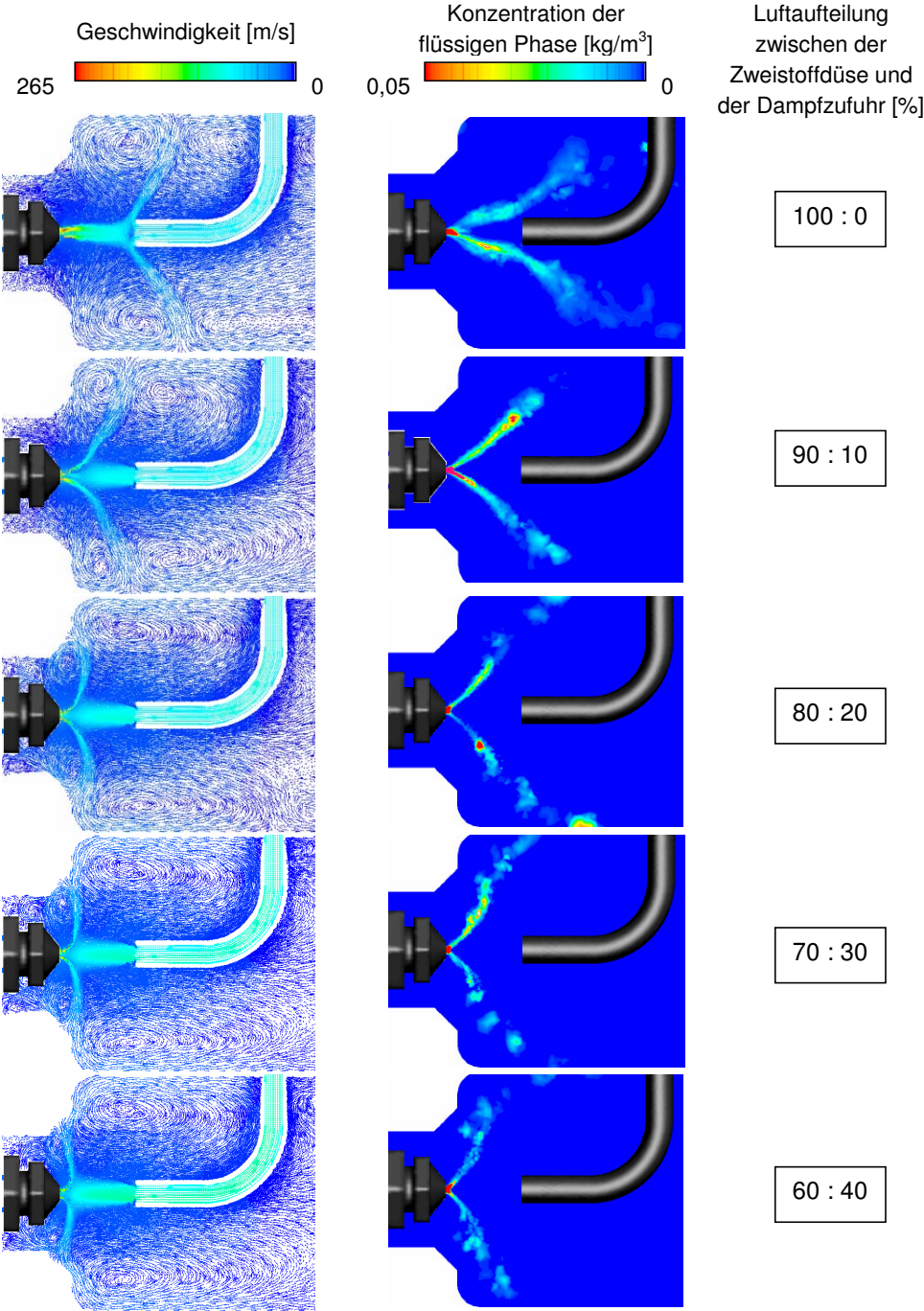


Abb. 4.17: Strömungsprofil und Sprühbild in Abhängigkeit von der Luftaufteilung

#### 4.2.5 Übergang zu den thermodynamischen Eigenschaften von realem Diesel

Der Reinstoff n-Tetradekan als Modellkraftstoff kann in der Simulation sehr gut den idealisierten Kraftstoff *Hydroseal G 232 H* ersetzen, jedoch nicht realen Diesel. Beim realen Dieselmotorkraftstoff handelt es sich um ein komplexes Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen. Wegen des komplizierten Phasengleichgewichts von Dampf-Flüssigkeits-Gemischen sind aber in Fluent 6.1 die Zerstäubungsmodelle nur für reine Stoffe möglich. Trotzdem ist es wichtig, den Einfluss der unterschiedlichen Dieselkomponenten auf das Sprühbild und auf den Verdampfungsprozess zu kennen. Um dies zu untersuchen, wurden die Sprühbilder für die Einspritzung einiger reinen Kohlenwasserstoffe, die eine konkrete chemische Gruppe repräsentieren, berechnet. Als Repräsentant der Gruppe der Alkane wurde n-Tetradekan betrachtet, für Monoaromaten wurde 1-Propylbenzol ausgewählt, 1-Ethyl-naphthalin für Polyaromaten und m-Terphenyl als Repräsentant der schwersiedenden Kohlenwasserstoffe. Unterschiedliche physikalische Eigenschaften der erwähnten Stoffe, die für die Form des Sprühbilds wichtig sind, zeigt Tab. 4.2.

	Siedetemperatur bei 1 bar, [°C]	Oberflächenspannung bei 20 °C, [mN/m]	Dichte bei 20 °C [kg/m <sup>3</sup> ]
n-Tetradekan, C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	250	26,5	763
1-Propylbenzol, C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	159	29,0	860
1-Ethyl-naphthalin, C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	258	38,6	1008
m-Terphenyl, C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	365	40,0	873

Tab. 4.2: Physikalische Eigenschaften der gewählten Modellkomponenten von Diesel

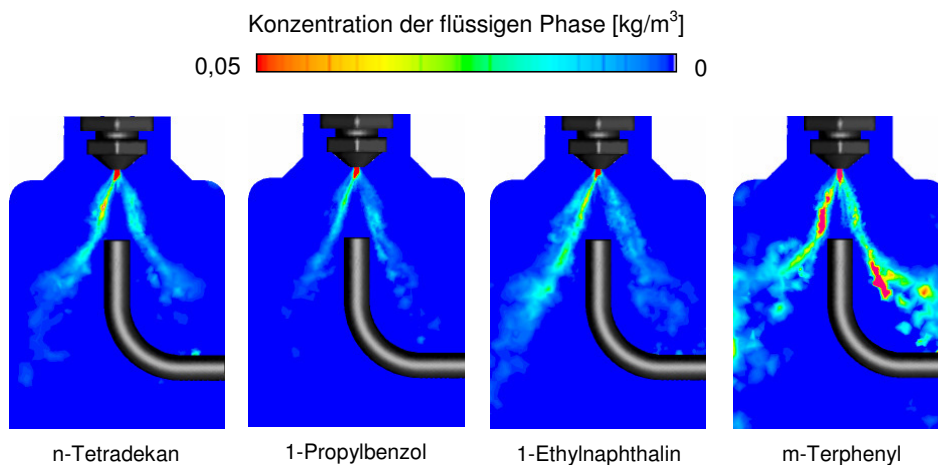


Abb. 4.18: Vergleich der Sprühbilder der verschiedenen Modellkomponenten von Diesel

Abb. 4.18 zeigt den Vergleich der Sprühbilder für die einzelnen Modellkomponenten des Kraftstoffs. Die Luftaufteilung entspricht hier dem Fall, wenn die gesamte Luftmenge der Zweistoffdüse zugeleitet wird. Aus diesen Simulationsergebnissen kann man aber noch keine klare Aussage zum Verhalten des realen Dieseldieselkraftstoffs ableiten, weil es hier bisher nur um eine Untersuchung der Unterschiede der getrennten, reinen Komponenten handelt, die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Modell entwickelt. In der Simulation wurde statt der Einspritzung eines Gemisches mit der Einspritzung einzelner Komponenten am selben Ort gerechnet, die einen gewissen Massenanteil von Diesel repräsentieren. Sie unterscheiden sich nur durch die Sättigungstemperatur. Alle anderen Eigenschaften bleiben gleich, weil es sich um ein Modell des Gemischs handeln soll, nicht um mehrere Einspritzungen von reinen Stoffen, die vollkommen unabhängig voneinander sind.

Die Modellierung basiert auf dem Siedeverlauf von Aral Artik Diesel (AA) gemäß Prüfbericht /37/ (Tab. 4.3).

Destillationsverlauf	Temperatur [°C]
Destillationsbeginn	83,1
10 % Volumen aufgefangen bei ( $T_{10}$ )	203,7
20 % Volumen aufgefangen bei ( $T_{20}$ )	219,2
50 % Volumen aufgefangen bei ( $T_{50}$ )	245,3
90 % Volumen aufgefangen bei ( $T_{90}$ )	291,5
Destillationsende ( $T_{99}$ )	310,7
Destillationsrückstand	1,9 Vol.-%

Tab. 4.3: Siedeverlauf von Aral Artik Diesel, Auszug aus /37/

Die genaue Zusammensetzung des Dieseldieselkraftstoffs sowie auch die Bruttoformel sind nicht bekannt. Gemäß /75/ ist die Bruttoformel für „Diesel Fuel No. 2“  $C_{12,95}H_{24,38}$  und das H/C-Verhältnis 1,88. Die dort dargestellte Zusammensetzung des Kraftstoffs ist aber nicht gleich der vom Aral Artik Diesel (AA). Für weitere Berechnungen wurde ein H/C-Verhältnis von 1,9 verwendet.

Um jeder der fünf Siedetemperaturen  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$  und  $T_{99}$  in Tab. 4.3 eine konkrete chemische Substanz zuordnen zu können, wurde Abb. 4.19 herangezogen.

Diese Abbildung zeigt die Sättigungstemperaturen der n-Alkane  $C_{11}$ - $C_{18}$  und die von m-Terphenyl als Funktion des Druckes. Um die Kohlenstoffzahl der gesuchten Substanz zu ermitteln, wurde zum Beispiel für den Fall der Temperatur  $T_{10}$  von  $203,7\text{ °C}$  in Abb. 4.19 bei 1 bar das arithmetische Mittel zwischen  $C_{11}$  und  $C_{12}$  entsprechend dem Abstand von  $T_{10}$  zu den Sättigungstemperaturen von  $C_{11}H_{24}$  und  $C_{12}H_{26}$  herangezogen. Für die anderen vier Siedetemperaturen wurde analog verfahren.

Um zu berücksichtigen, dass es sich bei der so ermittelten Substanz auch um eine ungesättigte oder aromatische Verbindung handeln könnte, die im Falle der gleichen Kohlenstoffzahl in der Regel eine höhere Siedetemperatur als Alkane aufweist, wurde jeweils die errechnete Kohlenstoffzahl um eins verringert.

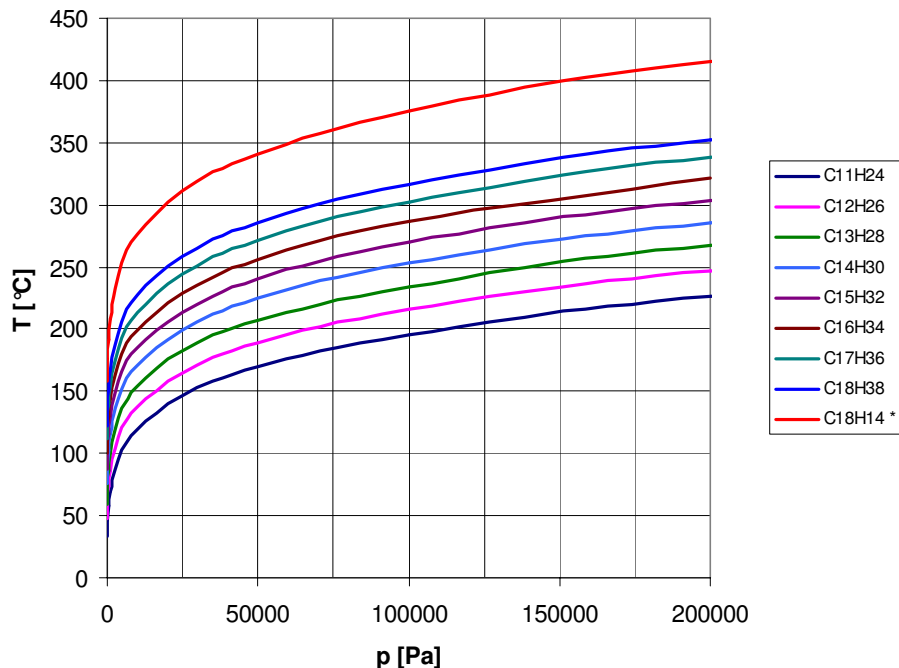


Abb. 4.19: Sättigungstemperaturen für  $C_{11}$ - $C_{18}$  Alkane und m-Terphenyl (\*)

Den Siedetemperaturen  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$  und  $T_{99}$  wurden also Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen „Bruttoformel von Diesel“  $C_nH_{1,9n}$  zugeordnet:  $C_{10,4}H_{19,8}$ ,  $C_{11,2}H_{21,2}$ ,  $C_{12,6}H_{23,9}$ ,  $C_{15,3}H_{29,1}$  und  $C_{16,6}H_{31,6}$ . Experimentelle Untersuchungen weisen darauf hin, dass der Anteil von Alkanen und Aromaten in allen Fraktionen, die nacheinander mit steigender Temperatur verdampfen, fast gleich bleibt. Die

Annahme, die gleiche Bruttoformel  $C_nH_{1,9n}$  für jede Fraktion zu verwenden, ist somit gerechtfertigt. Als Repräsentant der schwersiedenden Stoffe wurde m-Terphenyl betrachtet.

Abb. 4.20 zeigt das Sprühbild für diese 6 Modellfraktionen des Diesels. Im Vergleich zum Sprühbild in Abb. 4.17 rechts unten ist deutlich zu sehen, wie weit entfernt von der Düse sich einige noch nicht verdampfte Tropfen befinden können.

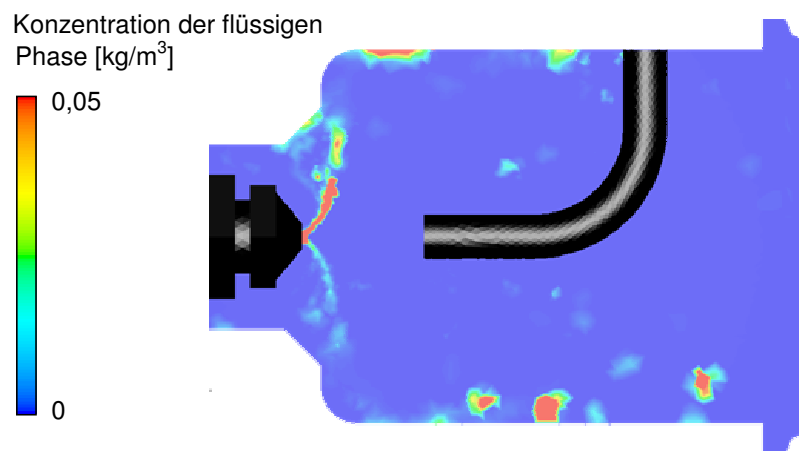


Abb. 4.20: Sprühbild - Konzentration der flüssigen Phase

In Abb. 4.21 ist gezeigt, wie die einzelnen Modellfraktionen von Diesel verdampfen. Man sieht, dass mit steigender Siedetemperatur der einzelnen Fraktionen die Verdampfungsintensität absinkt und das Verdampfungsgebiet sich verbreitet. Die letzte Fraktion (m-Terphenyl) wird dort nicht dargestellt, weil es bei den Bedingungen, die in der Mischkammer herrschen, nur eine sehr geringe Tendenz zur Verdampfung von m-Terphenyl gibt.

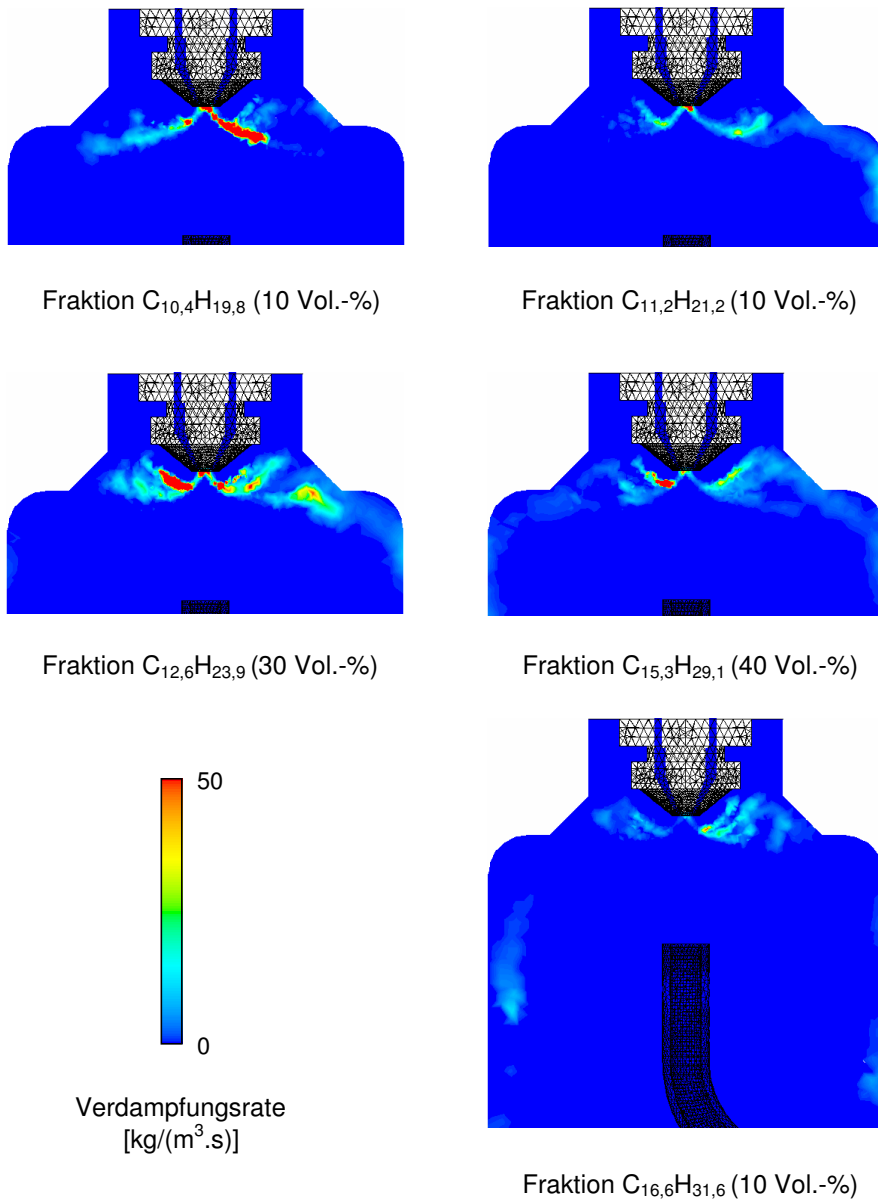


Abb. 4.21: Verdampfungsrate der Modellfraktionen von Diesel

#### 4.2.6 Temperaturprofil der Düse

Die Experimente mit einem realen Dieselmotorkraftstoff sowie auch mit dem Gemisch aus *Hydroseal*, Toluol und Naphthalin haben gezeigt, dass sich an der Düsenoberfläche kohlenstoffhaltige Ablagerungen bilden. Der gesamte Prozess ist nicht aufgeklärt. Jedoch ist klar, dass außer den chemischen Eigenschaften der Kraftstoffe das Temperatur- und Strömungsprofil in der Nähe der Düse dafür mitverantwortlich sind. Der Befund, dass Ablagerungen nur an der Metalloberfläche und nicht auf der Keramik zu finden sind, spricht dafür, dass die Temperatur hier eine deutlich entscheidende Rolle spielt. Deshalb ist eine detaillierte Untersuchung der Bedingungen an der Düse wichtig.

Es wurde ein Modell erstellt, in dem außer den Strömungsverhältnissen in der Mischkammer auch die Wärmeübertragung in der keramischen Wand der Mischkammer und in der Zweistoffdüse berechnet wird. Die Düse wird mit den zugeführten Medien, Luft und Kraftstoff von innen gekühlt. Da ein zweiphasiges Strömungsmodell zu aufwändig wäre, und nicht dem Sinn der durchzuführenden Simulationen entspricht, wurde für diesen Fall eine entsprechende Vereinfachung angenommen. Der flüssige Kraftstoff, der zentrisch in die Düse strömt, wurde als ein ideales Gas mit einer sehr hohen Molmasse von 12000 kg/kmol simuliert. Damit wurde die Dichte, die dem flüssigen Zustand entspricht, erreicht. Die Viskosität und die spezifische Wärmekapazität wurden entsprechend den Eigenschaften des flüssigen Kraftstoffes eingesetzt.

Für den natürlichen Wärmeübergang außen an der Düse wurde der Wert des Wärmeübergangskoeffizienten auf  $5 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  eingestellt.

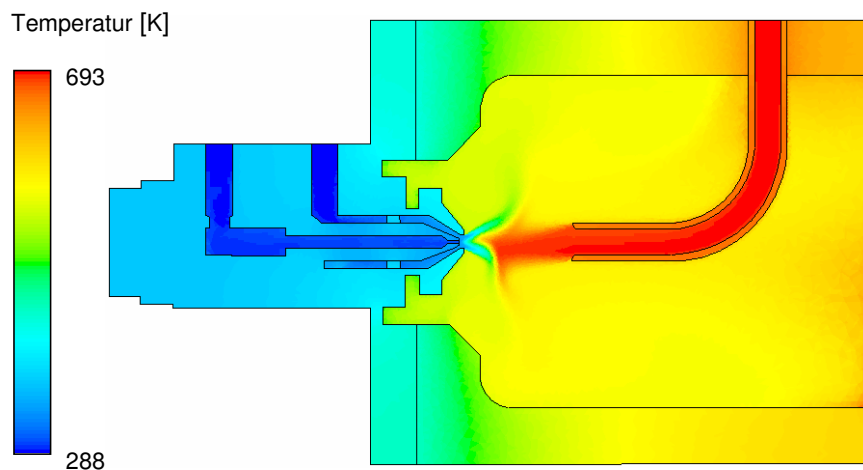


Abb. 4.22: Temperaturprofil der Mischkammer mit der Zweistoffdüse und der Keramikwand

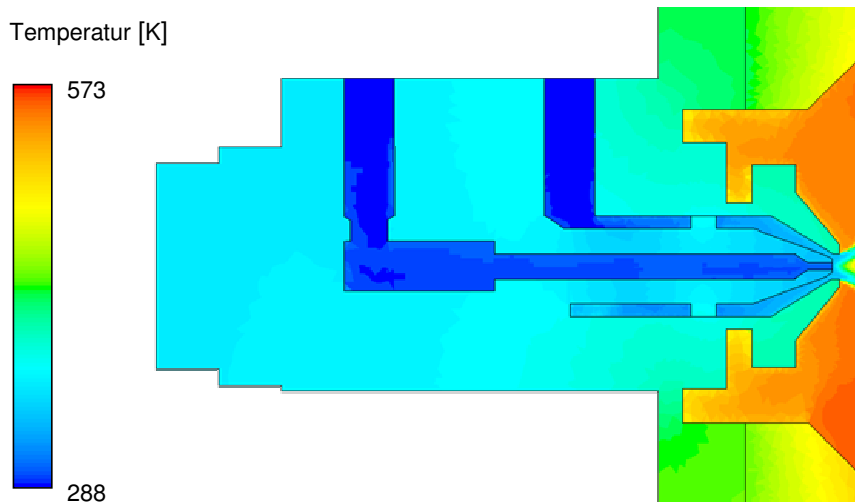


Abb. 4.23: Temperaturprofil der Mischkammer mit der Zweistoffdüse und der Keramikwand - Detail

Abb. 4.22 und Abb. 4.23 zeigen das Temperaturprofil in der Zweistoffdüse und in der Keramikwand der Mischkammer für den Fall, dass 75 % der gesamten Luftmenge durch die Düse strömen. Die Temperatur der Düse außen liegt bei ca. 100 °C, innen in der Mischkammer bei ca. 140 °C. Das entspricht sehr gut den Messungen. Die Temperatur des Dieselstroms ist an der Spitze der Düse niedriger, ca. 80 °C. Das liegt darin begründet, dass die Düsenspitze sowohl von außen (mit Luft) als auch von innen (mit Diesel) gekühlt wird. Die Temperatur der Keramikwand in der Nähe der Düse ist im Vergleich zu den Metallteilen um ca. 40 K höher. Der Grund dafür ist die viel niedrigere Wärmeleitfähigkeit.

Die Simulation war sehr rechenaufwändig. Für diese Simulation wurde ein 3D-Modell mit insgesamt 2,4 Millionen Zellen erzeugt. Vor allem im Bereich der Düsenspitze war eine feine Vernetzung notwendig. Wegen der zu hohen Komplexität des Modells zeigte die mathematische Lösung einige Probleme bezüglich der Stabilität (nur sehr langsame Konvergenz der Lösung, in einigen Bereichen sogar Tendenz zum Divergieren). Das ist ein Grund, warum für andere Luftaufteilungen solche Simulationen nicht berechnet wurden. Ein weiterer Grund ist, dass die Temperatur der Düsenspitze nur für den oben genannten Fall gemessen wurde. Es gäbe also für eine andere Luftaufteilung keinen Vergleich zum Experiment. Man kann aber davon ausgehen, dass sich die Temperatur der Düsenspitze mit vergleichbarer Tendenz ändert wie die Außentemperatur der Düse, die für alle Experimente gemessen wurde.



#### 4.2.7 Leistungsoptimierte Variante des Reformers der fünften Generation (ATR-5B)

Der Reformer ATR-5A ist mit seiner produzierten Reformatmenge für eine Brennstoffzelle mit der Leistung von  $3 \text{ kW}_{\text{el}}$  vorgesehen. Um die Leistung auf  $5 \text{ kW}_{\text{el}}$  zu erhöhen, wurden in dem Reformer, der im folgenden als ATR-5B bezeichnet wird, einige Konstruktionsänderungen vorgenommen. Die höhere Leistung sollte durch Einbau eines längeren Monolithen erzielt werden. Dabei wurde die Vorkammer bis auf 3 cm verkürzt. Das Ziel der Simulation war es, zu identifizieren, welche Konstruktionsanpassungen nötig wären, um während des Betriebs die erforderliche Gemischqualität zu garantieren. Mit erhöhten Massenströmen steigt auch die Geschwindigkeit der Dampfströmung von ca. 80 m/s bis auf ca. 130 m/s an, und damit entsprechend auch der Druckverlust. Um diesen zu verringern, wurde der Durchmesser des Dampfrohrs um 2 mm erweitert. Dabei wurde aus fertigungstechnischen Gründen die Biegung des Dampfrohrs von 15 mm auf 18 mm vergrößert. Außer den beschriebenen Konstruktionsänderungen weisen die Mischkammern der Reaktoren ATR-5B und ATR-5A die gleiche Bauweise auf, wie man in Abb. 4.24 sehen kann.

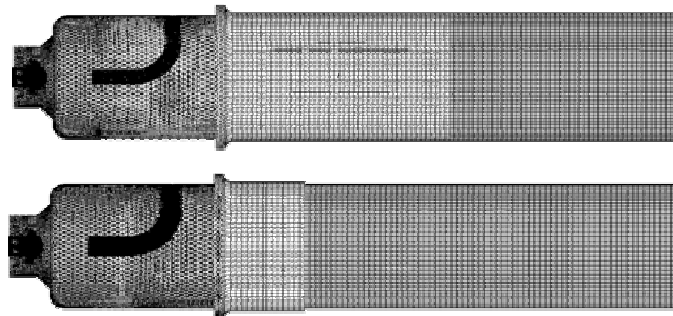


Abb. 4.24: Vergleich der Modellgitter der Reaktoren ATR-5A (oben) und ATR-5B (unten)

Die Randbedingungen des Modells wurden von der Version ATR-5A übernommen, mit Ausnahme der erhöhten Eduktströme. Die Luftaufteilung beträgt in diesem Modell 60 % für die Zweistoffdüse. Wie in Abb. 4.25 gezeigt wird, ist hier die dynamische Wirkung des Dampfstroms wegen des breiteren Dampfrohrs deutlich schwächer als beim ATR-5A. Ansonsten weist das Strömungsprofil ähnliche Merkmale wie das des ATR-5A auf.

Das Sprühbild unterscheidet sich dagegen wesentlich von dem des ATR-5A. Dafür sind sowohl das Strömungsprofil in der Mischkammer als auch die Charakteristiken der Düse, die bei steigenden Luftdurchsätzen engere Sprühbilder erzeugt, verantwortlich.

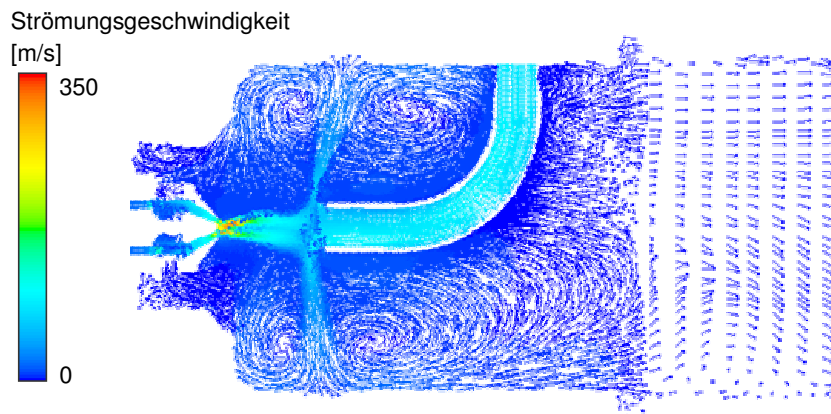


Abb. 4.25: Strömungsprofil entlang der Mischkammer des ATR-5B Reformers

Die Form des Sprühbilds im ATR-5B (Abb. 4.26) scheint gegenüber dem der Version ATR-5A vom Vorteil zu sein. Vor allem ist das Sprühbild durch den Dampfstrom nicht so stark zurück gegen die Düse gedrückt und kann sich so besser verbreitern. Das ist für den Prozess der Verdampfung und für eine mögliche Bildung von Ablagerungen in der Mischkammer von großer Bedeutung.

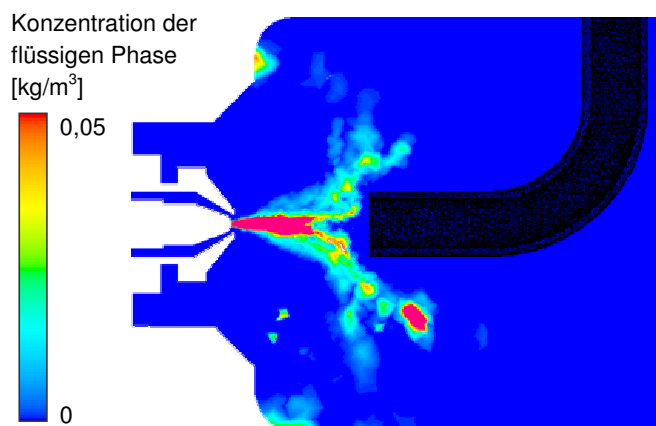


Abb. 4.26: Sprühbild des eingespritzten Kraftstoffs in der Mischkammer des ATR-5B Reformers

In der Vorkammer wurde wie beim Model des ATR-5A, eine Wärmequelle definiert, um die exotherme Vorreaktion zu berücksichtigen. Wegen der kürzeren Vorkammer kommt es hier aber nur zu einer relativ geringeren Erwärmung des Gemisches

(Abb. 4.27). Die Temperatur erhöht sich deutlich erst in der unmittelbaren Nähe des heißen Monolithen.

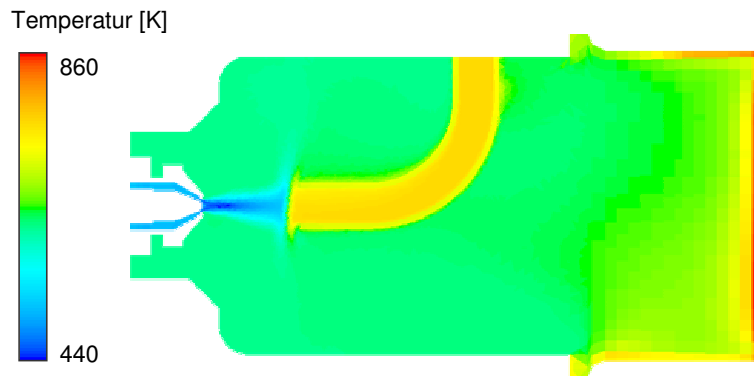


Abb. 4.27: Temperaturprofil entlang der Mischkammer des ATR-5B Reformers

Ob die Vorreaktion in der Realität überhaupt eintreten wird, kann erst beim Betrieb festgestellt werden. Der Raum könnte dafür zu klein sein.

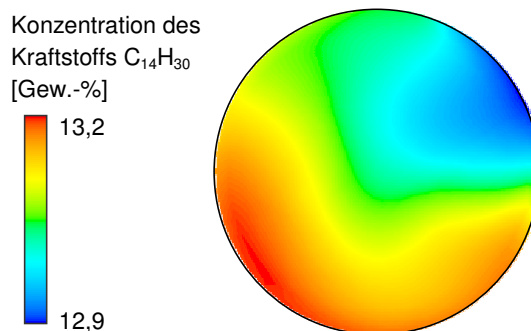


Abb. 4.28: Konzentration des Kraftstoffs im Gemisch am Eintritt in den Monolithen

Obwohl die Mischkammer des Reaktors ATR-5B kürzer als die des ATR-5A ist, ist in dem CFD-Modell die Gemischqualität am Eintritt in den Monolithen besser. Die maximale Abweichung in der Kraftstoffkonzentration beträgt hier 2,3 % relativ, beim ATR-5A sind es 4,4 %. Dies wird durch höhere Geschwindigkeiten und dadurch entstehende stärkere Turbulenzen in der Mischkammer verursacht. Mit der kürzeren Vorkammer und der viel schwächeren beziehungsweise möglicherweise nicht einsetzenden Vorreaktion steigt aber das Risiko an, dass einige nicht verdampfte Tropfen des Kraftstoffs bis zum Monolithen strömen können.

#### 4.2.8 Strömungsverhältnisse unter Berücksichtigung möglicher Ungenauigkeiten bei der Herstellung und Montage

Die bisher präsentierten Simulationen wurden für eine ideale Geometrie berechnet, die genau den Konstruktionszeichnungen entspricht. Durch die Herstellung und Montage kann es zu gewissen Abweichungen von der Konstruktion kommen. Diese würden dann als Folge in gewisser Weise die Strömung in der Mischkammer beeinflussen. Es ist wichtig zu wissen, wie empfindlich die Strömungsverhältnisse gegenüber Geometrieänderungen sind. Um dies zu untersuchen, wurden für einen maximal abweichenden Fall die Strömungsprofile in den Reaktoren ATR-5A und ATR-5B berechnet.

In der Mischkammer kann die größte Ungenauigkeit in der Herstellung und Montage des Dampfrohrs liegen. Die Achse des Dampfrohrs kann von der Achse der Mischkammer bis zu 1 mm abweichen. Der Bogen des Dampfrohrs kann in der Regel mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 1^\circ$  hergestellt werden. Jedoch kann die Abweichung theoretisch sogar  $5^\circ$  betragen.

In den Simulationen wurde das Dampfrohr um 1 mm nach unten verschoben. Die Abweichung des Bogens des Dampfrohrs beträgt  $5^\circ$  in der Richtung nach unten.

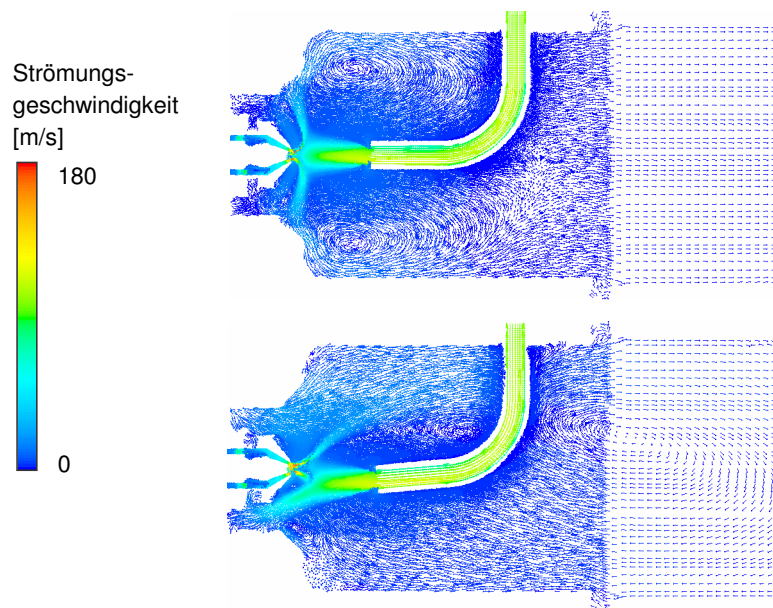


Abb. 4.29: Strömungsprofil in der Mischkammer des ATR-5A Reformers bei einer idealen (oben) und nicht idealen (unten) Geometrie.

Die Simulationen wurden für eine Luftaufteilung berechnet, bei der 60 % der gesamten Luftmenge durch die Zweistoffdüse strömt.

Abb. 4.29 zeigt den Unterschied in der Strömung in der Mischkammer des Reaktors ATR-5A in einer idealen und einer maximal abweichenden Geometrie. Man sieht, dass zwischen der Zweistoffdüse und dem Dampfrohr sich eine extrem unsymmetrische Lage eingestellt hat. Dies würde einen wesentlichen Einfluss auf das Sprühbild des Kraftstoffs haben und den Prozess der Verdampfung verschlechtern. Ein Einfluss auf die Gemischqualität am Ende der Mischkammer wurde dagegen nicht identifiziert.

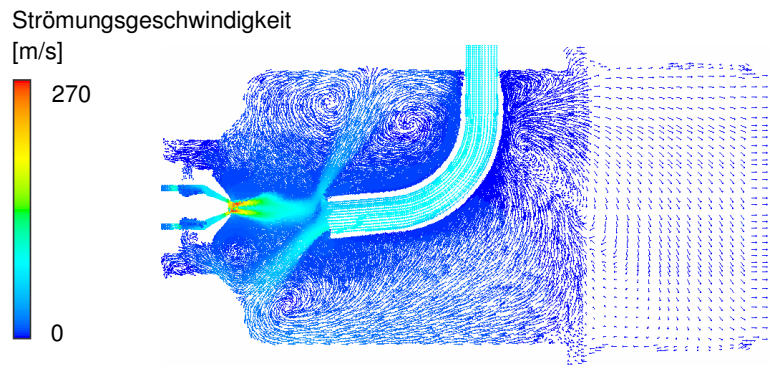


Abb. 4.30: Strömungsprofil in der Mischkammer des ATR-5B Reformers bei einer nicht idealen Geometrie.

