

Technische Universität München
Institut für Energietechnik

Lehrstuhl für Thermodynamik

Erweiterung des Niedriglastbereiches von stationären Gasturbinen durch integrierte, autotherme Brennstoffreformierung

Max Herbert vom Stein

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines

DOKTOR – INGENIEURS

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr.-Ing. Veit Senner

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer

2. Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl,

Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg

Die Dissertation wurde am 28.06.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 13.11.2018 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter. Sie wurde vom TUM Energy Valley Bavaria im Rahmen des Projekts zur Flexibilisierung konventioneller Kraftwerke gefördert.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Thomas Sattelmayer, der in der Betreuung dieser Arbeit stets den richtigen Mittelweg zwischen Freiräumen und richtungsweisenden Gesprächen gefunden hat. Herrn Professor Jürgen Karl danke ich für die Übernahme des Koreferats, sowie Herrn Professor Veit Senner für die Übernahme des Vorsitz der mündlichen Prüfung.

Allen aktiven und vielen ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Thermodynamik danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Auch für die wertvollen Diskussionen im Rahmen der Treffen der Arbeitsgruppe *Reaktive Strömungen* bin ich sehr dankbar. Weiterhin möchte ich mich herzlichst bei meinen Korrekturlesern Stefan Bauer, Nils Baumgärtner, Norbert Heublein und Helena vom Stein bedanken. Die Mitarbeiter der mechanischen und elektrischen Werkstatt haben wesentlich zum Prüfstands Aufbau und damit zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Auch ihnen danke ich für diese Mithilfe sehr herzlich. Weiterhin bedanke ich mich bei den Damen des Sekretariats, die mir bei lästigem Papierkram stets hilfreich zur Seite standen.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben, meiner Frau Lena, die mir immer den Rücken freihält, und meinem Sohn Arthur für jeden schönen Moment, den er mich von der Erstellung dieser Arbeit abgehalten hat.

München, den 21.06.2018

Max vom Stein

Kurzfassung

Der zunehmende Anteil an fluktuierenden, erneuerbaren Stromerzeugern erfordert eine erhöhte Lastflexibilität bei zukünftigen Gasturbinen. Der Vormischbetrieb von Erdgas ohne Brennstoffstufung führt bei Gasturbinen im niedrigen Teillastbereich zu einem abrupten Anstieg der Kohlenmonoxidemissionen. Durch eine integrierte Brennstoffumwandlung kann Erdgas zum deutlich reaktiveren Synthesegas reformiert werden. Der Einsatz von Synthesegas in der Gasturbinenbrennkammer ermöglicht ein Absenken der minimalen Flammentemperatur und damit der Gasturbinenleistung ohne einen signifikanten Anstieg der Kohlenmonoxidemissionen. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Prozessmodell zeigt einen weiten Betriebsbereich der integrierten Brennstoffreformierung. Es wird experimentell bewiesen, dass eine Reformierung innerhalb kurzer Aufenthaltszeit zu einem sehr reaktiven Synthesegas mit einem Wasserstoffanteil von fast 30 %vol möglich ist. Die Verbrennung dieses Synthesegases senkt im Vergleich zu Erdgas die minimale Flammentemperatur um bis zu 200 K, ohne dabei Emissionsgrenzwerte zu überschreiten. Damit hat die integrierte Brennstoffreformierung das Potential die minimale Leistung einer Gasturbine um bis zu 15 % zu reduzieren.

Abstract

The increasing amount of fluctuating renewable energy sources requires an increased load flexibility for future gas turbines. Premixed natural gas combustion without fuel staging leads to an abrupt rise of carbon monoxide emissions in the load part load regime of gas turbines. Natural gas can be reformed to the more reactive synthesis gas. Operating the gas turbine combustion system with synthesis gas leads to a possible reduction of minimal flame temperature and therefore gas turbine load. The thesis at hand presents a process model of a gas turbine equipped with a fuel reformer, which shows a broad operation range. Reforming experiments performed for this thesis lead to a syngas with a hydrogen fraction of almost 30 %vol within a short residence time. Synthesis gas combustion lowers the minimal flame temperature by up to 200 K without exceeding emission limits. Thus, integrated fuel reforming bears the potential to reduce the lowest possible load by up to 15 %.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Reformierung	5
2.1.1	Partielle Oxidation	5
2.1.2	Dampfreformierung	7
2.1.3	Autotherme Reformierung	7
2.2	Modellierung und Skalierung der autothermen Reformierung .	10
2.2.1	Heterogene Katalyse	10
2.2.1.1	Filmdiffusion	13
2.2.1.2	Knudsen-Diffusion	15
2.2.1.3	Intrinsische Reaktionsrate	17
2.2.1.4	Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt . . .	20
2.2.1.5	Wärmeübertragung	22
2.2.1.6	Druckverlust	23
2.2.2	Skalierungsregeln	23
2.2.2.1	Skalierung anhand dimensionsloser Kennzahlen	24
2.2.2.2	Skalierung anhand physikalischer Größen	28
2.3	Verbrennung	30
2.3.1	Adiabate Flammentemperatur	32
2.3.1.1	Abhängigkeit der Gasturbinenleistung von der Flammentemperatur	33
2.3.2	Laminare Flammen	35
2.3.2.1	Ungestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit	37
2.3.2.2	Gestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit .	41
2.3.3	Turbulente Flammen	44

2.3.3.1	Turbulente Flammengeschwindigkeit	47
2.3.4	Flammenstabilisierung	48
2.3.5	Emissionen	49
2.3.5.1	Kohlenmonoxid	50
2.3.5.2	Stickoxide	52
2.3.6	Mageres Flammenlöschen	55
3	Versuchsanlagen und Messtechnik	61
3.1	Experimenteller Aufbau	61
3.1.1	Reformierungsprüfstand	61
3.1.2	Verbrennungsprüfstand	63
3.2	Messtechnik	67
3.2.1	Gasanalyse	67
3.2.2	Chemilumineszenz der Verbrennung	69
3.3	Versuchsdurchführung	69
3.3.1	Charakterisierung des Reformierungsprozesses	69
3.3.2	Flammenbilder	71
3.3.3	Analyse der Verbrennungsprodukte	72
4	Integration der autothermen Reformierung	77
4.1	Prozessbeschreibung	77
4.2	Prozessmodellierung	80
4.2.1	Grobauslegung des Monolithmodells	81
4.2.2	Einzelmodelle	86
4.2.3	Lösungsschema	91
4.3	Betriebsbereich	92
5	Synthesegaserzeugung durch autotherme Reformierung	99
5.1	Generelles Betriebsverhalten des Reformers	99
5.2	Variation der Reaktandenmischung	101
5.3	Variation des Massenstroms	108
5.4	Modell der Reformierung	110
6	Verbrennung von Erdgas- und Synthesegasmischungen	115
6.1	Generischer Drallbrenner mit Lanzeneindüsung	115
6.2	Drall-stabilisierter Strahlbrenner	127

6.3 Vergleich beider Brennerkonzepte	134
6.4 Damköhler-Korrelation	135
6.5 Abschätzung der Mindestlastabsenkung	136
7 Zusammenfassung	139
Anhang A Verwendete Geräte und Typenbezeichnung	143
Anhang B Fertigungszeichnungen	145
Anhang C Messunsicherheit	149
C.1 Unsicherheit der Synthesegasanalyse	149
C.2 Unsicherheit der Abgasanalyse	150
Anhang D Parameter des Gasturbinenprozesses mit Reformer	153
Anhang E Betriebsfenster des Reformers für reduzierten hydraulischen Durchmesser	155

Abbildungsverzeichnis

2.1	Gleichgewicht der partiellen Oxidation von Methan ($T_{CH_4} = 300\text{ K}$) mit Luft ($T_L = 673\text{ K}$) aufgetragen über dem molaren Luft/C-Verhältnis bei 20 bar.	6
2.2	Gleichgewicht der autothermen Reformierung von Methan ($T_{CH_4} = 300\text{ K}$) mit Luft ($T_L = 673\text{ K}$) und Wasserdampf ($T_D = 800\text{ K}$) bei 20 bar.	9
2.3	Porengrößenverteilung eines typischen Katalysatorträgers aus Magnesium-Aluminium-Spinell für die Dampfreformierung [87].	16
2.4	Einfluss der Temperatur und des Gesamtdruckes auf die Reaktionsrate der Dampfreformierung am Nickelkatalysator, adaptiert von [86].	18
2.5	Einfluss der Partialdrücke von Methan und Wasserdampf auf die Reaktionsrate der Dampfreformierung am Nickelkatalysator, adaptiert von [104].	19
2.6	Adiabate Flammentemperatur der Erdgas- und Synthesegasverbrennung bei verschiedenen Reaktandentemperaturen.	32
2.7	Adiabate Flammentemperatur der Erdgas- und Synthesegasverbrennung bei einem Druck von 1 bar und 20 bar; Lufttemp. $T_L = 673\text{ K}$, Erdgastemp. $T_{EG} = 300\text{ K}$, Dampftemp. $T_D = 800\text{ K}$. . .	34
2.8	Abhängigkeit der Gasturbinenleistung von der Brennkammertemperatur bei Synthesegasbetrieb mit zwei verschiedenen Druckverhältnissen.	35
2.9	Schema einer laminaren, eindimensionalen Flamme.	36
2.10	Verlauf der Hauptspezies in einer ungestreckten, laminaren Flamme bei einem Druck von 1 bar.	38

2.11 Verlauf der Hauptspezies in einer ungestreckten, laminaren Flamme bei einem Druck von 20 bar.	39
2.12 Einfluss des Synthesegasanteils im Brennstoff X_{Syn} auf die laminare Flamme für einen Gesamtdruck von 1 bar und 20 bar. . . .	41
2.13 Einfluss geringer Streckungsraten auf die laminare Flammgeschwindigkeit einer Mischung aus 50%vol CO und 50%vol H_2 bei einem Gesamtdruck von 1 bar und 5 bar nach [63].	43
2.14 Einfluss von Wasserstoffzugabe auf das Flammenlöschen durch hohe Streckungsraten nach [51].	43
2.15 Diagramm zum Einfluss der Turbulenz auf die Verbrennung nach Peters [77].	45
2.16 Turbulente Flammgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Turbulenz nach Lipatnikov [64].	49
2.17 CO-Anteil im thermodynamischen Gleichgewicht und bedingt durch langsame Kinetik aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur für Erdgas und Synthesegas.	52
2.18 Einfluss der Damköhlerzahl Da auf das Verhalten eines perfekt gerührten Reaktors nach [58].	56
2.19 Verteilung der lokalen Streckungsraten und des zur Verlöschung führende Anteils nach [110].	58
3.1 Skizze des Reformierungsprüfstandes.	62
3.2 A2EV-Brenner mit koaxialer Lanze und Synthesegasinjektion quer zur Hauptströmung.	64
3.3 Düse der unverdrallten Synthesegaseindüsung für A2EV-Brenner mit Lanzeninjektion.	65
3.4 Düse der verdrallten Synthesegaseindüsung mit kleinen Öffnungen für A2EV-Brenner mit Lanzeninjektion.	66
3.5 DSS-Brenner mit Synthesegaseindüsung quer zur Hauptströmung im zentralen Drallbrenner und koaxial für die Strahlbrenner.	67
3.6 Vorgehensweise zur Ermittlung der adiabaten Flammentemperatur der Synthesegasverbrennung.	75
4.1 Schema des GuD-Prozesses mit der integrierten, autothermen Synthesegaserzeugung.	78

4.2	Skizze eines monolithischen Reaktors mit den relevanten geometrischen Parametern.	81
4.3	Skizze einer Strahlpumpe.	89
4.4	Darstellung der Betriebsgrenzen des Reformierungskatalysators über die freien Betriebsparameter (H_2O/C & $Luft/C$). Die un-schraffierte Fläche kennzeichnet den möglichen Betriebsbereich.	94
4.5	Relative Einflüsse auf den Dampfverbrauch der integrierten, autothermen Brennstoffreformierung bei $Luft/C = 2,5$	96
5.1	Generelles Betriebsverhalten des Reformierprüfstands für eine Mischung von $Luft/C = H_2O/C = 2,5$	100
5.2	Darstellung der Messpunkte im Betriebsfenster.	101
5.3	Gemessene Anteile der Spezies CH_4 , O_2 und H_2O aufgetragen über der Aufenthaltszeit am Katalysator für verschiedene Reaktandenmischungen.	103
5.4	Gemessene Anteile der Spezies CO , CO_2 und H_2 aufgetragen über der Aufenthaltszeit am Katalysator für verschiedene Reaktandenmischungen.	105
5.5	Gemessene, feuchte Anteile aufgetragen über der Aufenthaltszeit am Katalysator für verschiedene Massenströme.	109
5.6	Vergleich des Reformierungsmodells mit der Messreihe Syn14.	114
6.1	Gemittelte OH^* -Chemilumineszenz Aufnahmen zum Einfluss des Impulsverhältnisses der Synthesegaseindüsung ohne Drall auf die Flamme: Synthesegasfall Syn14, Luftmassenstrom 80 gs^{-1} , Vorheiztemperatur 673 K.	117
6.2	Gemittelte OH^* -Chemilumineszenz Aufnahmen: Vergleich: Vor-gemischtes Erdgas und Synthesegaseindüsung ohne Drall.	120
6.3	Gemittelte OH^* -Chemilumineszenz Aufnahmen: Vergleich: Vor-gemischtes Erdgas und Synthesegaseindüsung mit Drall.	121
6.4	CO -Emissionen des A2EV-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb bei Eindüsung ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.	123

6.5	NO _x -Emissionen des A2EV-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb bei Eindüsung ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.	124
6.6	CO-Emissionen des A2EV-Brenners mit Synthesegasbetrieb bei Eindüsung mit und ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.	125
6.7	NO _x -Emissionen des A2EV-Brenners mit Synthesegasbetrieb bei Eindüsung mit und ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.	125
6.8	CO-Emissionen des A2EV-Brenners. Synthesegaseindüsung ohne Drall über adiabater Flammentemperatur und Anteil an reformierten Brennstoff.	126
6.9	NO _x -Emissionen des A2EV-Brenners. Synthesegaseindüsung ohne Drall über adiabater Flammentemperatur und Anteil an reformierten Brennstoff.	127
6.10	Gemittelte OH*-Chemilumineszenz Aufnahmen für den DSS-Brenner: Vorgemischtes Erdgas und Synthesegaseindüsung. . .	130
6.11	CO-Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb über der adiabaten Flammentemperatur.	131
6.12	NO _x -Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.	132
6.13	CO-Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur und dem Anteil an reformierten Brennstoff.	133
6.14	NO _x -Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur und dem Anteil an reformierten Brennstoff.	133
6.15	CO-Emissionen des A2EV- und des DSS-Brenners aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.	135
6.16	Damköhlerkorrelation für einen Kin-CO-Wert von 10 ppm des A2EV- und des DSS-Brenners aufgetragen über dem Wasserstoffanteil im Brennstoff.	136
B.1	Düse zur verdrallten Synthesegaseindüsung mit großen Öffnungen für A2EV-Brenner mit Lanzeninjektion.	145

B.2	Zusammenbau des A2EV-Brenners mit der Lanzeninjektion für Synthesegas.	146
B.3	Zusammenbau des DSS-Brenners.	147
E.1	Darstellung der Betriebsgrenzen des Reformierungskatalysators über die freien Betriebsparameter (H_2O/C & Luft/ C) für den hydraulischen Durchmesser $d_H = 0,4$ mm. Unschraffierte Flä- che kennzeichnet den möglichen Betriebsbereich. A.: Elemen- tarer Kohlenstoff im Gleichgewicht über 1 ppm. B: Temperatur der Gasphase unter 873 K. C: Temperatur der Gasphase über 1123 K. D: Druckverlust des monolithischen Katalysators höher als Druckaufbau.	155

Tabellenverzeichnis

2.1	Dimensionslose Damköhler-Zahlen $Da_{\text{Diff, int}}$ gebildet aus der intrinsischen Reaktionsrate und Filmdiffusionsgeschwindigkeit der Dampfreformierung.	21
2.2	Verhältnis der Film- zur effektiven Knudsen-Diffusionskonstante $\frac{D}{D_e}$	21
2.3	Widerstandsbeiwert ζ zur Berechnung der Rohrreibung [101].	24
2.4	Kennzahlen zur Reaktordimensionierung.	25
2.5	Verschiedene Korrelationen der Nußelt-Zahl für einen monolithischen Reaktor.	27
2.6	Verschiedene Korrelationen der Sherwood-Zahl für einen monolithischen Reaktor.	28
2.7	Zusammensetzung des Erd- und Synthesegases. Alle Anteile in Volumenprozent.	31
2.8	Geschwindigkeit, Dicke und chemisches Zeitmaß einer laminaren Erdgasflamme bei 1 bar und 20 bar.	40
2.9	Abschätzung der im Prüfstand auftretenden Turbulenzgrößen zur Beurteilung der auftretenden Verbrennungsregime.	47
2.10	Literaturdaten zum mageren Flammenlöschen von verschiedenen Synthese- und Erdgasmischungen.	59
3.1	Daten zum Reformierungsprüfstand.	63
4.1	Parameter der Modell-Gasturbine.	81
4.2	Werte des hydraulischen Durchmessers d_H aus der Forderung des skalierten Wärmeübergangs nach Nußeltkorrelationen aus Tab. 2.5 und des skalierten Stoffübergangs nach Sherwoodkorrelationen aus Tab. 2.6.	83

5.1	Verschiedene Reformerbetriebsbedingungen und die resultierende Zusammensetzung, Synthesegastemperatur, Methanumsatz und die laminare Flammgeschwindigkeit bei $\lambda = 2,0$ mit Luft (673 K). Werte in Klammern interpoliert für $\tau_{\text{res}} = 200$ ms. . .	106
5.2	Synthesegaszusammensetzung und -temperatur, Methanumsatz und die laminare Flammgeschwindigkeit bei $\lambda = 2,0$ mit Luft (673 K) bei Variation der Massenströme. Werte in Klammern entsprechen den Größen bei $\tau_{\text{res}} = 200$ ms.	110
5.3	Anteil der partiellen Oxidation und Geschwindigkeitsparameter des Reformierungsmodells für die Messreihen Syn10 bis Syn20.	113
A.1	Beschreibung der Peripheriegeräte des Reformierungs- und Verbrennungsprüfstandes.	143
A.2	Beschreibung der Geräte zur Gasanalyse.	144
A.3	Beschreibung der Geräte zur OH*-Chemilumineszenzmessung.	144
C.1	Mittlere Unsicherheiten der Synthesegaszusammensetzung und -temperatur.	150
C.2	Bereich der Unsicherheiten der adiabaten Flammentemperatur.	151
D.1	Fluideigenschaften der Reaktanden sowie des Produktes (Synthesegas) bei 1 und 20 bar.	153
D.2	Parameter des Gasturbinen- und autotherme Synthesegaserzeuger-Modells.	154

Nomenklatur

Abkürzungen

ATR	Autotherme Reformierung
cp _{si}	Zellen pro Quadratzoll
DR	Dampfreformierung
EG	Erdgas
fps	Bilder pro Sekunde (engl.: frames per second)
GGW	Gleichgewicht
GT	Gasturbine
LBO	Mageres Flammenlöschen (engl.: lean blow out)
PAK	Polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe
POX	Partielle Oxidation
PSR	Perfekt gerührter Reaktor (engl.: perfectly stirred reactor)
px	Bildpunkt (engl.: pixel)
Syn	Synthesegas
UHC	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (engl.: unburned hydrocarbons)

Lateinische Formelzeichen

\bar{c}_p	Mittlere Wärmekapazität	[kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]
H_u	Unterer Heizwert	[kJ kg ⁻¹]
h_f	Bildungsenthalpie	[J kmol ⁻¹]
k_π	Skalierungsfaktor Druck	[-]
k_G	Skalierungsfaktor Geometrie	[-]
\dot{m}	Massenstrom	[kg s ⁻¹]
\dot{n}	Stoffmengenstromdichte	[mol m ⁻² s ⁻¹]

NOMENKLATUR

\dot{Q}	Wärmestrom	$[\text{J s}^{-1}]$
\dot{V}	Volumenstrom	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
\dot{W}_{tech}	Technische Leistung	$[\text{W}]$
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
C	Stoffmengenkonzentration	$[\text{mol m}^{-3}]$
c	Geschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
d	Durchmesser	$[\text{m}]$
d_p	Sauterdurchmesser	$[\text{m}]$
E_a	Aktivierungsenergie	$[\text{J mol}^{-1}]$
E_m	Emissionen	$[\text{ppm}]$
H	Enthalpie	$[\text{kJ kg}^{-1}]$
k	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion	$[\text{s}^{-1}]$
k_B	Boltzmannkonstante	$[\text{J K}^{-1}]$
L	Länge	$[\text{m}]$
L_M	Markstein-Länge	$[\text{m}]$
l_t	Integrales, turbulentes Längenmaß	$[\text{m}]$
M	Molmasse	$[\text{kg kmol}^{-1}]$
n	Polytropenexponent	$[-]$
n	Reaktionsordnung	$[-]$
n	Stoffmenge	$[\text{mol}]$
p	Druck	$[\text{Pa}]$
R	Universelle Gaskonstante	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
r	Radius	$[\text{m}]$
r	Reaktionsrate	$[\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}]$
s_l	Gestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
s_l^0	Ungestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
s_t	Turbulente Flammengeschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
U	Mittlere Geschwindigkeit Prüfstand	$[\text{m s}^{-1}]$
U	Umfang	$[\text{m}]$
u	Messunsicherheit	$[-]$
u'	Turbulente Schwankungsgeschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
X	Stoffmengenanteil	$[-]$

x	Koordinate	[m]
Y	Massenanteil	[-]
z	Koordinate	[m]

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$
β	Stoffübergangskoeffizient	$[\text{m s}^{-1}]$
Δ	Differenz	[-]
δ	Grenzschichtdicke	[m]
δ_l	Laminare Flammendicke	[m]
δ_l^R	Dicke der Reaktionszone	[m]
δ_l^T	Dicke der Vorwärmzone	[m]
δ_l^T	Laminare, thermische Flammendicke	[m]
ϵ_p	Porosität des Partikels	[-]
η	Katalysatorwirkungsgrad	[-]
η	Kolmogorov-Längenskala	[m]
κ	Isentropenexponent	[-]
κ_s	Streckung	$[\text{s}^{-1}]$
λ	Luftzahl	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$
ν	Viskosität	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
Ω	Stoßintegral	[-]
ω	Reaktionsrate	$[\text{kg s}^{-1}]$
π	Druckverhältnis der Gasturbine	[-]
ρ	Dichte	$[\text{kg m}^{-3}]$
σ	Stoßquerschnitt	$[\text{m}^2]$
τ	Zeitmaß	[s]
τ_p	Turtuosität des Partikels	[-]
ξ_{Kat}	Anteil Katalysatormasse an	[-]
ξ_{VR}	Luftmassenstromanteil bei Verstellung der Vorleitreihe	[-]
ζ	Widerstandsbeiwert	[-]

Tiefgestellte Indizes

ad	Adiabat
B	Brennstoff

BK	Brennkammer
Br	Brenner
C	Konzentration
chem	Chemisch
D	Dampf
Dif	Diffusor
Due	Düse
e	Effektiv
ein	Einlauf
ext	Verlöschung (engl.: extinction)
F	Flamme
f	Fluid
G	Geometrie
GT	Gasturbine
H	Hydraulisch
int	Intrinsisch
K	Knudsen
K	Kompressor
Kat	Katalysator
L	Luft
makro	Makrokinetik
Mon	Monolith
norm	Normiert
p	Partikel/Pellet
pol	Polytrop
PS	Prüfstand
R	Reaktion
res	Aufenthalt- (engl.: residence)
Sch	Schüttung
st	Stöchiometrisch
T	Turbine
t	Turbulent
TL	Teillast
tr	Trocken

U	Umgebung
Verl	Verlust
VL	Volllast

Dimensionslose Kennzahlen

β_{Pr}	Prater-Zahl
Φ	Thiele-Modul
Da	Damköhler-Zahl
Ka	Karlovitz-Zahl
Ka_{δ_R}	Karlovitz-Zahl bez. auf die Reaktionszone
Kn	Knudsen-Zahl
Le	Lewis-Zahl
M	Markstein-Zahl
Nu	Nußelt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl

1 Einleitung

Aufgrund der angestrebten Reduktion der Treibhausgasemissionen und des weiterhin steigenden Strombedarfs wird weltweit der Ausbau an stark fluktuierenden Stromerzeugern, wie Solar- und Windkraftanlagen, vorangetrieben [29, 50]. Mittelfristig führt dies zu einem Bedarf an konventionellen Kraftwerken, die die Schwankungen dieser erneuerbaren Stromerzeuger ausgleichen und somit die Versorgungssicherheit gewährleisten. Gas- und Dampfturbinenkraftwerke sind aus mehreren Gründen ein vielversprechender Kandidat für diese Kompensation. Sie sind in der Lage, schnelle Lastwechsel durchzuführen [60], sie sind effizienter und verursachen geringere Emissionen als beispielsweise Kohlekraftwerke und die Fördermenge wie auch die Nutzung von Erdgas zur Stromerzeugung wird in den kommenden Jahrzehnten zunehmen [50].

Moderne Gasturbinenkraftwerke benötigen also einen weiten Lastregelbereich. Überlast kann mithilfe von Luftkühlung, Wasser- oder Dampfeinspritzung in die Brennkammer realisiert werden [20]. Teillast wird durch Reduktion des angesaugten Luftmassenstroms sowie der Minderung der eingespritzten Brennstoffmenge erreicht [60]. Diese Maßnahmen sind allerdings durch einen abrupten Anstieg der Kohlenmonoxidemissionen begrenzt. Durch den Einsatz eines reaktiveren Brennstoffs lässt sich dieser Emissionsanstieg zu geringeren Temperaturen in der Brennkammer und geringeren Lasten verschieben. Hierdurch lässt sich der Regelbereich einer Gasturbine (GT) erweitern. Moderne Gasturbinenkraftwerke nutzen weitere Maßnahmen wie die Brennstoffstufung [2, 41] oder das Luftablasen [32] zur Leistungsreduktion. Brennstoffstufung erzeugt lokal heißere Flammen und damit schlechtere Emissionswerte. Das Ablasen von Luft hat einen sehr negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad, da die abgeblasene Luft komprimiert wird, aber keine Arbeit in der Turbine leistet. Diese beiden Arten der Lastreduktion sind als konkur-

rierende Technologien zu der hier vorgestellten Methode zu betrachten. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Konzepts der Brennstoffumwandlung durch Reformierung, die zu einem reaktiveren Brennstoff und durch dessen Brenneigenschaften einer Erweiterung des Teillastbereichs führt.

Brennstoffumwandlung vor der eigentlichen Verbrennung ist keine neue Thematik, doch stand sie bisher entweder aufgrund ihres Potentials zur CO₂ Abscheidung oder in Bezug auf eine chemische Wärmerückgewinnung (CRGT¹) im Fokus der Forschung. Für Erstes begünstigt der hohe CO₂-Partialdruck nach der Brennstoffreformierung das Abtrennen von CO₂ durch physikalische oder chemische Abscheidung [17, 18, 71, 98]. Für CRGT werden die Abgase entweder rezirkuliert und sind somit Teil des Reaktandengemischs zur Prozessierung oder dienen als Wärmequelle [5, 47]. Die chemische Wärmerückgewinnung ist als konkurrierende Technologie zur Wärmerückgewinnung durch Dampferzeugung zu verstehen. Diese Arbeit fokussiert sich auf kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke und behandelt im Gegensatz zur Abscheidung und CRGT die Reformierung mit dem Ziel die Reaktivität des Brennstoffs zu steigern.

Es gibt jedoch auch Studien, die sich mit der Brennstoffumwandlung im Hinblick auf eine Flammenstabilisierung beschäftigen. Einige Autoren diskutieren die Möglichkeit einer Abgasrezirkulation oder Nutzung der Abgasenthalpie zur Brennstoffumwandlung [42, 82, 96]. Jedoch ist dies nur mit den Abgasen stromauf des Dampferzeugers möglich, da sonst die Abgastemperatur zu gering für die notwendigen chemischen Reaktionsraten ist. Problematisch sind bei diesen Konzepten die großen Wärmeübertrager, die gebraucht werden, um die Abgasenthalpie zu nutzen, und die Kompression der Abgase auf den Brennkammerdruck. Eine ähnliche Prozessführung zur Verbesserung der Reaktivität von Biogas wird auch von Gomez Maqueo et al. vorgeschlagen [39]. Jedoch wird auch hier die Problematik der Kompression des Biogases nicht angesprochen. Karim et al. analysieren eine katalytisch fette Stufe vor der mageren Verbrennung [54, 78, 93]. Eine fette Brennstoff- und Luftmischung wird katalytisch gezündet und reagiert zu Synthesegas. Die Reaktortemperatur wird durch die außen vorbeiströmende Verbrennungsluft reguliert. Die Ar-

¹engl.: chemically recuperated gas turbine

beiten zeigen vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf Emissionen und die Erweiterung des Teillastbereichs. In ihren Studien wird diese fette Stufe jedoch lediglich als Pilot verwendet. Das heißt, es wird nur ein kleiner Teil des Brennstoffs auf diese Weise prozessiert und damit der positive Effekt auf die Flammenstabilisierung begrenzt. Größere Anteile sind unter Umständen aufgrund der geringen Kühlung nicht möglich.

In der vorliegenden Arbeit wird ein System zur Teillasterweiterung vorgestellt, welches auf der autothermen Brennstoffreformierung mit Kompressorluft, Wasserdampf und Erdgas als Reaktanden basiert. Der Prozess bedarf keiner Wärmeübertrager, keiner Kompression des prozessierten Brennstoffes, ist geeignet für ein kombiniertes Gas- und Dampfkraftwerk und lässt sich im Vollastbetrieb abschalten. Das Konzept der integrierten, autothermen Brennstoffreformierung zur Teillasterweiterung von stationären Gasturbinen wird in dieser Arbeit detailliert auf seine Realisierbarkeit und Effektivität untersucht. Um dem gerecht zu werden, wird gezeigt, dass ein solcher Reformer in den Gasturbinenprozess integrierbar ist, ein ausreichend reaktives Synthesegas erzeugt werden kann und weiterhin, dass die Injektion dieses Synthesegases zu einer Verminderung der minimalen Verbrennungsleistung im Vormischbetrieb ohne Anstieg der Emissionen führt.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert: In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Brennstoffreformierung, der heterogenen Katalyse und der Verbrennung präsentiert. Dabei werden zunächst die Reaktionspfade der Synthesegaserzeugung vorgestellt. Aus diesen wird ersichtlich, warum in dieser Arbeit die autotherme Reformierung gewählt wird. Die grundlegenden Teilprozesse der heterogenen Katalyse und deren Abhängigkeiten von Versuchsparametern werden im Detail diskutiert. Auf diesen Grundlagen werden Skalierungsregeln erarbeitet, die aufzeigen, unter welchen Voraussetzungen sich die, am atmosphärischen Prüfstand ermittelten Messergebnisse auf den Anwendungsfall in einer Gasturbine unter erhöhtem Druck skalieren lassen. Weiterhin werden grundlegende Konzepte der Verbrennung wie die adiabate Flammentemperatur, gestreckte und ungestreckte Flammengeschwindigkeiten und der Einfluss der Turbulenz auf die Flamme vorgestellt. Das Entstehen der stofflichen Emissionen der Verbrennung wird im Detail präsentiert, da anhand dieser Größen die

Qualität der Verbrennung im weiteren Verlauf der Arbeit charakterisiert wird.

In Kapitel 3 werden die Prüfstände, die verwendete Messtechnik sowie die Versuchsdurchführung beschrieben. Die Beschreibung umfasst einen Reformierungs- und einen Verbrennungsprüfstand. Es wird die verwendete Gasanalyse des Synthesegases und der Abgase beschrieben, sowie die Aufnahme der Chemilumineszenz von Flammen.

Kapitel 4 behandelt die Integration des Reformierungsprozesses in den Gasturbinenprozess. Der Prozess wird detailliert beschrieben und ein Modell dieses Prozesses vorgestellt. Das Modell zeigt zum einen, dass die Integration in einem weiten Betriebsbereich möglich ist und zum anderen, welche Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Größe dieses Betriebsbereichs haben.

In Kapitel 5 werden die Messergebnisse des Reformierungsprüfstandes vorgestellt. Eine Variation der Reaktandenmischung und der Massenströme wurde an diesem durchgeführt. Hierdurch wird die Reaktandenmischung identifiziert, die das reaktivste Synthesegas erzeugt.

Kapitel 6 zeigt die Chemilumineszenzaufnahmen und die stofflichen Emissionen der Verbrennungsversuche für ein breites Spektrum an Erdgas-Synthesegasmischungen für zwei verschiedene Brennerkonzepte. Anhand dieser Daten wird aufgezeigt, wie groß das Potential der Synthesegasverbrennung auf die Minderung der Flammentemperatur und damit auf die Erweiterung des Teillastbereiches ist.

Kapitel 7 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Reformierung von Kohlenwasserstoffen, s. Abschnitt 2.1, der Modellierung katalytischer und energietechnischer Prozesse, s. Abschnitt 2.2, sowie der vorgemischten Verbrennung, s. Abschnitt 2.3, zusammengefasst.

2.1 Reformierung

Reformierung ist ein Oberbegriff für die Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen. Als Nebenprodukt fällt meist Wasserstoff an. Im Zuge dieser Arbeit soll der Begriff für die chemische Umwandlung von Erdgas zu einem wasserstoffreichen Synthesegas verwendet werden. Zur Synthesegasproduktion gibt es grundsätzlich drei verschiedene Herstellungsmethoden: die partielle Oxidation, die Dampfreformierung und die autotherme Reformierung [83]. Im Folgenden werden diese drei verschiedenen Reformierungsarten beschrieben.

2.1.1 Partielle Oxidation

Bei der partiellen Oxidation (POX) wird Erdgas mit einem Oxidator, meist Luft, seltener Sauerstoff, gemischt und im sehr fetten Regime verbrannt [83]. Diese chemische Reaktion kann katalytisch ablaufen. Als Katalysator werden hier vielfach Edelmetalle, wie Palladium, Platin oder Rhodium [6, 44–46, 56] eingesetzt, aber auch Nickel zeigt eine deutliche Aktivität für POX [31]. Die Reaktion läuft sehr schnell ab, benötigt nur einen kleinen Bauraum und führt zu einem hohen Wasserstoffanteil im Synthesegas. In Abb. 2.1a sind die Anteile der Spezies Methan CH_4 , Wasserstoff H_2 sowie Kohlendioxid CO_2 und Kohlen-

monoxid CO für die POX im Gleichgewicht (GGW) dargestellt. Die Abszisse stellt das molare Verhältnis von Luft zu Kohlenstoff (Luft/C) dar. Berechnet wurde das Verhältnis mit Methan als Edukt. Hier ist die Molmenge des Kohlenstoffs gleich der des Methans. Für Erdgas kann dieses Verhältnis aufgrund von höherwertigen Kohlenwasserstoffen und anderen verdünnenden Spezies von eins abweichen. Die Darstellung zeigt einen hohen Methanumsatz und gute Wasserstoffproduktion. Die Abb. 2.1b zeigt die Temperatur der Gasphase im GGW. Für Temperaturen oberhalb von 1000 K lässt sich das Synthesegas nicht sicher mit Luft für die Verbrennung vormischen, da es zur Selbstzündung kommen kann [62]. Eine nicht vorgemischte Verbrennung wird aufgrund hoher lokaler Temperaturen und damit einhergehenden hohen NO_x-Emissionen in dieser Anwendung ausgeschlossen. POX stellt damit keine geeignete Brennstoffreformierung für die in dieser Arbeit diskutierte Anwendung dar.

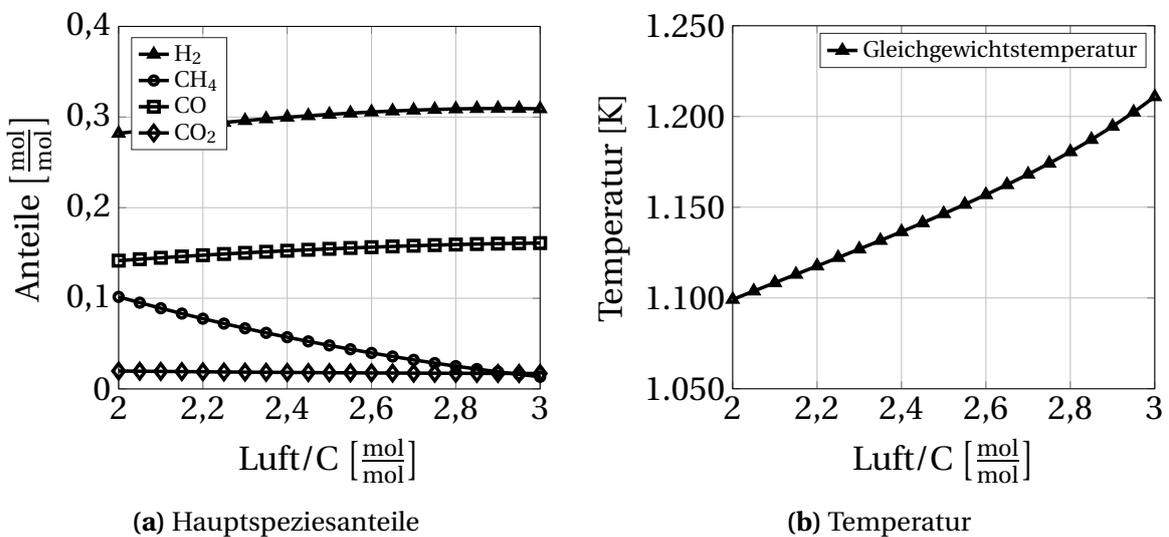
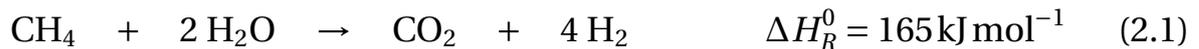


Abbildung 2.1: Gleichgewicht der partiellen Oxidation von Methan ($T_{CH_4} = 300\text{K}$) mit Luft ($T_L = 673\text{K}$) aufgetragen über dem molaren Luft/C-Verhältnis bei 20 bar.

2.1.2 Dampfreformierung

Bei der Dampfreformierung (DR) werden Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf zu Synthesegas umgesetzt [95]. Die DR lässt sich nach der in Gl. 2.1 dargestellten globalen Reaktionsgleichung beschreiben.



Die DR läuft ebenfalls katalysiert an einem Nickelkatalysator ab [66]. Sie wird industriell zur Herstellung von Wasserstoff verwendet. Die Wasserstoffausbeute der Reaktion ist zwar sehr gut, aber die Reaktion ist stark endotherm und benötigt daher viel Wärme und einen großen Bauraum für die Wärmeübertrager. Die DR stellt damit ebenfalls keine geeignete Art der Synthesegasproduktion für die Integration in den GT-Prozess dar.

2.1.3 Autotherme Reformierung

Die autotherme Reformierung (ATR) kann als Kombination von POX und DR verstanden werden. Bei der ATR werden Kohlenwasserstoffe sowohl mit einem Oxidator, wie Sauerstoff oder Luft, als auch mit Wasserdampf zu einem Synthesegas umgesetzt. Dies kann räumlich getrennt geschehen wie in [83] gezeigt, wo eine fette Flamme gefolgt von einer Dampfeindüsung und einem Katalysatorbett für den Umsatz sorgt, oder in einem kompakten katalytischen Reaktor, bei dem eine Mischung aus Erdgas, Oxidator und Dampf reagieren. Die räumlich getrennte Anordnung hat den Vorteil, dass das Katalysatorbett nicht mit Sauerstoff in Kontakt kommt. Die meisten DR- oder ATR-Katalysatoren liegen in reduzierter Form vor und werden durch Sauerstoff deaktiviert [69]. Nachteilig für eine solche Anordnung ist jedoch, dass die Flammbarkeit des fetten Gemisches das Oxidator-zu-Brennstoff-Verhältnis beschränkt. Außerdem kommt es lokal zu hohen Temperaturen, die sich stets negativ auf die Bauteillebensdauer auswirken. Die Vorteile einer integrierten Bauweise sind vor allem die kompaktere und einfachere Konstruktion. Man benötigt nur eine Mischzone, keinen Brenner und daher keine Flammenstabilisierung und keinen Zündmechanismus. Außerdem ist die Gefahr

von Rußbildung deutlich geringer. Jedoch muss bei dieser Bauweise die Zündung am Katalysator sichergestellt werden. Für einen Nickelkatalysator liegt die Light-Off Temperatur, also die Temperatur bei der eine signifikante Umsatzrate zur Temperaturerhöhung und damit zur Zündung führt, bei mindestens 700 K [70]. Sollte das Gemisch kälter sein, muss ein aktiverer Katalysator, wie beispielsweise Platin oder Palladium, zur Zündung eingesetzt werden. Außerdem muss bei der Auswahl des Katalysators darauf geachtet werden, dass dieser nicht durch den Sauerstoff vergiftet oder deaktiviert wird. Als Vergiftung eines Katalysators wird der Adsorptionsvorgang und das dadurch einhergehende Blockieren der Oberfläche durch eine nicht an der Reaktion beteiligte Spezies bezeichnet [34]. Zu einer Deaktivierung kann es aber auch kommen, wenn ein Stoff mit der Oberfläche reagiert und dadurch die Struktur dahingehend ändert, dass diese nicht mehr katalytisch aktiv ist oder durch Sinterung die Oberfläche der aktiven Katalysatorspezies stark verringert wird [34]. Ein weiteres Problem, welches bei der ATR genauso wie bei der DR auftreten kann, ist die Bildung von elementarem Kohlenstoff. Dieser trägt ebenfalls zur Deaktivierung des Katalysators bei. Durch einen ausreichenden Anteil an Dampf in den Edukten wird die Kohlenstoffbildung erfolgreich unterdrückt. Dieser Dampfanteil ist abhängig vom Katalysator, dem verwendeten Kohlenwasserstoff, dem Druck und der Temperatur. Für die vorliegende Arbeit liegt dieser Anteil unterhalb von $H_2O/C < 0,5$, während er unter hohem Druck durchaus über 1 liegen kann [12].

In Abb. 2.2a sind für typische Eduktmischungen einer autothermen Reformierung der GGW-Anteil des Wasserstoffs und in 2.2b die entsprechende GGW-Temperatur dargestellt. Die Abszisse zeigt wiederum das Verhältnis Luft/C. Für ein Luft/C-Verhältnis kleiner als 2 ist die Aktivität des Katalysators nicht mehr gewährleistet, für ein Gemisch mit einem Verhältnis größer als 3 verschiebt sich das Gleichgewicht vom Wasserstoff zu Wasser und von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid. Daher ist der Bereich dazwischen für die ATR von Interesse. Auf der Ordinate ist das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff aufgetragen. Die Dampftemperatur von $T_D = 800\text{K}$ ist so gewählt, dass sie der Temperatur des Hochdruckdampfes in einer GuD-Anlage entspricht. Es zeigt sich, dass für sehr geringe Wassermengen die Wasserstoffausbeute am größten ist. Allerdings ähnelt dieser Betrieb der POX. Dies führt,

wie auf der rechten Seite der Abbildung zu sehen, zu sehr hohen Temperaturen. Der Dampf kann also eingesetzt werden, um die Temperaturen moderat zu halten. Er dient aber nicht nur als physikalische Wärmesenke, sondern auch als Edukt für die Dampfreformierung. Diese endotherme Reaktion entzieht dem Gasgemisch ebenfalls Wärme und produziert dadurch weiteren Wasserstoff.

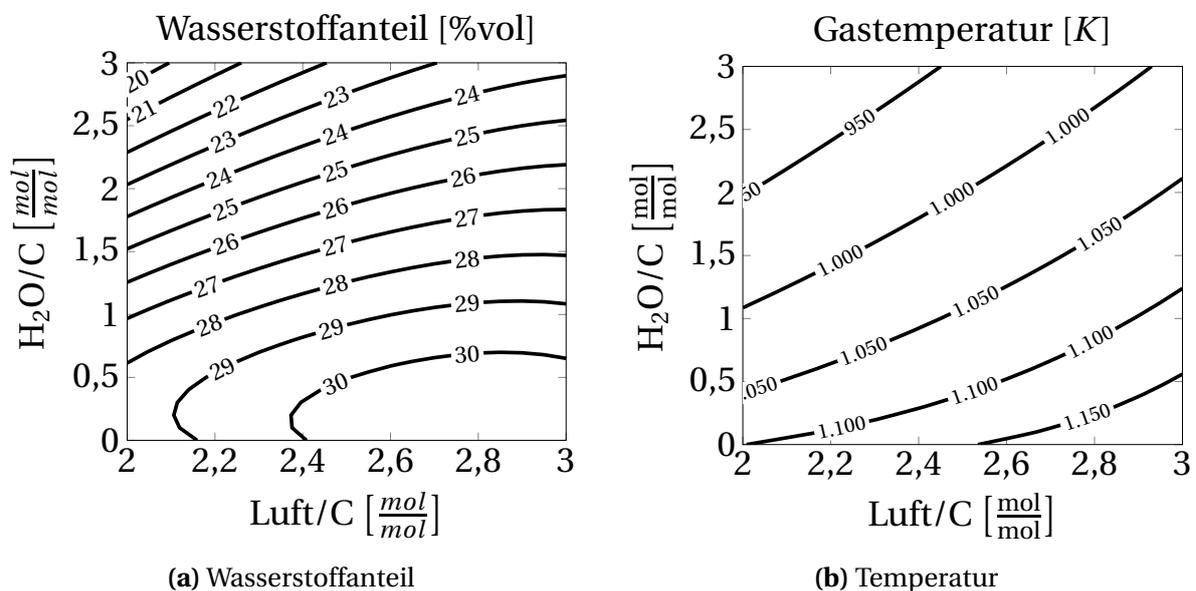


Abbildung 2.2: Gleichgewicht der autothermen Reformierung von Methan ($T_{CH_4} = 300\text{ K}$) mit Luft ($T_L = 673\text{ K}$) und Wasserdampf ($T_D = 800\text{ K}$) bei 20 bar.

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Konzept der integrierten ATR ohne funktionelle und örtliche Trennung der POX und der DR Stufe angewendet. Die ATR zeichnet sich durch eine gute Wasserstoffausbeute bei moderaten Temperaturen aus und ist in Bezug auf die Umsatzgeschwindigkeit ein Kompromiss zwischen POX und DR. Es wird kein externer Wärmetauscher benötigt und die Einfachheit der Konstruktion macht das Konzept weniger anfällig für Fehler.

2.2 Modellierung und Skalierung der autothermen Reformierung

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der heterogenen Katalyse mit ihren relevanten Teilschritten vorgestellt. Weiterhin werden Skalierungsregeln für chemische Reaktoren präsentiert. Diese Skalierungsregeln bilden die Grundlage für die geometrische Auslegung des Reformers im Anwendungsfall in einer Gasturbine. Die in diesem Abschnitt gezeigte Beispielrechnung basiert auf einer GT mit einem Druckverhältnis von $\pi = 20$. Es soll der gleiche Umsatz innerhalb der gleichen Aufenthaltszeit mit einem ähnlichen Katalysatormaterial erzielt werden wie im Falle des Prüfstandes. Hieraus leitet sich die Forderung ab, dass die Reaktionsrate unter Anwendung des idealen Gasgesetzes und damit alle relevanten Teilschritte ebenfalls um den Faktor des Druckverhältnisses skalieren müssen. Dieser Skalierungsfaktor wird im Folgenden als $k_\pi = 20$ bezeichnet. Weiterhin ist der im Prüfstand verbaute Brenner um den Faktor 2 kleiner als der real angenommene Brenner. Hieraus leitet sich ein geometrischer Skalierungsfaktor k_G ab. Dieser nimmt bezogen auf das skalierte Volumen einen Wert von $k_G = 8$ an. Bei der Anwendung in der realen Maschine muss außerdem auf lose Partikel und damit auf Katalysatorpellets verzichtet werden, da Bruchstücke dieser Pellets die Turbine beschädigen könnten. Der Katalysator muss daher auf einer monolithischen Struktur aufgebracht werden.

2.2.1 Heterogene Katalyse

Durch eine Katalyse wird durch Adsorptionsvorgänge für einen oder mehrere Teilschritte einer chemischen Reaktion die Aktivierungsenergie herabgesetzt. Hierdurch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Als heterogen wird eine Katalyse bezeichnet, wenn der Katalysator in einer anderen Phase (meist als Feststoff) vorliegt als die zu reagierenden Edukte (meist gasförmig oder flüssig). Der aktive Katalysator befindet sich entweder als Beschichtung auf einer Pelletform oder auf einer monolithischen Struktur. Er kann auch als sehr feine Partikel vorliegen. Die Katalysatorträger haben je nach Anwendungsfall

sehr unterschiedliche Formen, wie einfache Kugeln, Würfel, Ringe oder ge-
lochte Linsenformen [21] und bestehen meist aus einer stabilen Keramik mit
einer hohen Porosität. Eine Abwägung zwischen hoher mechanischer Stabili-
tät, freier Oberfläche und einem geringen Druckverlust bestimmt die Geome-
trie der Pellets. Als freie Oberfläche wird die den Katalysatorträger umschlie-
ßende Fläche bezeichnet. Die spezifische Oberfläche eines Katalysatorträgers
bezeichnet hingegen die gesamte Oberfläche des Trägers einschließlich aller
offener Poren und wird entweder auf die Masse des Trägers oder des Kataly-
sators bezogen. Ein monolithischer Katalysator besteht aus einer zusammen-
hängenden Trägerstruktur, dem Monolithen, und einer katalytisch aktiven Be-
schichtung. Der Monolith besteht meist aus einer extrudierten Keramik, z.B.
 Al_2O_3 oder aus zusammengerollten Metallfolien. Die Grundstruktur weist vie-
le parallele Kanäle auf, die eine große freie Oberfläche erzeugen. Die Kanäle
werden als Zellen bezeichnet. Das Größenmaß dieser Zellen wird als Zellen
pro Quadrat-Zoll, kurz cps¹, angegeben.

Eine heterogen katalysierte, chemische Reaktion muss, wenn die Reaktanden
in der gleichen Phase vorliegen, folgende sieben Teilschritte durchlaufen [34]:

1. Diffusion der Reaktanden durch die Grenzschicht am Katalysatorträger
(Filmdiffusion)
2. Diffusion der Reaktanden durch Poren zur aktiven Katalysatoroberfläche
(Knudsen-Diffusion)
3. Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche
4. Oberflächenreaktion der Reaktanden zu den Produkten
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Produkte durch die Poren zur Grenzschicht (Knudsen-
Diffusion)
7. Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht zur Gasphase (Filmdiffu-
sion)

¹engl.: cells-per-square-inch

Für die vollständige Beschreibung eines katalytischen Prozesses müssen alle sieben Schritte betrachtet, für jeden Schritt ein Modell aufgestellt und diese zu einer gesamten Beschreibung vereint werden. Für die meisten Reaktionen sind außerdem mehrere Reaktanden und mehrere Produkte involviert. Ein solches Modell ist äußerst kompliziert und schwierig zu parametrisieren. Meistens ist dies jedoch nicht notwendig, da einer der sieben Teilschritte deutlich langsamer abläuft als der Rest und damit limitierend für die resultierende Reaktionsrate ist. Dieser geschwindigkeitslimitierende Schritt (RDS²) ist bei der DR und der ATR die Diffusion [84, 85]. Wobei je nach Druck und Temperaturbereich entweder die Film- oder die Knudsen-Diffusion limitierend sein kann. Im Prüfstand können nicht alle Parameter der ATR wie in der Gasturbinenanwendung eingehalten werden. Im Laborbetrieb unter geringerem Druck ist beispielsweise die Diffusionskonstante der Filmdiffusion größer als in der industriellen Praxis und die Knudsen-Diffusionskonstante gleich. Das heißt, unter Umständen verändert sich durch ansteigenden Druck der limitierende Faktor von der Knudsen- zur Film-Diffusion. Außerdem ist die Reynolds-Zahl, die das Verhältnis von Trägheit zur Zähigkeit beschreibt, aufgrund der geringeren Strömungsgeschwindigkeiten im Laborbetrieb deutlich kleiner. Dies hat einen negativen Einfluss auf die Filmdiffusionsrate. Im Nachfolgenden sollen daher Modelle für die relevanten Teilschritte, also die Filmdiffusion, die Knudsen-Diffusion und die Kinetik der Oberflächenreaktion vorgestellt und an diesen verschiedene Einflussfaktoren aufgezeigt werden. Anhand dieser Modelle können die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilschritte miteinander verglichen und der langsamste Teilschritt identifiziert werden. Weiterhin wird an diesen Modellen überprüft, ob die Reaktionsrate beim Prüfstand und in der Anwendung unter höherem Druck durch die gleichen Mechanismen bestimmt wird.

²engl.: rate-determining step

2.2.1.1 Filmdiffusion

Aufgrund der thermischen Molekülbewegung kommt es in jedem Fluid zum Ausgleich von Konzentrationsgradienten. Das Angleichen von Konzentrationen geht mit einer Entropieproduktion einher. Der umgekehrte Prozess ist also nicht möglich. Bei heterogen katalysierten Prozessen müssen Reaktanden zum Katalysator gelangen und die Produkte wieder von diesem in die gemischte Fluidphase diffundieren. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz, s. Gl. 2.2 [10], ist die Teilchenstromdichte \dot{n}_{Diff} proportional zum Konzentrationsgradienten. Die Proportionalitätskonstante D wird Diffusionskoeffizient genannt.

$$\dot{n}_{\text{Diff}} = D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.2)$$

In einer Gasphase kann der Diffusionskoeffizient nach Chapman-Enskog [24], s. Gl. 2.3, berechnet werden.

$$D = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} T^{3/2} (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{p \sigma_{12}^2 \Omega} \quad (2.3)$$

Der Diffusionskoeffizient skaliert mit p^{-1} . Eine andere weit verbreitete, empirische Korrelation für den Diffusionskoeffizienten von Fuller, Schettler und Giddings [35] gibt die gleiche Skalierung mit dem Druck wieder. Der Diffusionskoeffizient für Methan im relevanten Temperaturbereich der ATR von 873-973 K nimmt für den Prüfstand einen Wert von $D_{1\text{bar}} = 1,38 \times 10^{-5} - 1,65 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ an, während bei einem Druck von 20 bar der Wert nur noch $D_{20\text{bar}} = 6,89 \times 10^{-7} - 8,2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ beträgt.

Neben dem Diffusionskoeffizienten ist die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht δ_C , durch welche die Teilchen zur Katalysatoroberfläche diffundieren müssen, relevant. Im laminaren Fall lässt sich eine einfache analytische Beziehung finden, die auf einer Skalierung der fluiddynamischen Grenzschicht mit der Schmidt-Zahl beruht [10],

$$\delta_{C, \text{lam}}(x) = 4,53 x \text{Re}_x^{-\frac{1}{2}} \text{Sc}^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.4)$$

Dies ist im turbulenten Fall aufgrund der Aufteilung der Grenzschicht in eine zähe Unterschicht, einen Zwischenbereich und eine turbulente Oberschicht

nicht möglich. Jedoch ist die Ausbildung der Grenzschicht hauptsächlich von der Turbulenz getrieben und nicht mehr abhängig von der molekularen Diffusion. Es lässt sich daher für die Dicke der turbulenten Konzentrationsgrenzschicht ein Exponentialansatz³ in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl Re finden [49],

$$\delta_{C, \text{turb}}(x) = 0,37 \text{Re}_x^{-\frac{1}{5}} x. \quad (2.5)$$

In Gleichungen 2.4 und 2.5 ist x die ungestörte Lauflänge der Grenzschicht. Diese wird für den Prüfstand mit dem Sauterdurchmesser d_p des Katalysators angenommen. In einem Monolith, wie er im Gasturbinenfall verwendet wird, werden in der Regel Turbulenzpromotoren, die die Ausbildung einer turbulenten Grenzschicht begünstigen, eingebaut. Es kann für sehr kleine Kanäle dennoch eine laminare Strömung im Kanal auftreten. Die Lauflänge wird beim Monolithen mit der gleichen Größe wie im Prüfstand angenommen. Ein Vergleich der Filmdiffusionskonstanten bezogen auf die Filmdicken für beide Drücke zeigt, dass für größere Kanäle und eine turbulente Strömung $\frac{D/\delta_{C, \text{turb}}|_{1 \text{ bar}}}{D/\delta_{C, \text{turb}}|_{20 \text{ bar}}} = 10,5$ ist und für kleinere Kanäle und eine laminare Strömung $\frac{D/\delta_{C, \text{turb}}|_{1 \text{ bar}}}{D/\delta_{C, \text{lam}}|_{20 \text{ bar}}} = 22,2$ ist. Bei sonst gleichen Bedingungen muss also die freie Katalysatoroberfläche eines Reformers in einer GT 10,5 bzw. 22,2 mal größer sein als im Prüfstand, um den gleichen Stoffmengenstrom zu reformieren. Dieser Umstand wird bei der Prozessmodellierung in Kapitel 4 wieder aufgegriffen.

Für den Vergleich der Filmdiffusion mit der Knudsen-Diffusion und der intrinsischen Reaktionsrate wird eine relevante Stoffmengenstromdichte des Methans durch die Filmdiffusion berechnet. Es werden nur Geschwindigkeiten des Methans verglichen, da es den größten Molekülradius der Edukte und damit die langsamste Diffusion aufweist. Außerdem wird noch gezeigt, dass die dissoziative Adsorption des Methanmoleküls der langsamste Schritt der intrinsischen Kinetik ist. Die Methankonzentration ändert sich allerdings über den Reaktionsfortschritt der Reformierung. Für den Vergleich wird die Reaktandenzusammensetzung verwendet. Der Konzentrationsgradient in Gl. 2.2 wird somit zu $\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C_{CH_4}}{\delta_C(d_p)}$ gesetzt. Die Methankonzentration C_{CH_4} entspricht dabei der Eduktkonzentration. Die Methankonzentration an der Oberfläche wird zu null angenommen. Dies entspricht der Annahme, dass die Filmdif-

³engl.: power-law

fusion deutlicher langsamer abläuft als die Porendiffusion und die intrinsische Reaktionsrate. Die Grenzschichtdicke ist abhängig von der Lauflänge und wird wiederum mit dem Sauterdurchmesser eines Katalysatorpartikels berechnet. Daraus ergibt sich die Diffusionsstoffmengenstromdichte des Methans $\dot{n}_{CH_4, \text{Diff}}$ der Reaktandenmischung,

$$\dot{n}_{CH_4, \text{Diff}} = \frac{D}{\delta_C(d_p)} C_{CH_4}. \quad (2.6)$$

2.2.1.2 Knudsen-Diffusion

Wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer wird, als die geometrische Begrenzung, beispielsweise bei Diffusion durch eine enge Pore in einem Katalysatorträger, stoßen die Moleküle häufiger an diese Begrenzung als gegeneinander. Dieses Regime wird als molekulare Strömung bezeichnet. Die Knudsen-Zahl Kn, s. Gl. 2.7, vergleicht die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mit einer geometrischen Referenzlänge, hier dem Porendurchmesser d_{Pore} .

$$\text{Kn} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma_{CH_4}^2 p d_{\text{Pore}}} \quad (2.7)$$

In Gleichung 2.7 gibt k_B die Boltzmannkonstante und σ_{CH_4} den Molekularradius des Methans an. Für die Bedingung $\text{Kn} \gg 1$ liegt eine molekulare Strömung und damit ein anderes Diffusionsregime, nämlich die Knudsen-Diffusion, vor. Für eine kleinere Knudsen-Zahl liegt molekulare Diffusion vor. Für die Anwendung im Prüfstand bei 1 bar und in einer GT bei 20 bar lässt sich also jeweils ein Grenzporendurchmesser berechnen, ab welchem Knudsen-Diffusion vorliegt. Diese Grenzen liegen im relevanten Temperaturbereich bei $r_{\text{Pore}, 1 \text{ bar}} = d_{\text{Pore}, 1 \text{ bar}}/2 < 4,8 \times 10^{-7} - 5,4 \times 10^{-7} \text{ m}$ und $r_{\text{Pore}, 20 \text{ bar}} < 2,4 \times 10^{-8} - 2,7 \times 10^{-8} \text{ m}$. In Abb. 2.3 ist die Porengrößenverteilung eines typischen Katalysatorträgers für die DR abgebildet. Die Porenradien sind kleiner als $1 \times 10^{-8} \text{ m}$. Damit herrscht sowohl im Prüfstand als auch bei der Anwendung unter erhöhtem Druck in den Poren Knudsen-Diffusion.

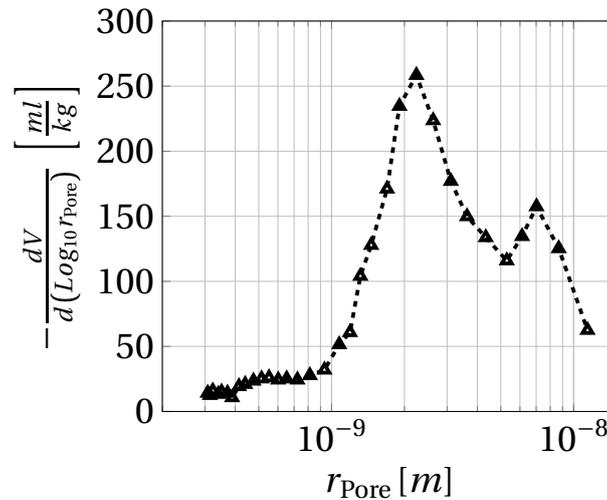


Abbildung 2.3: Porengrößenverteilung eines typischen Katalysatorträgers aus Magnesium-Aluminium-Spinell für die Dampfreformierung [87].

Der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion D_K lässt sich nach Gl. 2.8 berechnen [24],

$$D_K = \frac{2}{3} r_{\text{Pore}} \sqrt{2 \frac{RT}{M}}. \quad (2.8)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient D_e ist jedoch kleiner, da sowohl die Porosität ϵ_p als auch die Tortuosität τ_p des Trägermaterials eine Rolle spielen, s. Gl. 2.9 [19]. Die Porosität liegt im Bereich von 0-0,5 [19], wobei typische Werte für Katalysatorpellets und Beschichtungen um 0,4 liegen. Unter der Tortuosität versteht man ein Maß für die Gewundenheit der Pore. Sie nimmt typischerweise Werte von $1-\sqrt{3}$ an [19].

$$D_e = \frac{\epsilon_p}{\tau_p} D_K \quad (2.9)$$

Aus Gleichung 2.8 wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion nicht vom Druck abhängig ist. Demnach bleiben die Werte für den Diffusionskoeffizienten in der Anwendung in einer GT die gleichen wie im Prüfstand. Wenn angenommen wird, dass die Porendiffusion der RDS ist und damit die Filmdiffusion im Vergleich zur Porendiffusion schnell abläuft, skaliert die Methankonzentration auf der freien Oberfläche des Katalysatorträgers mit dem Gesamtdruck. Hieraus kann man schließen, dass das

treibende Potential mit dem Druck zunimmt. Damit skalieren also auch die Diffusionströme der Knudsen-Diffusion. Der effektive Porendiffusionskoeffizient nimmt unabhängig vom Druck für die größten Poren Werte im Bereich von $D_e = 5,2 \times 10^{-8} - 5,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ an. Also ist er selbst für die größten Poren noch eine Größenordnung kleiner als der Diffusionskoeffizient der Filmdiffusion im Gasturbinenfall.

2.2.1.3 Intrinsische Reaktionsrate

In der heterogenen Katalyse werden unterschiedliche Definitionen der Reaktionsrate verwendet. In dieser Arbeit wird die Reaktionsrate als die umgesetzte Stoffmenge pro Zeiteinheit bezogen auf die gesamte Katalysatormasse, also aktive Katalysator- und Trägermasse, definiert. Unter der intrinsischen Reaktionsrate r_{int} wird die Reaktionsrate verstanden, die der Katalysator aufzeigen würde, wenn keine äußeren, limitierenden Faktoren, wie Stoffdiffusion oder mangelnde Wärmeleitung, vorlägen. Dementsprechend ist die intrinsische Reaktionsrate unabhängig von externen Größen wie der Grenzschichtdicke oder der Art und der Porosität des Trägermaterials.

Da die exothermen Prozesse bei der ATR deutlich schneller ablaufen als die endotherme DR, wird letztere als umsatzbestimmend für die intrinsische Reaktionsrate angenommen. Im Folgenden wird daher nur näher auf die Reaktionsrate der DR eingegangen.

Über einen geeigneten mathematischen Ausdruck der Reaktionsrate der DR wird schon seit den 1950er Jahren kontrovers diskutiert. Frühe Arbeiten gelangten zum Ergebnis, dass sich die DR in Bezug auf den Partialdruck des Methans als Reaktion erster Ordnung verhält, also mit dem Druck skaliert [1]. Die Autoren späterer Veröffentlichungen stellen dagegen die Behauptung auf, dass die DR eher negativ mit dem Gesamtdruck skaliert, also die Reaktionsrate bei ansteigendem Druck abnimmt [106]. Einigkeit besteht jedoch darüber, dass die dissoziative Adsorption von Methan der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der intrinsischen Reaktionsrate ist. Dies ist für industrielle Anwendungen unter hohem Druck [21, 94] und auch

bei Laborbedingungen bei geringerem Druck der Fall [3, 4, 28]. Daher wird im Folgenden die Reaktionsrate stets als Methanumsatzrate beschrieben.

In Abb. 2.4 sind auf der linken Seite Reaktionsraten der DR in Abhängigkeit der Temperatur mit dem Gesamtdruck als Scharparameter, und auf der rechten Seite Reaktionsraten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck aus [86] wiedergegeben. Diese Daten zeigen ebenfalls klar, dass die Reaktionsrate mit der Temperatur zu- und mit dem Druck abnimmt. Für die Ergebnisse der linken Darstellung wurde ein Rohrreaktor mit einem H_2O/C -Verhältnis von 4, für die der rechten Darstellung ein Berty-Reaktor, also ein quasi gradientenfreier Rührreaktor [16], verwendet. Die Reaktandenmischung enthielt im Berty-Reaktor ein H_2O/C -Verhältnis von 3, die Temperatur war konstant bei 873 K. Die Temperaturen, bei denen diese Daten erhoben wurden, sind vergleichsweise niedrig. Auch die Versuche von Xu und Froment [106], die ebenfalls auf eine negative Druckskalierung der DR hinweisen, sind nur im Temperaturbereich von 773-848 K durchgeführt worden.

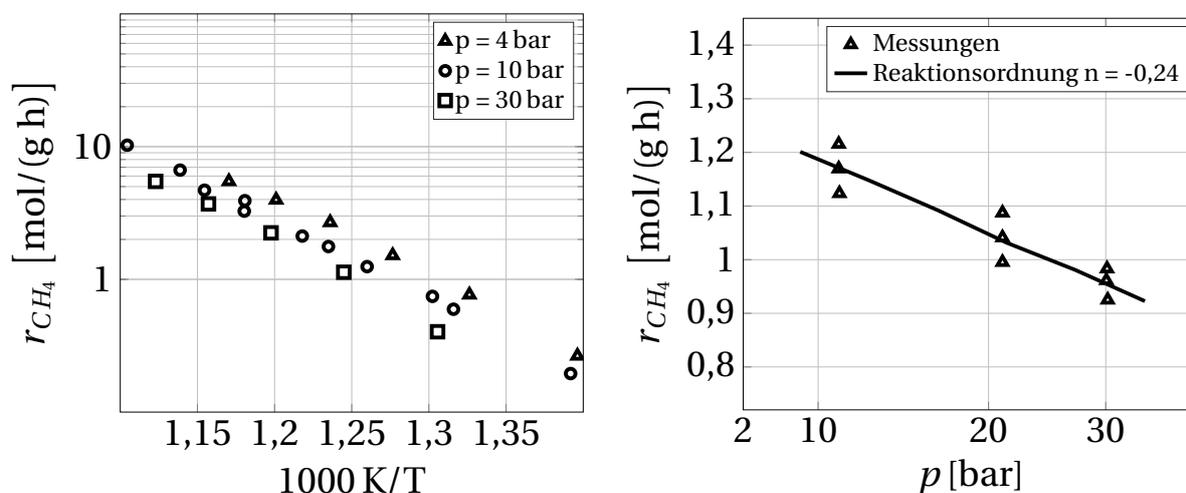


Abbildung 2.4: Einfluss der Temperatur und des Gesamtdruckes auf die Reaktionsrate der Dampfreformierung am Nickelkatalysator, adaptiert von [86].

Neuere Arbeiten zeigen wiederum Daten, die dafürsprechen, dass die DR eine Reaktion erster Ordnung bezogen auf die Methankonzentration ist. In Abb. 2.5 sind Ergebnisse von Wei und Iglesia wiedergegeben [104]. Links ist die Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Methanpartialdruck, rechts ähnliche Da-

ten jedoch normiert auf den Methanpartialdruck und aufgetragen über dem Wasserpartialdruck, dargestellt. Die Temperatur in diesen Versuchen variiert zwischen 823-1023 K, der Druck zwischen 1-15 bar. Die Skalierung mit dem Methanpartialdruck ist eindeutig, während die Umsatzrate unabhängig vom Wasserpartialdruck ist. Die Studien von Xu und Froment sowie von Wei und

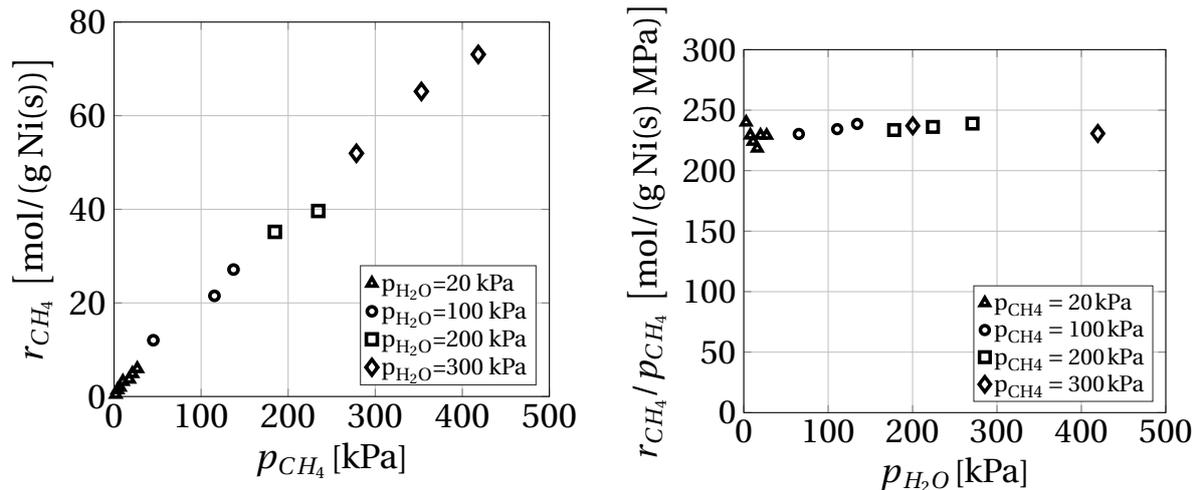


Abbildung 2.5: Einfluss der Partialdrücke von Methan und Wasserdampf auf die Reaktionsrate der Dampfreformierung am Nickelkatalysator, adaptiert von [104].

Iglesia stehen jedoch nicht unbedingt im Widerspruch zueinander. Rostrup-Nielsen und Christiansen [83] halten die Unterschiede in der Reaktionsrate für den Beweis, dass die Reaktionsrate unterhalb einer Temperatur von 873 K negativ mit dem Druck skaliert, während sie oberhalb dieser Temperatur proportional zu diesem ist. Neuere Studien stützen diese These [9, 36].

Die Anwendung, die hier vorgestellt wird, findet im Bereich zwischen 873-973 K statt. Deswegen wird von einer Skalierung mit dem Methanpartialdruck ausgegangen und die Reaktionsrate von [9] herangezogen. Die intrinsische Reaktionsrate berechnet sich zu [9],

$$r_{\text{int}} = k_{\text{int}} p_{\text{CH}_4} \left(1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{K p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (2.10)$$

Der Faktor k_{int} gibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktion mit $k_{\text{int}} = \exp(17,4 - 12000 \text{ K}/T) [\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}]$ an. Der Term in den run-

den Klammern steht dafür inwieweit das Gleichgewicht bereits erreicht ist. Im Gleichgewicht ist dieser Term gleich Null.

Für den Vergleich der intrinsischen Reaktionsrate mit den Diffusionsraten wird wiederum die Reaktandenzusammensetzung angenommen. Die intrinsische Reaktionsrate r_{int} ist bezogen auf die Katalysatormasse und muss daher durch die spezifische Oberfläche der Katalysatoren A' geteilt werden, um die Rate auf die Fläche zu beziehen. Die rechte Seite wird in Analogie zur Gl. 2.6 ebenfalls auf die Methankonzentration umgerechnet. Es ergibt sich für die Stoffmengenstromdichte der intrinsischen Reaktionsrate $\dot{n}_{CH_4, \text{int}}$,

$$\dot{n}_{CH_4, \text{int}} = \frac{r_{\text{int}}}{A'} = \underbrace{\frac{k_{\text{int}}}{A'}}_{k'_{\text{int}}} RT C_{CH_4}. \quad (2.11)$$

2.2.1.4 Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt

Im Folgenden werden die Stoffmengenstromdichten der Teilschritte der intrinsischen Reaktionsrate der Film- und Knudsen-Diffusion miteinander verglichen. Für die Berechnung der jeweiligen Stoffmengenstromdichten wurden die anderen Teilschritte jeweils als nicht limitierend angenommen. Auf diese Weise kann der langsamste und damit limitierende Teilschritt identifiziert werden.

Die Proportionalitätskonstanten aus den Gleichungen 2.6 und 2.11 definieren nach [10] eine Damköhler-Zahl $Da_{\text{Diff, int}} = k'_{\text{int}} \frac{\delta(d_p)}{D}$. Die berechneten Werte dieser Damköhler-Zahl sind in der Tabelle 2.1 für die relevanten Temperaturen 873 K und 973 K und Drücke 1 bar und 20 bar gezeigt. Für die Berechnung der Werte wurden die im Text angegebenen und die in den Tabellen im Anhang D.1 und D.2 gezeigten Werte verwendet.

Aus Tabelle 2.1 ist zu entnehmen, dass die intrinsische Reaktionsrate im relevanten Temperaturbereich sowohl für den Prüfstand als auch für die Anwendung in einer Gasturbine deutlich größer ist als die resultierende Stoffmen-

Tabelle 2.1: Dimensionslose Damköhler-Zahlen $Da_{\text{Diff, int}}$ gebildet aus der intrinsischen Reaktionsrate und Filmdiffusionsgeschwindigkeit der Dampfreformierung.

	873 K	973 K
1 bar	103	359
20 bar	753	2630

genstromdichte der Filmdiffusion. Die resultierende, beobachtete Umsatzrate wird also vernachlässigbar durch die intrinsische Kinetik limitiert.

Der Vergleich der Proportionalitätskonstanten der intrinsischen Reaktionsrate k'_{int} und der Knudsen-Diffusion $\frac{D_e}{l_{\text{pore}}}$ ergibt einen konstanten Wert für beide Drücke. Hierbei ist l_{pore} die charakteristische Länge einer Pore. Beide Größen sind unabhängig vom Druck und die Raten skalieren aufgrund des höheren Konzentrationsgradienten demnach mit dem Druck.

Der Vergleich der beiden Diffusionskonstanten, s. Tab. 2.2, zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl bei einem Druck von 1 bar als auch bei 20 bar durch die Knudsen-Diffusion limitiert ist. Bei hohem Druck ist das Verhältnis der beiden Diffusionskonstanten jedoch deutlich kleiner.

Tabelle 2.2: Verhältnis der Film- zur effektiven Knudsen-Diffusionskonstante $\frac{D}{D_e}$.

	873 K	973 K
1 bar	264	299
20 bar	13	15

Die Größenabschätzung der drei relevanten Teilschritte der Kinetik der DR zeigt, dass diese sowohl im Prüfstand als auch im Anwendungsfall unter erhöhtem Druck durch die Knudsen-Diffusion limitiert wird. Da die Filmdiffusion unter Druck jedoch langsamer abläuft als im Prüfstand und nur noch eine Größenordnung schneller ist als die Knudsen-Diffusion, soll in Kapitel 4, in dem die Skalierung der Versuche diskutiert wird, darauf eingegangen wer-

den, wie eine mögliche Limitierung durch die Filmdiffusion bei hohem Druck vermieden werden kann.

2.2.1.5 Wärmeübertragung

Mehrere Prozesse sind in Bezug auf die Wärmeübertragung für den Betrieb des ATR wichtig. Die Wärme, die aufgrund der exothermen Reaktionen freigesetzt wird, muss in den Bereich transportiert werden, in dem die endothermen Prozesse ablaufen. Die Kinetik der exothermen Prozesse ist schneller als die der endothermen. Im vorderen Bereich des Katalysators kommt es also zu einer Netto-Wärmefreisetzung, während es im hinteren Bereich zu einer Netto-Wärmeaufnahme kommt. Wärme muss also vom vorderen Bereich des Katalysators in den hinteren übertragen werden.

Die auf der Oberfläche des Katalysators freigesetzte Reaktionsenthalpie muss von diesem abgeleitet werden. Sowohl für die Pelletschüttung als auch für den monolithischen Reaktor kann der radiale Wärmestrom vernachlässigt werden. Denn ohne Wärmeverluste liegen über dem Reaktorradius keine Gradienten vor. Die axiale Wärmeleitung durch den Festkörper kann für den Druck von 1 bar im Prüfstand und 20 bar im GT-Fall ebenfalls vernachlässigt werden. In einer Schüttung sind die Kontaktflächen zwischen einzelnen Pellets sehr klein, im Monolith ist die Querschnittsfläche ebenfalls zu gering, um signifikante Wärmemengen zu transportieren. Der Einfluss von Strahlung, der bei den hier auftretenden Temperaturen vorhanden ist, wird in erster Näherung vernachlässigt. Dieser verbessert den Wärmeübergang in diesem Temperaturbereich nach [101] um bis zu 50 %.

Sowohl für den Prüfstand als auch für den Monolithen beruht dementsprechend die relevante Wärmeübertragung auf dem Wärmeübergang zwischen dem Katalysator und dem Gas. Ein solcher Übergang wird mit der Nußelt-Zahl charakterisiert. Die Nußelt-Zahl gibt das Verhältnis des Produktes aus dem Wärmeübergangskoeffizienten α und einer Referenzlänge L zur Wärmeleit-

fähigkeit des Gases λ_f , s. Gl. 2.12, an.

$$\text{Nu} = \frac{\alpha L}{\lambda_f} \quad (2.12)$$

Aus dem Wärmeübergangskoeffizienten lässt sich der übertragene Wärmestrom \dot{Q} wie folgt berechnen,

$$\dot{Q} = \alpha A \Delta T. \quad (2.13)$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist bei moderaten Drücken unabhängig vom Druck [49]. Die Wärmeübertragung vom Katalysator zum Gas wird also durch die Nußelt-Zahl selbst und die vorliegende Geometrie beeinflusst. Einflussgrößen auf die Nußelt-Zahl werden im Abschnitt 2.2.2 diskutiert.

2.2.1.6 Druckverlust

Der Druckverlust eines monolithischen Reaktors lässt sich nach [25] anhand der Darcy-Weisbach Gleichung, s. Gl. 2.14, beschreiben.

$$\Delta p = \zeta \frac{\rho c^2}{2} \frac{L}{d_H} \quad (2.14)$$

Der Widerstandsbeiwert ζ wird je nach vorliegender Reynolds-Zahl nach den Beziehungen in der Tab. 2.3 berechnet [101]. Der Reaktor wird als Bündel parallel geschalteter Kanäle angesehen. Die Reynoldszahl muss dementsprechend auf den hydraulischen Durchmesser d_H eines Kanals bezogen werden. Der hydraulische Durchmesser ist definiert als $d_H = 4 \frac{A}{U}$, wobei A die freie Fläche des Kanals und U dessen Umfang sind. Bei quadratischen Kanälen ist somit der hydraulische Durchmesser gleich der Kantenlänge.

2.2.2 Skalierungsregeln

Bei der Skalierung von chemischen Reaktoren geht es darum, bei der Veränderung eines bestimmten Betriebsparameters weiterhin ein ähnliches Verhalten des chemischen Reaktors zu erzielen. Ziel der hier vorgestellten Skalierung ist

Tabelle 2.3: Widerstandsbeiwert ζ zur Berechnung der Rohrreibung [101].

Gültigkeitsbereich	Korrelation
$Re < 3000$	$\zeta = \frac{64}{Re}$
$3000 < Re < 10^5$	$\zeta = 0,3164Re^{-0,25}$
$10^5 < Re < 10^6$	$\zeta = (1,8 \log(Re) - 1,5)^{-2}$
$10^6 < Re < 5 \cdot 10^7$	$\zeta = (1,819 \log(Re) - 1,64)^{-2}$

es, geometrische Parameter zu finden, die den Reformer für die Anwendung in einer Gasturbine hinreichend beschreiben. Dies gilt unter der Nebenbedingung, dass die am Prüfstand gemessenen Werte auch unter den Bedingungen in der Gasturbine gültig oder zumindest eindeutig skalierbar sind, um damit Rückschlüsse auf das Verhalten unter Druck gewährleisten zu können.

2.2.2.1 Skalierung anhand dimensionsloser Kennzahlen

In der Regel wird bei der Skalierung eines chemischen Reaktors auf dimensionslose Kennzahlen zurückgegriffen, die nach Möglichkeit konstant gehalten werden. Durch die Entdimensionierung der Erhaltungsgleichungen erhält man je nach Anwendungsfall einen Satz von dimensionslosen Kennzahlen, die das System oder den chemischen Reaktor beschreiben [52]. In Tabelle 2.4 sind die hier wichtigen dimensionslosen Größen oder Kennzahlen aufgelistet. Diese werden im Folgenden beschrieben.

Die Schmidt-Zahl Sc gibt das Verhältnis zwischen dem diffusiven Impuls- und Stofftransport an [52]. Sie ist demnach eine Kennzahl des Fluides und annähernd konstant für den Prüfstand und die Anwendung in einer Gasturbine, es gilt $Sc_{1\text{bar}} \approx Sc_{20\text{bar}} = 0,68$. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die angegebenen Zahlenwerte auch hier auf die Reaktandenzusammensetzung.

Die Prandtl-Zahl Pr ist ebenfalls eine stoffliche Größe und gibt das Verhältnis der kinematischen Viskosität zur Temperaturleitfähigkeit an. Sie verändert sich ebenfalls kaum mit dem Druck, es gilt $Pr_{1\text{bar}} \approx Pr_{20\text{bar}} = 0,73$.

Tabelle 2.4: Kennzahlen zur Reaktordimensionierung.

Name	Definition
Schmidt-Zahl:	$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{i,f}}$
Prandtl-Zahl:	$Pr = \frac{\mu_f c_{p,f}}{\lambda_f}$
Reynolds-Zahl:	$Re = \frac{\rho_f u L}{\mu_f}$
Nußelt-Zahl:	$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda_f}$
Sherwood-Zahl:	$Sh = \frac{\beta L}{D_{i,f}}$
allg. Thiele-Modul:	$\Phi = \frac{V}{A} \sqrt{\frac{k_{int}}{D_e}}$
Prater-Zahl:	$\beta_{Pr} = -\frac{C_{CH_4} D_e}{\lambda_{Kat} T_{Kat}}$

Die Reynolds-Zahl Re gibt das Verhältnis der Trägheits- zu den Zähigkeitskräften an. Sie taucht als Kennzahl in annähernd allen fluiddynamischen Fragestellungen auf. Sie trennt den Bereich der laminaren von der turbulenten Strömung. Die laminare Strömung wird von der Zähigkeit dominiert und folgt ohne Wirbelbildung einer Kontur. Bei der turbulenten Strömung treten unvorhersagbare Geschwindigkeitsfluktuationen, Turbulenz genannt, auf. Ab einer bestimmten kritischen Reynolds-Zahl liegt eine turbulente Strömung vor. Die Reynolds-Zahl wird vor allem von der Dichte des Fluides und damit vom Druck, als auch von der Geschwindigkeit der Strömung beeinflusst. Beide Größen nehmen in der Gasturbinenanwendung im Gegensatz zum Prüfstand deutlich höhere Werte an. Die Strömung ist jedoch in beiden Fällen turbulent. Die Reynolds-Zahl bezogen auf die Pelletgröße nimmt für den Prüfstand einen Wert von $Re_p = 150$ an, während in der GT-Anwendung von einer Reynolds-Zahl von $Re_{GT} = 23000$ ausgegangen werden kann. Mit steigender Reynolds-Zahl verringert sich die Grenzschichtdicke, vergrößert sich der Druckverlust des Katalysatorbetts und ebenfalls der Wärme- und Stoffübergang am Katalysator.

Die Nußelt-Zahl Nu gibt das Verhältnis vom effektiven Wärmeübergang zum Übergang durch reine Wärmeleitung an. Sie stellt damit die Kenngröße dafür

dar, wie der Wärmeaustausch zwischen Katalysator und umgebenden Fluid abläuft.

Die Sherwood-Zahl Sh gibt, in Analogie zur Nußelt-Zahl, das Verhältnis vom effektiven Stoffübergang zum rein diffusiven Stoffübergang an. Sie beschreibt demnach das Stofftransportverhalten aus der Gasphase zum Katalysator und vom Katalysator zur Gasphase.

Der allgemeine Thiele-Modul Φ gibt das Verhältnis der intrinsischen Reaktionsrate zur effektiven Diffusion im Katalysator an. Er ist ein Maß dafür, wie stark der Umsatz durch die Porendiffusion im Katalysator beeinträchtigt wird. Aus dem Thiele-Modul lässt sich der Katalysatorwirkungsgrad η_{Kat} ableiten. Diese Größe setzt die durch Diffusion limitierte Reaktionsrate bezogen auf ein bestimmtes Katalysatorträgervolumen (z.B. Pelletvolumen) zu einer gradientfreien, also nicht limitierten Reaktionsrate ins Verhältnis [34]. Für den Wirkungsgrad gibt Aris [7] sowohl für kugelförmige Partikel als auch für eine ebene Fläche den in Gl. 2.15 gezeigten Term an.

$$\eta_{\text{Kat}} = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad (2.15)$$

Die Prater-Zahl β_{Pr} gibt das Verhältnis der Wärmefreisetzung zur Wärmeleitung im Katalysator an. Die Wärmefreisetzung nimmt mit der Konzentration der Reaktanden und damit dem Druck zu, während die Wärmeleitung des Katalysators mit dem Druck nicht skaliert.

Die drei Kenngrößen Schmidt-, Prandtl- und Reynolds-Zahl sind entweder Stoffgrößen oder werden hauptsächlich durch äußere Parameter, wie den Massenstrom und die Dichte, festgelegt. Das gilt nicht für die Nußelt- und die Sherwood-Zahl. Für diese beiden Größen müssen demnach in der Literatur geeignete Modelle, zum einen für die Pelletschüttung im Prüfstand, zum anderen für einen monolithischen Katalysator in der GT-Anwendung, gefunden werden. Der Thiele-Modul und die Prater-Zahl werden in der Skalierung des Monoliths im Abschnitt 2.2.2.2 wieder aufgegriffen.

Für die Nußelt- und die Sherwood-Zahl finden sich in der Literatur folgende

Näherungsformeln für Pelletschüttungen [34],

$$\text{Nu}_{\text{Sch}} = \frac{0,428}{\epsilon_p} \text{Re}_p^{0,641} \text{Pr}^{1/3} \quad (2.16)$$

$$\text{Sh}_{\text{Sch}} = \frac{0,357}{\epsilon_p} \text{Re}_p^{0,641} \text{Sc}^{1/3}. \quad (2.17)$$

In den Gl. 2.16 und 2.17 ist ϵ_p wiederum die Partikelporosität, welche sich aus dem Vergleich der Dichte des Trägermaterials und der Pellettdichte ergibt. Diese beiden empirischen Gleichungen zeigen die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport durch ihre gleiche Form unter Verwendung der Prandtl-Zahl zur Beschreibung des Wärmetransports und der Schmidt-Zahl zur Beschreibung des Stofftransports. Außerdem ist der Einfluss der Turbulenz, wiedergespiegelt durch die Reynolds-Zahl, zu erkennen.

Für einen Monolithen lassen sich für die Nußelt-Zahl in der Literatur verschiedene Näherungen, s. Tab. 2.5, finden. Sehr ähnliche Korrelationen lassen sich

Tabelle 2.5: Verschiedene Korrelationen der Nußelt-Zahl für einen monolithischen Reaktor.

$\text{Nu}_{\text{Mon}} = 2,976 \left(1 + 0,095 \text{Re} \text{Pr} \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}}\right)^{0,45}$	nach Hawthorne [43]
$\text{Nu}_{\text{Mon}} = 0,571 \left(\text{Re} \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}}\right)^{0,67}$	nach Vortruba [102]
$\text{Nu}_{\text{Mon}} = 0,0767 \left(1 + \text{Re} \text{Pr} \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}}\right)^{0,829}$	nach Bennet et al. [15]

auch für die Sherwood-Zahl finden, s. Tab. 2.6. Die charakteristische Länge L_{Mon} in den Gleichungen der Tabellen 2.5 und 2.6 entspricht der Länge des Reformers. Lediglich die Haupteinflussfaktoren, wie die Reynolds-Zahl, das Verhältnis von hydraulischem Durchmesser zu Reaktorlänge sowie die Schmidt- bzw. Prandtl-Zahl sind in den Gleichungen identisch, die Vorfaktoren und Exponente variieren stark. Dementsprechend groß ist auch die Streuung der resultierenden Sherwood- und Nußelt-Zahlen. Die geringsten und größten Werte dieser Korrelationen unterscheiden sich bis zu einem Faktor von 3 [25]. Die Anwendung einer dieser Gleichungen und eine Abschätzung der Parameter

Tabelle 2.6: Verschiedene Korrelationen der Sherwood-Zahl für einen monolithischen Reaktor.

$Sh_{\text{Mon}} = 2,976 \left(1 + 0,095 \text{Re} \text{Sc} \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}}\right)^{0,45}$	nach Hawthorne [43]
$Sh_{\text{Mon}} = 0,705 \left(\text{Re} \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}}\right)^{0,43} \text{Sc}^{0,56}$	nach Vortruba [102]
$Sh_{\text{Mon}} = 0,0767 \left(1 + \text{Re} \text{Sc} \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}}\right)^{0,829}$	nach Bennet et al. [15]
$Sh_{\text{Mon}} = 0,766 \left(\text{Re} \text{Sc} \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}}\right)^{0,483}$	nach Ullah et al. [100]

für den monolithischen Reaktor in der Gasturbine führt ebenfalls zu einer großen Unsicherheit.

Die Skalierung auf Basis von Kennzahlen darf nur bei geometrischer Ähnlichkeit angewendet werden. Der Monolith und die Pelletschüttung sind jedoch geometrisch nicht ähnlich. Bei der Skalierung des Monoliths wird daher auf den direkten Vergleich physikalischer Größen, wie der Reaktionsrate, der Diffusionsrate und der Wärmeleitung zurückgegriffen.

2.2.2.2 Skalierung anhand physikalischer Größen

Um die in dieser Arbeit gezeigten experimentellen Ergebnisse, die bei atmosphärischen Bedingungen erzeugt wurden, auf den Gasturbinendruck und die größere Geometrie zu übertragen, müssen die makrokinetische Reaktionsrate und damit die diffusiven Stoffströme zur Oberfläche, die diffusiven Stoffströme im Katalysator, der Wärmetransport im Katalysator und der Wärmeaustausch mit der Oberfläche ebenfalls mit dem Produkt der Skalierungsfaktoren für Druck und Geometrie $k_\pi \cdot k_G$ skalieren. Für das Druckverhältnis wird im Folgenden der Wert von 20 angenommen. Die Vorgehensweise lässt sich aber auch auf andere Druckverhältnisse übertragen. Im Folgenden wird ein Satz an Gleichungen präsentiert, anhand dessen ein Reformierungsreaktor als Monolith mit ähnlichem Umsatz wie der Prüfstand für die Anwendung in einer GT ausgelegt werden kann.

Im Abschnitt 2.2.1.3 wurde bereits gezeigt, dass die intrinsische Reaktionsrate mit dem Partialdruck des Methans und damit bei gleicher Zusammensetzung mit dem Gesamtdruck skaliert. Damit für den größeren Massenstrom unter Druck der Umsatz ebenfalls nach der gleichen Aufenthaltszeit wie im Prüfstand abgeschlossen ist, muss die beobachtete, also makrokinetische Reaktionsrate um den Faktor der Druckskalierung zunehmen, also:

$$k_{\pi} k_G \dot{n}_{CH_4, \text{makro}, 1 \text{ bar}} \leq \dot{n}_{CH_4, \text{makro}, 20 \text{ bar}} \quad (2.18)$$

Die makrokinetische Reaktionsrate ist proportional zum Produkt des Katalysatorwirkungsgrads und der intrinsischen Kinetik, sowie zur gesamten Katalysatormasse. Die Katalysatormasse ergibt sich wiederum aus dem Produkt des gesamten Volumens der Schüttung bzw. des Monoliths und des Katalysatordichte im Gesamtvolumen des Reformierungsreaktors ξ_{Kat} . Für die Pelletschüttung heißt die letztgenannte Größe Schüttdichte. Es kann also Gl. 2.19 abgeleitet werden.

$$k_{\pi} k_G \eta_{1 \text{ bar}} r_{\text{int}, 1 \text{ bar}} \xi_{\text{Kat, Sch}} V_{\text{Sch}} \leq \eta_{20 \text{ bar}} r_{\text{int}, 20 \text{ bar}} \xi_{\text{Kat, Mon}} V_{\text{Mon}} \quad (2.19)$$

Der Wärmeaustausch zwischen Katalysator und Gas wird durch die Nußelt-Zahl beschrieben. Für den auf die Temperaturdifferenz bezogenen Wärmestrom ergibt sich,

$$\frac{\dot{Q}}{\Delta T} = \alpha A = \text{Nu} \frac{\lambda_f}{L} A. \quad (2.20)$$

Der Wärmestrom muss in der GT-Anwendung um den Faktor $k_{\pi} \cdot k_G$ größer werden, allerdings ist das treibende Potential, also die Temperaturdifferenz, im Prüfstand und in der Anwendung unter Druck das gleiche. Daraus kann Gl. 2.21 gefolgert werden.

$$k_{\pi} k_G \text{Nu}_{\text{Sch}} \frac{\lambda_{f, 1 \text{ bar}}}{d_p} A_{\text{PS}} = \text{Nu}_{\text{Mon}} \frac{\lambda_{f, 20 \text{ bar}}}{d_H} A_{\text{Mon}} \quad (2.21)$$

Für den Stoffmengenstrom der Filmdiffusion bezogen auf den Konzentrationsgradienten gilt,

$$\frac{\dot{n}_{CH_4, \text{Diff}}}{\Delta C_{CH_4}} = \beta A = \text{Sh} \frac{D_{CH_4}}{L} A. \quad (2.22)$$

Der diffusive Stoffstrom wird über die Sherwood-Zahl beschrieben. Der Stoffmengenstrom muss um den Faktor $k_{\pi} \cdot k_G$ größer werden. Da jedoch auch

der Konzentrationsgradient um den Faktor des Druckverhältnisses anwächst, muss der Ausdruck auf der rechten Seite in Gl. 2.22 nur geometrisch skaliert werden. Es muss also folgende Beziehung gelten,

$$k_G \text{Sh}_{\text{Sch}} \frac{D_{\text{CH}_4, 1 \text{ bar}}}{d_p} A_{\text{PS}} = \text{Sh}_{\text{Mon}} \frac{D_{\text{CH}_4, 20 \text{ bar}}}{d_H} A_{\text{Mon}}. \quad (2.23)$$

Die Sherwood-Zahl der Schüttung Sh_{Sch} wird nach Beziehung 2.17 bestimmt, die Diffusivitäten nach dem Gesetz von Chapman-Enskog, s. Gl. 2.3. Der Sauterdurchmesser $d_p = 6,8 \text{ mm}$ und die freie Oberfläche der Katalysatorpellets im Prüfstand $A_{\text{PS}} = 9,7 \text{ m}^2$ sind bekannt.

Die Wärmeleitung im Katalysator ist bisher noch nicht betrachtet worden. Die Prater-Zahl β_{Pr} , die das Verhältnis aus Wärmequelle (oder Senke) zur Wärmeleitung beschreibt, wird um den Druckskalierungsfaktor betragsmäßig größer. Jedoch geht in diese Größe kein geometrischer Parameter ein. Sie kann daher nicht zur Auslegung des monolithischen Reaktors dienen. Im Abschnitt 4.2.1 wird jedoch der Einfluss der größeren Prater-Zahl auf den zu erwartenden Umsatz des Monoliths diskutiert.

Die Gleichungen 2.19, 2.21 und 2.23 dienen der Grobauslegung des Reaktors für den Anwendungsfall in einer Gasturbine. Diese wird in Abschnitt 4.2.1 gezeigt.

2.3 Verbrennung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die vorgemischte, homogene Verbrennung in der Gasphase mit einem brennbaren Gas als Brennstoff und Luft als Oxidator diskutiert. Dies ist die vorwiegend in stationären Gasturbinen angewendete Art der Verbrennung. Die Verbrennung wird als *vorgemischt* bezeichnet, wenn Oxidator und Brennstoff vor dem Bereich, in dem die Reaktion stattfindet, zusammengeführt und vermischt werden. Die Vormischung ermöglicht ein Einstellen der lokalen Luftzahl der Verbrennung. Die Luftzahl λ einer Verbrennung ist in der Gl. 2.24 angegeben. Sie ist definiert als das Verhältnis der

Luft- und Brennstoffmassenströme zu dem stöchiometrischen Verhältnis dieser Massenströme.

$$\lambda = \frac{\dot{m}_L / \dot{m}_B}{(\dot{m}_L / \dot{m}_B)|_{st}} \quad (2.24)$$

Die Verbrennung mit einer Luftzahl kleiner als eins wird als fett oder unterstöchiometrisch, mit einer Luftzahl größer als eins, als mager oder überstöchiometrisch bezeichnet. Eine fette Verbrennung von Erdgas führt durch eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zu hohen Konzentrationen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Produktgas [53]. Bei der mageren Verbrennung liegt das thermodynamische Gleichgewicht sehr weit auf der Seite der Endprodukte, also Kohlendioxid und Wasser. Im Folgenden werden einige wichtige Eigenschaften der vorgemischten Verbrennung beschrieben. Es wird ebenfalls auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verbrennung von Erd- und Synthesegas eingegangen. Die im weiteren Verlauf gezeigten Eigenschaften der Erd- und Synthesegasverbrennung werden mit der in Tabelle 2.7 angegebenen Zusammensetzung der Brennstoffe berechnet. Das Erdgas entspricht dem für die Reformierungs- und Verbrennungsversuche verwendeten Erdgas. Das Referenz-Synthesegas entspricht einer mittlere

Tabelle 2.7: Zusammensetzung des Erd- und Synthesegases. Alle Anteile in Volumenprozent.

	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂	H ₂ O	N ₂
Erdgas	0,0	0,33	96,32	1,86	0,45	0,14	0,0	0,0	0,86
Synthesegas	2,0	8,8	3,1	0,0	0,0	0,0	27,0	30,0	29,1

ren Zusammensetzung des im Zuge der Experimente in dieser Arbeit produzierten Synthesegases. Da in Gasturbinen und in dieser Arbeit ausschließlich die magere Verbrennung eingesetzt wird, werden auch die folgenden Ausführungen zu den Verbrennungseigenschaften nur auf den mageren Bereich bezogen.

2.3.1 Adiabate Flammentemperatur

Wenn eine brennbare Reaktandenmischung adiabatisch und isobar bis zum chemischen Gleichgewicht reagiert, nimmt das Produktgas die adiabate Flammentemperatur T_{ad} an [58]. Die adiabate Flammentemperatur ist ein wichtiges Maß für die Reaktivität und beeinflusst stark das Emissionsverhalten. Berechnet werden kann sie durch die iterative Lösung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik und der Minimierung der Gibbs-Energie. In Abb. 2.6 sind für Erd- und Synthesegas die adiabaten Flammentemperaturen über der Luftzahl für verschiedene Reaktandentemperaturen T_{Reak} bei einem Druck von 1 bar aufgetragen. Es zeigt sich eine nicht-lineare Abhängigkeit der adiabata-

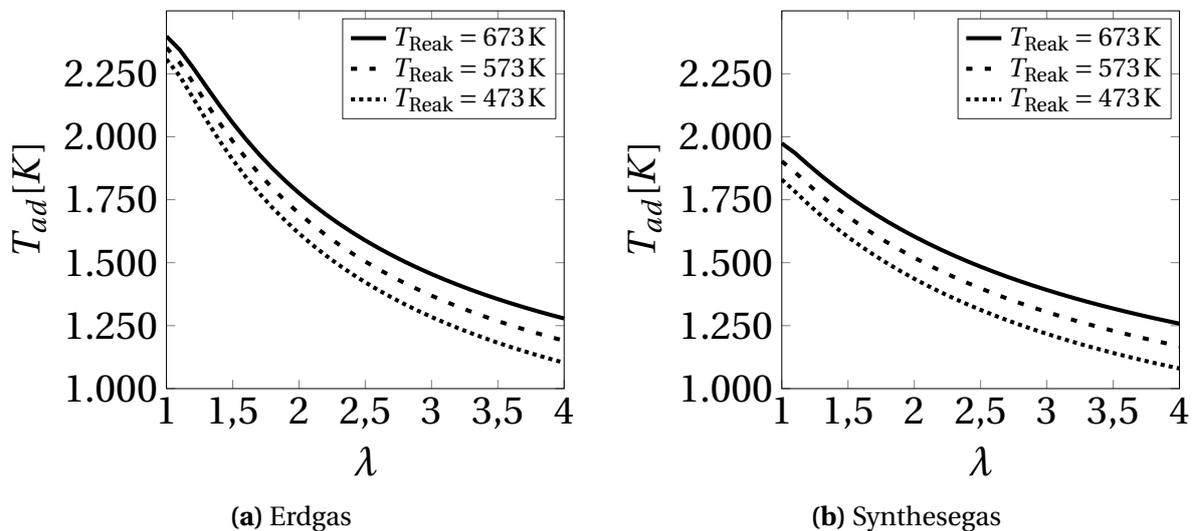


Abbildung 2.6: Adiabate Flammentemperatur der Erdgas- und Synthesegasverbrennung bei verschiedenen Reaktandentemperaturen.

ten Flammentemperatur von der Luftzahl. Für Erdgas werden deutlich höhere Temperaturen erreicht als für Synthesegas. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bereits einige Komponenten des Synthesegases oxidiert sind und damit bereits ein geringeres Energieniveau erreicht haben. In der Praxis ist jedoch das Synthesegas heißer als das Erdgas. Hieraus erhöht sich die Temperatur der Edukte. Eine höhere Edukttemperatur führt wiederum zu einer höheren Flammentemperatur.

In Abb. 2.7 ist ein Vergleich der Erd- und Synthesegasverbrennung mit ei-

ner adiabaten Synthesegaserzeugung und der daraus resultierenden höheren Edukttemperatur dargestellt. Das Synthesegas besteht also aus der Gleichgewichtszusammensetzung einer Mischung aus Luft, Erdgas und Wasserdampf. Der Unterschied der adiabaten Flammentemperatur ist nun deutlich geringer. In diesem Fall rührt der Unterschied nur noch daher, dass in der Brenngasmischung für das Synthesegas Wasserdampf enthalten ist und dieser einen thermischen Ballast darstellt.

Der Gesamtdruck hat, wie in Abb. 2.7 ebenfalls zu sehen, auf die adiabate Flammentemperatur nur einen geringen Einfluss. Bei Temperaturen unterhalb von 2000 K ist die Erdgasverbrennung quasi eine äquimolare Reaktion. Der Druck beeinflusst demnach das Gleichgewicht nicht. Bei Temperaturen oberhalb von 2000 K treten vermehrt Rückreaktionen der Endprodukte, wie Kohlendioxid und Wasser, zu Zwischenprodukten, wie Kohlenmonoxid und Wasserstoff, auf. Diese Veränderung des Gleichgewichtes geht mit einer größeren Stoffmenge einher. Daher werden diese endothermen Rückreaktionen durch den Druck zumindest teilweise unterdrückt und die Temperaturen fallen in diesem Bereich geringfügig höher aus. Für diese Arbeit ist der Bereich von unter 2000 K interessant. Der Einfluss des Gesamtdruckes auf die adiabate Flammentemperatur kann daher vernachlässigt werden.

2.3.1.1 Abhängigkeit der Gasturbinenleistung von der Flammentemperatur

Durch das Einspritzen von Brennstoff und dessen Verbrennung steigen die Temperatur und damit Enthalpie des Gasgemisches in der Brennkammer. Dieses Heißgas expandiert in der Turbine. Die mechanische Leistung der Turbine treibt wiederum den Kompressor an. Überschüssige Leistung wird in einem Generator zu Strom umgewandelt. Je höher die Temperatur des Heißgases, desto größer ist dessen Enthalpie und damit dessen Fähigkeit, Arbeit zu verrichten. Die Synthesegaserzeugung beeinflusst neben der Flammentemperatur, durch die Dampfeindüsung auch den Massenstrom, der in der Turbine expandiert. Im Erdgasbetrieb ist dieser Massenstrom nur um den Erdgasmassenstrom größer als im Kompressor. Ein größerer Massenstrom kann ebenfalls mehr Arbeit verrichten. Unter Berücksichtigung dieser beiden Effek-

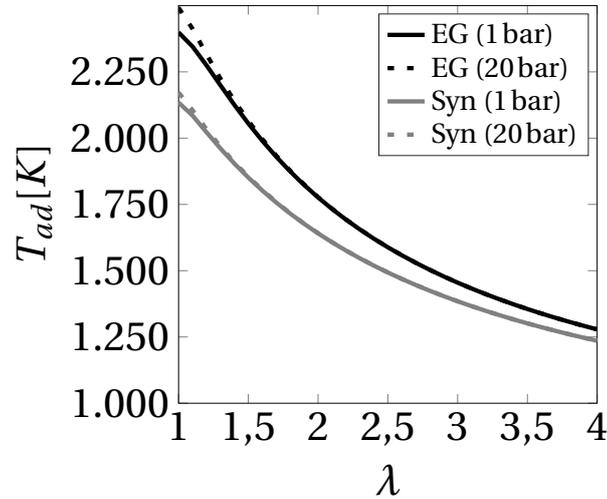


Abbildung 2.7: Adiabate Flammentemperatur der Erdgas- und Synthesegasverbrennung bei einem Druck von 1 bar und 20 bar; Lufttemp. $T_L = 673$ K, Erdgastemp. $T_{EG} = 300$ K, Dampftemp. $T_D = 800$ K.

te, lässt sich die relative Leistung einer Gasturbine nach dem Joule-Brayton-Zyklus im Synthesegasbetrieb bezogen auf den Erdgasbetrieb nach Gl. 2.25 beschreiben,

$$\frac{\dot{W}_{\text{tech,Syn}}}{\dot{W}_{\text{tech,EG}}} = \frac{\frac{\dot{m}_{\text{Turb,Syn}}}{\dot{m}_{\text{Komp}}} T_{ad,\text{Syn}} \left(\frac{1}{\pi^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} - 1 \right) + T_U \left(\pi^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right)}{\frac{\dot{m}_{\text{Turb,EG}}}{\dot{m}_{\text{Komp}}} T_{ad,\text{EG}} \left(\frac{1}{\pi^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} - 1 \right) + T_U \left(\pi^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right)}. \quad (2.25)$$

Für die Erdgasverbrennung mit einer Temperatur von $T_{ad,EG} = 1750$ K und einem Isentropenexponenten von $\kappa = 1,4$ ist die Leistung in Abhängigkeit von der Flammentemperatur der Synthesegasverbrennung und bei gleich angenommenem Isentropenexponent in Abb. 2.8 gezeigt. Der Massenstrom durch die Turbine entspricht bei der Erdgasverbrennung 1,03 und bei der Synthesegasverbrennung 1,07 mal dem Luftmassenstrom durch den Kompressor. Das Druckverhältnis π der GT hat nur einen geringen Einfluss auf die relative Leistung. Für die gleiche Flammentemperatur nimmt die relative Gasturbinenleistung durch den höheren Massenstrom um ca. 5 % zu. Weiterhin gilt, dass eine Reduktion der Temperatur um $\Delta T_{ad} = 100$ K etwa einer Leistungsreduktion von 10 % bezogen auf den niedrigen Lastpunkt im Erdgasbetrieb entspricht.

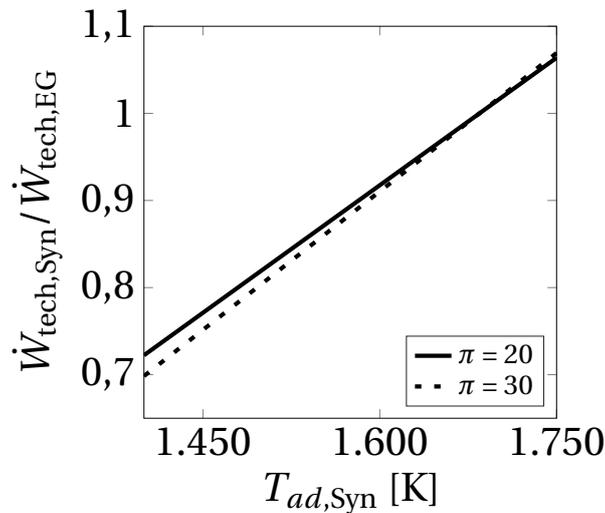


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Gasturbinenleistung von der Brennkammertemperatur bei Synthesegasbetrieb mit zwei verschiedenen Druckverhältnissen.