Im Reaktor ATR-5B hat sich die Situation viel weniger geändert (siehe Abb. 4.30 im Vergleich zu Abb. 4.25). Der Grund dafür ist, dass die berücksichtigten Ungenauigkeiten in der Geometrie vor allem die Richtung des Dampfstroms ändern. Im Reaktor ATR-5B ist die dynamische Wirkung des Dampfstroms im Verhältnis zur Luftströmung und damit auch die Auswirkung der Geometrieänderungen viel schwächer als im ATR-5A.

Die in Abb. 4.29 und Abb. 4.30 dargestellten Fälle repräsentieren nur eine extreme Situation, die die Grenzen des Einflusses der Ungenauigkeit der Mischkammergeometrie festlegt. In der realen Anlage ist so eine ungünstige Strömungssituation wie in Abb. 4.29 nicht zu erwarten.

### 4.3 Entwicklung einer neuen Form der Mischkammer (ATR-7 und 8)

Die strömungsdynamischen Simulationen der Mischkammer des ATR5-Reaktors sowie die Experimente mit realen Dieseldieselkraftstoffen zeigen die Notwendigkeit einer neuen Konzeption der Eduktkonditionierung vor dem Eintritt in den mit Katalysator beschichteten Monolith. Die Gemischqualität der Gase zu garantieren ist dabei relativ leicht zu erreichen. Die größte Herausforderung scheint die vollständige Dieselverdampfung und die Verhinderung der Kohlenstoffbildung zu sein, wobei beide Effekte stark miteinander gekoppelt sind.

#### 4.3.1 Analyse der Eigenschaften der Mischkammer des ATR-5

In diesem Kapitel sollen die mittels strömungsdynamischer Simulationen, experimenteller Untersuchungen und praktischer Betriebserfahrungen festgestellten Eigenschaften der Mischkammer des Reaktors ATR-5 kurz zusammengefasst und generalisiert werden. Daraus werden die Anforderungen für ein neues Konzept der Mischkammer genauer definiert.

In der Mischkammer des Reaktors ATR-5 wird Diesel mit kalter Luft mittels der oben genannten Zweistoffdüse zerstäubt und später mit einem heißen (ca. 420 °C) Wasserdampf-Luft-Gemisch erhitzt, verdampft und überhitzt. Durch den Impuls des Wasserdampf-Luft-Gemisches wird die Diesel-Luft-Strömung der Zweistoffdüse nach hinten gegen den Reaktorkopf mit der eingebauten Düse gedrückt. Die Lage der Verdampfungszone hängt sehr stark von der Aufteilung des Luftstroms auf Düse und Dampfzufuhr ab (Abb. 4.31). Die nicht verdampften Dieseltropfen werden auf dieser Weise unter Umständen wieder in Richtung Düse gelenkt.

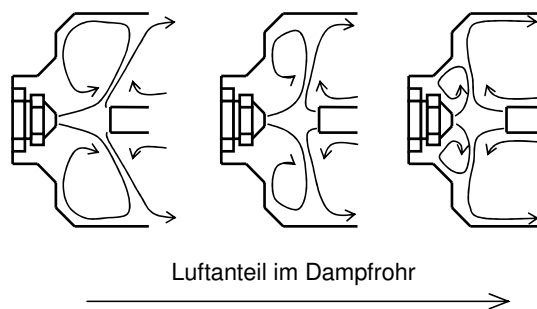


Abb. 4.31: Einfluss der Luftaufteilung auf die Strömungsverhältnisse in der Mischkammer des ATR-5 Reaktors

Im Weiteren hat sich gezeigt, dass für die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Düse vor allem zwei Effekte verantwortlich sein können:

- Rückströmungen und Totwasserzonen im Strömungsprofil in der Nähe der Düse, die die Ablagerung von noch nicht verdampften Tropfen auf der Oberfläche verursachen (Abb. 4.32), und
- die relativ niedrige Temperatur der Düsenoberfläche (Temperaturprofil siehe Kapitel 4.2.6), auf der die schwersiedenden Komponenten des Diesels nicht verdampfen bzw. sogar auskondensieren können.

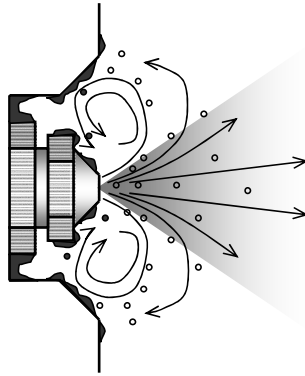


Abb. 4.32: Schematische Darstellung der Prozesses der Bildung von Ablagerungen in der Mischkammer des ATR-5 Reaktors

Dies bedeutet, dass an der Spitze der Düse relativ günstige Bedingungen für die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen vorhanden sind.

Wie experimentelle Untersuchungen zeigten, ist die Wirkung einer kalten Oberfläche für die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen von großer Bedeutung (siehe Kapitel 2.3.3).

In der Kombination mit einer unterbrochenen Oxidation bilden sich auf einer kalten Oberfläche kohlenstoffhaltige Ablagerungen auch bei Kraftstoffen, die sonst eine relativ geringe Tendenz zur Rußbildung aufweisen. Ein Beispiel zeigt Abb. 4.33. Bei der Verbrennung von Butan werden idealerweise keine Spuren von Ruß identifiziert (Abb. 4.33 links – die Glasoberfläche über der Flamme bleibt klar). Wird aber in die Flamme eine kalte Oberfläche hineingeführt, kommt es zur intensiven Bildung von Kohlenstoff. Verantwortlich dafür sind sowohl die Wärmeableitung an der Wand (Abkühlung der Reaktionszone) als auch die Zerstörung reaktiver Zwischenprodukte (z.B. Radikale) durch Reaktionen an der Wandoberfläche /61/.

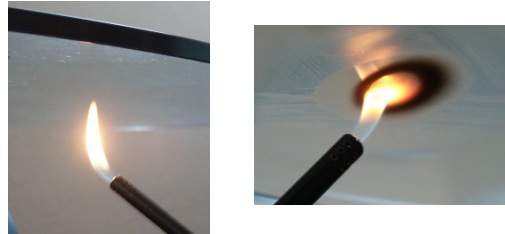


Abb. 4.33: Rußbildung bei der Verbrennung von Butangas auf einer kalten Oberfläche (rechts), im Vergleich zur rußfreien Verbrennung (links)

Um die oben genannten Effekte zu verhindern, soll die Kraftstoffdüse vom Gas umgeströmt werden, so dass sich auf der Oberfläche keine Tröpfchen bzw. Partikel ablagern können. Im Bereich, wo sich noch nicht verdampfter Kraftstoff befindet, sollte es allgemein zu keinen Rückströmungen kommen.

Was die Strömungsverhältnisse beim Mischen von Gase betrifft, weist die Mischkammer des ATR-5 Reaktors gute Eigenschaften auf. Im Hinblick auf den Charakter der Strömung kann die Mischkammer in zwei Zonen unterteilt werden (Abb. 4.34). In der vorderen Partie befinden sich starke Verwirbelungen und Rückströmungen, die zur intensiven Mischung beitragen. Im nachfolgenden Strömungsverlauf der zweiten Zone ist die Strömung viel gleichmäßiger und ohne jegliche Rückströmung, so dass sich die Strömungsgeschwindigkeit ausgleicht.

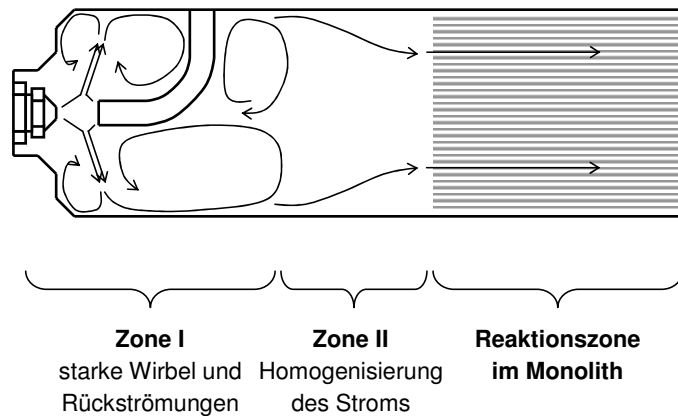


Abb. 4.34: Schematische Darstellung des Strömungsprofils in der Mischkammer des ATR-5

Ein fast absolut gleichmäßiges Profil kann man aber nur mit einer sehr langen Ausgleichzone (in der Regel 4 bis 10-fache Länge des Durchmessers) erreichen.



Eine andere Möglichkeit stellen Einbauten wie Siebe, Lochblenden, Elemente mit engen parallelen Kanälen usw. dar. Ein Beispiel dafür, wie effektiv Einbauten für Mischung und Homogenisierung der Strömung sein können, ist ein Perlator. Es handelt sich um ein System von feinen Drahtnetzen in der Mündung der Wasserleitung, das im Schnitt quer zur Strömung einen gleichmäßigen Druckverlust bewirkt. Vor diesem Netz entsteht eine starke Verwirbelung. Die mit der dynamischen Wirkung des Wasserstroms angesaugte Luft wird intensiv mit Wasser gemischt.



Abb. 4.35: Wirkung der Einbauten auf die Strömungshomogenisierung. Freier Strom (links) und Wasserstrom mit Luft in einem Perlator gemischt und homogenisiert (rechts).

Die Verwendung von Einbauten in einer Mischkammer mit der Einspritzung von flüssigem Kraftstoff ist jedoch fraglich. Vor allem kann hierdurch die Gefahr der Kohlenstoffbildung auf deren Oberflächen deutlich steigen. Das sieht man am Beispiel des autothermen Reformers ATR-4, der sich in seiner Konstruktion im Bereich der Mischkammer nur durch eine kürzere Vorkammer vom ATR-5 unterscheidet. In der ersten Variante wurde zwischen Mischkammer und Vorkammer eine Blechplatte mit mehreren gebohrten Löchern eingebaut, die das Strömungsprofil homogenisieren sollte (Abb. 4.36). Die Wirkung dieses Einbaus hat sich jedoch als negativ herausgestellt. Es kam zu Temperaturschwankungen in der Mischkammer und zur starken Rußbildung. Die exotherme Vorreaktion wurde damit ebenfalls gestört. Diese Erfahrung spricht eindeutig gegen der Nutzung von Einbauten im Bereich der Kraftstoffverdampfung und / oder im Bereich der Kraftstoffoxidation, da diese damit unterbrochen werden könnten.



Abb. 4.36: Einbau zur Homogenisierung des Strömungsprofils im Reaktor ATR-4

Der mit Katalysator beschichtete Monolith, über dem die Reformierungsreaktion abläuft, beeinflusst auch die Strömung in der Mischkammer. Aus dieser Sicht soll der Monolith auch als ein Teil der Mischkammer gesehen werden. Den Einbau des Monolithen im Reformier zeigt Abb. 4.37. Der Monolith besteht aus parallelen Kanälen mit der Breite von ca. 0,8 mm. Diese Struktur wirkt über den Druckverlust  $\Delta p$ , der eine Funktion des dynamischen Drucks  $p_d$  des Stroms ist, vergleichmäßigend auf die Strömung. Für laminare Strömungen gilt:

$$\Delta p = p_d \cdot \left( \zeta_{Ein} + \frac{64}{Re} \cdot \frac{l}{D_h} + \zeta_{Aus} \right) \quad (46)$$

wobei  $\zeta_{Ein}$  und  $\zeta_{Aus}$  die Verluste am Eintritt beziehungsweise am Austritt bewerten,  $Re$  die Reynoldszahl des Stroms,  $l$  die Länge des Kanals und  $D_h$  der hydraulische Durchmesser des Kanals sind. Der dynamische Druck wird für eine inkompressible Strömung als

$$p_d = \frac{1}{2} \rho \cdot u^2 \quad (47)$$

definiert, wobei  $\rho$  die Dichte des Stroms und  $u$  die mittlere volumetrische Strömungsgeschwindigkeit sind. Da der Druckverlust mit steigender Geschwindigkeit ansteigt, hat dies einen sehr positiven Einfluss auf die Homogenisierung des Stroms. Die CFD-Simulationen zeigen, dass auch in dem Fall, in dem sich noch in der unmittelbaren Nähe vor dem Eintritt in den Monolith Verwirbelungen befinden, das Geschwindigkeitsprofil im Monolith sehr gleichmäßig ist, so dass die maximale

Abweichung der Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr als 5 % beträgt. Der Monolith stellt als Einbauelement selbst eine sehr wirksame Maßnahme zur Homogenisierung der Strömung dar.



Abb. 4.37: Einbau des mit Katalysator beschichteten Monolithen im autothermen Reformer ATR-4

Die bereits verwendete Zweistoffdüse Modell 970 zeigt sich hierfür weniger geeignet, obwohl sie ein Sprühbild mit sehr feinen Tropfen erzeugt. Außer dem relativ hohen Druck- und Energieverlust (in der Größenordnung von  $10^{-1}$  bis  $10^0$  bar) auf der Luftseite, ist der größte Nachteil die Temperaturempfindlichkeit (nahe  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Hinzu kommt die starke Verbindung zwischen dem Diesel- und dem Luftdurchfluss, welches die Regelung schwieriger gestaltet. Für die weitere Entwicklung der Mischkammer wäre deshalb die Benutzung einer Einstoffdüse wünschenswert.

Der prinzipielle Charakter der Strömung in der Mischkammer, wie ihn Abb. 4.34 zeigt, ist im allgemeinen von Vorteil. Im Hinblick auf das Verfahren der Kraftstoffverdampfung ist aber ein neues Konzept erforderlich.

### 4.3.2 Konzept einer neuen Mischkammer (ATR-7)

Um die oben genannten Probleme der vollständigen Dieselverdampfung und der Kohlenstoffbildung zu bewältigen, wurde unter der Bezeichnung ATR-7 ein neues Konzept für die Konstruktion der Mischkammer entworfen und im Weiteren untersucht. Die Mischkammer soll in zwei Zonen getrennt werden. Das Konzept einer solchen Mischkammer ist in Abb. 4.38 gezeigt.

In die erste Zone, als Verdampfer bezeichnet, wird heißer Wasserdampf zugeführt und flüssiger Diesel mittels einer Einstoffdüse eingespritzt und zerstäubt. Diesel soll in der Umgebung des ca. 400 °C heißen Dampfes deutlich schneller verdampfen als im Falle eines Gemischs bestehend aus Wasserdampf und Luft. Hierfür wäre die Temperatur des Wasserdampf-Luft-Gemischs um ca. 100 – 150 K niedriger. Die Dieselverdampfung findet bei diesen Temperaturen nur sehr langsam statt, da das Destillationsende des Diesels bei mehr als 300 °C liegt.

Die Temperatur der Mischkammeratmosphäre muss mindestens um ca. 50 K höher liegen als die Siedetemperatur des Diesels. Das kann aber im allgemeinen Fall dem Anspruch widersprechen, die Zündtemperatur des Kraftstoffs in der Mischkammer nicht zu überschreiten. Die Abwesenheit von Sauerstoff im Verdampfer sorgt dafür, dass es nicht zur Zündung kommen kann. Sehr wichtig ist, dass die Wasserdampfatmosphäre im Verdampfer einen Inhibitor für die Rußbildung darstellt.

Zu dem Gemisch aus Wasser- und Dieseldampf wird dann in der zweiten Zone kalte Luft (Umgebungstemperatur) zugemischt.

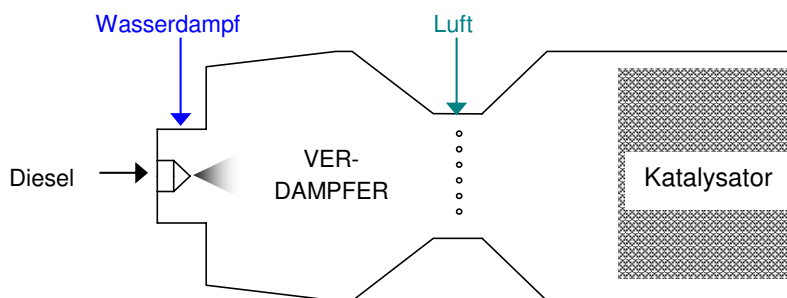


Abb. 4.38: Schema der Mischkammer (ATR-7)

Um eine schnelle Mischung und eine gute Gemischqualität zu erreichen, ist eine ausgeprägte Wirbelstruktur notwendig. Damit die Gase bei möglichst hohen Geschwindigkeiten gemischt werden, geschieht dies im verengten Raum, wo die Luft

radial aus mehreren engen Öffnungen zugeführt wird, die gemeinsam einen Kreis formen (Abb. 4.39). Es handelt sich aber nicht um das Prinzip eines Venturi-Rohrs.

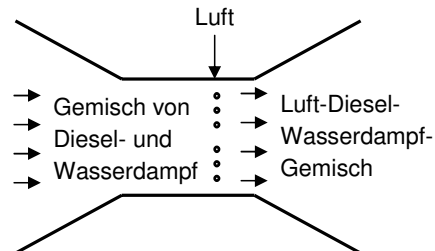


Abb. 4.39: Luftzuführung in der Mischzone.

Bei der beschriebenen Konstruktion wird nur Wasser thermisch vorbereitet (verdampft und überhitzt), Kraftstoff und Luft werden im kalten Zustand zugeführt. Das verringert die Zahl der Reformerkomponenten und ermöglicht eine kompaktere Bauweise. Der Wasserverdampfer kann separat angeordnet sein oder in den Reformierungsapparat integriert werden.

#### 4.3.2.1 Tauglichkeitsbewertung der Entwürfe auf Basis von CFD-Simulationen

Nach dem oben beschriebenen Konzept der Mischkammer wurde mit dem CFD-Programm Fluent 6.1 eine strömungsdynamische Simulation berechnet. Wegen der vorhandenen Symmetrie wurde nur ein 60 ° Ausschnitt betrachtet. Für die Dralldruck-Zerstäuberdüse wurde ein von Fluent angebotenes Zerstäubungsmodell „pressure swirl atomizer“ verwendet. Als Modellstoff für Diesel wurden die Eigenschaften von n-Tetradekan übernommen, wie auch bei den früheren Modellen des Reformers ATR-5.

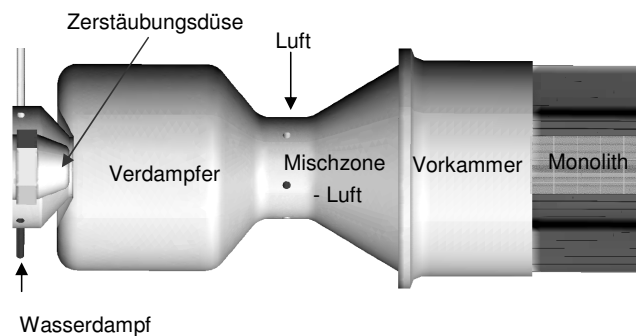


Abb. 4.40: Erster Entwurf der Modellgeometrie der Mischkammer ATR-7

Die Geometrie der Mischkammer wird in Abb. 4.40 dargestellt. Sie entspricht dem oben beschriebenen Konzept, das an Hand von Abb. 4.38 diskutiert wurde. Wasserdampf wird tangential in der Nähe der Zerstäubungsdüse zugeführt und mittels einer Düse axial in die Verdampfungszone geleitet. Dieses Konzept soll zu einer stärkeren Verwirbelung und einer schnelleren Verdampfung im Bereich des Sprühbilds führen. Weitere Randbedingungen sind vom ATR-5B ( $5 \text{ kW}_{el}$ ) übernommen worden.

Im folgenden werden die Simulationsergebnisse diskutiert. Abb. 4.41 zeigt das Temperaturprofil der Mischkammer. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur des Wasserdampfs im Bereich des Sprühbilds aufgrund der zur Verdampfung abgeführten Wärme deutlich absinkt. Die Temperatur entspricht zum Teil auch der Qualität der Mischung. Die Simulation zeigt, dass schon ca. 1,5 cm nach der Luftzuführung Wasserdampf und Luft homogen gemischt werden. In der Vorkammer wird das Gemisch von der heißen Wand und vom Monolith erhitzt.

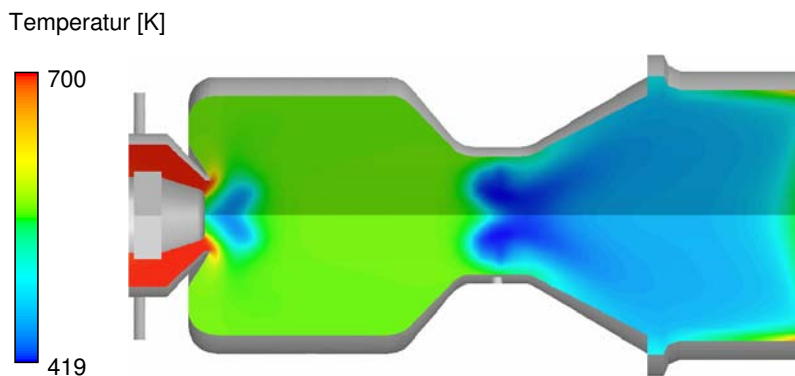


Abb. 4.41: Temperaturprofil des ersten Entwurfs für die Modellgeometrie der Mischkammer des ATR-7

Die Qualität des Wasserdampf-Luft-Dieseldampf-Gemischs am Eintritt in den Monolithen ist sehr gut; die maximale Abweichung der Konzentrationen der einzelnen Stoffe von der mittleren Konzentration beträgt für alle Stoffe ca. 1 %.

Die Sprühbildsimulation zeigt, dass fast die gesamte Menge von n-Tetradekan schon nach 1,5 cm verdampft ist. Einige Tropfen können jedoch mehr als 7 cm weit fliegen. Wenn man realen Diesel betrachtet, dessen Destillationsende bei ca.  $350 \text{ °C}$  liegt, kann die Situation aber ungünstiger sein. Außerdem enthält Artik Diesel der Firma Aral (AA) noch 1,9 Vol.-% Destillationsrückstand, bestehend aus verschiedenen schwer siedenden Kohlenwasserstoffen und Mineralien (Asche). Obwohl die

#### 4 Strömungsdynamische Simulationsrechnungen

---

Kohlenstoffbildung in der Wasserdampfumgebung relativ unwahrscheinlich ist, kann aufgrund des Destillationsrückstandes teilweise eine Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen stattfinden. Eine solche Gefahr kann die strömungsdynamische Simulation nicht direkt aufzeigen.

Gemäß der strömungsdynamischen Simulation weist die Mischkammer gute Eigenschaften auf, was die Qualität des Gemischs betrifft. Weitere Optimierungen der Konstruktion könnten aus dieser Sicht für den Reformier eine passende Lösung erzielen.

### 4.3.3 Zyklonförmige Mischkammerkonstruktion (ATR-8)

Wenn der Kraftstoff eine gewisse Menge von schwer siedenden Kohlenwasserstoffen und Mineralien (Asche) enthält, ist die vollständige Verdampfung physikalisch nicht möglich. Wenn die nicht verdampften Rückstände bis zum Monolith strömen, bedeutet dies eine Gefahr durch die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Damit wird die katalytische Aktivität absinken. Deshalb ist es wichtig, diese Rückstände aus dem Gasstrom zu entfernen. Die nicht verdampften Partikel sollen noch vor der Luftzuführung aus dem Hauptstrom entfernt werden. Die weiter beschriebenen Konstruktionen gehen vom dynamischen Prinzip aus, durch Nutzung der Zentrifugalkraft, z.B. in einem Zyklonabscheider, nicht verdampfte Flüssigkeit abzutrennen. Den Verdampfer als einen klassischen Zyklon zu konstruieren, in den Dampf und Diesel beide tangential zugeführt werden, scheint nicht günstig zu sein. Vor der Zerstäubungsdüse soll sich ein freier Raum von mindestens ca. 3 - 4 cm befinden, um die Verdampfung zu ermöglichen, bevor die Tropfen die Wand erreichen. Ein solcher Verdampfer wäre viel zu groß, insbesondere wenn man bedenkt, dass der Reaktor noch thermisch isoliert werden muss. Deshalb wurde ein Kompromiss erarbeitet, bei dem die Zerstäubungsdüse in der Reaktorachse bleibt und nur Wasserdampf tangential zugeleitet wird. Das Schema ist in Abb. 4.42 dargestellt.

Die Öffnung, die den Austritt aus dem Verdampfer darstellt, wird konstruktiv nach hinten verschoben, so dass ein ringförmiger Spalt zwischen dieser Öffnung und der Wand des Verdampfers entsteht. Die nicht verdampften Partikel sollen mittels der Zentrifugalkraft der Strömung in diesen Spalt gerichtet werden, während die Gasphase weiter aus dem Verdampfer strömt. Die in dem Spalt abgelagerten Rückstände sollen die Strömung in der Mischkammer nicht stören.

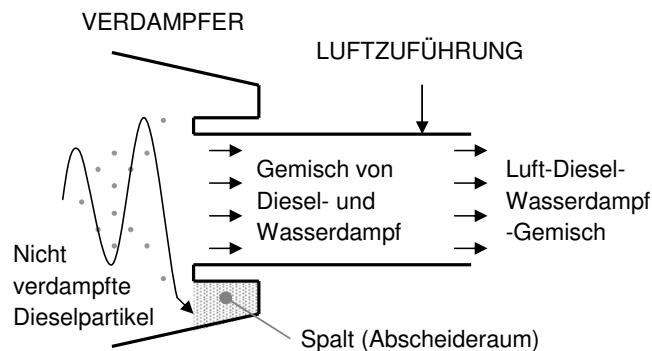


Abb. 4.42: Prinzip der Abtrennung der nicht verdampften Dieselpartikel aus dem Gasstrom



Ein ähnliches Prinzip zur Entfernung von nicht verdampften Benzinpartikeln aus dem Hauptstrom eines Vergasers, mittels eines Zyklons, wurde in /76/ beschrieben. Dort handelt es sich um eine Rezirkulation von Benzin, die für die vollständige Verdampfung sorgen soll. Die hier beschriebene Lösung betrachtet nur die Rückstände, die nicht mehr verdampfen werden können.

Das oben beschriebene Konzept der Mischkammer wurde zum Patent angemeldet /77/.

##### 4.3.3.1 Vergleich verschiedener Konzeptvarianten

Abb. 4.43 zeigt drei mögliche Konzepte für dieses Prinzip. Sie unterscheiden sich nur in der Form des Verdampfers. In allen Fällen wird Wasserdampf tangential zugeführt. Alle Konstruktionsvarianten gehen vom Zyklonprinzip aus.

Jede Lösung folgt einem speziellen Ansatz:

*Variante A:* Der breiteste Teil liegt hinten, der Verdampfer verengt sich nach vorne. Wenn die Geschwindigkeit der spiralförmigen Strömung des Wasserdampfs ungefähr konstant bleibt, sollte deshalb die Zentrifugalkraft gerade vorne ihr Maximum erreichen und damit effektiv die nicht verdampften Rückstände abtransportieren.

*Variante B* lehnt sich am meisten einem Zyklonabscheider an, mit dem Unterschied, dass die Partikel nicht tangential zugeleitet werden. Wasserdampf kommt vom hinteren Teil des Verdampfers und formt eine Spiralströmung entlang der Wand bis zur Zerstäubungsdüse. Dann kehrt sich die Strömung um und strömt in der Nähe der Verdampferachse nach vorne. Ein solcher Strömungstyp charakterisiert einen Zyklonabscheider. Die Achse sollte mittels des spiralförmigen Dampfstroms von den Partikeln gesäubert werden. Diese strömen nach außen, wo sie mit der äußeren Rückströmung in der Nähe der Düse abgelagert werden. Diese Lösung macht die Säuberung der Mischkammer einfacher.

In *Variante C* wird Wasserdampf ganz in der Nähe der Zerstäubungsdüse zugeführt und expandiert in einer Düse, die gerade im Bereich der Dieseleinspritzung liegt. Die Konstruktion ist an eine Zweistoffdüse angelehnt, die ein besseres Mischen mit der flüssigen Phase im Vergleich zu den Varianten A und B garantieren soll. Dampf wird dann stark nach außen entlang der Wand geführt und nimmt die noch nicht verdampften Dieseltropfen mit. Gleichzeitig wird nahe der Achse eine Rückströmung erzeugt und sorgt dafür, dass alle Partikel nur im äußeren Raum bleiben.

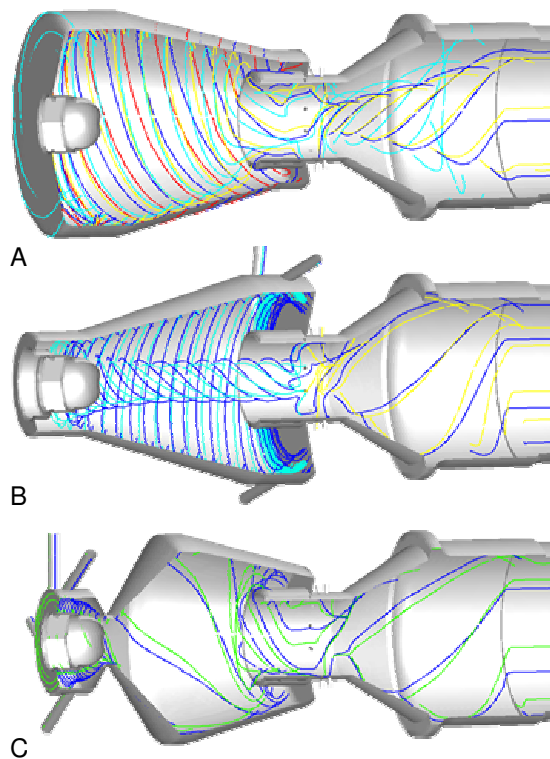


Abb. 4.43: Unterschiedliche Konzepte der zyklonförmigen Mischkammer mit berechneten Stromlinien

Die Wirkung auf die Dieseltropfen kann zwar qualitativ vorhersagt werden, quantitativ ist dies jedoch für eine komplexe Strömung nicht möglich.

Abb. 4.44 zeigt das Temperaturprofil für alle oben beschriebene Varianten A - C. Weil diese Konstruktionen nur eine Verbesserung der Mischkammer aus Abb. 4.38 darstellen, ist es nicht überraschend, dass die Temperaturprofile gewisse Ähnlichkeiten aufzeigen. Es gelten die gleichen Aussagen wie für das Temperaturprofil in Abb. 4.41.

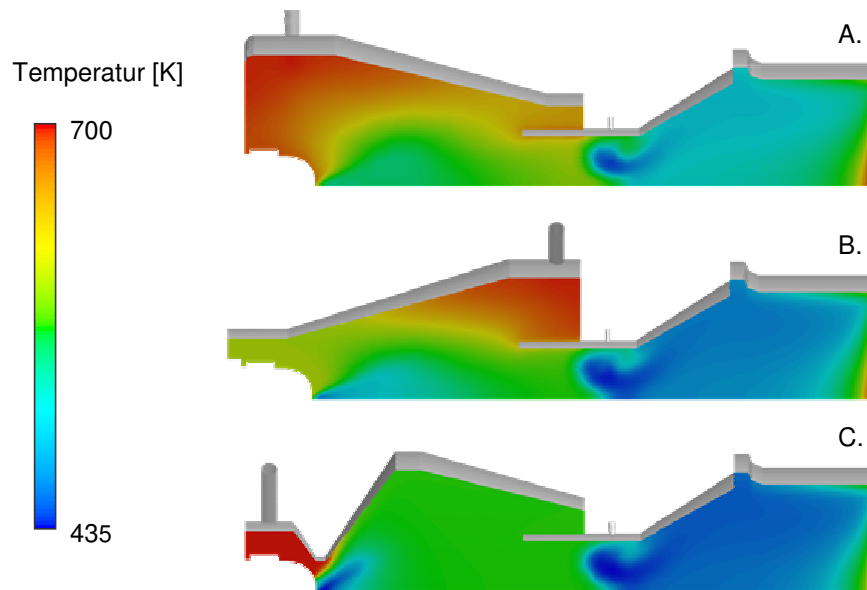


Abb. 4.44: Temperaturprofil der unterschiedlichen zyklonförmigen Varianten der Mischkammer

Die Temperatur- (Abb. 4.44) und Konzentrationsprofile (Abb. 4.45) zeigen auf, dass die Variante C am schnellsten eine homogene Mischung erzeugt. Dafür sorgt eine starke Turbulenz nach der Dampfexpansion aus der Düse. Bei den Varianten A und B läuft der Mischungsprozess deutlich langsamer. Die Qualität des Gemischs am Austritt des Verdampfers zeigt jedoch keine großen Unterschiede zwischen den Varianten A - C. Nach der Luftzuführung sehen die Profile für alle Varianten fast gleich aus. Die Zusammensetzung des Gases am Eintritt in den Monolithen ist in allen Fällen sehr homogen. Die Abweichungen sind im Bereich  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  % und sind somit unter der Genauigkeit des  $k$ - $\epsilon$  Turbulenzmodells. Dies kann aber auch in der Tatsache begründet sein, dass die Modellgeometrie symmetrisch berechnet wird. Symmetrisch berechnete Modelle weisen in Fluent bei turbulenter Strömung manchmal deutlich gleichmäßigere Ergebnisse auf als bei einer kompletten 3D-Geometrie.

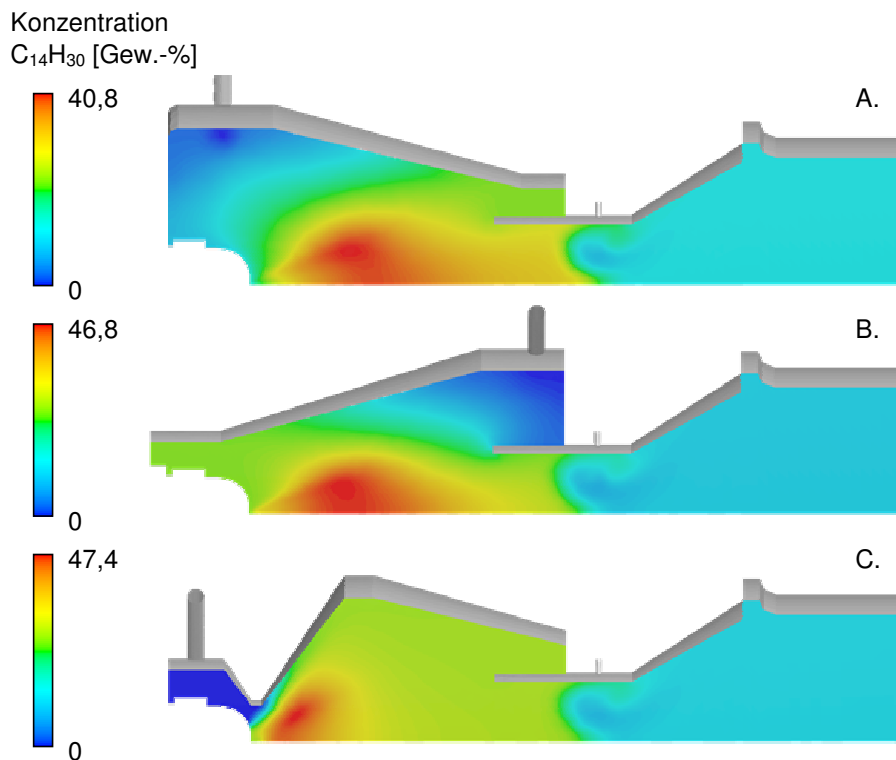


Abb. 4.45: Konzentrationsprofil des n-Tetradekans (Modellstoff für Diesel) für die unterschiedlichen zyklonförmigen Varianten der Mischkammer

Am wichtigsten ist die Betrachtung des Sprühbilds. Dieses zeigt an, wie schnell Diesel verdampft wird. Die zweite wichtige Aufgabe ist der Verbleib des Dieselerückstands.

Abb. 4.46 zeigt die Konzentration des noch nicht verdampften Diesels im Verdampfer. Weil die Zerstäubungsdüse unabhängig von der Gasströmung arbeitet, sind diese Profile kurz nach der Dieseleinspritzung nur eine Funktion der Düsenparameter und für alle Fälle nahezu identisch. Erst in größeren Entfernungen von der Düse wirken sich die Strömungsverhältnisse auf die Tropfenbahnen deutlicher aus. Dieser Sachverhalt lässt sich besser in Abb. 4.47 erkennen, wo auch einzelne Tropfen dargestellt sind.

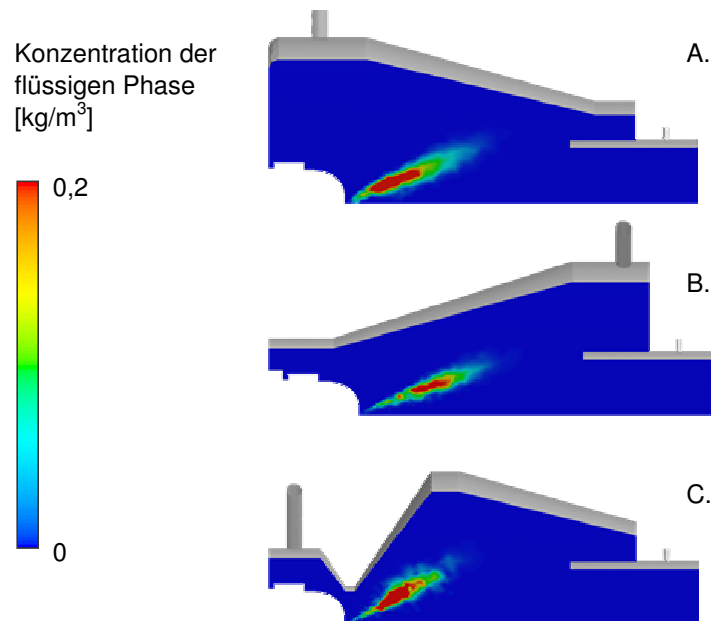


Abb. 4.46: Sprühbild - Konzentration der flüssigen Phase im Verdampfer

Der Abscheideeffekt der Verdampferkonstruktion zeigt sich wegen der Rückströmung in der Achse für die Variante C am effektivsten. Andererseits ist hier aber das Risiko, dass einige noch nicht verdampfte Tropfen mit diesem Strom auf die hintere Wand gedrückt werden.

Außer den oben genannten Unterschieden zeigen die Ergebnisse der drei berechneten Modelle der Mischkammer ein sehr ähnliches Verhalten auf.

Die Simulationsergebnisse sind jedoch nicht eindeutig. Bei Betrachtung von n-Tetradekan als Modellstoff für Diesel kann die Simulation nicht auf alle Schwierigkeiten bei Zerstäubung und Verdampfung aufmerksam machen. Dazu ist eine Annäherung an die realen Dieseeigenschaften nötig, analog zu den experimentellen Untersuchungen. Die Erfahrung mit dem Reaktor ATR-5 spricht eindeutig gegen der Variante B. Ablagerungen, hervorgerufen durch die Rückstände im Kraftstoff in unmittelbaren Nähe der Kraftstoffdüse, würden in kurzer Zeit zur Verstopfung der Düse führen und damit ihre weitere Funktion entscheidend behindern. Auch in der Variante A kommt es in der Nähe der Düse zu störenden Wirbeln, die auf eine mögliche Ablagerung eines geringen Teils des zerstäubten flüssigen Kraftstoffs auf der Düsenoberfläche hindeuten können. Die Notwendigkeit, die Kraftstoffdüse umströmen zu lassen, damit sich auf der Oberfläche keine Partikel

ablagern können, favorisiert die Variante C. Konkrete konstruktive Lösungen müssen noch erarbeitet und optimiert werden.

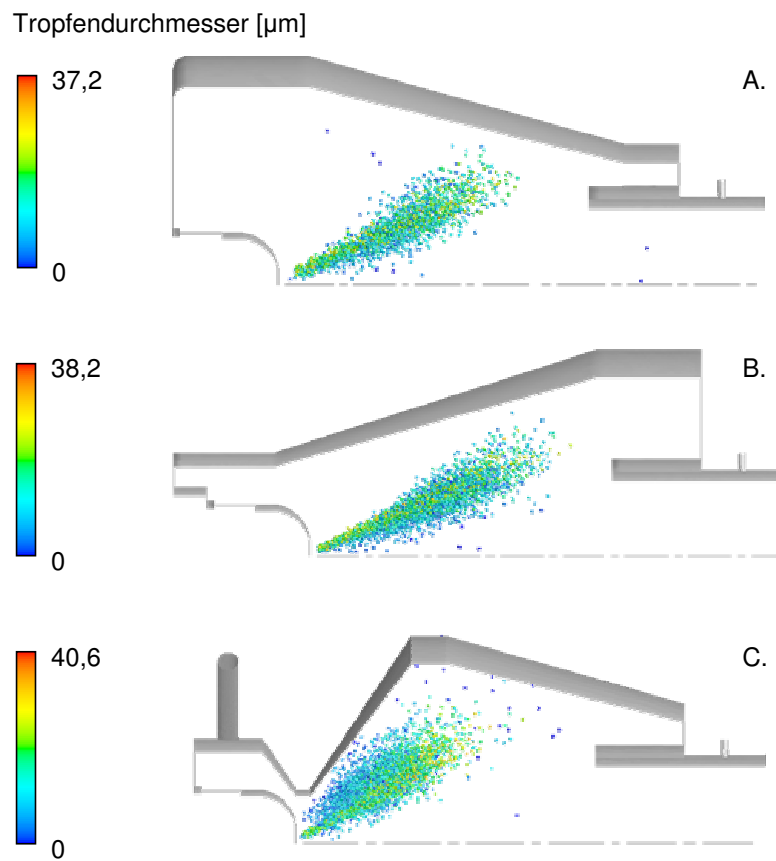


Abb. 4.47: Sprühbild mit Tropfendurchmesseranzeige

#### 4.4 CFD Modell der Mischkammer des ATR-7 Reaktors

Mit Hinblick auf die exakte Konstruktion des Reformers und auf mögliche fertigungstechnische Schwierigkeiten wurde eine Form der Mischkammer, die möglichst optimal die Eigenschaften des Konzeptes aus Kapitel 4.3.2 erfüllen soll, ausgewählt und berechnet. Eine Darstellung dieser Mischkammer zeigt Abb. 4.48.

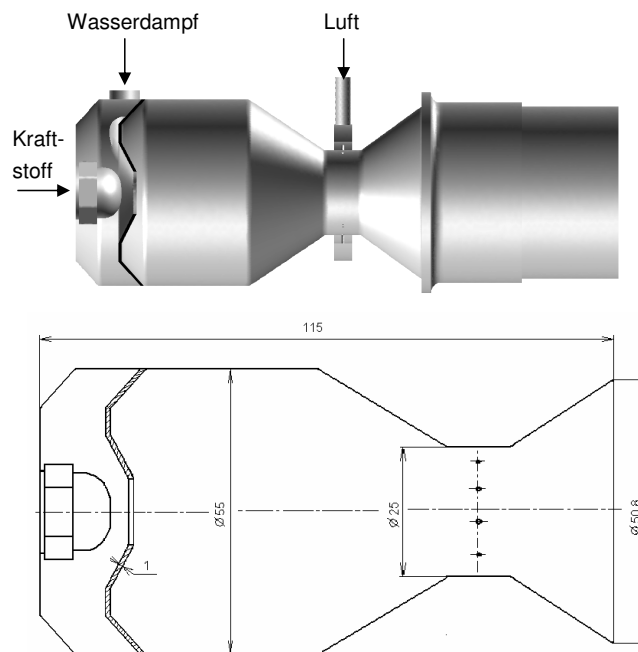


Abb. 4.48: Mischkammer des Reformers ATR-7; 3D Konzept (oben) und Skizze mit Abmessungen (unten)

Wasserdampf wird tangential durch ein bzw. mehrere Rohre zugeführt. Im ersten Versuch soll die Dampftemperatur der typischen Einstellung im ATR-5, die 420 °C beträgt, entsprechen. Eine für den Betrieb optimale Einstellung muss danach experimentell festgestellt werden. Für die Kraftstoffeinspritzung wird die Basisvariante der Dralldruckzerstäubungsdüse Modell 121 mit einer Bohrung von 0,1 mm verwendet. Vor der Düse befindet sich als Einbau ein 1 mm dickes Blech, das die Dampfströmung auf eine solche Weise umlenkt, dass sich

- der Wasserdampf gleichmäßig verteilt,
- der Wasserdampf die Düse umströmt,
- die Strömung sich in die positive axiale Richtung ausrichtet und
- sich mit dem Sprühbild des eingespritzten Kraftstoffs vermischt.

Diese Art der Dampfeindüsung trägt die Merkmale einer Zweistoffdüse. Hinter dem Verdampferteil der Mischkammer befindet sich die Luftzuführung, die aus insgesamt 12 Löchern mit 1 mm Durchmesser besteht. Die Abweichung dieser Bohrungen von der radialen Richtung beträgt  $15^\circ$ . Dies soll eine Rotation erzeugen, die zur besseren Mischung beiträgt.

#### 4.4.1 Symmetrisches Modell

Wegen der geometrischen Symmetrie wird nur ein Ausschnitt von  $60^\circ$  modelliert. Zur späteren Optimierung der Dampfungsführung wird ein vollständiges 3D-Modell berechnet, in dem aber wegen des enormen Rechenaufwands nicht die Kraftstoffverdampfung betrachtet wird.

Die produzierte Reformatmenge des Reaktors ATR-7 soll einer elektrischen Leistung der Brennstoffzelle von  $5 \text{ kW}_{\text{el}}$  entsprechen. Die entsprechenden Randbedingungen für die Edukte Luft, Wasser und n-Tetradekan sind:

Medium	Massenstrom	Eintrittstemperatur
Luft	5,8 kg/h	20 °C
Wasser	3,1 kg/h	420 °C
n-Tetradekan (Dieselersatz)	1,3 kg/h	20 °C

Tab. 4.4: Stoffströme und Eintrittstemperaturen der Edukte im ATR-7

Abb. 4.49 zeigt das Strömungsprofil entlang der Mischkammer. Man sieht zwei Gebiete mit höherer Geschwindigkeit:

- Im Bereich der Dampfeindüsung vor der Kraftstoffdüse, wo Wasserdampf mit dem Sprühbild des Diesels gemischt werden sollen. Dies ist wichtig für die schnelle Verdampfung des Kraftstoffs.
- Im Bereich der Luftzuführung. Diese Wirbelzone ist für die Qualität des Gemischs verantwortlich und deshalb sind hier starke Turbulenzstrukturen erwünscht.

Wie sich diese beiden Zonen der höheren Strömungsintensität auf die Gemischverhältnisse auswirken, wird in Abb. 4.50 und Abb. 4.51 gezeigt. Wegen der Kraftstoffverdampfung kommt es nach der Kraftstoffeinspritzung zu einer deutlichen Absenkung der Dampftemperatur.



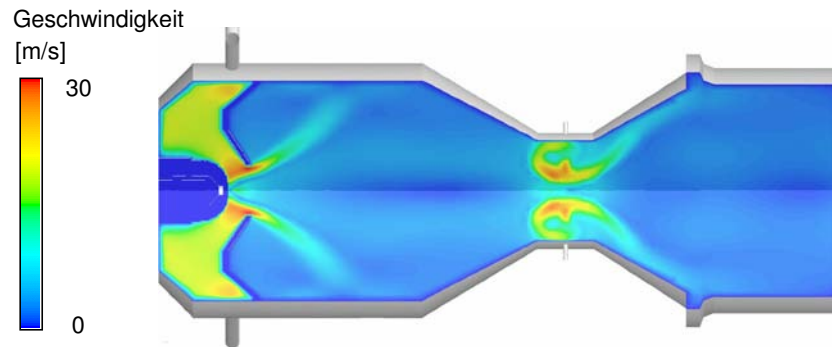


Abb. 4.49: Geschwindigkeitsprofil entlang der Mischkammer des ATR-7

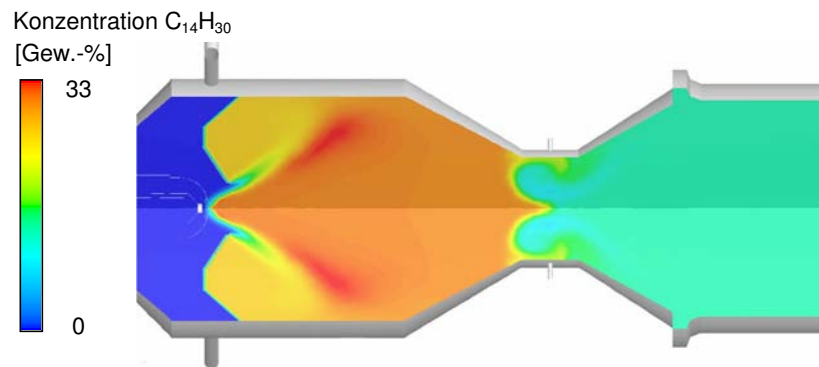


Abb. 4.50: Konzentration des gasförmigen n-Tetradekans entlang der Mischkammer des ATR-7

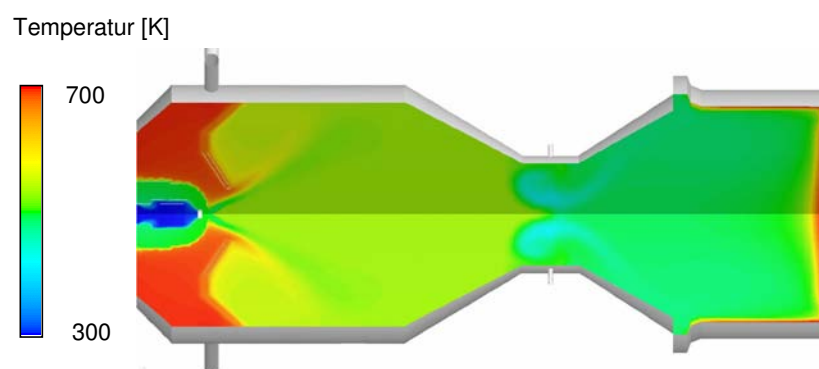


Abb. 4.51: Temperaturprofil entlang der Mischkammer des ATR-7

Die Charakteristika der Mischkammer, was Einspritzung, Zerstäubung und Verdampfung des Kraftstoffs betrifft, zeigen Abb. 4.52 und Abb. 4.53. Man sieht, dass der flüssige Kraftstoff (in diesem Fall n-Tetradekan als Modellstoff) nach ca. 3 cm vollständig verdampft ist. Ob dies auch auf den Einsatz von realem Diesel zutrifft, muss experimentell untersucht werden.

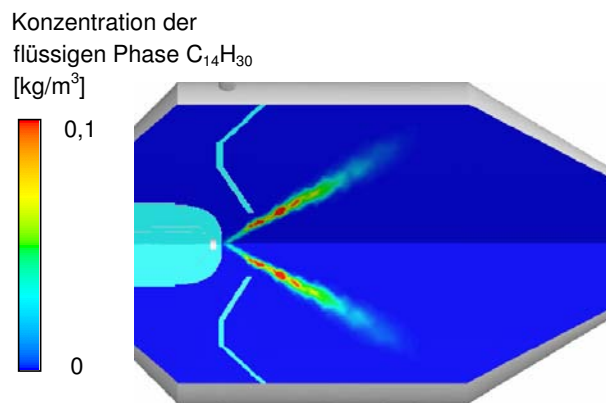


Abb. 4.52: Sprühbild des Kraftstoffs in der Mischkammer des ATR-7

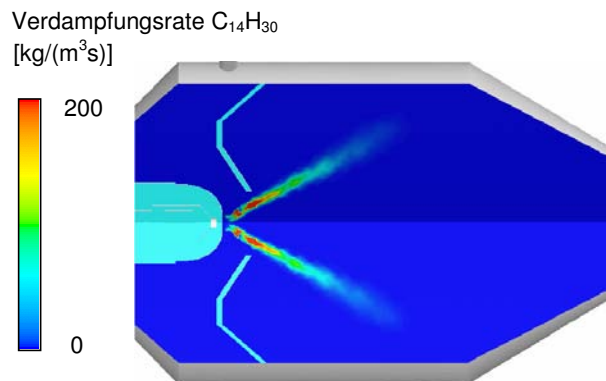


Abb. 4.53: Verdampfungsrate des Kraftstoffs in der Mischkammer des ATR-7

#### 4.4.2 Temperaturprofil der Kraftstoffdüse

Da die Düse von heißem Wasserdampf (ca. 420 °C) umgeströmt wird, besteht die Gefahr, dass bereits im Düseninneren der Kraftstoff den Siedepunkt erreichen kann. Abgesehen von einer möglichen Pyrolyse des Kraftstoffs und Bildung von Kohlenstoff würde dies zu einem enormen Druckanstieg führen und die weitere Funktion der Düse entscheidend stören. Die Erwärmung des Dieselmotorkraftstoffs auf ca.

200 °C, d.h. bis zum Siedebeginn, ist kritisch. Um festzustellen, ob der Einsatz einer solchen Düse aus diesem Grund überhaupt in Frage kommt, wurde ein Temperaturprofil der Düse berechnet.

Abb. 4.54 zeigt ein 3D Modell der Einstoffdüse für die Simulation. Da sich in der Düsenumgebung keine Rückströmung einstellt, ist eine Berechnung der gesamten Mischkammer nicht notwendig. Es wurde die innere Strömung des Kraftstoffs in der Düse berechnet und im Bereich der Außenströmung nur ein kleiner Abschnitt der Mischkammer in unmittelbarer Nähe der Wasserdampfeindüsung. Im Vergleich zur Realität soll es sich hierbei um eine Zweiphasenströmung handeln. Da aber der Sinn der Simulation vor allem in der Vorhersage des Temperaturprofils liegt, scheint dies nicht notwendig zu sein. Wichtig ist es nur eine möglichst genaue Berechnung des Wärmeaustausches in der Düse zu garantieren. Die Strömungen innerhalb und außerhalb der Düse wurden separat berechnet, so dass es zu keiner Vermischung der zwei Medien kommt. Für den natürlichen Wärmeübergang außen an der Düse wurde der Wert des Wärmeübergangskoeffizienten auf  $5 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  eingestellt, was ein typischer Wert für die natürliche Konvektion ist.

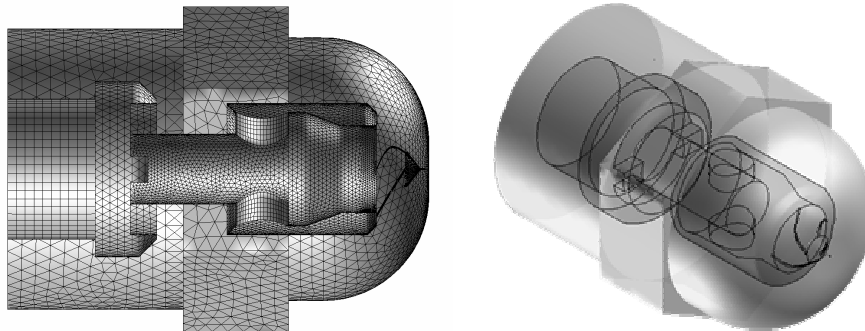


Abb. 4.54: Einstoffdüse - vernetzte Modellgeometrie mit einer 3D Ansicht

Abb. 4.55 zeigt das Temperaturprofil der Mischkammer im Bereich der Dieseleinspritzung. Das Temperaturprofil der Düse ist detaillierter in Abb. 4.56 dargestellt.

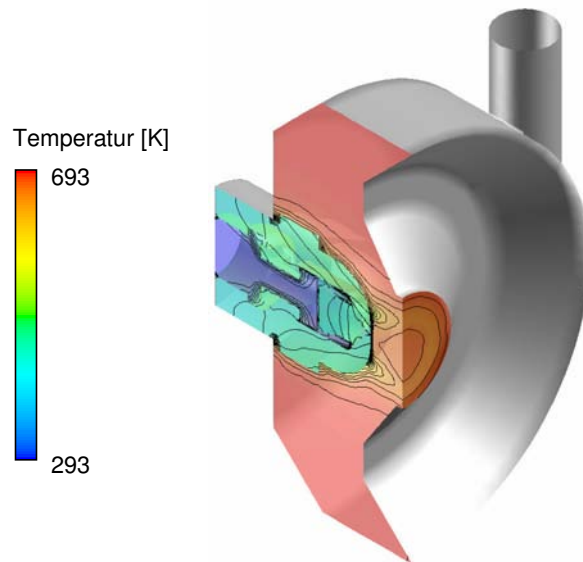


Abb. 4.55: Temperaturprofil der Mischkammer des Reaktors ATR-7 im Bereich der Dampfeindüse und der Dieseleinspritzung

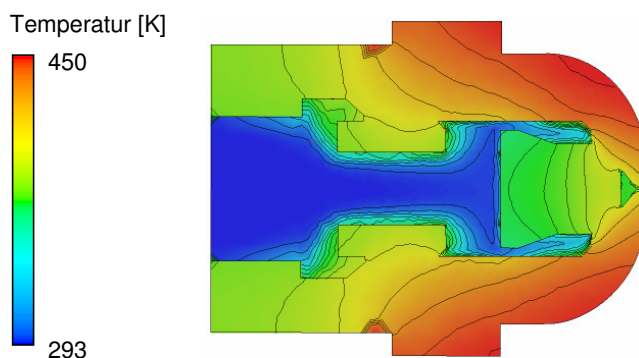


Abb. 4.56: Temperaturprofil der Düse im ATR-7

Lokal kann die Düse auf bis zu ca. 180 °C erhitzt werden. Die Außentemperatur der Düse liegt bei ca. 120 °C. Die Temperatur des Kraftstoffs steigt an der Düsenspitze auf ca. 110 °C an und befindet sich noch weit unterhalb der Siedetemperatur.

Bei Experimenten mit dem Glasreaktor und Wasser als Dieselerersatzstoff wurde eine Außentemperatur der Düse von 145 °C gemessen. Dies könnte darauf hinweisen, dass die wirkliche Temperatur höher als die berechnete liegen kann.

#### 4.4.3 Dampfeindüsung

Für die Kraftstoffverdampfung ist es wichtig, dass sich das Sprühbild der Einstoffdüse mit dem Wasserdampfstrom vermischt, wie es in Abb. 4.57 dargestellt ist. Wenn das Sprühbild anders als der Hauptstrom des Dampfs verläuft, kann eine schnelle vollständige Verdampfung nicht garantiert werden. Laut der Angaben des Herstellers weist die Düse Modell 121 mit der Bohrung von 0,1 mm ein hohlkegelförmigen Sprühbild mit dem Sprühwinkel von  $60^\circ$  auf. Die Dampfeindüsung sollte auf eine solche Weise eingerichtet werden, dass sie entsprechend ähnliche hohlkegelförmige Strömungscharakteristiken hat.

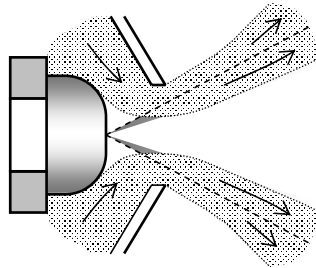


Abb. 4.57: Vermischung des Sprühbilds des Kraftstoffs mit Dampfstrom bei der Dampfeindüsung

Bei einer rein axialen Eindüsung entsteht ein turbulenter Freistrah, der sich in Form eines Vollkegels mit dem Winkel von  $18 - 20^\circ$  verbreitet /48/. Wenn es sich um einen rotierenden Strom handelt, wird die Strömung mit der Zentrifugalkraft mehr nach außen geschleudert und der kegelförmige Strahl wird breiter. Mit steigendem Anteil der Rotation steigt auch die Zentrifugalkraft, so dass im Zentrum ein leerer Kern entsteht und die Strömung bekommt die Form eines Hohlkegels. An den Grenzen zwischen dem Strahl und dem Reaktorrohr bildet sich ein Rezirkulationsgebiet /43/.

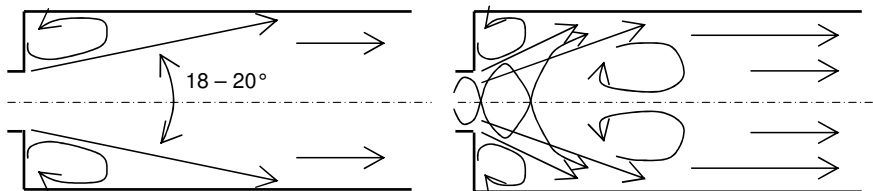


Abb. 4.58: Gaseindüsung in den Reaktor. Links: rein axiale Eindüsung (turbulenter Freistrah, /43/). Rechts: rotierender Strahl.

Wie sich das Geschwindigkeitsprofil in einem Freistrahel entwickelt, wird in /48/ erklärt und in Abb. 4.59 gezeigt. Im sogenannten Kernbereich kurz nach der Eindüsung behält die Strömung den Zustand wie an der Düsenmündung. Der Kern verengt sich stromabwärts und endet auf der Achse in der Entfernung, die ca. dem Vierfachen des Durchmessers der Düsenmündung entspricht. Durch die Interaktion mit der Umgebung bilden sich die Strömungsprofile in eine Form um, wie sie Abb. 4.59 zeigt. Die mathematische Beschreibung der Strömungsprofile in einem turbulenten Freistrahel findet man in /48/. Entsprechend ähnlich entwickeln sich die Profile auch bei einer Eindüsung eines rotierenden Stroms.

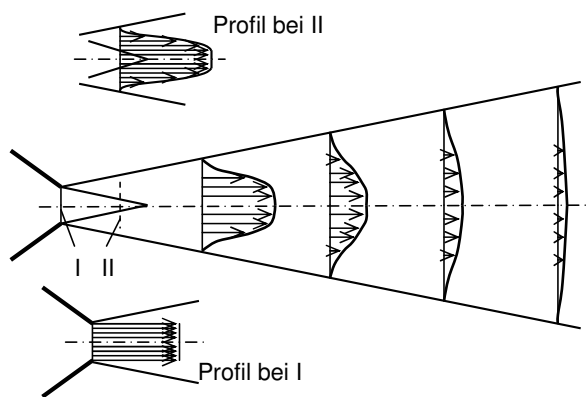


Abb. 4.59: Turbulenter Freistrahel mit Verlauf der Achsengeschwindigkeit /48/

Wasserdampf wird der Mischkammer durch ein, beziehungsweise mehrere Rohre tangential zugeführt, wie es in Abb. 4.48 gezeigt wird. Dies sorgt für eine möglichst gleichmäßige Verteilung vor der Eindüsung und eine gute Vermischung mit dem Sprühbild des Kraftstoffs. Abb. 4.60 zeigt die Auswirkung des Durchmessers der Dampfzufuhr auf die Dampfeindüsung. Es wurden die Fälle mit tangential angeordneten Rohren mit inneren Durchmessern von 6, 8 und 10 mm und drei um  $120^\circ$  versetzte Rohre mit einem inneren Durchmesser von 4 mm untersucht. Die gleichmäßigste Strömungsverteilung findet bei drei parallelen Dampfzuführungen statt, wie man es auch erwarten könnte. Die Unterschiede sind jedoch nicht groß.

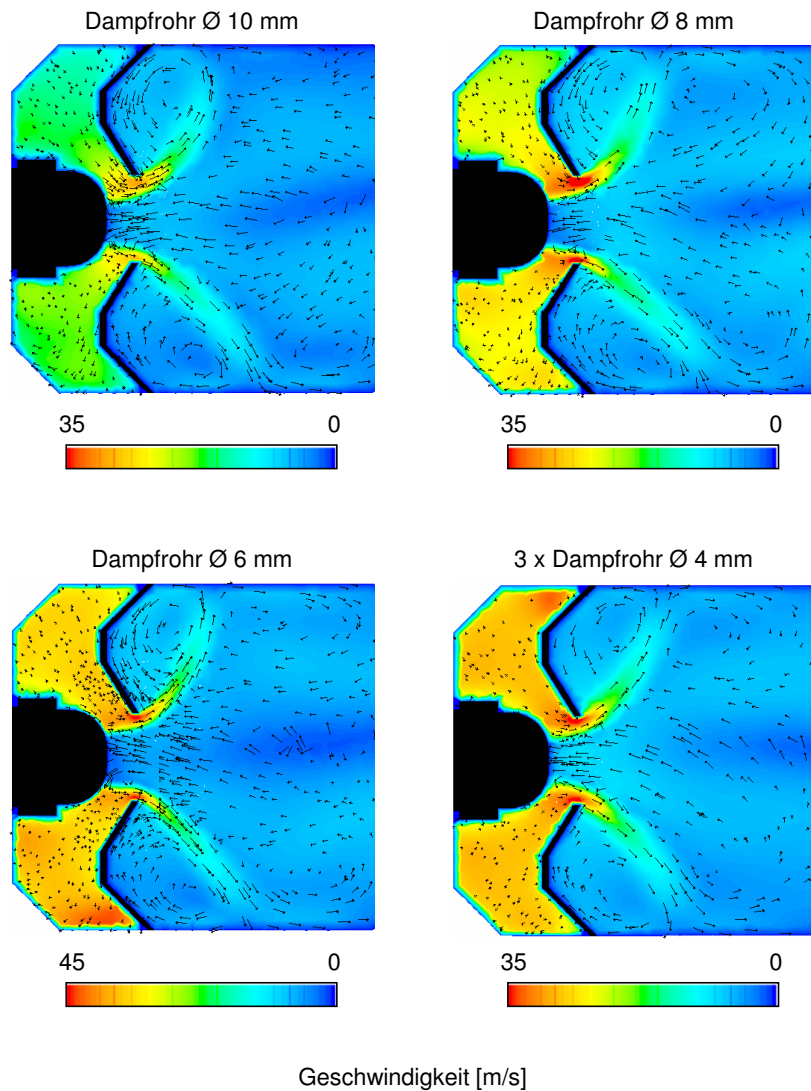


Abb. 4.60: Dampfeindüsung im Abhängigkeit vom Durchmesser des Dampfrohrs

#### 4.4.4 Luftzuführung

Für eine gleichmäßige Luftzuführung in der Mischzone aus mehreren Öffnungen in einer Kreisform, wie sie in Kapitel 4.3.2 beschrieben wurde (Schema siehe Abb. 4.39), soll die folgende Konstruktion sorgen (Abb. 4.61). Von außen wird die Luft in einem Rohr zugeführt. Weiter verteilt sie sich in einem ringförmigen Luftverteiler, aus

dem sie durch mehrere radiale Löcher, die in die innere Wand des Luftverteilers gebohrt sind, in die Mischkammer strömt.

Würden die Löcher mit einer geringen Abweichung (um ca. 5 – 20 °) von der radialen Richtung gebohrt, bekäme die Luft noch eine tangentielle Geschwindigkeit, was mehr Verwirbelung bringt und sich für das Mischen positiv auswirkt.

In dem in diesem Kapitel diskutierten und berechneten Entwurf der Konstruktion beträgt die Radialabweichung der Kanäle 15 °. Die Luftzuführung besteht aus insgesamt 12 Löchern mit einem Durchmesser von 1 mm, wie schon am Anfang des Kapitels erwähnt.

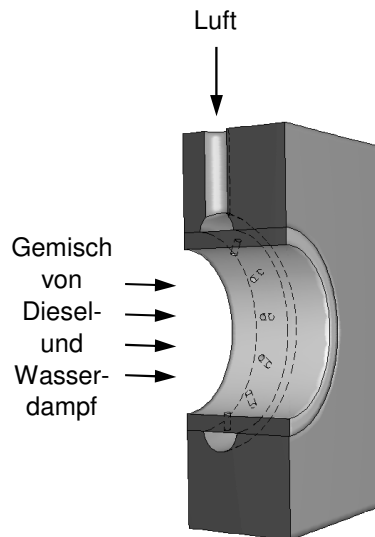


Abb. 4.61: Luftzuführung und -verteilung in der Mischzone

Eine ausgeprägte Wirbelstruktur, die sich im Bereich der Luftzuführung in der Mischkammer entwickelt und für eine gleichmäßige Mischung der Edukten sorgt, zeigt Abb. 4.62. Die Luft wird im kalten Zustand (Umgebungstemperatur) zugeführt und verlässt den Luftverteiler in Form von engen Strahlen, die wegen der oben beschriebenen radialen Abweichung in der Mischkammer eine Rotation erzeugen (Abb. 4.62 links). Auch in der axialen Richtung sieht man eine intensive Verwirbelung, die den Mischungsprozess der Luft mit dem heißen Gemisch von Diesel- und Wasserdampf, das im rechten Bild in Abb. 4.62 von der linken Seite strömt, charakterisiert.



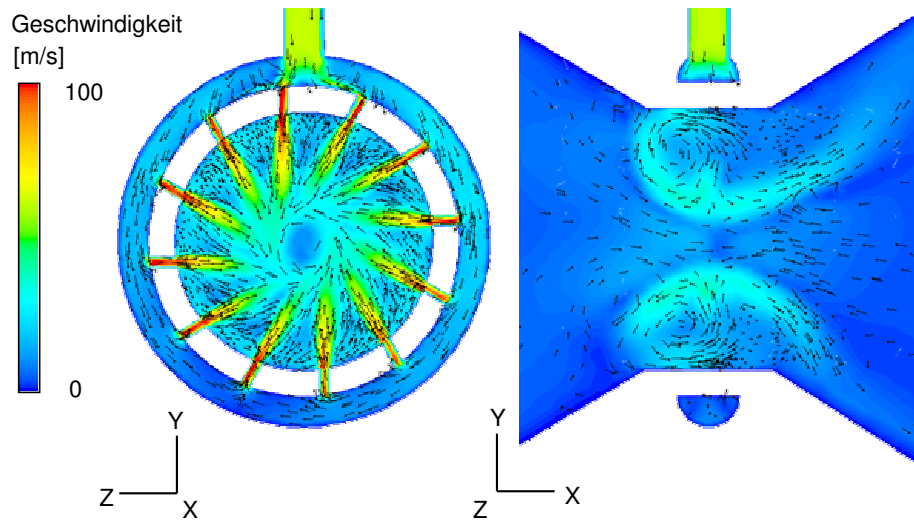


Abb. 4.62: Detail des Strömungsprofils im Bereich der Luftzuführung. Quer zur (links) und entlang (rechts) der Reaktorachse.

#### 4.4.5 Strömungsmodell der kompletten 3D Geometrie

Ein strömungsdynamisches Modell der kompletten 3D-Geometrie weist im symmetrischen Modell ähnliche Strömungsverhältnisse auf und unterscheidet sich nur durch kleinere Unregelmäßigkeiten, wie es ein Vergleich von Abb. 4.49 mit Abb. 4.63 zeigen kann.

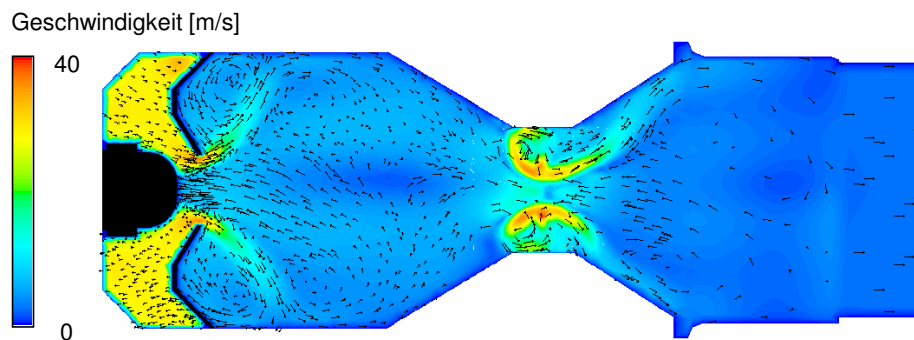


Abb. 4.63: Strömungsprofil entlang der Mischkammer des ATR-7; Modell für die komplette 3D Geometrie

Die Wirkung des Monolithen auf die Strömungsverhältnisse zeigt Abb. 4.64. Obwohl die Strömung noch kurz vor dem Eintritt in den Monolith Verwirbelungen aufweist und nicht homogen ist wie gefordert (Abb. 4.64 links), zeigt das Geschwindigkeitsprofil im Monolith eine relativ gleichmäßige Verteilung auf (Abb. 4.64 rechts). Die Abweichungen überschreiten nicht 5 %.

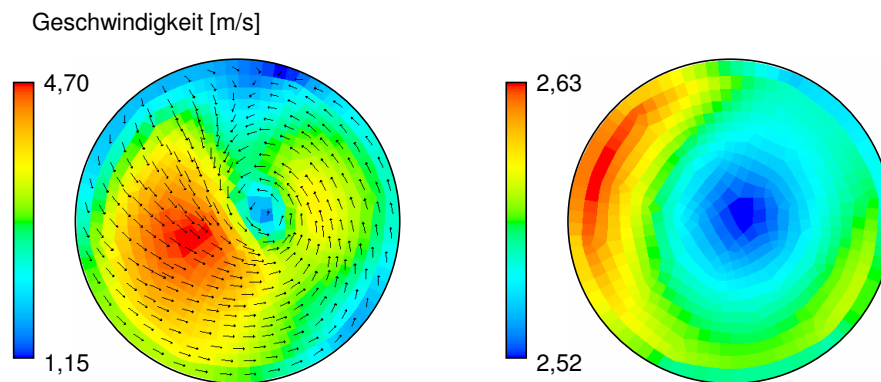


Abb. 4.64: Geschwindigkeitsprofil in der unmittelbaren Nähe des Eintritts in den Monolith (links) und in einer Schnittebene im Monolith 20 mm hinter dem Eintritt

#### 4.5 CFD Modell der Mischkammer des ATR-8 Reaktors

Der erste Konstruktionsentwurf der Mischkammer des Reaktors ATR-8 (Abb. 4.65) entspricht einer Weiterentwicklung der Variante C des ATR-7, die im Kapitel 4.3.3.1 vorgestellt wurde.

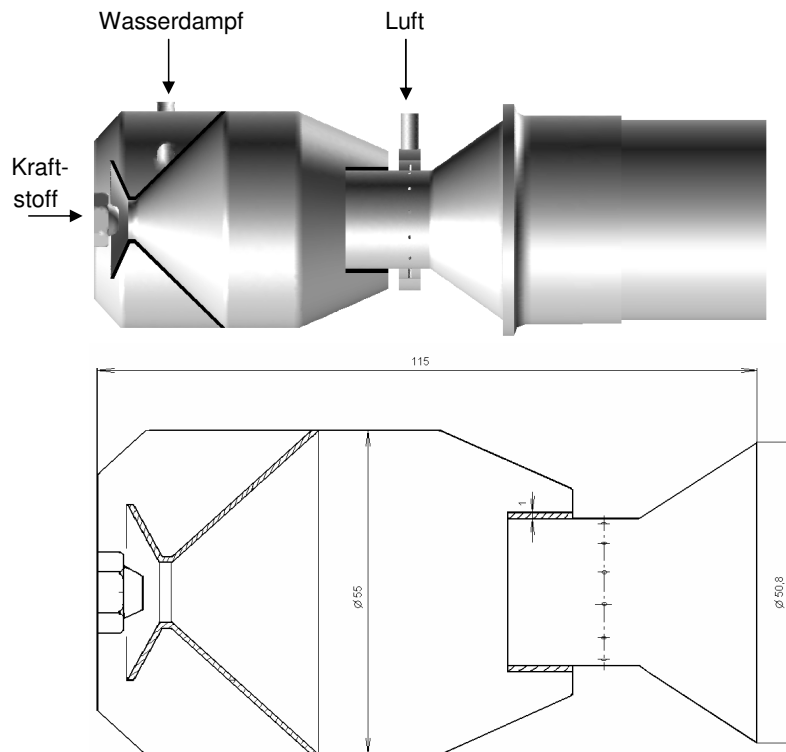


Abb. 4.65: Mischkammer des Reformers ATR-8; 3D Konzept (oben) und Skizze mit Abmessungen (unten)

Außer dem Tauchrohr unterscheidet sich diese Form der Mischkammer des ATR-7 hauptsächlich nur durch eine andere Geometrie der Dampfeindüsung und durch die Verwendung der Dralldruckzerstäubungsdüse Modell 121 V S59, die einen kleineren Düsenkopf als die Basisvariante Modell 121 hat. Mit der geringeren Oberfläche des Düsenkopfs sollte auch die Erwärmung der Düse unterdrückt werden.

Aufgrund der Ähnlichkeit in der Konstruktion weisen die Strömungsprofile in der Mischkammer des Reaktors ATR-8 (Abb. 4.66, Abb. 4.67 und Abb. 4.68) entsprechend ähnliche Eigenschaften und Merkmale auf wie im Reaktor ATR-7 (siehe Kapitel 4.4.1).

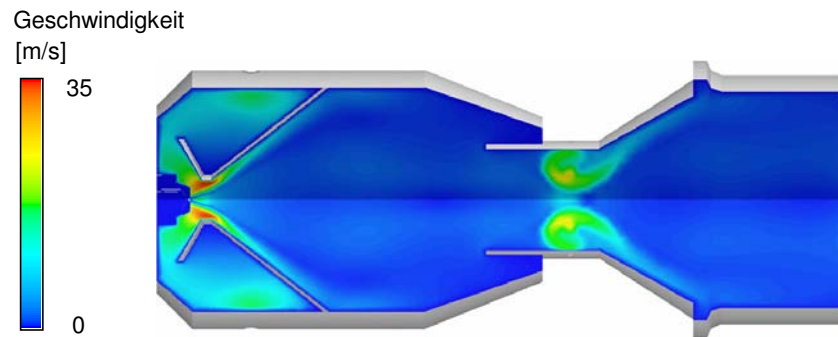


Abb. 4.66: Geschwindigkeitsprofil entlang der Mischkammer des ATR-8

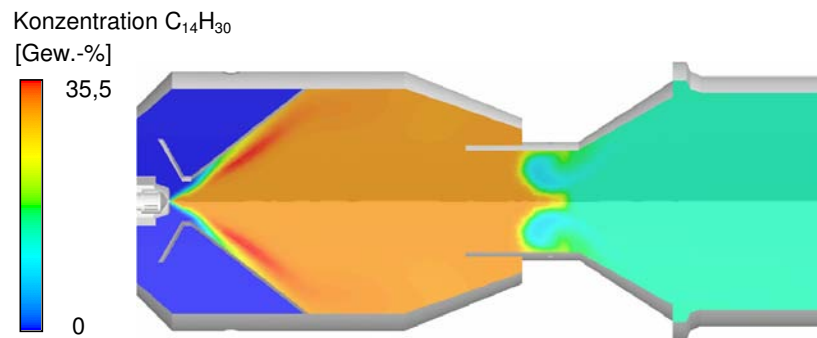


Abb. 4.67: Konzentration des gasförmigen n-Tetradekans entlang der Mischkammer des ATR-8

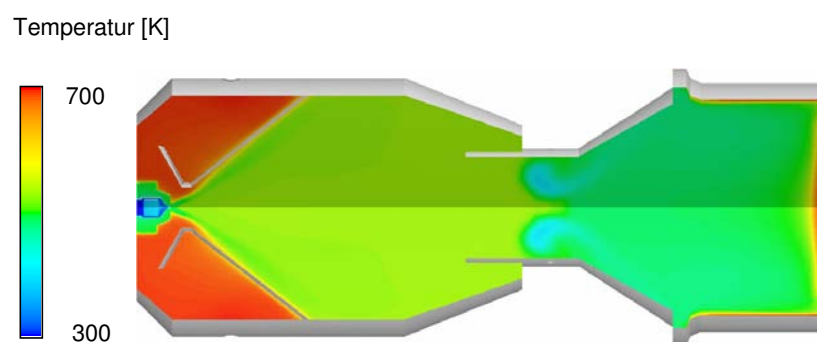


Abb. 4.68: Temperaturprofil entlang der Mischkammer des ATR-8

Wie man es in Abb. 4.66 sehen kann, verbreitet sich der Dampfstrom nach der Dampfeindüse nicht zentrisch, sondern entlang der Reaktorwand. Dafür sind die Zentrifugalkraft des rotierenden Dampfstroms und die Konstruktionsart der Einbauten im Bereich der Dampfeindüse verantwortlich. Die Wand aus einem 1 mm dicken Blech hat eine Hohlkegelform und erweitert sich fortlaufend in der axialen Richtung von der Kraftstoffdüse weg, so dass zwischen dieser Wand und dem Dampfstrom kein Raum für Rückströmungen entsteht. Dieser Mechanismus wird in Abb. 4.69 dargestellt. Gleichzeitig werden schon von Anfang an alle nicht verdampften Tropfen und Destillationsrückstände aus der Reaktorachse nach außen zur Reaktorwand hingeschleudert und später im Abscheideraum der Mischkammer, der in Abb. 4.42 schematisch dargestellt wird, abgelagert.