2.3.2 Laminare Flammen

Vorgemischte Flammen lassen sich in zwei relevante Bereiche einteilen, die Vorwärmzone und die Reaktionszone. In der Vorwärmzone werden die Reaktanden durch Wärmeleitung erhitzt. Dies ist ein rein physikalischer Prozess, es treten noch keine chemischen Reaktionen auf. Nachdem das Reaktandengemisch eine hinreichende Temperatur erreicht hat, beginnen die ersten chemischen Prozesse einzusetzen. Dieser Bereich der Flamme wird als Reaktionszone bezeichnet. In Abb. 2.9 ist vereinfacht die Unterteilung der Flamme in diese Zonen zu sehen. Die Dicke der Vorwärmzone wird hier als δ_l^T , die der Reaktionszone als δ_l^R bezeichnet. Beide zusammen ergeben die Flammendicke δ_l . Der Anteil der Reaktanden ist in der Abbildung Y_{Reak} , die Umsatzrate der Reaktanden wird $\dot{\omega}_R$ bezeichnet.

In der Reaktionszone entstehen Radikale, die beim Kontakt mit Frischgas, deren Reaktion initiieren. Als Frischgas wird die noch nicht zur Reaktion gebrachte Reaktandenmischung bezeichnet. Der Beginn der Reaktion wird durch eine erhöhte Temperatur und die damit einhergehende höhere Stoß-

frequenz der Gasmoleküle begünstigt. Sowohl die Temperatur wie auch die Radikalkonzentration beeinflussen demnach die Reaktion. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher sowohl die Wärmeleitung als auch die Stoffdiffusion wichtig. Beide Größen, aber auch die geometrische Form der Flammenfront werden von der Turbulenz beeinflusst. Eine Flamme in einer turbulenten Strömung zeichnet sich daher durch andere Eigenschaften aus als eine in einer laminaren Strömung. Die turbulente Flamme werden im Abschnitt 2.3.3 näher besprochen.

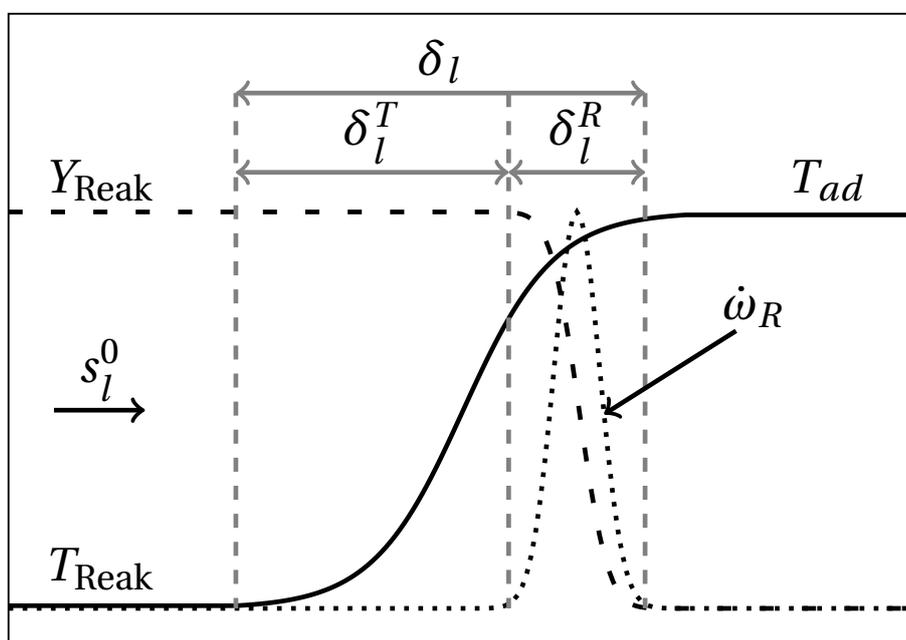


Abbildung 2.9: Schema einer laminaren, eindimensionalen Flamme.

Für das Verständnis der turbulenten Flamme ist jedoch zunächst eine Diskussion der laminaren Flamme wichtig. Eine wichtige Eigenschaft, neben der schon angesprochenen Flammendicke, ist die laminare Flammengeschwindigkeit. Experimentell wird diese Größe meist in Versuchen mit Bunsenbrennern über einfache Bilanzen ermittelt [38, 59, 75, 90]. Sie lässt sich jedoch auch anhand von eindimensionalen Simulationen mittels eines geeigneten Reaktionsmechanismus berechnen. Im Zuge dieser Arbeit wird zur Berechnung von laminaren Flammen der GRI3.0 Mechanismus [92] und Cantera v.2.2 [40] verwendet.

Eine Einflussgröße auf die laminare Flammengeschwindigkeit ist die Streckung κ_s . Streckung ist definiert als die normierte Änderungsrate der Flammenfläche A_F , s. Gl. 2.26. Streckung entsteht zum einen durch die Dehnung von Fluidelementen und zum anderen aus der Wölbung der Flammenfront.

$$\kappa_s = \frac{1}{A_F} \frac{dA_F}{dt} \quad (2.26)$$

Die Streckung beeinflusst die Wärme- und Stoffübertragung in der Flamme. Im Nachfolgenden werden die Eigenschaften laminarer Flammen für Erd- und Synthesegas bei einem Druck von 1 bar und 20 bar zunächst für den ungestreckten und dann für den gestreckten Fall diskutiert.

2.3.2.1 Ungestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit

Stabilisiert sich in einer laminaren Strömung eine ungestreckte, planare Flamme, so wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme relativ zum Fluid als ungestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit s_l^0 bezeichnet. Die adiabate Flammentemperatur hat einen großen Einfluss auf die Flammengeschwindigkeit. Die Erd- und Synthesegasflammen werden daher mit gleicher adiabater Flammentemperatur berechnet. Neben dem Heizwert, der vom Brennstoff vorgegeben wird, haben noch die Temperatur der Reaktanden und die Luftzahl einen Einfluss auf die adiabate Flammentemperatur. Im Nachfolgenden wird die Luftzahl ebenfalls konstant gehalten und die Temperatur der Reaktanden für alle Mischungen dahingehend angepasst, dass die adiabate Flammentemperatur von $T_{ad} = 1700\text{ K}$ sowohl für den Erdgas- als auch für den Synthesegasfall erreicht wird. Es wäre auch möglich, die Reaktandentemperatur konstant zu halten und die Luftzahl entsprechend anzupassen, um die gleiche adiabate Flammentemperatur für die Erd- und Synthesegasfälle zu erreichen. Die letztgenannte Vorgehensweise ändert nichts an den nachfolgenden Schlussfolgerungen.

In Abb. 2.10a sind die Hauptspezies einer Erdgasflamme und in Abb. 2.10b einer Synthesegasflamme für eine Verbrennung mit der Luftzahl von $\lambda = 2,0$ und einer adiabaten Flammentemperatur von $T_{ad} = 1700\text{ K}$ bei einem Ge-

samtdruck von 1 bar über der Laufkoordinate z aufgetragen. In der Erdgasflamme reagieren Methan und Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxid. Der Kohlendioxidanteil verläuft ähnlich wie der Wasseranteil und ist wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Am Anfang der Reaktionszone wird Kohlenmonoxid gebildet und baut sich zum Ende hin wieder ab. Genauso wird Wasserstoff in sehr kleinen Mengen gebildet, jedoch ist dies bei der Skalierung der Ordinate nicht ersichtlich. Der Abbau von Kohlenmonoxid verläuft sehr träge und ist am rechten Rand der Abbildung noch nicht vollständig abgeschlossen.

Die Verläufe der Hauptspezies in der Synthesegasflamme sind ähnlich. In den Reaktanden sind neben Methan und Sauerstoff nun auch Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff vorhanden. Außerdem ist weniger Sauerstoff in der Mischung, da zur vollständigen Oxidation des Synthesegases weniger Sauerstoff benötigt wird. Unterschiedlich sind jedoch die Dicken der beiden Flammen. Während diese für die Erdgasflamme ungefähr einen Wert von 1 mm annimmt, ist der Wert für die Synthesegasflamme etwas kleiner.

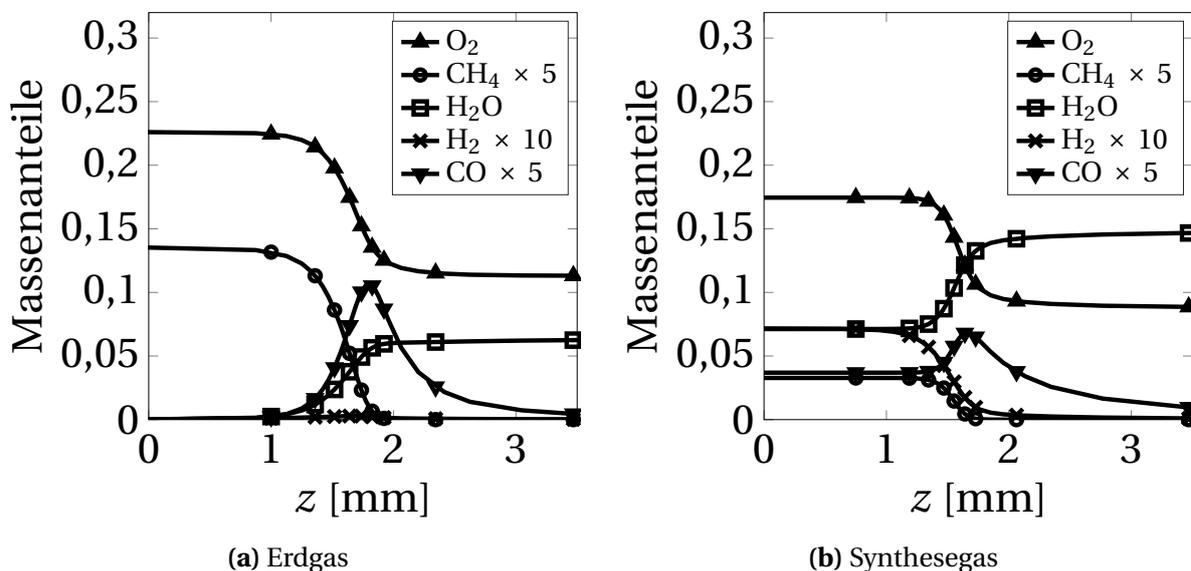


Abbildung 2.10: Verlauf der Hauptspezies in einer ungestreckten, laminaren Flamme bei einem Druck von 1 bar.

In Abb. 2.11a sind die Hauptspezies der Erdgas- und in Abb. 2.11b der Synthesegasflamme für einen Gesamtdruck von 20 bar aufgetragen. Die Abbil-

dungen sind ähnlich zu denen bei 1 bar. Unterschiede zeigen sich vor allem in der Flammendicke. Diese ist bei hohem Druck eher in der Größenordnung von 0,1 mm. Außerdem ist zu erkennen, dass die Produktion der Zwischenspezies Kohlenmonoxid schwächer ausfällt. Der Gesamtdruck hat auf das GGW der äquimolaren Methanverbrennung keinen Einfluss. Bei der Produktion von Zwischenspezies wie Kohlenmonoxid und Wasserstoff vergrößert sich jedoch die Stoffmenge und ein höherer Druck reduziert die Produktion dieser Zwischenspezies.

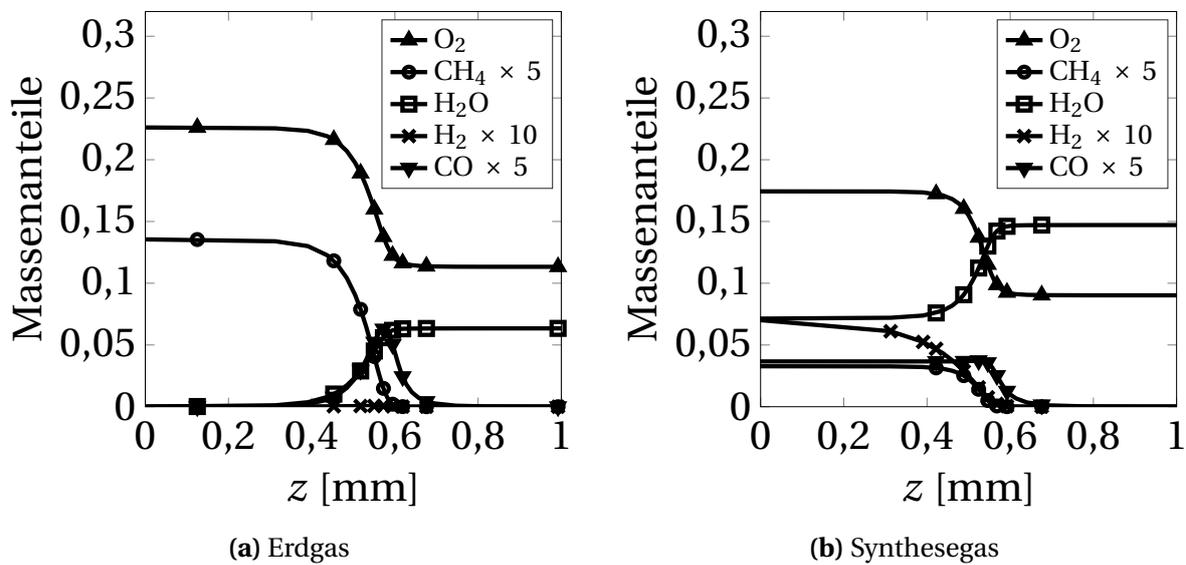


Abbildung 2.11: Verlauf der Hauptspezies in einer ungestreckten, laminaren Flamme bei einem Druck von 20 bar.

Die ungestörte Anströmgeschwindigkeit, bei der sich die simulierte, eindimensionale, ungestreckte, laminare Flamme stabilisiert, ist die bereits erwähnte berechnete, ungestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit s_l^0 . Aus dem Temperaturverlauf der simulierten Flamme lässt sich weiterhin die thermische Flammendicke nach Gl. 2.27 berechnen,

$$\delta_l^T = \frac{T_{ad} - T_{Reak}}{\max\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)}. \quad (2.27)$$

Das Verhältnis dieser beiden Größen ist ein Zeitmaß für die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion. Dieses wird chemisches Zeitmaß⁴ τ_{chem} genannt

⁴engl.: chemical time scale

und ist nach [58] definiert als,

$$\tau_{\text{chem}} = \frac{\delta_l^T}{s_l^0}. \quad (2.28)$$

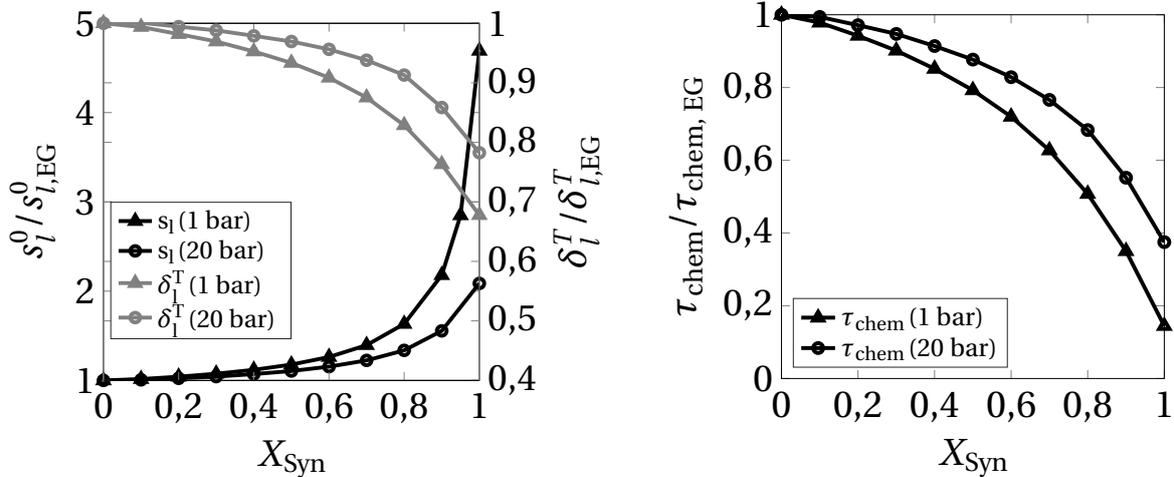
Für die Erdgasverbrennung mit einer adiabaten Flammentemperatur von $T_{ad} = 1700\text{K}$ und einer Luftzahl von $\lambda = 2,0$ ergeben sich für die drei zuvor genannten Größen die in Tabelle 2.8 gezeigten Werte.

Tabelle 2.8: Geschwindigkeit, Dicke und chemisches Zeitmaß einer laminaren Erdgasflamme bei 1 bar und 20 bar.

	s_l^0 [cm/s]	δ_l^T [mm]	τ_{chem} [ms]
1 bar	36,6	0,72	1,98
20 bar	6,5	0,17	2,70

Zur Stabilisierung einer Flamme im Temperaturbereich unterhalb von 1700 K soll im Zuge dieser Arbeit das Erdgas durch das reaktivere Synthesegas als Brennstoff substituiert werden. Daher ist der Einfluss einer Synthesegaszumischung auf die Eigenschaften einer Erdgasflamme von Interesse. In der Abbildung 2.12 ist die Veränderung der Flammengeschwindigkeit und -dicke, sowie des chemischen Zeitmaßes mit steigendem Stoffmengenanteil X_{Syn} an Synthesegas im Brennstoffgemisch aus Erd- und Synthesegas dargestellt. In der Abbildung 2.12a sind die Flammengeschwindigkeit und -dicke für einen Druck von 1 bar und 20 bar dargestellt. Zur Entdimensionierung der Darstellung wurden die in Tab. 2.8 angegebenen Werte für die reine Erdgasverbrennung verwendet. Die laminare Flammengeschwindigkeit steigt durch die Substitution des Erdgases mit Synthesegas zunächst langsam und ab einem Anteil von $X_{\text{Syn}} > 0,4$ deutlicher an. Für den geringeren Druck ist dieses Verhalten ausgeprägter. Die reine Synthesegasverbrennung erreicht fast das fünffache der Flammengeschwindigkeit der Erdgasflamme. Bei 20 bar liegt das Verhältnis nur ungefähr bei 2. Die Flammendicken nehmen mit einem zunehmenden Synthesegasanteil ab. Beim geringeren Druck ist die Abnahme etwas stärker als beim hohen.

Die Abb. 2.12b zeigt das jeweils resultierende chemische Zeitmaß. Für beide



(a) Laminare Flammengeschwindigkeit und -dicke

(b) Chemisches Zeitmaß

Abbildung 2.12: Einfluss des Synthesegasanteils im Brennstoff X_{Syn} auf die laminare Flamme für einen Gesamtdruck von 1 bar und 20 bar.

Drücke nehmen die chemischen Zeitmaße stark ab. Der chemische Umsatz läuft also mit zunehmendem Synthesegasanteil im Brennstoff deutlich schneller ab. Das Verhältnis der Zeitmaße der reinen Synthesegas zur Erdgasverbrennung liegt für 1 bar bei ungefähr 0,2 und bei 20 bar bei ungefähr 0,4. Der hohe Wasserstoffanteil im Synthesegas steigert dessen Reaktivität und ist damit der Hauptgrund für die oben beschriebenen Veränderungen der laminaren Flammeneigenschaften.

Mithilfe des chemischen Zeitmaßes lässt sich eine Damköhlerzahl definieren, anhand derer Korrelationen zum mageren Flammenlöschen aufgestellt werden können. Diese Korrelationen werden im Abschnitt 2.3.6 vorgestellt.

2.3.2.2 Gestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit

Reale Flammen unterliegen immer einer gewissen Streckung κ_s . Die gestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit lässt sich für geringe Streckungsraten nach der Gl. 2.29 berechnen [79],

$$s_l = s_l^0 - L_M \kappa_s. \quad (2.29)$$

Nach [79] gilt diese lineare Näherung im Bereich von $\kappa_s \ll \frac{s_l^0}{\delta_l}$. Die Markstein-Länge L_M ist eng verknüpft mit der Markstein-Zahl $M = L_M/\delta_l$. Für die Markstein-Zahl, bezogen auf die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes, findet man eine Proportionalität zu einem Term in Abhängigkeit von der Lewis-Zahl, $M \propto (Le - 1)$ [22]. Die Lewis-Zahl gibt das Verhältnis der Wärmeleitung zur Stoffdiffusion an. Die Lewis-Zahl für magere Erdgas-Luft-Gemische ist in der Nähe von 1 [59]. Damit ist die laminare Flammengeschwindigkeit weitestgehend unabhängig von der Streckung. Ein mageres Wasserstoff-Luft-Gemisch hat eine Lewis-Zahl kleiner als 1. Dadurch nimmt die gestreckte, laminare Flammengeschwindigkeit durch geringe Streckungswerte zu. Dies gilt durch deren Wasserstoffanteil auch für Synthesegasflammen [74].

In Abb. 2.13 ist der Einfluss von geringen Streckungsraten auf die laminare Flammengeschwindigkeit eines Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgemischs gezeigt. Die Reaktantentemperatur liegt hier bei $T_{\text{Reak}} = 300\text{K}$ und die Luftzahl $\lambda = 1,67$. Für die gezeigten Drücke steigt die laminare Flammengeschwindigkeit mit der Streckungsrate linear an. Die Steigung entspricht der negativen Markstein-Länge. Bei einem Druck von 1 bar fällt die Steigung größer aus.

Große Werte für die Streckungsrate können allerdings auch zum Verlöschen der Flamme führen. In Abb. 2.14 sind experimentelle Daten zu Verlöschungstreckungsraten⁵ κ_{ext} aus der Literatur [51] gezeigt. Die Abbildung zeigt, dass je nach Luftzahl unterschiedliche Streckungsraten zum Verlöschen einer Flamme führen. Je näher die Luftzahl an der Stöchiometrie liegt, desto stabiler brennt die Flamme und damit müssen die Streckungsraten, die zum Verlöschen der Flamme führen, größer sein. Durch die Zugabe von Wasserstoff ist die Flamme dazu im Stande, größeren Streckungsraten bei gleichbleibender Luftzahl zu widerstehen.

Es gibt Ansätze, aus der Verlöschungstreckungsrate κ_{ext} ein Kriterium zum mageren Flammenlöschen abzuleiten. Diese werden im Abschnitt 2.3.6 diskutiert.

⁵engl.: extinction strain rate

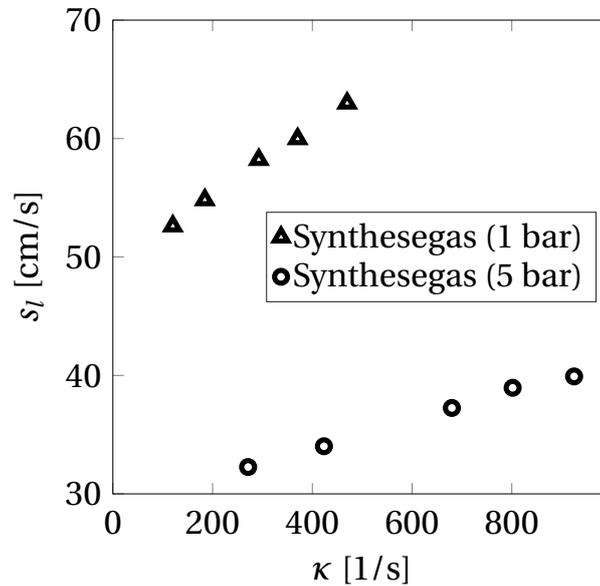


Abbildung 2.13: Einfluss geringer Streckungsraten auf die laminare Flammengeschwindigkeit einer Mischung aus 50%vol CO und 50%vol H_2 bei einem Gesamtdruck von 1 bar und 5 bar nach [63].

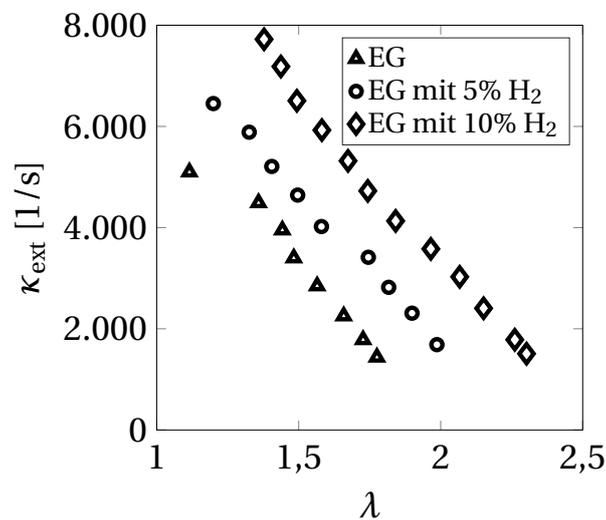


Abbildung 2.14: Einfluss von Wasserstoffzugabe auf das Flammenlöchen durch hohe Streckungsraten nach [51].

2.3.3 Turbulente Flammen

Stochastisch auftretende Geschwindigkeitsschwankungen werden als Turbulenz bezeichnet. Hohe Geschwindigkeiten und eine hohe Dichte in Gasturbinenbrennkammern führen zu einer hohen Reynolds-Zahl und damit zu einer turbulenten Strömung. Die Eigenschaften turbulenter Flammen werden nicht nur von der Chemie des Reaktandengemisches, sondern auch von der Turbulenz bestimmt. Turbulenz tritt in Form von Wirbeln auf. Diese Wirbel lassen sich anhand des Durchmessers und der Umfangsgeschwindigkeit charakterisieren. Die größten Längenskalen der turbulenten Wirbel l_t sind in der Größenordnung der charakteristischen Länge der Geometrie L_G [80]. In diesen Skalen wird turbulente Energie vom mittleren Strömungsfeld eingetragen [80]. Diese großen Wirbel zerfallen in immer kleinere Wirbel. Die kleinsten auftretenden Wirbel sind von der Größe η , dem Kolmogorov-Längenmaß [80]. Darunter wird Energie durch Reibung dissipiert und in Wärme umgewandelt. Analog zu den Längenmaßen werden den Wirbeln auch Geschwindigkeitsmaße zugeordnet. Die größten Wirbel haben eine Geschwindigkeit u' , bei den kleinsten Wirbeln wird diese Geschwindigkeit u_η genannt. Die Umfangsgeschwindigkeit der größten Wirbel wird als turbulente Schwankungsgeschwindigkeit u' bezeichnet und ist eine Größenordnung kleiner als die mittlere Strömungsgeschwindigkeit U [80].

Je nach Verhältnis der turbulenten Längenmaße zur Dicke der Flamme und der turbulenten Schwankungsgeschwindigkeit zur Flammengeschwindigkeit, lässt sich die Beeinflussung der Flamme durch die Turbulenz in unterschiedliche Regime einteilen. Eine Darstellung der einzelnen Regime nach Peters [77] ist in Abb. 2.15 zu sehen. Im Nachfolgenden werden die Grenzen und Regime in diesem Diagramm erläutert.

Zur Abgrenzung der turbulenten von laminaren Flammen wird zunächst eine Reynolds-Zahl Re_t auf Basis turbulenter Größen definiert,

$$Re_t = \frac{u' l_t}{\nu}. \quad (2.30)$$

Mit der Annahme, dass die Schmidt-Zahl $Sc = 1$, also der diffusive Impuls gleich dem Stofftransport ist, und die laminare Flammendicke definiert wer-

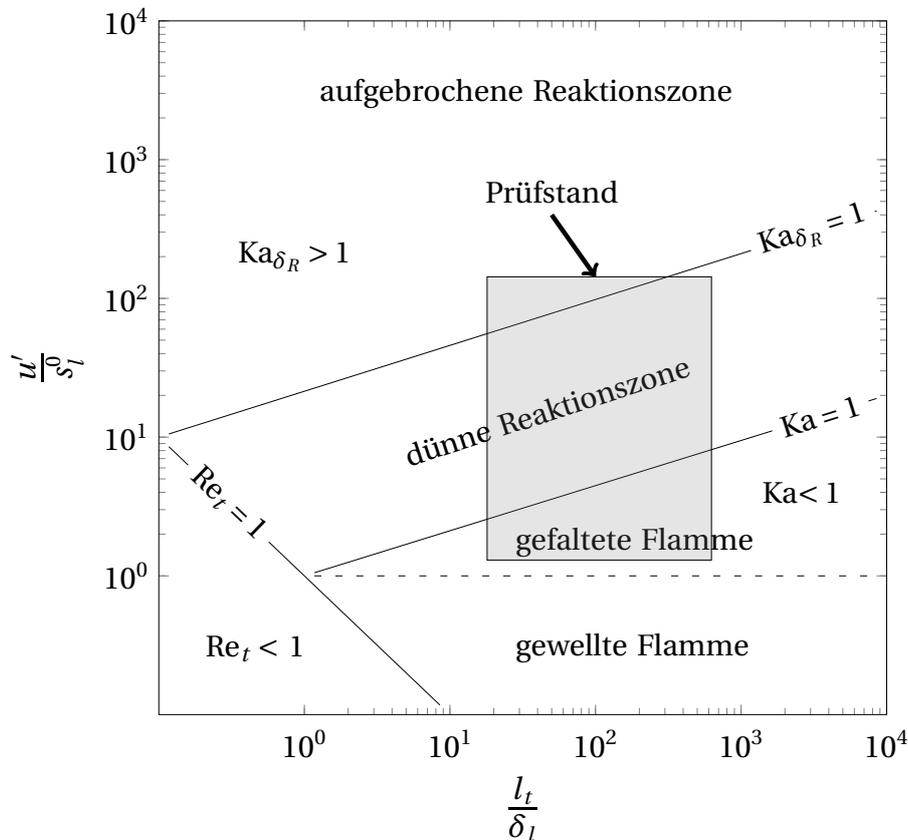


Abbildung 2.15: Diagramm zum Einfluss der Turbulenz auf die Verbrennung nach Peters [77].

den kann als $\delta_l = D/s_l^0$ [77], ergibt sich aus der Gl. 2.30 folgende Darstellung,

$$Re_t = \frac{u' l_t}{s_l^0 \delta_l}. \quad (2.31)$$

In Gl. 2.31 wird eine Reynolds-Zahl aus dem Vergleich einer turbulenten Geschwindigkeit und Länge und der laminaren Flammengeschwindigkeit und -dicke definiert. Für das Kriterium $Re_t > 1$ liegt eine turbulente Flamme vor, bei kleineren Werten eine laminare.

Wenn die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit kleiner ist als die laminare Flammengeschwindigkeit, also $\frac{u'}{s_l^0} < 1$ gilt, beschränkt sich der Einfluss der Turbulenz auf eine Wellung der Flamme. Dieser Bereich ist nur selten von praktischem Interesse, da die turbulenten Schwankungsgeschwindigkeiten

aufgrund der hohen mittleren Geschwindigkeiten in der Anwendung meistens größer sind.

Wenn die Schwankungsgeschwindigkeit größer ist als die Flammengeschwindigkeit, wird die Flammenfront verschoben. Man spricht von einer Faltung der Flamme und daher vom Regime *gefaltete Flamme*. Die innere Struktur der Flamme bleibt unverändert. Die Faltung erhöht jedoch die Flammenfläche und damit die chemische Umsatzrate.

Dieses Regime endet zu noch größeren Schwankungsgeschwindigkeiten hin beim Kriterium $Ka = 1$. Die Karlovitz-Zahl ist definiert als $Ka = \delta_f^2 / \eta^2$ [77]. Eine genaue Herleitung der Abhängigkeit der Kolmogorov-Länge η von den anderen turbulenten Größen, welches das Einzeichnen des Kriteriums ermöglicht, lässt sich bei Peters [77] nachlesen. Die Karlovitz-Zahl vergleicht die Kolmogorov-Länge mit der Flammendicke. Wenn $Ka > 1$ ist, können die kleinsten turbulenten Wirbel in die Flamme eindringen und beeinflussen damit ihre Struktur. Die Vorwärmzone wird aufgedickt und die Wärmeleitung durch die Turbulenz verbessert. In die innere Reaktionszone, die etwa um eine Größenordnung kleiner ist als die Flammendicke, können die kleinen turbulenten Strukturen weiterhin nicht eindringen. Die Reaktionszone bleibt in ihrer Struktur unverändert. Dieser Bereich wird als *dünne Reaktionszone* bezeichnet.

Wenn die Turbulenz weiter zunimmt, erreichen die kleinsten, turbulenten Strukturen eine Größe, die kleiner ist als die innere Reaktionszone. Dieser Bereich wird durch das Kriterium $Ka_{\delta_R} = \delta_R^2 / \eta^2 > 1$ vom Regime der *dünnen Reaktionszone* abgetrennt. Dieser Bereich wird entweder als homogener Rührreaktor oder als *aufgebrochene Reaktionszone* bezeichnet. Die kleinsten Wirbel können nun in die Reaktionszone eindringen und reißen diese unter Umständen auseinander. Dies führt zu einer Aufdickung der Reaktionszone und einer hohen Durchmischung. Es kann aber auch zum Verlöschen der Flamme führen, wenn die Reaktionszone durch den Eintrag von kalten Reaktanden zu stark abgekühlt wird.

In Abb. 2.15 ist ebenfalls eine Region eingezeichnet, die die entsprechenden Verhältnisse im Prüfstand angibt. Der Großteil der Flammen liegt im Bereich

der *dünnen Reaktionszone*. Dies entspricht auch den Bedingungen in einer realen Gasturbine. Basis der Berechnung der Region für den Prüfstand sind die in der Tab. 2.9 angegebenen Werte.

Tabelle 2.9: Abschätzung der im Prüfstand auftretenden Turbulenzgrößen zur Beurteilung der auftretenden Verbrennungsregime.

	Wertebereich	Berechnungsbasis
L_G	30 mm und 77 mm	Geometrische Längen
U	30-100 m s^{-1}	auftretende Geschwindigkeiten
l_t	15-62 mm	0,5 – 0,8 L_G nach Pope [80]
u'	1,5-20 m s^{-1}	0,05 – 0,2 U nach Pope [80]
δ_l	$9,9 \times 10^{-2}$ - $8,2 \times 10^{-1}$ mm	1-D Berechnung mit GRI3.0
s_l^0	0,14-1,14 m s^{-1}	1-D Berechnung mit GRI3.0
$\frac{l_t}{\delta_l}$	18-626	
$\frac{u'}{s_l^0}$	1,3-143	

2.3.3.1 Turbulente Flammengeschwindigkeit

Die turbulente Flammengeschwindigkeit ist eine in der Praxis interessantere Größe als die laminare, jedoch ist sie deutlich schwieriger zu definieren. Erste Ansätze von Damköhler [26] vergleichen die durch die Reaktion umgesetzten Massenströme einer turbulenten und einer laminaren Flamme. Daraus lässt sich folgender Zusammenhang zwischen der turbulenten und der laminaren Flammengeschwindigkeit ableiten:

$$\dot{m}_{\text{Reak}} = \rho_{\text{Reak}} s_l A_t = \rho_{\text{Reak}} s_t A. \quad (2.32)$$

In Gl. 2.32 ist A_t eine durch die Turbulenz beeinflusste Flammenfläche, während A eine zur Geschwindigkeit senkrechte Projektion ist. Der Vergleich mit der laminaren Flammengeschwindigkeit führt zu dem Ergebnis, dass die turbulente Flammengeschwindigkeit lediglich mit der Vergrößerung der

Flammenfläche skaliert und vernachlässigt demnach die Interaktion der Wirbel mit der Flammenstruktur. Unabhängig vom ursprünglichen Modell kann die Definition über den umgesetzten Massenstrom beibehalten werden. Es gilt also für die turbulente Flammengeschwindigkeit $s_t = \dot{m}_{\text{Reak}} / (\rho_{\text{Reak}} A)$. Die turbulente Flammengeschwindigkeit gibt damit an, wie schnell ein bestimmter Brenngasvolumenstrom in einem Querschnitt senkrecht zur Flamme umgesetzt werden kann [53]. Experimentell werden die Größen durch Bunsenbrenner-, Prall- oder Gegenstromflammen bestimmt [58].

Die Abb. 2.16 zeigt einen typischen Verlauf der turbulenten Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit der turbulenten Schwankungsgeschwindigkeit [64]. Zunächst steigt die turbulente Flammengeschwindigkeit linear mit der Turbulenz an. Dies entspricht der Vorstellung, dass die Turbulenz die Flammenfläche erhöht und damit den Umsatz vergrößert. Bei mittleren turbulenten Geschwindigkeiten nimmt mit zunehmender Turbulenz die Flammengeschwindigkeit zwar weiter zu, aber mit abnehmender Steigung. Bei einer bestimmten turbulenten Schwankungsgeschwindigkeit wird ein Maximum erreicht. Ab diesem Punkt fällt die Kurve wieder ab. Bei sehr hoher Turbulenz kommt es zu einem turbulenten Flammenlöschen. In diesem Bereich kann keine Flamme in der Strömung stabilisiert werden.

2.3.4 Flammenstabilisierung

Flammenstabilisierung bedeutet eine kontinuierlich reagierende, örtlich begrenzte Reaktionszone in der Strömung zu schaffen. Um diese Zone aufrecht zu erhalten, bedarf es einer Wärme- und Radikalenzufuhr in die anströmenden Reaktanden [53]. Die Wärmezufuhr beruht auf Wärmediffusion, die Radikalenzufuhr auf Stoffdiffusion. Beides kann durch eine geschickte Konstruktion und Strömungsgestaltung und den daraus resultierenden konvektiven Strömen unterstützt werden. Die Flammenstabilisierung, die in dieser Arbeit Anwendung findet, basiert auf dem Wirbelaufplatzen einer Drallströmung. Hierdurch bildet sich eine Rückströmzone aus, die heißes Abgas an das Frischgas zurückführt und die Wärme- und Radikalenzufuhr in das Frischgas durch sehr hohe Gradienten in der Nähe des Staupunktes verbessert. Das

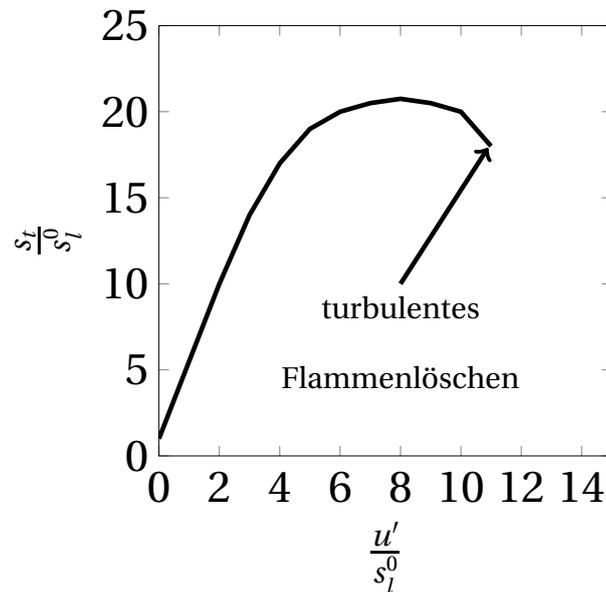


Abbildung 2.16: Turbulente Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Turbulenz nach Lipatnikov [64].

erste verwendete Brennerkonzept (s. auch Abb. 3.2) basiert ausschließlich auf einer verdrahten Strömung. Beim zweiten Brennerkonzept (s. auch Abb. 3.5) kommt ebenfalls eine zentrale Drallströmung zum Einsatz. Der Effekt der Rückströmung wird jedoch durch äußerer Strahlen mit hohem, axialen Impuls verstärkt. Diese Strahlen haben im Bereich der Rückströmzone einen Sogeffekt und saugen Heißgas aus der inneren Rezirkulationszone an. Die Strahlen sorgen somit für eine ausgeprägtere Rezirkulation. Details zum Aufbau der beiden Brennerkonzepte werden im Kapitel 3 gezeigt.

2.3.5 Emissionen

Die Verbrennung von Erdgas mit Luft kann zu einer Vielzahl an stofflichen Emissionen führen. Als stoffliche Emissionen werden in diesem Zusammenhang alle vermeidbaren und unerwünschten Nebenprodukte der Verbrennung betrachtet. In diese Kategorie fallen Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide

(NO_x), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (UHC⁶), Schwefeloxide (SO_x), polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Ruß. Kohlendioxid wird in dieser Arbeit nicht als stoffliche Emission angesehen, da es nicht vermeidbar ist. PAK- und Rußemissionen sind eher ein Problem bei der Verbrennung langkettiger Kohlenwasserstoffe insbesondere im fetten Regime und treten daher bei der mageren Verbrennung von Erdgas nicht auf. SO_x-Bildung ist abhängig von Schwefelanteil im Brennstoff. Der Schwefelanteil im Erdgas wird aufgrund seiner Korrosionswirkung weitestgehend entfernt [53]. UHCs treten immer dann auf, wenn die Kinetik einer sehr mageren Flamme zu langsam ist, um bei gegebener Aufenthaltszeit im Brennraum alle Kohlenwasserstoffe zu oxidieren oder wenn es zu einem Reaktandenschlupf kommt. Als Schlupf ist hier das Durchströmen des Frischgases der Brennkammer ohne Kontakt mit einer Reaktionszone gemeint. Dies kann beispielsweise an kalten Wänden geschehen. UHCs treten vor allem dann auf, wenn auch Kohlenmonoxid auftritt. Sie wurden im Zuge dieser Arbeit nicht gesondert gemessen. Die CO- und die NO_x-Emissionen stellen wichtige Indikatoren für die Qualität der Verbrennung dar und werden im Folgenden im Detail diskutiert.

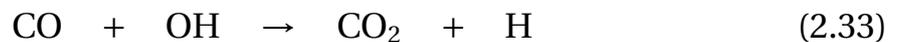
2.3.5.1 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid ist in sehr kleinen Konzentration bereits hochgiftig. Es gelten daher für stationäre Gasturbinen gesetzliche Emissionsgrenzwerte, die im Bereich von $100 \text{ mg Nm}^{-3} \approx 80 \text{ ppm}$ liegen [30]. Der Entstehung von Kohlenmonoxid in der Verbrennung liegen zwei unterschiedliche Mechanismen zugrunde. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht der exothermen Reaktion von den Endprodukten CO₂ und Wasser zu den Zwischenprodukten CO und Wasserstoff. In Abb. 2.17 zeigen jeweils die rechten Äste der Kurven das Gleichgewicht für die Synthese- und Erdgasverbrennung mit Luft. Der CO-Anstieg des Gleichgewichts der Erdgasverbrennung erfolgt bei etwas höheren Temperaturen als der der Synthesegasverbrennung. Die Form des Anstieg ist jedoch ähnlich. Für Synthesegas wird bei 1 bar der Grenzwert bei einer Flammentemperatur von 1810 K, für Erdgas

⁶engl.: unburned hydrocarbons

liegt dieser Wert bei 1870 K erreicht. Der Anstieg bei Synthesegas erfolgt bei niedrigeren Temperaturen, da bei geringeren Temperaturen die Stöchiometrie erreicht wird und damit die Gleichgewichtsverschiebung zu CO einsetzt. Bei 20 bar wird die CO-Bildung nach dem Prinzip von LeChatelier unterdrückt und erfolgt erst bei höheren Temperaturen.

Bei niedrigen Temperaturen ist zwar im Gleichgewicht wenig CO vorhanden, jedoch wird dieses aufgrund einer sehr langsam ablaufenden Kinetik nicht erreicht. Die CO-Oxidation in der Ausbrandzone ist verglichen zu anderen chemischen Reaktionen langsam [99]. Nach [99] läuft die CO-Oxidation hauptsächlich mit dem OH-Radikal ab, s Gl. 2.33.



Die Konzentration des OH-Radikals kann nach der Flammenzone als Gleichgewichtskonzentration angenommen werden, da die involvierten Reaktionen deutlich schneller ablaufen als die CO-Oxidation [23]. Nimmt man für die Reaktion 2.33 einen Arrhenius-Ansatz an, ergibt sich folgender einfacher Zusammenhang für die CO Konzentration:

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_0} = \exp(-k_{\text{COOH}} t) \quad (2.34)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion lässt sich nach [107] folgender Ausdruck annehmen, $k_{\text{CO}} = 1,5 \times 10^7 T_{\text{ad}}^{1,3} \exp[385 \text{ K}/T_{\text{ad}}] [\text{cm}^3/\text{mol}/\text{s}]$. Der Anfangswert CO_0 entspricht dem CO-Gehalt nach der Flamme und bevor der CO Ausbrand beginnt. Hier wird der Wert nach Erreichen von 95 % des Temperaturanstiegs einer laminaren Flamme herangezogen. Für diesen Wert wird angenommen, dass die Flamme beendet ist und die Ausbrandzone beginnt. Die Laufzeit in der Ausbrandzone wird mit 10 ms abgeschätzt. Die gesamte Aufenthaltszeit in der Brennkammer liegt in der Größenordnung von 20 ms. Die Zeit von 10 ms bezieht sich jedoch nur auf die Aufenthaltszeit nach der Flamme. Die beiden linken Äste in Abb. 2.17a und 2.17b zeigen den durch die Kinetik limitierten CO Anstieg. Bei niedrigen Temperaturen kommt es also zu einem abrupten Anstieg des Kohlenmonoxidanteils im Abgas. Bei Erdgas steigen die CO-Anteile für diese Beispielrechnung unterhalb einer Temperatur von 1500 K bei 1 bar und 1550 K bei 20 bar an. Bei Synthesegas liegt diese Temperatur in der Regel deutlich niedriger. In dem hier gezeigten Beispiel

liegen die Temperaturen bei 1450 K bei 1 bar und 1500 K bei 20 bar. Dies bedeutet, dass durch die Zumischung von Synthesegas zum Brennstoff die minimale Temperatur der Verbrennung ohne Bildung von CO reduziert werden kann. Diese Tatsache und die exakte Temperaturreduzierung, die hierdurch ermöglicht wird, werden in Kapitel 6 experimentell gezeigt.

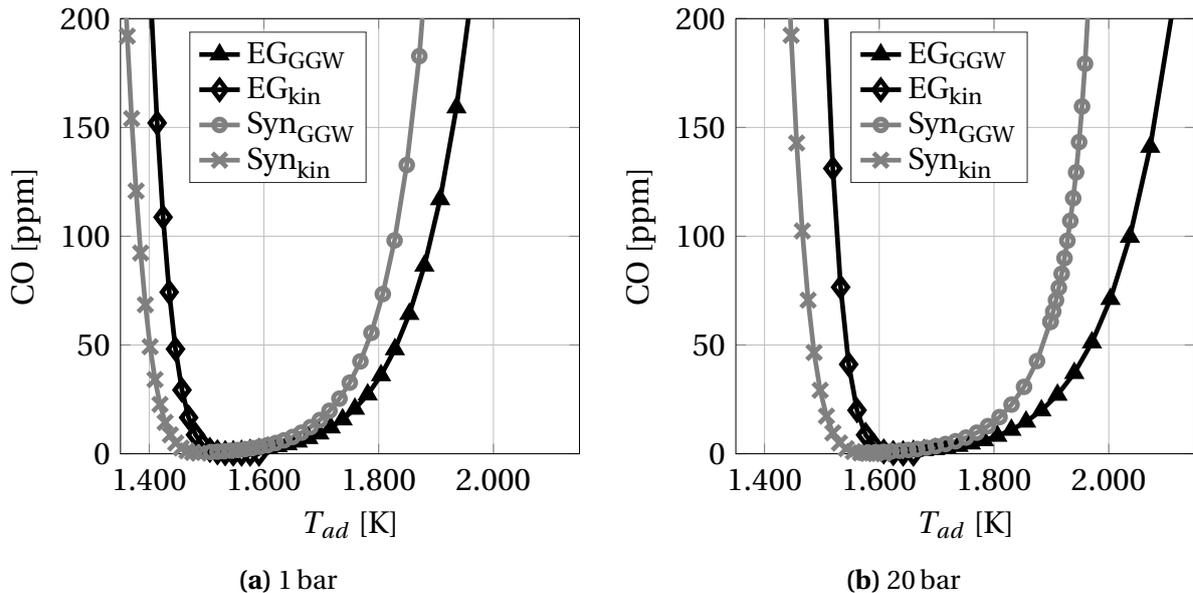


Abbildung 2.17: CO-Anteil im thermodynamischen Gleichgewicht und bedingt durch langsame Kinetik aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur für Erdgas und Synthesegas.

2.3.5.2 Stickoxide

Stickoxide (NO_x) ist ein Sammelbegriff für unterschiedliche Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Die in der Verbrennungstechnik auftretenden Verbindungen sind Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2). Diese Stickoxide wirken reizend und atemwegsschädigend [53]. Stickoxidemissionen von stationären Gasturbinen werden ebenfalls gesetzlich reglementiert. Die Grenzwerte sind regional und in Abhängigkeit vom Maschinentyp sehr unterschiedlich. In Deutschland gilt beispielsweise für Gasturbinen in einer GuD-Anlage mit einem Wirkungsgrad von mindestens 55 % ein Grenzwert für

den Tagesmittelwert von $75 \text{ mg Nm}^{-3} \approx 56 \text{ ppm}$ [30].

Die Entstehung von Stickoxiden ist hauptsächlich durch die Kinetik bestimmt und lässt sich in vier verschiedene Mechanismen einteilen: Brennstoff-NO_x, promptes NO_x, thermisches NO_x und NO_x durch N₂O-Pfad.

Durch die Oxidation des im Brennstoff gebundenem Stickstoffs wird Brennstoff-NO_x gebildet. In Erdgas ist kein gebundener Stickstoff enthalten. Auch bei der Reformierung von Erdgas treten in dieser Arbeit keine signifikanten NO_x-Konzentrationen auf. Brennstoff-NO_x tritt also bei der Verbrennung von Erdgas und Synthesegas nicht auf.

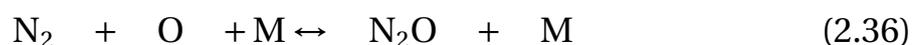
Als promptes NO_x wird der Pfad bezeichnet, bei dem CH_x-Radikale mit molekularem Stickstoff zunächst zu Wasserstoffcyanid (HCN) reagieren. Dies reagiert im Anschluss zu NO weiter. Die CH_x-Radikale treten in der Reaktionszone auf und nur dort ist dieser Mechanismus für die NO_x Bildung aktiv.

Thermisches NO_x wird durch die Reaktion von molekularem Stickstoff mit atomarem Sauerstoff gebildet. Diese Reaktion folgt einer Arrhenius-Kinetik [99], wie in Gl. 2.35 gezeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt daher mit der Temperatur exponentiell zu.

$$\frac{dr_{\text{NO}}}{dt} \propto C_{\text{N}_2} C_{\text{O}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.35)$$

In Gasturbinen wird jedoch aufgrund des positiven Effekts auf den Wirkungsgrad eine hohe Temperatur der Verbrennung angestrebt. Thermisches NO_x wird durch geringe Aufenthaltszeiten der Gase in der Brennkammer, in der Größenordnung von 20 ms, beschränkt. Für die in dieser Arbeit betrachteten Flammen mit Temperaturen unterhalb von 1700 K ist jedoch auf das thermische NO_x für die gesamte NO_x Produktion zu vernachlässigen [58].

Die NO_x-Bildung durch den N₂O-Pfad läuft nach den folgenden zwei Reaktionen ab [58].



Da in den Reaktionen 2.36 und 2.37 jeweils das Sauerstoffradikal beteiligt ist und die Reaktion 2.36 eine Drei-Körper-Reaktion ist, nimmt die NO-Bildung durch diesen Reaktionspfad mit zunehmendem Luftanteil und Gesamtdruck zu.

Von den oben dargestellten Reaktionspfaden werden vor allem durch das prompte NO_x und den N₂O-Pfad bei mageren Flammen unterhalb von 1700 K Stickoxide gebildet.

Alle in dieser Arbeit dargestellten Emissionen E_m sind auf 15%vol-Sauerstoff normiert. Die Normierungsvorschrift ist in Gl. 2.38 gezeigt. Durch die Normierung werden die tatsächlich in der Flammen- und Ausbrandzone produzierten Emissionen berechnet. Eine nachträgliche Verdünnung der Verbrennungsprodukte mit Luft hat dementsprechend keinen Einfluss auf die normierten Emissionen. Die Normierung von Emissionen ist gängige Praxis [30].

$$E_{m_{\text{norm}}} = \frac{0,21 - 0,15}{0,21 - O_{2, \text{ gemessen}}} \cdot E_{m_{\text{gemessen}}} \quad (2.38)$$

Hohe NO_x-Anteile im Abgas bilden also ein oberes Limit für den Regelbereich der Temperatur. Für niedrige Temperaturen sind eher Verbrennungsinstabilitäten, das magere Flammenlöschen und ein abrupter CO-Anstieg die begrenzenden Faktoren. Kohlenmonoxid entsteht in einer vorgemischten Verbrennung bei niedrigen Temperaturen vor allem in gelöschten Zonen. Diese Löscheffekte können an kalten Wänden und durch das Einmischen von Luft durch abgeschaltete Brennergruppen oder Kühlluft auftreten. In einem Temperaturbereich zwischen hohen NO_x-Anteilen und dem Auftreten von CO-Emissionen lässt sich ein möglicher Betriebsbereich definieren. Die Substitution von Erdgas durch Synthesegas führt zu einer Verbesserung der Kinetik im niedrigen Temperaturbereich und damit zu einem Verschieben des CO-Anstiegs zu geringeren Temperaturen. Hierdurch wird der Betriebsbereich zu geringeren Temperaturen und damit zu geringeren Lasten erweitert.

2.3.6 Mageres Flammenlöschen

Unter magerem Flammenlöschen wird das plötzliche Verlöschen und/oder Ausblasen der Flamme im sehr mageren Regime verstanden. Das magere Flammenlöschen (LBO⁷) ist jedoch kein konsistent definierter Begriff. Nach Law [58] ist LBO erreicht, wenn die Flammenstabilisierung versagt. Da diese Definition wenig Praktikabilität besitzt, wird in der wissenschaftlichen Praxis LBO häufig als deutliche Verschiebung der Wärmefreisetzungszone (gemessen z.B. an der Chemilumineszenz), bei einem deutlichen Anstieg der Verbrennungsinstabilitäten oder anhand eines starken Anstiegs der Kohlenmonoxidemissionen definiert. Die magere Löschgrenze ist im Gegensatz zur mageren Flammbarkeitsgrenze keine Eigenschaft eines vorliegenden Stoffgemisches. Die Flammbarkeitsgrenzen geben an, ob ein Brennstoff/Oxidator-Gemisch generell zu entzünden ist, wenn eine ausreichende Zündenergie hinzugefügt wird. Bei der mageren Löschgrenze handelt es sich um eine Größe, die von weiteren Faktoren der Verbrennungstechnik wie dem Brennstoff, der Edukttemperatur, dem Druck und von Parametern des Verbrennungssystems selbst, wie der Strömungsgeschwindigkeit, der Aufenthaltszeit in der Brennkammer und der Art der Flammenstabilisierung abhängig ist.

Frühe Ansätze, um das magere Flammenlöschen verstehen und vorhersagen zu können, sind von der Vorstellung ausgegangen, dass es eine Zone in der Verbrennung gibt, die als perfekt gerührter Reaktor (PSR⁸) angesehen werden kann [68]. Ein PSR ist ein einheitliches, gradientenfreies Volumen. Der PSR lässt sich durch einfache Stoff- und Energiebilanzen charakterisieren [99]. Letztendlich führt eine solche Bilanzierung auf eine Abhängigkeit des Verhaltens von einer Damköhler-Zahl $Da = \tau_{\text{res}}/\tau_{\text{chem}}$. Die Aufenthaltszeit τ_{res} eines PSR lässt sich als das Verhältnis von Volumen zu Volumenstrom der Reaktanden ausdrücken. Die chemische Zeit lässt sich anhand eines Arrheniusansatzes beschreiben.

In Abb. 2.18 ist das generelle Verhalten des PSR in Bezug auf die Damköhler-Zahl dargestellt. Für sehr niedrige Damköhler-Zahlen, das heißt, die Aufent-

⁷engl.: lean blow out

⁸engl.: perfectly stirred reactor

haltszeit ist sehr gering oder die chemische Zeit sehr groß, befindet sich der PSR auf der Lösung der *schwachen Reaktion*. Im Grenzwert für $Da = 0$ bezeichnet man diesen Zustand als *eingefroren*. Dieser Zustand liegt für ein Brennstoff-Oxidator Gemisch mit sehr niedriger Temperatur vor. Es kommt zu keiner Reaktion. Mit steigender Temperatur steigt, durch eine fallende chemische Zeit, die Damköhler-Zahl. Bei einer bestimmten Damköhler-Zahl Da_Z kommt es zur Zündung und der PSR-Zustand wechselt abrupt in den Bereich der *starken Reaktion*. Die Reaktionsrate und die Temperatur sind hier hoch. Verringert man nun wieder die Damköhler-Zahl, beispielsweise durch eine Verringerung der Aufenthaltszeit, bleibt zunächst die Reaktionsrate auf hohem Niveau. Bis bei der Damköhler-Zahl Da_{ext} der PSR verlöscht und wieder abrupt die Lösung der *schwachen Reaktion* angenommen wird.

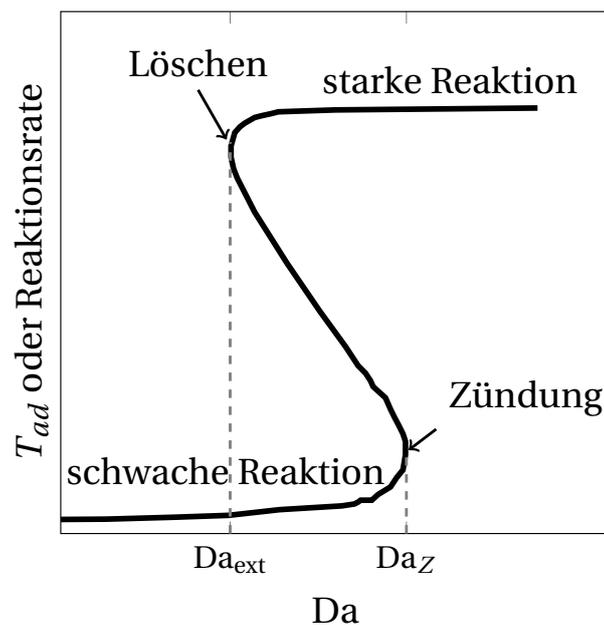


Abbildung 2.18: Einfluss der Damköhlerzahl Da auf das Verhalten eines perfekt gerührten Reaktors nach [58].

Zahlreiche Arbeiten zum mageren Flammenlöschen beruhen auf der Vorstellung eines PSR und korrelieren demnach dessen Auftreten entweder direkt über eine Damköhler-Zahl oder anhand bestimmter charakteristischer Zeiten [11, 14, 61, 67, 68]. Letztere lassen sich nach [37] stets in eine Damköhler-

Korrelation umformen. Huelskamp et al. [48] haben aus Veröffentlichungen der vergangenen 60 Jahre Daten zum mageren Flammenlöschen zusammengestellt und verschiedene Korrelationen überprüft. Sie zeigen, dass keine signifikante Abhängigkeit der Daten von der Reynolds-, der Prandtl-, der Schmidt- und der Strouhal-Zahl besteht und dass ein Damköhler-Kriterium die beste Übereinstimmung liefert. Problematisch ist jedoch zum einen die Definition der beiden relevanten Zeitskalen. Die Aufenthaltszeit wird meist durch das Verhältnis einer Referenzlänge zu einer Referenzgeschwindigkeit ausgedrückt. Dies umgeht die Problematik, das an der Reaktion beteiligte Volumen V des PSR zu definieren. Die chemische Zeitskala wird anhand von laminaren Flammen definiert [109],

$$\tau_{\text{chem}} = \frac{\delta_l}{s_l^0} = \frac{\alpha}{(s_l^0)^2}. \quad (2.39)$$

Zum anderen korrelieren diese Ansätze zwar sehr gut die Daten, vernachlässigen jedoch völlig die zugrundeliegenden Mechanismen des Flammenlöschens. Moderne, bildgebende Messtechniken zeigen, dass eine Flamme aus einer dünnen Flammenfläche besteht und nicht aus einem perfekt gerührten Reaktor [33]. Die Flammenfläche kann durch Wärmeverluste und Streckung verlöschen [58, 79]. Neuere Veröffentlichungen versuchen daher, eine Korrelation zu finden, die auf dem lokalen Verlöschen der Flammenfläche durch Streckung beruht [110]. Hierfür muss die lokale Streckungsrate κ_s mit einer Streckungsrate $\kappa_{s,\text{ext}}$, die zur Verlöschung führt, verglichen werden. Sollte der Anteil der Flamme, der einer Streckungsrate ausgesetzt ist, die größer ist als die Verlöschungstreckungsrate, ein bestimmtes Maß übersteigen, verlöscht die Flamme. Eine mögliche Verteilung der Streckungsraten und des zur Verlöschung führenden Anteils ist in Abb. 2.19 dargestellt.

Problematisch ist, dass dieses Kriterium auf lokalen Größen in der Flamme beruht. Es gibt Ansätze, die lokalen Streckungsraten zu messen [111]. Jedoch ist es noch nicht gelungen daraus eine, für die Praxis brauchbare, Korrelation abzuleiten.

Globale Damköhler-Korrelationen zum LBO beschreiben nach [89] zwar nicht die physikalischen Phänomene des mageren Flammenlöschens, dennoch fin-

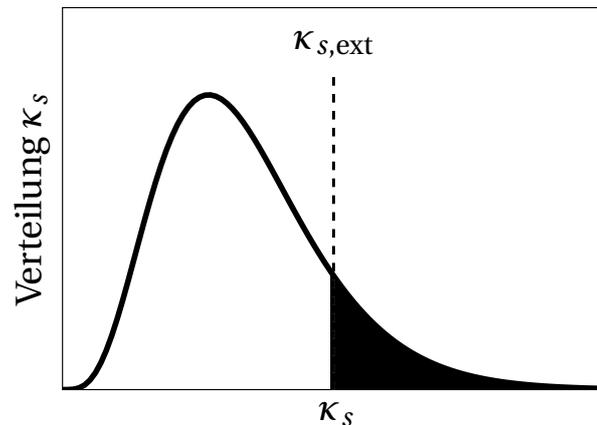


Abbildung 2.19: Verteilung der lokalen Streckungsraten und des zur Verlöschung führende Anteils nach [110].

den sie aufgrund ihrer Abhängigkeit von globalen Größen und den guten Ergebnissen als einzige Korrelation in der Praxis Anwendung.

In Tab. 2.10 sind Literaturdaten zum mageren Flammenlöschen zusammengetragen. Die verschiedenen Studien untersuchen unterschiedliche Brenner und Gaszusammensetzungen. Daraus resultiert eine große Streuung der Ergebnisse für die adiabate Flammentemperatur und das Luftverhältnis, bei denen Flammenlöschen eintritt. Generell lässt sich allerdings sagen, dass mageres Flammenlöschen bei Erdgas bei einer Flammentemperatur von ungefähr 1600 K eintritt und dass diese Temperatur durch die Zugabe von Synthesegas zu deutlich niedrigeren Werten verschoben wird. Eine vergleichbare Zusammensetzung des Synthesegases, wie die in dieser Arbeit erzeugte, lässt sich in der Literatur nicht finden. Die in Kapitel 6 vorgestellten Messungen zur Verbrennung können daher nicht direkt mit Literaturdaten verglichen werden.

Tabelle 2.10: Literaturdaten zum mageren Flammenlöschen von verschiedenen Synthese- und Erdgasmischungen.

Quelle	CH ₄ / Erdgas %vol	H ₂ %vol	CO %vol	Verdünnung %vol	λ_{LBO} [-]	$T_{ad,LBO}$ [K]
[97]	100-20	0-80	-	-	2,17 - 3,33	1640 - 1400
[108]	100-25	0-75	-	-	2,0 - 3,23	1141 - 1480
[111]	100 - 25	0 - 75	-	-	1,96 - 4,34	-
[27]	60	20	20	-	2,63	-
[91]	7	47	15	N ₂ : 31	2,94 - 3,33	-
[65]	-	30	30	CO ₂ : 40	3,57- 4,17	1000 - 1100
[27]	-	40	40	N ₂ : 20	4,0	-
[112]	60	25	10	CO ₂ : 3 ; N ₂ : 2	2,44	1291
[112]	25	60	10	CO ₂ : 3 ; N ₂ : 2	3,33	1204
[65]	40	20	40	-	2,5 - 2,78	1250 - 1300
[65]	-	60	40	-	5,0 - 4,55	950 - 1000

3 Versuchsanlagen und Messtechnik

In diesem Kapitel werden der experimentelle Aufbau, die verwendete Messtechnik und die Vorgehensweise der Versuchsdurchführung beschrieben. Es werden hier nur die für das Verständnis relevanten Zusammenhänge und Bauteile beschrieben. Eine vollständige Liste der verwendeten Geräte befindet sich im Anhang A, Zeichnungen der relevanten Bauteile im Anhang B.

3.1 Experimenteller Aufbau

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Baugruppen mit unterschiedlichen Funktionen getestet. Ein Prüfstand zur Erdgasreformierung wurde neu errichtet. Für die Verbrennung von Synthesegas- und Erdgasmischungen wurde ein bestehender Verbrennungsprüfstand entweder mit einem generischen Drallbrenner (nachfolgend als A2EV-Brenner bezeichnet) mit einer Lanzeninjektion oder mit einem drallstabilisierten Strahlbrenner (DSS-Brenner) ausgerüstet. Der DSS-Brenner wurde eigens für Erd- und Synthesegasmischungen ausgelegt. Der A2EV-Brenner mit Lanzeninjektion kann als Retrofit für existierende Gasturbinenbrenner angesehen werden. Der Reformierungs- und der Verbrennungsprüfstand mit den zwei verschiedenen Brennern werden im Folgenden beschrieben.

3.1.1 Reformierungsprüfstand

Hauptteil des Reformierungsprüfstands ist ein zweigeteilter Rohrreaktor, s. Abb. 3.1. Im ersten Bereich ist ein sehr aktiver Platin- und Palladium-Katalysator verbaut. Die Edelmetalle sind auf einer gewickelten Metallfolie

aufgebracht. Im zweiten Bereich befindet sich ein Festbettreaktor. Die tablettenförmigen Katalysatorpellets in diesem Abschnitt haben je 10 Löcher, um die Oberfläche zu vergrößern, und sind mit Nickeloxid beschichtet. Luft- und Erdgasmassenströme werden über Massenstromregler eingestellt. Wasser wird in einem Dampferzeuger verdampft und auf einen Druck von 5,75 bar geregelt. Der Dampfmassenstrom wird über Messblenden eingestellt und lässt sich während eines Versuchsdurchgangs nicht variieren.

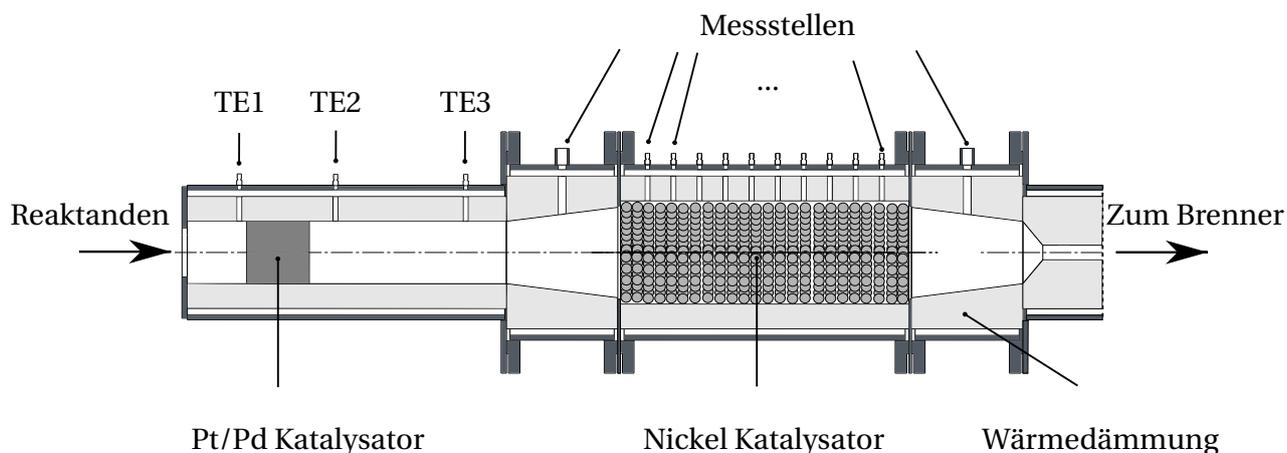


Abbildung 3.1: Skizze des Reformierungsprüfstandes.

In Tabelle 3.1 sind weitere Daten zum Reformierungsprüfstand zusammengefasst.

Im Bereich des Edelmetallkatalysators sind drei Thermoelemente (TE) des Typs K zur Prozessüberwachung verbaut. Im Bereich des Nickelkatalysators befinden sich insgesamt 12 Messstellen - eine vor dem Festbett, eine dahinter und 10 über die Länge verteilt im Abstand von 50 mm. Diese Messstellen können entweder für weitere TE oder zur Extraktion von Gasproben verwendet werden. Der Reformierungsprüfstand ist direkt mit dem Verbrennungsprüfstand verbunden.

Erdgas, Luft und Wasserdampf werden vor dem Kontakt mit dem Edelmetallkatalysator vermischt. Luft wird durch einen elektrischen Heizer auf 673 K vorgeheizt, Erdgas tritt bei Raumtemperatur und Wasserdampf bei der Satt-dampftemperatur von ca. 430 K ein. Dieses Gemisch zündet am Edelmetall-

Tabelle 3.1: Daten zum Reformierungsprüfstand.

Bezeichnung	Wert
Länge Pt/Pd-Katalysator	120 mm
Durchmesser Pt/Pd-Katalysator	98 mm
Zellendichte Pt/Pd-Katalysator	400 cpsi
Beschichtung Pt/Pd	1,6 g(Pt) / 6,4 g(Pd)
Länge Nickelfestbett	500 mm
Durchmesser Nickelfestbett	210 mm
freie Oberfläche pro Pellet	$3,1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Volumen pro Pellet	$3,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Beschichtung Pellet	14 %gew NiO
Trägermaterial Pellet	CaAl ₁₂ O ₁₉
Schüttdichte	1028 kgm ⁻³
Pelletzahl im Festbett	~3160
Regelbereich Luft	3-15 gs ⁻¹
Regelbereich Erdgas	0,5-2,5 gs ⁻¹
Massenströme Wasserdampf	2,8 ; 4,1 ; 4,8 und 5,7 gs ⁻¹

katalysator und reagiert dann beim Kontakt mit dem Nickelkatalysator weiter.

3.1.2 Verbrennungsprüfstand

Der Verbrennungsprüfstand besteht aus einem Plenum, in welchem Erdgas und vorgeheizte Luft gemischt werden, einem austauschbaren Brennersegment, sowie einem wassergekühlten Abgastrakt.

Der Luftmassenstrom wird durch einen Radialverdichter bereitgestellt. Der gesamte Luftmassenstrom beträgt in dieser Arbeit entweder 80 oder 100 gs⁻¹, wobei er sich aus dem Anteil für die Synthesegaserzeugung und für die Verbrennung zusammensetzt. Auf diese Weise wird unabhängig vom reformierten Synthesegasmassenstrom stets der gleiche Luftmassenstrom für die Verbrennung verwendet. Die Luft wird elektrisch auf eine Temperatur von 673 K vorgeheizt. Der Erdgasmassenstrom wird über einen Massenstromregler eingestellt und im Plenum in die Luft eingemischt. Das Gemisch durchläuft einen

statischen Mischer und gelangt perfekt vorgemischt in das Brennersegment. Synthesegas wird erst kurz vor der Brennkammer eingedüst, um Selbstzündung und Flammenrückschläge zu vermeiden. Die Brennkammer besteht für die optischen Messungen aus Quarzglas und für die Abgasmessungen aus Stahl. Der innere Brennkammerdurchmesser beträgt 155 mm.

In Abb. 3.2 ist das Brennersegment mit A2EV-Brenner und Lanzeninjektion gezeigt. Der generische Drallbrenner hat eine Mischrohröffnung zur Brennkammer von 77 mm. Über den Umfang des Messingkonus des Drallerzeugers sind vier Schlitze mit einer Breite von 9 mm und einer Länge von 140 mm verteilt. Hier tritt das Erdgas-Luft-Gemisch tangential ein und wird dadurch verdrallt. Die axiale Öffnung am schmalen Ende des Konus hat einen Durchmesser von 27 mm. Details zum Drallerzeuger lassen sich bei Sangl [88] und Mayer [72] nachlesen.

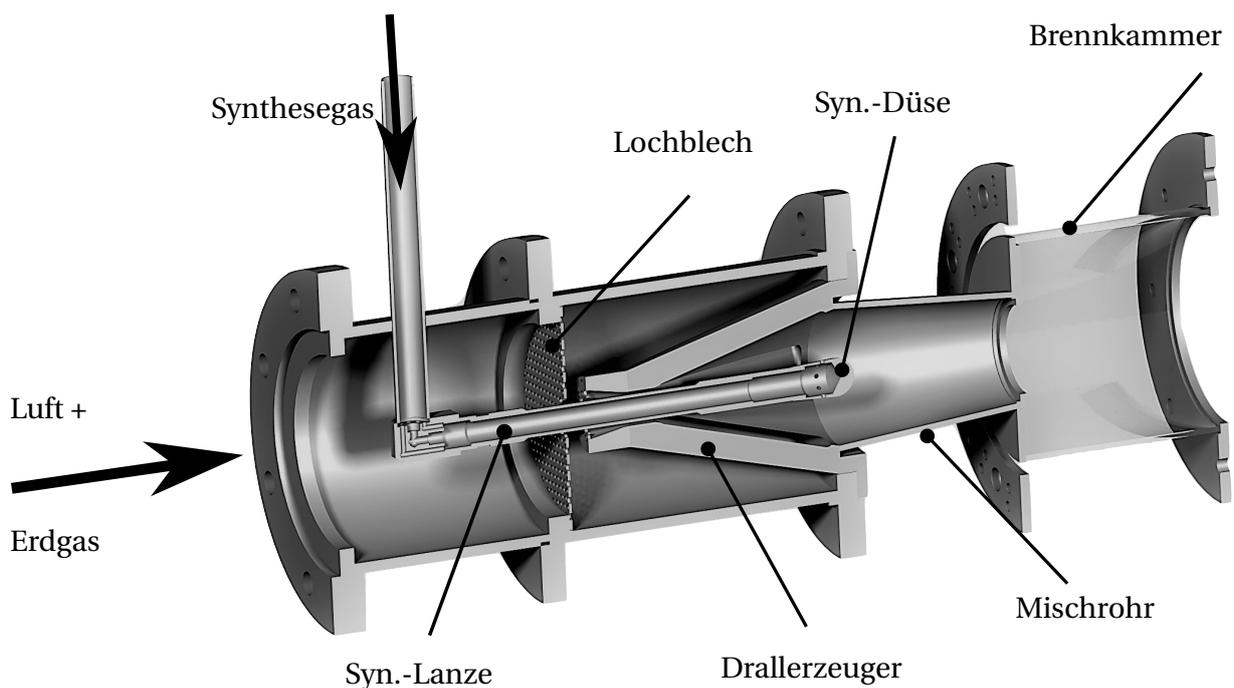


Abbildung 3.2: A2EV-Brenner mit koaxialer Lanze und Synthesegasinjektion quer zur Hauptströmung.

Die Synthesegaseindüsung erfolgt über eine zum Drallerzeuger koaxiale Lan-

ze. Der Lanzendurchmesser beträgt 22 mm. Das Synthesegas wird senkrecht zur Hauptströmungsrichtung durch 8 Düsen eingedüst. Synthesegas kann unverdrallt mit Düsenöffnungen von 3 mm, 4 mm und 5 mm oder verdrallt, mit gleichem Drehsinn wie das Luft-Erdgas-Gemisch, mit Öffnungen von 3,5 mm oder 4,5 mm eingedüst werden. Die verschiedenen Düsenaufsätze ermöglichen einmal den Vergleich zwischen verdrallter und unverdrallter Eindüsung und zwischen verschiedenen Impulsverhältnissen der Synthesegaseindüsung zur Hauptströmung. Voruntersuchungen haben ergeben, dass Düsenöffnungen von 3 mm für große Synthesegasmassenströme und von 5 mm für kleine Massenströme nicht geeignet sind, da der Eindüsungsimpuls entweder zu groß oder zu klein ist. Für die verdrallte Eindüsung wurden daher die Lochdurchmesser angepasst. Das Lochblech verhindert den Flammenrückschlag ins Plenum.

In Abb. 3.3 ist der Düsenkopf mit unverdrallter Eindüsung und einem Düsendurchmesser von 4 mm gezeigt. Der Lanzenkopfdurchmesser beträgt 28 mm.

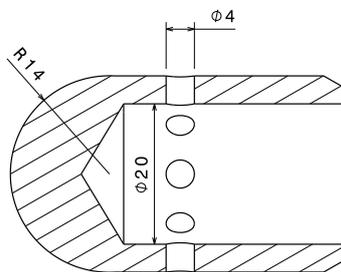


Abbildung 3.3: Düse der unverdrallten Synthesegaseindüsung für A2EV-Brenner mit Lanzeninjektion.

Die Abb. 3.4 zeigt die verdrallte Eindüsung mit einem Düsendurchmesser von 3,5 mm. Der Lanzenkopfdurchmesser beträgt weiterhin 28 mm. Der Düsenkopf mit verdrallter Eindüsung und dem größeren Durchmesser ist im Anhang B zu sehen. Sowohl die Exzentrizität der Düsen, sowie der Winkel sind jedoch unverändert zum Düsenkopf mit kleinen Düsen. Die Exzentrizität und der Winkel wurden so gewählt, dass die Drallzahl durch die Synthesegaseindüsung nicht verändert wird.

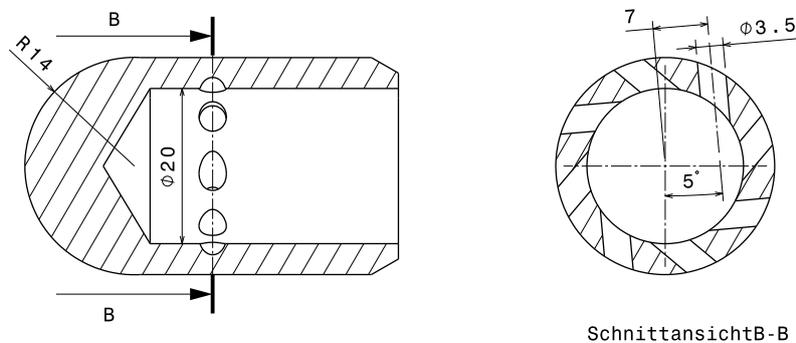


Abbildung 3.4: Düse der verdrahten Synthesegaseindüsung mit kleinen Öffnungen für A2EV-Brenner mit Lanzeninjektion.

Die Abb. 3.5 zeigt das Brennersegment mit eingebautem DSS-Brenner. Der zentrale Drallbrenner beinhaltet einen axialen Drallerzeuger mit einem Außendurchmesser von 56 mm. Über die koaxiale Lanze wird vor dem Drallerzeuger Synthesegas quer zur Hauptströmung eingedüst. Am Auslass des Drallbrenners in die Brennkammer ist eine Keramik eingesetzt, die die Bauteile aus Metall vor hohen Temperaturen schützt. Diese Keramik hat einen halben Öffnungswinkel von 45°. Details zum Drallbrenner lassen sich bei Kolb [55] nachlesen. In einem Ring um den zentralen Drallbrenner sind zwölf Düsen mit einem Durchmesser von 11,9 mm verteilt. Koaxial zu diesen Düsen wird ca. 100 mm stromauf weiteres Synthesegas in das Erdgas-Luft-Gemisch eingemischt. Sowohl in der inneren Drallflamme wie auch in den äußeren Strahlflammen wird somit ein Erdgas-Synthesegas-Gemisch verbrannt. Die Verteilung des Synthesegases wird über den Druckverlust für eine mittlere Leistung eingestellt, so dass sie der Verteilung der Hauptströmung entspricht und somit in beiden Stufen die gleiche Luftzahl vorherrscht. Die Aufteilung der Massenströme auf die zwölf Strahlen und dem Drallerzeuger entspricht in etwa dem Verhältnis von 2:1.

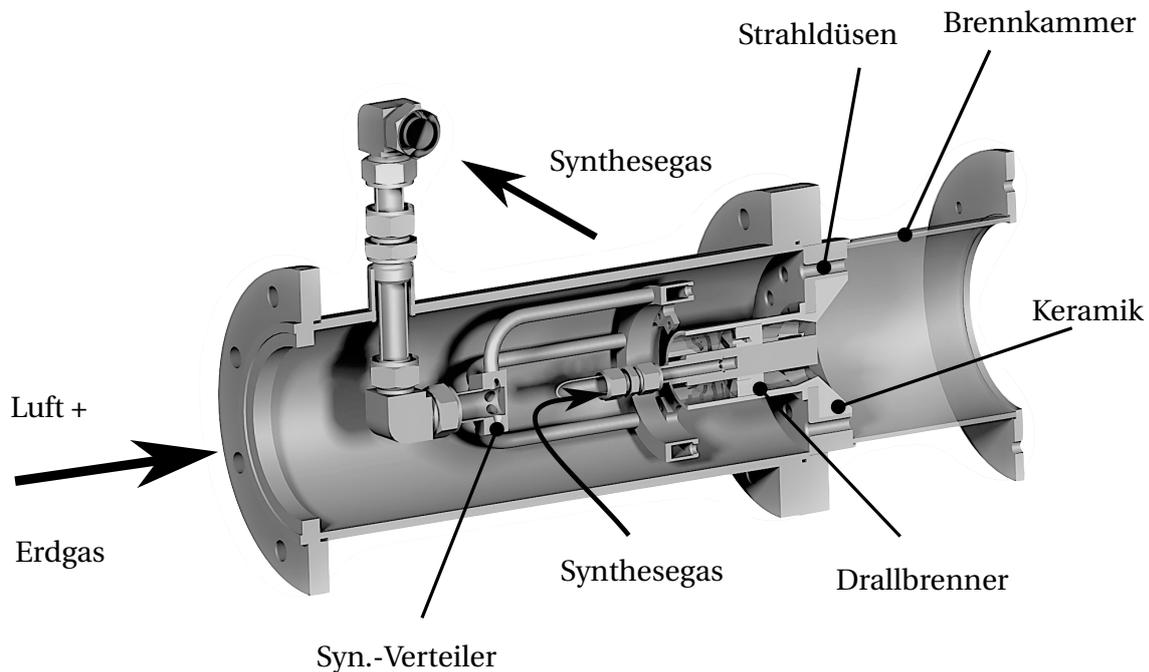


Abbildung 3.5: DSS-Brenner mit Synthesegaseindüsung quer zur Hauptströmung im zentralen Drallbrenner und koaxial für die Strahlbrenner.

3.2 Messtechnik

In Kapitel 5 und 6 werden die Ergebnisse drei verschiedener Messungen gezeigt: eine Messung der Zusammensetzung des Synthesegases, eine Abgasmessung der Verbrennung und die optische Erfassung der Chemilumineszenz der Verbrennung. Eine detaillierte Analyse der Messunsicherheit zu den ersten beiden Messungen befindet sich im Anhang C. Anhand der Chemilumineszenz werden nur qualitative Aussagen getroffen. Daher wird für diese Messung keine Analyse der Messunsicherheit präsentiert.

3.2.1 Gasanalyse

Für die Analyse des Synthesegases und die Abgasanalyse kommen unterschiedliche Geräte zum Einsatz, die jedoch auf den gleichen Messprinzipien beruhen.

Nichtdispersiver Infrarot Sensor:

Zur Messung der Spezies CO und CO₂ im Abgas und Synthesegas und zusätzlich der Spezies CH₄ im Synthesegas kommt ein nichtdispersiver Infrarot (NDIR) Sensor zum Einsatz. Bei dieser Messung wird das zu analysierende Gas durch eine Prüfküvette geleitet und mit Infrarotlicht durchleuchtet. Die oben genannten Spezies absorbieren Licht in diesem Wellenlängenbereich. In einer Referenzküvette befindet sich Stickstoff. Diese Küvette wird ebenfalls durchleuchtet. Stickstoff absorbiert kein Licht in diesem Wellenlängenbereich. Das durch die Küvetten durchscheinende Licht wird aufgenommen. Aus dem Vergleich der beiden Spektren werden die Anteile der oben genannten Spezies berechnet.

Wärmeleitfähigkeitssensor:

Die Wärmeleitfähigkeit der hier betrachteten Gasmische wird durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff dominiert. Im Wärmeleitfähigkeitssensor (WLD) wird ein Messwiderstand vom Prüfgas mit bestimmter Temperatur und Geschwindigkeit überströmt. Dieses kühlt den Widerstand je nach Wasserstoffgehalt unterschiedlich stark. Die Stromstärke, welche benötigt wird, um eine konstante Temperatur des Messwiderstandes einzuhalten, ist proportional zum Wasserstoffgehalt.

Paramagnetischer Sensor:

Sauerstoff ist ein paramagnetischer Stoff, wird also in einem externen Magnetfeld magnetisiert und interagiert mit diesem. Diese Eigenschaft wird im paramagnetischen Sensor (PMS) ausgenutzt. Im PMS wird ein inhomogenes Magnetfeld erzeugt. Sauerstoff wird magnetisiert und es kommt zu einem Partialdruckgefälle des Sauerstoffes. Dies führt wiederum in der hantelförmigen Struktur des Sensors zu einem Moment und einer detektierbaren Auslenkung der Hantel, die proportional zum Sauerstoffanteil im Messgas ist.

Chemilumineszenzdetektor:

Die Anteile der Spezies NO und NO₂ werden in einem Chemilumineszenzdetektor (CID) gemessen. In einem CID reagiert NO mit Ozon zu angeregten NO₂* Molekülen. Beim Übergang in den nicht angeregten Zustand senden die Moleküle Photonen aus, welche detektiert werden können. Hierüber lässt sich

der Anteil an NO im Messgas bestimmen. In einem zweiten Reaktionspfad des Detektors wird zunächst NO₂ zu NO konvertiert und dann ebenfalls vermessen. Aus der Differenz der Signale beider Reaktionspfade lässt sich der Anteil an NO₂ berechnen.

3.2.2 Chemilumineszenz der Verbrennung

In der Reaktionszone der Flamme entstehen angeregte OH^{*}-Radikale. Diese emittieren, wenn sie wieder in den nicht angeregten Zustand wechseln, Licht mit einer Wellenlänge von ungefähr 310 nm [57]. Dieses Licht lässt sich mit geeignetem Filter isolieren und mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufnehmen. Da in dieser Arbeit nur die qualitative Struktur der Flamme und keine schnell ablaufenden Phänomene aufzunehmen sind, werden für einen Betriebspunkt die aufgenommenen 1000 Einzelbilder zu einem Mittelbild summiert.

3.3 Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die Prüfstände vorbereitet und wie die einzelnen Messungen durchgeführt werden.

3.3.1 Charakterisierung des Reformierungsprozesses

Der Reformierungsprüfstand wird zunächst mit vorgeheizter Luft bis 573 K vorgewärmt. Durch das Einmischen von Erdgas und Wasserdampf kommt es dann zur Zündung am Edelmetallkatalysator. Es entsteht Reaktionswärme und der Reformierheizer wärmt sich weiter auf. Je nach Massenstrom dauert es zwischen 30 Minuten und einer Stunde, bis der Prüfstand einen stationären Zustand erreicht hat. Die reformierten Erdgasmassenströme durch den Reformierheizer waren 1,0 gs⁻¹, 1,4 gs⁻¹, 1,7 gs⁻¹ und 2,0 gs⁻¹ und werden im folgenden

als Syn10, Syn14, Syn17 und Syn20 bezeichnet. Während der gesamten Aufheizzeit wird im Verbrennungsprüfstand das Synthesegas mit weiterem Erdgas und vorgeheizter Luft vermischt und ausgebrannt. Die Thermoelemente, die den Temperaturverlauf aufnehmen, sind bis zur Mittelachse des Reformers eingeschoben. Die Gasproben werden ebenfalls achsnah über Kapillarröhrchen in 10 L-Gasbeutel (Sigmar Aldrich, Tedlar SCV) gezogen. Der Überdruck im Reformer zur Atmosphäre ist ausreichend, um die Gasbeutel zu füllen. Das Befüllen dauert ungefähr eine Minute. Diese Gasbeutel werden direkt im Anschluss an das Gasanalysesystem angeschlossen und vermessen. Eine direkte Messung ohne die Verwendung von Gasbeuteln ist aufgrund der örtlichen Trennung vom Prüfstand zum Gasanalysesystem nicht möglich. Da an den Messstellen immer nur entweder die Temperatur gemessen oder eine Gasprobe entnommen werden kann, muss zur vollständigen Aufnahme der Daten die Messung mit getauschter Reihenfolge von TE und Gasbeuteln wiederholt werden.

Die Stoffmengenanteile $X_{i,tr}$ für $i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{O}_2$ und H_2 werden im trockenen Gas gemessen. Der Wasseranteil wird über eine Wasserstoff-Speziesbilanz, s. Gl. 3.1, berechnet.

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{X_{\text{H,Reak}} \frac{M_{\text{Syn,tr}}}{\dot{m}_{\text{Syn}}} - 4X_{\text{CH}_4,\text{tr}} - 2X_{\text{H}_2,\text{tr}}}{X_{\text{H,Reak}} \frac{M_{\text{Syn,tr}} - M_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{Syn}}} - 4X_{\text{CH}_4,\text{tr}} - 2X_{\text{H}_2,\text{tr}} + 2} \quad (3.1)$$

Die Größe $X_{\text{H,Reak}}$ ist hierbei der Anteil an Wasserstoffatomen in den Reaktanden. Diese Größe wird aus der bekannten Zusammensetzung der einzelnen Reaktandenströme und den geregelten Massenströmen ermittelt. Bei bekanntem Wassergehalt berechnen sich alle weiteren Bestandteile des feuchten Gases zu, $X_i = X_{i,\text{tr}} (1 - X_{\text{H}_2\text{O}})$. Diese Berechnung geht davon aus, dass bei der Reformierung keine weiteren Bestandteile außer den hier genannten und Stickstoff im Synthesegas enthalten sind. Dies trifft laut Literaturdaten in sehr guter Näherung zu [45]. Die Methankonzentration übersteigt in einigen Messpunkten den zulässigen Grenzwert des Analysesystems von 20 %vol. Diese Messpunkte werden verworfen.

3.3.2 Flammenbilder

Zur Aufnahme der Flammenbilder wird zunächst der Verbrennungsprüfstand hochgefahren. Hierfür wird er durch vorgeheizte Luft erwärmt. Bei Erreichen der Vorheiztemperatur von 673 K wird Erdgas zugemischt und die Flamme durch einen Zündbrenner gezündet. Dann wird der Reformer wie oben beschrieben angeschaltet. Wenn ein stationärer Zustand erreicht ist, wird die Chemilumineszenz durch die Kamera aufgenommen. Für jedes Mittelbild werden mit 1000 fps 1000 Bilder mit einer Auflösung von 1024×1024 px aufgenommen. Um korrekte Längenmaße in den Bildern zu erhalten, wird vor jeder Messkampagne ein Targetbild mit eingezeichneten Längenskalen aufgenommen. Außerdem wird von jeder Aufnahme ein Bild ohne Lichteinfall abgezogen. Dies korrigiert das Rauschen des Kamerachips.

Nach einer Veränderung des Betriebspunktes des Verbrennungsprüfstandes (Massenstrom Erdgas oder Luft) wird einige Minuten gewartet, bis der neue Zustand stationär ist. Bei einer Veränderung am Reformierungsprüfstand muss wiederum deutlich länger gewartet werden (30 min - 1 h). Weiterhin wird vor der Messung stets darauf gewartet, dass die Synthesegastemperatur mindestens 673 K an der Eindüsenstelle zum Verbrennungsprüfstand erreicht hat. Die Synthesegastemperatur an dieser Stelle wird nicht geregelt und ist abhängig vom Synthesegasmassenstrom und den Wärmeverlusten in der Verbindung der beiden Prüfstände. Sie nimmt je nach Betriebspunkt Werte zwischen 723-823 K an. Diese Endtemperatur wird jedoch erst nach ca. drei Stunden erreicht. Die Messungen werden aus praktischen Gründen schon früher begonnen. Die Synthesegastemperatur wird an der Eindüsenstelle gemessen und geht in die Ermittlung der adiabaten Flammentemperatur ein.

Im Fall des A2EV-Brenners verringert die eingebaute Lanze den Axialimpuls, da ein großer Teil der axialen Öffnung des Drallerzeugers durch die Lanze verblockt wird. Der Einfluss auf die Flammenform ist jedoch gering und in einer früheren Studie konnte kein Einfluss auf die globalen Emissionen und das Ausbrandverhalten im niedrigen Temperaturbereich durch die Lanze festgestellt werden [13].

Das Impulsverhältnis der Synthesegaseindüsung beim A2EV-Brenner ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, da es die Mischungsqualität bestimmt. Es wird nach Gl. 3.2 berechnet,

$$J = \frac{\rho_{\text{Syn}} c_{\text{Syn}}^2}{\rho_L c_L^2}. \quad (3.2)$$

Die mittlere, axiale Geschwindigkeit der Luft c_L wird an der Stelle der Eindüsung berechnet. Die Geschwindigkeit ist in der Größenordnung von $c_L = 20 \text{ m s}^{-1}$. Die mittlere Geschwindigkeit des Synthesegases ist der Größenordnung von $c_{\text{Syn}} = 100 \text{ m s}^{-1}$. Ein niedriges Impulsverhältnis J führt zu einer geringen Eindringtiefe und schlechten Einmischung des Synthesegases und damit zu einer fetten Zone nahe der Brennerachse. Diese Zone kann wiederum die Rückschlagsneigung und Flammenankerung an der Lanze begünstigen. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass es durch eine lokal fette Zone zu hohen Temperaturen und damit zur Stickoxidbildung kommt. Ein sehr großer Impuls der Eindüsung führt wiederum zu einer großen Beeinflussung der Drallströmung und kann sich daher negativ auf die fluidmechanische Flammenstabilisierung auswirken.

3.3.3 Analyse der Verbrennungsprodukte

Für die Abgasanalyse werden beide Prüfstände wie oben beschrieben angefahren. Zur Extraktion der Abgase wird eine wassergekühlte Lanze in das Abgas eingebracht. Die axiale Position entspricht einer Aufenthaltszeit der Gase in der Brennkammer von 20 ms bei der reinen Erdgasverbrennung mit einer Luftzahl von $\lambda = 1,6$, einem Luftmassenstrom von 80 g s^{-1} und einer Vorheiztemperatur der Luft von 673 K. Die Wasserkühlung bewirkt, dass die Lanze intakt bleibt und dass die Abgase ausreichend schnell abgekühlt werden und somit keine chemischen Reaktionen mehr stattfinden. Der Schlauch, der die Abgase zum Analysegerät weiterleitet wird temperiert, damit es nicht zur Kondensation von Wasser kommt. NOx-Spezies haben eine gute Löslichkeit in flüssigem Wasser und Kondensation würde demnach das Messergebnis verfälschen. Stickoxide werden daher im feuchten Gas gemessen, die Spezies CO, CO₂ und O₂ im trockenen. Die Trocknung erfolgt durch Kühlung des Gases

auf ungefähr 275 K und Abscheidung des flüssigen Wassers. Die Abgaskonzentrationen fluktuieren leicht und sind über den Radius nicht homogen verteilt. Daher werden an 8 über den Radius verteilten Messstellen jeweils für 60 s die Messwerte entnommen. Die Aufnahme­frequenz des Messgerätes beträgt 2 Hz. Die Werte werden erst zeitlich gemittelt und dann räumlich mit den jeweils durchströmten Querschnitten A_j nach Gl. 3.3 gewichtet.

$$\bar{X}_k = \frac{\sum_{j=1}^8 (\bar{X}_{k,j} A_j)}{\sum_{j=1}^8 A_j} \quad \text{mit } k = \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{NO}_x \quad (3.3)$$

Die Emissionen werden im Zuge dieser Arbeit stets über der adiabaten Flammentemperatur aufgetragen. Die adiabate Flammentemperatur lässt sich für alle Betriebspunkte aus der bekannten Zusammensetzung der einzelnen Reaktandenströme (Luft, Erdgas, Synthesegas) und deren gemessenen Temperaturen über eine Leistungsbilanz ermitteln. Die Synthesegasmassenströme sind in einzelnen Messreihen aufgrund des trägen Verhaltens des Reformierungsprüfstands stets konstant. Für die Variation der adiabaten Flammentemperatur wird daher nur der Massenstrom an beigemischtem Erdgas variiert. Es wird daher mit der adiabaten Flammentemperatur auch die Brennstoffzusammensetzung variiert.

Für Fälle mit Synthesegaseindüsung ergibt sich eine Unsicherheit der adiabaten Flammentemperatur in der Größenordnung von 100 K. Die große Unsicherheit der Zusammensetzung des Synthesegases ist ein Hauptgrund hierfür. Der Anstieg des Gleichgewichts-CO im Abgas für die Synthesegasfälle erfolgt bei höheren ermittelten Temperaturen als bei Erdgas. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei Temperaturen von ungefähr 1900 K das thermodynamische Gleichgewicht innerhalb von 20 ms Aufenthaltszeit erreicht wird [55]. Der CO-Anstieg bei höheren Temperaturen steht also im Widerspruch zu den im Grundlagenteil (vgl. Abb. 2.17) gezeigten Gleichgewichtswerten. Die tatsächliche, adiabate Flammentemperatur der Synthesegasfälle ist also geringer als die aus den Massenströmen und Temperaturen der Reaktanden ermittelte. Die ermittelte Temperatur wird daher korrigiert. Zur Korrektur dieser Temperatur wurde folgendes Korrekturschema angewendet, s. auch Abb. 3.6:

1. Berechnung der Gleichgewichts-CO-Verläufe für eine reine Erdgasverbrennung anhand bekannter Eingangsbedingungen für den Temperaturbereich von 1600-2100 K.
2. Aus der Differenz der gemessenen und der Gleichgewichts-CO-Verläufe der reinen Erdgasverbrennung wird eine Temperaturdifferenz ΔT_{Verl} ermittelt. Dieser Term spiegelt den Wärmeverlust der Brennkammer wider.
3. Berechnung der Gleichgewichts-CO-Verläufe der Synthesegasverbrennung anhand gemessener Eingangsbedingungen (Massenströme und Temperaturen).
4. Verschieben der Gleichgewichts-CO-Werte der Synthesegasverbrennung um die Temperaturdifferenz ΔT_{Verl} .
5. Verschieben der gemessenen CO-Verläufe der Synthesegasverbrennung, so dass der Gleichgewichts-CO Anstieg der berechneten um ΔT_{Verl} verschobene Kurve getroffen wird. Dies ergibt die Temperaturdifferenz ΔT_{SynXX} .

Für die vier betrachteten Synthesegasmassenströme ergeben sich somit die vier Temperaturdifferenzen: $\Delta T_{\text{Syn10}} = 27 \text{ K}$, $\Delta T_{\text{Syn14}} = 50 \text{ K}$, $\Delta T_{\text{Syn17}} = 64 \text{ K}$ und $\Delta T_{\text{Syn20}} = 76 \text{ K}$.

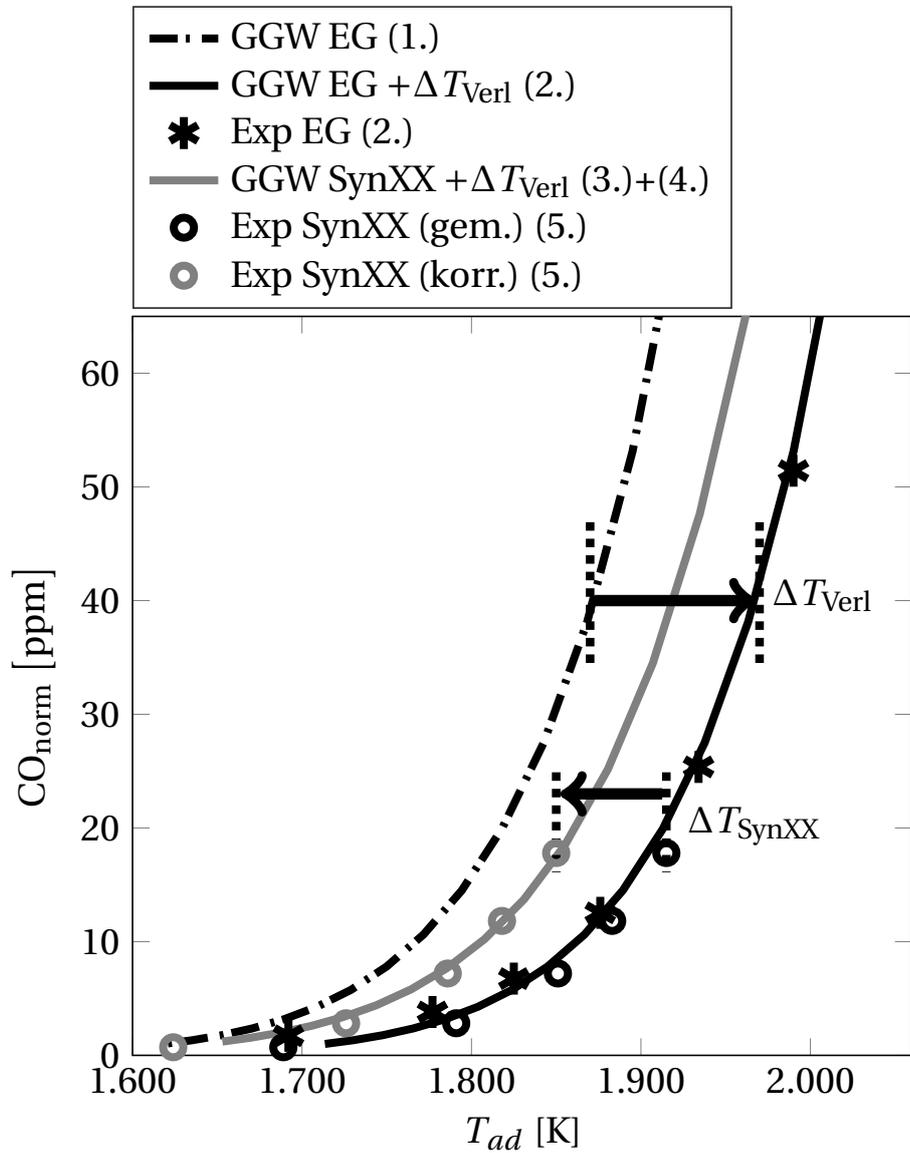


Abbildung 3.6: Vorgehensweise zur Ermittlung der adiabaten Flammentemperatur der Synthesegasverbrennung.

4 Integration der autothermen Reformierung

In diesem Kapitel wird der Gasturbinenprozess mit integrierter Synthesegaserzeugung detailliert beschrieben. Außerdem wird ein Modell vorgestellt, das die relevanten Komponenten der Synthesegaserzeugung, der Gasturbine und des Abhitzedampferzeugers abbildet. Anhand dieses Modells wird gezeigt, dass die Integration des Synthesegaserzeugers in den Gasturbinenprozess möglich ist und welche Faktoren die Betriebsgrenzen maßgeblich beeinflussen.

4.1 Prozessbeschreibung

In Abb. 4.1 ist ein vereinfachter Gas- und Dampf-Prozess dargestellt. Zusätzlich zu den Elementen der Gasturbine, also dem Kompressor, der Brennkammer und der Turbine, sowie zum Abhitzedampferzeuger (AHDE) ist eine Strahlpumpe und der Synthesegaserzeuger abgebildet. Die Synthesegaserzeugung ist nur im niedrigen Teillastbereich aktiv. Bei Volllast strömt die komprimierte Luft abzüglich von Kühl- und Sperrluftströmen zur Brennkammer. Hier wird sie mit Erdgas vermischt und dieses Gemisch brennt aus. Das entstandene Heißgas treibt die Turbine an, welche wiederum den Kompressor und einen Generator (nicht gezeigt) antreibt. Das expandierte Heißgas hat nach der Turbine noch eine Temperatur von ungefähr 870 K. Die in ihm enthaltene Wärme wird im AHDE zur Dampfproduktion verwendet. Der produzierte Dampf treibt, je nach Anlagenauslegung, ein bis drei Dampfturbinen auf verschiedenen Druckniveaus an.

Für den Teillastbetrieb wird der Luftmassenstrom durch das Anstellen ei-

ner Vorleitreihe reduziert. Im Vollast operiert eine Gasturbine in der Regel aus Gründen der Effizienz am oberen Limit der Turbineneintrittstemperatur (TET). Dementsprechend muss bei der Reduktion des Luftmassenstroms auch der Brennstoffmassenstrom in gleichem Maße reduziert werden, um die TET konstant zu halten. Die Verringerung des Luftmassenstroms führt zu einer Reduktion des Druckverhältnisses. Der geringere Überdruck vor der Turbine und eine konstante TET führen dann wiederum bei der Entspannung zu höheren Turbinenausstrittstemperaturen (TAT). Diese erreicht ab einem bestimmten Betriebspunkt ihr Limit, so dass dann die TET durch ein höheres Luftverhältnis reduziert werden muss. Bei einer relativen Last von ca. 60 % [60] ist die Vorleitreihe komplett geschlossen. Zur weiteren Leistungsabsenkung kann nun nur noch der Brennstoffmassenstrom verringert werden. Dies führt im ungestuften Fall schnell zu einer sehr mageren, instabilen Verbrennung.

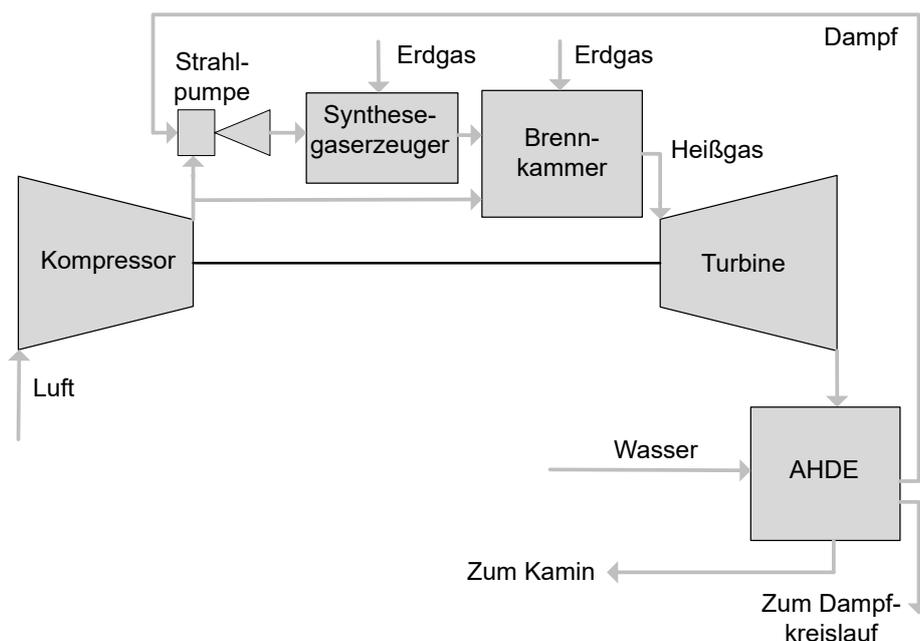


Abbildung 4.1: Schema des GuD-Prozesses mit der integrierten, autothermen Synthesegaserzeugung.

Ein weiteres Absenken der Leistung ist nach dem Schließen der Vorleitreihe und der Reduktion des Erdgasmassenstroms möglich, indem das Erdgas durch einen reaktiveren Brennstoff ersetzt wird. Diese Idee wird durch die integrierte, autotherme Synthesegaserzeugung verfolgt. Hochdruckdampf aus

dem AHDE wird in einer Strahlpumpe dazu verwendet, einen Teilmassenstrom der Kompressorluft auf ein höheres Druckniveau zu bringen. Dieser erhöhte Druck wird benötigt, um den Druckverlust des Synthesegaserzeugers und der -eindüsung zu kompensieren. In den Strom aus Wasserdampf und Luft wird Erdgas eingebracht. Diese Mischung wird katalytisch zu Synthesegas umgesetzt. Als Katalysator bietet sich Nickel an. Nickel zeigt eine gute Aktivität bei gleichzeitig geringen Kosten [83]. Sollte das Gemisch nicht die Temperatur haben, die zur katalytischen Zündung mit Nickel nötig ist, kann der Katalysator mit einem Edelmetall im vorderen Bereich angereichert werden. Edelmetalle wie Platin, Palladium oder Ruthenium sind bei niedrigen Temperaturen deutlich reaktiver [70, 105]. Das erzeugte Synthesegas wird in der Brennkammer in den Hauptluftmassenstrom eingemischt und verbrannt. Es lassen sich beliebige Mischungen aus Synthesegas und nicht umgesetztem Erdgas als Brennstoff einsetzen. Durch einen ansteigenden Anteil an Synthesegas im Brennstoff wird die Reaktivität im Vergleich zum nicht reformierten Erdgas gesteigert. Dies ermöglicht das Absenken des gesamten Brennstoffmassenstroms und damit die Reduzierung der Leistung. Das volle Potential der integrierten Synthesegaserzeugung wird genutzt, wenn der gesamte Brennstoff reformiert wird. Es ist zu erwarten, dass bei diesem Betrieb eine Luftzahl von $\lambda > 3$ möglich ist [27, 76]. Die Leistung lässt sich zwischen dem reinen Erdgasbetrieb und dem reinen Synthesegasbetrieb stufenlos durch die entsprechenden Massenströme an unreformierten und reformierten Brennstoff variieren.

Die Zustände der einzelnen Reaktandenmassenströme für den Reformier werden durch den Kompressor (Luft), den Dampferzeuger (Dampf) und das Brennstoffversorgungssystem (Erdgas) bestimmt. Als einzige freie Parameter für den Betrieb des Reformiers verbleiben also die Massenströme bzw. die Mischung selbst. Die Mischung wird im Folgenden ausgedrückt als molares Verhältnis des Dampfmengestroms zum Kohlenstoffanteil im Erdgasmengenstrom (H_2O/C) und als molares Verhältnis des Luftmengenstroms zum gleichen Kohlenstoffanteil (Luft/C).