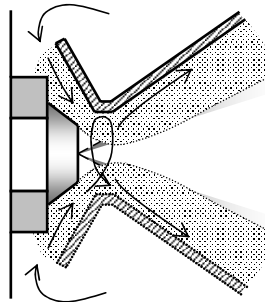


Abb. 4.69: Dampfeindüse in den Reaktor ATR-8

Die Funktion des Abscheiders kann in der CFD-Simulation nicht im Ganzen simuliert werden. Das Modell für das Verhalten der Tropfen beim Auftreffen auf die Reaktorwand ist in Fluent 6.1 nicht ausreichend genau, um diesen Prozess realistisch beschreiben zu können. Es bestehen drei Möglichkeiten, wie dies rechnerisch betrachtet werden kann: Bildung eines flüssigen Films, Abstoßung von der Wand oder weitere Strömungsführung entlang der Wand. In der Realität handelt es sich um eine viel komplexere Problematik. Aussagen zur Funktion der Tropfenabscheidung können deshalb nur aufgrund des Charakters der Strömung gemacht werden. Experimentelle Untersuchungen sind nötig.

Zur Untersuchung der Erwärmung des Kraftstoffs in der Einspritzdüse wurde ein detailliertes Temperaturprofil der Düse berechnet, mit denselben Einstellungen wie im Kapitel 4.4.2. Wie in Abb. 4.70 gezeigt wird, ist hier die Düsenerwärmung nicht so intensiv wie im ATR-7. Das ist dem kleineren Düsenkopf zu verdanken. Auf dem Temperaturprofil im Längsschnitt der Düse (Abb. 4.71) sieht man, dass der Düsenkopf lokal auf bis zu ca. 110 °C erwärmt wird. Die Temperatur der äußeren Düsenoberfläche, die sich außerhalb der Mischkammer befindet, hat eine

Temperatur von ca. 80 °C. Der wichtigste Parameter ist die Erwärmung des Kraftstoffs, die ca. 40 K beträgt, so dass er die Düse mit ca. 60 °C verlässt.

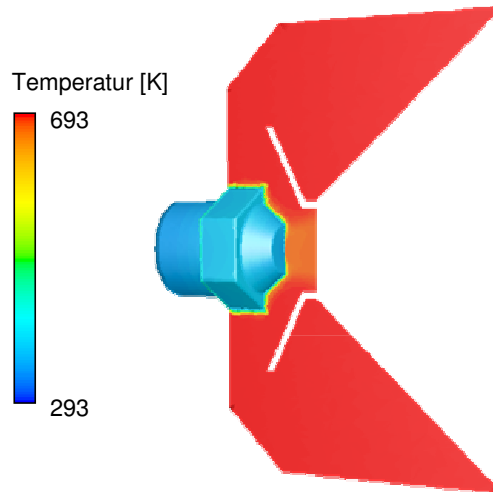


Abb. 4.70: Temperaturprofil der Mischkammer des Reaktors ATR-8 im Bereich der Dampfeindüse und der Dieseleinspritzung

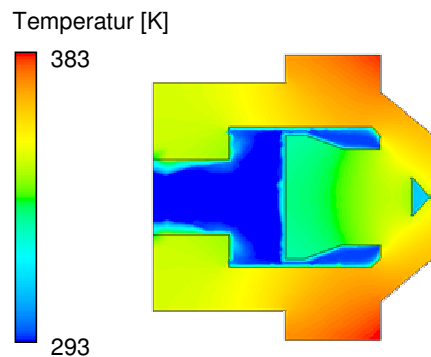


Abb. 4.71: Temperaturprofil der Düse im ATR-8

In der Realität kann sich die Kraftstofferwärmung vom Modell unterscheiden, weil hier nicht alle möglichen Effekte, wie zum Beispiel die komplexe Wärmeübertragung in der gesamten Reaktorkonstruktion, berücksichtigt werden können. Es müsste sich aber um extrem starke Einflüsse handeln, damit die Kraftstofferwärmung für den Betrieb ein Problem bedeuten würde.



## 5 Experimentelle Verifikation der Simulationen mittels Visualisierung der Strömung in Modellreaktoren

### 5.1 Aufgabenstellung

Strömungsdynamische Simulationen der Mischkammer der Reformer für die Typen ATR-5, ATR-7 und ATR-8 zeigen eine hohe Komplexität des Strömungsprofils. Deshalb besteht die Notwendigkeit, die Simulationen mit Experimenten abzugleichen. Außerdem kann eine CFD-Simulation nicht alle möglichen Probleme berücksichtigen. Ein solches Modell beschreibt meistens eine ideale oder gemittelte Situation, die aber in der Wirklichkeit durch verschiedene instationäre Effekte gestört sein kann. Die CFD-Modellierung kann zwar auch instationär berechnet werden, man muss aber davon ausgehen, dass im Modell nicht alle möglichen instationären Effekte berücksichtigt sind. Aus diesem Grund wurde eine Reihe von Experimenten zur Visualisierung des Sprühbilds und der Strömung in der Mischkammer des Reformers durchgeführt. Das Sprühbild von Diesel (im ersten Schritt von Wasser) und die Mischung von zwei Gasen, Luft und Wasserdampf, wurden untersucht.

### 5.2 Visualisierungsmethoden

#### 5.2.1 Visualisierung des Temperaturprofils mit Hilfe einer Thermokamera

Die Beobachtung der Mischung der Gase wäre aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen mit einer Thermokamera möglich. Bei der Verwendung von Plexiglas ist die fotografische Darstellung des Temperaturprofils nicht möglich, da Plexiglas im Messbereich der Thermokamera lichtundurchlässig ist. Daher wurden folgende Materialien auf Infrarottransparenz bei einer Wellenlänge von  $4,5 \mu\text{m}$  (Wellenlänge der maximalen Strahlungsintensität eines Körpers bei 670 K) untersucht, die sich aufgrund der Infrarot-Transmissionsprofile, der Kosten und der Materialeigenschaften für den Bau eines infrarottransparenten Reformers anbieten:

- 1) DURAN, PYREX (Borsilikatglas): 20 bis 45 % Transmission im Infrarotbereich  $3,0 - 4,5 \mu\text{m}$ ; bei 1 mm Wandstärke, Materialkosten gering,
- 2) Quarzglas: 50 bis 90 % Transmission im Infrarotbereich  $2 - 5 \mu\text{m}$ ; bei 1 mm Wandstärke, Materialkosten ca. 400 € pro Reformer.



Vorversuche mit einem DURAN- und Quarzrohr ergaben, dass die Transmission einer Kerze und eines Heißluftgebläses für das DURAN-Rohr nicht ausreichenden, jedoch für das Quarzrohr zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt.

Die Auflösung kleiner Temperaturdifferenzen im Bereich von 10 bis 400 °C ist bei der verwendeten Kamera gut (0,1 bis 0,2 °C).

Bei den Vorversuchen war es möglich, Wasserdampf / Wasserdampf von weniger als 100 °C aufgrund seiner guten IR-Emission mit der Kamera sichtbar zu machen. Innerhalb eines Quarzrohrs besteht das Problem, dass dieses schnell die Temperatur des Wasserdampfes annimmt und dass an der Innenseite des Rohrs Wasser so schnell kondensiert, dass keine Aussagen über die Sichtbarkeit des Dampfstroms gemacht werden können.

Für eine Modellierung der Mischkammer des ATR-5 Reformers wird mit Temperaturen der Wände im Bereich von ca. 250 – 300 °C und des Wasserdampfes von ca. 380 – 420 °C gerechnet. Die Emissionskoeffizienten für eine Wellenlänge von 4,5 µm sind 0,93 für Wasser und 0,9 für Quarz. Die Mischkammerwände würden aufgrund ihrer Temperatur im gleichen Wellenlängenbereich strahlen und die Strahlung des Wasserdampfes teilweise überlagern. Wenn man vom Stefan-Boltzmann-Gesetz ausgeht, ergibt sich ein Faktor zwischen der Strahlungsintensität des Wasserdampfes und der Mischkammerwände im Bereich von 2,2 bis 3,5. Zur besseren Unterscheidung der Strahlungsquellen wäre aber ein Wert im Bereich einer Größenordnung erforderlich. Größere Temperaturdifferenzen haben dabei einen positiven Einfluss. Die Verwendung eines Lichtfilters für die Kamera wäre sinnvoll, da man andere Wellenlängen als die des Wasserdampfes herausfiltern könnte.

### **5.2.2 Visualisierung des Sprühbilds**

Die im Reformer verwendete Düsen erzeugen sehr feine Tropfen der Flüssigkeit (Diesel bzw. Wasser) bei einem mittleren Durchmesser von ca. 15 – 30 µm, die im diffusiven Licht optisch kaum sichtbar sind. Das Sprühbild kann mit einer starken Beleuchtung von einer möglichst kleinen Lichtquelle sichtbar gemacht werden, wenn die Lichtstrahlen durch die Tropfen gestreut werden. Der Winkel zwischen der Lichtquelle und der Kamera spielt hier eine entscheidende Rolle. Experimentell wurde festgestellt, dass sich für einen Winkel von ca. 150 ° die besten Ergebnisse ergeben (Abb. 5.1).

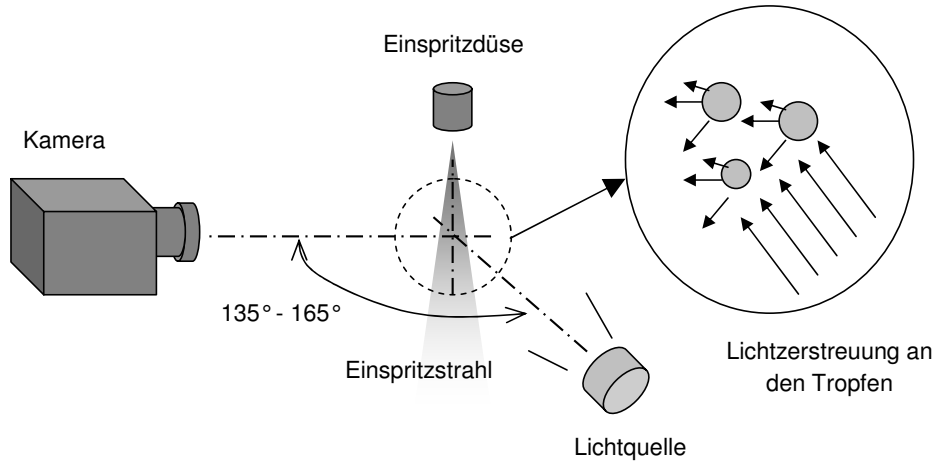


Abb. 5.1: Visualisierung des Sprühbilds mit Streulicht

Bei den Vorversuchen wurde eine 2 kW Lichtquelle benutzt. Für die Verwendung der Hochgeschwindigkeitskamera Hitachi HIMAC, die bis zu 10 000 Aufnahmen pro Sekunde auf einen ISO-400 Hochgeschwindigkeitsfilm macht, ist dies nicht ausreichend. Messungen haben gezeigt, dass mindestens 4 solcher Lichtquellen benötigt werden.

Versuche mit Gegenlichtphotographie, bei denen sich hinter dem Glasreaktor eine große gleichmäßig beleuchtete Fläche befand, führten nicht zum Erfolg. Der Kontrast war zu gering.

### 5.2.3 Visualisierung des Temperaturprofils und des Sprühbilds mit der Schattenbildmethode

Eine andere Möglichkeit der Visualisierung stellt die sogenannte Schattenbildmethode dar. Das Prinzip basiert auf dem unterschiedlichen Brechungsindex von Medien mit unterschiedlicher Dichte.

Licht wird durch die Wechselwirkung von Medien gebremst. Der Brechungsindex

$$n = c_0/c \quad (48)$$

bezeichnet diese Änderung, wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Medium und  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum sind. Für Gase gibt es gemäß [78] ein einfaches Verhältnis zwischen dem Brechungsindex und der Dichte:

$$n - 1 = k \cdot \rho \quad (49)$$

wobei  $k$  der Gladstone-Dale-Koeffizient ist, mit einem Wert von  $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  für Luft unter Normalbedingungen.

Bei der Schattenbildmethode wird meistens planparalleles Licht benutzt. Bei einem homogenen Medium wird der Schirm gleichmäßig beleuchtet. Gebiete mit unterschiedlicher Temperatur, unterschiedlicher Zusammensetzung, Druckwellen oder anderen Effekten, die Inhomogenitäten für den Brechungsindex in dem durchgestrahlten Medium bilden, verursachen eine Beugung der Lichtstrahlen und sind auf dem Schirm als helle oder dunkle Gebiete sichtbar (Abb. 5.2). Mehr zur Schattenbildmethode und zu anderem Verfahren, der sogenannten Schlierenmethode, die auf einem ähnlichen Prinzip beruht, findet man in /78/. Ein Beispiel wird in Abb. 5.4 rechts gezeigt.

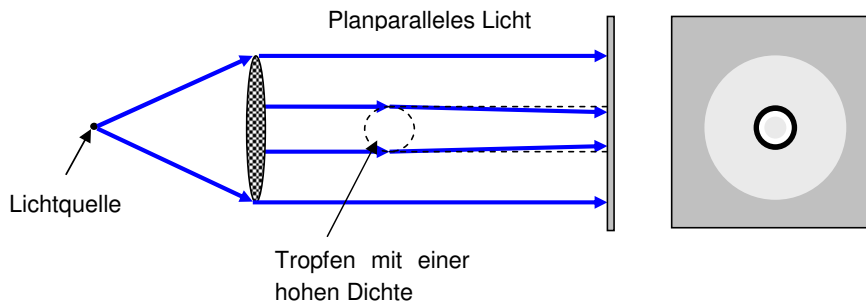


Abb. 5.2: Prinzip der Schattenbildmethode /78/

Ein Vorteil der Schattenbildmethode besteht darin, dass sie sowohl für die Visualisierung des Sprühbilds als auch für die Visualisierung des Mischens von zwei Gasen mit unterschiedlicher Temperatur und / oder Dichte verwendbar ist.

Erste Vorversuche wurden mit Sonnenlicht gemacht. Weil sich die Sonne in einer Entfernung von ca.  $1,5 \cdot 10^8 \text{ km}$  von der Erde befindet, sind zwei Lichtstrahlen aus einem Punkt der Sonnenoberfläche bei der Beobachtung von der Erde aus fast ganz genau parallel. Da aber die Sonne von der Erde unter einem Winkel von ca.  $0,5^\circ$  gesehen wird, kann das Sonnenlicht nur in erster Näherung als parallel betrachtet werden. Deshalb eignet es sich nicht für präzise Anwendungen der Schattenbildmethode.

Die Vorversuche wurden mit Sonnenlicht und einem freien Strahl von Helium in der Luftumgebung durchgeführt. Ein Blatt Papier in ca. 20 cm Entfernung von der Heliumeindüsung diente als Schirm. Das Schattenbild auf dem Schirm zeigte genug Kontrast (Abb. 5.3). Ähnliche Schattenbilder lassen sich z.B. mit einer Kerzenflamme

machen, die die heiße aufsteigende Luft noch bis 20 cm über der Flammenspitze sichtbar machen (Abb. 5.4 links).



Abb. 5.3: Heliumstrom in der Luftumgebung, Schattenbild mit Sonnenlicht

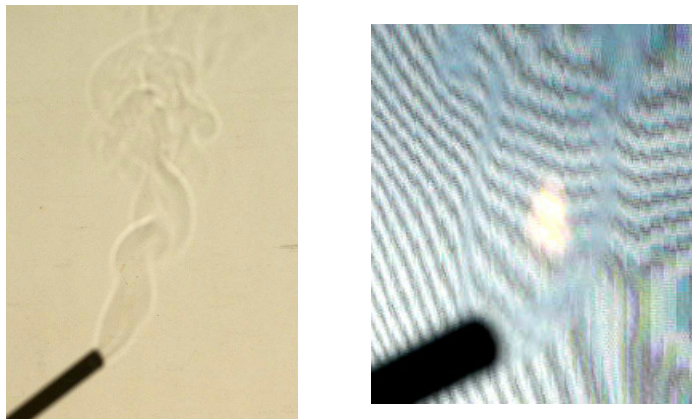


Abb. 5.4: Flamme eines Gasfeuerzeugs mit aufsteigenden heißen Gasen, visualisiert mit Hilfe der Schattenbildmethode (links) und des Schlierenverfahrens (rechts)

Bei der Strömung in einem Rohr ist die Lage viel ungünstiger. Die Wand des Glasrohrs bildet eine optische Grenze, die das planparallele Licht deformiert. Die Verformung der Lichtstrahlen durch die Reaktorwände ist um eine bis zwei Größenordnungen intensiver als die durch die Gasströmungen. Ein Schattenbild des Heliumstroms war zwar für das Auge noch sichtbar, der Kontrast verringerte sich aber derart, dass auf einem Foto keine Spur davon zu erkennen war.

Die Verwendung dieser Methode für die Strömungsvisualisierung in einem Glasreaktor wäre zwar prinzipiell möglich, aber wenig geeignet. Eine wichtige Voraussetzung dabei ist eine Punktquelle mit entsprechender Lichtintensität.

#### 5.2.4 Visualisierung mit gefärbten Flüssigkeiten

Die Mehrzahl der Gase ist optisch nicht sichtbar. Deren Strömung kann mit Rauchpartikeln sichtbar gemacht werden, wie es in Windkanälen oft durchgeführt wird. Eine andere Möglichkeit ist die Nutzung von Flüssigkeiten, die leicht gefärbt sein können, was die Beobachtung ihrer Strömung und Mischung einfacher macht. Bei der Verwendung anderer Randbedingungen im Modell als in der Realität geht man vom Ähnlichkeitsprinzip aus. Die Ähnlichkeit wird durch verschiedene dimensionslose Kennzahlen definiert. Die einfachste Ähnlichkeit ist der Maßstab als das Verhältnis zwischen den Abmessungen des Modells und der realen Anlage. Bei der Untersuchung des Strömungsprofils (Druck- und Geschwindigkeitsprofil) einer Einphasenströmung spielt die Reynoldszahl die wichtigste Rolle. Sie definiert die Ähnlichkeit zwischen den dynamischen und den viskosen Strömungsgrößen:

$$\text{Re} = \frac{u \cdot D}{\nu} = \frac{u \cdot D \cdot \rho}{\eta} \quad (50)$$

wobei  $\nu$  die kinematische Viskosität,  $\eta$  die dynamische Viskosität und  $D$  eine charakteristische Abmessung (bei einer Rohrströmung der Durchmesser beziehungsweise der hydraulische Durchmesser des Kanals) sind.

Bei den durchgeführten Experimenten wurde Wasser als Modellstoff für die Medien Wasserdampf und Luft benutzt. Dabei wurde ein Strom mit Methylenblau gefärbt. Einspritzung und Vermischung des Kraftstoffs wurden auf dieser Weise nicht untersucht. Dies hatte im wesentlichen zwei Gründe:

- Es ist mit dieser Methode nicht möglich Zweiphasenströmung und Phasenwechsel zu modellieren, und
- der Wasserdurchfluss, der dem verdampften Kraftstoff entsprechen würde, liegt weit oberhalb der Betriebsparameter der verwendeten Düsen.

Die Randbedingungen für den realen Reaktor sind bekannt. Für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der zugeführten Medien gilt:

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\dot{m}}{A \cdot \rho} \quad (51)$$

wobei  $\dot{V}$  der Volumenstrom,  $\dot{m}$  der Massenstrom und  $A$  die Fläche quer zur Strömung sind. Damit kann die Reynoldszahl als:

$$\text{Re} = \frac{\dot{m} \cdot D}{\eta \cdot A} \quad (52)$$

berechnet werden. Unter den Annahmen, dass die Reynoldszahlen im Modell und für die reale Anlage gleich sind, und dass das Modell im Maßstab 1:1 gefertigt wird, gilt für die Massenströme im Modellreaktor:

$$\dot{m}_{Modell} = \frac{\eta_{Modell}}{\eta_{Real}} \cdot \dot{m}_{Real} \quad (53)$$

Die für die Bestimmung des Wasserdurchflusses im Modell notwendigen Stoffdaten zeigt die folgende Tabelle:

Medium	Eintrittstemperatur [°C]	Betriebsdruck [bar]	Spezifisches Volumen [m³/kg]	Dynamische Viskosität [Pa·s]
Wasserdampf	420	1,7	1,878	25,3·10 <sup>-6</sup>
Luft	20	1,7	0,49	18,2·10 <sup>-6</sup>
Luft	100	1,7	0,63	21,7·10 <sup>-6</sup>
Luft	420	1,7	1,17	33,8·10 <sup>-6</sup>
Wasser	20	1,0	0,00100	1002·10 <sup>-6</sup>

Tab. 5.1: Stoffdaten für die Medien in der realen und in der Modellmischkammer

Es besteht aber weiterhin die Frage, wie weit kann man die Strömung von Gasen mit Flüssigkeiten modellieren bzw. simulieren. Die Strömung einer Flüssigkeit unterscheidet sich sehr wesentlich von der eines Gases. Vor allem verhalten sich Flüssigkeiten nahezu inkompressibel, Gase sind dagegen idealerweise ideal kompressibel. Das heißt, dass man physikalisch korrekt die Strömung von Gasen immer als kompressibel betrachten soll. In der Ingenieurpraxis kann man sie aber für die Machzahl  $M < 0,3$  als inkompressibel betrachten; der dadurch bewirkte Fehler liegt dann weit unterhalb der in der Ingenieurpraxis gewünschten Genauigkeit. Die Machzahl  $M$  ist als Verhältnis zwischen der Stromgeschwindigkeit  $u$  und der Schallgeschwindigkeit  $a$  definiert:

$$M = \frac{u}{a} \quad (54)$$

wobei für ideale Gase folgender Ansatz für die Schallgeschwindigkeit gilt:

$$a = \sqrt{\kappa \cdot R \cdot T} \quad (55)$$

wobei  $\kappa$  der Isentropexponent,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die thermodynamische Temperatur sind. Die Voraussetzung  $M < 0,3$  wird in den Modellen der Mischkammern immer erfüllt. Somit ist die Strömungsmodellierung aus Sicht der

Kompressibilität mit Wasser möglich. Die einzige Ausnahme stellt die Zweistoffdüse dar, die im normalen Betrieb die Machzahl von 0,5 überschreitet und theoretisch sogar bis zu  $M = 1$  betrieben werden kann. Das heißt, dass die Expansion der Luft aus der Zweistoffdüse mit Wasser nicht realistisch modelliert wird. Auf diese Ungenauigkeit muss beim Auswerten der Experimente Rücksicht genommen werden.

### 5.3 Sprühbilduntersuchungen der Zwei- und Einstoffdüse

Das vorrangige Ziel der experimentellen Untersuchung war die Bestimmung des Sprühwinkels der beiden verwendeten Düsen – Einstoffdüse Modell 121 und Zweistoffdüse Modell 970 – innerhalb eines Glasrohrs, dessen Durchmesser dem der Mischkammer entspricht. Desweiteren sollte der Vergleich mit der Simulation erfolgen. Der erste Vorversuch zeigte, dass der Wasserniederschlag an der Wand so stark war, dass eine Beobachtung des Sprühbilds nicht möglich war. Deshalb wurde entschieden, die Wand über den Siedepunkt von Wasser hinaus zu beheizen und damit den Niederschlag zu verhindern oder mindestens deutlich zu reduzieren. Den Aufbau eines solchen Reaktors zeigt Abb. 5.5. Die äußere Wand des Reaktors wird mit einem Heizmedium, das in einem Heizmantel strömt, beheizt. Das Heizmedium sollte klar, lichtdurchlässig und bis ca. 300 °C temperaturstabil sein. Aus diesem Grund wurde Silikonöl benutzt. Das Silikonöl besitzt in einem Wellenbereich von 4,5 µm für die Benutzung der Thermokamera ausreichende Transmissionswerte.

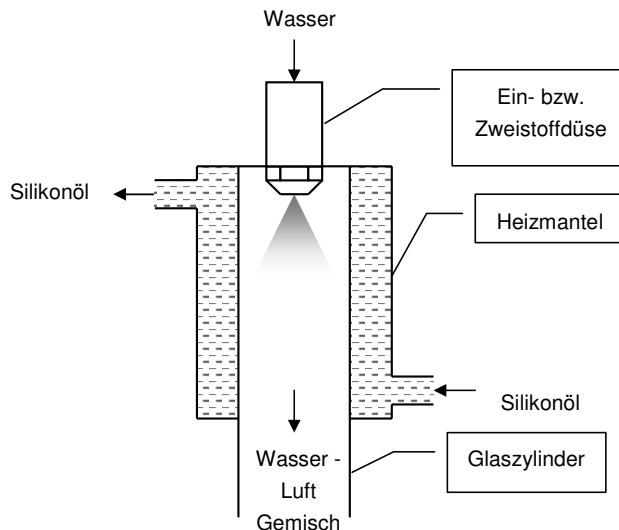


Abb. 5.5: Schematischer Aufbau des beheizten Versuchsreaktors

### 5.3.1 Zweistoffdüse

Entsprechend der vorangegangenen Diskussion wurde ein Reaktor aus DURAN-Glas gebaut (Abb. 5.6 links). Die Gesamtlänge beträgt 35 cm, die Länge des Heizmantels 30 cm, der Durchmesser des inneren Rohrs 5 cm und der Durchmesser des Heizmantels 10 cm. Das Silikonöl wurde bis auf 200 °C erhitzt. Bei der Beheizung musste man mindestens eine Stunde warten, bis der stationäre Zustand erreicht war und sich kleine Blasen mehr auflösten. Auch danach war das Silikonöl aber noch nicht ganz blasenfrei. Aus diesem Grund wurde ein neuer Reaktor gebaut (Abb. 5.6 rechts), mit einem geringeren Durchmesser und einer geringeren Länge des Heizmantels, um den Heizvorgang zu beschleunigen. Außerdem wurde hier das Silikonöl nicht radial, sondern tangential zugeführt, was die Strömung vergleichmäßigt, ohne unerwünschte Verwirbelung zu verursachen. Weitere optische Probleme mit dem Silikonöl gab es danach nicht.



Abb. 5.6: Glasreaktoren für Sprühbilduntersuchungen der Zweistoffdüse Mod. 970; Version 1 (links) und Version 2 (rechts)

Der Reaktor wurde mit Luft und Wasser als Dieselerersatz betrieben. Typische Werte waren 340 l<sub>N</sub>/h Luft und 200 g/h Wasser. Ein fluiddynamisches Modell für diese Werte wurde ebenfalls berechnet (Abb. 5.7).



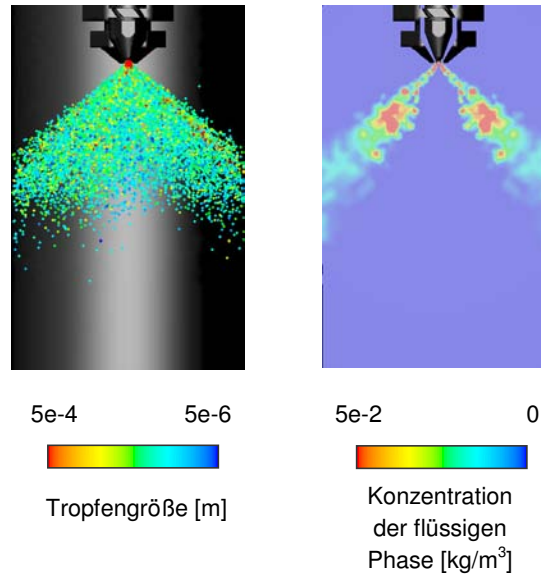


Abb. 5.7: CFD Modell des Glasreaktors mit Zweistoffdüse

Es gelang zwar nicht, den Wasserniederschlag an der Wand ganz zu verhindern, aber das Sprühbild wurde sichtbar. Da die Tropfengröße nur bei ca. 15  $\mu\text{m}$  liegt, ist die Sichtbarkeit sehr schwach. Abb. 5.8 zeigt das Sprühbild der Zweistoffdüse. Dies wurde mit Hilfe des Programms Giotto 1.42 der Firma Dittelsoft, einer Software für die Bearbeitung von astronomischen Fotos, als Ergebnis der Überlagerung und Bearbeitung von 378 einzelnen Fotos erstellt.

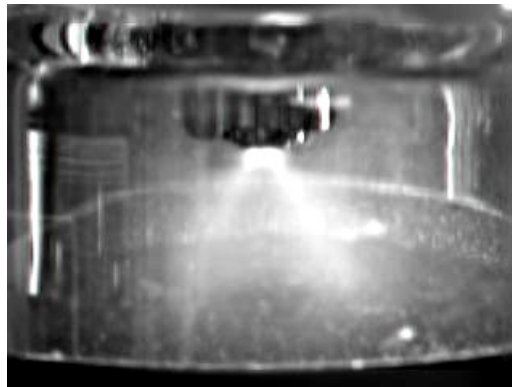


Abb. 5.8: Sprühbild der Zweistoffdüse im Glasreaktor bei 340 l/h Luft und 200 g/h Wasser, Ergebnis der Überlagerung von 378 Fotos

Der Sprühwinkel sollte nach der Angabe des Herstellers bei 30 ° liegen. Es wurde aber festgestellt, dass sich der Sprühwinkel stark mit dem Luftdurchfluss ändert. Für kleine Luftdurchflüsse ist der Sprühwinkel sogar größer als 90 °. Das entspricht gut der fluiddynamischen Simulation. Im oberen Teil des Reaktors wurden Rückströmungen beobachtet, was durch die Simulationsberechnungen bestätigt wurde.

### 5.3.2 Einstoffdüse

Der verwendete Versuchsreaktor unterscheidet sich nicht von dem, der bereits ausführlich in Kapitel 5.3.1 diskutiert wurde. Es wird hier anstatt einer Zweistoffdüse eine Einstoffdüse verwendet.

Die Versuche wurden mit einem Massenstrom von 300 – 1200 g/h Wasser durchgeführt. Ein typischer Wert für den Massenstrom betrug 700 g/h, wie er auch der Kraftstoffmenge im Reaktor ATR-5 entspricht.



Abb. 5.9: Sprühbild der Einstoffdüse im Glasreaktor bei 700 g/h Wasser; Momentaufnahme (links) und fotografische Überlagerung von 378 Momentaufnahmen zur Bestimmung eines gemittelten Strömungsbildes (rechts)

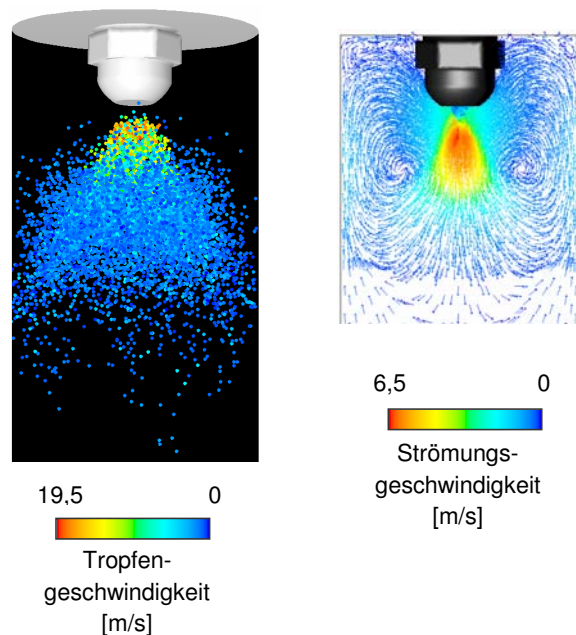


Abb. 5.10: CFD Modell des Glasreaktors mit Einstoffdüse; Sprühbild (links) und Strömungsprofil (rechts)

Die Einstoffdüse erzeugt nicht so feine Tropfen im Vergleich zur Zweistoffdüse. Die mittlere Tropfengröße beträgt ca. 30  $\mu\text{m}$ . Deshalb ist das Sprühbild besser sichtbar. Es wurde festgestellt, dass sich die Tropfengröße sehr stark mit dem Durchfluss und damit auch mit dem Druck ändert. Das ist für eine Dralldruckzerstäubungsdüse bekannt und entspricht auch den Angaben des Herstellers. Der angegebene Sprühwinkel von 60  $^\circ$  ändert sich dagegen mit dem Durchfluss nur wenig.

In der Nähe der Düse wurden Rückströmungen beobachtet, wie man auf dem Foto (Abb. 5.9 links) sehen kann. Die Verwirbelung, die diese Rückströmung verursacht und damit einige Tropfen zurück zur Düse mitschleppt, zeigt die berechnete strömungsdynamische Simulation (Abb. 5.10 rechts). Da diese Rückströmungen in der Realität instationär sind, können sie auf der Abbildung, die als Ergebnis von mehreren nacheinander aufgenommenen Fotos erzeugt wurde (Abb. 5.9 rechts), nicht so deutlich erkannt werden.

Die Funktion der Zerstäubungsdüse Modell 121 mit einer 0,1 mm - Bohrung wird vom Hersteller für den Druck von 6 bis 30 bar garantiert. Die durchgeführten Experimente zeigten, dass die Düse auch bei 2 bar noch zerstäubt, unterhalb 2,5 bar ist aber die Qualität relativ schlecht.

#### 5.4 Reformermodule aus Quarzglas

Entsprechend der inneren Konstruktion des Reaktors ATR-5 (Mischkammer und Reaktionszone) und den mittels strömungsdynamischer Simulationen berechneten Reaktoren ATR-7 und ATR-8 wurden Modellreaktoren im Maßstab 1:1 aus Quarzglas gefertigt, mit der Bezeichnung ATR-5Qg, ATR-7Qg und ATR-8Qg.

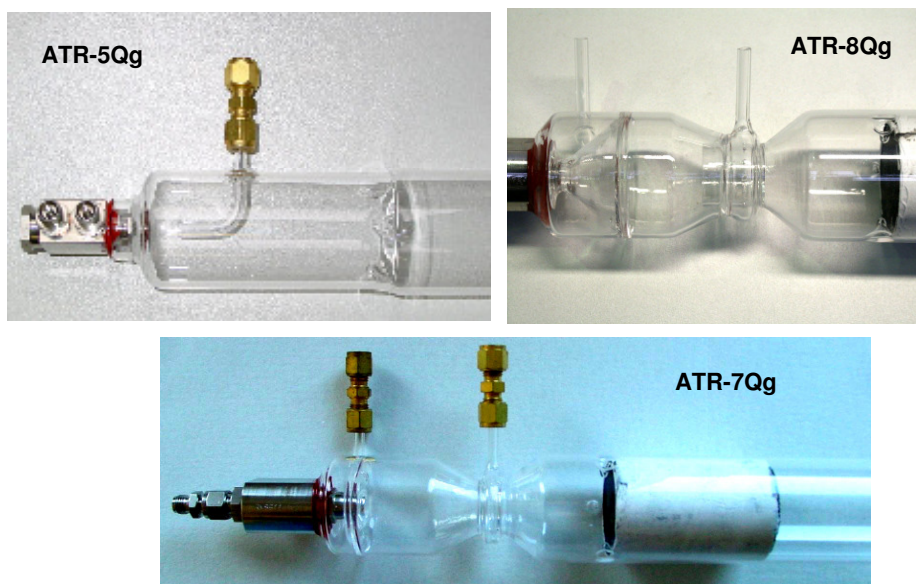


Abb. 5.11: Quarzglasreaktoren ATR-5Qg, ATR-7Qg und ATR-8Qg

Quarzglas hält weitaus höheren Temperaturen als Borsilikatglas stand. Dies ermöglicht den Betrieb unter realen Temperaturbedingungen, die im Reformier ATR-5A bzw. in den geplanten Reaktoren ATR-7 und ATR-8 herrschen. Die Mischkammertemperatur beträgt dabei ca. 400 °C. Die Temperaturbeständigkeit des Quarzglases erlaubt den Einsatz in Anwendungen sogar bis ca. 1200 °C.

##### 5.4.1 Strömungsvisualisierung mit der Thermokamera

Ein weiterer Vorteil des Quarzglases stellt die IR-Durchlässigkeit dar (siehe Kapitel 5.2.1). Experimentell wurde aber festgestellt, dass nur die heißen Oberflächen des Reaktors sichtbar sind (Abb. 5.12), deren Wärmestrahlung um ein Mehrfaches intensiver ist als die Wärmestrahlung der Gase. Der Mischungsprozess konnte deshalb nicht beobachtet werden.



Abb. 5.12: Temperaturprofil im Reaktor ATR-5Qg, Aufnahme mit Thermokamera

#### 5.4.2 Untersuchungen beim Betrieb mit realen Temperaturen und Massenströmen

Der linke Teil der Abb. 5.13 zeigt ein vereinfachtes Fließschema des Teststands mit dem Reformer ATR-5Qg. Die Medien Luft und Wasser werden im kalten Zustand zugeführt.

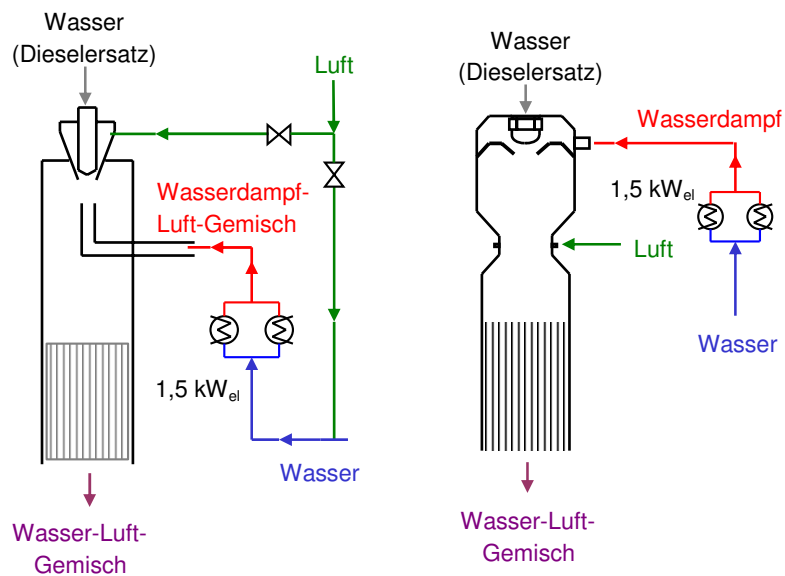


Abb. 5.13: Fließbild des Teststands mit dem Reaktor ATR-5Qg (links) und mit dem Reaktor ATR-7Qg bzw. ATR-8Qg (rechts)

Luft wird in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein Teil wird zusammen mit Wasser (Kraftstoffersatz) über die Zweistoffdüse in die Mischkammer des Reaktors eingedüst. Der zweite Teil der Luft wird mit Wasser gemischt und durch zwei parallel geschaltete elektrische Heizpatronen von je 1,5 kW verdampft und überhitzt. Beim Betrieb der Reaktoren ATR-7Qg und ATR-8Qg wird der Luftstrom nicht aufgeteilt (Abb. 5.13 rechts).