4.2 Prozessmodellierung

Zur Modellierung wird eine generische Gasturbine mit den Daten, wie in Tab. 4.1 gezeigt, verwendet. Diese Daten entsprechen ungefähr einer Gasturbine der F-Klasse. Bei geschlossener Vorleitreihe und einer angenommenen Luftzahl beim Teillast (TL) von $\lambda_{TL} = 2,0$ erreicht diese Modellgasturbine den niedrigsten Lastpunkt, der mit Erdgas anzufahren ist. Der angesaugte Luftmassenstrom wird durch das Schließen der Vorleitreihe auf einen Wert von $\xi_{VR} = 0,7$ des Massenstroms bei Vollast (VL) reduziert. Bei diesem Betrieb werden $10,9 \text{ kgs}^{-1}$ Erdgas umgesetzt. Dieser Erdgasmassenstrom wird als der maximal zu reformierende Massenstrom für die Auslegung des Reformers herangezogen. Im Folgenden sind weitere Anforderungen an den Reformierungsreaktor aufgezählt:

- Die Anzahl der Reformierungsreaktoren entspricht der Anzahl der Brenner. Das heißt, für jeden Brenner gibt es einen eigenen Reformierungsreaktor.
- Der Durchmesser der Reformierungsreaktoren entspricht dem Brennerdurchmesser von $d_{Br} = 0,3 \text{ m}$. Dies ist für die geometrische Integrierbarkeit wichtig.
- Die Aufenthaltszeit der Gase im Reformierungsreaktor soll 200 ms betragen. Diese Aufenthaltszeit ist für den Umsatz ausreichend, wie im Kapitel 5 noch gezeigt wird.
- Die beschreibenden Parameter der Reformierungsreaktoren sollen einen um die Druckstufe der Gasturbine größeren chemischen Umsatz, diffusiven Stofftransport und Wärmeübergang zum Prüfstand gewährleisten.

Nachfolgend wird zunächst das Monolithmodell anhand der im Grundlagenteil besprochenen Skalierungsregeln ausgelegt, dann werden die Modelle der einzelnen Komponenten und der Lösungsansatz des Gesamtmodells beschrieben. Die Werte aller genannten Parameter werden in der Tabelle D.2 im Anhang gezeigt.

Tabelle 4.1: Parameter der Modell-Gasturbine.

Parameter	Wert	Einheit
el. Leistung	300	MW
th. Wirkungsgrad	40	%
Abgasstrom	600	kg s^{-1}
Brennerzahl	24	[-]
Massenstrom Erdgas VL	15,6	kg s^{-1}
Massenstrom Primärluft VL	535	kg s^{-1}
Massenstrom Sekundärluft VL	50	kg s^{-1}

4.2.1 Grobauslegung des Monolithmodells

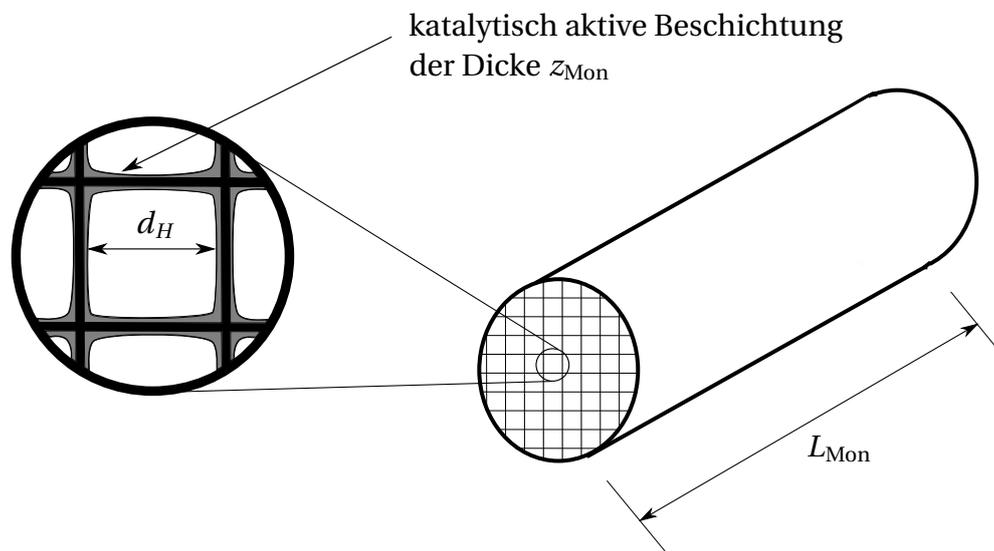


Abbildung 4.2: Skizze eines monolithischen Reaktors mit den relevanten geometrischen Parametern.

Der Reformierungskatalysator wird als monolithischer Katalysator, s. Abb. 4.2, für die Anwendung in einer Gasturbine modelliert. Wichtige Größen, die den monolithischen Katalysator beschreiben, sind der Durchmesser d_{Mon} , die Länge L_{Mon} , der hydraulische Durchmesser d_H einer Zelle und die Beschichtungsdicke z_{Mon} .

Der Durchmesser des Monoliths soll dem Brennerdurchmesser d_{Br} entsprechen. Mit der Annahme, dass die aus den Experimenten ermittelte Aufent-

haltszeit von $\tau_{\text{res}} = 200 \text{ ms}$ auch in der GT-Anwendung ausreichend ist, lässt sich für einen gegebenen Betriebspunkt die notwendige minimale Länge des Reaktors bestimmen.

$$L_{\text{Mon}} \geq \bar{c} \tau_{\text{res}} = \frac{\dot{m}_f}{\rho_f A_{\text{Front}}} \tau_{\text{res}} \quad (4.1)$$

Hier gibt \bar{c} die mittlere Geschwindigkeit im Reformierungsreaktor an. Die freie Frontfläche des Monoliths A_{Front} berechnet sich aus $\xi_{\text{Mon}} = 80\%$ der freien zur Verfügung stehenden Fläche definiert durch den Brennerdurchmesser [25]. Die restlichen 20% werden durch die Trägerstruktur verblockt.

$$A_{\text{Front}} = \xi_{\text{Mon}} \frac{\pi d_{\text{Br}}^2}{4} \quad (4.2)$$

Eine weitere zu definierende geometrische Größe des Monolithen ist der hydraulische Durchmesser d_H . Diese Größe hat einen großen Einfluss auf die freie Oberfläche des Katalysators. Die freie Oberfläche wird nach Gl. 4.3 berechnet.

$$A_{\text{Mon}} = \frac{\xi_{\text{Mon}} \pi d_{\text{Br}}^2}{\underbrace{4 d_H^2}_{N_{\text{Zellen}}}} L_{\text{Mon}} 4 d_H \quad (4.3)$$

Hier gibt N_{Zellen} die Anzahl der Zellen des Monoliths an. Durch einen kleinen Wert für den hydraulischen Durchmesser wird die Fläche, die für den Wärme- und Stofftransport benötigt wird, größer. Der hydraulische Durchmesser wird aufgrund der Forderung für den skalierten, diffusiven Stoff- und den Wärmeübergang, vgl. Gl. 2.21 und Gl. 2.23, bestimmt. Dies entspricht der Forderung, dass der Monolith ein um die Druckstufe skaliertes Stoff- und Wärmeübertragungsverhalten zum Prüfstand aufweist. Für die Nußelt- und die Sherwoodzahl wurden Korrelation aus der Literatur in 2.2.2 vorgestellt. Anhand jeder dieser Formeln können die Beziehungen 2.21 und 2.23 iterativ nach dem hydraulischen Durchmesser gelöst werden. Die verschiedenen Ergebnisse für den hydraulischen Durchmesser sind in der Tabelle 4.2 gezeigt. Die Streuung der einzelnen Werte ist sehr groß. Der Mittelwert ergibt sich zu $d_H = 1,35 \text{ mm}$. Ein monolithischer Reaktor mit diesem hydraulischen Durchmesser der Zellen hat also ein skaliertes Stoff- und Wärmetransportverhalten zum Prüfstand.

Tabelle 4.2: Werte des hydraulischen Durchmessers d_H aus der Forderung des skalierten Wärmeübergangs nach Nußeltkorrelationen aus Tab. 2.5 und des skalierten Stoffübergangs nach Sherwoodkorrelationen aus Tab. 2.6.

Wärmeübergang	
Korrelation nach Hawthorne [43]	$d_H = 2,5 \text{ mm}$
Korrelation nach Vortruba [102]	$d_H = 1,1 \text{ mm}$
Korrelation nach Bennet et al. [15]	$d_H = 0,4 \text{ mm}$
Stoffübergang	
Korrelation nach Hawthorne [43]	$d_H = 2,8 \text{ mm}$
Korrelation nach Vortruba [102]	$d_H = 0,7 \text{ mm}$
Korrelation nach Bennet et al. [15]	$d_H = 0,4 \text{ mm}$
Korrelation nach Ullah et al. [100]	$d_H = 1,5 \text{ mm}$

Dieser Monolith weist eine Zellendichte von 280 cpsi auf. Eine konservative Schätzung des hydraulischen Durchmessers müsste von dem kleinsten Wert in der Tab. 4.2 ausgehen. Ein hydraulischer Durchmesser von $d_H = 0,4 \text{ mm}$ erzeugt eine Zellendichte von 3200 cpsi. Dies würde für alle Korrelationen eine ausreichende Oberfläche für die Wärme- und Stoffübertragung bereitstellen. Allerdings könnte es aus fertigungstechnischer Sicht problematisch werden, eine so hohe Zellendichte zu realisieren.

Die letzte zu bestimmende Größe des Monoliths ist die Beschichtungsdicke des Katalysators z_{Mon} . Diese Größe wird zwar nicht für die Modellierung der Integration des Reformierungsreaktors benötigt. Es soll allerdings anhand folgender Rechnung gezeigt werden, dass die Beschichtungsdicke einen physikalisch sinnvollen Wert annimmt. Es wird die Forderung des zu skalierenden Umsatzes, vgl. Gl. 2.19 im Abschnitt 2.2.2.2, herangezogen:

$$k_{\pi} k_G \eta_{1\text{bar}} r_{\text{int}, 1\text{bar}} \xi_{\text{Kat, Sch}} V_{\text{Sch}} \leq \eta_{20\text{bar}} r_{\text{int}, 20\text{bar}} \xi_{\text{Kat, Mon}} V_{\text{Mon}} \quad (4.4)$$

Die Katalysatoreffizienz kann für einen Thiele-Modul $\Phi > 3$ mit $\eta \approx \frac{3}{\Phi}$ angenähert werden [34]. Der Thiele-Modul nimmt anhand der in [104] angegebenen Reaktionskonstanten sowohl für den Prüfstand als auch unter Druck mit einer ähnlichen, charakteristischen Länge den Wert $\Phi_{\text{Sch}} \approx \Phi_{\text{Mon}} \approx 5$ an. Weiterhin

wird angenommen, dass der Anteil an aktivem Katalysator in der Schüttung und im Monolithen gleich ist. Dies wird damit begründet, dass im Prüfstand ein handelsüblicher, kommerzieller Nickelkatalysator verwendet wird. Es lässt sich also aus Gl. 4.4 Folgendes ableiten:

$$k_{\pi} k_G \frac{3}{\Phi_{\text{Sch}}} r_{\text{int, 1bar}} \xi_{\text{Kat, Sch}} V_{\text{Sch}} \leq \frac{3}{\Phi_{\text{Mon}}} r_{\text{int, 20bar}} \xi_{\text{Kat, Mon}} V_{\text{Mon}} \quad (4.5)$$

$$k_{\pi} k_G \frac{3}{\frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{k_{\text{int, 1bar}}}{D_e}}} r_{\text{int, 1bar}} \xi_{\text{Kat, Sch}} V_{\text{Sch}} \leq \frac{3}{z_{\text{Mon}} \sqrt{\frac{k_{\text{int, 20bar}}}{D_e}}} r_{\text{int, 20bar}} \xi_{\text{Kat, Mon}} 4 d_H z_{\text{Mon}} L_{\text{Mon}} N_{\text{Zellen}} \quad (4.6)$$

$$k_{\pi} k_G \underbrace{\sqrt{\frac{k_{\text{int, 20bar}}}{k_{\text{int, 1bar}}}}}_{=1} \underbrace{\frac{r_{\text{int, 1bar}}}{r_{\text{int, 20bar}}}}_{=1/k_{\pi}} \underbrace{\frac{\xi_{\text{Kat, Sch}}}{\xi_{\text{Kat, Mon}}}}_{=1} \frac{V_{\text{Sch}}}{4 \frac{V_p}{A_p}} \leq d_H N_{\text{Zellen}} L_{\text{Mon}} \quad (4.7)$$

Also muss weiterhin:

$$k_G \frac{A_p}{4} \frac{V_{\text{Sch}}}{V_p} \leq d_H N_{\text{Zellen}} L_{\text{Mon}} \quad (4.8)$$

gelten. Die Gleichung 4.8 gibt uns aufgrund ihrer Unabhängigkeit von der katalytisch aktiven Schichtdicke z_{Mon} keinen Aufschluss über diese. Es wird daher wiederum auf die Ungleichung 4.4 zurückgegriffen, allerdings werden die Forderungen nach der Katalysatoreffizienz und dem benötigten Volumen getrennt betrachtet. Die Katalysatoreffizienz soll in der GT-Anwendung mindestens so groß sein wie im Prüfstand. Es muss also gelten,

$$\frac{3}{\Phi_{\text{Sch}}} \leq \frac{3}{\Phi_{\text{Mon}}} \quad (4.9)$$

$$\frac{V_p}{A_p} \geq z_{\text{Mon}} \quad (4.10)$$

Aus der Volumenforderung folgt:

$$k_G V_{\text{Sch}} \leq V_{\text{Mon}} \quad (4.11)$$

$$\frac{k_G V_{\text{Sch}}}{4 d_H L_{\text{Mon}} N_{\text{Zellen}}} \leq z_{\text{Mon}} \quad (4.12)$$

Die Ungleichungen 4.10 und 4.12 definieren also einen Bereich für die katalytische Beschichtungsdicke in Abhängigkeit der anderen geometrischen Größen. Aus der Gleichung 4.1 lässt sich für den maximalen Synthesegasmassenstrom und einer Aufenthaltszeit von 200 ms ein Mindestmaß für die Länge von $L_{\text{Mon}} = 2,03 \text{ m}$ bestimmen. Für den hydraulischen Durchmesser wurde ein Wert von $d_H = 1,35 \text{ mm}$ gefunden. Für die katalytische Schichtdicke folgt ein Bereich von $z_{\text{Mon}} = 0,13 - 1,63 \text{ mm}$. Wobei die Schichtdicke deutlich kleiner sein muss als der hydraulische Durchmesser d_H . Für die Modellbeschreibung wird dieser Wert nicht gebraucht und muss daher auch nicht abschließend bestimmt werden. Durch die Rechnung wird jedoch gezeigt, dass sich der Wert in einem physikalisch sinnvollen Bereich befindet.

Der in Abschnitt 2.2.1.1 gezeigte Vergleich der Filmdiffusionsgeschwindigkeiten hat ergeben, dass diese im Prüfstand um den Faktor 10 bis 20 größer ist. Dies wird im Monolith unter Druck durch eine deutlich größere Fläche, die der Diffusion zur Verfügung steht, kompensiert. Das Verhältnis der Flächen liegt im Bereich $\frac{A_{\text{Mon}}}{A_{\text{Sch}}} > 50$.

Bei der Definition der Monolithgeometrie wurde bisher die Praterzahl β_{Pr} nicht betrachtet. Im exothermen Bereich des Reformers entsteht unter Druck deutlich mehr Wärme als bei atmosphärischen Bedingungen, während im endothermen Bereich deutlich mehr Wärme dem Katalysator entzogen wird. Dies führt bei sonst ähnlichen Bedingungen zu sehr viel heißeren bzw. kälteren Katalysatoren und kann unter Umständen sogar zum Versagen des Katalysators oder zumindest zur Beeinträchtigung der Aktivität durch Sinterung führen. Der Vergleich der Geometrie, die im Prüfstand und im Monolithmodell vorliegt, zeigt aber, dass die Schichtdicke sehr viel kleiner als der Sauterdurchmesser, $z_{\text{Mon}} \ll d_p$, und die Oberfläche des Monoliths sehr viel größer als die der Schüttung, $A_{\text{Mon}} \gg A_{\text{Sch}}$, sind. Dies führt zu einem besseren Wärmeaustausch, so dass die Katalysatortemperatur nicht zwingend deutlich unterschiedlich sein muss. Genaueres kann nur durch Experimente unter Druck gezeigt werden. Diese sind jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

4.2.2 Einzelmodelle

Kompressor: Die Kompression im Kompressor wird als polytrope Zustandsänderung modelliert. Es wird Umgebungsluft mit dem Druck p_U und der Temperatur T_U mit einem polytropen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{pol},K}$ auf den Kompressoraustrittsdruck $p_{K,\text{aus}}$ komprimiert. Der Kompressor nimmt für den Teillastbereich einen polytropen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{pol},K} = 0,82$ an [8]. Die Kompressoraustrittstemperatur berechnet sich wie folgt:

$$T_{K,\text{aus}} = T_U \left(\frac{p_{K,\text{aus}}}{p_U} \right)^{\frac{n_K-1}{n_K}} \quad (4.13)$$

Der Polytropenexponent ist definiert als

$$n_K = \frac{\eta_{\text{pol},K} \kappa}{\kappa(\eta_{\text{pol},K} - 1) + 1} \quad (4.14)$$

und der Isentropenexponent als $\kappa = \bar{c}_p / \bar{c}_v$. Die Wärmekapazitäten werden für den entsprechenden Temperaturbereich gemittelt. Grundlage für deren Berechnung bilden die NASA-Polynome [73].

Brennkammer: Das Modell der Brennkammer berechnet eine adiabate Flammentemperatur aus der iterativen Lösung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, s. Gl 4.15. Eine Iteration ist hier notwendig, weil die Wärmekapazität des Abgases $\bar{c}_{p,AG}$ von der adiabaten Flammentemperatur selbst abhängig ist:

$$T_{ad} = \frac{\Delta \dot{H}_{\text{ein}} + \Delta \dot{H}_R}{\dot{m}_{AG} \bar{c}_{p,AG}|_{T_{ad}}} + T_0 \quad (4.15)$$

Die Bilanzgrenze zur Berechnung der adiabaten Flammentemperatur wird um die Brennkammer und den Reformer gezogen. Der Reformer sei ebenfalls adiabat. Alle Gase werden als ideal betrachtet. Der gesamte Erdgasmassestrom soll reformiert werden. Daraus folgt für den eintretenden Enthalpie-

strom

$$\begin{aligned}
\Delta \dot{H}_{\text{ein}} = & \dot{m}_{\text{EG, Ref}} \bar{c}_{p, \text{EG}} \Big|_{T_0}^{T_U} (T_U - T_0) \\
& + \dot{m}_{L, \text{Ref}} \bar{c}_{p, L} \Big|_{T_0}^{T_{K, \text{aus}}} (T_{K, \text{aus}} - T_0) \\
& + \dot{m}_{D, \text{Ref}} \bar{c}_{p, D} \Big|_{T_0}^{T_D} (T_D - T_0) \\
& + \dot{m}_{L, \text{BK}} \bar{c}_{p, L} \Big|_{T_0}^{T_{K, \text{aus}}} (T_{K, \text{aus}} - T_0)
\end{aligned} \tag{4.16}$$

und für die Reaktionsenthalpie mit dem unteren Heizwert des Erdgases $H_{u, \text{EG}}$:

$$\Delta \dot{H}_R = \dot{m}_{\text{EG, Ref}} H_{u, \text{EG}} \tag{4.17}$$

Alle Wärmekapazitäten werden auch hier mit den NASA-Polynomen berechnet [73] und über den entsprechenden Temperaturbereich gemittelt. Luft wird als Mischung aus Stickstoff (79 %vol) und Sauerstoff (21 %vol) angenommen. Erdgas wird als reines Methan angenommen.

Turbine: Die Expansion in der Turbine wird ebenfalls als polytrope Zustandsänderung modelliert. Die Turbine entspannt das Heißgas auf den Umgebungsdruck p_U . Für die TAT $T_{T, \text{aus}}$ ergibt sich damit:

$$T_{T, \text{aus}} = T_{ad} \left(\frac{p_U}{p_{K, \text{aus}}} \right)^{\frac{n_T - 1}{n_T}} \tag{4.18}$$

Der Polytropenexponent wird gemäß

$$n_T = \frac{\kappa}{\kappa - \eta_{\text{pol, T}}(\kappa - 1)} \tag{4.19}$$

berechnet und der Isentropenexponent aus $\kappa = \bar{c}_p / \bar{c}_v$. Die Wärmekapazitäten werden von $T_{T, \text{aus}}$ bis T_{ad} gemittelt. Der polytrope Wirkungsgrad der Turbine wird als konstant $\eta_{\text{pol, T}} = 0,95$ angenommen.

Abhitzedampferzeuger: Der AHDE wird über eine Enthalpiebilanz um den Dampfzyklus unter Vernachlässigung der Pumpenleistung und anhand des konstanten Schluckvermögens der Dampfturbine modelliert. Das konstante Schluckvermögen der Dampfturbine bedeutet, dass sich der Volumenstrom des Dampfes mit der Last nicht ändert, also bei Voll- und Teillast gleich ist,

$\dot{V}_{D,TL} = \dot{V}_{D,VL}$. Dies liegt an der unveränderbaren Geometrie und der konstanten Drehzahl der Turbine. Dieser Betrieb wird als Gleitdruckbetrieb bezeichnet und wird meist bei größeren GuD-Anlagen angewendet [32]. Die Volumenströme für Voll- und Teillast lassen sich über die Enthalpiebilanz berechnen:

$$\dot{V}_D \rho_D \Delta h_D = \dot{m}_{AG} \Delta h_{AG} \quad (4.20)$$

Das konstante Schluckvermögen und die Enthalpiebilanzen für Voll- und Teillast ergeben nun eine Bestimmungsgleichung für die Dichte des Dampfes im Teillast

$$\rho_{D,TL} = \rho_{D,VL} \frac{\dot{m}_{AG,TL} \frac{\Delta h_{AG,TL}}{\dot{m}_{AG,VL}} \frac{\Delta h_{D,VL}}{\Delta h_{D,TL}}}{\dot{m}_{AG,VL} \frac{\Delta h_{AG,VL}}{\Delta h_{D,TL}}} \quad (4.21)$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta h_{AG} &= \bar{c}_{p,AG} \Big|_{T_{AG,aus}}^{T_{AG,ein}} (T_{AG,aus} - T_{AG,ein}) \\ \Delta h_D &= h_{D,AHDE}(T_D; p_D) - h_{w,Kond}(T_{Kond}; p_{Kond}). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die Dampftemperatur wird sowohl für den Voll- als auch für den Teillastbereich aus der Abgastemperatur berechnet, $T_D = T_{AG,ein} - 40 \text{ K}$. Die Dichte und Temperatur des Dampfes bestimmen damit eindeutig den Zustand. Die Enthalpie des Wassers und des Dampfes wird anhand der Dichte und der Temperatur mit unterschiedlichen Korrelationen nach IAPWS 97 berechnet [103]. Die Gleichungen 4.21 und 4.22 müssen iterativ gelöst werden.

Strahlpumpe: Strahlpumpen basieren auf folgendem Prinzip. Ein Fluid mit hohem Druck wird stark beschleunigt. Hierdurch nimmt der Druck ab. Dieses Fluid, Treibmedium genannt, strömt aus einer Düse in die Mischzone der Strahlpumpe und saugt ein anderes Fluid, das Saugmedium, an. In der Mischzone wird die hohe kinetische Energie des Treibmediums abgebaut und es tritt ein Gemisch aus Treib- und Saugmedium aus der Mischzone mit einer mittleren Geschwindigkeit aus. Im Diffusor wird der dynamische Druck des Gemischs in statischen Druck umgewandelt. Das Treibmedium ist in dem Prozess, der in dieser Arbeit präsentiert wird, der Hochdruckdampf, das Saugmedium die anzusaugende Kompressorluft. Der Aufbau einer Strahlpumpe ist in Abb. 4.3 dargestellt.

Das Modell der Strahlpumpe basiert auf dem eindimensionalen Impulssatz

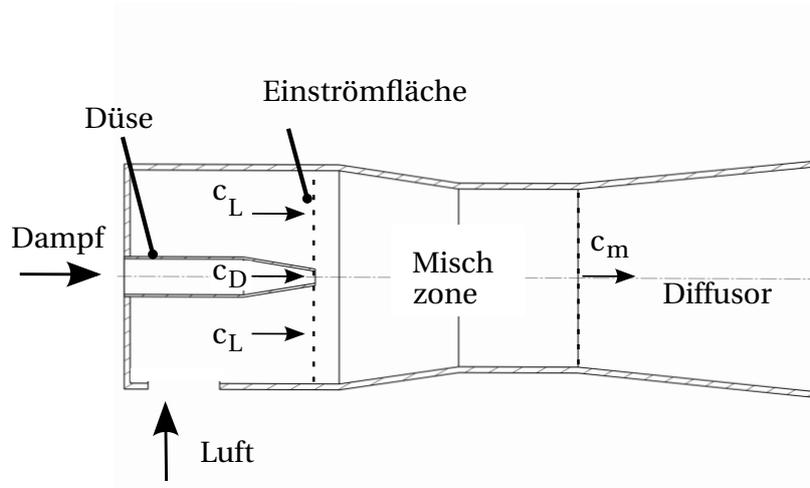


Abbildung 4.3: Skizze einer Strahlpumpe.

für die Mischzone. Diese Mischzone wird als isobar betrachtet [81]. Der Treibdampf und die anzusaugende Luft treten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (c_D und c_L) in den Bilanzraum ein und das Gemisch mit der Gemischgeschwindigkeit c_m wieder aus. Reibung wird in Form einer Reibkraft F_R berücksichtigt. Der Impulssatz für die Mischzone sieht demnach wie folgt aus:

$$(\dot{m}_{D,Ref} + \dot{m}_{L,Ref}) c_m = \dot{m}_{D,Ref} c_D + \dot{m}_{L,Ref} c_L - F_R \quad (4.23)$$

Die Geschwindigkeiten werden jeweils über Enthalpiebilanzen des Einlaufs für die Luft, der Düse für den Treibdampf, sowie des Diffusors für die Mischung bestimmt. Die Beschleunigung in Düse und Einlauf und die Verzögerung im Diffusor laufen verlustbehaftet ab. Daher werden in den Gleichungen 4.24 bis 4.26 Wirkungsgrade verwendet. Der Wirkungsgrad eines Diffusors wird auf den Grad des Druckrückgewinns bezogen. In Gl. 4.26 muss daher dessen Kehrwert eingesetzt werden.

$$c_L = \sqrt{2\Delta h_{ein}\eta_{ein}} \quad (4.24)$$

$$c_D = \sqrt{2\Delta h_{Düe}\eta_{Düe}} \quad (4.25)$$

$$c_m = \sqrt{2\Delta h_{Dif}\frac{1}{\eta_{Dif}}} \quad (4.26)$$

Die Reibung lässt sich mit dem Druckverlustbeiwertes folgendermaßen in Beziehung setzen:

$$\frac{F_R}{\dot{m}_{D,Ref} + \dot{m}_{L,Ref}} = \frac{\zeta}{2} c_m \quad (4.27)$$

Aus den Gleichungen 4.23 bis 4.27 lässt sich eine Beziehung für die beiden freien Parameter des Reformierbetriebs, also das Wasser zu Kohlenstoff-, H_2O/C , und das Luft zu Kohlenstoffverhältnis, $Luft/C$, herleiten,

$$\frac{H_2O/C}{Luft/C} = \frac{M_L}{M_{H_2O}} \frac{\left(1 + \frac{\zeta}{2}\right) - \sqrt{\frac{\Delta h_{ein}}{\Delta h_{Dif}} \eta_{ein} \eta_{Dif}}}{\sqrt{\frac{\Delta h_{Due}}{\Delta h_{Dif}} \eta_{Due} \eta_{Dif}} - \left(1 + \frac{\zeta}{2}\right)}. \quad (4.28)$$

Anhand der Gleichung 4.28 lässt sich bei gegebenen Randbedingungen für den Hochdruckdampf, die Kompressorluft und dem angestrebten Druck nach dem Diffusor ein minimales Dampf-Luft-Verhältnis bestimmen, welches benötigt wird um den vorgegebenen Druck nach der Strahlpumpe zu erzeugen.

Reformierungskatalysator: Der Reformierungskatalysator wird als Rohrreaktor mit einem vorgegebenen Umsatz angenommen. Die Fluideigenschaften verändern sich durch die Reformierung also auch über die Lauflänge des Reaktors. Daher muss der Reformierungsreaktor zur Berechnung des Druckverlustes diskretisiert werden. Es wird zunächst das thermodynamische Gleichgewicht durch Minimierung der Gibbs-Energie bei konstantem Druck und konstanter Enthalpie berechnet. Die Fluideigenschaften werden über die Lauflänge des Reaktors, ausgedrückt in der verstrichenen Aufenthaltszeit τ , als eine Mischung der Reaktanden- und der Produkteigenschaften angenommen. Der angenommene Umsatz entspricht einer exponentiell abklingenden Kurve zum Gleichgewicht. Am Ende des Reaktors, nach einer Aufenthaltszeit von $\tau_{res} = 0,2\text{ s}$ sollen 90% der Reaktanden umgesetzt sein. Über den Radius des Reaktors sei das Gemisch unveränderlich. Es ergibt sich also für eine beliebige Eigenschaft des Fluids Θ im Reaktor nach der verstrichenen Aufenthaltszeit τ :

$$\Theta_{Syn} = \Theta_{Syn, Reak} \exp\left(\ln(0,1) \frac{\tau}{0,2\text{ s}}\right) + \Theta_{Syn, GGW} \left(1 - \exp\left(\ln(0,1) \frac{\tau}{0,2\text{ s}}\right)\right) \quad (4.29)$$

Der Druckverlust des Monoliths wird nach [25] mit der Darcy-Weisbach Gleichung, s. Gl. 2.14, berechnet. In dieser Arbeit wird der Widerstandskoeffizient je nach Reynoldszahl nach einer der Gleichungen in der Tab. 2.3 bestimmt. Die Reynoldszahl für einen Kanal im Monolithen ergibt sich zu:

$$\text{Re}_{\text{Mon}} = \frac{\rho_{\text{Syn}} c d_H}{\eta_{\text{Syn}}} = \frac{4 \dot{m}_{\text{Syn}} d_H}{\xi_{\text{Mon}} d_{Br}^2 \pi \eta_{\text{Syn}}} \quad (4.30)$$

Der Reaktor ist in Strömungsrichtung in 10 Segmente diskretisiert. Dies ist ausreichend, um die Veränderungen der Fluideigenschaften zu berücksichtigen. Eine weitere Erhöhung der Diskretisierung führt zu keiner signifikanten Veränderung der Ergebnisse.

Synthesegaseindüsung: Das Synthesegas benötigt einen Überdruck für die Eindüsung in die Brennkammer. Der Überdruck wird aus einem Reibungsanteil für das Verbindungsstück, in welchem das Synthesegas vom Reformier zur Brennkammer strömt, und dem dynamischen Druck für die Eindüsung selbst berechnet. Hieraus ergibt sich:

$$\Delta p_{\text{Inj}} = \zeta_{\text{Ref-BK}} \frac{l_{\text{Ref-BK}}}{d_{\text{Ref-BK}}} \frac{\rho_{\text{Syn}} c_{\text{Ref-BK}}^2}{2} + \frac{\rho_{\text{Syn}} c_{\text{Inj}}^2}{2} \quad (4.31)$$

Der Widerstandsbeiwert $\zeta_{\text{Ref-BK}}$ wird je nach herrschender Reynoldszahl nach einer der Formeln in Tab. 2.3 berechnet. Die Geschwindigkeit des Synthesegases in der Leitung $c_{\text{Ref-BK}}$ ergibt sich aus dem Massenstrom, der Dichte und dem Durchmesser der kreisförmigen Rohrleitung. Die Geschwindigkeit für die Einmischung in die Brennkammer wird mit $c_{\text{Inj}} = 100 \text{ m s}^{-1}$ angenommen. Dies entspricht einer Geschwindigkeit, die zu einer guten Vermischung mit dem Luftmassenstrom führt.

4.2.3 Lösungsschema

Die Lösung des Prozessmodells läuft iterativ ab. Es wird jeweils über das $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - und das Luft/C-Verhältnis iteriert. Das $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis wird von 0 bis 3 mol mol^{-1} in 31 Schritten, das Luft/C-Verhältnis von 2 bis 3 mol mol^{-1}

in 21 Schritten variiert. Für die $31 \times 21 = 651$ möglichen Kombinationen dieser beiden Größen werden alle Einzelmodelle nach obig beschriebenen Gleichungen berechnet. Durch die vielen Abhängigkeiten der Einzelmodelle voneinander muss eine stationäre Lösung iterativ gefunden werden. Der Zustand wird als stationär bezeichnet, wenn die größte, absolute Änderung der Temperatur zwischen zwei Iteration kleiner als 1 K und die größte, absolute Änderung des Druckes kleiner als 100 Pa sind. Alle Kombination der freien Parameter führen zu einer stationären Lösung des Modells, jedoch sind nicht alle Lösungen physikalisch sinnvoll. Welche Lösungen sinnvoll sind und welche aus anderen Gründen ausgeschlossen werden müssen, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

4.3 Betriebsbereich

Für den zulässigen Betriebsbereich gibt es vier verschiedene Randbedingungen.

- (A) Molanteil von festem Kohlenstoff im Reformier ist kleiner als 1 ppm.
- (B) Temperatur der Gasphase im Gleichgewicht im Reformier ist größer als 873 K.
- (C) Temperatur der Gasphase im Gleichgewicht im Reformier ist kleiner als 1123 K.
- (D) Druckgewinn der Strahlpumpe ist größer als der Druckverlust des monolithischen Reaktors.

In der Abbildung 4.4 werden diese Betriebsgrenzen in Abhängigkeit der beiden freien Betriebsparameter dargestellt. Ein hoher Anteil an elementarem Kohlenstoff kann zur Verkokung des Katalysators führen [83]. Der Bereich, in dem der Grenzwert von 1 ppm im thermodynamischen Gleichgewicht der Reaktandenmischung überschritten wird, ist in der Abbildung mit (A) markiert

und schwarz ausgefüllt. Nur für sehr kleine Werte von beiden Verhältnissen bildet sich fester Kohlenstoff. Für Temperaturen der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht unterhalb von 873 K ist die Katalysatoraktivität sehr gering [69]. Bei diesen Temperaturen ist nicht zu erwarten, dass die Reformierung innerhalb von 200 ms zu 90 % abgeschlossen ist. Die Grenze zu dem Bereich, in dem diese niedrigen Temperaturen herrschen, ist mit (B) gekennzeichnet. Oberhalb dieser Grenze in dem schraffierten Bereich sind die Temperaturen zu niedrig. Bei Temperaturen oberhalb von 1123 K ist zu erwarten, dass der Katalysator zerstört wird oder zumindest signifikant zu sintern beginnt und damit auf Dauer seine Aktivität verliert [83]. Dieser Grenzwert wird in Abb. 4.4 an der Linie (C) überschritten. Das heißt, unterhalb dieser Grenze ist die Temperatur zu hoch. Für eine physikalisch sinnvolle Lösung des Modells muss weiterhin der Druckverlust des Reformers kleiner sein, als die Druckerhöhung durch die Strahlpumpe. Der Druckverlust des Monoliths ist im Bereich unterhalb der Grenze (D) größer als der Druckgewinn der Strahlpumpe. Das heißt, dass das nach 4.28 berechnete minimale Wasser zu Luftverhältnis größer ist als der betrachtete Betriebspunkt.

In dem breiten, unschraffierten Band wird keine, der oben genannten, Randbedingungen verletzt. Ein Betrieb des autothermen Synthesegaserzeugers integriert in den Gasturbinenprozess ist mit diesen Verhältnissen der Reaktanden möglich.

Auch für den alternativen hydraulischen Durchmesser $d_H = 0,4$ mm lässt sich ein solches Betriebsfenster berechnen. Der Druckverlust liegt hier deutlich höher, allerdings ist der Betrieb immer noch in einem weiten Bereich möglich. Die dazugehörige Abbildung befindet sich im Anhang E.

Das vorgestellte Modell enthält eine Vielzahl von Parametern. Die Werte wurden auf Basis von Literaturdaten ausgewählt und nehmen daher physikalisch sinnvolle Werte an. Dennoch soll an dieser Stelle eine Sensitivitätsanalyse zeigen, wie sich Veränderungen dieser Werte auf das Betriebsfenster auswirken. Auf diese Weise kann außerdem gezeigt werden, welche Parameter bei der Auslegung eines integrierten, autothermen Synthesegasgenerators besonders wichtig sind.

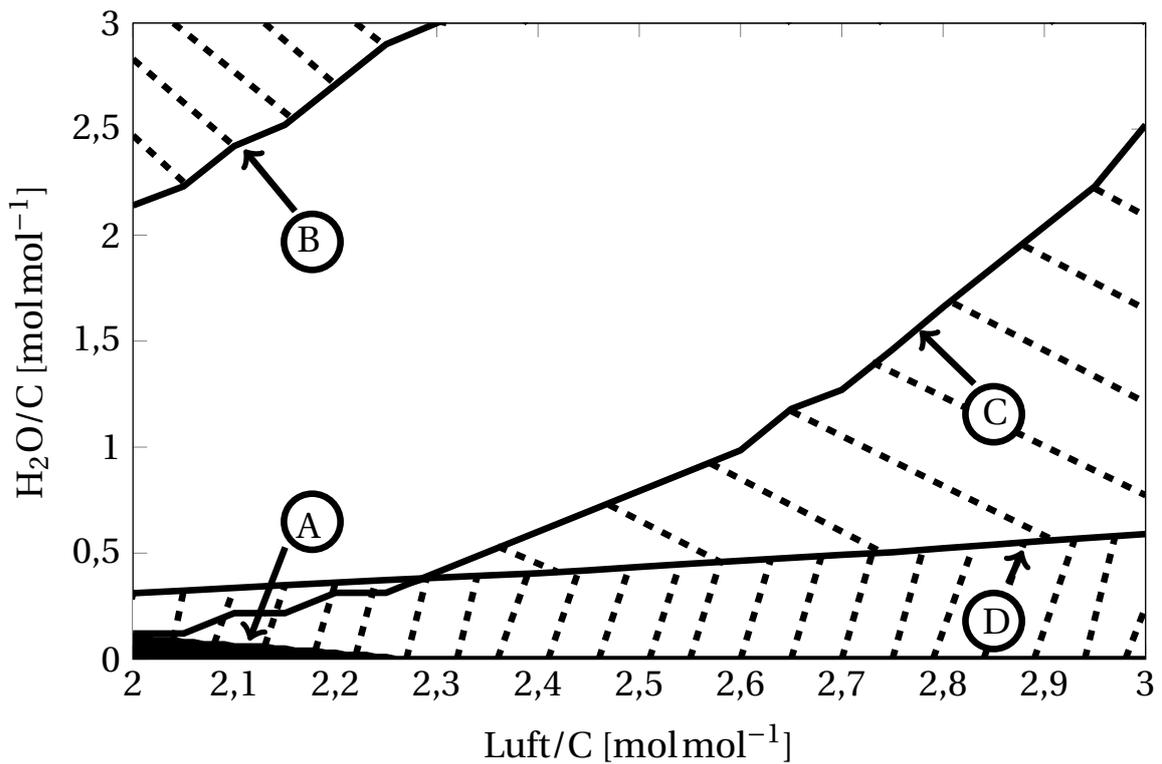


Abbildung 4.4: Darstellung der Betriebsgrenzen des Reformierungskatalysators über die freien Betriebsparameter (H_2O/C & $Luft/C$). Die unschraffierte Fläche kennzeichnet den möglichen Betriebsbereich.

Die Synthesegastemperatur und die Bildung von elementarem Kohlenstoff sind vom Gleichgewicht abhängig. Das Gleichgewicht wird hauptsächlich durch die Mischung der Reaktanden und damit durch die beiden Betriebsparameter Luft/C und H₂O/C beeinflusst. Dieser Einfluss ist in Abb. 4.4 bereits zu sehen. Weitere Parameter wie die Lufttemperatur, die sich mit dem Kompressionsverhältnis und dem Wirkungsgrad des Kompressors verändert oder eine abweichende Temperatur des Hochdruckdampfes haben keinen großen Einfluss auf das Gleichgewicht und damit die Temperaturgrenzen.

Einen deutlichen Einfluss sieht man jedoch bei der Variation von verschiedenen Parametern auf die Betriebsgrenze (D) bestimmt durch den Druckgewinn der Strahlpumpe und den Druckverlust des Reaktormodells. Um hier die einflussreichsten Faktoren zu identifizieren, werden nacheinander alle Parameter um 10% erhöht und bei einem Luft/C-Verhältnis von 2,5 berechnet, um wie viel Prozent sich die Grenze (D) nach oben bzw. nach unten verschiebt. Hierdurch wird quantifiziert, wie sich der Dampfverbrauch für den Betrieb bei diesem Luftverhältnis ändert.

Die acht Faktoren, die einen großen Einfluss auf die Grenze (D) haben, sind in Abb. 4.5 dargestellt. Diese acht Größen, lassen sich in vier verschiedene Kategorien einteilen. Die ersten beiden Größen betreffen den Reformer. Der Anstieg des Massenstroms an zu reformierendem Erdgas $\dot{m}_{EG,Ref}$ wirkt sich positiv auf den Dampfverbrauch aus. Das heißt, es wird ungefähr 7 – 8% mehr Treibdampf benötigt für den notwendigen Druckgewinn. Ein größerer hydraulischer Durchmesser d_H führt zu einer geringeren Reynoldszahl im Reformer und somit zu einem geringeren Druckverlust. Die Wirkungsgrade der Düse $\eta_{Düse}$, des Einlaufes in die Strahlpumpe η_{ein} und des Diffusors η_{Dif} lassen sich alle der Strahlpumpe und damit der Druckerzeugung zuordnen. Eine Steigerung der Wirkungsgrade verringert deutlich den Dampfverbrauch. Die nächsten beiden Größen betreffen die Synthesegaseindüsung in die Brennkammer. Eine Steigerung der Geschwindigkeit c_{Inj} bewirkt einen höheren dynamischen Druck und damit mehr Druckverlust und Dampfverbrauch. Ein größerer Durchmesser d_{Ref-BK} bewirkt eine geringere Strömungsgeschwindigkeit und damit genau das Gegenteil. Als einziger relevanter Parameter des GT- und AHDE-Modells wird der polytrope Wirkungsgrad der Turbine iden-

tifiziert. Eine Steigerung des Turbinenwirkungsgrads erhöht den Dampfverbrauch. Durch eine höhere Effizienz der Turbine ist das Abgas und damit auch der Hochdruckdampf kälter. Die geringere Enthalpie des Dampfes hat ein geringeres Treibvermögen in der Strahlpumpe und es wird mehr davon als Treibmittel gebraucht wird.

Die Auslegung der Strahlpumpe ist also sehr wichtig in Bezug auf die Betriebsbereichsgrenze (D). Die Größe der Einflüsse auf den Gesamttrickverlust durch das Monolithdesign (d_H) und die Synthesegaseindüsung ($d_{\text{Ref-BK}}$ und c_{Inj}) sind ähnlich. Beide Elemente sind bei der Prozessauslegung damit ähnlich wichtig. Interessanterweise haben die Gasturbinenparameter mit Ausnahme des polytropen Wirkungsgrads der Turbine einen geringen Einfluss auf das Betriebsfenster des integrierten, autothermen Reformers. Diese Tatsache steigert die Anwendbarkeit der integrierten, autothermen Reformierung für Gasturbinen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften.

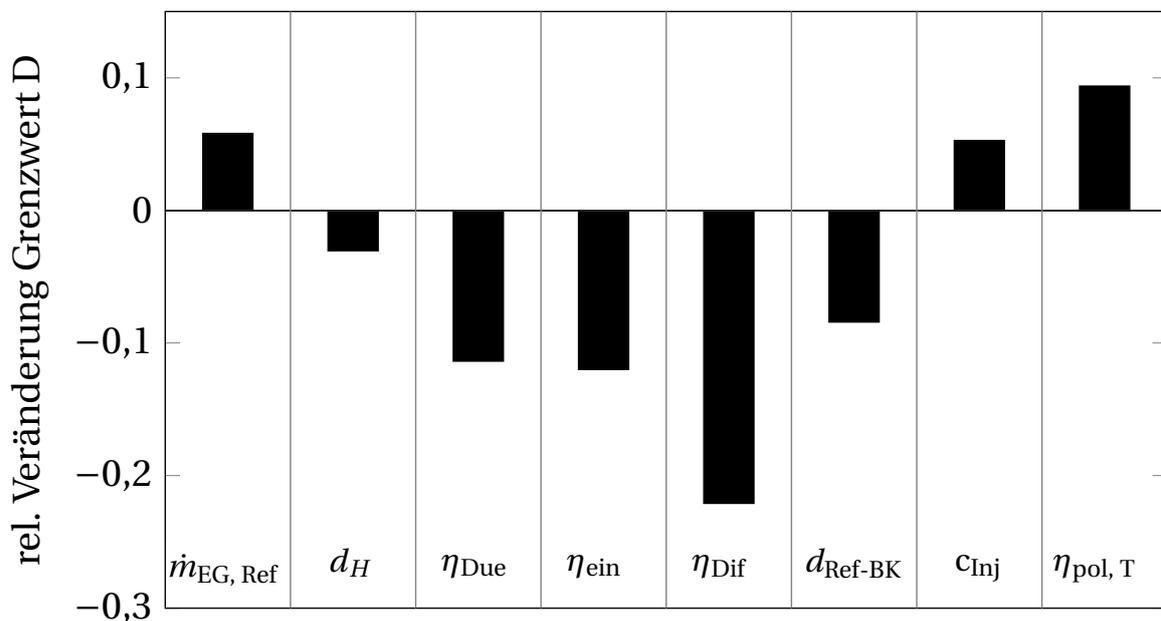


Abbildung 4.5: Relative Einflüsse auf den Dampfverbrauch der integrierten, autothermen Brennstoffreformierung bei Luft/C = 2,5.

Das in diesem Kapitel vorgestellte Modell zeigt also zum einen, dass die Syn-

these-gaserzeugung integriert in den Gasturbinenprozess in einem weiten Bereich der relevanten Betriebsparameter möglich ist. Weiterhin wird die Relevanz der Strahlpumpenparameter für den Druckaufbau und damit für den gesamten Betriebsbereich identifiziert. Als ebenfalls relevant, aber der Strahlpumpe untergeordnet, haben sich der hydraulische Durchmesser des Monoliths sowie der Querschnitt der Verbindung zwischen Reformier und Brennkammer und die Injektionsgeschwindigkeit des Synthesegases für das Betriebsfenster herausgestellt.

5 Synthesegaserzeugung durch autotherme Reformierung

In diesem Kapitel werden die Zusammensetzungs- und Temperaturmessungen der autothermen Reformierung präsentiert. Hierbei werden das generelle Betriebsverhalten des Reformierprüfstands, eine Variation der Reaktandenmischung und eine Variation des reformierten Massenstroms gezeigt. Das Betriebsverhalten und die Details zum Ablauf des Reformierungsprozesses werden diskutiert, da die Anwendung eines solchen autothermen Reformers, unter den in dieser Arbeit vorgestellten Bedingungen, nicht zum Stand der Technik gehört. Die Variation der Reaktandenmischung dient zur Identifikation der Mischung, die zum reaktivsten Synthesegas führt. Die Variation der Massenströme soll zum einen zeigen, dass vor allem die Reaktandenmischung ausschlaggebend für das Betriebsverhalten des Reformers ist. Zum anderen werden diese Betriebsbedingungen auch für die Verbrennungsversuche verwendet und müssen daher detailliert charakterisiert werden.

5.1 Generelles Betriebsverhalten des Reformers

In Abb. 5.1a sind die gemessenen Molenbrüche der Spezies H_2 , CH_4 , O_2 , CO und CO_2 und in Abb. 5.1b der Temperaturverlauf über der Aufenthaltszeit im Reaktor aufgetragen. Die Reaktandenmischung entspricht den Verhältnissen $Luft/C = H_2O/C = 2,5$. Die Aufenthaltszeit wird aus dem Quotient des freien Volumens in den Katalysatoren bis zur Messstelle und dem Volumenstrom berechnet.

Die trockene Reaktandenmischung besteht, wie in Abb. 5.1a bei einer Aufenthaltszeit von 0 s zu sehen, aus knapp 30 %vol Methan und 15 %vol Sauerstoff.

Der Rest ist Stickstoff. Die fünf gezeigten Spezies werden im trockenen Gas gemessen. Die feuchte Reaktandenmischung hat einen Wasseranteil von ungefähr 40 %vol. Die ersten 70 ms steht das Gemisch mit dem Edelmetallkatalysator in Kontakt. An diesem werden Methan und Sauerstoff verbraucht und Wasserstoff, Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet. In dem gezündeten Gemisch wird Sauerstoff sehr schnell konsumiert. Nach 100 ms ist kein Sauerstoff mehr in der Mischung vorhanden. Nachdem der größte Teil des Sauerstoffs abgebaut wurde, nimmt der Anteil an Wasserstoff stark zu. Ab diesem Zeitpunkt spielen vor allem endotherme Reformierungsreaktionen wie die Umsetzung von Methan mit Wasser und Kohlenmonoxid mit Wasser eine Rolle. Die letztgenannte Reaktion heißt Wasser-Gas-Shift (WGS). Der hohe Anteil an Wasser in der Mischung unterdrückt eine Bildung von Kohlenmonoxid durch die WGS-Reaktion und bildet Kohlendioxid und weiteren Wasserstoff. Der Temperaturverlauf in Abb. 5.1b zeigt ebenfalls die Trennung zwi-

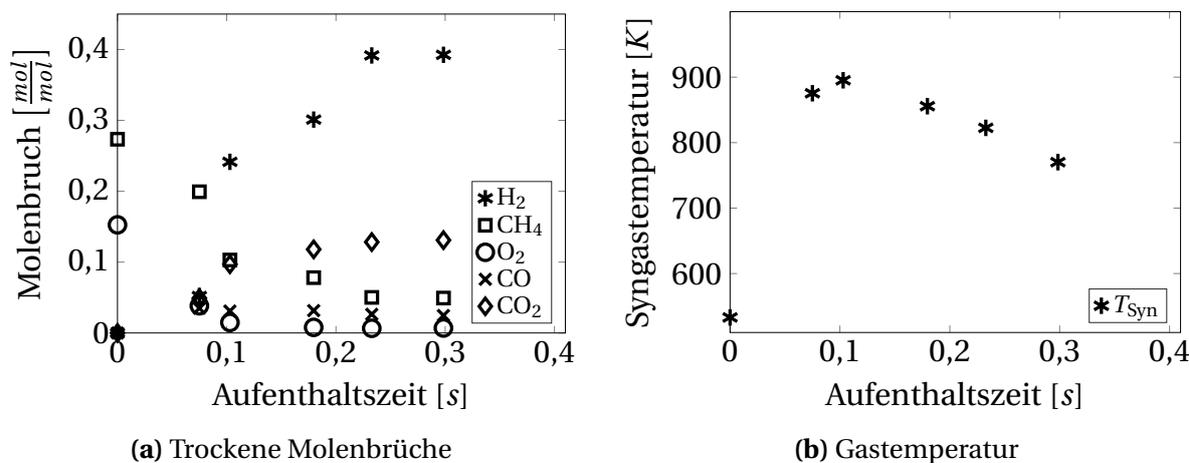


Abbildung 5.1: Generelles Betriebsverhalten des Reformierprüfstands für eine Mischung von Luft/C = H₂O/C = 2,5.

schen dem exothermen Bereich am Anfang des Reaktors und dem endothermen zum Ende hin. Die Reaktandenmischung hat eine Temperatur von 540 K, reagiert exotherm bis zu einer Temperatur von ca. 900 K bei einer Aufenthaltszeit von 100 ms. Dann fällt die Temperatur wieder zum Ende des Reaktors auf ungefähr 780 K ab.

5.2 Variation der Reaktandenmischung

Zur Identifikation der Reaktandenmischung, die sich zum reaktivsten Synthesegas umsetzt, werden die beiden freien Betriebsparameter des Reformers, also das Luft/C- und das $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis im Bereich zwischen 2,0 und 3,0 mol mol^{-1} bzw. 1,5 und 3,0 mol mol^{-1} variiert. Als Nebenbedingung sollen die Betriebspunkte innerhalb des Betriebsfensters, wie es in Kapitel 4 bestimmt wurde, liegen. Insgesamt wurden neun verschiedene Mischungen getestet. Die Massenströme der verschiedenen Betriebspunkte variieren zwischen 7 gs^{-1} und 12 gs^{-1} . Der Einfluss der Massenströme auf die Reformierung ist gering, wie noch im Abschnitt 5.3 gezeigt wird.

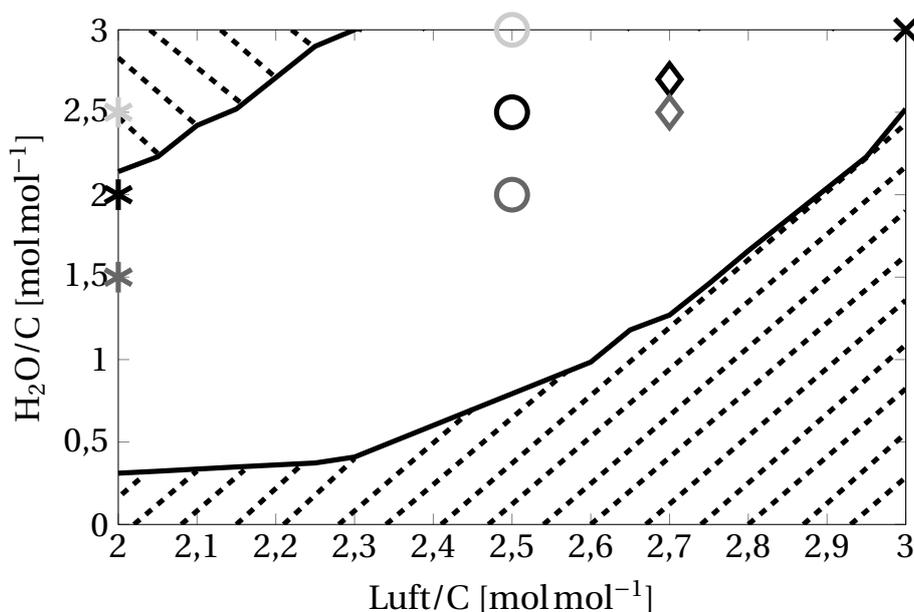


Abbildung 5.2: Darstellung der Messpunkte im Betriebsfenster.

Vier verschiedene Luft/C-Verhältnisse wurden mit 1 bis 3 verschiedenen $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnissen getestet. Für Luft/C = 2,0 wird in den folgenden Darstellungen ein Stern verwendet, für Luft/C = 2,5 ein Kreis, für Luft/C = 2,7 eine Raute und für Luft/C = 3,0 ein Kreuz. Wenn in der Mischung ein größeres $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - als Luft/C-Verhältnis vorliegt ist das Symbol hellgrau, bei einem kleineren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - als Luft/C-Verhältnis ist es dunkelgrau, bei einem gleichen Verhältnis ist es schwarz. In Abb. 5.2 sind das Betriebsfenster und die einzel-

nen Messpunkte mit den verwendeten Symbolen und Graustufen zu sehen. Ein Betriebspunkt liegt außerhalb des Betriebsfensters. Der Betrieb mit Luft/C = 2,0 und H₂O/C = 2,5 liegt im Bereich, in dem sehr geringe Temperaturen und damit ein schlechter Umsatz zu erwarten sind. Dieser Betriebspunkt lässt sich am Prüfstand unproblematisch einstellen und testen. Dies gewährt ein vollständigeres Bild auf den Reformierungsprozess und ermöglicht die Validierung dieser Betriebsgrenze.

In Abb. 5.3 werden links die feuchten Molenbrüche der drei Reaktandenspezies CH₄, O₂ und H₂O für die verschiedenen Reaktandenmischungen über der Aufenthaltszeit dargestellt. Auf der rechten Seite sind die gleichen Messwerte normiert auf den jeweiligen Anfangswert der Mischung aufgetragen. In Abb. 5.4 sind die Anteile der drei produzierten Spezies CO, CO₂ und H₂ aufgetragen, links die gemessenen Anteile und rechts die auf den jeweiligen Gleichgewichtsanteil normierten Werte.

Der Methananteil in Abb. 5.3a nimmt stetig ab. Gemische mit weniger Luft haben einen höheren Anfangsanteil und enden auch bei höheren Werten. Die Normierung auf den Anfangswert in Abb. 5.3b zeigt jedoch, dass dieser Unterschied nicht nur durch einen höheren Anfangswert bewirkt wird, sondern auch durch einen schlechteren Umsatz. Zusammensetzungen mit viel Luft (Luft/C = 2,7 und 3,0) haben am Ende des Reaktors noch ca. 10 % des anfänglichen Methananteils, die mit wenig Luft eher 30 %.

Der Sauerstoffanteil (Abb. 5.3c) nimmt zu Beginn sehr schnell ab und nach 100 ms ist kaum noch Sauerstoff im Gemisch. Der anfängliche Sauerstoffanteil aller Betriebspunkte ist sehr ähnlich, da Gemische mit weniger Luft auch generell weniger Wasser beinhalten. Aus diesem Grund unterscheiden sich auch die normierten Darstellungen (Abb. 5.3d) kaum voneinander.

Der Wasseranteil (Abb. 5.3e) zeigt zunächst einen Anstieg bis auf 55 %vol und fällt ab einer Aufenthaltszeit von 50 ms wieder ab. Man sieht eine deutliche Schichtung der verschiedenen Graustufen, das heißt, dass Gemische mit einem geringeren anfänglichen Wasseranteil auch nach der Reformierung einen geringeren Anteil haben, während Gemische mit mehr Wasser als Luft einen deutlich höheren Wert zum Ende aufweisen. Normiert man die Darstel-

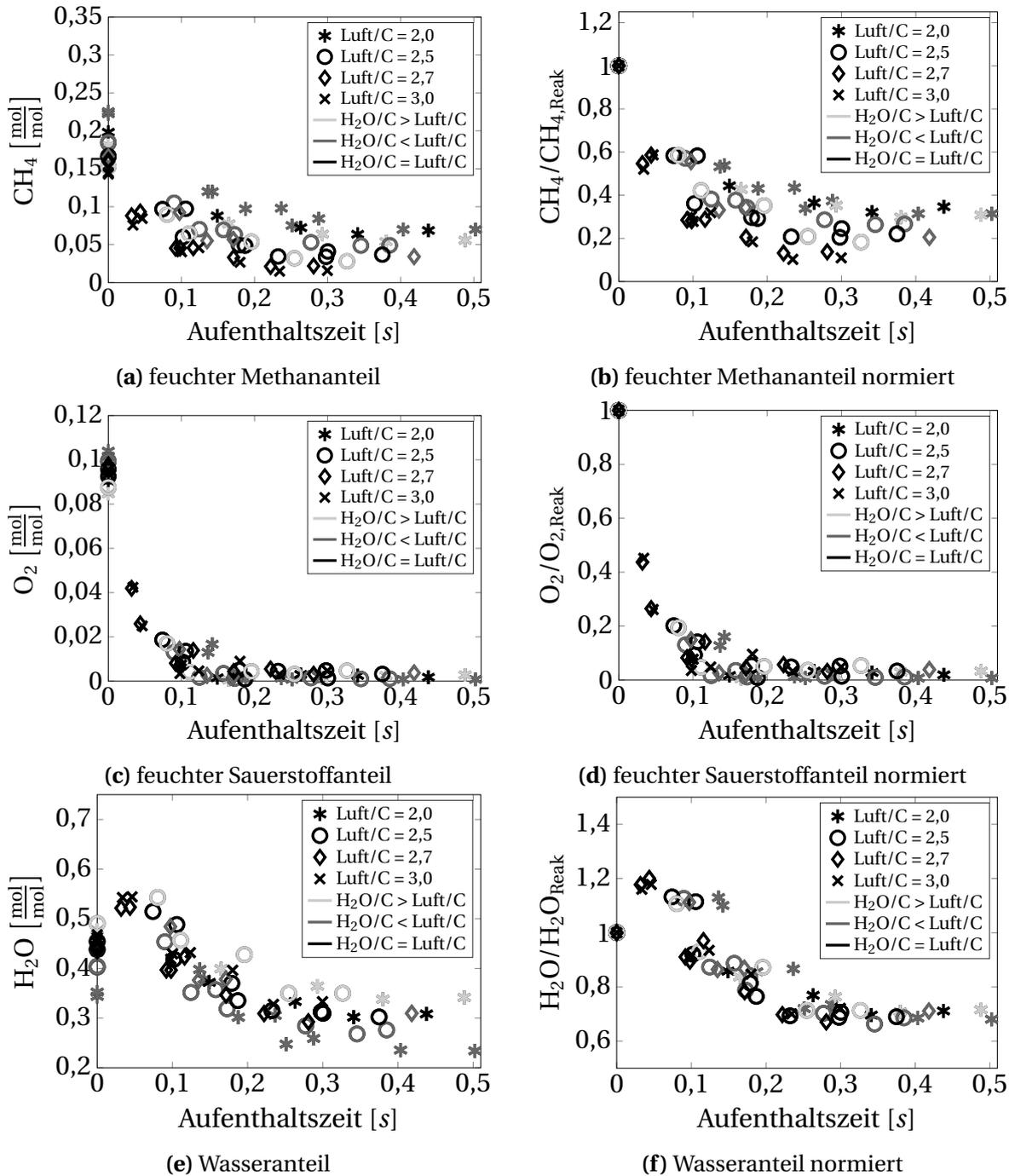


Abbildung 5.3: Gemessene Anteile der Spezies CH₄, O₂ und H₂O aufgetragen über der Aufenthaltszeit am Katalysator für verschiedene Reaktandenmischungen.

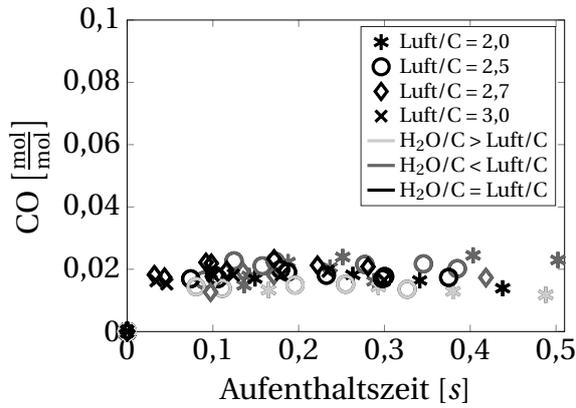
lung auf die Anfangsbedingungen (Abb. 5.3f), liegen die Kurven übereinander. Zum Ende verbleiben, unabhängig vom Anfangsgehalt, noch 70 % des anfänglichen Wasseranteils im Synthesegas.

Der Kohlenmonoxidanteil in Abb. 5.4a zeigt einen initialen Sprung zu Beginn und dann stagnieren die Werte bei einem CO-Anteil von ca. 2 %vol. Normiert man diese Werte mit dem jeweiligen Gleichgewichtswert der Mischung und der Endtemperatur, erhält man Abb. 5.4b. Die CO-Werte erreichen annähernd das Gleichgewicht, allerdings ist die Streuung sehr groß. Dies liegt unter anderem an der großen Messunsicherheit der CO-Messung. Diese liegt in der Größenordnung von 1 %vol.

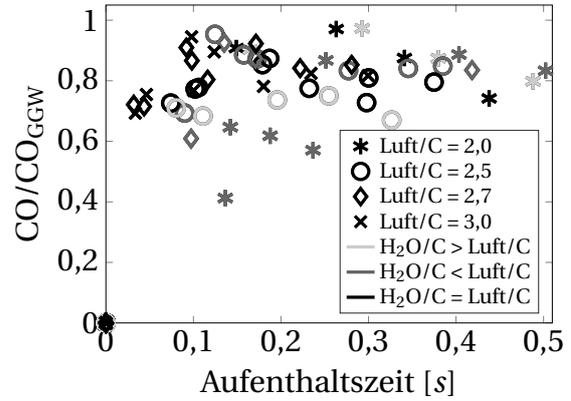
Der Kohlendioxidanteil (Abb. 5.4c) zeigt einen zunächst schwächeren Anstieg bis ungefähr 100 ms, dann steigt er etwas schneller bis auf ca. 9 %vol an. Normiert man die Werte auf den Gleichgewichtsanteil (Abb. 5.4d) zeigt sich, dass das Gleichgewicht bei ungefähr 250 ms erreicht wird. In den Verläufen für den Kohlenmono- und -dioxidanteil zeigen sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Mischungen.

Anders sieht es beim Wasserstoffanteil aus (Abb. 5.4e). Hier steigen alle Mischungen zunächst langsam und dann ab einer Aufenthaltszeit von 100 ms schneller an, jedoch gibt es eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Anstieges zur Luftmenge. Mischungen mit weniger Luft führen zu einem verzögerten Anstieg. Mischungen mit höheren Luftverhältnissen sind reaktiver und führen zu einem deutlich schnelleren Anstieg. Die normierte Darstellung zeigt (Abb. 5.4f), dass für die Mischungen 90-100 % des Gleichgewichtswertes erreicht werden, aber Mischungen mit mehr Luft erreichen das Gleichgewicht schneller.

Aus der Variation der Reaktandenmischung lässt sich also ableiten, dass in dem hier überprüften Bereich eine Erhöhung des Luft/C-Verhältnis zu einem verbesserten Methanumsatz und damit auch zu einer schnelleren Wasserstoffproduktion führt. Außerdem verbleibt für alle Fälle der Wasseranteil im Synthesegas bei 70 % des Anfangsanteils. Wasser ist im Synthesegas thermischer Ballast. Dementsprechend sollte der Wasseranteil in der Reaktandenmischung so klein wie möglich gehalten werden. In der Tabelle 5.1 sind für



(a) feuchter CO-Anteil



(b) feuchter CO-Anteil normiert

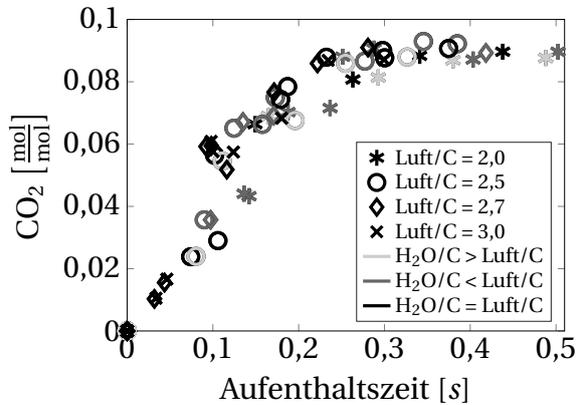
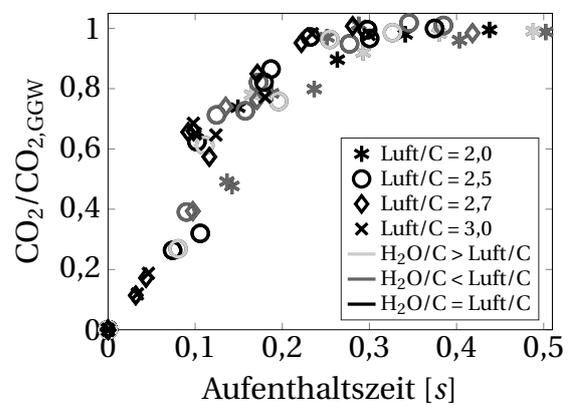
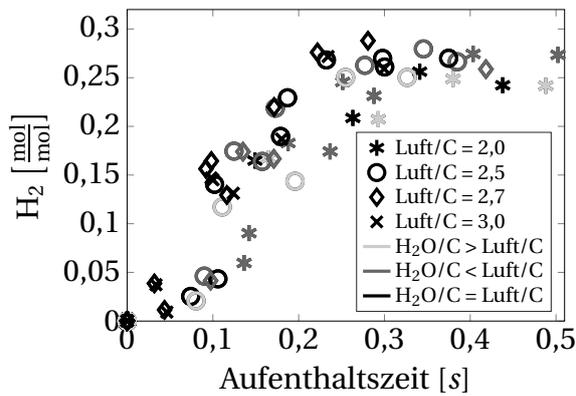
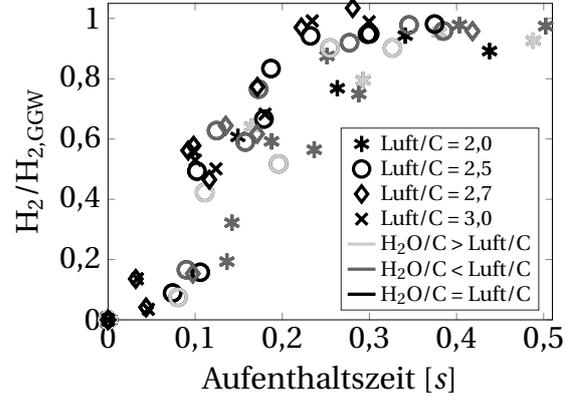
(c) feuchter CO₂-Anteil(d) feuchter CO₂-Anteil normiert(e) feuchter H₂-Anteil(f) feuchter H₂-Anteil normiert

Abbildung 5.4: Gemessene Anteile der Spezies CO, CO₂ und H₂ aufgetragen über der Aufenthaltszeit am Katalysator für verschiedene Reaktandenmischungen.

Tabelle 5.1: Verschiedene Reformierbetriebsbedingungen und die resultierende Zusammensetzung, Synthesegastemperatur, Methanumsatz und die laminare Flammgeschwindigkeit bei $\lambda = 2,0$ mit Luft (673 K). Werte in Klammern interpoliert für $\tau_{\text{res}} = 200$ ms.

	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ [$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$]	CO [%vol]	CO ₂ [%vol]	CH ₄ [%vol]	H ₂ [%vol]	H ₂ O [%vol]	T _{Syn} [K]	Ums. [%]	s_l^0 [cm s ⁻¹]
Luft/C = 2,0 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$									
A1	1,5	1,6 (2,2)	9,1 (7,1)	8,4 (9,7)	23 (18)	26 (30)	789 (875)	63 (57)	77 (62)
A2	2,0	1,4 (1,8)	9,0 (7,3)	6,9 (8,1)	24 (18)	31 (35)	788 (827)	65 (59)	78 (58)
A3	2,5	1,2 (1,4)	8,8 (7,2)	5,6 (7,4)	24 (18)	34 (39)	783 (820)	69 (59)	76 (54)
Luft/C = 2,5 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$									
B1	2,0	2,0 (2,2)	9,2 (7,8)	4,9 (6,1)	26 (23)	28 (31)	811 (824)	73 (67)	98 (82)
B2	2,5	2,0 (1,9)	9,0 (8,0)	2,2 (4,8)	29 (23)	29 (33)	844 (876)	87 (71)	142 (88)
B3	3,0	1,4 (1,5)	8,8 (6,9)	2,8 (5,2)	25 (15)	35 (42)	814 (852)	82 (66)	92 (44)
Luft/C = 2,7 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$									
C1	2,5	1,7 (1,8)	9,0 (7,2)	3,7 (5,4)	27 (18)	30 (37)	780 (866)	78 (68)	97 (53)
C2	2,7	2,1 (2,2)	8,6 (8,2)	2,1 (2,6)	28 (25)	31 (33)	830 (859)	87 (84)	127 (103)
Luft/C = 3,0 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$									
D1	3,0	1,9 (1,9)	8,7 (7,5)	1,5 (2,2)	27 (22)	33 (37)	828 (853)	90 (85)	98 (67)

die neun unterschiedlichen Messpunkte die Zusammensetzung, die Temperatur, der Umsatz bezogen auf den Methananteil und die berechnete laminare Flammgeschwindigkeit am Ende des Reformierungsprüfstandes gezeigt. Die ungestreckte, laminare Flammgeschwindigkeit ist für ein Gemisch aus dem erzeugten Synthesegas und Luft mit einer Vorheiztemperatur von 673 K bei einer Luftzahl von $\lambda = 2,0$ und Umgebungsdruck berechnet. Die Werte in Klammern entsprechen den interpolierten Größen nach einer Aufenthaltszeit von 200 ms.

Die Messpunkte A1 bis A3 haben noch einen großen Anteil an Methan im Synthesegas. Der Umsatz liegt nur bei 60-70 %. Daher ist auch der Wasserstoffanteil eher gering. Der Anteil an Wasser ist vor allem abhängig vom anfänglichen $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis. Die laminare Flammgeschwindigkeit liegt bei unter 80 cm s^{-1} . Der Messpunkt A3 liegt außerhalb des Betriebsbereiches, da

hier aufgrund der niedrigen Temperatur keine ausreichende Aktivität und damit ausreichender Umsatz zu erwarten wäre. Dieser Messpunkt unterscheidet sich aber nicht besonders von den Punkten A1 und A2. Generell ist die Aktivität bei allen drei Gemischen deutlich schlechter als bei der B-Reihe. Die in Kapitel 4.3 definierten Betriebsgrenzen beziehen sich auf einen Betrieb ohne Wärmeverluste. Mit Wärmeverlusten erreichen alle drei Betriebspunkte A1 bis A3 nicht den geforderten Umsatz.

Die Umsätze der Gemische B1 bis B3 reichen bis an die 90 % heran. Der Betriebspunkt B2 zeigt einen hohen Umsatz, einen hohen Wasserstoffanteil, niedrigen Wasseranteil und damit eine sehr hohe laminare Flammengeschwindigkeit. B1 hat einen schlechteren Umsatz und B3 einen deutlich höheren Wasseranteil verglichen zu B2. Die Umsätze der C-Reihe sind ähnlich zu denen der B-Reihe, allerdings führen die höheren Anteile an Luft und Wasser zu einer stärkeren Verdünnung des Synthesegases und damit zu einer geringeren Flammengeschwindigkeit. Der D1 Messpunkt erreicht einen Umsatz von 90 %, jedoch führt der hohe Wasseranteil und der höhere Stickstoffanteil (nicht gezeigt) zu einer geringeren Flammengeschwindigkeit als der Fall B2. Der Fall B2 mit den beiden Verhältnissen $\text{Luft}/\text{C} = \text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,5$ führt daher für den Prüfstand zum reaktivsten Synthesegas.

Die Werte für eine Aufenthaltszeit von 200 ms zeigen, dass der Fall C2 eine höhere Flammengeschwindigkeit erreicht als der Fall B2. Ausschlaggebend für die Auswahl der reaktivsten Mischung sind in dieser Arbeit aber zunächst die Werte, die am Ende des Prüfstandes gemessen werden, da mit diesem Synthesegas auch die Verbrennungsversuche durchgeführt werden. Bei einer realen Maschine, die für eine Aufenthaltszeit von 200 ms ausgelegt und daher darauf limitiert ist, könnte die C2-Mischung eine bessere Alternative sein. Allerdings muss dann abgewogen werden, inwieweit die höhere Reaktivität des Synthesegases den größeren Druckverlust durch die höheren Massenströme rechtfertigt.

5.3 Variation des Massenstroms

In einer weiteren Messkampagne wird der Einfluss des Massenstroms auf den Reformierungsprozess analysiert. Der Massenstrom des zu reformierenden Erdgases wird im Bereich von $\dot{m}_{EG} = 1,0 - 2,0 \text{ gs}^{-1}$ variiert. Der untere Grenzwert ergibt sich aus dem praktischen Grund, dass für geringere Werte eine Zeitspanne von über zwei Stunden nötig ist, bis der Prüfstand einen stationären Zustand erreicht. Der größte Massenstrom ergibt zum einen eine Aufenthaltszeit im Prüfstand von $\tau_{res} = 200 \text{ ms}$. Zum anderen ist dieser Massenstrom ausreichend, um eine reine Synthesegasverbrennung im Brennerprüfstand zu gewährleisten. Für vier verschiedene Massenströme wird der Reformierungsprozess charakterisiert.

Es wird die in Abschnitt 5.2 identifizierte reaktivste Reaktandenmischung verwendet. Hiermit ergeben sich gesamte Massentröme von $8,3\text{-}16,6 \text{ gs}^{-1}$.

In Abb. 5.5 werden die gemessenen Anteile für die vier verschiedenen Massenströme über der Aufenthaltszeit am Reaktor dargestellt. Auf der linken Seite sind die Anteile der drei Hauptbestandteile der Reaktanden, also CH_4 , O_2 und H_2O zu sehen, auf der rechten Seite die der Spezies CO , CO_2 und H_2 . In der Tabelle 5.2 sind die Messwerte am Ende des Reaktors sowie die interpolierten Werte bei einer Aufenthaltszeit von 200 ms dargestellt. Es wird an dieser Stelle von einer normierten Darstellung der Größen abgesehen, da aus dieser keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden können.

Die Verläufe der Anteile zeigen ein sehr ähnliches Verhalten zu den bereits im Abschnitt 5.2 diskutierten Verläufen. Lediglich die sehr schnelle Abnahme des Sauerstoffanteils (Abb. 5.5c) ist hier auffällig. Nur ein Messwert nach der Zündung ist signifikant größer Null. Dieser gehört zur Messreihe Syn14 und hat damit einen mittleren Massenstrom. Bei den anderen Messreihen ist entweder der Messwert an dieser Messstelle durch einen zu hohen Methangehalt ungültig, oder der Sauerstoff schon abreagiert. Insgesamt ist die räumliche Auflösung der Messung zur genauen Darstellung der Sauerstoffabnahme zu gering.

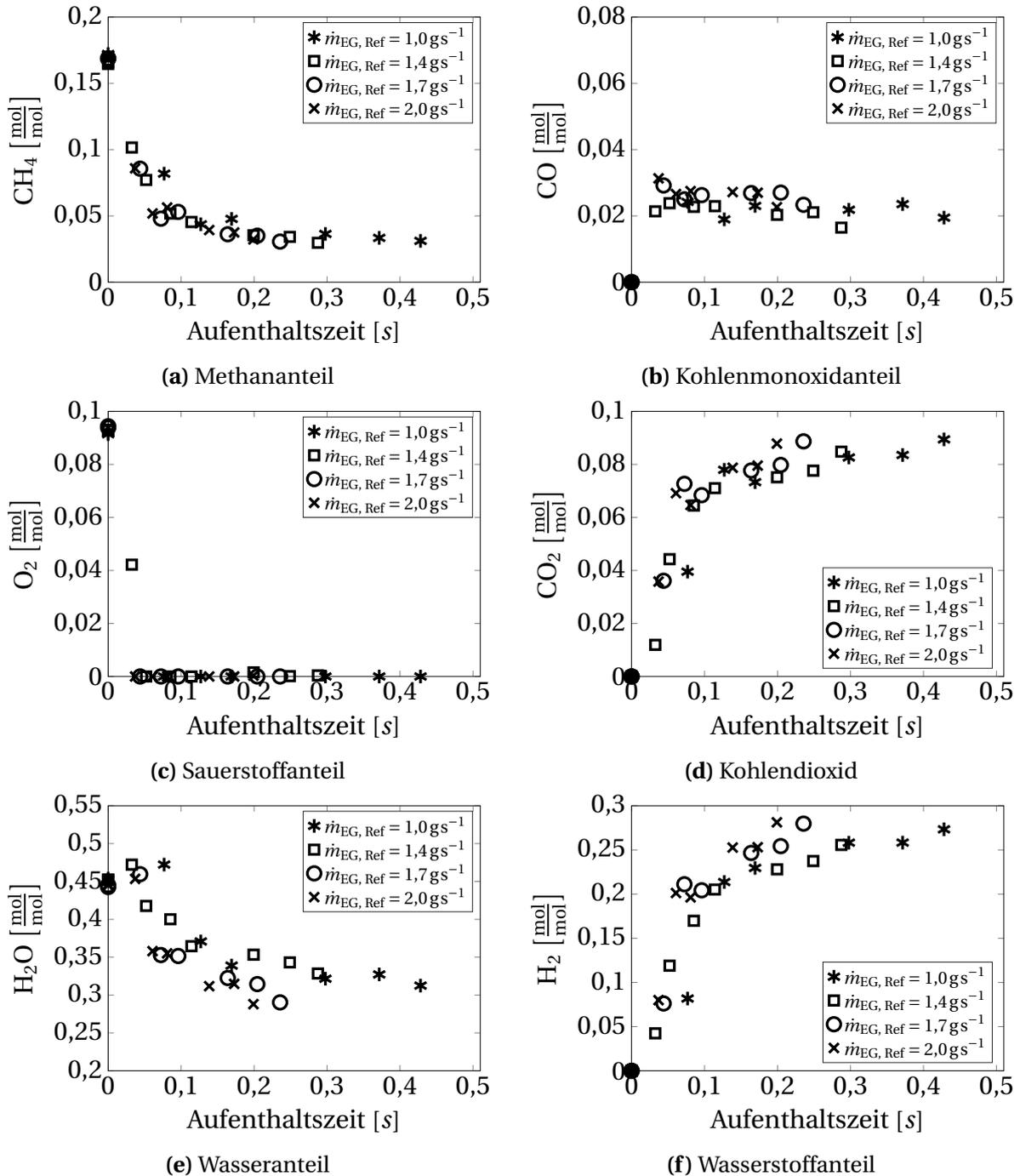


Abbildung 5.5: Gemessene, feuchte Anteile aufgetragen über der Aufenthaltszeit am Katalysator für verschiedene Massenströme.

Die Verläufe der Kohlenstoffspezies CH_4 , CO und CO_2 liegen für alle vier Betriebspunkte gut übereinander. Die Verläufe für Wasserstoff und Wasser un-

terscheiden sich jedoch voneinander. Da der Wassergehalt aus der Speziesbilanz für Wasserstoff berechnet wird, sind die beiden Darstellungen nicht unabhängig voneinander und die Abweichungen beim Wasserstoffanteil rufen dementsprechend Abweichungen beim Wassergehalt hervor. Für höhere Massenströme läuft der Umsatz etwas schneller ab. Grund hierfür ist vermutlich der geringere spezifische Wärmeverlust, den die größeren Massenströme aufweisen. Dies führt zu einer geringfügig höheren Temperatur im Reformier und damit zu einer höheren Reaktivität und einem schnelleren Umsatz. Der gesteigerte Umsatz lässt sich auch anhand der Werte für eine Aufenthaltszeit von 200 ms sehen. Die Messreihen Syn17 und Syn20 erreichen einen höheren Wasserstoff- und einen niedrigeren Wassergehalt. Der in Tabelle 5.2 dargestellte Umsatz zeigt jedoch keine Unterschiede, da dieser auf den Methan-gehalt bezogen ist. Der Methanumsatz ist für alle vier Messreihen ähnlich. Um den Reformierungsprozess besser zu verstehen und die vier Messreihen eingehender zu vergleichen, wird der Prozess modelliert. Dieses Modell wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

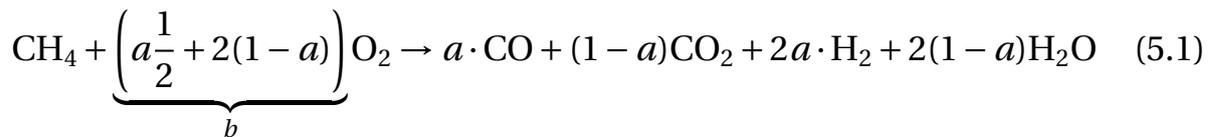
Tabelle 5.2: Synthesegaszusammensetzung und -temperatur, Methanumsatz und die laminare Flammgeschwindigkeit bei $\lambda = 2,0$ mit Luft (673 K) bei Variation der Massenströme. Werte in Klammern entsprechen den Größen bei $\tau_{\text{res}} = 200$ ms.

	\dot{m}_{EG} [g s ⁻¹]	CO [%vol]	CO ₂ [%vol]	CH ₄ [%vol]	H ₂ [%vol]	H ₂ O [%vol]	T _{Syn} [K]	Ums. [%]	s_l^0 [cm s ⁻¹]
Syn10	1,0	2,0 (2,3)	8,9 (7,6)	3,1 (4,5)	27 (24)	31 (33)	840 (855)	82 (74)	116 (98)
Syn14	1,4	1,7 (2,0)	8,5 (7,5)	3,0 (3,5)	26 (23)	33 (35)	843 (854)	82 (79)	109 (93)
Syn17	1,7	2,3 (2,7)	8,9 (8,0)	3,1 (3,5)	28 (25)	29 (32)	857 (865)	82 (79)	131 (117)
Syn20	2,0	2,3 (2,3)	8,8 (8,8)	3,2 (3,2)	28 (28)	29 (29)	868 (868)	81 (81)	134 (134)

5.4 Modell der Reformierung

Für die Modellierung des Reformierungsprozesses wird der Reaktor in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt werden die Oxidationsprozesse modelliert. Dieser Bereich wird als Oxidationsbereich bezeichnet. Im zweiten

Abschnitt wird die endotherme Dampfreformierung betrachtet. Dieser Bereich wird als Reformierungsbereich bezeichnet. Die Oxidation läuft deutlich schneller ab als die Reformierung. Daher können beide Zonen im Modell voneinander getrennt werden. Der Oxidationsbereich wird als gemischte partielle und vollständige Oxidation betrachtet, s. Gl. 5.1. Der Parameter a gibt in dieser Reaktionsgleichung den Anteil der partiellen Oxidation an.



Für den Reformierungsbereich lässt sich die Globalreaktion der Dampfreformierung ansetzen.



Beide Reaktionen werden als irreversibel angenommen. Es lässt sich daher für beide Reaktionen ein Ausdruck für die jeweilige Reaktionsrate, r_{Ox} und r_{DR} , finden. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxidationsreaktion ist in Gleichung 5.3 mit k_{Ox} bezeichnet, die der Dampfreformierung in Gleichung 5.4 mit k_{DR} .

$$r_{Ox} = -\frac{dX_{\text{CH}_4}}{dt} = k_{Ox} \cdot X_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{O}_2}^b \quad (5.3)$$

$$r_{DR} = -\frac{dX_{\text{CH}_4}}{dt} = k_{DR} \cdot X_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad (5.4)$$

Der Oxidationsbereich ist relativ klein und hat nach einem anfänglich abrupten Anstieg eine konstant hohe Temperatur. Er wird daher als isotherm angenommen. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{Ox} konstant ist. Für den Bereich der Reformierung ist diese Annahme nicht gerechtfertigt, da sich hier die Temperatur durch die endotherme Reaktion in der Größenordnung von 100 K ändert. Für die Geschwindigkeitskonstante k_{DR} wird daher ein Arrhenius-Ansatz gewählt [21],

$$k_{DR}(T) = k_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5.5)$$

Für die Aktivierungsenergie der Dampfreformierung an Nickelkatalysatoren findet man in der Literatur einen Wert von $E_a = 110 \text{ kJ mol}^{-1}$ [83]. Die Temperatur des Gases lässt sich aus einer Enthalpiebilanz, s. Gl. 5.6, bei bekannter

Zusammensetzung berechnen. Der Index Ox steht für den Zustand nach der Oxidationszone und ist die Anfangsbedingung für die Reformierungszone.

$$T - T_0 = \frac{\dot{m}_{\text{Syn}} \sum X_{i,\text{Ox}} \bar{c}_{p,m,i} (T_{\text{Ox}} - T_0) + \dot{m}_{\text{Syn}} \sum \left(\frac{X_{i,\text{Ox}} h_{f,i}}{\sum X_{i,\text{Ox}} M_i} - \frac{X_i h_{f,i}}{\sum X_i M_i} \right)}{\frac{\dot{m}_{\text{Syn}} \sum X_i \bar{c}_{p,m,i}}{\sum X_i M_i}} \quad (5.6)$$

Der Umsatz der Oxidation wird nun als x , der der Reformierung als y bezeichnet. Die Oxidationszone endet, wenn der Sauerstoff verbraucht ist. Dann erst fängt die Reformierung an. Für den CH_4 - und den O_2 -Anteil in der Oxidationszone ergeben sich die Terme, $X_{\text{CH}_4,\text{Reak}} - x$ und $X_{\text{O}_2,\text{Reak}} - bx$. Die differentielle Veränderung des Stoffmengenanteils von CH_4 wird also zu dx . Die Differentialgleichung 5.3 lässt sich schreiben als,

$$-\frac{dx}{dt} = k_{\text{Ox}} (X_{\text{CH}_4,\text{Reak}} - x) (X_{\text{O}_2,\text{Reak}} - bx)^b. \quad (5.7)$$

Durch Trennung der Variablen und mit den Randbedingungen, dass bei einer Zeit von $t = 0$ der Umsatz $x = 0$ ist, lässt sich diese Differentialgleichung lösen,

$$\frac{X_{\text{O}_2,\text{Reak}}^{(b-1)}}{b(b-1) (X_{\text{O}_2,\text{Reak}} - bX_{\text{CH}_4,\text{Reak}})} \left[1 - \left(\frac{X_{\text{O}_2,\text{Reak}} - bx}{X_{\text{O}_2,\text{Reak}}} \right)^{(b-1)} \right] - \frac{\ln \left(\frac{X_{\text{CH}_4,\text{Reak}} - x}{X_{\text{CH}_4,\text{Reak}}} \right)}{(X_{\text{O}_2,\text{Reak}} - bX_{\text{CH}_4,\text{Reak}})^b} = k_{\text{Ox}} t. \quad (5.8)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reformierung ist in Gleichung 5.5 gezeigt. Setzt man für den Umsatz im Reformierungsbereich die Variable y an, erhält man für die Differentialgleichung der Reaktionsrate und der Anteile:

$$-\frac{dy}{dt} = k_{\text{DR}}(T) \cdot (X_{\text{CH}_4,\text{Ox}} - y) \cdot (X_{\text{H}_2\text{O},\text{Ox}} - 2y)^2, \quad (5.9)$$

$$X_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4,\text{Ox}} - y, \quad (5.10)$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O},\text{Ox}} - 2y, \quad (5.11)$$

$$X_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2,\text{Ox}} + y, \quad (5.12)$$

$$X_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2,\text{Ox}} + 4y. \quad (5.13)$$

Tabelle 5.3: Anteil der partiellen Oxidation und Geschwindigkeitsparameter des Reformierungsmodells für die Messreihen Syn10 bis Syn20.

	a [-]	k_{Ox} [mols ⁻¹]	k_T [mols ⁻¹]	k_{DR} [mols ⁻¹]
Syn10	0,5	200	$1,0 \times 10^8$	180 bis 1,8
Syn14	0,5	300	$1,0 \times 10^8$	180 bis 3,8
Syn17	0,52	400	$5,5 \times 10^8$	990 bis 3,4
Syn20	0,52	500	$7,5 \times 10^8$	1350 bis 5,3

Das Gleichungssystem für den Reformierungsbereich bestehend aus den Gl. 5.5, 5.6 und 5.9 bis 5.13 muss numerisch gelöst werden, da hierfür keine analytische Lösung gefunden werden konnte.

Die vorgestellten Gleichungen bilden ein sehr einfaches Modell, welches mit guter Genauigkeit die Messungen am Reformierungsprüfstand reproduzieren kann. Dieses Modell enthält drei unbekannt Konstanten: die Geschwindigkeitskonstante k_{Ox} , der Vorfaktor für die Geschwindigkeitskonstante der Reformierung k_T sowie der Anteil der partiellen Oxidation im Oxidationsbereich a . Diese drei Konstanten werden mit einer Least-Square Methode an die Messreihen Syn10 bis Syn20 gefittet. Die Werte und zusätzlich noch die resultierende Geschwindigkeitskonstante der Reformierungsreaktion sind in der Tabelle 5.3 gezeigt. Die Reformierung beginnt im Modell nach der Oxidationszone bei hohen Temperaturen. Bei diesen Temperaturen ist die Reaktion schnell. Mit der Reformierung nimmt die Temperatur und damit auch die Reaktionsrate ab, wie in der Tabelle 5.3 zu sehen ist. Am Ende des Reformers ist die Reaktionsrate sehr gering. Man sieht die deutliche Tendenz, dass mit steigendem Massenstrom die Geschwindigkeitskonstanten größer werden. Der Anteil der partiellen Oxidation liegt sehr konstant bei 0,5.

In Abb. 5.6 sieht man für Syn14 den Vergleich zwischen den Messwerten und dem Reformierungsmodell. In Abb. 5.6a sind die Eduktspezies dargestellt, in Abb. 5.6b die produzierten Spezies. Die Symbole stehen für die Messungen während die gestrichelten Linien die modellierten Werte darstellen. Der Abbau von CH₄ wird vom Modell über den gesamten Bereich sehr gut wie-

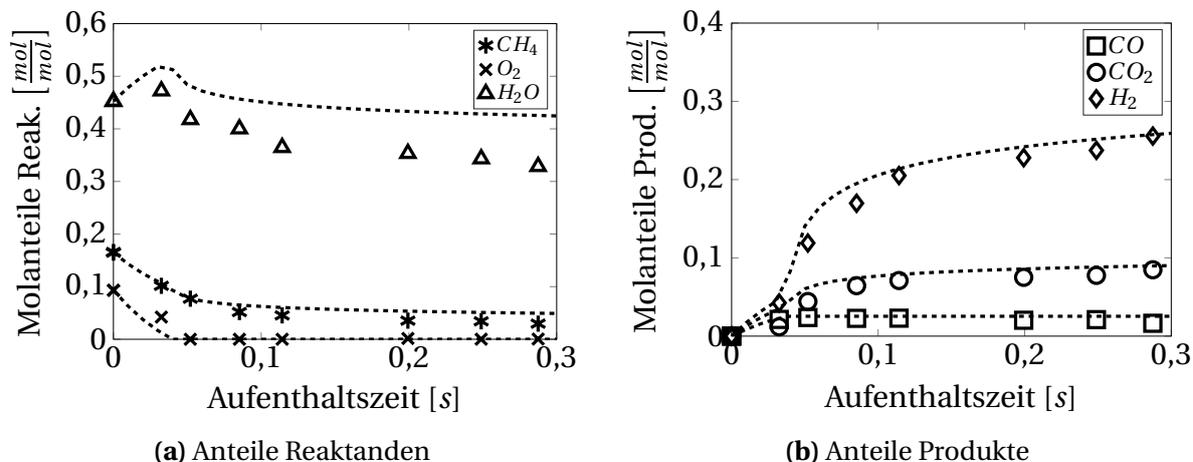


Abbildung 5.6: Vergleich des Reformierungsmodells mit der Messreihe Syn14.

dergegeben. Beim Abbau von O_2 wird der Messwert bei einer Aufenthaltszeit von 35 ms unterschätzt danach sind die gemessenen Werte unterhalb der Messauflösung von 0,1 %vol. Der Verlauf des Wassergehalts in der Reformierungszone wird deutlich überschätzt. Ebenso werden die produzierten Spezies CO und CO_2 in der Reformierungszone leicht überschätzt. Diese Abweichungen liegen jedoch im Bereich der Messunsicherheit. Insgesamt werden die generellen Verläufe, aber auch die quantitativen Werte sehr gut modelliert. Für die anderen Massenströme sehen die Darstellungen sehr ähnlich aus und werden daher nicht gezeigt. Der Reformierungsprozess kann also durch das einfache Modell abgebildet werden.

6 Verbrennung von Erdgas- und Synthesegasmischungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Verbrennung von Erd- und Synthesegasmischungen präsentiert. Für beide in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Brenner werden die adiabate Flammentemperatur und Mischungszusammensetzung des Brennstoffs über einen weiten Bereich variiert. Es werden zunächst gemittelte OH^* -Bilder der Flammen an verschiedenen Betriebspunkten beider Brenner gezeigt, um qualitative Aussagen über das Brennverhalten zu treffen. Daran anschließend werden globale Kohlenmonoxid- und Stickoxidemissionen gezeigt. Die größte Aussagekraft über das Ausbrandverhalten bei sehr mageren Gemischen mit geringen Flammentemperaturen haben globale CO-Emissionen. CO-Emissionen limitieren den Betrieb zu sehr geringen Flammentemperaturen.

6.1 Generischer Drallbrenner mit Lanzeneindüsung

Für die Lanzeneindüsung des Synthesegases im Drallbrenner wird zunächst der Einfluss des Impulsverhältnisses anhand der unverdrallten Eindüsung überprüft. In Abb. 6.1 werden gemittelte OH^* -Chemilumineszenzbilder dargestellt, die den Einfluss des Impulses der Eindüsung verdeutlichen. Der Impuls der Synthesegasverbrennung wird durch die Variation des Eindüsungsdurchmessers bei ansonsten konstanten Bedingungen erzielt. Die Referenzintensität ist das Maximum eines jeden Bildes. Die Konturlinien entsprechen 50 %, 75 % und 90 % des Maximalwerts der Intensität. Von links nach rechts nimmt die Temperatur ab und von oben nach unten das Impulsverhältnis zu. Die Temperatur wird über den Massenstrom des Erdgases variiert. Der Syn-

thesegasmassenstrom ist konstant. In einigen Bildern ist bei $x = 8\text{ cm}$ und $r = 0\text{ cm}$ ein Punkt sehr schwacher Intensität zu sehen. Dies ist auf einen Defekt im Bildverstärker zurückzuführen. Dieser Fleck hat keinen Einfluss auf die qualitative Aussagekraft der Bilder.

Bei geringen Impulsverhältnissen (Abb. 6.1a und b) stabilisiert sich die Flamme über einen weiten Temperaturbereich an der Lanze. Es ist daher davon auszugehen, dass die Eindringtiefe des Synthesegases gering ist und es sich unzureichend in die Luft einmischt. Es bildet sich eine achsnahe, fette Zone mit geringer Axialgeschwindigkeit aus, die eine Flammenstabilisierung begünstigt. Bei höheren Leistungsdichten, wie sie beispielsweise in der Verbrennung unter hohem Druck in einer Gasturbine herrschen, würde eine solche Flamme vermutlich schnell zu einem Bauteilversagen führen. Daher ist dies kein gewünschter Betrieb. Nur bei sehr mageren Gemischen (Abb. 6.1c) und daher geringen Flammentemperaturen reißt die Flamme von der Lanze ab und stabilisiert sich in der Brennkammer.

Bei einem mittleren Impulsverhältnis von $J \approx 150$ stabilisiert sich die Flamme bei hohen Flammentemperatur ebenfalls in der Mischzone (Abb. 6.1d). Allerdings ist der Flammenwinkel des sichtbaren Teils der Flamme deutlich größer als bei geringen Impulsverhältnissen bei gleicher Temperatur. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die Flamme weiter stromab und nicht direkt an der Lanze stabilisiert. Bei einer adiabaten Flammentemperatur von $T_{ad} = 1750\text{ K}$ stabilisiert sich die Flamme in der Brennkammer und nimmt eine deutliche V-Form an (Abb. 6.1e).

Bei hohen Impulsverhältnissen brennt die Flamme über den kompletten Temperaturbereich in der Brennkammer (Abb. 6.1g bis i). Die Flamme nimmt nun eher eine M-Form an. Dies wird durch die bei $r = \pm 5\text{ cm}$ stromauf weisen- den Flammenspitzen deutlich. Offensichtlich kommt es hier zu einer Flammenstabilisierung in der äußeren Scherschicht, die bei der vorgemischten Erdgasverbrennung, oder Synthesegasverbrennung mit geringerem Impulsverhältnis nicht beobachtet wird. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass sich mehr Synthesegas auf den größeren Radien befindet und es daher ebenfalls nicht gut eingemischt ist.

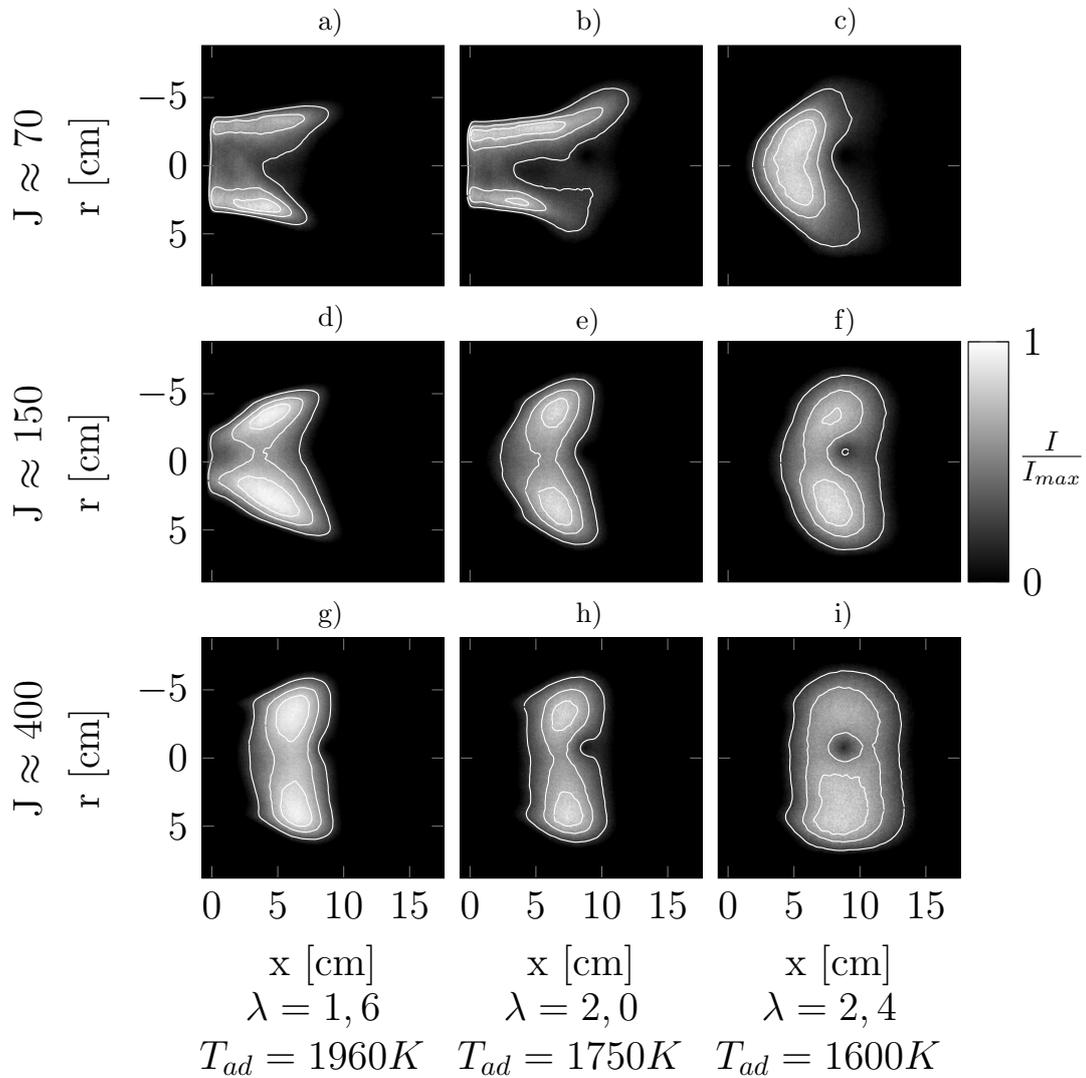


Abbildung 6.1: Gemittelte OH*-Chemilumineszenz Aufnahmen zum Einfluss des Impulsverhältnisses der Synthesegaseindüsung ohne Drall auf die Flamme: Synthesegasfall Syn14, Luftmassenstrom 80 g s^{-1} , Vorheiztemperatur 673 K.

Die Synthesegaseindüsung ist für Luftzahlen von $\lambda \geq 2,0$ und den entsprechenden adiabaten Flammentemperaturen von Interesse. Denn in diesem Bereich ist das Ausbrandverhalten von reinem Erdgas als kritisch zu bewerten und Synthesegas verbessert dieses Verhalten. Ein Impulsverhältnis von $J \approx 150$ ist also ausreichend, um das Synthesegas einzumischen und den Effekt auf die Aerodynamik des Brenners möglichst gering zu halten.

Nachfolgend werden die gemittelten OH*-Chemilumineszenz Aufnahmen für die unverdrallte, s. Abb. 6.2, und die verdrallte Synthesegaseindüsung, s. Abb. 6.3, dargestellt. In der ersten Zeile sind jeweils vorgemischte Erdgasfälle als Referenz gezeigt, in den zwei Zeilen darunter Flammen mit den Synthesegasfällen Syn10 und Syn20, vgl. Tab. 5.2. Die Fälle mit nicht angestellter Synthesegaseindüsung werden mit *SynXX*, die mit angestellter Eindüsung mit *SynXX D* gekennzeichnet. Die Flammentemperatur wird durch das Zumischen von Erdgas zum Hauptluftstrom eingestellt. Der Luftmassenstrom beträgt jeweils 80 gs^{-1} und die Vorheiztemperatur 673 K. Die Synthesegastemperatur liegt bei den verschiedenen Fällen betriebsbedingt zwischen 723 und 823 K an der Eindüsungsstelle. Das Impulsverhältnis variiert bei der unverdrallten Synthesegaseindüsung im Bereich von $J = 130 - 500$ und bei der verdrallten Eindüsung im Bereich von $J = 250 - 700$. Jedes Flammenbild ist mit dem eigenen Maximalwert normiert, die Konturlinien entsprechen wiederum 50 %, 75 % und 90 % des Maximalwerts.

Die perfekt, vorgemischte Erdgasverbrennung wird in Abb. 6.2a) bis c) als Referenzfall dargestellt. Über einen weiten Temperaturbereich ist eine V-förmige Flamme zu erkennen. In allen Temperaturbereichen stabilisiert sich die Flamme in der Brennkammer, es kommt zu keinem Rückschlag und zu keinem Ankeren der Flamme an der Lanze. Der Flammenfußpunkt, also der Punkt der Flamme, der sich am nächsten beim Brennerauslass befindet, wandert bei geringeren Flammentemperaturen leicht stromab. Mit fallender Temperatur werden die Flammen länger.

Beim Synthesegasfall in Abb. 6.2d) fällt auf, dass sich die Flamme des Falls Syn10 bei einer Temperatur von 1850 K im Mischrohr stabilisiert. Das Impulsverhältnis beträgt hier nur $J = 130$ und ist damit etwas zu gering, um die Bil-

dung einer fetten, achsnahen Zone zu vermeiden. Für die anderen Fälle (e) und f)) stabilisiert sich die Flamme in der Brennkammer. Es ist zu beobachten, dass die Flammenfußpunkte des Falls Syn10 verglichen zum EG-Fall weiter stromauf liegen. Mit steigendem Synthesegasmassenstrom wandert dieser wieder stromab. Generell sind die Flammen mit Synthesegaseindüsung kompakter. Dies ist vor allem bei den sehr niedrigen Temperaturen zu erkennen. Mit steigendem Synthesegasanteil sieht man außerdem eine Transition von einer V-förmigen zu einer M-förmigen Flamme. Dies ist vor allem für die Flammentemperatur von 1850 K zu erkennen, da die intensiven Flammen eine eindeutigeren Struktur haben.

Die Abbildung 6.3 zeigt einen Vergleich der vorgemischten Erdgasverbrennung mit einer verdrallten Synthesegaseindüsung. Die Eindüsung verringert in diesem Fall die Drallstärke nicht. Daher ist anzunehmen, dass das Wirbelaufplatzverhalten und die Rückströmzone ähnlich ausgeprägt sind wie im Erdgasfall. Die höhere Reaktivität des Synthesegases bewirkt jedoch, dass sich die Flamme bei einer adiabaten Flammentemperatur von 1850 K für alle Synthesegasfälle im Mischrohr stabilisiert oder zeitweise in dieses zurückbrennt. Für alle anderen Flammentemperaturen stabilisiert sich die Flamme in der Brennkammer und die Flammenfußpunkte liegen, verglichen mit dem EG-Fall, deutlich weiter stromauf. Mit steigendem Synthesegasmassenstrom werden die Flammen etwas kompakter und der Ausbrand ist früher, also weiter stromauf, beendet. Die Flamme ist für alle Temperaturen und Synthesegasmassenströme V-förmig.