Um den Wasserniederschlag zu eliminieren, werden die Außenwände des Reaktors nicht mit Silikonöl beheizt, sondern mit einem bzw. mehreren Heißluftgebläsen.

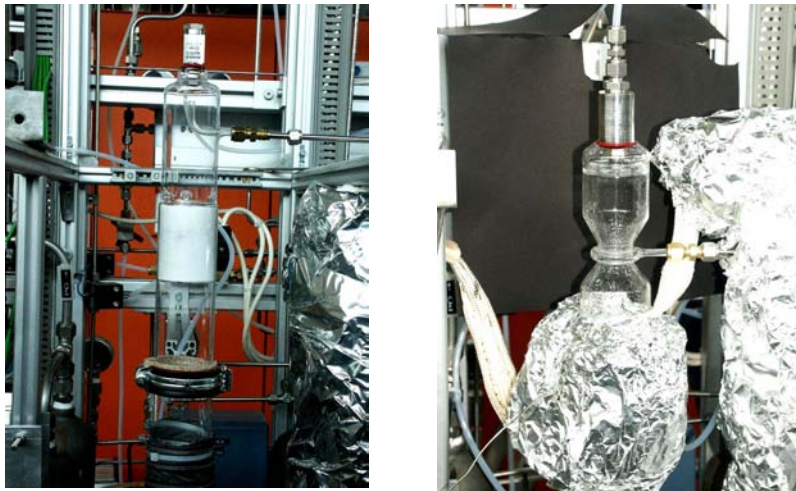


Abb. 5.14: Teststand für die Versuche mit Quarzglasreaktoren. Teststand mit dem Reaktor ATR-5Qg ohne Wärmeisolierung (links) und mit dem Reaktor ATR-7Qg (rechts)

Abb. 5.14 zeigt den Teststand für den Betrieb des Reaktors ATR-5A, mit eingebautem Glasreaktor ATR-5Qg (links). Man kann im Reaktor deutlich den Monolith erkennen. Der Monolith beeinflusst wesentlich die Strömungsverhältnisse in der Mischkammer (siehe Kapitel 4.3.1) und kann deshalb aus dem Modell nicht weggelassen werden.

Der Reformer ATR-5A wird bei ca. 1,7 bar betrieben. In den Modellreaktoren aus Quarzglas wird bei Umgebungsdruck gearbeitet. Ein mäßiger Überdruck muss nur die Druckverluste abdecken, die ca. 2 kPa betragen. Das bedeutet, dass alle Strömungsgeschwindigkeiten im ATR-5Qg im Vergleich zum ATR-5A um einen Faktor, der dem Verhältnis der spezifischen Volumina entspricht, höher sind. Bei einem Strömungsmodell ist vor allem die Reynoldszahl wichtig. Wenn man davon

ausgeht, dass die dynamische Viskosität druckunabhängig ist, bleibt gemäß der Formel (52) die Reynoldszahl unverändert.

### 5.4.2.1 ATR-5Qg

Wie es die CFD-Simulation im Kapitel 4.2.4 zeigt, ist die Luftaufteilung zwischen der Zweistoffdüse und dem Dampfrohr für das Strömungsprofil in der Mischkammer und damit auch für das Sprühbild sehr wichtig. Die experimentelle Bestätigung des simulierten Verdampfungsprozesses ist für die weitere Entwicklung unabdingbar.

Die visuelle Beobachtung des Sprühbilds ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Das Sprühbild mit ca. 15  $\mu\text{m}$  großen Tropfen ist ohne spezielle optische Ausstattung nur schwer sichtbar. Dies wird noch durch die Tatsache erschwert, dass sich gerade im Bereich des Sprühbilds die Oberkante der Reformerkonstruktion befindet, die das Licht verformt.

Das Sprühbild bei einer Luftaufteilung von 75 % Teilstrom über die Düse, was einer typischen Einstellung für die Experimente mit dem Reaktor ATR-5A im Sommer 2004 entspricht, wird in Abb. 5.15 gezeigt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Simulation (siehe Kapitel 4.2).



Abb. 5.15: Sprühbild im Reaktor ATR-5Qg bei 400 g/h Wasser (Dieselersatz), 1600,5 g/h Wasserdampf 360 °C, 593 l<sub>N</sub>/h Luftstrom durch das Dampfrohr, 1780 l<sub>N</sub>/h Luft durch die Zweistoffdüse

Experimente mit dem realen Reformier wurden typischerweise mit 700 g/h Kraftstoff durchgeführt. Experimente mit ATR-5Qg wurden dagegen nur mit 400 g/h Wasser als Ersatzstoff für Diesel durchgeführt, und zwar aus folgenden Gründen:

- der maximale Wert für den benutzten Durchflussregler liegt gerade bei 400 g/h Wasser (was für den Regler ungefähr 880 g/h Diesel entspricht), und
- die Verdampfungsenthalpie von Wasser stellt ungefähr das achtfache des Wertes von Diesel dar, so dass in dem Experiment nicht die ganze Wassermenge verdampft werden konnte.

Es wurde beobachtet, dass die Strömung in dem Reaktor instationäre Effekte aufweist. Auch das Sprühbild änderte sich deutlich, was aber die Zerstäubungsqualität der Düse nicht störte. Auf dem oberen Deckel in der Nähe der Düse und auf der Düse sammelten sich viele Wassertropfen an. Dies könnte ein Hinweis zur Aufklärung des Prozesses der Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen im Reformer ATR-5A sein.

Für die Luftaufteilung mit Werten  $\leq 65\%$  über den Düsenstrang konnte kein Sprühbild beobachtet werden, weil teilweise die Sicht durch die Oberkante des Reaktors gestört wurde. Die örtliche Verschiebung des Sprühbilds hin zur Düse entspricht exakt der fluiddynamischen Simulation. Man kann die im Rahmen der Experimente gemachte Beobachtung aber nicht als eindeutige Bestätigung der Simulation betrachten.

#### 5.4.2.2 ATR-7Qg

Das erste Ziel der experimentellen Untersuchungen ist die Identifikation von möglichen Problemen, die eine strömungsdynamische Simulation nicht zeigen kann. Diese berechnet nur ideale Zustände. Vor allem mögliche Störungen bei der Verdampfung, wie z.B. ein unerwünschter Tropfenniederschlag an der Wand, sind von großer Bedeutung und haben einen instationären, stochastischen Effekt auf das Sprühbild.

Wasserdampf wird der Mischkammer tangential zugeführt, umströmt die Kraftstoffdüse und wird dann weiter in axialer Richtung durch eine Öffnung, die sich vor der Düse befindet, geleitet. Durch diese Öffnung wird auch Kraftstoff aus der Düse in die Mischkammer eingespritzt. Die Blende mit dieser Öffnung sollte aus 1 mm dicken Blech hergestellt werden. Im Glasreaktor ATR-7Qg ist diese Wand aus konstruktiven Gründen 3 mm dick. Es wurde beobachtet, dass sich einige Tropfen aus der Einstoffdüse auf der von der Düse angelenkten Kante der oben erwähnten Öffnung zersetzen. Mit der stark rotierenden Dampfströmung werden sie dann beschleunigt und zur Wand der Mischkammer hingeschleudert. An der Wand der Mischkammer bilden sich hindurch große Tropfen, die relativ langsam verdampfen (Abb. 5.16).



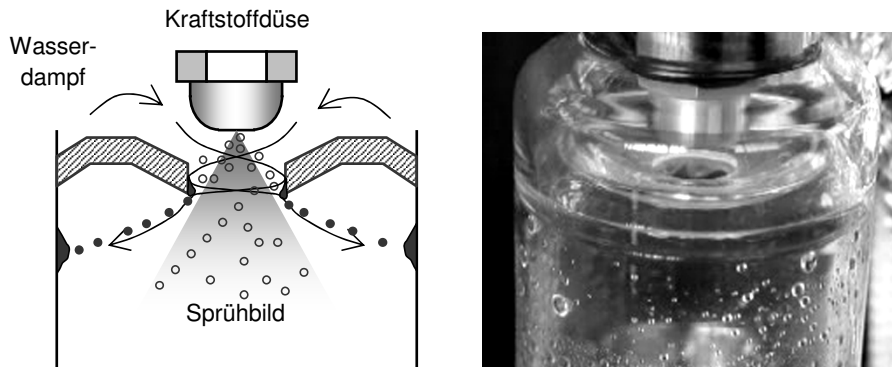


Abb. 5.16: Tropfenniederschlag im ATR-7Qg im Bereich der Wasserdampfeindüsung

Dies würde sicherlich beim realen Betrieb zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen führen. Man kann aber nicht exakt vorhersagen, ob dieser Effekt auch im realen Reaktor auftreten würde. Der Grund dafür ist die oben erwähnte Dicke des Konstruktionselements im Bereich der Dampfeindüsung beim Glasmodell im Vergleich zur Konstruktion im realen Reaktor. Um den vorerwähnten Effekt zu verhindern, wurde die Öffnung für die Wasserdampf- und Kraftstoffeindüsung in die Mischkammer von 12,5 mm auf 15 mm erweitert. Auch danach hat sich dieser Effekt bei der Dampfeintrittstemperatur von 250 °C noch gezeigt, bei ihrer Erhöhung auf 300 °C ist er aber wiederum verschwunden. Die Bohrung konisch durchzuführen hat eine positive Wirkung, war aber aus fertigungstechnischen Gründen nicht möglich. Nach den konstruktiven Änderungen kam es zu einem Tropfenniederschlag nur bei niedrigeren Dampftemperaturen am letzten Millimeter der Bohrung, man kann daher davon ausgehen, dass dieser Effekt im realen Reaktor nicht auftreten wird.

#### 5.4.2.3 ATR-8Qg

Die Form des Modells aus Quarzglas ATR-8Qg entspricht einer mittels strömungsdynamischer Simulation optimierten Version der Mischkammer des geplanten Reaktors ATR-8 (Abb. 4.65). Diese Konstruktion stellt eine verbesserte Variante von ATR-7 dar, die den Destillationsrückstand des Kraftstoffs aus dem Gemisch separieren soll. Das Ziel der Experimente ist unter anderem, die Funktion der Abscheidung von hochsiedenden Stoffen zu untersuchen.



Abb. 5.17: Abscheider des Destillationsrückstandes im ATR-8Qg. Wasser mit Methylenblau als Modellstoff für Diesel.

Zur besseren Visualisierung wurde Wasser als Modellstoff für Diesel mit Methylenblau gefärbt. Wegen der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser kann nicht die gesamte Wassermenge im Glasreaktor verdampft werden. Das nicht verdampfte Wasser repräsentiert somit gut den Destillationsrückstand.

Die Funktion des Abscheiders wurde durch diese Methodik getestet. Es konnte festgestellt werden, dass das Prinzip der Abtrennung funktioniert, ca. 95 % der nicht verdampften Tropfen wurde durch diese Methode aus dem Strom separiert. Nur ungefähr ein Drittel davon stellten die Wassertropfen dar, die kurz vor dem Tauchrohr aus dem Strom durch die Zentrifugalkraft hinausgeschleudert wurden. Der Rest waren die Tropfen, die sich an der Wand niederschlugen und nur in den Abscheider hinuntergeflossen sind. Auf der Oberfläche des im Abscheider aufgefangenen Wassers konnte die starke Rotation des Stroms deutlich beobachtet werden.

Da sich die physikalischen Eigenschaften des realen Dieselkraftstoffs und dessen Destillationsrückstands von den des verwendeten Wassers unterscheiden, vor allem was die Verdampfungsverhältnisse und die Strömungsmechanik betrifft, kann aus diesem Experiment keine eindeutige Aussage zum Wirkungsgrad des Abscheiders beim realen Betrieb gemacht werden. Die Funktionsfähigkeit kann jedoch als bestätigt betrachtet werden.

### 5.4.3 Strömungsvisualisierung mit gefärbten Flüssigkeiten

#### 5.4.3.1 ATR-5Qg

Bei typischer Einstellung der Betriebsparametern des Reaktors ATR-5A werden 3,02 kg/h Luft, 1,60 kg/h Wasser und 700 g/h Kraftstoff in die Mischkammer eingeleitet. Dabei beträgt die Dampftemperatur typischerweise ca. 420 °C. Die Luft erreicht in der Zweistoffdüse eine Temperatur von ca. 100 °C. Entsprechend diesen Randbedingungen wurden gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.2.4 die Volumenströme von Wasser dem Modell zugeordnet:

Luftaufteilung an die Düse [%]	100	90	80	70	60	50
Dampfrohr [l/min]	1,06	1,21	1,36	1,51	1,66	1,81
Düse (Luftersatz) [l/min]	2,32	2,09	1,86	1,62	1,39	1,16

Tab. 5.2: Volumenströme von Wasser für das Strömungsmodell des ATR-5Qg

Wegen des Druckverlustes in der Zweistoffdüse lag der maximale Wasserdurchfluss bei 1,2 l/min, was einer Luftaufteilung von 50 % über dem Düsenstrang entspricht. Untersuchungen der Strömung bei anderen Luftaufteilungen waren im stationären Betrieb mit diesem Modell nicht möglich.

Die Farbe wurde in den „Dampfstrom“ mit einer Injektionsspritze durch ein Septum in einem T-Stück eingespritzt. Beim „Luftstrom“ war dies wegen des Überdrucks vor der Zweistoffdüse nicht möglich. Deshalb wurde hier ein Druckbehälter mit Farbe benutzt, der mittels Dreiwegeventile in die Leitung eingekoppelt werden konnte (Abb. 5.18).

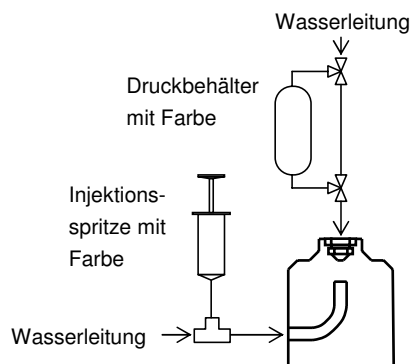


Abb. 5.18: Schema der Farbezuleitung in das Modellsystem

Beim Einschalten der Farbzuführung in den „Luftstrom“ kam es zu einem kurzfristigen Druckanstieg, so dass die Strömungsverhältnisse für ca. 0,2 s der Luftaufteilung von 100 % über dem Düsenstrang entsprachen, bis sich wieder ein stationärer Zustand eingestellt. Aufnahmen zu diesen Bedingungen, mit gefärbtem „Luftstrom“ und klarem „Dampfstrom“, zeigt Abb. 5.19. In diesem Fall zeigt der „Luftstrom“ eine viel stärkere dynamische Wirkung als der „Dampfstrom“ auf.



Abb. 5.19: Strömung im ATR-5Qg mit gefärbtem „Luftstrom“. Dieses Modell entspricht dem Fall, wenn die gesamte Luftmenge durch die Zweistoffdüse strömt. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/25 s aufgenommen.

Bei einer Luftaufteilung von 50 % an der Düse ist der „Luftstrom“ dagegen stark nach zurück gedrückt (Abb. 5.20).



Abb. 5.20: Strömung im ATR-5Qg mit gefärbtem „Dampfstrom“, entsprechend der Luftaufteilung über dem Strang der Zweistoffdüse für 50 % des gesamten Luftstroms. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/5 s aufgenommen.

Beim Einfärben des „Luftstroms“ konnte bei den eingestellten Strömungsverhältnissen die Strömung aus der Düse nicht eindeutig identifiziert werden (Abb. 5.21), da es kurz nach der Expansion aus der Düse zur intensiven Mischung mit dem „Dampfstrom“ kam.

Die Auswirkung der Luftaufteilung auf die Strömungsverhältnisse zwischen der Zweistoffdüse und dem Dampfrohr ist sehr stark ausgeprägt. Die Beobachtungen aus diesem Experiment entsprechen dabei gut der strömungsdynamischen Simulationen (Abb. 4.31).

Die Verbreitung der Farbe im Reaktor kurz nach der Einspritzung hat die Identifizierung der Strömungsrichtungen in der gesamten Mischkammer ermöglicht.

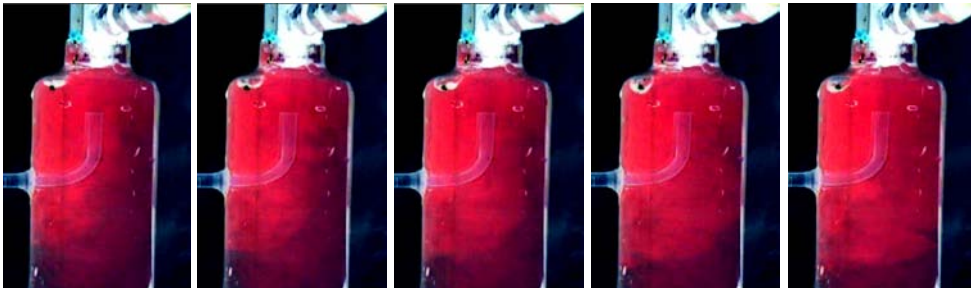


Abb. 5.21: Strömung im ATR-5Qg mit gefärbtem „Luftstrom“, entsprechend der Luftaufteilung über dem Strang der Zweistoffdüse für 50 % des gesamten Luftstroms. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/12,5 s aufgenommen. Wegen besseren Kontrasts in negativen Farben.

In Abb. 5.21 kann gesehen werden, dass sich im oberen Bereich, von der Düse bis kurz hinter die Biegung des Dampfrohrs, ein Gebiet mit Rückströmungen befindet. Weiter stromabwärts kommt es zur langsamen Homogenisierung des Stroms. Eine Rotation der Strömung um die Reaktorachse wurde ebenfalls beobachtet. Eine Skizze der Strömungsverhältnisse im ATR-5Qg als Resultat der Beobachtung wird in Abb. 5.22 gezeigt. Der Charakter des beobachteten Strömungsfeldes unterstützt die berechneten strömungsdynamischen Simulationen (Kapitel 4.2).

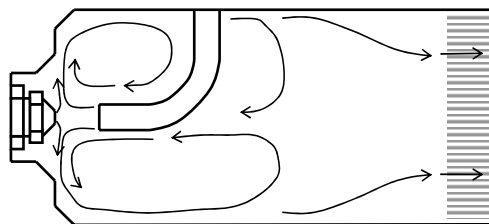


Abb. 5.22: Strömung im Reaktor ATR-5Qg. Handskizze auf Basis der Visualisierungsexperimente

#### 5.4.3.2 ATR-7Qg und ATR-8Qg

Die Reaktoren ATR-7 und ATR-8 haben eine sehr ähnliche Bauweise und unterscheiden sich nur in einigen konstruktiven Details (Rückstandabscheidung im ATR-8, andere Form der Dampfeindüsung und modifizierter Kopf der Kraftstoffdüse). Die Einstellung des Experiments für beide Reaktoren ist die gleiche. Auch die Ergebnisse weisen einen ähnlichen Charakter auf.

Den geplanten Randbedingungen für den Betrieb (Tab. 4.4) entsprechen im Modell 5,29 l/min Wasser als Luftersatz und 2,01 l/min Wasser als Dampfersatz.

Abb. 5.23 und Abb. 5.24 zeigen die Vermischung des „Dampfes“ mit der zugeführten „Luft“. Beide Reaktoren weisen in der Reaktorachse eine Rückströmung auf, die einen gewissen Teil der Luft in den Verdampferteil ansaugt. Beim ATR-8 ist dieser Rückstrom enger und deutlicher abgegrenzt.



Abb. 5.23: Strömung im ATR-7Qg mit gefärbtem „Luftstrom“. In realen (links) und digital bearbeiteten (rechts) Farben.

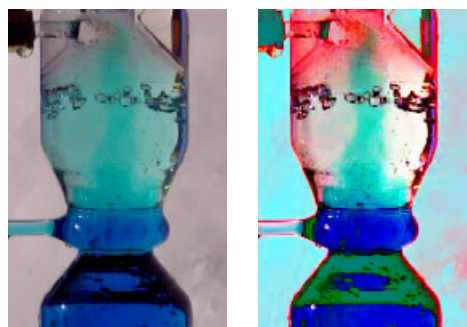


Abb. 5.24: Strömung im ATR-8Qg mit gefärbtem „Luftstrom“. In realen (links) und digital bearbeiteten (rechts) Farben.

Konkrete Konzentrationsprofile bei diesem Experiment werden weiter im Kapitel 5.5 analysiert. Die Menge der in den Verdampferteil angesaugten Luft scheint auf den ersten Blick im Vergleich zur gesamten Luftmenge nur gering zu sein: in einer ersten Abschätzung weit unter 10 %. Genaue Daten siehe Kapitel 5.5.1.

Bei der Einfärbung des „Dampfstroms“ kann das Strömungsprofil nicht gut visualisiert werden. Die Farbe verteilt sich gleichmäßig im ganzen Verdampferteil und wird dann mit der zugeführten „Luft“ ebenso gleichmäßig verdünnt (Abb. 5.25 und Abb. 5.26 ganz rechts). Wie sich der „Dampfstrom“ verbreitet, kann am besten kurz nach der Farbeinspritzung gesehen werden. Im ATR-7Qg geschieht dies in Form eines Kegels mit dem Spitzenwinkel von ca. 90°. Beim Erreichen der Reaktorwand wird dann der Strom teilweise nach oben zurückgeführt, der Großteil strömt in positiver Richtung entlang der Wand (Abb. 5.25). Im ATR-8Qg verbreitet sich der „Dampfstrom“ vom Anfang an entlang der Wand. Dies erzeugt die oben beschriebene Rückströmung.

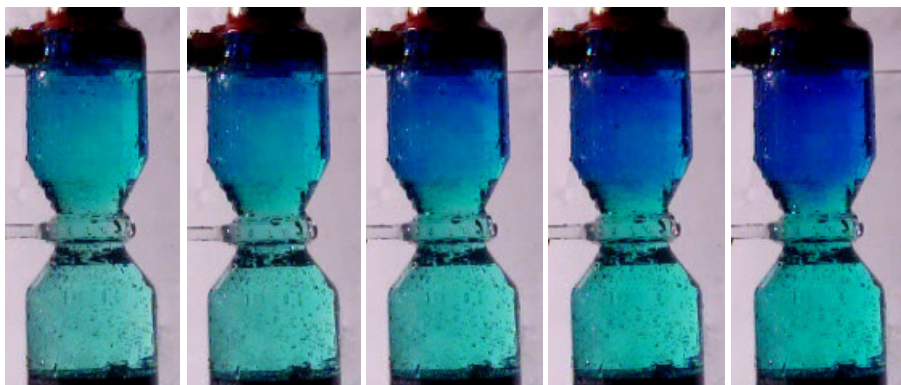


Abb. 5.25: Farbeinspritzung in den „Dampfstrom“ des ATR-7Qg. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/5 s aufgenommen.

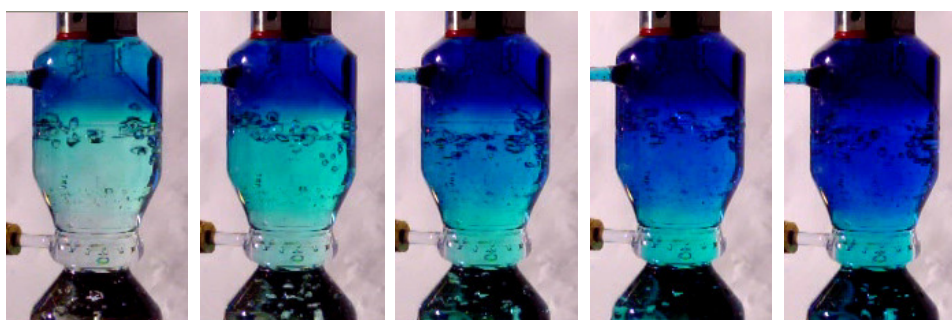


Abb. 5.26: Farbeinspritzung in den „Dampfstrom“ des ATR-8Qg. Die Fotos wurden mit einem zeitlichen Abstand von 1/2,5 s aufgenommen.

Anhand der fotografischen Aufnahmen und visuellen Beobachtungen können für die Reaktoren ATR-7Qg und ATR-8Qg Strömungsprofile bestimmt werden (Abb. 5.27).

Über genaue Geschwindigkeiten und Konzentrationen in jedem Punkt des Reaktors können keine Aussagen gemacht werden. Eine angenäherte Bestimmung der Konzentrationen anhand der Farbintensität auf den Aufnahmen wird weiter beschrieben. Das Experiment zeigte ein ausgeprägtes und mehr instationäres Verhalten als die Simulation. Die Rückströmung im Bereich des Verdampferteils war im Experiment intensiver als rechnerisch vorhergesagt. Ob es in der Ungenauigkeit der Simulation oder in der Abweichung bei der Fertigung der kleinen Kanälen der Luftzuführung im Glasreaktor bezogen auf die Konstruktionszeichnung liegt, kann nicht gesagt werden. Der Charakter der Strömung entspricht aber gut den berechneten Strömungsprofilen (siehe Abb. 4.63 und Abb. 4.66 im Vergleich mit Abb. 5.27).

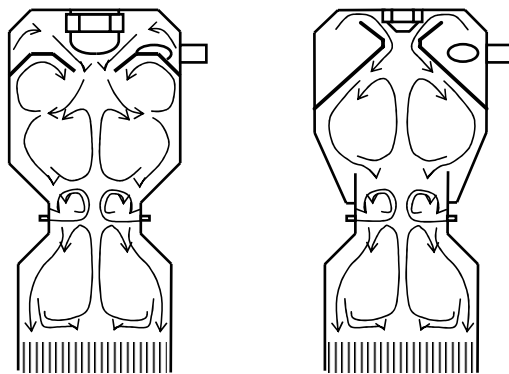


Abb. 5.27: Strömung in den Reaktoren ATR-7Qg (links) und ATR-8Qg (rechts), Handskizzen basierend auf den Visualisierungsexperimenten.



### 5.5 Digitale Auswertung der Experimente

Im Rahmen einer Diplomarbeit [79] wurden die im Kapitel 5.4.3 beschriebenen Experimente analysiert. Die Aufnahmen der Strömungs- und Konzentrationsprofile im Kapitel 5.4.3 zeigen gut den Charakter der Strömung und der Mischungsprozesse in den Mischkammern der Reaktoren ATR-5, 7 und 8. An Hand der optischen Beobachtungen kann jedoch über konkrete Konzentrationsprofile keine Aussage gemacht werden. Dafür ist es notwendig, die Konzentration der Methylenblau-Lösung als Funktion der Farbintensität auf den Aufnahmen zu bestimmen.

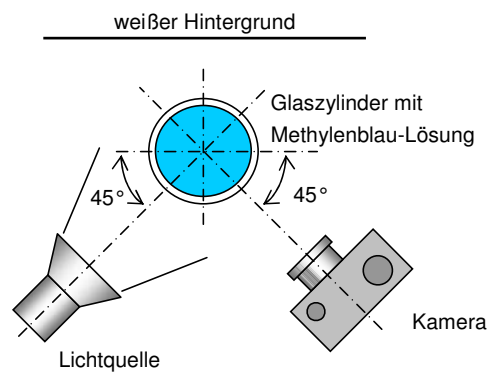


Abb. 5.28: Geometrische Einstellung für die fotografischen Aufnahmen zur Bestimmung der Farbintensität der Methylenblau-Lösung (Grundriss)

Aus diesem Grund wurde für bekannte Konzentrationen der Methylenblau-Lösung im Bereich von 0 – 8 mg/l eine Reihe von Fotos aufgenommen (Abb. 5.29). Es wurden die gleichen Lichtbedingungen wie bei den im Kapitel 5.4.3 beschriebenen Experimenten eingestellt (Abb. 5.28). Als Gefäß für die gefärbte Flüssigkeit wurde ein Glaszylinder mit dem inneren Durchmesser von 49 mm benutzt, was den Quarzglasreaktoren ATR-5Qg, ATR-7Qg und ATR-8Qg entspricht.

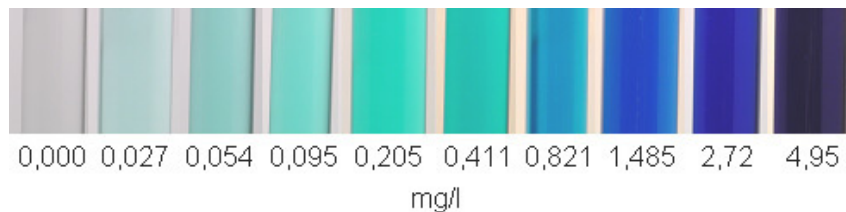


Abb. 5.29: Farbskala der Konzentrationen der Methylenblau-Lösung (Auswahl)

Die Fotos wurden anschließend digital ausgewertet. Im sogenannten RGB-Farbmodell (**R**ot-**G**rün-**B**lau) wird jeder Farbton aus drei Normfarben Rot, Grün und Blau gemischt, deren Wellenlängen  $\lambda_{\text{rot}} = 650 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{grün}} = 530 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{blau}} = 460 \text{ nm}$  entsprechen /80/. Jede Grundfarbe wird mit 256 Intensitätsstufen definiert, von 0 bis 255. So entspricht die Addition der maximalen Werte aller Normfarben der weißen und die der minimalen Werte der schwarzen Farbe.

Die Abhängigkeit der Intensität der drei Normfarben von der Methylenblau-Konzentration ist in Abb. 5.30 gezeigt. Intensitätswerte aller Normfarben um ca. 150 entsprechen der Hintergrundfarbe. Bei nur geringer Erhöhung der Konzentration sinkt sehr schnell die Intensität der Rotkomponente ab, bis sie ab ca. 0,2 mg/l Methylenblau im Wasser nicht mehr identifizierbar ist. Als zweite Farbkomponente verschwindet bis ca. 2,5 mg/l die grüne Farbe. Im Bereich der geringen Konzentrationen, in dem die Hintergrundfarbe dominiert, sieht man relativ große Schwankungen in den Farbindensitäten von Grün und Blau. Dies wird durch Abweichungen in der Beleuchtung des Hintergrundes bei den Aufnahmen verursacht. Man sieht, dass eine Bestimmung der Methylenblaukonzentration nur durch eine Farbkomponente extrem ungenau wäre.

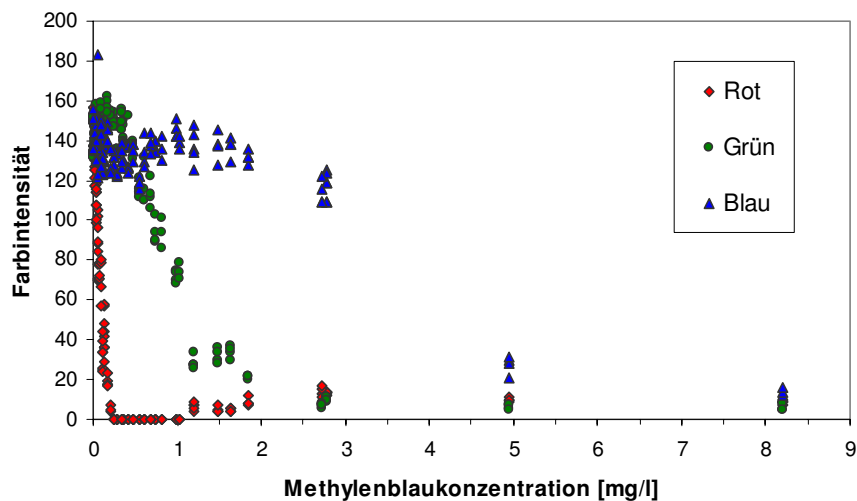


Abb. 5.30: Methylenblau-Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der drei Normfarben Rot, Grün und Blau im RGB-Farbsystem

Es bestehen zwei Möglichkeiten für die Bestimmung der Methylenblaukonzentration mit Hilfe der Farbanalyse:

- als Funktion der Farbintensitäten der einzelnen Normfarben, wobei die Regressionsfunktionen für jede Normfarbe in unterschiedlichen Bereichen gelten,
- durch eine Einzelfunktion aus der Summe der Intensitäten aller Normfarben.

Mögliche anwendbare Regressionsfunktionen werden in Anhang 9.5 dargestellt. Die relativen Fehler dieser Konzentrationsfarbanalyse betragen im besten Fall ca. 15 %. Durch Schatten oder Reflektionen werden die Farbintensität und der Farbton auf den Aufnahmen weiterhin beeinflusst, was zur Erhöhung des Fehlers auf über 30 % führen kann.

#### 5.5.1 Analyse der Rückströmungen in ATR-7 und ATR-8

In Abb. 5.23 und Abb. 5.24 sieht man Rückströmungen des gefärbten Wasserstroms als Modellstoff für Luft in die Verdampfungszone der Reaktoren ATR-7Qg und ATR-8Qg. Wie stark die Auswirkung dieser Rückströmungen ist, ist jedoch aus den fotografischen Aufnahmen nicht eindeutig zu bestimmen. Dafür ist eine Analyse des Konzentrationsprofils der Farbe in dem Experiment nötig.

Auf den Fotos in Abb. 5.23 und Abb. 5.24 können diese Rückströmungen intensiver wirken, als sie in der Realität sind, weil sie kurz nach der Farbeinspritzung in den „Luftstrom“ aufgenommen wurden. Für die Analyse des Konzentrationsprofils sollen aber Aufnahmen eines „stationären“ Zustandes, wenn sich die Farbe im ganzen Reaktor verteilt hat, verwendet werden.

Die Farbe hat im „Luftstrom“ einen konstanten Anteil. So kann man vom Konzentrationsprofil der Farbe ein Konzentrationsprofil der Luft oder des Sauerstoffs als Luftkomponente durch Multiplizieren mit einer Konstante erhalten. Dieser Koeffizient entspricht dem Quotient des mittleren Luft- bzw. Sauerstoffanteils dividiert durch den mittleren Farbanteil im Reaktor. Die entsprechende Farbintensität für den mittleren Wert des Farbanteils enthält man im Bereich kurz vor dem Eintritt in den Monolith, da in diesem Gebiet die Medien schon homogen durchmischt sind.

Abb. 5.31 zeigt einen Vergleich der Konzentrationsprofile von Sauerstoff entlang der Mischkammer des Reaktors ATR-7, die mit der digitalen Farbanalyse der experimentellen Aufnahmen analysiert und mit Hilfe der strömungsdynamischen Simulation berechneten wurden. Auf dem experimentell erhaltenen Profil erhöht sich die Sauerstoffkonzentration im Verdampferteil der Mischkammer durch Luftrückströmungen lokal bis auf 2,5 Gew.-%.

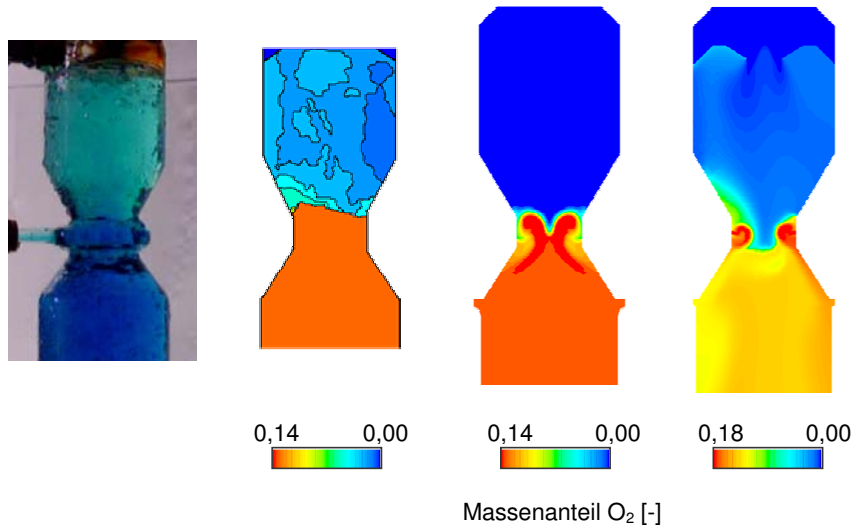


Abb. 5.31: Vergleich zwischen experimentell analysierten und berechneten Profilen der Sauerstoffkonzentration entlang der Mischkammer des Reaktors ATR-7. Von links nach rechts: fotografische Aufnahme des Reaktors mit gefärbtem Wasser als Modellstoff für Luft, Konzentrationsprofil aus der Analyse des Fotos, CFD symmetrisches Modell, CFD komplettes 3D Modell.

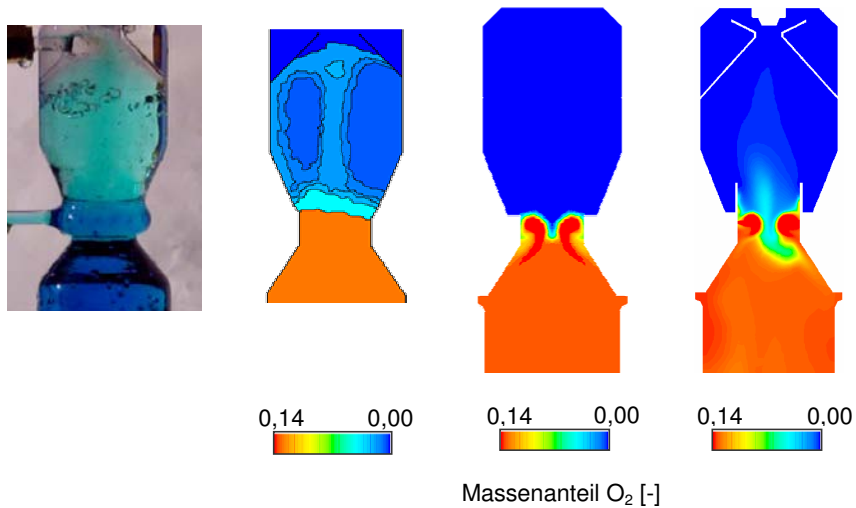


Abb. 5.32: Vergleich zwischen experimentell analysierten und berechneten Profilen der Sauerstoffkonzentration entlang der Mischkammer des Reaktors ATR-8. Von links nach rechts: fotografische Aufnahme des Reaktors mit gefärbtem Wasser als Modellstoff für Luft, Konzentrationsprofil aus der Analyse des Fotos, CFD symmetrisches Modell, CFD komplettes 3D Modell.

Im CFD-Modell, in dem wegen der geometrischen Symmetrie nur ein Ausschnitt von 60° berechnet wurde, sieht man keinen Hinweis auf solche Rückströmungen. Dies wird dagegen im CFD-Modell der kompletten 3D-Geometrie der Mischkammer gezeigt. Die Sauerstoffkonzentration im Verdampferteil der Mischkammer befindet sich im Bereich von 0,5 – 2,5 Gew.-%.