Im Folgenden werden die auf 15 %vol Sauerstoff normierten, globalen CO- und NO_x-Emissionen für die verdrallte und unverdrallte Synthesegaseindüsung im A2EV-Brenner gezeigt und diskutiert. Als Referenz dient die perfekt vorgemischte Erdgasverbrennung. Die Versuche wurden mit einem Luftmassenstrom von 80 gs⁻¹ und 100 gs⁻¹ durchgeführt. Alle Emissionsmessungen im Zuge dieser Arbeit wurden mit diesen beiden Luftmassenströmen durchgeführt. Die Variation des Luftmassenstroms ermöglicht für den generischen Drallbrenner mit Lanzeneindüsung eine Variation des Impulsverhältnis der Synthesegaseindüsung über einen weiteren Bereich. Weiterhin ermöglichen die unterschiedlichen Luftmassenströme, die Brennstoffmischungen in ei-

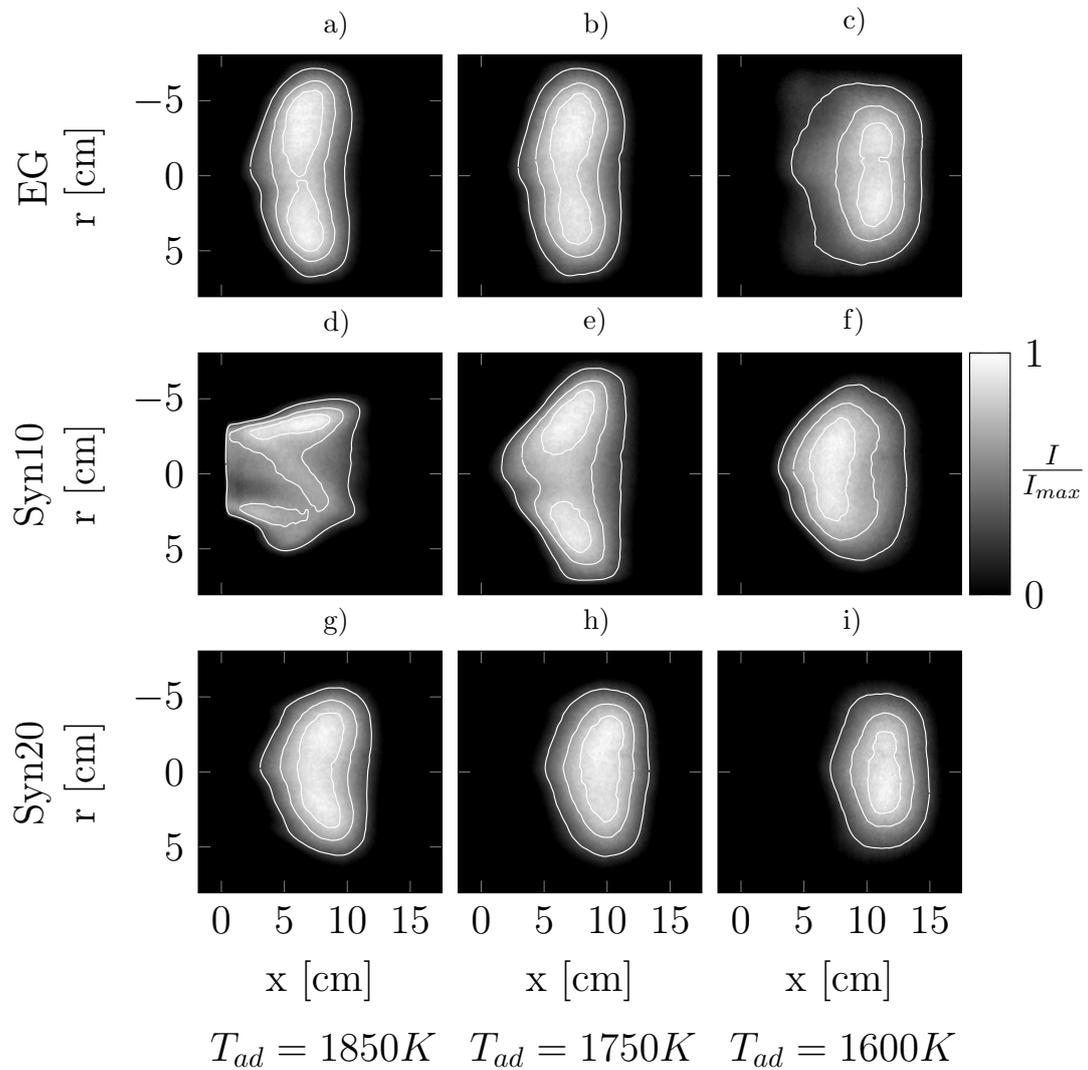


Abbildung 6.2: Gemittelte OH*-Chemilumineszenz Aufnahmen: Vergleich: Vorgemischtes Erdgas und Synthesegaseindüsung ohne Drall.

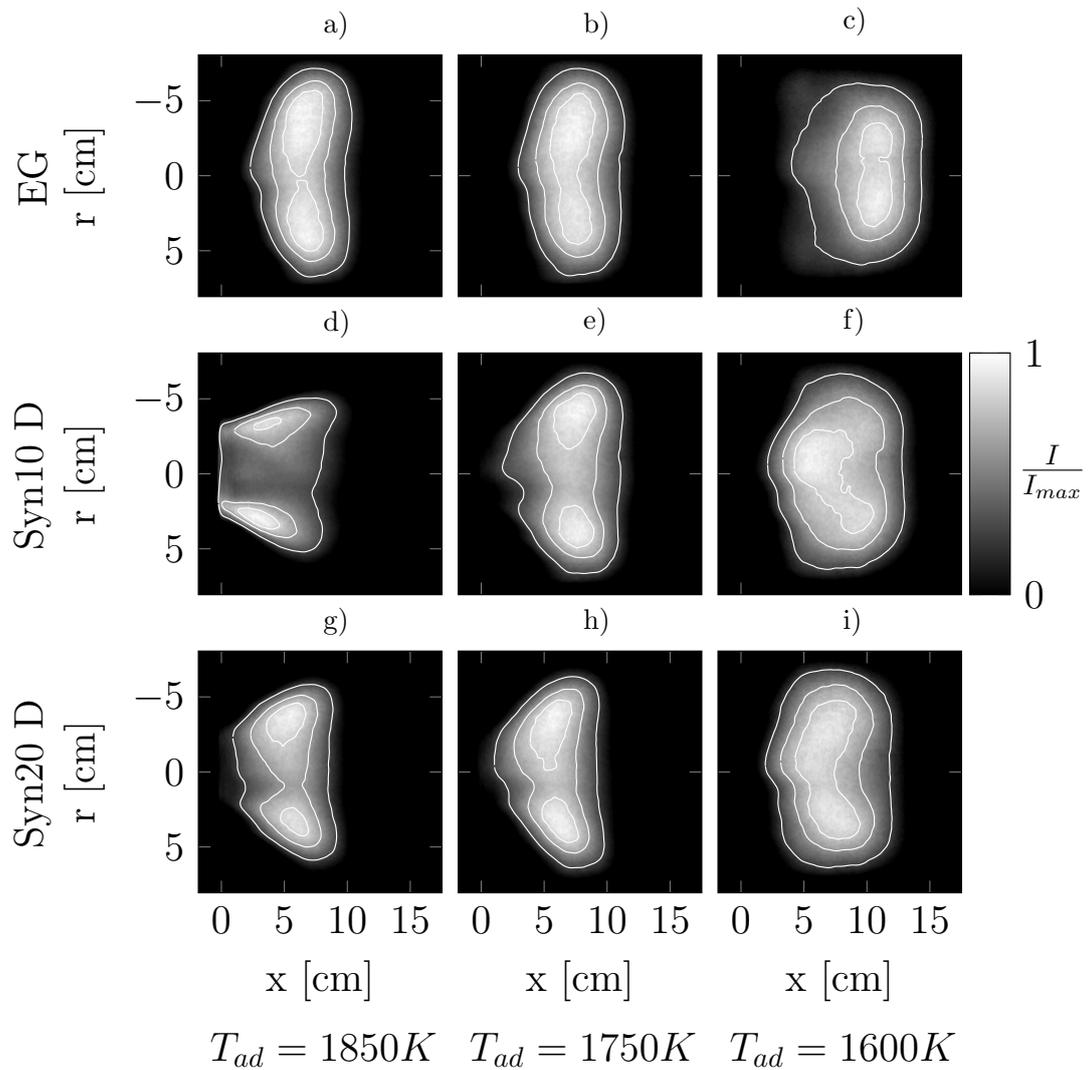


Abbildung 6.3: Gemittelte OH*-Chemilumineszenz Aufnahmen: Vergleich: Vorgemischtes Erdgas und Synthesegaseindüsung mit Drall.

nem größeren Bereich zu variieren. Durch einen höheren Luftmassenstrom wird für die vier konstanten Synthesegasmassenströme bei einer konstanten adiabaten Flammentemperatur nämlich mehr Erdgas zugemischt. Durch größere Luftmassenströme können also kleinere Synthesegas- zu Erdgasverhältnisse erzielt werden.

In Abb. 6.4a werden die CO-Emissionen der unverdrallten Eindüsung für 80 gs^{-1} und in Abb. 6.4b für 100 gs^{-1} über der adiabaten Flammentemperatur gezeigt. Für den Erdgasreferenzfall zeigt sich das typische Verhalten, dass für steigende Temperaturen über 1750 K die CO-Emissionen ebenfalls ansteigen. Bei diesen hohen Temperaturen ist Kohlenmonoxid im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden, da die Rückreaktion der vollständigen Kohlenstoffoxidation an Bedeutung gewinnt. Diese Kohlenmonoxidemissionen werden im Folgenden als Gleichgewichts-Kohlenmonoxid (GGW-CO) bezeichnet. Unterhalb von 1640 K für den 80 gs^{-1} -Fall und unterhalb von 1660 K für den 100 gs^{-1} -Fall steigen die CO-Emissionen rapide an. Hier sind die Temperaturen gering und damit ist die Kinetik der Verbrennung sehr langsam. Es kommt also zu unzureichendem Ausbrand. Diese Kohlenmonoxidemissionen werden im Folgenden als Kinetik-Kohlenmonoxid (Kin-CO) bezeichnet. Im Temperaturbereich zwischen Kin-CO und GGW-CO sind die Emissionen auf sehr geringem Niveau.

Die Emissionen der Synthesegasfälle haben ebenfalls den Verlauf mit GGW-CO bei Temperaturen oberhalb von 1750 K , allerdings nehmen hier die Emissionen etwas höhere Werte an. Dies liegt an dem größeren Anteil an Kohlenstoff in der Mischung bei gleichen adiabaten Flammentemperaturen. Es wird nämlich insgesamt etwas mehr Brennstoff benötigt, um den thermischen Ballast durch den Dampf, der zur Synthesegasproduktion benötigt wird, auszugleichen. Die Kin-CO Emissionen sind jedoch zu deutlich geringeren Temperaturen verschoben. Außerdem verläuft der Anstieg mit steigendem Anteil von Synthesegas deutlich flacher. Es kommt weniger abrupt als im vorgemischten Erdgas-Fall zum unzureichenden Ausbrand. Zur Verdeutlichung des verschobenen Kin-CO Anstiegs kann die adiabate Flammentemperatur der verschiedenen Fälle für einen CO-Wert von 10 ppm herangezogen werden. Beim EG-Fall wird diese Emission für einen Luftmassenstrom von 80 gs^{-1} bei einer

Temperatur von 1620 K erreicht, bei Syn10 liegt diese Temperatur bei 1550 K und bei Syn20 sogar bei 1430 K. Der 100 gs^{-1} -Fall zeigt generell ein ähnliches Verhalten. Durch die geringere Aufenthaltszeit wird jedoch bei höheren Temperaturen schon Kin-CO gebildet. Außerdem ist der Anteil an Synthesegas generell geringer und damit auch der stabilisierende Einfluss.

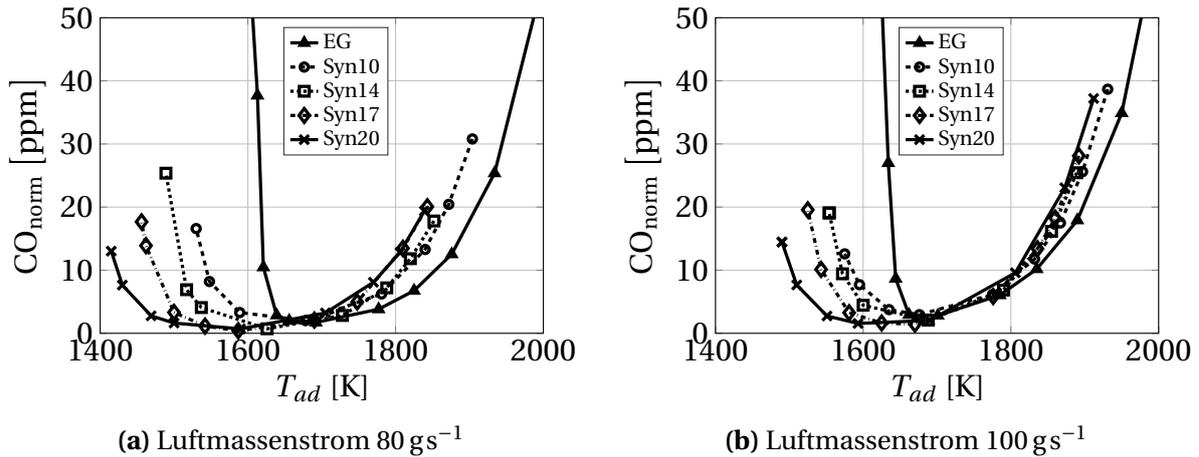


Abbildung 6.4: CO-Emissionen des A2EV-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb bei Eindüsung ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.

In der Abbildung 6.5a sind für die gleichen Betriebszustände die NO_x -Emissionen für einen Luftmassenstrom von 80 gs^{-1} und in Abb. 6.5b für 100 gs^{-1} über der adiabaten Flammentemperatur aufgetragen. Die Stickoxidemissionen sind eine reine Funktion der adiabaten Flammentemperatur. Höhere Temperaturen führen zu höheren NO_x -Werten. Die Tatsache, dass die NO_x -Emissionen nur von der globalen, adiabaten Flammentemperatur abhängig sind, sind ein deutliches Indiz dafür, dass es bei der Eindüsung von Synthesegas entweder nicht zur Bildung lokal fetter Zonen kommt, da diese ansonsten erhöhte Stickoxide produzieren würden, oder, dass es zwar lokal fettere Zonen gibt, wie die OH^* -Chemilumineszenz Bilder nahelegen, diese jedoch aufgrund des geringen, volumetrischen Heizwertes des Synthesegases nicht zu heißen Zonen und damit zur NO_x -Produktion führen. Für eine genaue Analyse müssten lokale Emissionen gemessen und daraus lokale Luftzahlen ermittelt werden. Im Zuge dieser Arbeit ist der Beweis, dass sich die Verbrennung des Synthesegases nicht negativ auf die NO_x -Emissionen aus-

wirkt, ausreichend.

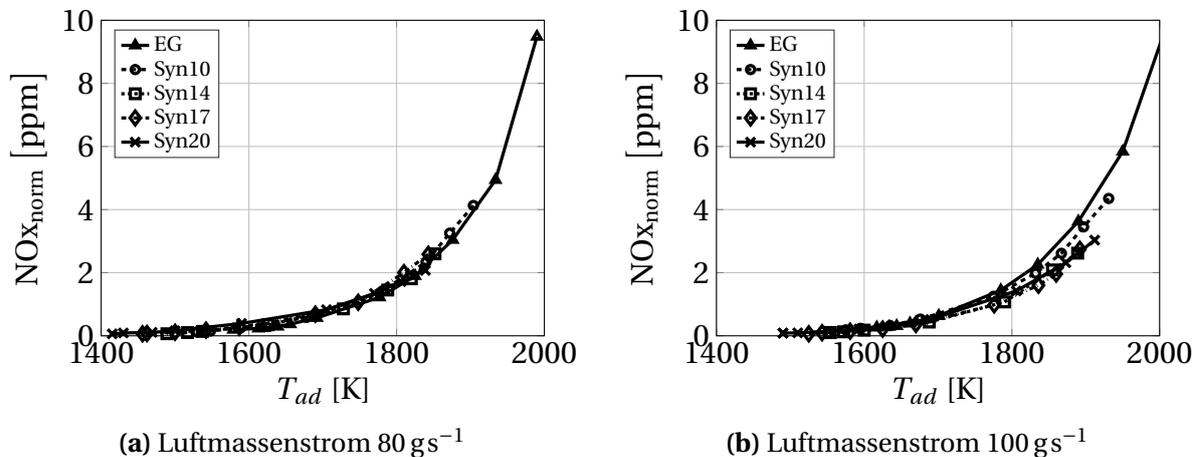


Abbildung 6.5: NO_x-Emissionen des A2EV-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb bei Eindüsung ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.

In den Abbildungen 6.6 und 6.7 sind die CO- und NO_x-Emissionen der verdrallten und unverdrallten Synthesegaseindüsung miteinander über der Temperatur aufgetragen. Man sieht keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden Eindüsungarten. Für die CO-Emissionen bei einem Luftmassenstrom von 100 gs^{-1} sind die Abweichungen zwischen den einzelnen Kurven zwar etwas größer, aber keine der beiden Eindüsungarten ist eindeutig günstiger. Bei den NO_x-Emissionen zeigt sich, zumindest für den 80 gs^{-1} -Fall, dass die verdrallte Eindüsung leicht höhere Werte aufweist. Dies könnte ein Indiz für eine fettere achsnahe Zone sein. Bei der verdrallten Eindüsung mit hohen Temperaturen wurde auch eine stärkere Ausprägung des Stabilisierens im Mischrohr identifiziert. Dies war ebenfalls ein Indiz für eine lokal fettere Zone. Die Abweichung der NO_x-Emissionen ist jedoch sehr gering und beim 100 gs^{-1} -Fall nicht zu erkennen.

Um den Einfluss des Anteils an reformiertem Brennstoff auf die Emissionen zu visualisieren, werden die CO- und NO_x-Emissionen über der Temperatur und über diesem Anteil aufgetragen. In den Abbildungen 6.8 und 6.9 sind die Messwerte der unverdrallten Eindüsung für beide Luftmassenströme zusammengefasst. Die Aufenthaltszeit ist zwar leicht unterschiedlich, dafür verdop-

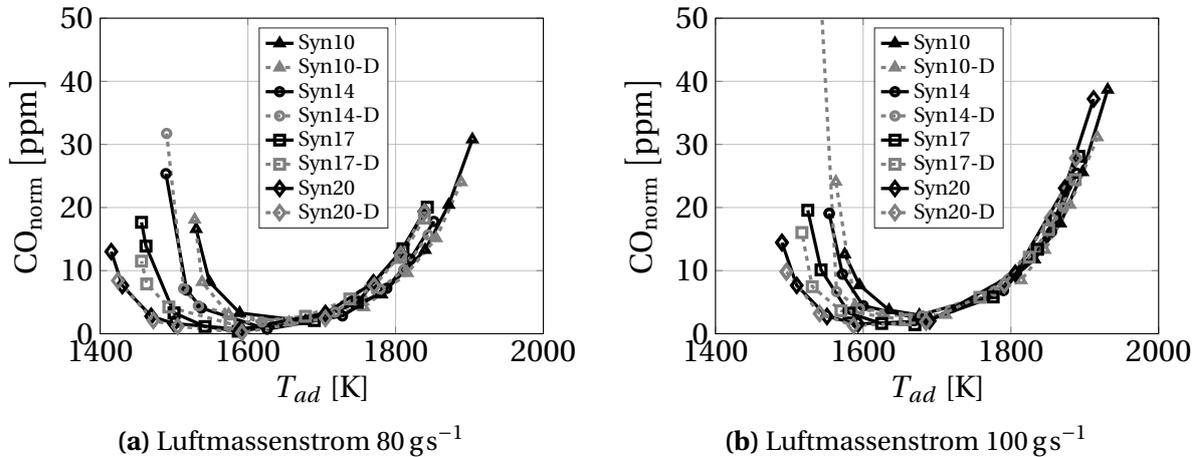


Abbildung 6.6: CO-Emissionen des A2EV-Brenners mit Synthesegasbetrieb bei Eindüsung mit und ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.

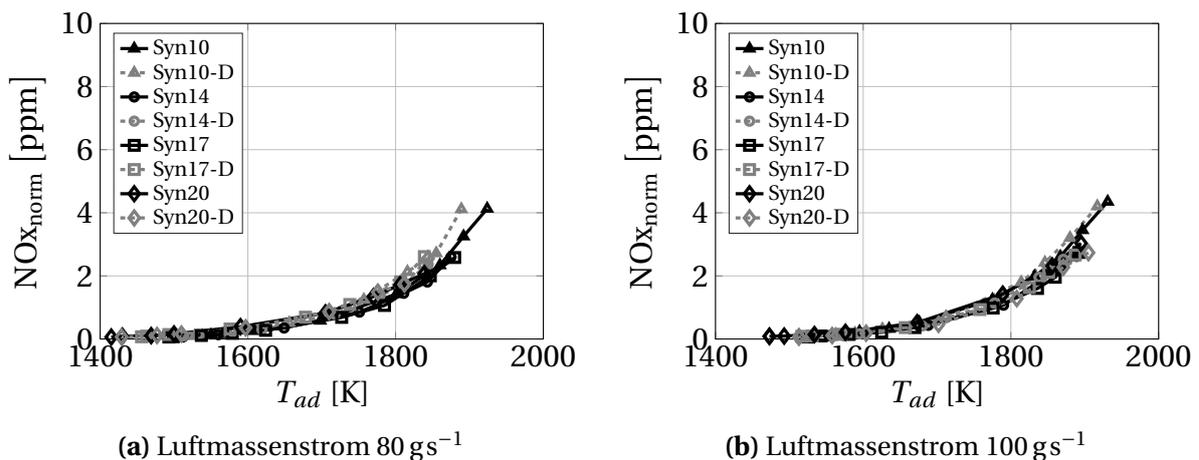


Abbildung 6.7: NO_x-Emissionen des A2EV-Brenners mit Synthesegasbetrieb bei Eindüsung mit und ohne Drall aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.

pelt sich jedoch fast die Anzahl der Messpunkte. Für eine ansprechende Darstellung wurden die Emissionen zwischen den Messstellen interpoliert. Die weißen Punkte in den beiden Darstellungen zeigen die Stützstellen der Messungen an, die Graustufen der darunterliegenden Fläche die interpolierten Emissionen. In den hellen Bereichen sind die Emissionen gering, in den dunkleren größer. Ein Synthesegasanteil von Null (Punkte auf der Abszisse) ent-

spricht dem reinen Erdgasfall. Aufgrund der zu langen Aufheizzeiten des Reformers konnten Brennstoffmischungen mit weniger als 30 % Synthesegaseanteil nicht realisiert werden.

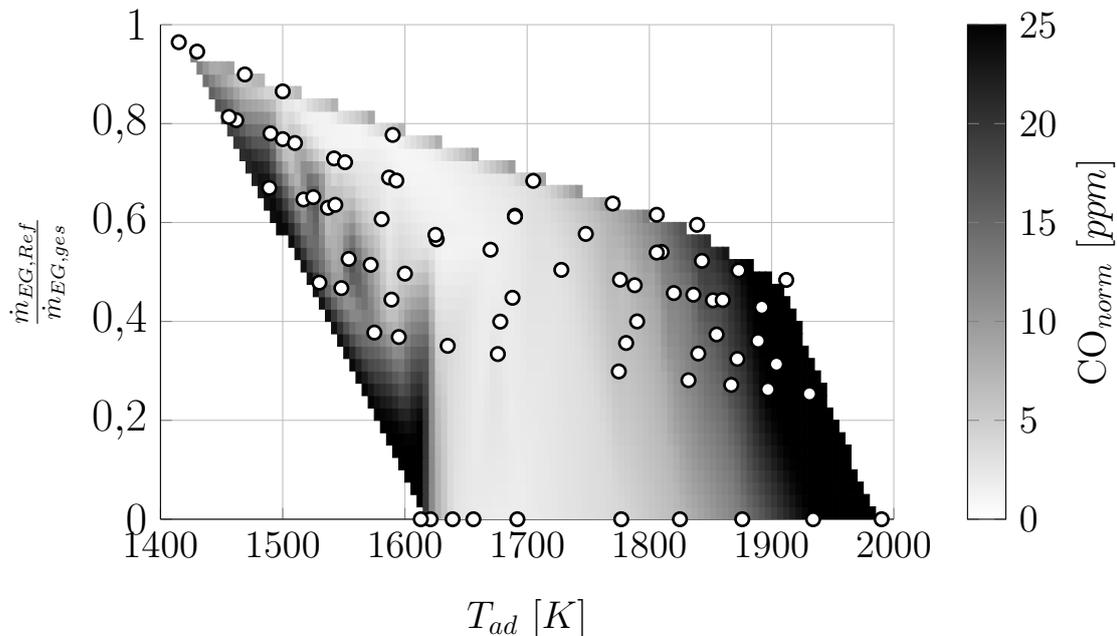


Abbildung 6.8: CO-Emissionen des A2EV-Brenners. Synthesegaseindüsung ohne Drall über adiabater Flammentemperatur und Anteil an reformiertem Brennstoff.

In der Abbildung 6.8 ist im mittleren Temperaturbereich eine helle Region zu erkennen, welche die niedrigen CO-Emissionen zwischen GGW-CO und Kin-CO zeigt. Die scharfe linke Begrenzung bei einer Temperatur von 1600 K, die sich von einem Anteil von 0 bis zu ungefähr 0,6 reformiertem Erdgas erstreckt, ist ein Artefakt, welches der Interpolationsalgorithmus erzeugt. Dies liegt zum einen an dem sehr hohen CO-Wert, welcher für diese Temperatur bei der Verbrennung reinen Erdgases erzeugt wird und an einem fehlenden Messwert auf dieser Temperaturachse bei Synthesegaseanteilen zwischen 0 und 0,6. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem Synthesegaseanteil die helle Region mit geringen Emissionen zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Außerdem wird eine fast vollständige Synthesegasverbrennung bei niedrigen Temperaturen erreicht.

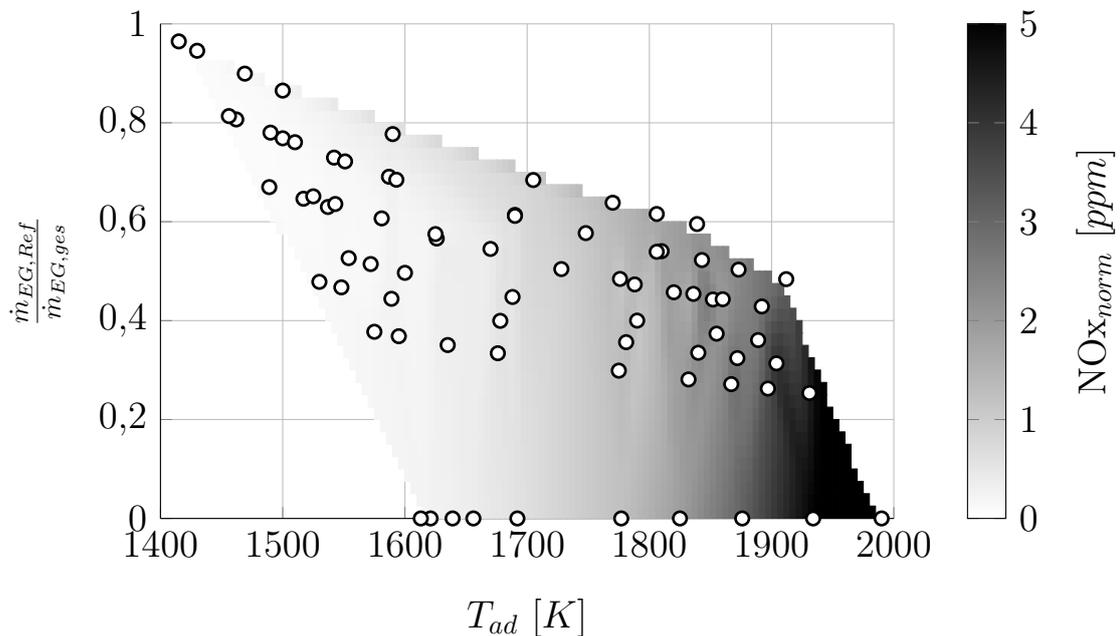


Abbildung 6.9: NO_x-Emissionen des A2EV-Brenners. Synthesegaseindüsung ohne Drall über adiabater Flammentemperatur und Anteil an reformierten Brennstoff.

Die Stickoxidemissionen in Abb. 6.9 zeigen wiederum die reine Abhängigkeit von der Temperatur. Der Einfluss des Synthesegasanteils ist vernachlässigbar klein.

6.2 Drall-stabilisierter Strahlbrenner

In Abb. 6.10 werden gemittelte OH*-Aufnahmen der Flammen des DSS-Brenners für verschiedene Betriebszustände gezeigt. In der obersten Zeile sind Flammenbilder der reinen Erdgasverbrennung dargestellt. In den darunterliegenden Zeilen ist jeweils die Verbrennung mit einer Erdgas- und Synthesegasmischung mit nach unten ansteigendem Synthesegasmassenstrom gezeigt. Die Flammenbilder am linken Rand weisen eine adiabate Flammentemperatur von $T_{ad} = 1850\text{ K}$ auf, nach rechts nimmt die Flammentemperatur bis auf $T_{ad} = 1600\text{ K}$ ab. Die Bilder sind alle auf ihre jeweilige maximale Intensität

normiert. Die Konturlinien entsprechen 15 %, 45 % und 75 % der maximalen Intensität. Die Hauptströmungsrichtung ist von links nach rechts. Der Luftmassenstrom beträgt für alle Bilder 80 gs^{-1} .

Die vorgemischte Erdgasverbrennung dient der Referenz. Die Öffnung des Keramikonus befindet sich bei $x = 1 \text{ cm}$. An dieser Stelle sieht man auf den größeren Radien, vor allem für den Fall 1850 K, Flammenspitzen der inneren Drallflamme. Große Anteile der inneren Drallflamme befinden sich im Inneren des Konus und sind damit aus der seitlichen Perspektive nicht sichtbar. Die Flammenspitzen der Drallflamme entzünden das Brenngas, welches aus den Düsen auf größeren Radien austritt. Beim Fall 1850 K mit reinem Erdgas (Abb. 6.10a) sind diese Strahlen sehr gut zu erkennen. Eine hohe Intensität haben sie von $x = 4 \text{ cm}$ bis ungefähr $x = 11 \text{ cm}$. Die Messtechnik wirkt sichtlinienintegrierend. Da am oberen und unteren Rand des Bildes jeweils drei Strahlen in der Sichtlinie sind und in der Mitte nur jeweils zwei, erscheinen die Zonen oben und unten intensiver. Die Strahlen sind weiterhin aufgrund des Dralls, der durch den zentralen Drallerzeuger aufgeprägt wird, leicht nach außen geneigt. Das Flammenleuchten ist für $x > 13 \text{ cm}$ sehr gering. Ab dieser Position ist demnach der intensivste Anteil der Verbrennung abgeschlossen. Für die kälteren Erdgasfälle (Abb. 6.10b) und c)) wird die gesamte Verbrennungszone länger. Die einzelnen Strahlen sind weniger gut voneinander abzugrenzen, die intensiven Zonen gehen ineinander über. Außerdem verschieben sich die intensivsten Zonen der Strahlen stromab. Bei einer Flammentemperatur von 1600 K ist die Flamme für reines Erdgas (Abb. 6.10c)) kurz vor dem mageren Flammenlöschen. Die Drallflamme und die vordersten 5 cm der Strahlen leuchten nur schwach. Die Hauptintensität der Flamme liegt im Bereich $x = 8 - 12 \text{ cm}$. Außerdem ist die Flamme so lang, dass sie über den rechten Rand des Sichtfeldes hinausragt. Der Ausbrand ist in diesem Fall nicht nach 15 cm beendet.

Für die Synthesegasfälle gilt allgemein, dass die Strahlen weniger intensiv im Vergleich zur Drallflamme sind. Generell erzeugen die Synthesegasfälle eine kompaktere Flamme. Die Strahlen werden kürzer. Beim Fall Syn20 mit einer Temperatur von $T_{ad} = 1850 \text{ K}$ (Abb. 6.10g)) reicht die Flamme nur bis $x = 12 \text{ cm}$ und ist damit einen Zentimeter kürzer als im Erdgasfall. Die Strahl-

flammen werden also mit zunehmenden Synthesegasanteil und mit abnehmender Temperatur kürzer und weniger intensiv. Bei der Synthesegasverbrennung zeigt sich über alle hier dargestellten Temperaturbereiche eine intensive Drallflamme. Außerdem ist der sichtbare Teil des Ausbrands auch bei den kalten Bedingungen immer im Sichtfeld abgeschlossen (vgl. Abb. 6.10f) und i)). Diese Beobachtungen zeigen zum einen die höhere Reaktivität des Synthesegases, welches die kompakteren Flammen erklärt. Zum anderen geben sie einen Hinweis darauf, dass das Luft zu Brennstoff-Verhältnis nicht über alle Synthesegasmassenströme konstant ist. Bei einem hohen Synthesegasmassenstrom (Abb. 6.10g) bis i)) scheint die zentrale Drallflamme ein fetteres Gemisch als die Strahlen zu verbrennen. Grund hierfür ist die unterschiedliche Eindüsungart in den beiden Stufen. Diese Problematik wurde bereits in der Prüfstandsbeschreibung angesprochen.

In Abb. 6.11a sind die normierten Kohlenstoffmonoxidemissionen für den DSS-Brenner mit Erdgas und verschiedene Erd- und Synthesegasmischungen für einen Luftmassenstrom von 80 gs^{-1} und in Abb. 6.11b für 100 gs^{-1} gezeigt. Die CO-Emissionen des Erdgasreferenzfalls nehmen für beide Massenströme den üblichen Kurvenverlauf an. Bei hohen Temperaturen ($T_{ad} > 1750 \text{ K}$) wird GGW-CO gebildet, bei sehr niedrigen Temperaturen kommt es abrupt zu einem Anstieg aufgrund der langsamen Kinetik. Dieser Anstieg liegt für den geringen Massenstrom bei ca. 1620 K , beim hohen Massenstrom bei geringfügig höheren Temperaturen. Zwischen Kin-CO und GGW-CO ergibt sich ein Temperaturbereich mit sehr geringen CO-Emissionen.

Für die Synthesegasfälle gilt, dass die GGW-CO Emissionen bei niedrigeren Temperaturen auftreten. Dies liegt am bereits angesprochenen höheren Kohlenstoffanteil in der Mischung. Der unzureichende Ausbrand, der zu Kin-CO führt, ist für diese Fälle zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben. Mit ansteigendem Synthesegasmassenstrom und damit größerem Synthesegasanteil im Brennstoff werden somit geringere Temperaturen mit niedrigen CO-Emissionen erreicht. Außerdem ist der Kin-CO Anstieg mit steigendem Synthesegasanteil weniger abrupt. Während im reinen Erdgasfall zwischen sehr niedrigen CO-Emissionen und einem CO-Wert über 27 ppm nur 20 K liegen, verbreitert sich dieser Temperaturbereich für den Syn20-Fall auf ca.

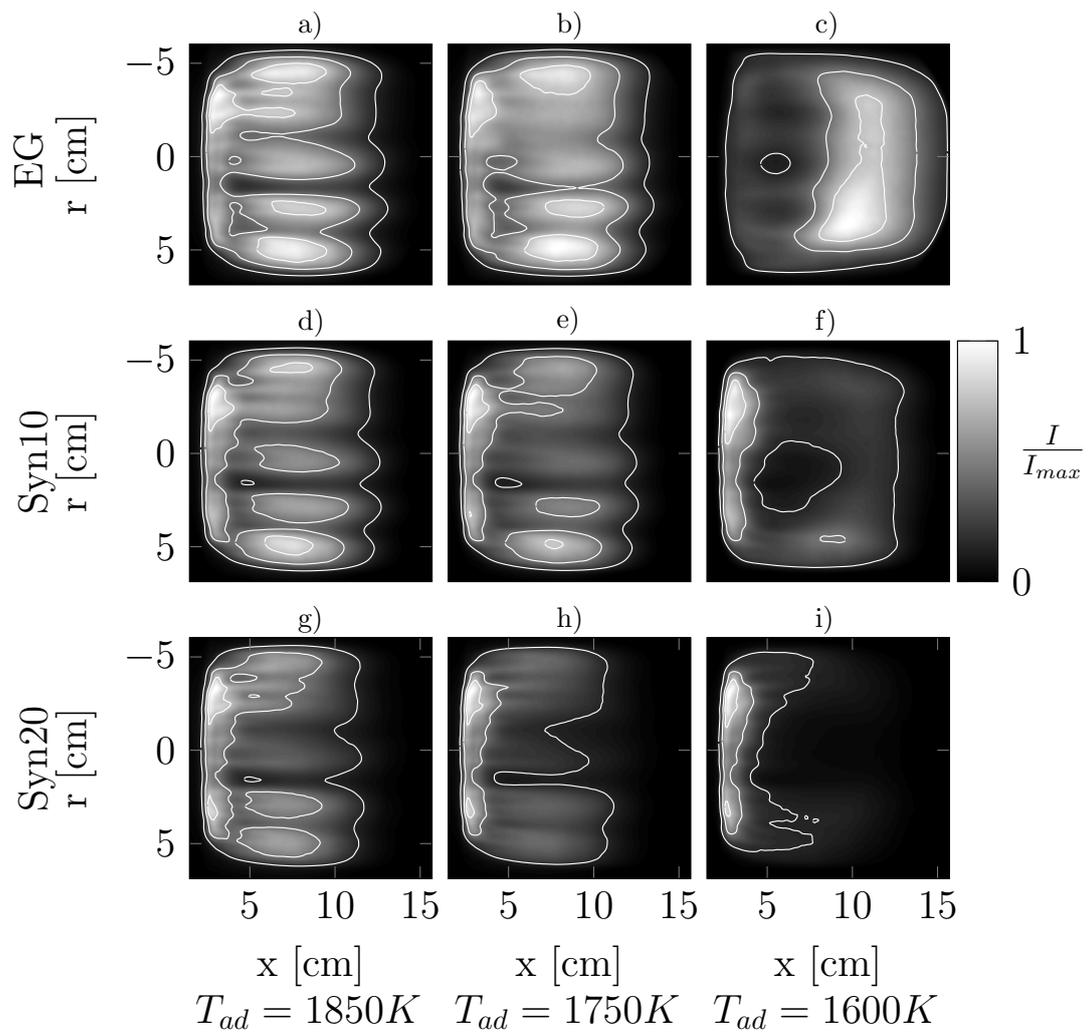


Abbildung 6.10: Gemittelte OH*-Chemilumineszenz Aufnahmen für den DSS-Brenner: Vorgemischtes Erdgas und Synthesegasein-
düsung.

100 K. Einen Kin-CO-Wert von 10 ppm erreicht reines Erdgas bei einer Temperatur von $T_{ad} = 1620$ K, für den Syn10 liegt diese bei $T_{ad} = 1520$ K und für den Syn20-Fall sogar bei $T_{ad} = 1440$ K bei einem Luftmassenstrom von 80 gs^{-1} . Bei einem Luftmassenstrom von 100 gs^{-1} sind die Anteile an Synthesegas etwas kleiner in der Mischung. Daher ergibt sich auch ein geringerer Effekt auf die CO-Emissionen. Der GW-CO Anstieg der Synthesegasfälle liegt näher an dem des reinen Erdgases. Außerdem wird für die Synthesegasfälle schon bei höheren Temperaturen Kin-CO gebildet. Das generelle Verhalten verändert sich jedoch nicht.

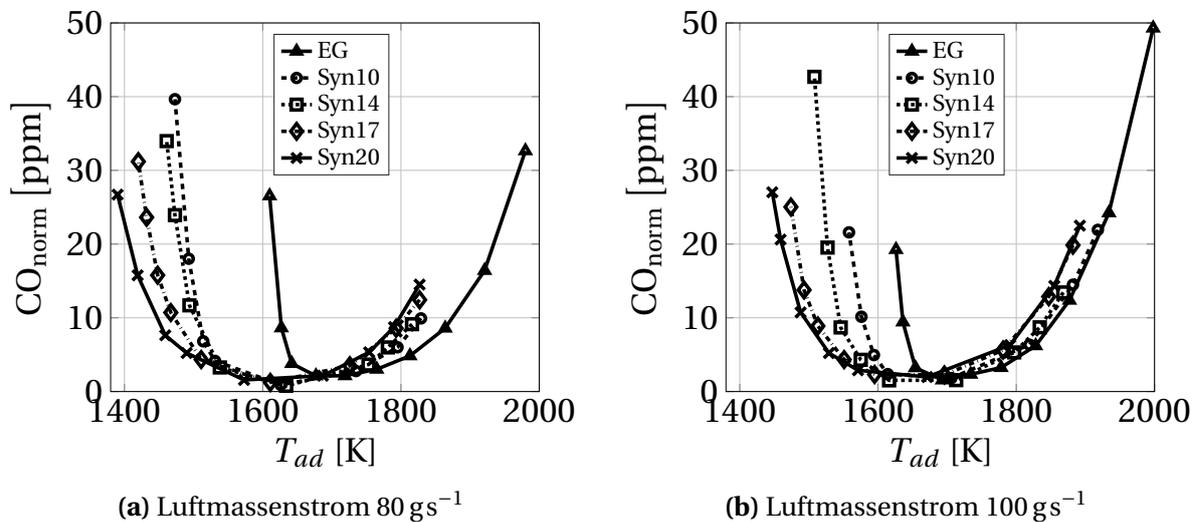


Abbildung 6.11: CO-Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb über der adiabaten Flammentemperatur.

In Abb. 6.12 sind die normierten Stickoxidemissionen des DSS-Brenners dargestellt. Für den Erdgasfall sieht man, dass die Stickoxide wegen der vorge-mischten Verbrennung hauptsächlich durch die adiabate Flammentemperatur der Mischung zu beschreiben sind. Höhere Flammentemperaturen führen zu höheren NO_x-Werten. Der generelle Verlauf der Synthesegasfälle ist ähnlich. Für einen Luftmassenstrom von 80 gs^{-1} sind die NO_x-Emissionen jedoch um ca. 50 K zu geringeren Temperaturen verschoben. Ein chemischer Effekt kann als Grund ausgeschlossen werden, da für die Synthesegasverbrennung im A2EV-Brenner keine erhöhten NO_x-Emissionen gemessen wurden. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine ungleiche Verteilung des Synthesegases und damit lokal unterschiedliche Luftzahlen vorliegen. Die exponentielle Ab-

hängigkeit der NO_x-Emissionen von der Temperatur und damit indirekt von der Luftzahl führen dann zu einem größeren Mittelwert. Beim 100 gs⁻¹-Fall ist dieser Umstand weniger stark ausgeprägt. Eventuell führt der größere Massenstrom und der damit einhergehende größere Druckverlust zu einer geringeren Diskrepanz zwischen der Luftzahl des zentralen Drallbrenners und der in den Strahlen. Dies könnte der Fall sein, wenn mit steigendem Massenstrom der Druckverlust der Strahlen stärker ansteigt als der Druckverlust des zentralen Drallbrenners und somit mehr Luft durch den zentralen Brenner strömt.

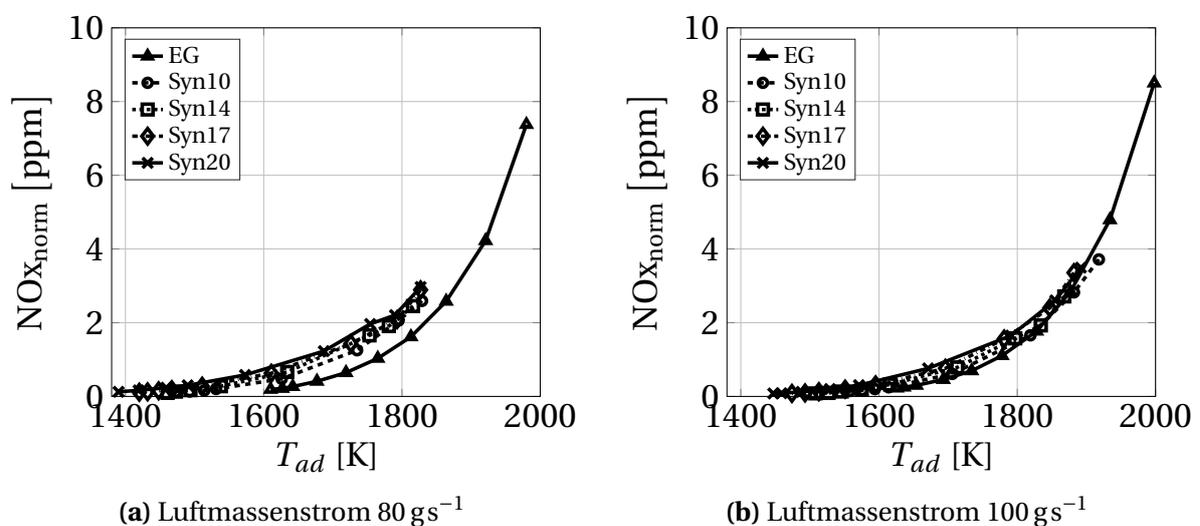


Abbildung 6.12: NO_x-Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.

In Abb. 6.13 und 6.14 sind die CO- und NO_x-Emissionen für den DSS-Brenner über der Temperatur und dem Anteil an reformiertem Erdgas im Brennstoff dargestellt. Die Daten der 80 gs⁻¹- und 100 gs⁻¹-Fälle wurden wiederum zusammengefasst. Die weißen Punkte entsprechen den gemessenen Betriebszuständen.

Für die CO-Emissionen ist deutlich zu erkennen, wie sich die Temperaturspanne mit geringen Emissionen bei ansteigendem Synthesegasanteil vergrößert. Während sich auf der heißen Seite (rechts) die CO-Emissionen mit ansteigendem Synthesegasanteil kaum verändern, so werden auf der kalten Seite deutlich niedrigere Temperaturen bei weiterhin geringen Emissionen er-

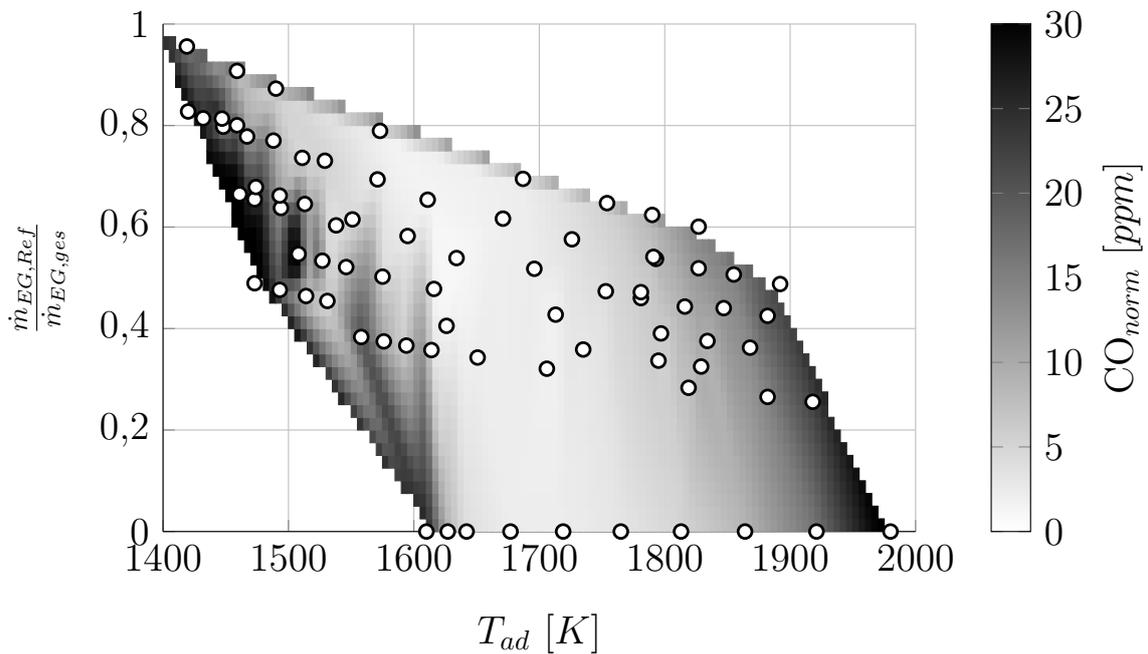


Abbildung 6.13: CO-Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur und dem Anteil an reformierten Brennstoff.

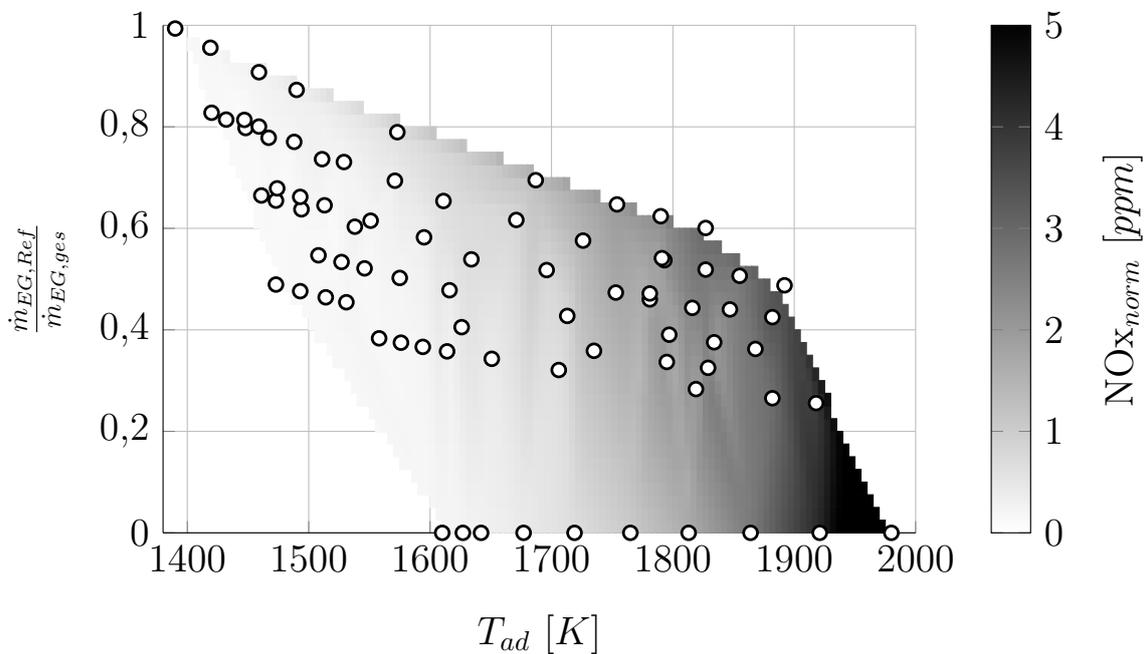


Abbildung 6.14: NO_x-Emissionen des DSS-Brenners mit Erdgas- und Synthesegasbetrieb aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur und dem Anteil an reformierten Brennstoff.

reicht. Für den kältesten Betriebspunkt des Syn20-Falls mit einem Luftmassenstrom von 80 gs^{-1} wird fast eine reine Synthesegasverbrennung erreicht.

Für die NO_x-Emissionen, gezeigt in Abb. 6.14, wird deutlich, dass diese unabhängig vom Synthesegasanteil sind. Die Gradienten der Graustufen und damit der Anstieg der NO_x-Werte verlaufen lediglich horizontal. Sie sind damit nur von der adiabaten Flammentemperatur abhängig.

6.3 Vergleich beider Brennerkonzepte

Für den Vergleich der beiden Verbrennungskonzepte werden lediglich die CO-Emissionsdaten herangezogen. Wichtigste Eigenschaft der Brenner ist das Ausbrandverhalten für sehr niedrige Flammentemperaturen. Die NO_x-Werte geben hierüber keinen Aufschluss.

In Abb. 6.15 sind die CO-Emissionen der beiden Brenner gemeinsam aufgetragen. Folgendes lässt sich aus dieser Gegenüberstellung ableiten: Für den vorgemischten Erdgasfall verhalten sich beide Brenner gleich. Hier steigen die CO-Emissionen ab einer adiabaten Flammentemperatur von knapp über 1600 K abrupt und stark an. Für geringe Synthesegasmassenströme (Syn10) zeigt der DSS-Brenner für beide Luftmassenströme ein besseres Ausbrandverhalten. Bei höheren Synthesegasmassenströmen ist das Verhalten nicht ganz eindeutig. Für einen Luftmassenstrom von 100 gs^{-1} erreicht auch hier der DSS-Brenner niedrigere Temperaturen ohne einen signifikanten CO-Anstieg. Für den 80 gs^{-1} erreicht beim Fall Syn20 der A2EV-Brenner im niedrigen Temperaturbereich geringere CO-Emissionen.

Das Bild ist zwar nicht ganz eindeutig, aber in weiten Bereichen zeigt der DSS-Brenner ein besseres Ausbrandverhalten als der A2EV-Brenner. Für die hohen Synthesegasmassenströme liegen zwar einige Emissionen des DSS-Brenners über denen des A2EV-Brenners, aber dafür verläuft der Anstieg der Kin-CO Emissionen für den DSS-Brenner deutlich weniger abrupt ab.

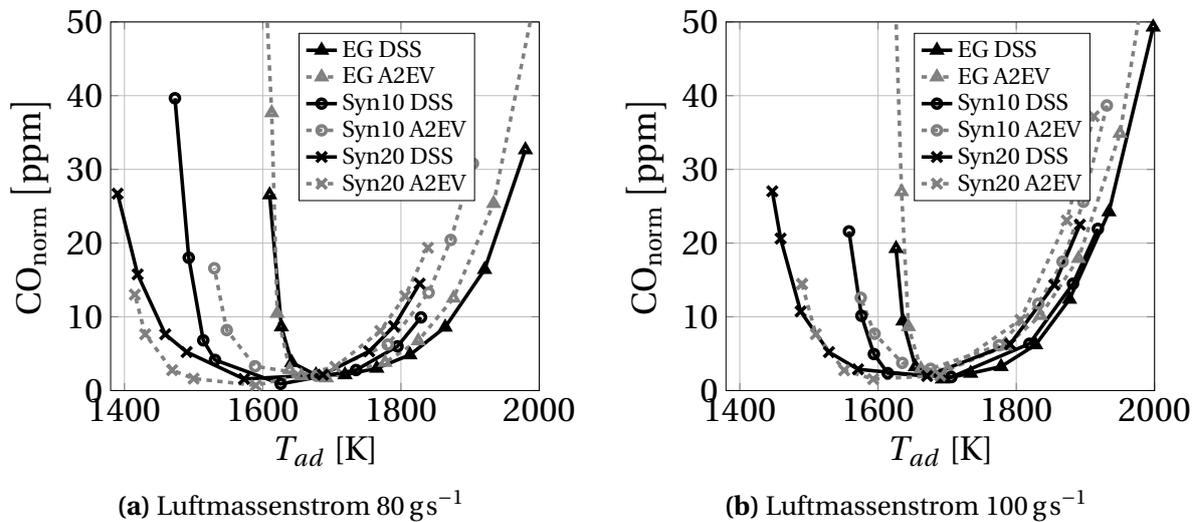
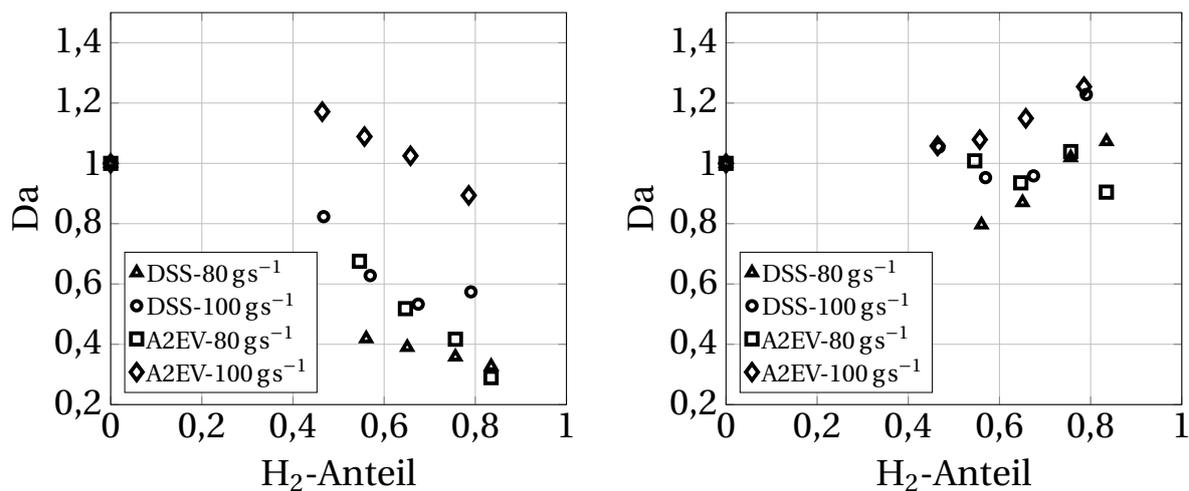


Abbildung 6.15: CO-Emissionen des A2EV- und des DSS-Brenners aufgetragen über der adiabaten Flammentemperatur.