Die gleiche Analyse wurde auch für ATR-8 gemacht (Abb. 5.32). Die Sauerstoffkonzentration im Verdampferteil der Mischkammer erreicht lokal bis zu 1,8 Gew.-%. Die Rückströmung scheint weniger intensiv und mehr begrenzt zu sein als im Falle des ATR-7. Im CFD-Modell wurde die Rückströmung zwar nachgewiesen, aber in einer weniger ausgeprägten Form als beim Experiment. Dies liegt daran, dass die Luftzuführung im Glasreaktor aus fertigungstechnischen Gründen rein radial ist. Im realen Reaktor haben die Luftströme am Eintritt in die Mischkammer auch eine tangentielle Komponente, die einen rotierenden Wirbel in der Mischzone erzeugt (siehe Abb. 4.62). Dieser saugt das Gas aus dem Bereich der Reaktorachse, was der Rückströmung entgegenwirkt.

### 5.5.2 Dynamisches Verhalten der Reaktoren

Experimente mit gefärbten Flüssigkeiten ermöglichen es, die dynamischen Charakteristiken der einzelnen Mischkammern zu bestimmen. Dabei wird die Sprungfunktion, die dynamische Antwort auf die Einspritzung der Farbe in den Wasserstrom, untersucht.

Gemäß Baerns et al. /81/ p. 320 entspricht die mittlere hydrodynamische Verweilzeit  $\tau$  eines Reaktors:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \tag{56}$$

wobei  $V$  das Volumen des Reaktors und  $\dot{V}$  der Volumenstrom im Reaktor sind. Dies ergibt für die Modellreaktoren ATR-5Qg, ATR-7Qg und ATR-8Qg entsprechend den Volumenströme bei den Experimenten (siehe Kapitel 5.4.3) folgende Daten:

	Volumen der Mischkammer $V$ [l]	Gesamtvolumenstrom $\dot{V}$ [l/min]	hydrodynamische Verweilzeit $\tau$ [s]
ATR-5Qg	0,23	2,97	4,6
ATR-7Qg	0,24	7,3	2,0
ATR-8Qg	0,24	7,3	2,0

Tab. 5.3: Mittlere hydrodynamische Verweilzeiten der Modellreaktoren ATR-5Qg, ATR-7Qg und ATR-8Qg

Aus der zeitlichen Änderung der Farbkonzentration in der Modellmischkammer wird bestimmt, welches mathematische Modell das dynamische Verhalten der Mischkammer am besten beschreiben kann. Zur Zeit  $t = 0$  wird am Eingang des Reaktors die Farbe in den Wasserstrom eingespritzt. Die Farbkonzentration am Eingang ändert sich damit sprunghaft von 0 bis zu einem bestimmten Wert. Die Antwort des System am Reaktorausgang zeigt Abb. 5.33. Ein idealer Strömungsrohrreaktor verursacht nur eine Zeitverzögerung des Eingangssignals, die Form ändert sich nicht. Beim idealen Rührkesselreaktor kommt es augenblicklich zum vollständigen Durchmischen. Im idealen Fall spricht man von einem sogenannten dynamischen System ersten Grades. Das heißt, dass die zeitlichen Prozesse mit Differentialgleichungen ersten Grades beschrieben werden können. Die zeitliche Änderung der Konzentration bezogen auf die Eingangskonzentration ergibt eine dimensionslose Funktion  $F$ , die in diesem Fall

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (57)$$

entspricht /81/. Das dynamische Verhalten der idealen Reaktoren im Vergleich zu dem eines beliebigen Reaktors zeigt Abb. 5.33.

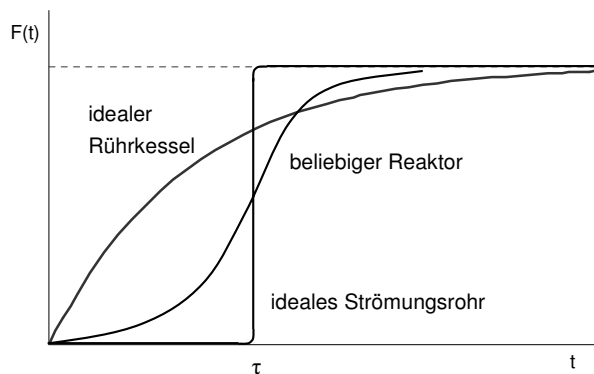


Abb. 5.33: Verweilzeit-Summenkurve für ideale und reale Reaktoren /81/ p. 328

Eine Reaktorkaskade besteht aus einer Reihe hintereinandergeschalteter idealer Rührkesselreaktoren, wobei der Ausgang eines Reaktors gleichzeitig der Eingang des folgenden Reaktor ist /81/ p. 328. Für den Fall, dass die Übergangsfunktion aller Reaktoren in der Kaskade gleich ist, gilt für  $N$  Reaktoren /82/:

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{N \cdot t}{\tau}} \left[ 1 + \frac{N \cdot t}{\tau} + \frac{1}{2!} \left( \frac{N \cdot t}{\tau} \right)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \left( \frac{N \cdot t}{\tau} \right)^{N-1} \right] \quad (58)$$

In Abb. 5.34 ist die Übergangsfunktion von idealen Kaskaden mit unterschiedlicher Reaktorzahl wiedergegeben. Für eine genaue physikalische Ableitung siehe /83/ .

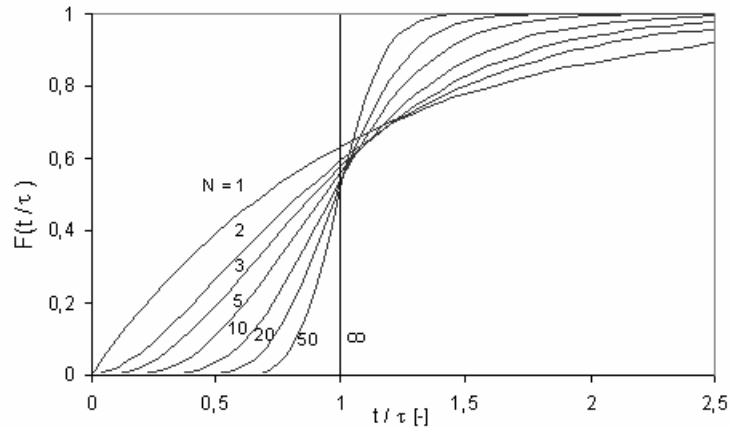


Abb. 5.34: Verweilzeit-Summenkurve einer Rührkesselkaskade. Parameter: Anzahl der Kessel /82/.

Bei sprunghafter Unterbrechung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“ weist die dynamische Antwort des Systems denselben Charakter wie in Abb. 5.33 bzw. Abb. 5.34, nur abnehmend, auf. Bei den Reaktoren ATR-50g, 7Qg und 8Qg scheint dies einem dynamischen System ersten Grades, einem idealen Rührkessel, der mit der Gleichung (57) beschrieben wird, zu entsprechen (siehe Abb. 5.35 - Abb. 5.37).

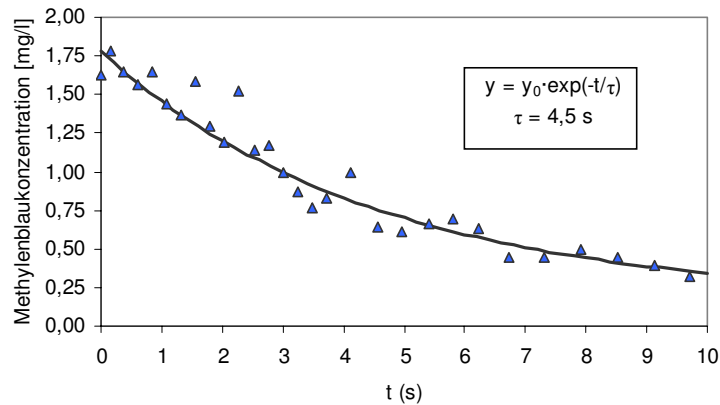


Abb. 5.35: Sprungfunktion des Reaktors ATR-5Qg nach Schließung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“

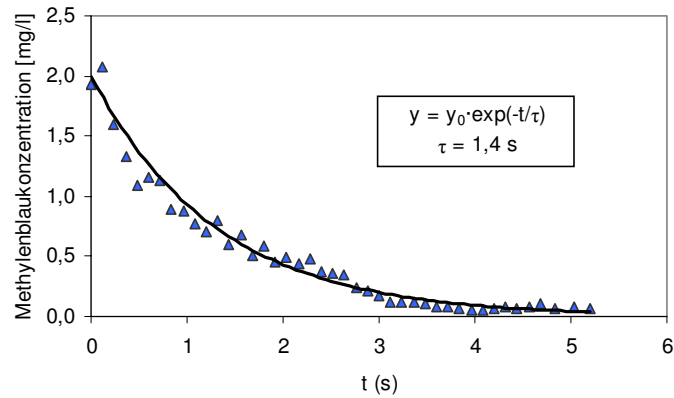


Abb. 5.36: Sprungfunktion des Reaktors ATR-7Qg nach Schließung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“

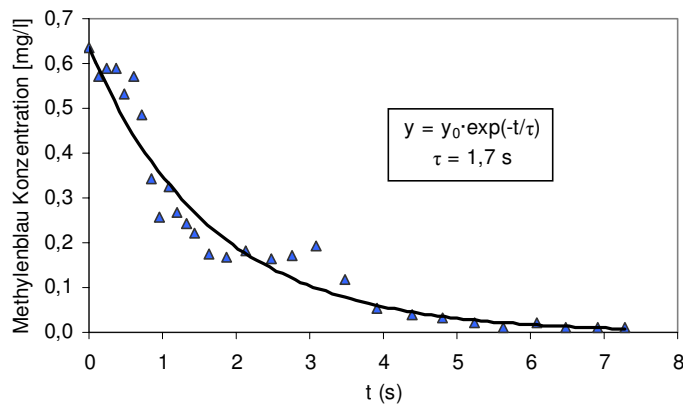


Abb. 5.37: Sprungfunktion des Reaktors ATR-8Qg nach Schließung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“

Die Verweilzeiten, die sich aus der Sprungfunktion ergeben, stimmen mit den mittleren hydrodynamischen Verweilzeiten der Reaktoren ATR-5Qg, 7Qg und 8Qg sehr gut überein. Bei ATR-5Qg beträgt der Unterschied 2 %, bei ATR-7Qg und ATR-8Qg 30 % bzw. 15 %. Dies ist für diese Methode der Farbanalyse sehr zufriedenstellend.

Die dynamische Antwort des ATR-8Qg auf die Farbeinspritzung in den „Luftstrom“ scheint ebenso den Charakter eines idealen Rührkessel zu haben, es kann sich aber genauso gut um eine Kaskade von zwei idealen Rührkessel handeln (Abb. 5.38). Wegen der Ungenauigkeiten der Messergebnisse kann man dies nicht eindeutig



bestimmen. Für eine Reaktorkaskade spricht eine scheinbare Verzögerung des Konzentrationsanstiegs bis auf ca. 0,5 s.

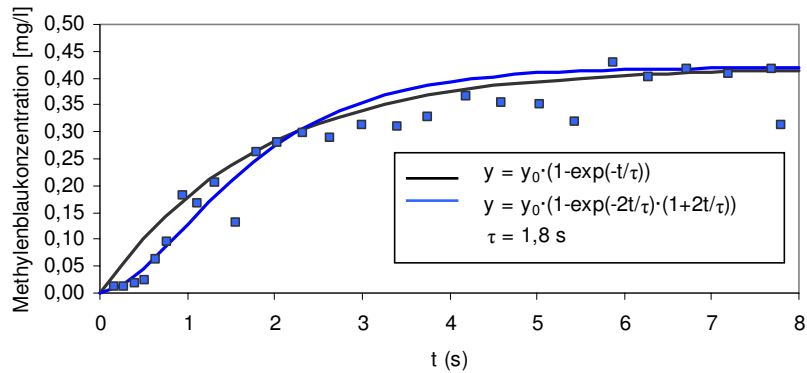


Abb. 5.38: Sprungfunktion des Reaktors ATR-8Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Luftstrom“

Bei Einspritzung der Farbe in den Dampfstrom stellt sich eine kompliziertere Lage dar (Abb. 5.39 - Abb. 5.41). Auffällig ist vor allem die Zeitverzögerung  $t_0$ , bis eine erste Reaktion des Systems eintritt. Man sieht aus dem Charakter der Kurven, dass es sich nicht um einen idealen Rührkessel handeln kann. Mit der Zeitverzögerung  $t_0$  kann man dann die Sprungfunktionen als eine Reaktorkaskade beschreiben (siehe Formel (58)).

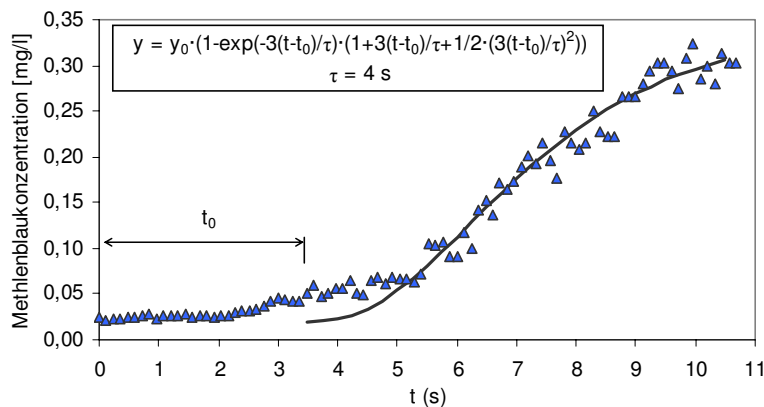


Abb. 5.39: Sprungfunktion des Reaktors ATR-5Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Dampfstrom“

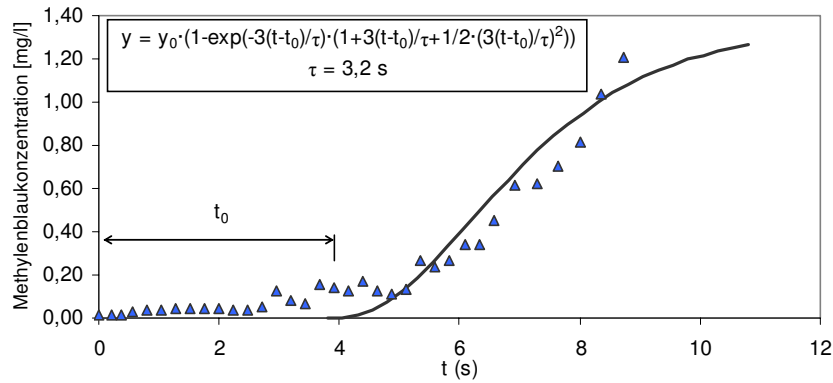


Abb. 5.40: Sprungfunktion des Reaktors ATR-7Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Dampfstrom“

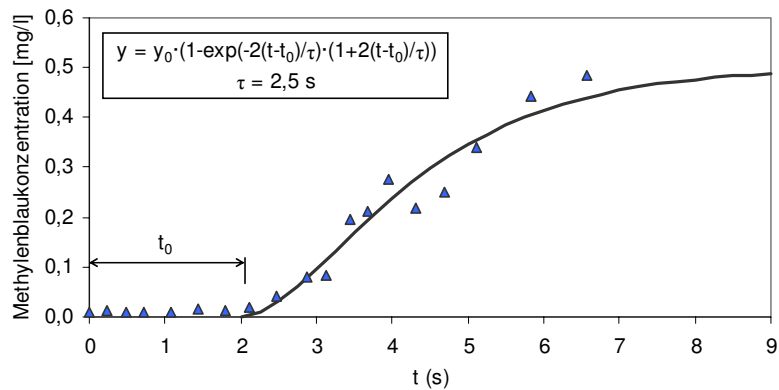


Abb. 5.41: Sprungfunktion des Reaktors ATR-8Qg nach Einschaltung der Farbzufuhr in den „Dampfstrom“

Der Unterschied zwischen den Sprungfunktionen bei Einspritzung der Farbe in den „Luftstrom“ und in den „Dampfstrom“ ist dadurch verursacht, dass der Eingang der Edukte nicht an der gleichen Stelle des Reaktors liegt. Luft wird der Mischkammer erst hinter dem Verdampferteil zugeführt (siehe Abb. 4.65). Für Dampf bedeutet diese Anordnung das Auftreten längerer Verweilzeiten.

In der Realität handelt es sich wahrscheinlich eher um ein viel komplexeres System als eine Reaktorkaskade, die mit der Formel (58) beschrieben werden kann. Ersichtlich ist vor allem der Unterschied zwischen den Sprungfunktionen beim Anfahren und Abschalten in allen untersuchten Reaktoren. Diese sollen normalerweise den gleichen Charakter aufweisen, wie oben erwähnt. Die Erklärung,

warum dies bei den untersuchten Glasreaktoren nicht immer der Fall ist, liegt in dem komplexen Charakter des Strömungsprofils mit mehreren Rückströmungen. Eine andere Erklärung stellen die Messungenauigkeiten in Kombination mit Fehlern in der Bestimmung der Farbkonzentration aus der Farbintensität dar. Diese können verursachen, dass die Form der Sprungfunktion nicht eindeutig erkennbar bzw. verformt ist. Die Streuung der aus den Sprungfunktionen erhaltenen Verweilzeiten, die unter 50 % liegt, kann damit erklärt werden.

Im Rahmen der bereits erwähnten Diplomarbeit /79/ werden im Programmpaket MATLAB / Simulink mathematische Modelle der Mischkammern der Reaktoren ATR-5, 7 und 8 als Kombination von serien- und parallelgeschalteten idealen Rührkessel und idealen Strömungsrohrreaktoren entwickelt.

Die Verweilzeit des realen Reaktors ergibt sich aus der Verweilzeit des Modellreaktors durch Multiplizieren mit dem Verhältnis der Raumgeschwindigkeiten  $GHSV$  des Modellreaktors und des realen Reaktors. Da die Modellreaktoren im Maßstab 1:1 zu den realen Reaktoren hergestellt wurden, reduziert sich dieser Koeffizient zum Verhältnis der Gesamtvolumenströme:

$$\tau_{Real} = \tau_{Modell} \cdot \frac{GHSV_{Modell}}{GHSV_{Real}} = \tau_{Modell} \cdot \frac{\dot{V}_{Modell}}{\dot{V}_{Real}} \quad (59)$$

Dieses Verhältnis beträgt 0,028 für ATR-5A und 0,035 für ATR-7 und ATR-8. Dies ergibt mittlere Verweilzeiten von 0,13 s für ATR-5A und von 0,07 s für ATR-7 und 8. Solche Werte erfüllen gut die an das dynamische Verhalten erhobenen Anforderungen (siehe Tab. 2.1).

## 5.6 Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Experimenten wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Der Sprühwinkel der Zweistoffdüse Modell 970 ist stark vom Luftdurchfluss abhängig. Das entspricht gut den Simulationen.
- Der Sprühwinkel der Einstoffdüse Modell 121 beträgt ca. 80°. Die Angabe des Herstellers ist 60°. Aus diesem Grund kam es in den Reaktoren ATR-7Qg und ATR-8Qg zum unerwünschten Tropfenniederschlag an der Wand, obwohl die Simulation diese Gefahr nicht gezeigt hat. Dieses Problem lässt sich mit nur kleinen Konstruktionsänderungen korrigieren.
- Verwirbelungen, die durch die Flüssigkeitseinspritzung und –zerstäubung im Reaktor erzeugt werden, lassen sich gut mittels CFD beschreiben.
- Die starke Auswirkung der Luftaufteilung im autothermen Reformer ATR-5 auf den Sprühwinkel des eingespritzten Kraftstoffs und auf die Strömungsverhältnisse zwischen der Zweistoffdüse und dem Dampfrohr wurde bestätigt.
- Die Funktion des Abscheiders für Destillationsrückstände im ATR-8 wurde bestätigt. Zum Wirkungsgrad des Abscheiders kann jedoch keine genaue Aussage gemacht werden.
- Alle Sprühbilder, ebenso wie auch die turbulente Strömung in den Reaktoren, weisen Instationaritäten auf.
- In keinem der untersuchten Reaktoren (ATR-5Qg, ATR-7Qg, ATR-8Qg) befinden sich nicht durchgemischte Zonen.
- Die in den Reaktoren ATR-7Qg und ATR-8Qg beobachteten Rückströmungen wurden im CFD-Modell nachgewiesen.
- Die CFD-Modelle der komplexen turbulenten Strömung in den Reaktoren ATR-5, ATR-7 und ATR-8 entsprechen dem experimentellen Befund. Gleichzeitig deutet der Vergleich von Experiment und strömungsdynamischer Modellierung darauf hin, dass symmetrische Modelle für turbulente Strömungen, die prinzipiell instationäre Effekte aufweisen, für genaue Berechnungen weniger geeignet sind.

## 5 Experimentelle Verifikation der Simulationen mittels Strömungsvisualisierung

---

Die meisten Probleme, die mit der Verwendung realen Dieseldieselkraftstoffs verbunden sind, könnten auf diese Weise jedoch nicht eindeutig festgestellt werden. Mit Wasser als Modellstoff für Diesel sind die Untersuchungen der Verdampfung sehr stark begrenzt. Deshalb sind Experimente unter realen Bedingungen und mit realem Kraftstoff nötig.

## 6 Reformierentwicklung und –test

### 6.1 Konstruktion

Aus der Optimierung mittels strömungsdynamischer Simulation und deren Anpassung durch Experimente ergeben sich exakt festgelegte Formen der Konstruktion für die bereits beschriebenen Reaktoren zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen.

#### 6.1.1 ATR-5B

Der Reaktor ATR-5B stellt eine leistungsoptimierte Version des ATR-5A Reformers dar, die auf der CFD-Modellierung basiert (Kapitel 4.2.7). Die Erhöhung der produzierten Reformatmenge für eine PEFC Brennstoffzelle mit der Leistung von  $3 \text{ kW}_{\text{el}}$  in der Variante ATR-5A bis auf  $5 \text{ kW}_{\text{el}}$  wurde durch Vergrößerung des katalytischen Reaktionsraumes, also durch den Einbau eines längeren Monolithen mit der Länge von 150 mm, erzielt.

Wie bereits im Kapitel 4.2.7 beschrieben wurde, sind die äußeren Abmessungen die gleichen wie die des Reaktors ATR-5A. Um einen möglichen Anstieg des Druckverlustes um den Faktor 2 im Vergleich zu ATR-5A zu verhindern, wurde der innere Durchmesser des Dampfrohrs und des Rohrs der Rohrwendel von 4 mm auf 6 mm erweitert. Die Konstruktion des Reformers ATR-5B wird in Abb. 6.1 dargestellt.

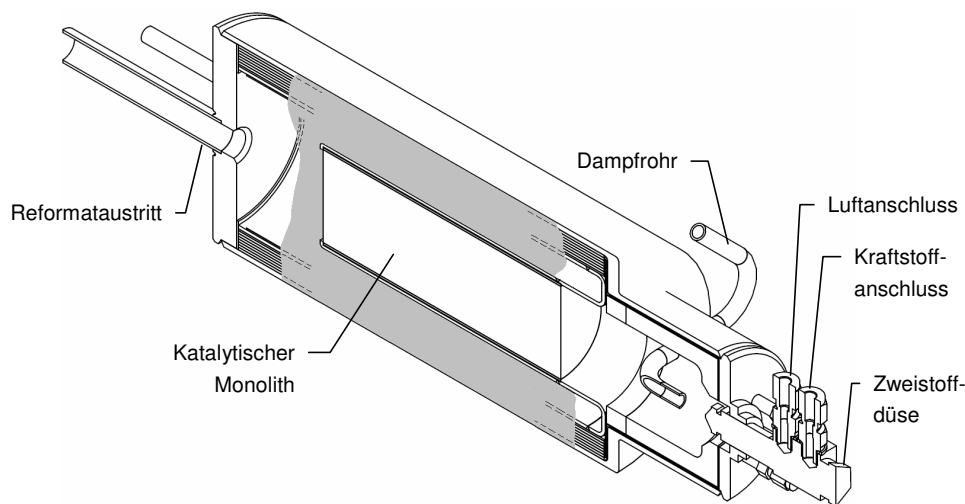


Abb. 6.1: Konstruktion des Reaktors ATR-5B /84/. Die für die Gemischbildung nicht relevanten Innenbauteile werden nicht aufgezeigt.

### 6.1.2 ATR-7

Der autotherme Reformer ATR-7 dient hauptsächlich zum Testen einer neuen Form der Mischkammer. In der Ausführung des Monolithgehäuses und des Wasserverdampfers unterscheidet er sich vom Reaktor ATR-5B nur in kleineren Details. Der äußere Druckmantel ist an die Form der Innenteile angepasst. Eine Gesamtansicht des ATR-7 wird in Abb. 6.2 gezeigt.

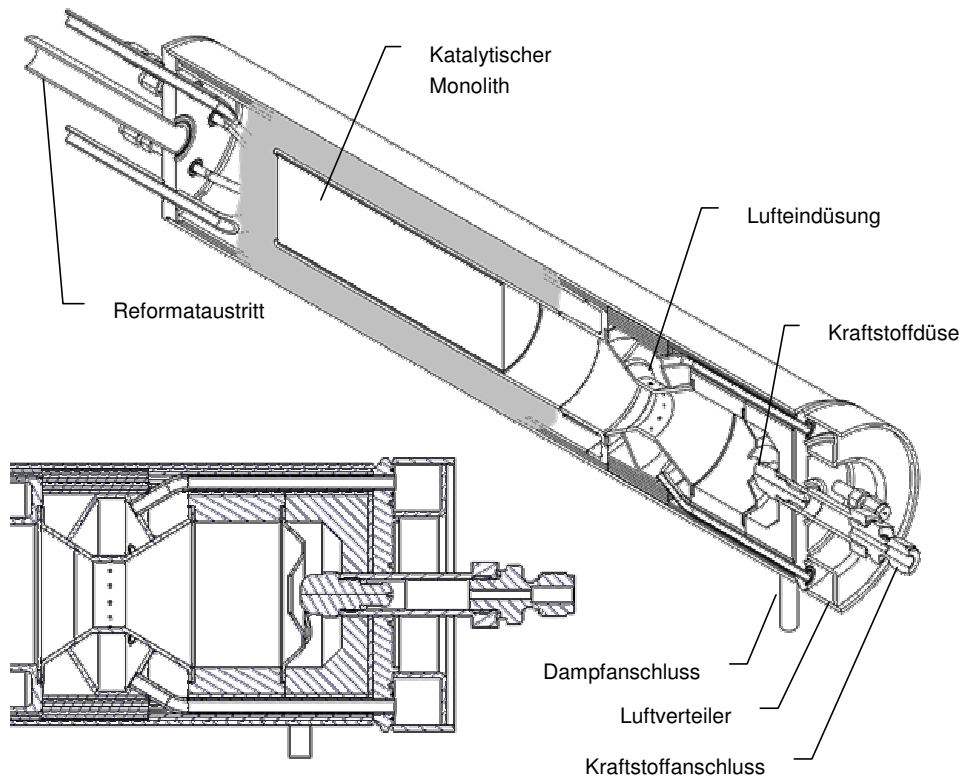


Abb. 6.2: Reaktor ATR-7 mit Detailansicht der Mischkammer /84/. Die für die Gemischbildung nicht relevanten Innenbauteile werden nicht aufgezeigt.

Die Funktion der Mischkammer wurde bereits im Kapitel 4.4 beschrieben. Die Abmessungen der Mischkammer sind die gleichen wie in Abb. 4.48. Die einzige Ausnahme stellt der Durchmesser der Öffnung im Leitblech für die Wasserdampf- und Kraftstoffeindüsung in die Mischkammer dar, das sich vor der Einspritzdüse befindet. Dieser beträgt wegen der Gefahr eines möglichen Tropfenniederschlags (siehe Abb. 5.16) 14 mm anstatt 12,5 mm. Ein Foto dieses Bauteils wird in Abb. 6.3 gezeigt.

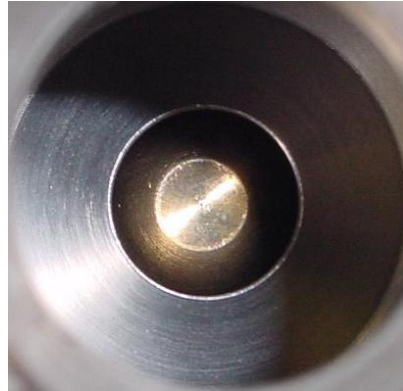


Abb. 6.3: Mündung der Kraftstoffdüse mit dem Leitblech für die Dampfeindüsung

Im Vergleich zur modellierten Variante wurde die Vorkammer in der Detailkonstruktion mit einer Länge von 67 mm anstatt der geplanten 30 mm etwas länger gestaltet. Der Grund dafür ist die notwendige Länge der Rohrwendel, die als Wasserverdampfer dient. Eine größere Vorkammer begünstigt die Zündung exothermer Vorreaktionen.

Für die Kraftstoffeinspritzung wird die Basisvariante der Dralldruckzerstäubungsdüse Modell 121 mit einer Bohrung von 0,1 mm verwendet. Die Wand des Verdampferteils der Mischkammer wird aus dem gleichen keramischen Material konstruiert, wie im Falle des ATR-5.

Luft wird der Mischkammer durch insgesamt 12 Löcher mit einem Durchmesser von 1 mm zugeführt. Die Abweichung dieser Bohrungen von der radialen Richtung beträgt 15°. Dies repräsentiert die optimale Variante, die in Kapitel 4.4.4 diskutiert wurde. Die konstruktive Lösung des Luftverteilers unterscheidet sich aus fertigungstechnischen Gründen von der, die in Abb. 4.61 dargestellt wird. Luft wird einem ringförmigen Luftverteiler, der sich am oberen Ende des Reaktors befindet, zugeführt. Von hier aus strömt sie durch insgesamt 6 Rohre mit dem inneren Durchmesser von 4 mm parallel zur Reaktorachse in einen zweiten Luftverteiler, aus dem sie in die Mischkammer eingedüst wird. Diese Konstruktion des Luftverteilers vor der Lufteindüsung garantiert eine noch bessere Verteilung der zugeführten Luft als die in Abb. 4.61.

Abb. 6.4 zeigt die komplette Baugruppe „Mischkammer“, bestehend aus dem Luft- und Kraftstoffanschluss. Das System der Luftzuführung ist hier gut sichtbar.



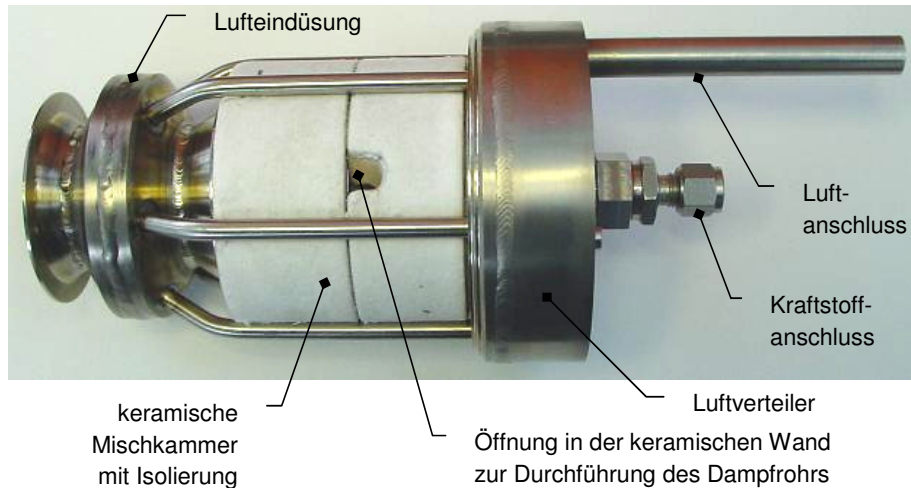


Abb. 6.4: ATR-7, Baugruppe Mischkammer

### 6.1.3 ATR-8

Die Konstruktion des autothermen Reformers ATR-8 unterscheidet sich vom Reaktor ATR-7 nur in der Form der Mischkammer (Abb. 6.5). Die Ausführung der Mischkammer weist die gleichen Merkmale auf wie die des Reaktors ATR-7. Deren Abmessungen entsprechen denjenigen in Abb. 4.65, mit Ausnahme des Leitblechs für die Wasserdampfeindüsung. Um einen möglichen Tropfenniederschlag an der Wand zu verhindern, wurde der Durchmesser der Öffnung von 10 mm auf 12 mm erweitert. Das Leitblech wurde um 5 mm verkürzt und der Spitzenwinkel des Hohlkegels damit auf 95° vergrößert.

Die kleine Form des Düsenkopfs der verwendeten Einspritzdüse Modell 121 V S59 ermöglicht eine solche Konstruktion des Düsenhalters, dass der Austausch der Düse ohne Ausbau des Reaktors möglich ist. Dies kann beim ATR-7 wegen der Form der dort verwendeten Düse nicht durchgeführt werden.

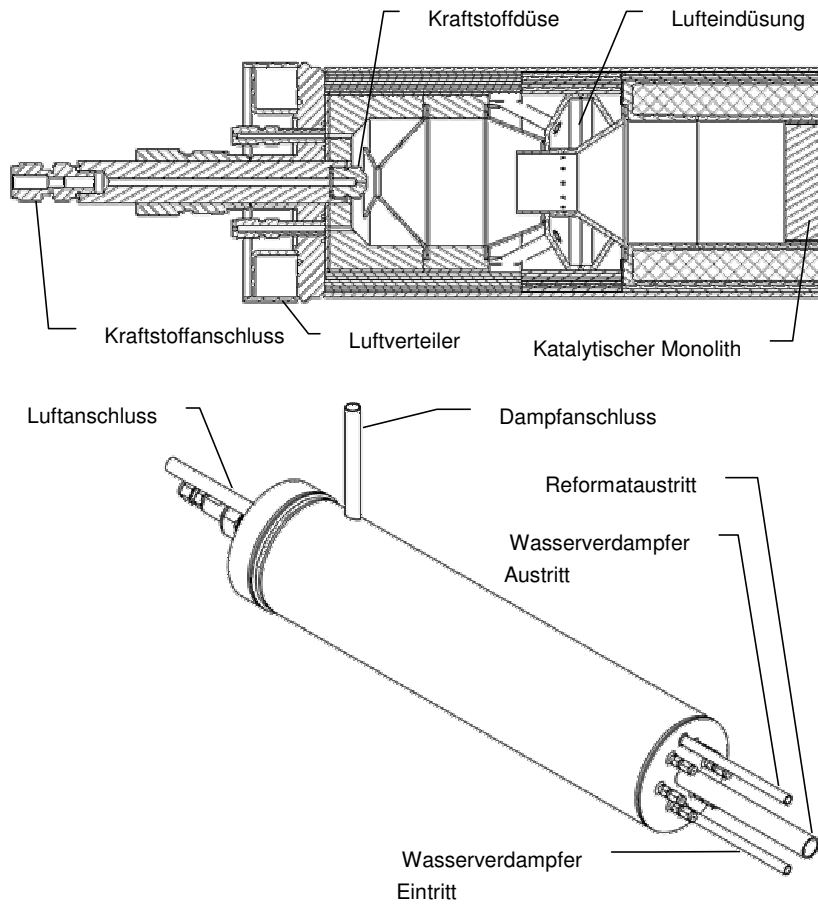


Abb. 6.5: Reaktor ATR-8 mit Detail der Mischkammer /84/.

## 6.2 Betriebstests

### 6.2.1 ATR-5B

CFD-Modellierungen und experimentelle Erfahrungen haben gezeigt, dass die Mischkammer der Reaktors ATR-5A für kommerzielle Dieselmotorkraftstoffe nicht geeignet ist. Sie erzeugt zwar ein sehr homogenes Eduktgemisch (siehe Abb. 4.15), kann aber der Kohlenstoffbildung nicht effektiv entgegenwirken. Diese kann nur zum Teil durch die Anpassung der Betriebsbedingungen unterdrückt werden (siehe Kapitel 2.6.2). Diese Eigenschaften gelten auch für den Reaktor ATR-5B. Aus diesem Grund ist der Reaktor nicht für den dauerhaften Betrieb mit kommerziellen Dieselmotorkraftstoffen, sondern mit niedriger siedenden Kraftstoffen, vor allem Kerosin, vorgesehen. Kerosinreformierung wird weiter im Rahmen einer Dissertation untersucht /85/.

Eine detaillierte Beschreibung der Reihenfolge der durchgeführten Experimente erfolgt in /85/. Der Reaktor ATR-5B wurde zuerst mit einem Alkangemisch, dann mit einem Kraftstoffgemisch mit kerosinähnlichen Eigenschaften und schließlich mit dem kommerziellen Kerosinkraftstoff Jet A-1 betrieben. Die Kraftstoffmenge betrug bei den Experimenten 800, 1075 und 1350 g/h, entsprechend der jeweiligen Leistung einer angeschlossenen PEFC – Brennstoffzelle von 3, 4 und 5 kW<sub>el</sub>. Die Luftmenge entsprach einem  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$  - Verhältnis von 0,47, die Wassermenge einem  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$  - Verhältnis von 1,90. Die Luftaufteilung zwischen dem Dampfrohr und der Düse wurde so eingestellt, dass durch die Zweistoffdüse ca. 70 % der gesamten Luftmenge strömte.

Bei einer Teillast des Reformers (entsprechend 3 kW<sub>el</sub> PEFC) wurde die Vorreaktion in der Vorkammer erst bei Erhöhung der Dampfeintrittstemperatur über 500 °C identifiziert. Die Vorreaktion blieb relativ schwach und verursachte einen Temperaturanstieg von maximal 50 K. Bei Volllast (entsprechend 5 kW<sub>el</sub> PEFC) trat die Vorreaktion nicht auf.

Der autotherme Reformer ATR-5B wurde 30 Stunden mit dem oben erwähnten Kerosinersatz betrieben. Das Temperaturprofil war im Lastbereich von 3 – 5 kW<sub>el</sub> stabil. Eine Desaktivierung des Katalysators wurde nicht festgestellt.

Der Betrieb mit Kerosin Jet A-1 dauerte 24 Stunden. Bei 800 g/h Kerosin wurde im Gaschromatograph eine Spur von Benzol identifiziert, was auf einen nicht vollständigen Umsatz und eine leichte Desaktivierung des Katalysators hindeutet. Bei Erhöhung der Kraftstoffmenge auf 1350 g/h ist diese Spur verschwunden. Dies

spricht dafür, dass sich der Katalysator regeneriert hat und der Kraftstoff zu 100 % umgesetzt wurde. Eine mögliche Erklärung dafür ist die bessere Gemischqualität bei Vollast, die durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten und dadurch stärkere Turbulenzstrukturen in der Mischkammer erzeugt wird.

### 6.2.2 ATR-7

Der autotherme Reformer ATR-7 wurde im Leistungsbereich von 3 – 5 kW<sub>el</sub>, was einer Kraftstoffmenge von 800 – 1350 g/h entspricht, getestet. Die Luftmenge entsprach bei dem Betrieb einem  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$  - Verhältnis von 0,47, die Wassermenge einem  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$  - Verhältnis von 1,90.

Um die Betriebscharakteristiken der neuen Konstruktion zu ermitteln und eine optimale Einstellung der Eintrittstemperatur der Edukte zu bestimmen, wurde der Reformer zuerst mit dem Alkangemisch *Hydroseal* G 232 H betrieben. Es wurde festgestellt, dass eine exotherme Vorreaktion in der Mischkammer erst bei einer Dampftemperatur von 480 °C und bei einer Luftvorwärmung bis auf 180 °C auftritt. Beim stationären Betrieb wird Luft nicht vorgewärmt, diese Option dient nur zum Anfahren und zur Aufheizung des Systems. Es wurde bestätigt, dass der durchströmende Kraftstoff alleine zur Kühlung der Einspritzdüse reicht, wie es schon in den Simulationen vorausgesagt wurde (siehe Kapitel 4.4.2). Beim stationären Betrieb betrug die Temperatur der äußeren Oberfläche des Düsenstockes ca. 160 - 180 °C, beim Anfahren über 330 °C. Es wurden keine Störungen der Funktion der Düse registriert.

Nach den Vorversuchen mit einem Alkangemisch wurde der Reaktor 500 h mit dem kommerziellen Dieselkraftstoff Aral *Ultimate* betrieben. Wie Abb. 6.6 zeigt, blieb die Wasserstoffkonzentration im Produktgas während des Betriebs konstant. Eine zeitliche Absenkung der Wasserstoffkonzentration würde auf eine Desaktivierung des Katalysators hindeuten, was hier aber während der 500 Betriebsstunden nicht der Fall war.

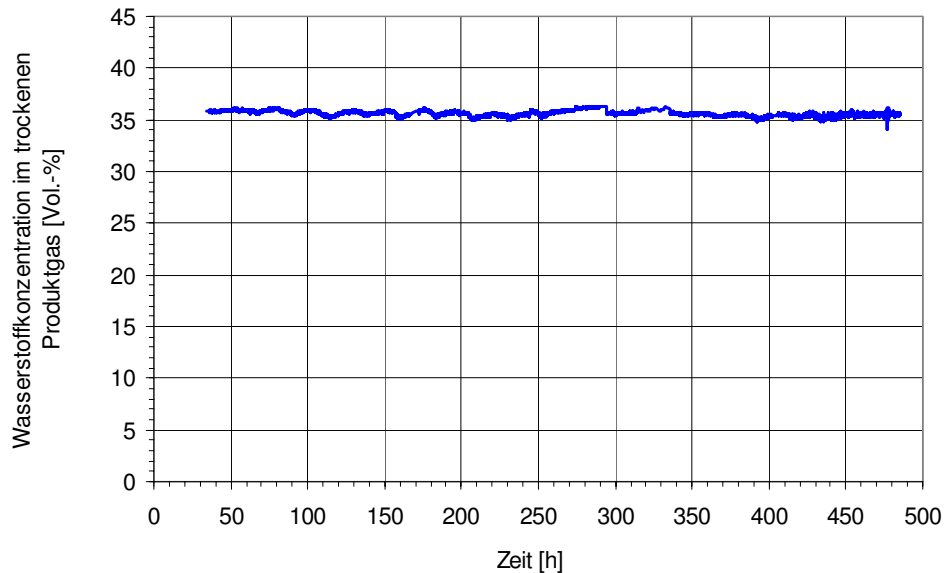


Abb. 6.6: Wasserstoffkonzentration im trockenen Produktgas des autothermen Reformers ATR-7, Massenspektrometer-Analyse

Nach 60, 130, 153, 173, 200, 220, 250, 270, 290, 315, 320, 335, 360, 385, 413 und 485 h wurde die Zusammensetzung des Produktgases im Gaschromatograph analysiert. Während des gesamten Betriebs wurden dabei keine Spuren von Benzol oder anderen höheren Kohlenwasserstoffen identifiziert.

Als Kondensat hinter dem Reformer wurde nur Wasser aufgefangen, das Kohlenwasserstoffe höchstens im ppm-Bereich enthielt. Dies deutet auf einen vollständigen Umsatz des Kraftstoffs hin.

Weitere Betriebstest und Analysen des Reaktors ATR-7, inklusive 1000 h und anschließend 5000 h Dauerbetrieb, sind geplant und werden im folgenden Jahr durchgeführt.

### 6.2.3 ATR-8

Der autotherme Reformer ATR-8 wurde mit den gleichen Parametereinstellungen wie der ATR-7 getestet. Diese beinhalten folgende Einstellungen: 800 – 1350 g/h Kraftstoff,  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$  - Verhältnis von 0,47 und  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$  - Verhältnis von 1,90. Da hier sehr ähnliche Charakteristiken wie beim ATR-7 erwartet wurden, wurde der Reaktor direkt mit dem Dieselmotorkraftstoff Aral *Ultimate* betrieben. Die vorläufigen Tests mit einem Alkanschnitt wurden nicht durchgeführt.

Die Dampftemperatur betrug im Betrieb ca. 480 °C, die Lufttemperatur am Eintritt befand sich im Bereich von 80 – 180 °C. Im Gegensatz zum ATR-7 wurde in dem Verdampferteil der Mischkammer keine Vorreaktion beobachtet. Die Temperatur betrug hier ca. 300 – 320 °C. Beim Anfahren wurde die Luft wegen der notwendigen Aufheizung des Reaktors bis auf 440 °C erwärmt. In diesem Fall zündete im Bereich der Mischkammer nach der Luftzumischung eine exotherme Vorreaktion. Die Temperatur erreichte hier bis zu 750 °C. Dies schließt aus, dass es sich bei den Vorreaktionen um eine Kalte Flamme gehandelt haben konnte. Diese würde bei ca. 500 – 550 °C verlöscht sein. Im stationären Betrieb trat die oben erwähnte Vorreaktion nicht auf.

Die Tatsache, dass die Vorreaktion nicht in den Verdampferteil der Mischkammer übertragen wurde, spricht dafür, dass eine Rückströmung der Luft in diese Zone im Gegenteil zum ATR-7 sehr gering ist, wie es im Kapitel 5.5.1 theoretisch untersucht wurde.

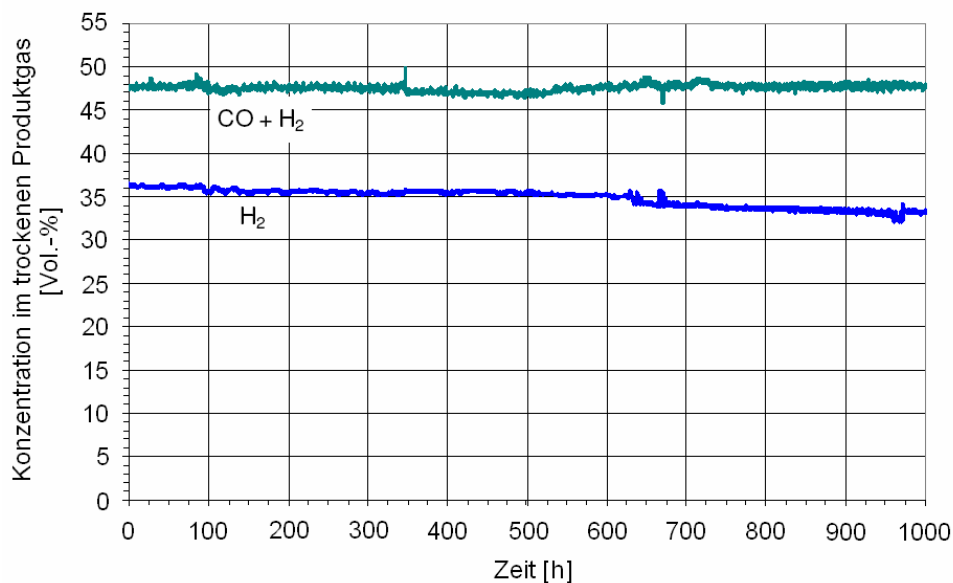


Abb. 6.7: Wasserstoffkonzentration und Summe der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen im trockenen Produktgas des autothermen Reformers ATR-8, Massenspektrometer-Analyse

Bezüglich des Kraftstoffumsatzes und der Zusammensetzung des Produktgases unterscheidet sich der ATR-8 nicht vom ATR-7. Abb. 6.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffkonzentration im Produktgas. Diese bleibt während der ersten 620 h im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Nach 620 h kam es zu Problemen mit der Steuerung der Kraftstoffpumpe, was zu Pulsationen in der Kraftstoffzufuhr führte und eine leichte Desaktivierung des Katalysators verursachte. Die Wasserstoffkonzentration ist dabei sprunghaft um ca. 1 Vol.-% gesunken. Während des weiteren Betriebs konnte dann ein langsamer Abfall der Wasserstoffkonzentration beobachtet werden. Nach 1000 h betrug sie 33,2 Vol.-% im trockenen Reformat. Die Summe der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen blieb im Rahmen der Messgenauigkeit während des gesamten Betriebs konstant. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass von den Pulsationen in der Kraftstoffzufuhr nach 620 h nur die Shiftaktivität des Katalysators betroffen wurde, nicht jedoch dessen Reformierungsaktivität.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Prozess der Gemischbildung in einem autothermen Reformer zur Dieselreformierung untersucht und optimiert. Am Anfangspunkt dieser Arbeit steht die fünfte Generation des im Forschungszentrum Jülich entwickelten Dieselreformers ATR-5A. Als das wesentlichste Mittel für die Optimierung wurde die strömungsdynamische Modellierung (CFD) eingesetzt. Diese wurde experimentell verifiziert und ergänzt. Das Ziel dieser Arbeit war:

- die Entwicklung einer weitgehend optimierten Mischkammer, die den Betrieb eines autothermen Dieselreformers mit realem Dieseldieselkraftstoff bei einem vollständigen Kraftstoffumsatz langfristig ermöglicht.

Als Zwischenschritte sollten dabei folgende Ziele erreicht werden:

- die Optimierung der Betriebsrandbedingungen des Reaktors ATR-5A und
- die Entwicklung einer leistungsoptimierten Variante des Reaktors ATR-5, erzielt durch kleine Konstruktionsänderungen der Mischkammer.

Hinsichtlich der Ziele wurden folgende Schwerpunkte bearbeitet:

- homogene Vermischung der drei Edukte Luft, Wasserdampf und Kraftstoff in der Gasphase,
- Einspritzung, Zerstäubung und vollständige Verdampfung des Kraftstoffs und
- Unterdrückung und Verhinderung der möglichen Rußbildung und Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen.

Diese Schwerpunkte sind eng miteinander verknüpft. Ein weiterer Effekt, der ebenso berücksichtigt wurde, waren mögliche chemische Vorreaktionen in der Mischkammer.

Dreidimensionale CFD-Modelle der Mischkammer des Reaktors ATR-5A zeigten ein komplexes Strömungsprofil auf. Mit der Einstellung der Randbedingungen konnte die Form des Sprühbilds und damit auch die Ausgestaltung der Verdampfungszone und des Verdampfungsprozesses beeinflusst werden. Die bei den ersten Betriebsexperimenten eingestellte Luftströmung erzeugte ein relativ ungünstiges Strömungsprofil, welches unter anderem die Kohlenstoffbildung auf der Düsenoberfläche begünstigte. Numerisch wurde ein optimaler Betriebspunkt



identifiziert, bei dem sich das Sprühbild des eingespritzten Kraftstoffs am besten ausbreiten konnte.

Mit Hilfe der CFD-Simulationen des Reaktors ATR-5A konnten die möglichen Leistungsgrenzen der jeweiligen Konstruktion bestimmt werden. Es wurde eine leistungsoptimierte Variante ATR-5B konstruiert. Die Leistungserhöhung des Reformers von 3 kW<sub>el</sub> bis auf 5 kW<sub>el</sub> entsprechend PEFC wurde durch Einbau eines längeren katalytischen Monolithen erzielt, dessen Länge von 85 mm in der Variante A bis auf 150 mm in der Variante B erhöht wurde. Gleichzeitig wurde die Mischkammer verkürzt, damit die äußeren Abmessungen des Reaktors unverändert blieben. Wie die berechneten Strömungsprofile zeigten, bedeutete dies keine Verschlechterung der Gemischqualität. Der Nachteil des kürzeren Mischungsraums wurde hier mit höheren Strömungsgeschwindigkeiten und dadurch verursachten stärkeren Turbulenzeffekten ausgeglichen.

Die Rußbildung und die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen stellen heutzutage die wichtigsten Hindernisse bei der Dieselreformierung dar. Um die Kohlenstoffbildung im Reformer effektiv zu unterdrücken ist es wichtig, alle Bedingungen, die dazu führen, zu identifizieren. Aus diesem Grund wurde eine Reihe von Experimenten mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen, die im Dieseldieselkraftstoff vorhanden sein können, durchgeführt. Es wurden folgende Ursachen der Kohlenstoffbildung festgestellt:

- aromatische Kohlenwasserstoffe im Kraftstoff, vor allem polyzyklische Aromaten /1/,
- Destillationsrückstand im Kraftstoff /1/,
- ungünstige Strömungsverhältnisse. Im Teil der Mischkammer, in dem sich nicht verdampfte Dieseltropfen befinden können, darf das Strömungsprofil keine Totwasserzonen aufweisen, die den Niederschlag der Tropfen an der Reaktorwand verursachen würden. Damit sich auf der Düsenoberfläche keine Ablagerungen bilden können, soll die Düse vom heißen Gas umströmt werden.
- Ungünstige Temperaturverhältnisse. Eine kalte Oberfläche (< ca. 150 °C) verursacht Kondensation von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, was die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen stark begünstigt. Vor allem die Temperatur der Einspritzdüse spielt eine bedeutende Rolle.

Wie die Experimente mit dem Dieseldieselkraftstoff Aral *Ultimate* zeigten, konnte die Kohlenstoffbildung im Reaktor ATR-5 bei Verwendung von realen Dieseldieselkraftstoffen

durch die Einstellung von optimalen Betriebsbedingungen weithin unterdrückt, trotzdem aber nicht vollständig verhindert werden. Aus diesem Grund wurden zwei neue Konzepte der Mischkammer entworfen und berechnet. Zur Kraftstoffeinspritzung wurde eine Dralldruckzerstäubungsdüse verwendet. Nach der Einspritzung vermischten sich die Dieseltropfen mit heißem Dampf (ca. 450 °C) und verdampften. Erst im weiteren Teil, nach der vollständigen Kraftstoffverdampfung, wurde der Mischkammer kalte Luft zugeführt. In der Umgebung des heißen Dampfes verdampfte der Kraftstoff schneller als im Wasserdampf-Luft-Gemisch. Die Abwesenheit von Sauerstoff in dem Verdampferteil sorgte dafür, dass es trotz hoher Temperaturen nicht zur Zündung kommen konnte. Gleichzeitig wirkte Wasser der möglichen Rußbildung entgegen. In der zweiten Konzeptvariante wurden mögliche nicht verdampfte Dieselerückstände aus dem Hauptstrom durch die Zentrifugalkraft des rotierenden Stroms entfernt und in einem Abscheideraum abgelagert. Diese zwei Varianten der Mischkammer stellten die Basis für die neuen autothermen Reformer der siebten und der achten Generation ATR-7 und ATR-8 dar.

Um die strömungsdynamischen Simulationen zu verifizieren und zu ergänzen, wurde eine Reihe von Strömungsvisualisierungsexperimenten durchgeführt. Es wurden mehrere Visualisierungsmethoden verwendet, inklusive Schattenbildmethode und Nutzung einer Hochgeschwindigkeitskamera.

Vor allem die Sprühbildmodelle, denen eine sehr komplexe physikalische Problematik zu Grunde liegt, können in der Simulation in einigen Fällen unrealistische Ergebnisse liefern. Die Effekte der turbulenten Strömung auf die Form des Sprühbilds wurden für die verwendeten Einspritzdüsen in Modellreaktoren aus Glas untersucht. Die Wand des Reaktors wurde mit bis zu 250 °C heißem Silikonöl, das in einem Heizmantel strömte, beheizt, um den Tropfenniederschlag an der Reaktorwand zu verhindern und damit das Sprühbild besser sichtbar zu machen. Videoaufnahmen zeigten eine ausgeprägte Wirbelstruktur, die in der Nähe der Zerstäubungsdüse in der oberen Ecke des Reaktors entstand. Diese wurde auch in der Simulation nachgewiesen.

Aus Quarzglas wurden im Maßstab 1:1 Modelle der Mischkammern der Reaktoren ATR-5A, 7 und 8 hergestellt. Die extreme Temperaturbeständigkeit des Quarzglases ermöglichte den Betrieb dieser Modellreaktoren unter realen Temperaturen, wie sie beim Betrieb des Reformers in der Mischkammer herrschen. Diese betragen ca. 400 °C. Als Modellkraftstoff für Diesel wurde aus Sicherheitsgründen Wasser verwendet. Die Auswirkungen der Strömungsverhältnisse auf die Form des Sprühbilds, die in den berechneten Simulationen aufgezeigt wurden, wurden hier ebenso verifiziert.

Mit Hilfe der Gesetze der Ähnlichkeitstheorie wurde in den Glasmodellreaktoren die komplexe turbulente Strömung in den Mischkammern visualisiert. Diese Methode der Strömungsvisualisierung basiert auf der Verwendung von optisch markierten Flüssigkeiten. Dabei wurde als Markierungsfarbe Methylenblau benutzt. Der Charakter der beobachteten Strömungsprofile entspricht gut den Simulationen. Gewisse Unterschiede gibt es nur im Verdampferteil des Reaktors ATR-8, in dem eine stärkere Rückströmung als in der numerischen Simulation experimentell aufgezeigt wurde.

Anhand der Farbintensität auf den fotografischen Aufnahmen konnte die Farbkonzentration in dem Versuchsreaktor und damit auch die Konzentration der Versuchsmedien bestimmt werden [79]. Ein auf solche Weise erhaltenes Konzentrationsprofil entlang des Strömungsweges in den Reaktoren ATR-7 und ATR-8 wurde mit CFD-Simulationen verglichen. Die Unterschiede lagen dabei unter 15 %.

Auf der Basis der berechneten und experimentell untersuchten Entwürfe wurden neue autotherme Reformer der siebten und der achten Generation ATR-7 und ATR-8 konstruiert und hergestellt.

Die Mischkammer des Reaktors ATR-5 weist eine gute Gemischqualität auf. Die relativen Abweichungen in der Kraftstoffkonzentration vor dem Eintritt in die Reaktionszone liegen unter 5 %. Beim Betrieb mit Diesel weist dieser Reaktor zwar prozesstechnische Schwierigkeiten auf, für Kerosinkraftstoff scheint er jedoch gut geeignet zu sein. Während des Versuchsbetriebs der leistungsoptimierten Variante ATR-5B mit Kerosin Jet A-1 wurde keine Desaktivierung des Katalysators identifiziert.

Die Mischkammerkonstruktion des autothermen Reformers ATR-7 hat sich als erfolgreich erwiesen. Während des Betriebs mit kommerziellem Dieselkraftstoff Aral *Ultimate* wurde keine Desaktivierung des Katalysators identifiziert. Ein konstanter Wasserstoffanteil im Produktgas und Gaschromatograph-Analysen, die keine höheren Kohlenwasserstoffe im Reformat zeigten, deuteten auf einen vollständigen Kraftstoffumsatz hin. Der Reaktor ATR-8 wies nahezu identische Ergebnisse auf. Der einzige Unterschied lag in den deutlich geringeren Rückströmungen der Luft in die Verdampfungszone der Mischkammer, wie es vorher schon theoretisch berechnet wurde (siehe Kapitel 5.5.1).

Das Hauptziel dieser Arbeit war, wie oben erwähnt, die Entwicklung einer strömungsdynamisch optimierten Mischkammer eines Dieselreformers, die den

Betrieb mit herkömmlichen Dieselkraftstoffen ermöglichen sollten. Die Optimierung des Bauvolumens und des Gewichts waren im Rahmen dieser Arbeit zweitrangig.

Als eine der Möglichkeiten, um das Bauvolumen erheblich zu verringern, werden oft mikrostrukturierte Apparate genannt. Diese können auch bei der Gemischbildung von Vorteil sein. Für den Einsatz in einem Dieselreformer sind sie aber ungeeignet. Einbauten in der Mischkammer können zwar wirksam zur Vermischung und Homogenisierung des Gemisches beitragen, sie erhöhen aber die Gefahr der Rußbildung oder der Zündung des Kraftstoffs. Das Potential, die Größe der Mischkammer zu reduzieren, ist vor allem im Verdampferteil stark begrenzt. Hier ist es wichtig, dass der eingespritzte und zerstäubte Kraftstoff verdampft, noch bevor die Tropfen die Mischkammerwand erreichen. Die Größe dieses Bauteils kann also nur durch eine Intensivierung des Verdampfungsprozesses verringert werden. Da sich die Eigenschaften der Dieselkraftstoffe in relativ weiten Bereichen bewegen und nicht eindeutig definiert sind, muss der Verdampferteil in der Regel noch um einen Sicherheitsfaktor größer konstruiert werden, als die idealisierte Berechnung zeigt. Außer der Erzeugung eines solchen Strömungsprofils, das die Vermischung des heißen Gases mit den Tropfen des Kraftstoffs verbessert, kann das Potenzial zur Verringerung der Baugröße dieses Teils der Mischkammer hauptsächlich nur durch Verwendung von Zerstäubungsdüsen oder Injektoren, die ein feineres Sprühbild erzeugen, erhöht werden.

Strömungsdynamische Simulationen haben sich als wichtiges Hilfsmittel für die Optimierung der Gemischbildung in Reaktionsapparaten erwiesen. Sprühbildmodelle zeigten in den berechneten Simulationen eine ausreichende Genauigkeit. Die experimentelle Verifizierung und Ergänzung ist jedoch absolut notwendig. Es ist im Prinzip nie möglich, alle mitwirkenden Effekte in einem physikalischen Modell zu berücksichtigen. Sowohl bei den Simulationen als auch bei den durchgeführten Experimenten wurden Vereinfachungen vorgenommen. Diese sollten einen möglichst minimalen Effekt auf die Modellgenauigkeit haben. Trotz einer umfangreichen Modellierung und Optimierung kann erst der Betriebstest eindeutig zeigen, wie erfolgreich eine neue Reaktorkonstruktion ist.

Durch intensive strömungsdynamische Optimierungen, unterstützt durch Experimente und numerische Simulationen, ist es gelungen, den Prozess der Gemischbildung in einem autothermen Reformer dermaßen zu verbessern, dass der Betrieb mit einem herkömmlichen europäischen Dieselkraftstoff bei einem vollständigen Kraftstoffumsatz langfristig möglich ist. Die strömungsmechanisch optimierte Konstruktion der Mischkammer, basierend auf den Konstruktionen des ATR-7 und des ATR-8, dient als Basis für die weitere Entwicklung eines

gewichtsoptimierten autothermen Reformers. Für die weitere Entwicklung von Reaktoren ist auch die Optimierung der Wärmekopplung aller Komponente von großer Bedeutung. Außerdem muss der Anfahrprozess bei der Konstruktion berücksichtigt werden. Die strömungsdynamische Optimierung der Gemischbildung beim stationären Betrieb stellt dann nur einen der vielen Bausteine dar auf dem Weg zur Konstruktion, die alle technischen Anforderungen für den Markteintritt erfüllt.

## 8 Literatur

- /1/ Wilke, P.: Charakterisierung eines Reaktors zur autothermen Reformierung (ATR) unter Verwendung eines Kohlenwasserstoffgemisches und Untersuchung der Langzeitbeständigkeit bei Einsatz von aromatischen Substanzen, Diplomarbeit der Hochschule Anhalt (2004)
- /2/ <http://earthobservatory.nasa.gov> – NASA Earth Observatory
- /3/ Masselot, L.: What on Earth...?, RTD info No. 42, August 2004, pp. 12 – 17
- /4/ Whorf, T.P.; Keeling, C. D.: Rising carbon, New Scientist 157 (2124) p. 54, Elmont (1998)
- /5/ International Research Institute for Climate Prediction, <http://iri.columbia.edu>
- /6/ Petit, J. R.; Jouzel, J.; Raynaud, D.; Barkov, N. I.; Barnola, J.-M.; Basile, I.; Bender, M.; Chapellaz, J.; Davis, M.; Delaygue, G.; Delmotte, M.; Kotlyakov, V. M.; Legrand, M.; Lipenkov, V. Y.; Lorius, C.; Pépin, L.; Ritz, C.; Saltzman, E.; Stievenard, M.: Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica; Nature 399 (1999), pp. 429 – 436
- /7/ Berner, R. A.: The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO<sub>2</sub>; Science v. 276 (1997), pp. 544-546
- /8/ Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Dezember 1997, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.html>
- /9/ Key World Energy Statistics 2004, International Energy Agency
- /10/ Toshiba International Fuel Cells Corporation, <http://www.toshiba.co.jp/product/fc/fce>
- /11/ Logan, E.B.: Biological Production of Hydrogen Fuel, Pennsylvania State University, 2002, <http://www.energycooperation.org/bioproductionH2.htm>
- /12/ Hunter, D.: Bacteria Convert Food Wastewater to Fuel, 2003, <http://www.betterhumans.com/News/news.aspx?articleID=2003-05-21-3>
- /13/ Wasserstoffgewinnung mittels einer Artifiziiellen Bakterien-Algen-Symbiose (Projekt ArBAS), <http://www.bionik.tu-berlin.de/institut/s2solar.html>
- /14/ Thomas, G.; Keller, J.: Hydrogen Storage – Overview, H<sub>2</sub> Delivery and Infrastructure Workshop, 2003, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>
- /15/ Wasserstoffspeicherung, <http://www.hochschulstellenmarkt.de/info/w/wa/wasserstoffspeicherung.html>
- /16/ Wasserstoff: Energie der Zukunft; Aktion für vernünftige Energiepolitik Schweiz (AVES), Bulletin Nr. 49, April 2004, <http://www.aves-zh.ch/images/bullhtm/bull49.htm>
- /17/ Europäische Plattform für Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie, <http://www.HFPEurope.org>

## 8 Literatur

---

- /18/ Hauptversammlung der Europäischen Plattform für Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie, Brüssel, Januar 2004; alle Dokumente sind in <http://forum.europa.eu.int/Public/irc/rtd/eurhydrofuelcellplat/library> vorhanden
- /19/ Fuel Cell Handbook (7<sup>th</sup> Edition), U.S. Department of Energy, November 2004
- /20/ Fuel Processing - Carbon and Sulfur Deposition/Reaction Mechanisms for Diesel Reforming Catalysts, Funding Opportunity Number DE-PS26-04NT42074-2C, U. S. Department of Energy, Business and Financial Assistance Opportunities with Energy, <https://e-center.doe.gov/IIPS2004Archive.nsf/0/85256dc2004fa56185256e15007ed36e>
- /21/ Ralph, T.R.; Hogarth, M.P.: Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, Platinum Metals Rev., 2002, 46, (1), 3 - 14, <http://www.fuelcelltoday.com>
- /22/ Stalling, J.; Cremer, P.; Klüttgen, U.; Pasel, J.; Peters, R.; Sobotta, B. (Forschungszentrum Jülich GmbH); Drescher, I. (Volkswagen AG); Holl, F.; Lypsch, F. (STEAG encotec GmbH): HERA Brenngaserzeugungseinheit hoher Leistungsdichte, Zwischenbericht für den Zeitraum: 1. September 2000 – 31. Dezember 2000, Jülich (2001)
- /23/ Wieland, S.; Baumann, F.; Starz, K.-A.: New Catalysts for Autothermal Reforming of Gasoline and Water Gas Shift Reaction, dmc<sup>2</sup> Degussa Metals Catalysts Cerdec AG, Fuel Cell Division, [http://www.dmc-2.de/umicore/F%20&%20E/F&E\\_veroeffentlichungen.html](http://www.dmc-2.de/umicore/F%20&%20E/F&E_veroeffentlichungen.html)
- /24/ Montel, S.; Cremer, P.; Menzer, R.; Palm, C.; Peters, R.: Dieselreformierung für Brennstoffzellenfahrzeuge, Zwischenbericht für den Zeitraum: 1. November 1998 – 30. Juni 1999, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 3) Energieverfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (1999)
- /25/ Peters, R.: Brennstoffe und Brenngaserzeugung, Vorlesungsfolien, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3), Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (2002)
- /26/ On-board fuel processing, Go/No-go decision, DOE Decision Team Committee report, August 2004, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>
- /27/ Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, Technical Targets, US DOE (2003), <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>
- /28/ Meißner, J.: Experimentelle und modellierende Untersuchung der Autothermen Reformierung (ATR) von Diesel, Diplomarbeit der Technischen Fachhochschule Wildau (2003)
- /29/ DIN EN 590: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 590, 2004
- /30/ Potter, T.L.; Simmons, K.E.: Composition of Petroleum Mixtures, University of Massachusetts (1998)
- /31/ Zusammensetzung von Dieselkraftstoffen aus deutschen Raffinerien, DGMK Forschungsbericht 583, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg (2002)
- /32/ Defence Standard 91-91: Turbine Fuel, Aviation Kerosine Type, Jet A-1, NATO Code: F-35, joint Service Designation: AVTUR; British Ministry of Defence, 2002

- 
- /33/ Rachner, M.: Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1, DLR Mitteilung 98-01 (1998)
- /34/ Handbook of Aviation Fuel Properties, 3<sup>rd</sup> Edition 2004, Coordinating Research Council, Society of Automotive Engineers
- /35/ Montel, S.; Cremer, P.; Menzer, R.; Palm, C.; Peters, R.: Dieselreformierung für Brennstoffzellenfahrzeuge, Zwischenbericht für den Zeitraum: 1. Juli 1999 – 29. Februar 2000, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3), Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (2000)
- /36/ Produktinformation zu Dieseldieselkraftstoffen, Aral AG, Bochum
- /37/ Prüfbericht des Aral Artik Dieseldieselkraftstoffs Nr. 101776 der Firma ASG Analytik Service GmbH vom 16.8.2002
- /38/ National Renewable Energy Laboratory, Advanced Vehicles & Fuels Research Webseite, <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels>
- /39/ Korea thermophysical properties databank (KDB), <http://infosys.korea.ac.kr/kdb>
- /40/ NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov>
- /41/ Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis, <http://www.surface-tension.de>
- /42/ Pilling, M.: Low-Temperature Combustion and Autoignition, University of Leeds, Großbritannien (1997)
- /43/ Hartmann, L.: Untersuchungen zu Kalten Flammen in der Unterstöchiometrie zur Realisierung eines Brennstoffzellenreformers für flüssige Brennstoffe, Dissertation der RWTH Aachen (2003)
- /44/ Steinbach, N.: Untersuchungen zum Zündverhalten von Heizöl EL-Luft-Gemischen unter atmosphärischem Druck, Dissertation der RWTH Aachen (2002)
- /45/ Mengel, C, Hartmann, L.; Lucka, K.; Köhne, H.: Synthesegaserzeugung aus flüssigen Brennstoffen für die Brennstoffzelle, VDI-GET Fortschrittliche Energiewandlung und -anwendung, Bochum (2001), <http://www.owi-aachen.de>
- /46/ Hein, O.: Umwandlung von leichtem Heizöl in ein homogenes Brenngas-Luftgemisch mittels Kalter Flammen, <http://www.cvt.uni-bayreuth.de/Forschung/kalteFlamme>, Zugriff 24.01.2005
- /47/ Naidja, A.; Krishna, C. R.; Butcher, T.; Mahajan, D.: Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems; Progress in Energy and Combustion Science 29 (2003) pp. 155 – 191
- /48/ Günther, R.: Verbrennung und Feuerungen, Berlin (1974)
- /49/ Luck, C. J.; Burgess, A. R.; Desty, D. H.; Whitehead, D. M.; Prateley, G. A.: Study of the combustion of n-heptane in an engine using a novel high-speed sampling technique. Proc Combust Inst 1973; 14: pp. 501 – 12
- /50/ Witmer, A.: Beitrag zur mathematischen Modellierung der Gemischaufbereitung flüssiger Brennstoffe in Luft, Dissertation der RWTH Aachen (2003)



- /51/ Halstead, M. P.; Kirsch, L. J.; Quinn, C. P.: The Autoignition of Hydrocarbon Fuels at High Temperatures and Pressures – Fitting of a Mathematical Model; *Combustion and Flame* 30 (1977), pp. 45 - 60
- /52/ Ogrzewalla, J.; Adomeit, P.; Severin, C.; Pischinger, S.; Patil, P.: Optimized mixture formation for fuel processors, *Fuel Cell Seminar 2003 Proceedings* pp. 684 - 687
- /53/ Fitzgerald, S.; Tonkovich, A. L.; Van der Wiel, D.; Zilka, J.; Wang, Y.; Lamont, M.; Wegeng, R.: Microchannel Reactors for Automotive Fuel Processors, Pacific Northwest National Laboratory, 3<sup>rd</sup> International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt am Main (1999)  
<http://www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/microchemical/ICMRT3rdv4.pdf>
- /54/ Nau, M.; Ruoff, M.; Bareis, M.; Ilgner, F.; Harndorf, H.: Atomizing device, U.S. Patent Application 20030122266A1
- /55/ Fluid Dynamics Simulations Help Speed Fuel Processor Development, *Trans Forum* Vol. 4, No. 1, <http://www.transportation.anl.gov/publications/transforum/v4n1>
- /56/ Ahmed, S.; Pereira, C.; Ahluwalia, R.; Kaun, T. Liao, H.K.; Lottes, S.; Novick, V.; Krumpelt, M.: Quick Start Fuel Processor, 2002 National Laboratory R & D Meeting, DOE Fuel Cells for Transportation Program, USA (2002)
- /57/ Nau, M.; Ruoff, M.; Bareis, M.; Ilgner, F.: Atomizing nozzle, U.S. Patent Application 20030132315A1
- /58/ Lucka, K.; Hartmann, L., Rudolphi, I., Köhne, H.: Homogene Gemischbildung von flüssigen Brennstoffen durch Nutzung Kalter Flammen, *VDI Berichte* Nr. 1492 (1999), pp. 249-254
- /59/ Hartmann, L.; Lucka, K.; Köhne, H.: Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies, *Journal of Power Sources* 118 (2003) pp. 286-297
- /60/ Rußbildung in Flammen, <http://pc1.uni-bielefeld.de/bunsen/Russ.html>
- /61/ Gronki, J: Rußbildung in der motorischen Verbrennung, [http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/cschulz/d\\_engine\\_soot.html](http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/cschulz/d_engine_soot.html)
- /62/ Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R. W.: *Verbrennung – Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, Berlin (2001)
- /63/ Borup, R.L.; Inbody, M.A.; Tafuya, J.I.; Guidry, D.R.; Parkinson, W.J.: Diesel reforming with SOFC anode recycle, 205<sup>th</sup> Meeting the Electrochemical Society Inc., p. 670, San Antonio, USA (2004)
- /64/ Gerken, B. M.: Zur Effizienz der Anreicherung und Isolierung von Oxidoreduktasen mit Hilfe der Zerschäumungsanalyse, *Dissertation der TU München* (2005)
- /65/ Pasel, J.; Duisberg, M.; Wilke, P.; Samsun, R. C.; Dahl, R.; Peters, R.: Deactivation of catalysts for autothermal reforming – relation between catalytic activity and surface coverage, vorbereiteter Beitrag für *Journal of Power Sources* (2005)
- /66/ Rudolphi, I.: Ein Beitrag zur Verdampfung von flüssigen Brennstoffen, *Dissertation der RWTH Aachen* (2001)

- /67/ Eberhardt, R.: Entwicklung einer Ultraschall – Levitations - Apparatur für die Probenvorbereitung in der Mikro- und Spurenanalyse, Dissertation der Philipps Universität Marburg (1999)
- /68/ Fluent 6 Documentation, Fluent Inc.
- /69/ Webseite der Firma Düsen-Schlick GmbH, <http://www.duesen-schlick.de>
- /70/ Olson, E. O.: Fuel Nozzles for Oil Burners, [http://www.delavaninc.com/pdf/Fuel\\_Nozzles\\_for\\_Burners.PDF](http://www.delavaninc.com/pdf/Fuel_Nozzles_for_Burners.PDF)
- /71/ Oil Nozzles Type AH, AS and AB, <http://www.danfoss.com>
- /72/ Schmidt, D. P.; Nouar, I.; Senecal, P. K.; Rutland, C. J.; Martin, J. K.; Reitz, R. D.: Pressure-Swirl Atomization in the Near Field, SAE Paper 01-0496, SAE (1999)
- /73/ Soteriou, C.; Andrews, R.; Smith, M.: Direct Injection Diesel Sprays and the Effect of Cavitation and Hydraulic Flip on Atomization, SAE Paper 950080, SAE (1995)
- /74/ Produktinformation zu Zweistoffdüsen Modell 970, Düsen Schlick GmbH
- /75/ Amphlett et al.: Simulation of a 250 kW diesel fuel processor / PEM fuel cell system; Journal of Power Sources 71 (1998), pp. 179-184
- /76/ Rock, P. H.; Rock, P. K.: Cyclone vortex system and process, U.S. Patent 5472645
- /77/ Porš, Z.; Tschauer, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Mischkammer für einen Reformer sowie Verfahren zum Betreiben derselben, deutsche Patentanmeldung DE 10 2004 055 425.0 (05.11.2004)
- /78/ Settles, G. S.: Schlieren and Shadowgraph Techniques: Visualizing Phenomena in Transparent Media, Berlin (2001)
- /79/ Mao, Y.: Dynamische Modellierung der Apparate zur Brenngaserzeugung von dieselähnlichen Kraftstoffe, Diplomarbeit der FH Aachen Abteilung Jülich im Gange (2005)
- /80/ Mathematische Beschreibung von Farben, <http://www.ph-heidelberg.de/wp/filler/3D/farben.html>
- /81/ Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: Chemische Reaktionskinetik, Lehrbuch der Technischen Chemie, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002)
- /82/ Peters, R.; Grube, T.: Basics and Applications of Chemical Reaction Theory, Simulations of Dynamic Processes in Energy Systems with MATLAB/ SIMULINK, Lecture book winter term 2004/2005, FH Aachen Abteilung Jülich
- /83/ Westerterp, K. R.; van Swaaij, W. P. M.; Beenackers, A. A. C. M.: Chemical Reactor Design and Operation, Chichester, Großbritannien (1984)
- /84/ Konstruktionsunterlagen Forschungszentrum Jülich, IWV-3, Abteilung für Brenngaserzeugung und Systemtechnik (Dipl.-Ing. A. Tschauer)
- /85/ Samsun, R. C.: Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen, Dissertation im Gange
- /86/ Rostrup-Nielsen, J. R.: Catalytic Steam Reforming, Berlin (1984)
- /87/ Stauffer, D. B.; White, J. S.; Hirschenhofer, J. H.: An ASPEN/SP MCFC Performance User Block, DOE Contract DE-AC21-89-MC25177, Task 7, Juli 1991

## 8 Literatur

---

- /88/ Stauffer, D. B.; Engelman, R. R.; White, J. S.; Hirschenhofer, J. H.: An ASPEN/SP SOFC Performance User Block, DOE Contract DE-AC21-88-FE-61684, Task 14, September 1993
- /89/ Wagner, E. S.; Froment, G. F.: Steam Reforming Analyzed, Hydrocarbon Processing, Juli 1992, pp. 69-77
- /90/ Rostrup-Nielsen, J. R.: Catalysis, Science and Technology, ed. Anderson, J.R. und Boudart, M., Berlin (1984)