6.4 Damköhler-Korrelation

Das Auftreten des mageren Flammenlöschens lässt sich anhand einer Damköhler-Korrelation beschreiben. Der Kin-CO Anstieg kann als Vorläufer zum mageren Flammenlöschens verstanden werden. In Abb. 6.16 sind die Damköhler-Zahlen für beide Brennerkonzepte und beide Luftmassenströme berechnet. Die Damköhler-Zahlen sind auf den reinen Erdgasfall normiert. Als Basis für die Berechnung wird die Flammentemperatur bei einem Kinetik-CO-Wert von 10 ppm herangezogen, da dieser Wert bereits deutlich den Anstieg im mageren Bereich aufzeigt und in allen Messreihen erreicht wird. Die aus der gemessenen Mischung berechneten Flammentemperaturen sind aufgrund der Flammentemperaturkorrektur höher als die oben dargestellten. Um diese Korrektur bei der Berechnung der Damköhler-Zahl zu berücksichtigen, kann entweder die Reaktandentemperatur abgesenkt oder die Luftzahl verändert werden. Beide Herangehensweisen werden in Abb. 6.16 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Korrekturen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Durch das Absenken der Reaktandentemperatur (s. Abb. 6.16a) fallen die Damköhler-Zahlen mit steigendem Wasserstoffanteil und erreichen deutlich geringere Werte als die Erdgasreferenz. Die Korrektur der Luftzahl (s. Abb.

6.16b) führt hier zu einem deutlich besseren Ergebnis. Die Damköhler-Zahlen sind über alle Betriebspunkte annähernd konstant. Verglichen mit Literaturdaten ist die Abweichung von $\pm 25\%$ sehr gering [109]. Der Kin-CO Anstieg von Erdgas- und Synthesegas-Mischungen als Vorläufer zum mageren Flammenlöschen lässt sich also anhand einer Damköhler-Korrelation beschreiben.



(a) Temperaturkorrektur durch Reaktandentemperatur

(b) Temperaturkorrektur durch Luftzahl

Abbildung 6.16: Damköhlerkorrelation für einen Kin-CO-Wert von 10 ppm des A2EV- und des DSS-Brenners aufgetragen über dem Wasserstoffanteil im Brennstoff.

6.5 Abschätzung der Mindestlastabsenkung

In den Abschnitten 6.1 und 6.2 wurde gezeigt, dass für beide Brennerkonzepte durch die Substitution des Erdgases durch Synthesegas ein Absenken, der minimalen Flammentemperatur ohne Auftreten von Kin-CO von ungefähr 200 K zu erreichen ist. Im Abschnitt 2.3.1.1 wurde gezeigt, dass bezogen auf den angenommenen niedrigsten Lastpunkt der Gasturbine im Erdgasbetrieb die Minimalleistung durch ein Absenken der Flammentemperatur von 200 K um 20 % abnimmt. Dieser Effekt wird jedoch durch den erhöhten Massenstrom durch die Turbine abgeschwächt. Der erhöhte Massenstrom bewirkt eine Zu-

nahme der Leistung um ungefähr 5 %. Dementsprechend ist eine Nettoabnahme durch die integrierte autotherme Reformierung des Brennstoff von 15 % zu erwarten. Sollte der niedrigste Lastpunkt der Gasturbine im Erdgasbetrieb also bei 60 % der Nominallast liegen, bewirkt der Synthesegasbetrieb ein Absenken dieses minimalen Lastpunktes auf 51 %.

7 Zusammenfassung

Der durch die Energiewende forcierte Ausbau erneuerbarer Stromerzeuger, wie Windkraft- und Solaranlagen, die fluktuierend Energie bereitstellen, führt, um die Versorgungssicherheit zu gewährleisten, zum Bedarf an flexiblen, konventionellen Kraftwerken. Stationäre Gasturbinen können ihre Leistungsabgabe schnell anpassen und eignen sich daher für diese Aufgabe. Jedoch ist ihr Teillastverhalten durch einen abrupten Anstieg an Kohlenmonoxidemissionen im sehr mageren Bereich der Verbrennung begrenzt. Durch einen reaktiveren Brennstoff als Erdgas lässt sich diese Grenze zu tieferen Lasten verschieben. Die in dieser Arbeit vorgestellte Idee zur Erweiterung des Teillastbereichs von stationären Gasturbinen beinhaltet eine Reformierungsstufe zur Erzeugung eines wasserstoffhaltigen Synthesegases. Diese Stufe ist in den Gasturbinenprozess integriert, um einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad zu vermeiden. Die vorliegende Arbeit beweist, dass ein solcher Reformierungsprozess integriert werden kann und zeigt die mögliche Erweiterung des Teillastbereichs auf.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teilbereiche. Im ersten wurde ein Modell eines Gasturbinenprozesses mit integrierter Reformierungsstufe präsentiert, der zweite zeigt experimentelle Ergebnisse zur Reformierung von Erdgas und der dritte experimentelle Ergebnisse zur Verbrennung von Erdgas- und Synthesegasmischungen. Die Modellierung erfolgte anhand einfacher Erhaltungsgleichungen, thermodynamischer Beziehungen sowie Literaturdaten. Weiterhin wurde ein Reformierungsprüfstand ausgelegt und gebaut, ein bestehender Verbrennungsprüfstand mit einem System zur Verbrennung von Erd- und Synthesegasmischungen angepasst und ein eigens zu diesem Zweck neu entwickeltes Brennerkonzept getestet.

Die Reformierung des Erdgases läuft mit Luft aus dem Kompressor und Dampf aus dem Dampferzeuger autotherm ab. Die Temperaturen der Reak-

tanden sind durch diese Komponenten bestimmt. Der Prozess lässt sich also nur durch die Massenstromverhältnisse steuern. Der Druckverlust, der durch den katalytischen Prozess erzeugt wird, wird durch eine Treibmittelpumpe kompensiert. Bedingungen, die den Betrieb unmöglich machen oder den Reformier schädigen könnten, sind die Bildung festen Kohlenstoffs, eine zu geringe oder zu hohe Temperatur und ein Druckverlust, der nicht kompensiert werden kann. Die Modellierung anhand einer generischen, stationären Gasturbine zeigt, dass über einen weiten Bereich von Massenstromverhältnissen der Betrieb eines solchen Systems zur Teillasterweiterung möglich ist.

Die Experimente der autothermen Reformierung zeigen, dass die Produktion wasserstoffhaltiger Synthesegase innerhalb einer kurzen Aufenthaltszeit durchführbar ist. Es wurde weiterhin die Reaktandenmischung identifiziert, die zum reaktivsten Synthesegas führt. Anhand eines Modells des Reformierungsprozesses wurde gezeigt, dass die Reformierung in zwei Stufen abläuft: Während sich noch Sauerstoff im Gemisch befindet, läuft eine gemischte partielle und vollständige Verbrennung ab. Nach dem vollständigen Sauerstoffkonsum findet eine Dampfreformierung statt.

Die Verbrennungsexperimente des generischen Drallbrenners zeigen, dass eine gewisse Eindüsungsgeschwindigkeit nötig ist, um einen Flammenrückschlag zur Lanze zu vermeiden. Das Eindüsen des Synthesegases mit Drall verschiebt die Flamme etwas weiter stromauf. Auf die Globalemissionen hat dies jedoch keinen Einfluss. Die Versuche zeigen, dass die Erdgas-Synthesegas-Verbrennung keine höheren Stickoxidemissionen als die reine Erdgas-Verbrennung produziert. Die Emissionen sind lediglich abhängig von der Flammentemperatur. Durch die Eindüsung von Synthesegas lässt sich jedoch das Auftreten von Kohlenmonoxidemissionen im mageren Bereich zu deutlich geringeren Flammentemperaturen verschieben. Dies gilt ebenfalls für das neu entwickelte Brennerkonzept. Beide Konzepte zeigen ähnlich vielversprechende Ergebnisse. Das Auftreten der Kohlenmonoxidemissionen lässt sich anhand einer globalen Damköhler-Korrelation mit guter Genauigkeit beschreiben. Es ist zu erwarten, dass die Absenkung der minimalen Flammentemperatur um 200 K einer Leistungsabsenkung von 15% bezogen auf den niedrigen Teillastbereich mit reinem Erdgas entspricht.

Studentische Arbeiten

Während meiner Zeit an Lehrstuhl betreute ich einige studentische Arbeiten (Semester-, Bachelor- und Masterarbeiten). Außerdem halfen mir noch Studenten als Hilfwissenschaftler (HiWi) und wissenschaftliche Hilfskräfte (Wi-Hi) bei der Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Experimente. Vieles haben wir uns gemeinsam erarbeitet und gemeinsam gelernt. Ich bedanke mich bei allen nachfolgenden Studenten für Ihr Interesse, Ihre Mitarbeit und Engagement.

Student	Tätigkeit
Lukas Eberhard	Masterarbeit: Extern bei Webasto.
Stefan Gewalt	HiWi: Literaturrecherche und Prozessmodellierung.
Viktoria Koch	Masterarbeit: Extern bei Webasto.
Peter Ostermeier	HiWi: Literaturrecherche und Prüfstandsaufbau.
Michael Schmitt	Bachelorarbeit: Entwicklung eines optimierten Messkonzepts zur Analyse eines Synthesegases.
Christoph Schmücker	Semesterarbeit: Verbrennungsverhalten von Drallbrennern mit Synthesegaseindüsung im mageren Bereich.
Malte Stelzner	Bachelorarbeit: Zündgrenzen eines Oxidationskatalysators im fetten Regime.
Patrick Symowski	Masterarbeit: Charakterisierung des mageren Flammenlösch- und Ausbrandverhaltens eines Drallstabilisierten Strahlbrenners beim Betrieb mit Erd- und Synthesegas.
Lennart Welter	Bachelorarbeit: Experimentelle Charakterisierung und konstruktive Optimierung eines Gasturbinenbrenners zur Verbrennung von Erdgas und Synthesegas.
Thomas Zielinski	Semesterarbeit: Entwicklung eines Eindüsungskonzeptes für einen autothermen Reformierungsreaktor als Vorstufe einer Gasturbinenbrennkammer.

A Verwendete Geräte und Typenbezeichnung

Tabelle A.1: Beschreibung der Peripheriegeräte des Reformierungs- und Verbrennungsprüfstandes.

Name	Hersteller	Typ/Produktbezeichnung
Reformierungsprüfstand		
Massenstromregler Luft	m+w instruments	D-6371-FGD-44-AV-99-O-S-DF/004BI
Massenstromregler Erdgas	m+w instruments	D-6371-FGD-44-AV-99-O-S-DF/004BI
Dampferzeuger	Veit	Veit 2381
elektrischer Heizer	Leister	LHS 21 Art. Nr. 123.213
Thermoelemente	electronic sensor	Typ K, Klasse 1 nach IEC 584-3
Gasbeutel	Sigmar Aldrich	10L Tedlar SCV Gas Sampling Bag
Verbrennungsprüfstand		
Radialverdichter	Rietschle	SKP 49033-2 (06)
Massenstromregler Erdgas	Bronkhorst	EL-Flow
elektrischer Heizer	Leister	LHS 91 Art. Nr. 100.764
Thermoelemente	electronic sensor	Typ K, Klasse 1 nach IEC 584-3

Tabelle A.2: Beschreibung der Geräte zur Gasanalyse.

Gerätebezeichnung	gem. Spezies	Messbereich	Genauigkeit
Synthesegas			
SICK S 710 MULTOR	CO	0-70 %	±0,7 %
SICK S 710 MULTOR	CO ₂	0-40 %	±0,4 %
SICK S 710 MULTOR	CH ₄	0-20 %	±0,2 %
SICK S 710 OXOR-P	O ₂	0-25 %	±0,25 %
SICK S 710 THERMOR	H ₂	0-40 %	±0,4 %
Abgas			
ABB AO2000 Uras26	CO	0-1000 ppm	±5 ppm
ABB AO2000 Uras26	CO ₂	0-15 %	±0,15 %
ABB AO2000 Magnos206	O ₂	0-25 %	±0,125 %
ECOPHYSICS CLD700ELht	NO	0-10 ppm	±0,1 ppm
ECOPHYSICS CLD700ELht	NO ₂	0-10 ppm	±0,1 ppm

Tabelle A.3: Beschreibung der Geräte zur OH*-Chemilumineszenzmessung.

Name	Hersteller	Typ/Produktbezeichnung
Hochgeschwindigkeitskamera	Photron	SAX5
Bildverstärker 1	Hamamatsu	C10880-03F
Bildverstärker 2	UVi	1850B-10 S20
UV-Objektiv	Nikon	45 mm Brennweite
Koppeloptik	Nikon	60 mm Brennweite
Bandpassfilter	Andover Corporation	307FS10-50

B Fertigungszeichnungen

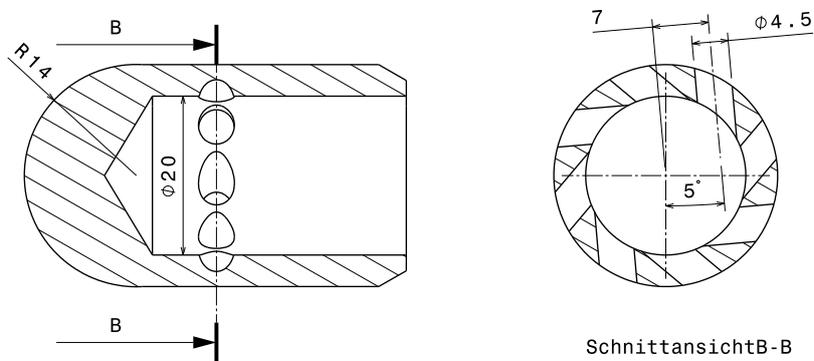


Abbildung B.1: Düse zur verdrehten Synthesegaseindüsung mit großen Öffnungen für A2EV-Brenner mit Lanzeninjektion.

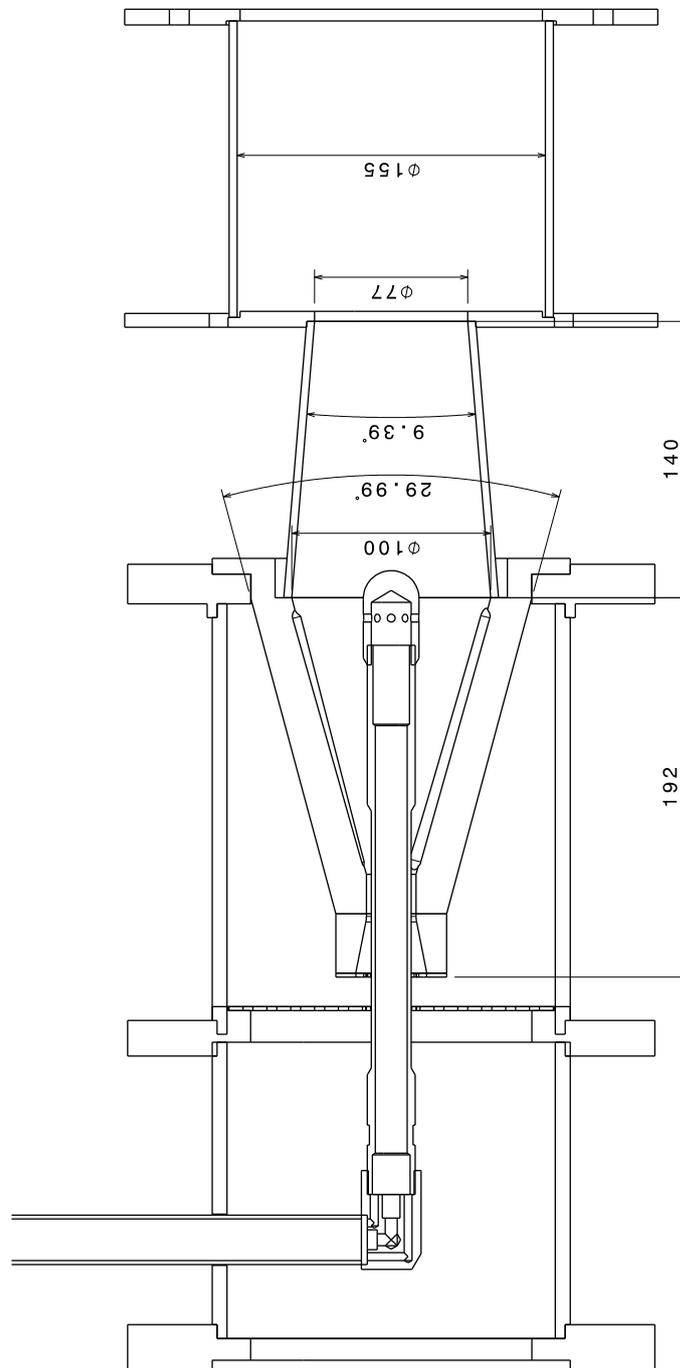


Abbildung B.2: Zusammenbau des A2EV-Brenners mit der Lanzeninjektion für Synthesegas.

C Messunsicherheit

In dieser Arbeit werden Gaszusammensetzungen und Temperaturen gemessen. Jede Messung ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet und diese entscheidet über die Güte der Daten. Im Folgenden wird für jede Messung die Messunsicherheit berechnet.

C.1 Unsicherheit der Synthesegasanalyse

Die Spezies CO, CO₂, CH₄, O₂ und H₂ werden mit der in Tab. A.2 Unsicherheit gemessen. Dies gilt für die trockene Zusammensetzung. Der Anteil des Wassers im Synthesegas wird aus einer Speziesbilanz für Wasserstoff nach Gl. 3.1 berechnet. Da sowohl die trockene Gaszusammensetzung, wie auch die Massenströme mit einer Unsicherheit behaftet sind, muss die resultierende Unsicherheit auf den Wasseranteil nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet werden. Allgemein gilt für die Unsicherheit einer Größe $\phi = \phi(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots)$,

$$u_\phi = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial\phi}{\partial\psi_1} u_{\psi_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial\psi_2} u_{\psi_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial\phi}{\partial\psi_3} u_{\psi_3}\right)^2 + \dots\right)} \quad (\text{C.1})$$

Die Massenstromregler für Luft und Erdgas haben eine Unsicherheit von 2% vom maximal einzustellenden Massesstrom. Die Unsicherheit bei kleinen Dampfmassenströmen ist ebenfalls geringer als bei großen. Daraus resultieren für kleinere Massenströme insgesamt größere Unsicherheiten in der Synthesegaszusammensetzung. Bei bekannter Unsicherheit des Wasseranteil lassen sich nach der Berechnungsvorschrift für die feuchte Zusammensetzung, $X_i = X_{i,tr} (1 - X_{H_2O})$ auch die Unsicherheiten der feuchten Zusammensetzung berechnen.

Tabelle C.1: Mittlere Unsicherheiten der Synthesegaszusammensetzung und -temperatur.

Betrieb	$u_{\dot{m}_{Syn}}$ [g s ⁻¹]	$u_{X_{CO}}$ [%vol]	$u_{X_{CO_2}}$ [%vol]	$u_{X_{CH_4}}$ [%vol]	$u_{X_{H_2}}$ [%vol]	$u_{X_{H_2}}$ [%vol]	$u_{X_{H_2O}}$ [K]	$u_{T_{Syn}}$
A1	0,40	0,984	0,764	0,726	0,224	1,25	4,75	3,2
A2	0,42	0,859	0,752	0,847	0,265	1,43	5,59	3,2
A3	0,42	0,838	0,730	0,618	0,204	1,38	4,71	3,1
B1	0,42	0,918	0,670	0,443	0,198	1,18	3,87	3,3
B2	0,41	0,862	0,634	0,470	0,231	1,07	3,94	3,3
B3	0,41	0,799	0,600	0,380	0,182	0,957	3,41	3,2
C1	0,42	0,896	0,718	0,406	0,193	1,31	4,33	3,3
C2	0,41	0,868	0,601	0,278	0,187	1,04	3,24	3,3
D1	0,41	0,846	0,612	0,325	0,210	1,06	3,70	3,3
Syn10	0,42	0,876	0,708	0,812	0,413	1,42	5,58	3,3
Syn14	0,41	0,844	0,590	0,585	0,328	0,956	3,97	3,3
Syn17	0,39	0,878	0,594	0,534	0,311	0,940	3,68	3,4
Syn20	0,40	0,881	0,587	0,511	0,297	0,902	3,47	3,4

Die Temperatur wird mit Thermoelementen des Typs K (Klasse 1) gemessen. Diese haben nach DIN EN 60584 eine Unsicherheit u_T von entweder 1,5 K oder 0,4 % des Messwertes, je nachdem welches von beiden größer ist. Damit ergeben sich für die mittleren Unsicherheiten des Synthesegasmassenstroms, der Synthesegastemperatur und der einzelnen Spezies bei den verschiedenen Reformerbetrieben die Unsicherheiten wie in Tab. C.1 angegeben.

C.2 Unsicherheit der Abgasanalyse

Die Unsicherheiten der Messungen der CO- und NO_x-Anteile im Abgas sind abhängig von der Genauigkeit des Abgasanalyzesystems. Diese ist in der Tab. A.2 angegeben. Die Emissionswerte sind demnach mit sehr wenig Unsicherheit behaftet. Jedoch werden die Emissionswerte über der adiabaten Flammentemperatur aufgetragen. Diese adiabate Flammentemperatur wird über eine Leistungsbilanz um die Brennkammer berechnet und ist demnach abhängig von den Eingangsgrößen, also dem Luftmassenstrom, der Lufttempe-

Tabelle C.2: Bereich der Unsicherheiten der adiabaten Flammentemperatur.

Betrieb	$u_{T_{ad}}$ [K]
EG	17-21
Syn10	96-150
Syn14	79-112
Syn17	75-108
Syn20	69-101

ratur, dem Erdgasmassenstrom, dem Synthesegasmassenstrom, -temperatur und -zusammensetzung. Die Ergebnisse der Berechnung der Unsicherheiten auf die adiabate Flammentemperatur für die verschiedenen Mischungen sind in der Tab. C.2 gezeigt. Die größte Unsicherheit rührt von der Synthesegaszusammensetzung her.

D Parameter des Gasturbinenprozesses mit Reformier

Tabelle D.1: Fluideigenschaften der Reaktanden sowie des Produktes (Synthesegas) bei 1 und 20 bar.

Größe	Reak. 1 bar	Prod. 1 bar	Reak. 20 bar	Prod. 20 bar	Einheit
Dyn. Viskosität	2,14	3,44	2,14	3,79	$\cdot 10^{-5}$ Pas
Dichte	0,54	0,26	10,8	4,73	kgm^{-3}
Therm. Leitfähigkeit	4,59	13,3	4,59	13,7	$\cdot 10^{-2}$ Wm^{-1}K
Mol. Diffusivität CH_4	5,75	18,4	0,29	1,10	$\cdot 10^{-5}$ m^2s^{-1}
Wärmekapazität	1567	1943	1567	1976	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Tabelle D.2: Parameter des Gasturbinen- und autotherme Synthesegaserzeuger-Modells.

Parameter	Formelzeichen	Standardwert	Einheit
Gasturbine			
Druckverhältnis Volllast	π_p	20	[-]
Reduktion Luftmassenstrom (VLRST)	ξ_{ST}	0,7	[-]
Wirkungsgrad Turbine	$\eta_{\text{pol, T}}$	0,95	[-]
Wirkungsgrad Kompressor	$\eta_{\text{pol, K}}$	0,80	[-]
Luftzahl Verbrennung	λ	3,0	[-]
Unterer Heizwert Methan	$\Delta H_{u, \text{EG}}$	50	MJ kg ⁻¹
Temperatur Umgebung	T_U	293	K
Druck Umgebung	p_U	1,0	bar
Reformer			
Massenstrom Erdgas	$\dot{m}_{\text{EG, Ref}}$	10,9	kg s ⁻¹
Temperatur Dampf	$T_{\text{H}_2\text{O}}$	766	K
Wasser zu C-Verhältnis	H ₂ O/C	2,5	mol mol ⁻¹
Luft zu C Verhältnis	Luft/C	2,5	mol mol ⁻¹
Durchmesser Reformer	d_{Ref}	0,3	m
Aufenthaltszeit Reformer	τ_{res}	0,2	s
Hydraulischer Durchmesser Monolith	d_H	1,35	mm
Anteil offene Stirnfläche Monolith	ξ_{Mon}	0,8	[-]
Strahlpumpe			
Wirkungsgrad Düse	$\eta_{\text{Düse}}$	0,95	[-]
Wirkungsgrad Diffusor	η_{Dif}	0,82	[-]
Wirkungsgrad Einlauf	η_{ein}	0,9	[-]
Reibkoeffizient	ζ	0,02	[-]
Einlaufmachzahl Luft	Ma_{ein}	0,17	[-]
Abhitzedampferzeuger			
Druck Hochdruckdampf Vollast	$p_{0, \text{D, VL}}$	120	bar
Temperatur Hochdruckdampf Vollast	$T_{0, \text{D, VL}}$	540	°C
Druck Kondensator	p_{Kond}	50	mbar
Temperatur Kondensator	T_{Kond}	300	K
Synthesegaseindüsung			
Durchmesser	d_{Inj}	0,05	m
Länge	l_{Inj}	0,5	m
Geschwindigkeit	v_{Inj}	100	ms ⁻¹

E Betriebsfenster des Reformers für reduzierten hydraulischen Durchmesser

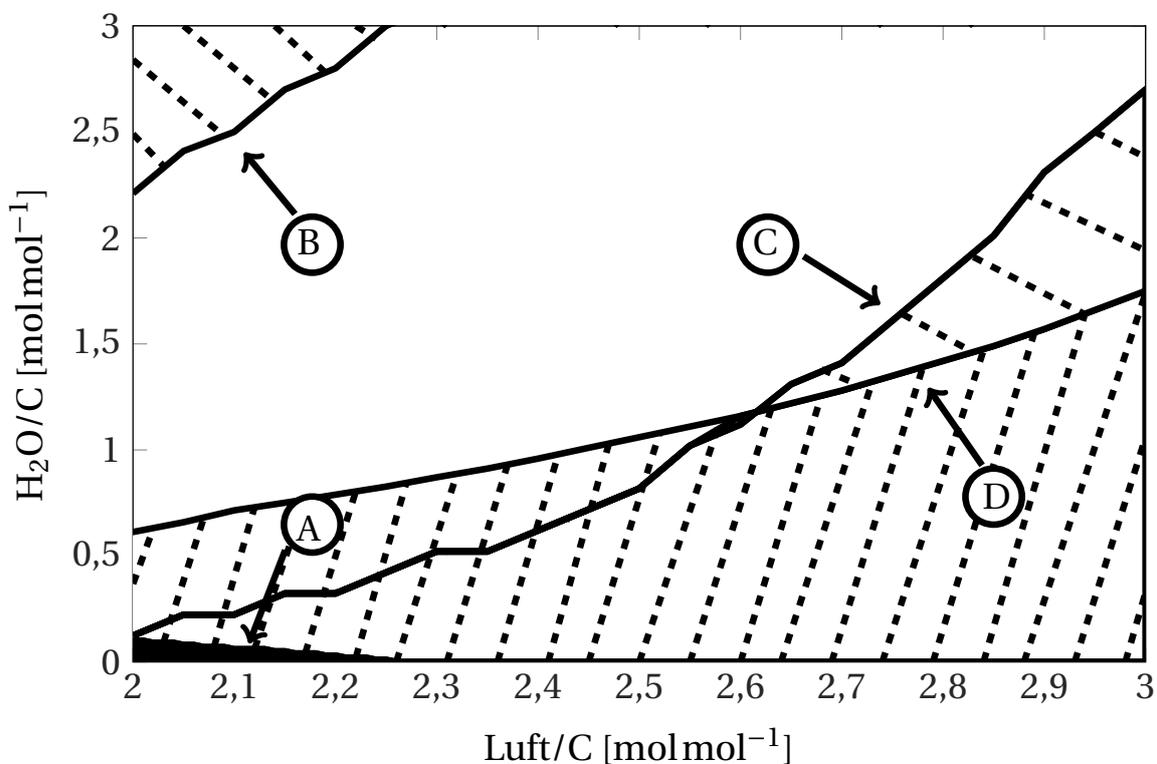


Abbildung E.1: Darstellung der Betriebsgrenzen des Reformierungskatalysators über die freien Betriebsparameter (H_2O/C & Luft/C) für den hydraulischen Durchmesser $d_H = 0,4$ mm. Unschraffierte Fläche kennzeichnet den möglichen Betriebsbereich. A.: Elementarer Kohlenstoff im Gleichgewicht über 1 ppm. B: Temperatur der Gasphase unter 873 K. C: Temperatur der Gasphase über 1123 K. D: Druckverlust des monolithischen Katalysators höher als Druckaufbau.

Literaturverzeichnis

- [1] AKERS, W. W. ; CAMP, D. P.: Kinetics of the Methane-steam Reaction. In: *AIChE Journal* 1 (1955), Nr. 4, 471–475. – ISSN 1547–5905
- [2] ALECCI, M. ; BULLI, A. ; GOTTARDO, E. ; MORI, G. ; PIANA, C. ; RIO, R. ; RIZZO, S. ; ZITO, D. : Design and Operating Experience on the Recent Application of the Fuel Staging Technology for AE94.3A Gas Turbine. In: *ASME Turbo Expo, GT2013-95036* (2013)
- [3] ALSTRUP, I. ; TAVARES, M. T.: The Kinetics of Carbon Formation from CH₄ + H₂ on a Silica-supported Nickel Catalyst. In: *Journal of Catalysis* 135 (1992), Nr. 1, 147 - 155. – ISSN 0021–9517
- [4] ALSTRUP, I. ; TAVARES, M. : Kinetics of Carbon Formation from CH₄ + H₂ on Silica-Supported Nickel and Ni-Cu Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 139 (1993), Nr. 2, 513 - 524. – ISSN 0021–9517
- [5] ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A.: Basic Chemically Recuperated Gas Turbines—Power Plant Optimization and Thermodynamics Second Law Analysis. In: *Energy* 29 (2004), Nr. 12, 2385 - 2395. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.039>. – ISSN 0360–5442. – Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems
- [6] APPEL, C. ; MANTZARAS, J. ; SCHAEAREN, R. ; BOMBACHA, R. ; INAUEN, A. ; TYLLIA, N. ; WOLF, M. ; GRIFFIN, T. ; WINKLER, D. ; CARRONI, R. : Partial Catalytic Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Rhodium: in situ Raman Experiments and Detailed Simulations. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 2509–2517

- [7] ARIS, R. : Communication. Normalization for the Thiele Modulus. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 4 (1965), Nr. 2, 227-229. – DOI 10.1021/i160014a024
- [8] AUNGIER, R. H.: *Axial-Flow Compressors: A Strategy for Aerodynamic Design and Analysis*. ASME Press, 2003. – ISBN 0-7918-0192-6
- [9] AVETISOV, A. ; ROSTRUP-NIELSEN, J. ; KUCHAEV, V. ; HANSEN, J.-H. B. ; ZYSKIN, A. ; SHAPATINA, E. : Steady-state Kinetics and Mechanism of Methane Reforming with Steam and Carbon Dioxide over Ni Catalyst. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 315 (2010), Nr. 2, 155 - 162. – ISSN 1381-1169
- [10] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K. ; VIEWEG, S. (Hrsg.): *Wärme- und Stoffübertragung*. 8. Springer Vieweg, 2013. – ISBN 978-3-642-36558-4
- [11] BALLAL, D. : Combustor Stability and Lean Blowout. In: *AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2004-3546* (2004)
- [12] BARTHOLOMEN, C. : Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. In: *Catal. Rev.-Sci.Eng.* 24 (1982), S. 67-112
- [13] BAUMGÄRTNER, M. H. ; SATTELMAYER, T. : Low Load Operation Range Extension by Autothermal On-Board Syngas Generation. In: *J. Eng. Gas Turbines Power* 140 (2017), Nr. 4. – DOI 10.1115/gt2017-64013
- [14] BAXTER, M. R. ; LEFEBVRE, A. H.: Weak Extinction Limits of Large Scale Flameholders. In: *ASME Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition* (1991), June 3-6, Nr. 91-GT-234, S. 8
- [15] BENNET, C. J. ; KOLACZKOWSKI, S. T. ; THOMAS, W. J.: Determination of the Heterogenous Reaction Kinetics and Reaction Rates under Mass Transfer Controlled Conditions for a Monolithic Reactor. In: *Trans. I. Chem. Eng.* 69 (1991), S. 209-220
- [16] BERTY, J. M.: Testing Commercial Catalysts in Recycle Reactors. In: *Catalysis Reviews* 20 (1979), Nr. 1, 75-96. – DOI 10.1080/03602457908065106

- [17] BOZZA, F ; CAMERETTI, M. ; TUCCILLO, R. : Performance Prediction and Combustion Modeling of low CO₂ Emission Gas Turbines. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, no. 2001-GT-0066* (2001)
- [18] BOZZA, F ; CAMERETTI, M. ; TUCCILLO, R. : The Employment of Hydrogenated Fuels From Natural Gas Reforming: Gas Turbine and Combustion Analysis. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, no. GT-2002-30414* (2002)
- [19] BRAKEL, J. van ; HEERTJES, P. : Analysis of Diffusion in Macroporous Media in Terms of a Porosity, a Tortuosity and a Constrictivity Factor. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17 (1974), Nr. 9, 1093 - 1103. – DOI [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(74\)90190-2](https://doi.org/10.1016/0017-9310(74)90190-2). – ISSN 0017-9310
- [20] CELIS, C. ; AVELLAR, V. Pimenta d. ; FERREIRA, S. ; BRAGA, S. : Power Augmentation Technologies for Gas Turbines: A Review and a Study on their Influence on the Performance of Simple Cycle Power Plants. In: *19th International Congress of Mechanical Engineering* (2007), 11
- [21] CHORKENDORFF, I. ; NIEMANTSVERDIET, J. : *Concepts of modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602658>. – ISBN 9783527602650
- [22] CLAVIN, P. ; JOULIN, G.: Premixed Flames in Large Scale and High Intensity Turbulent Flow. In: *J. Physique Lett.* 44 (1983), Nr. 1, 1-12. – DOI 10.1051/jphyslet:019830044010100
- [23] CONNORS, C. S. ; BARNES, J. C. ; MELLOR, A. M.: Semiempirical Predictions and Correlations of CO Emissions from Utility Combustion Turbines. In: *Journal of Propulsion and Power* 12 (1996), Nr. 5
- [24] CUSSLER, E. : *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems (Cambridge Series in Chemical Engineering)*. Cambridge University Press, 2007. – ISBN 9780521871211
- [25] CYBULSKI, A. ; MOULIJN, J. A.: Monoliths in Heterogeneous Catalysis. In: *Catalysis Reviews* 36 (1994), Nr. 2, S. 179-270. – DOI 10.1080/01614949408013925

- [26] DAMKÖHLER, G. : Der Einfluss der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasgemischen. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 46 (1940), Nr. 11, 601–626. – DOI 10.1002/bbpc.19400461102. – ISSN 0005–9021
- [27] DANIELE., S. ; JANSOHN, P. ; BOULOUCHOS, K. : Lean Premixed Combustion of Undiluted Syngas at Gas Turbine Relevant Conditions: NOx Emissions and Lean Operational Limits. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, no. GT2008-50265* (2008)
- [28] DEMICHELI, M. ; PONZI, E. ; FERRETTI, O. ; YERAMIAN, A. : Kinetics of Carbon Formation from CH₄-H₂ Mixtures on Nickel-Alumina Catalyst. In: *The Chemical Engineering Journal* 46 (1991), Nr. 3, 129 - 136. – DOI [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(91\)87004-T](https://doi.org/10.1016/0300-9467(91)87004-T). – ISSN 0300–9467
- [29] DEUSCHER BUNDESTAG: *Übereinkommen von Paris*. 2015
- [30] DEUSCHER BUNDESTAG: Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. (2013)
- [31] DISSANAYAKE, D. ; ROSYNEK, M. ; KHARAS, K. ; J.H.LUNSFORD: Partial Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over a Ni/AL₂O₃ Catalyst. In: *Journal of Catalysis* 132 (1991), S. 117–127
- [32] DOLEZAL, R. : *Kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. – ISBN 9783642568411
- [33] DRISCOLL, J. F.: Turbulent Premixed Combustion: Flamelet Structure and its Effect on Turbulent Burning Velocities. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), Nr. 1, 91 - 134. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2007.04.002>. – ISSN 0360–1285
- [34] ERTL, G. ; KNOZINGER, H. ; J.WEITKAMP: *Handbook of Heterogenous Catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Germany), 2008. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610044>. – ISBN 9783527312412
- [35] FULLER, E. N. ; SCHETTLER, P. D. ; GIDDINGS, J. C.: New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 58 (1966), Nr. 5, 18-27. – DOI 10.1021/ie50677a007

- [36] GERMAN, E. D. ; SHEINTUCH, M. : Methane Steam Reforming Rates over Pt, Rh and Ni(111) Accounting for H Tunneling and for Metal Lattice Vibrations. In: *Surface Science* 656 (2017), 126 - 139. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.03.024>. – ISSN 0039–6028
- [37] GLASSMAN, I. ; YETTER, R. A.: Chapter 4 - Flame Phenomena in Premixed Combustible Gases. Version: Fourth Edition, 2008. In: GLASSMAN, I. (Hrsg.) ; (Hrsg.) ; YETTER, R. A. (Hrsg.): *Combustion (Fourth Edition)*. Fourth Edition. Academic Press. – DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-088573-2.00004-X>. – ISBN 978-0-12-088573-2, 147 - 260
- [38] GLOECKLER, K. ; KRUEGER, O. ; PASCHEREIT, C. O.: Laminar Burning Velocities and Emissions of Hydrogen-Methane-Air-Steam Mixtures. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, GT2014-26811* (2014)
- [39] GOMEZ-MAQUEO, P. D. ; BOURQUE, G. ; VERSAILLES, P. ; BERGTHORSON, J. M.: A Numerical Study on the Reactivity of Biogas/Reformed-Gas/Air and Methane/Reformed-Gas/Air at Gas Turbine Relevant Conditions. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, no. GT2016-56655* (2016)
- [40] GOODWIN, D. ; MALAYA, N. ; MOFFAT, H. ; SPETH, R. : Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. (<https://code.google.com/p/cantera/>, 2016)
- [41] GUYOT, D. ; MEEUWISSEN, T. ; REBHAN, D. : Staged Premix EV Combustion in ALstom's GT24 Gas Turbine Engine. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, GT2012-70102* (2012)
- [42] HARVEY, S. ; KANE, N. : Analysis of a Reheat Gas Turbine Cycle with Chemical Recuperation using Aspen. In: *Energy Conversion and Management* 38 (1997), Nr. 15, 1671 - 1679. – DOI [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(96\)00208-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00208-7). – ISSN 0196–8904. – Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy Systems
- [43] HAWTHORN, R. D.: Afterburner Catalysis-effects of Heat and Mass Transfer Between Gas and Catalyst. In: *AIChE Symposium Series* 70 (1974), Nr. 137, S. 428–438

- [44] HICKMAN, D. A. ; SCHMIDT, L. D.: Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane. In: *Science* 259 (1993), Nr. 5093, 343-346. – DOI 10.1126/science.259.5093.343
- [45] HOCHMUTH, J. K.: Catalytic Partial Oxidation of Methane Over a Monolith Supported Catalyst. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 1 (1992), Nr. 2, 89 - 100. – DOI [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80035-X](https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80035-X). – ISSN 0926-3373
- [46] HOFSTAD, K. H. ; ROKSTAD, O. ; HOLMEN, A. : Partial Oxidation of Methane over Platinum Metal Gauze. In: *Catalysis Letters* 36 (1996), Nr. 1-2, 25-30. – DOI 10.1007/BF00807201. – ISSN 1011-372X
- [47] HUBER, D. J. ; BANNISTER, R. L. ; KHINKIS, M. J. ; GROVE, M. ; RABOVITSER, J. K.: Combined Cycle Power Plant with Thermochemical Recuperation and Flue Gas Recirculation. In: *US-Patent, No: 5,595,059* (1997), Nr. 5,595,059
- [48] HUELSKAMP, B. ; KIEL, B. ; LYNCH, A. ; KOSTKA, S. ; GOKULAKRISHNAN, P. ; KLASSEN, M. : Improved Correlation for Blowout of Bluff Body Stabilized Flames. In: *Aerospace Sciences Meetings AIAA 2011-66* (2011). – DOI 10.2514/6.2011-66
- [49] INCROPERA, F. P. ; DEWITT, D. P. ; BERGMAN, T. L. ; LAVINE, A. S.: *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons. – ISBN 978-0-471-45728-2
- [50] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *World Energy Outlook - Executive Summary*. 2017
- [51] JACKSON, G. S. ; SAI, R. ; PLAIA, J. M. ; BOGGS, C. M. ; KIGER, K. T.: Influence of H₂ on the Response of Lean Premixed CH₄ Flames to High Strained Flows. In: *Combustion and Flame* 132 (2003), Nr. 3, 503 - 511. – DOI [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00496-0](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00496-0). – ISSN 0010-2180
- [52] JAKOBSEN, H. A.: *Chemical Reactor Modeling*. 2. Springer International Publishing. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-05092-8>. – ISBN 978-3-319-05091-1

- [53] JOOS, F. : *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen (German Edition)*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. – ISBN 978–3–540–34333–2
- [54] KARIM, H. ; LYLE, K. ; ETEMAD, S. ; SMITH, L. ; PFEFFERLE, W. ; DUTTA, P. ; SMITH, K. : Advanced Catalytic Pilot for Low NO_x Industrial Gas Turbines. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, no. GT-2002-30083* (2002)
- [55] KOLB, M. : *Influence of the Injector Geometry on Mixing and Lift-Off of Premixed Jet Flames in Hot Cross Flow*, Technische Universität München, Diss., 2015
- [56] KORUP, O. ; GOLDSMITH, C. F. ; WEINBERG, G. ; GESKE, M. ; KANDEMIR, T. ; SCHLÖGL, R. ; HORN, R. : Catalytic Partial Oxidation of Methane on Platinum Investigated by Spatial Reactor Profiles, Spatially Resolved Spectroscopy, and Microkinetic Modeling. In: *Journal of Catalysis* 297 (2013), Nr. 0, 1 - 16. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.022>. – ISSN 0021–9517
- [57] LAUER, M. R. W.: *Determination of the Heat Release Distribution in Turbulent Flames by Chemiluminescence Imaging*, Technische Universität München, Diss., 2011
- [58] LAW, C. K.: *Combustion Physics*. Cambridge University Press, 2006. <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511754517>. – ISBN 9780511754517
- [59] LAW, C. ; SUNG, C. : Structure, Aerodynamics, and Geometry of Premixed Flamelets. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), 459 - 505. – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00018-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00018-6). – ISSN 0360–1285
- [60] LECHNER, C. ; SEUME, J. : *Stationäre Gasturbinen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-92788-4>. – ISBN 978–3–540–92788–4
- [61] LEFEBVRE, A. : Fuel Effects on Gas Turbine Combustion – Ignition, Stability, and Combustion Efficiency. In: *Journal of Engineering*

- for Gas Turbines and Power* 107 (1985), Nr. 1, S. 24–37. – DOI <http://dx.doi.org/10.1115/1.3239693>
- [62] LIEUWEN, T. ; MCDONELL, V. ; SANTAVICCA, E. P. P.: Fuel Flexibility Influences on Premixed Combustor Blowout, Flashback, Autoignition, and Stability. In: *ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea and Air, GT2006-90770* (2006), S. 1–15
- [63] LIEUWEN, T. ; YANG, V. ; YETTER, R. : *Synthesis Gas Combustion – Fundamentals and Application*. Taylor & Francis Group, 2010. – ISBN 9781420085341
- [64] LIPATNIKOV, A. N.: *Fundamentals of Premixed Turbulent Combustion*. Taylor & Francis Group, 2013. – ISBN 9781138074415
- [65] LITTLEJOHN, D. ; CHENG, R. K. ; NOBLE, D. R. ; LIEUWEN, T. : Laboratory Investigations of Low-Swirl Injectors Operating With Syngases. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 132 (2009). – DOI 10.1115/1.3124662
- [66] LIU, J. : *Kinetics, Catalysis and Mechanism of Methane Steam Reforming*, Worcester Polytechnic Institute, Diss., 2006
- [67] LONGWELL, J. P. ; FROST, E. P. ; WEISS, M. A.: Flame Stability in Bluff Body Recirculation Zones. In: *Engineering and Process Development* 45 (1953), S. 1629–1633
- [68] LONGWELL, J. P. ; WEISS, M. A.: High Temperature Reaction Rates in Hydrocarbon Combustion. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (1955), S. 1634–1643
- [69] LOOIJ, F. van ; GEUS, J. W.: Nature of the Active Phase of a Nickel Catalyst during the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. In: *Journal of Catalysis* 168 (1997), S. 154–163
- [70] LOOIJ, F. van ; STOBBE, E. ; GEUS, J. : Mechanism of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Pd. In: *Catalysis Letters* 50 (1998), S. 59–67

- [71] LOZZA, G. ; CHIESA, P. : Natural Gas Decarbonization to Reduce CO₂ Emission From Combined Cycles Part A: Partial Oxidation. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo - 2000-GT-0163* (2000)
- [72] MAYER, C. : *Konzept zur vorgemischten Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennstoffe in Gasturbinen*, Technische Universitaet München, Diss., 2012
- [73] MCBRIDE, B. J. ; GORDON, S. ; RENO, M. A.: Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. In: *NASA Technical Memorandum* (1993), Nr. 4513
- [74] MONTEIRO, E. ; BELLENOUE, M. ; SOTTON, J. ; MOREIRA, N. A. ; MALHEIRO, S. : Laminar Burning Velocities and Markstein Numbers of Syngas–air Mixtures. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 8, 1985 - 1991. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.008>. – ISSN 0016–2361
- [75] NATARAJAN, J. ; LIEUWEN, T. ; SEITZMAN, J. : Laminar Flame Speeds of H₂/CO Mixtures: Effect of CO₂ Dilution, Preheat Temperature, and Pressure. In: *Combustion and Flame* 151 (2007), 104 - 119. – DOI 10.1016/j.combustflame.2007.05.003. – ISSN 0010–2180
- [76] NOBLE, D. R. ; ZHANG, Q. ; SHAREEF, A. ; TOOTLE, J. ; MEYERS, A. ; LIEUWEN, T. : Syngas Mixture Composition Effects upon Flashback and Blowout. In: *ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea and Air, GT2006-90470* (2006)
- [77] PETERS, N. : *Turbulent Combustion (Cambridge Monographs on Mechanics)*. Cambridge University Press, 2000. – ISBN 0–521–66082–3
- [78] PFEFFERLE, W. C. ; SMITH, L. L. ; CASTALDI, M. J.: Method and Apparatus for a Fuel-Rich Catalytic Reactor. In: *US-Patent 6358040 B1* (2002)
- [79] POINSOT, T. ; VEYNANTE, D. : *Theoretical and Numerical Combustion, Second Edition*. Second. R.T. Edwards, Inc., 2005. – ISBN 1930217102
- [80] POPE, S. B.: *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2011. – ISBN 0521598869

- [81] POWER, R. B.: *Steam Jet Ejectors for the Process Industries*. McGraw Hill, 1994. – ISBN 0070506183
- [82] REN, J.-Y. ; QIN, W. ; EGOLFOPOULOS, F. N. ; MAK, H. ; TSOTSIS, T. T.: Methane Reforming and its Potential Effect on the Efficiency and Pollutant Emissions of Lean Methane-air Combustion. In: *Chemical Engineering Science* 56 (2001), S. 1541–1549
- [83] ROSTRUP-NIELSEN, J. ; CHRISTIANSEN, L. J.: *Concepts in Syngas Manufacture*. Imperial College Press, 2011. – ISBN 978–1–84816–567–0
- [84] *Kapitel 4*. In: ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: *Catalytic Steam Reforming*. 1984. – ISBN 978–3–642–93249–6
- [85] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. ; ROSTRUP-NIELSEN, T. : Large-scale Hydrogen Production / Topsoe Technologies. 2001 (1). – Forschungsbericht. – 1
- [86] *Kapitel 2*. In: ROSTRUP-NIELSEN, J. R. ; SEHESTED, J. ; NORSKOV, J. K.: *Advances in Catalysis*. Bd. 47: *Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming*. Academic Press ISSN 0360–0564, 65 - 139
- [87] ROSTRUP-NIELSEN, J. : *Steam Reforming Catalysts*. Danish Technical Press Inc., 1975. – ISBN 87 571 0494 8
- [88] SANGL, J. : *Erhöhung der Brennstoffflexibilität von Vormischbrennern durch Beeinflussung der Wirbeldynamik*, Technische Universität München, Diss., 2011
- [89] SHANBHOUE, S. J. ; HUSAIN, S. ; LIEUWEN, T. : Lean Blowoff of Bluff Body Stabilized Flames: Scaling and Dynamics. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2009), Nr. 1, 98 - 120. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2008.07.003>. – ISSN 0360–1285
- [90] SIGFRID, I. ; WHIDDON, R. ; COLLIN, R. ; KLINGMANN, J. : Experimental Investigation of Laminar Flame Speeds for Medium Calorific Gas with Various Amounts of Hydrogen and Carbon Monoxide Content at Gas Turbine Temperatures. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea and Air*, no. GT2010-22275 (2010)

- [91] SIGFRID, I. R. ; WHIDDON, R. ; ALDEN, M. ; KLINGMANN, J. : Experimental Investigations of Lean Stability Limits of a Prototype Syngas Burner for low Calorific Value Gas. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, GT2011-45694* (2011)
- [92] SMITH, G. P. ; GOLDEN, D. M. ; FRENKLACH, M. ; MORIARTY, N. W. ; EITENEER, B. ; GOLDENBERG, M. ; BOWMAN, C. T. ; HANSON, R. K. ; SONG, S. ; WILLIAM C. GARDINER, J. ; LISSIANSKI, V. V. ; QIN, Z. : GRI-Mech 3.0. (http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 2014)
- [93] SMITH, L. ; KARIM, H. ; CASTALDI, M. J. ; ETEMAD, S. ; PFEFFERLE, W. ; KHANNA, V. K. ; SMITH, K. O.: Rich-Catalytic Lean-Burn Combustion for Low-Single-Digit NO_x Gas Turbines. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, no. GT-2003-38129* (2003)
- [94] SNOECK, J.-W. ; FROMENT, G. ; FOWLES, M. : Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst. In: *Journal of Catalysis* 169 (1997), Nr. 1, 250 - 262. – DOI <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1635>. – ISSN 0021–9517
- [95] *Kapitel 3*. In: SONG, C. ; LIU, K. ; SUBRAMANI, V. : *Catalytic Partial Oxidation and Autothermal Reforming*. John Wiley & Sons, Inc.. – ISBN 9780470561256, 127–155
- [96] SOUZA-SANTOS, M. L.: A Study of Thermochemically Recuperative Power Generation Systems Using Natural Gas. In: *Fuel* 76 (1997), Nr. 7, 593 - 601. – DOI [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00059-8). – ISSN 0016–2361
- [97] STRAKEY, P. ; SIDWELL, T. ; ONTKO, J. : Investigation of the Effects of Hydrogen Addition on Lean Extinction in a Swirl Stabilized Combustor. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), Jan., Nr. 2, 3173–3180. – ISSN 1540–7489
- [98] STUTTAFORD, P. ; OUMEJJOUD, K. : Low CO₂ Combustion System Retrofits for Existing Heavy Duty Gas Turbines. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo, GT2008-50814* (2008)

- [99] TURNS, S. R.: *An introduction to Combustion – Concepts and Applications*. McGraw Hill, 2012. – ISBN 978–0073380193
- [100] ULLAH, U. ; WALDRAM, S. ; BENNETT, C. ; TRUOX, T. : Monolithic Reactors: Mass Transfer Measurements under Reacting Conditions. In: *Chemical Engineering Science* 47 (1992), Nr. 9, 2413 - 2418. – DOI [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87069-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87069-3). – ISSN 0009-2509. – Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering Today
- [101] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *Waermeatlas*. 11. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3>. – ISBN 978-3-642-19980-6
- [102] VOTRUBA, J. ; MIKUŠ, O. ; NGUEN, K. ; HLAVÁČEK, V. ; SKŘIVÁNEK, J. : Heat and Mass Transfer in Honeycomb Catalysts—II. In: *Chemical Engineering Science* 30 (1975), Nr. 2, 201 - 206. – DOI [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(75\)80006-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)80006-6). – ISSN 0009-2509
- [103] WAGNER, W. ; COOPER, J. ; DITTMANN, A. ; KIJIMA, J. ; KRUSE, H.-J. K. A. ; MARES, R. ; OGUCHI, K. ; SATO, H. ; STOECKER, I. ; SIFNER, O. ; TAKAISHI, Y. ; TANISHITA, I. ; TRUEBENBACH, J. ; WILLKOMMEN, T. : The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 122 (2000), S. 150–184
- [104] WEI, J. ; IGLESIA, E. : Isotopic and Kinetic Assessment of the Mechanism of Reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form Synthesis Gas and Carbon on Nickel Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 224 (2004), Nr. 2, 370 - 383. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>. – ISSN 0021-9517
- [105] WHEELER, C. ; JHALANI, A. ; KLEIN, E. ; TUMMALA, S. ; SCHMIDT, L. : The Water–gas–shift Reaction at Short Contact Times. In: *Journal of Catalysis* 223 (2004), S. 191–199
- [106] XU, J. ; FROMENT, G. : Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. In: *AIChE Journal* 35 (1989), S. 88–96

- [107] YETTER, R. A. ; DRYER, F. L. ; RABITZ, H. : A Comprehensive Reaction Mechanism For Carbon Monoxide/Hydrogen/Oxygen Kinetics. In: *Combustion Science and Technology* 79 (1991), S. 97–128. – DOI 10.1080/00102209108951759
- [108] ZHANG, Q. ; NOBLE, D. R. ; SHANBHOGUE, S. J. ; LIEUWEN, T. : PIV Measurements in H₂/CH₄ Swirling Flames under near Blowoff Conditions. In: *Transactions of the ASME* 129 (2007), S. 688–694
- [109] ZHANG, Q. ; NOBLE, D. ; LIEUWEN, T. : Characterization of Fuel Composition Effects in H₂/CO/CH₄ Mixtures Upon Lean Blowout. In: *Transactions of the ASME* 129 (2007), S. 688–694
- [110] ZHANG, Q. ; SHANBHOGUE, S. J. ; LIEUWEN, T. C.: Dynamics of Premixed H₂/CH₄ Flames Under Near Blowoff Conditions. In: *Engineering for Gas Turbines and Power* 132 (2010)
- [111] ZHANG, Q. ; SHANBHOGUE, S. J. ; SHREEKRISHNA ; LIEUWEN, T. ; O'CONNOR, J. : Strain Characteristics Near the Flame Attachment Point in a Swirling Flow. In: *Combustion Science and Technology* 183 (2011), Nr. 7, 665-685. – DOI 10.1080/00102202.2010.537288
- [112] ZHANG, Y. ; QIU, X. ; LI, B. ; ZHANG, H. ; LI, S. : Extinction Studies of Near-limit Lean Premixed Syngas/Air Flames. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), Nr. 36, 16453 - 16462. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.153>. – ISSN 0360–3199