## 9 Anhang

### 9.1 Stoffdaten von n-Tetradekan

Formel	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Quelle
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	
Molmasse	M = 198,391 kg/kmol	/39/
Kritische Temperatur	T <sub>C</sub> = 419,9 °C	/39/
Kritischer Druck	p <sub>C</sub> = 1,57 MPa	/39/
Siedepunkt	T <sub>SP</sub> = 253,6 °C	/39/
Dichte bei 20 °C	ρ = 763 kg/m <sup>3</sup>	/39/
Sättigungsdruck	p <sub>sat</sub> [kPa] = exp(A·ln(T) + B/T + C + D·T <sup>2</sup> ), T[K] A = -24,98538 B = -15806,55 C = 187,8225 D = 1,216283·10 <sup>-5</sup> Temperaturbereich 279 – 692 K	/39/
Spezifische Wärmekapazität (flüssige Phase, 25 °C)	C <sub>p</sub> = 438,28 J/(mol K) ≅ 2209 J/(kg K)	/40/
Spezifische Wärmekapazität (Gas)	C <sub>p</sub> [J/(mol K)] = A + B·T + C·T <sup>2</sup> + D·T <sup>3</sup> + E·T <sup>4</sup> , T[K] A = 159,6318 B = -5,156302·10 <sup>-2</sup> C = 3,173942·10 <sup>-3</sup> D = -4,372543·10 <sup>-6</sup> E = 1,835275·10 <sup>-9</sup>	/39/
Dynamische Viskosität (flüssige Phase)	η [mPa s] = exp(A + B/T), T[K] A = -4,615 B = 1588 Temperaturbereich 278 – 528 K	/39/
Standard Bildungsenthalpie	ΔH <sup>0</sup> = -332,3 kJ/mol	/39/
Standard freie Enthalpie	ΔG <sup>0</sup> = 66,86 kJ/mol	/39/
Verdampfungsenthalpie bei 1 bar	Δh <sub>v</sub> = 47,6 kJ/mol ≅ 240 kJ/kg	/39/
Verdampfungsenthalpie als Temperaturfunktion	Δh <sub>v</sub> [kJ/mol] = A exp(-βT <sub>r</sub> ) (1 - T <sub>r</sub> ) <sup>β</sup> A = 95,66 β = 0,2965 T <sub>r</sub> = T/T <sub>C</sub> (reduzierte Temperatur) Temperaturbereich 298 – 358 K	/40/
Oberflächenspannung	σ [mN/m] = 26,56 – 0,0869·(T[K] - 293) Temperaturbereich 293 – 453 K	/41/

## 9.2 Adiabate Temperaturen der möglichen Modellreaktionen der Kalten Flamme

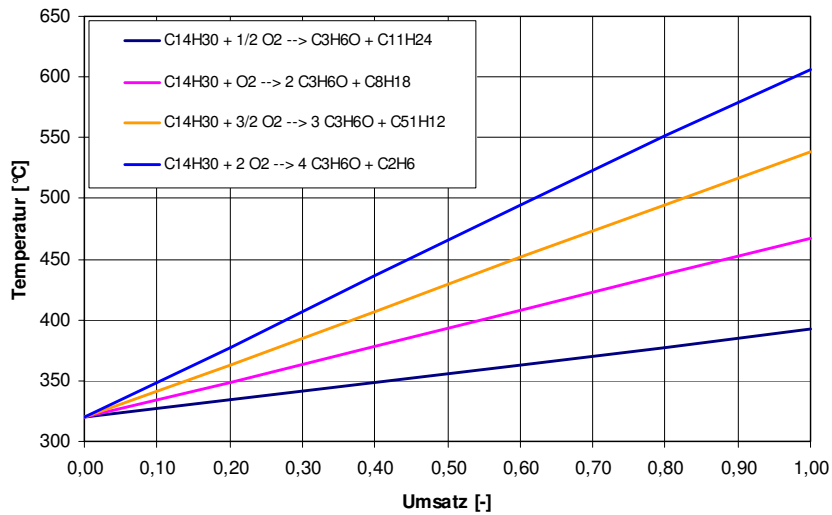


Abb. 9.1 Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme  $C_{14}H_{30} + n/2 O_2 \rightarrow n C_3H_6O$  (Propanal) +  $C_{14-3n}H_{30-6n}$  (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei  $n(O_2)/n(C) = 0,43$  und  $n(H_2O)/n(C) = 1,8$

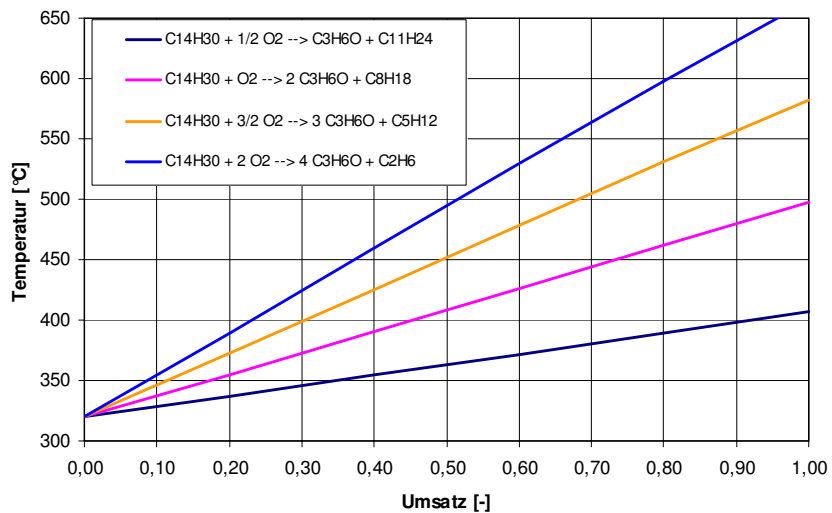


Abb. 9.2: Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme  $C_{14}H_{30} + n/2 O_2 \rightarrow n C_3H_6O$  (Aceton) +  $C_{14-3n}H_{30-6n}$  (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei  $n(O_2)/n(C) = 0,43$  und  $n(H_2O)/n(C) = 1,8$

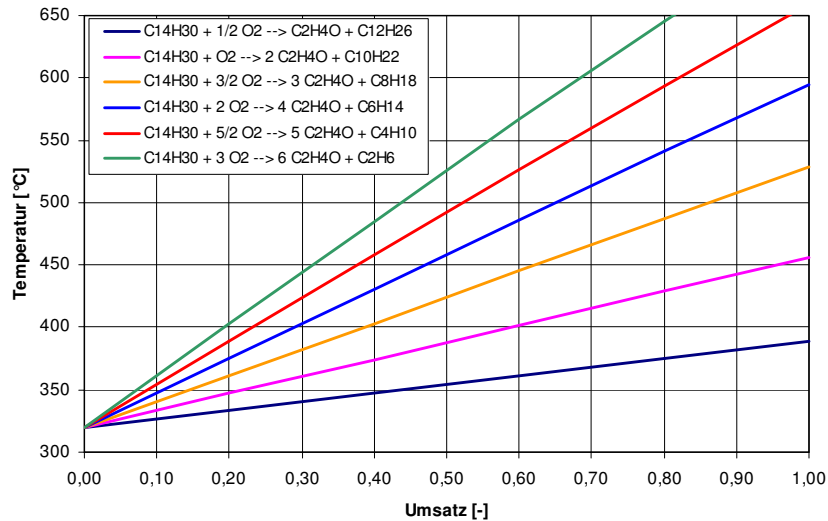


Abb. 9.3: Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme  $C_{14}H_{30} + n/2 O_2 \rightarrow n C_2H_4O$  (Acetaldehyd) +  $C_{14-2n}H_{30-4n}$  (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei  $n(O_2)/n(C) = 0,43$  und  $n(H_2O)/n(C) = 1,8$

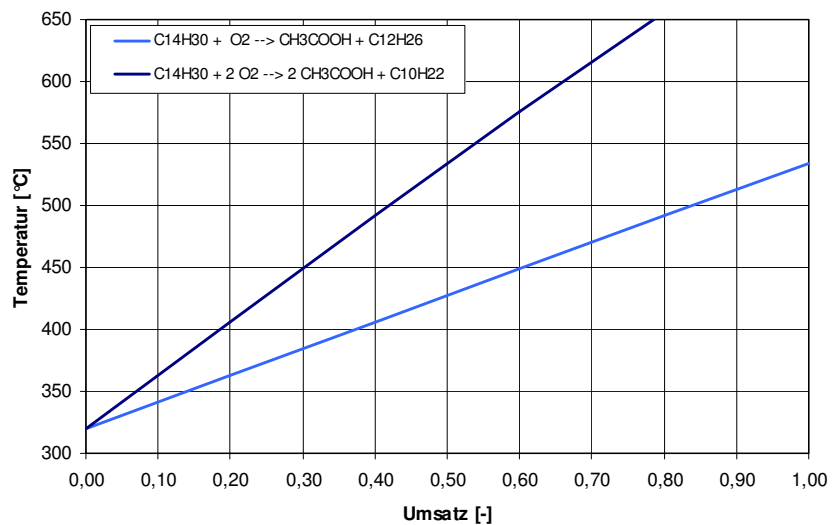


Abb. 9.4: Adiabate Temperaturen der Modellreaktion der Kalten Flamme  $C_{14}H_{30} + n O_2 \rightarrow n CH_3COOH$  (Essigsäure) +  $C_{14-2n}H_{30-4n}$  (Alkan) als Funktion des Umsatzes, bei  $n(O_2)/n(C) = 0,43$  und  $n(H_2O)/n(C) = 1,8$

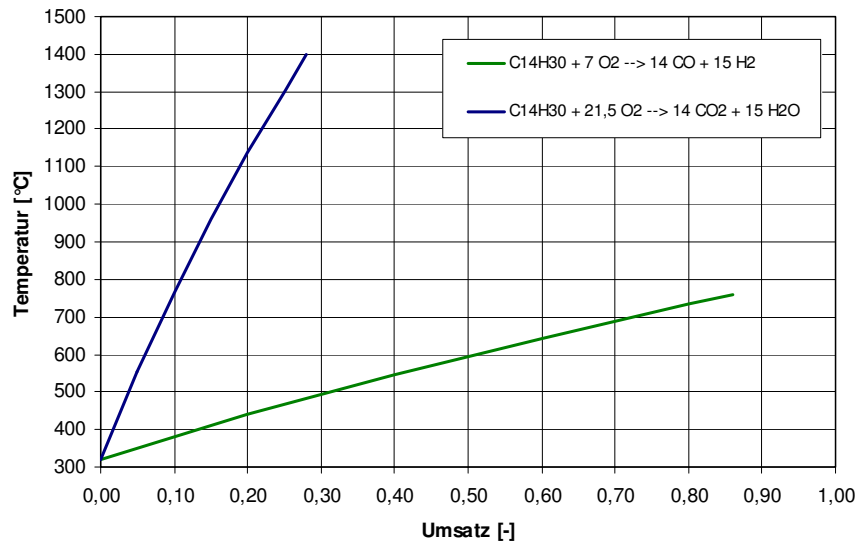


Abb. 9.5: Adiabate Temperaturen der partiellen Oxidation und Verbrennung des n-Tetradekans als Funktion des Umsatzes, bei  $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,43$  und  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,8$

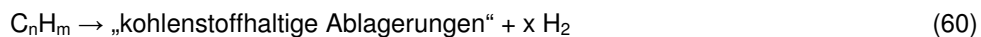
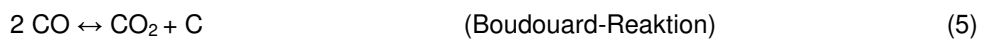
### 9.3 Modellbilanz der Rußbildung

Es gibt verschiedene Mechanismen der Kohlenstoffbildung, wobei jeder die Morphologie des Kohlenstoffs beeinflusst. Die meist verbreiteten Arten sind:

- Kohlenstoff-Whisker,
- eingekapselter Kohlenstoff,
- pyrolytischer Kohlenstoff.

Die Charakteristiken der einzelnen Kohlenstoffarten werden in /86/ pp. 73 – 82 ausführlich beschrieben und zusammengefasst. Kohlenstoff-Whisker führt im Gegensatz zu anderen Kohlenstoffstrukturen nicht zur Desaktivierung des Katalysators.

In /19/ pp. 9.15 – 9.16 und /86/ werden folgende Nebenreaktionen der Reformierung als Hauptursachen der Rußbildung genannt:



Reaktionen (5), (6) und (7) sind reversibel, wobei (60) für  $n > 1$  irreversibel ist. Für  $n = 1$  ist die Reaktion (60) mit der Reaktion (6) identisch.

Wasserdampf wird allgemein als Mittel gegen Rußbildung genannt. Zugabe von Wasserdampf hindert in der Reaktion (7) direkt die Produktion von Kohlenstoff. Da Wasser an den Reaktionen (5) und (6) nicht beteiligt ist, wirkt hier Wasserdampf nicht direkt. Weil aber alle drei Reaktionen gleichzeitig ablaufen, hat die Variation der Edukt- und Produktkonzentrationen, welche durch die Reaktion (7) verursacht werden, eine bedeutende Auswirkung auf den Ablauf der übrigen Reaktionen (5) und (6). Die Bestimmung der Wasserdampfmindestmenge, die bei der Reformierung die Rußbildung verhindert, ist von großer Bedeutung /87/, /88/. Basierend auf dem thermodynamischen Gleichgewicht kann diese mittels des Prinzips der Minimierung der freien Gibbschen Enthalpie berechnet werden.

Das thermodynamische Gleichgewicht für die Kohlenstoffbildung aus den reversiblen Reaktionen (5) – (7) kann durch die Minimierung der Gibbschen Energie berechnet



werden. Abb. 9.6 zeigt die berechneten Gleichgewichtskonstanten der Nebenreaktionen bei der Reformierung in Abhängigkeit von der Temperatur.

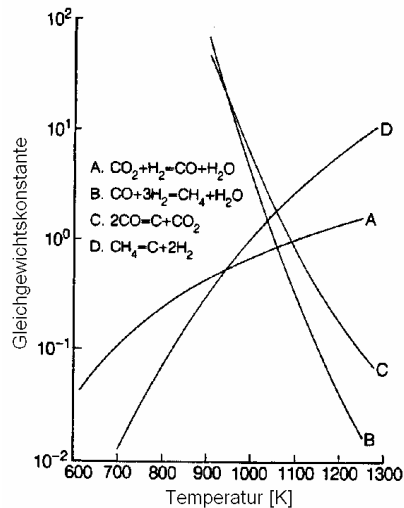


Abb. 9.6: Gleichgewichtskonstanten für (A) Wassergas-Shiftreaktion, (B) Methanisierung, (C) Boudouard-Reaktion und (D) Methanspaltung /90/

Für eine konkrete Gaszusammensetzung entspricht das Potential zur Kohlenstoffbildung der freien Enthalpie  $-\Delta G_e$  nach der Gleichung:

$$-\Delta G_e = RT \ln(K_p/Q_{R,e}) \quad (61)$$

wobei  $K_p$  die Gleichgewichtskonstante bei Standardbedingungen (1 bar, 298 K) und  $Q_{R,e}$  der Reaktionsquotient der Reaktion (5) bzw. (6) nach dem Gleichgewichtsablauf der Reaktionen (2) und (3) sind /86/ p. 82. Bei der Rußbildung handelt es sich um heterogene Reaktionen. Kohlenstoff in fester Phase hat im Gleichgewichtszustand im idealen Fall immer eine Aktivität von  $a_c = 1$  und tritt damit in der Formel zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K$

$$K = \prod_i y_i^{v_i} \quad (62)$$

nicht auf, wobei  $y_i$  der Molanteil und  $v_i$  der stöchiometrische Koeffizient der  $i$ -ten Reaktionskomponente sind. Das heißt, dass die Kohlenstoffkonzentration keine direkte Auswirkung auf das Reaktionsgleichgewicht aufweist. Ob die Reaktionen der Kohlenstoffbildung auftreten oder nicht ist dann nur eine Frage der Konzentration der reagierenden Gase, der Temperatur und des Druckes. Für eine bestimmte Gaszusammensetzung existiert eine Temperatur  $T_B$ , unterhalb welcher ein

thermodynamisches Potential für die exotherme Boudouard-Reaktion (5) existiert ( $\Delta G_e < 0$ ), und eine Temperatur  $T_M$ , oberhalb welcher eine Treibkraft zur Kohlenstoffbildung durch die endotherme Methanspaltung (6) auftritt /86/ pp. 82 - 85. In Abb. 9.7 werden die aus dem Gleichgewichtsprinzip berechneten Grenztemperaturen für die Methandampfreformierung und dem Vorliegen eines Nickel-Katalysators als Funktion der O/C und H/C-Verhältnisse dargestellt.

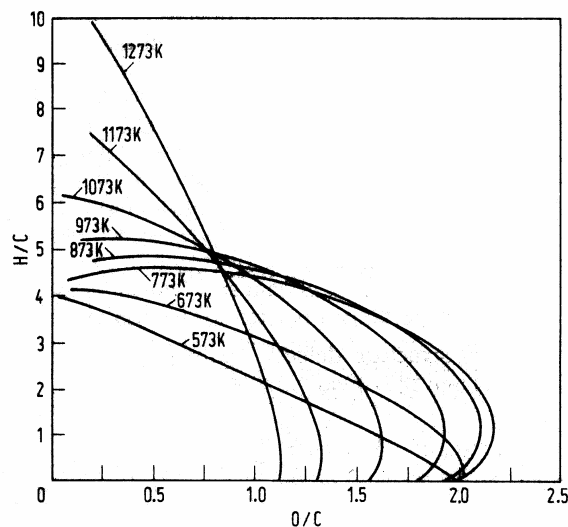


Abb. 9.7: Grenztemperaturen der Kohlenstoffbildung bei Methandampfreformierung am Nickel-Katalysator, gerechnet aus dem Reaktionsgleichgewicht /86/ p. 84.

Thermogravimetrische Studien führen zur Bestimmung eines kritischen  $p_{H_2O}/p_{CH_4}$  - bzw.  $p_{CO_2}/p_{CH_4}$  - Wertes, oberhalb dessen die Rußbildung nicht auftritt. Konkrete, zum Teil experimentell bestimmte Werte für Methandampfreformierung werden in Tab. 9.1 gezeigt.

Temperatur des Katalysators [K]	886	977	1085	935
$H_2O/CH_4$ (kritisch)	1,2	1,1	0,88	1,75 <sup>(2)</sup>
$p_{H_2}^2 / p_{CH_4}$ ( $= Q_{R,e}$ ) [MPa]	0,221	0,722	1,099	0,306
$K_p$	0,2660	0,819	2,468	0,4939
$-\Delta G_e = RT \ln(K_p/Q_{R,e})$ [kJ/mol]	1,6	0,9	(7,3)	2,3

Tab. 9.1: Rußbildung bei der Methandampfreformierung nach dem Gleichgewichtsprinzip. Thermogravimetrische Studien bei 0,1 MPa /86/ p. 85.

<sup>2</sup>  $CO_2/CH_4$

Auch wenn bestimmte thermodynamische Bedingungen die Rußbildung begünstigen, kann die Kinetik der Reaktion so langsam sein, dass die Rußbildung nicht auftritt. Andererseits kann ein Kohlenwasserstoff in Kohlenstoff gespalten werden, anstatt mit Wasserdampf zu reagieren, auch wenn das thermodynamische Gleichgewicht keine Kohlenstoffbildung begünstigt:



Dies geschieht zum Beispiel auf der Außenseite eines Katalysatorpellets, die eine Neigung zur Kohlenstoffbildung aufweist ( $\Delta G < 0$ ). Ein Kohlenwasserstoffradikal als Zwischenprodukt der Reformierungsreaktionen kann auf der Katalysatoroberfläche entweder zum Produktgas oder zum Kohlenstoff-Whisker reagieren. Zur Kohlenstoffnukleation kommt es dann, wenn die Aktivität (Konzentration) des im Katalysator gelösten Kohlenstoffs die Sättigungsaktivität überschreitet. Für die Kohlenstoffaktivität im Gleichgewichtszustand mit der Gasphase  $a_c^{eq}$  gilt bei der Methandampfreformierung:

$$a_c^{eq} = K_6 \cdot a_c^L \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \quad (64)$$

wobei  $K_6$  die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (6) und  $a_c^L$  die Kohlenstoffaktivität bei Sättigung an der Katalysatoroberfläche sind /86/ p. 86. Für Graphit gilt  $a_c^L = 1$ . Reales Gas hat das Potential zur Kohlenstoffbildung, so lange nicht umgesetzte höhere Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Kohlenstoffbildung ist dann eine Frage der Kinetik und der lokalen Einstellung des Reaktionsgleichgewichts /86/ pp. 85 - 92.

Aus diesem Grund scheint die auf der Reaktionskinetik basierende Bestimmung der Rußbildung bedeutender zu sein als die durch das Gleichgewicht /89/. Eine typische Abhängigkeit der gebildeten Kohlenstoffmenge von der Betriebszeit wird für verschiedene Kohlenwasserstoffe in Abb. 9.8 gezeigt. Nach einer gewissen Einlaufzeit  $t_0$  erreicht die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung einen konstanten Wert  $k_c$  und die gebildete Menge  $c$  steigt mit der Zeit linear an:

$$c = k_c (t - t_0) \quad (65)$$

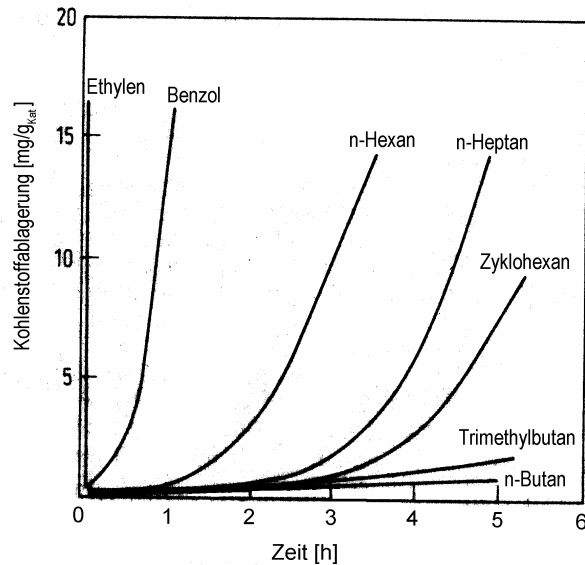


Abb. 9.8: Kohlenstoffbildung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen; 0,7 g Ni/MgO-Katalysator;  $H_2O/C = 2$ ; 0,1 MPa; 773 K /86/ p. 75.

Die Gleichgewichtsberechnung der Reaktionen (5) - (7) stellt nur eine Vereinfachung des komplexen Mechanismus der Rußbildung dar. Empirisch kann Kohlenstoffbildung unter einem bestimmten  $H_2O/C$ -Verhältnis erwartet werden. Dieser kritische Wert entspricht:

$$\left( p_{H_2O} / p_{C_nH_m} \right)_{krit} = \frac{-a}{T} + b \quad (66)$$

wobei  $a$  und  $b$  positive Konstanten sind, die vom Katalysatortyp und Kohlenwasserstoff abhängen /86/ pp. 92 - 93. Konkrete Werte wurden nicht veröffentlicht.

Die Prozessschritte bei der Rußbildung wurden bereits in Kapitel 2.6.1 beschrieben. Mehr als 95 % des Rußes wird durch den zweiten Prozessschritt, dem Oberflächenwachstum, gebildet /62/ pp. 290 -297. Die größte Schwierigkeit bei der Modellierung und Berechnung dieses Prozesses besteht darin, dass das Oberflächenwachstum keine Gasphasenreaktion ist, sondern ein heterogener Prozess. Das Massenwachstum von Ruß steigt typischerweise asymptotisch an und nähert sich einem Grenzwert /62/ p. 291.

### 9.4 Konstruktionsaufbau der Zweistoffdüse

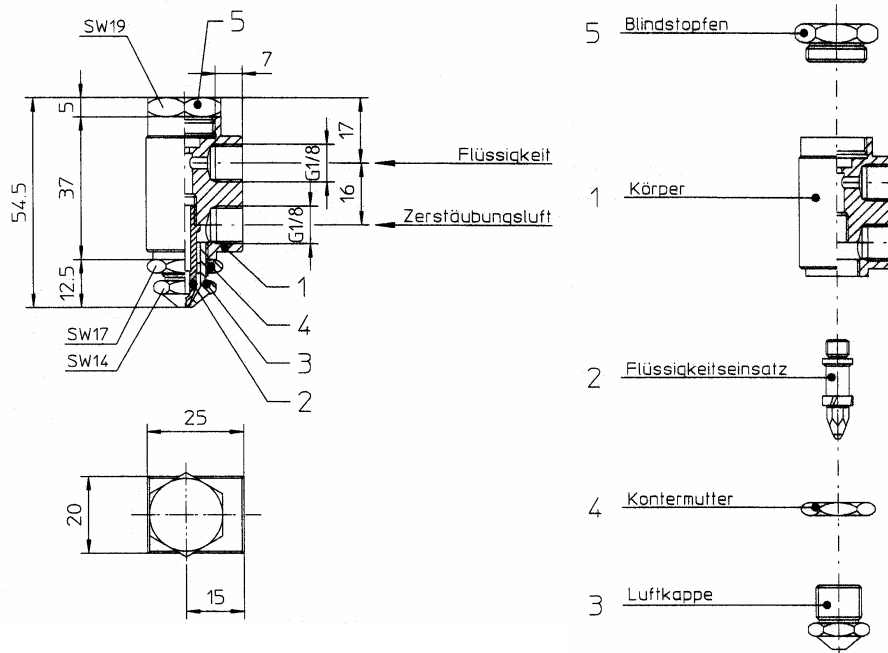


Abb. 9.9: Konstruktionsaufbau der Zweistoffdüse Modell 970/0 /74/

## 9.5 Farbanalyse der Experimente mit Methylenblau

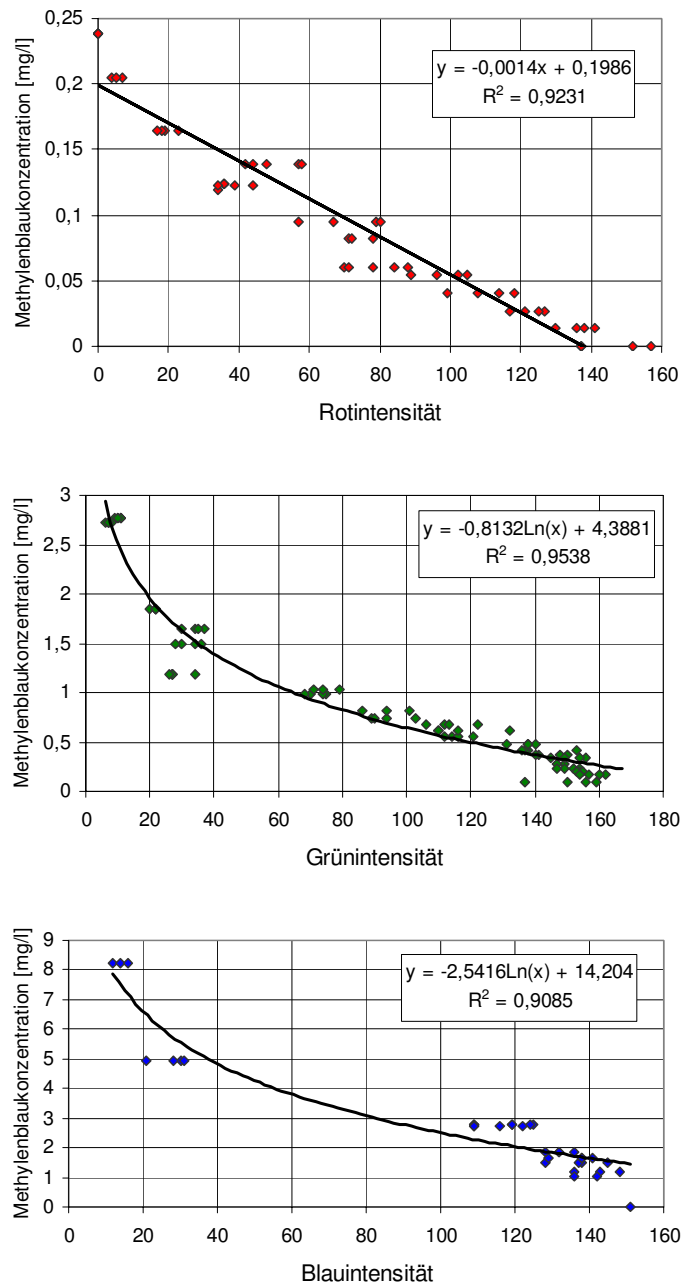


Abb. 9.10: Konzentration der Methylenblau-Lösung als Funktion der Farbintensität im RGB-Farbmodell

Zur Bestimmung der Methylenblaukonzentration  $x$  wurden für die Intensitäten der einzelnen Normfarben Rot (R), Grün (G) und Blau (B) und die entsprechenden Geltungsbereiche folgende Regressionsfunktionen gefunden:

$$x[\text{mg/l}] = -0,0014 \cdot R + 0,1986, \quad x[\text{mg/l}] \in \langle 0,0;0,2 \rangle \quad (67)$$

$$x[\text{mg/l}] = -0,8132 \cdot \ln(G) + 4,3881, \quad x[\text{mg/l}] \in \langle 0,2;2,5 \rangle \quad (68)$$

$$x[\text{mg/l}] = -2,5416 \cdot \ln(B) + 14,204, \quad x[\text{mg/l}] \in \langle 2,5;8,0 \rangle \quad (69)$$

Eine Alternative zu den Gleichungen (66) – (68) für den gesamten Bereich der Konzentrationen ist eine Formel aus der Summe der Grundfarbintensitäten:

$$x[\text{mg/l}] = \exp\left(-1,211 \cdot 10^{-5} \cdot (R + G + B)^2 - 9,169 \cdot 10^{-3} \cdot (R + G + B) + 2,340\right) \quad (70)$$

Für geringe Methylenblaukonzentrationen unter 0,03 mg/l scheint Formel (70) weniger genau zu sein.

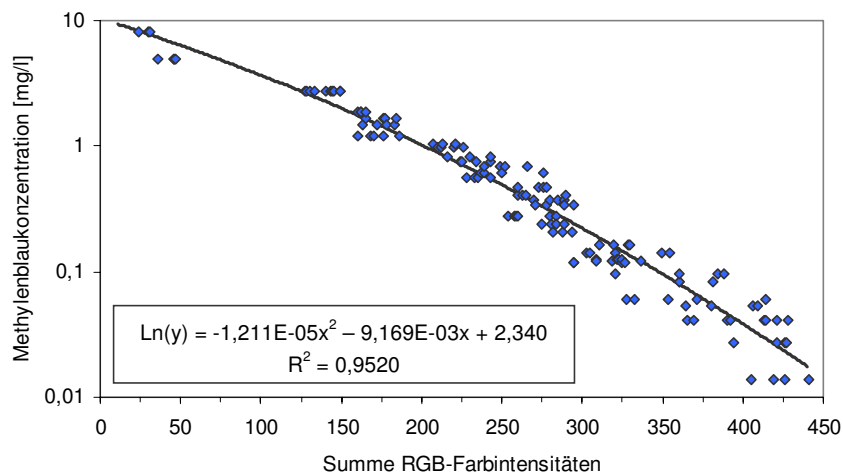


Abb. 9.11 Methylenblau-Konzentrationsabhängigkeit von der Farbintensität der Summe der drei Normfarben Rot, Grün und Blau im RGB-Farbsystem

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Beim Institutsleiter des IWV-3 und meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten, bedanke ich mich für die Überlassung des Promotionsthemas und für die Förderung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Henning Wallentowitz und Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen danke ich für die Übernahme des Korreferats beziehungsweise des Prüfungsvorsitzes.

Dem Leiter der Abteilung für Brenngaserzeugungssysteme des IWV-3, Herrn Dr.-Ing. Ralf Peters, danke ich für die sorgfältige Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit, für hilfreiche, konstruktive Anregungen sowie für die mir entgegengebrachte Geduld.

Die erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe anderer Mitarbeiter des IWV-3 nicht möglich gewesen. Herr Rudolf Dahl war mir mit seiner praktischen Erfahrung bei den Experimenten eine große Hilfe. Herrn Andreas Tschauer danke ich für die sorgfältige Konstruktion der Reaktoren. Herrn Dirk Schmitt sei für die Erfahrung und den Sachverstand, den er beim Betrieb des Reformers gezeigt hat, gedankt. Experimente zur Aufklärung des Prozesses der Rußbildung wurden von Herrn Peter Wilke durchgeführt. Herrn Dr. Joachim Pasel, Herrn Remzi Can Samsun und Herrn Jan Meißner danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft. Herrn Dr. Peter Biedermann danke ich für präzise grammatische Korrekturen dieser Arbeit. Frau Yumin Mao hat die Experimente des transienten Verhaltens des Reformers analysiert. Bei bisher nicht erwähnten Mitarbeitern der Abteilung für Brenngaserzeugungssysteme, namentlich bei den Herren Uwe Klüttgen, Bert Sobotta und Heinrich Ploppa, möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre am Arbeitsplatz bedanken.

Der Abteilung Glastechnik der Zentralabteilung Technologie verdanke ich die präzise Fertigung von Modellreaktoren aus Glas.

Herr Dieter Froning und Herr Dr. Andreas Gubner haben mir durch ihre Erfahrung bei der strömungsdynamischen Modellierung geholfen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir während der gesamten Zeit sehr geholfen und mich unterstützt haben.

Schließlich danke ich für Gottes Hilfe, ohne die kein Erfolg denkbar ist.

Jülich, 6. Januar 2006

Zdeněk Porš





1. **Fusion Theory**  
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference  
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages  
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**  
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products  
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997  
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages  
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**  
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),  
500 Seiten  
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**  
Abstracts of the 6th Liège Conference  
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages  
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**  
Proceedings of the 6th Liège Conference  
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),  
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X  
pages  
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**  
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und  
04.06.1998  
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten  
ISBN: 3-89336-231-2
7. **Energieforschung**  
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“  
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),  
505 Seiten  
ISBN: 3-89336-211-8

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**  
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten  
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**  
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages  
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**  
Abstracts of the 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich  
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages  
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**  
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages  
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**  
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),  
IV, 298 Seiten  
ISBN: 3-89336-268-1
13. **Implementing Agreement 026**  
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel  
cells  
**Fuel Cell Systems for Transportation**  
Annex X. Final Report 1997 - 1999  
edited by B. Höhle, compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages  
ISBN: 3-89336-275-4
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**  
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for  
Innovative Nuclear Applications  
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten  
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**  
Proceedings of the 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference  
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany  
Part I and II  
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages  
ISBN: 3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**  
von S. König (2001), XII, 194 Seiten  
ISBN: 3-89336-284-3
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**  
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten  
ISBN: 3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**  
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),  
205 Seiten  
ISBN: 3-89336-291-6
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**  
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)  
PDF-Datei auf CD  
ISBN: 3-89336-310-6
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**  
Abstracts of the 7th Liège Conference  
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),  
c. 200 pages  
ISBN: 3-89336-311-4
21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**  
Proceedings of the 7th Liège Conference  
Part I, II and III  
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),  
XXIV, 1814, XII pages  
ISBN: 3-89336-312-2
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**  
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),  
IV, 230 Seiten  
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**  
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten  
ISBN: 3-89336-315-7
24. **Energieforschung in Deutschland**  
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken  
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,  
zahlreiche farb. Abb.  
ISBN: 3-89336-317-3
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**  
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten  
ISBN: 3-89336-322-X
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**  
Proceedings  
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages  
ISBN: 3-89336-332-7
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**  
Proceedings  
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages  
ISBN: 3-89336-335-1
28. **Methanol als Energieträger**  
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten  
ISBN: 3-89336-338-6
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**  
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten  
ISBN: 389336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**  
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten  
ISBN: 3-89336-355-6
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**  
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten  
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**  
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages  
ISBN: 3-89336-365-3
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**  
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten  
ISBN: 3-89336-367-X
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**  
von P. Majerus (2004), 157 Seiten  
ISBN: 3-89336-372-6
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H**  
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten  
ISBN: 3-89336-378-5
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**  
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten  
ISBN: 3-89336-384-X
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**  
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten  
ISBN: 3-89336-391-2
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**  
von T. Seliga (2005), 106 Seiten  
ISBN: 3-89336-392-0
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**  
(2005), 115 Seiten  
ISBN: 3-89336-393-9
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**  
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten  
ISBN: 3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**  
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 Seiten  
ISBN: 3-89336-401-3

42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**  
(2005), 115 Seiten  
ISBN: 3-89336-405-6
43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**  
by T. Dylla (2005), X, 138 Seiten  
ISBN: 3-89336-410-2
44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**  
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten  
ISBN: 3-89336-414-5
45. **The structure of magnetic field in the TEXTOR-DED**  
by K.H. Finken, S.S. Abdullaev, M. Jakubowski, M. Lehnen, A. Nicolai, K.H. Spatschek (2005), 113 Seiten  
ISBN: 3-89336-418-8
46. **Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse**  
von T. Wüster (2005), 211 Seiten  
ISBN: 3-89336-422-6
47. **Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugs- und Referenzelektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**  
von M. Stähler (2006), VI, 96 Seiten  
ISBN: 3-89336-428-5
48. **Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle**  
von C. Schlumbohm (2006), II, 211 Seiten  
ISBN: 3-89336-429-3
49. **Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen**  
von Z. Porš (2006), XX, 182, XII Seiten  
ISBN: 3-89336-432-2





## Kurzzusammenfassung:

Dieses Buch befasst sich mit der Optimierung der Gemischbildung in einem autothermen Reformier eines dieselbasierten Brenngaserzeugungssystems für eine Polymer-Membran-Brennstoffzelle (PEFC) zur Anwendung als Bordstromaggregat (APU) eines Fahrzeugs. Ein homogenes Gemisch der Edukte Luft, Wasserdampf und verdampfter Dieseldieselkraftstoff im Eintritt in die Reaktionszone ermöglicht die maximale Nutzung der Reformierkapazität und einen idealen Ablauf der chemischen Reaktionen. Als eines der größten Hindernisse bei der Dieselreformierung wird zur Zeit weltweit die Kohlenstoffbildung in der Mischkammer und in der Reaktionszone des Reformiers genannt. Zwei neue Konzepte der Mischkammer, die den Betrieb mit einem herkömmlichen Dieseldieselkraftstoff ermöglichen, wurden entworfen. Zahlreiche strömungsdynamische Modelle (CFD) wurden berechnet und experimentell verifiziert. Die auf den neuen Konzepte basierenden Reaktoren wurden konstruiert und getestet. 1000 Betriebsstunden mit kommerziellem Diesel haben den Erfolg der neuen Konstruktion bewiesen.

## Autor:



**Zdeněk Porš** studierte an der Tschechischen Technischen Hochschule (ČVUT) in Prag Maschinenbau mit dem Schwerpunkt Wärme- und Kernkraftanlagen. Seit 2002 beschäftigt er sich am Institut für Energieverfahrenstechnik im Forschungszentrum Jülich mit der Problematik der Gemischbildung der Edukte in Reaktoren zur autothermen Reformierung von Diesel und mit der Entwicklung eigener Mischkammerkonzepte. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

## Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energieverfahrenstechnik (IWW-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre oder mobilen Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systematischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.

Forschungszentrum Jülich  
in der Helmholtz-Gemeinschaft



**Band/Volume 49**  
**ISBN 3-89336-432-2**

**Energietechnik**  
**Energy Technology**