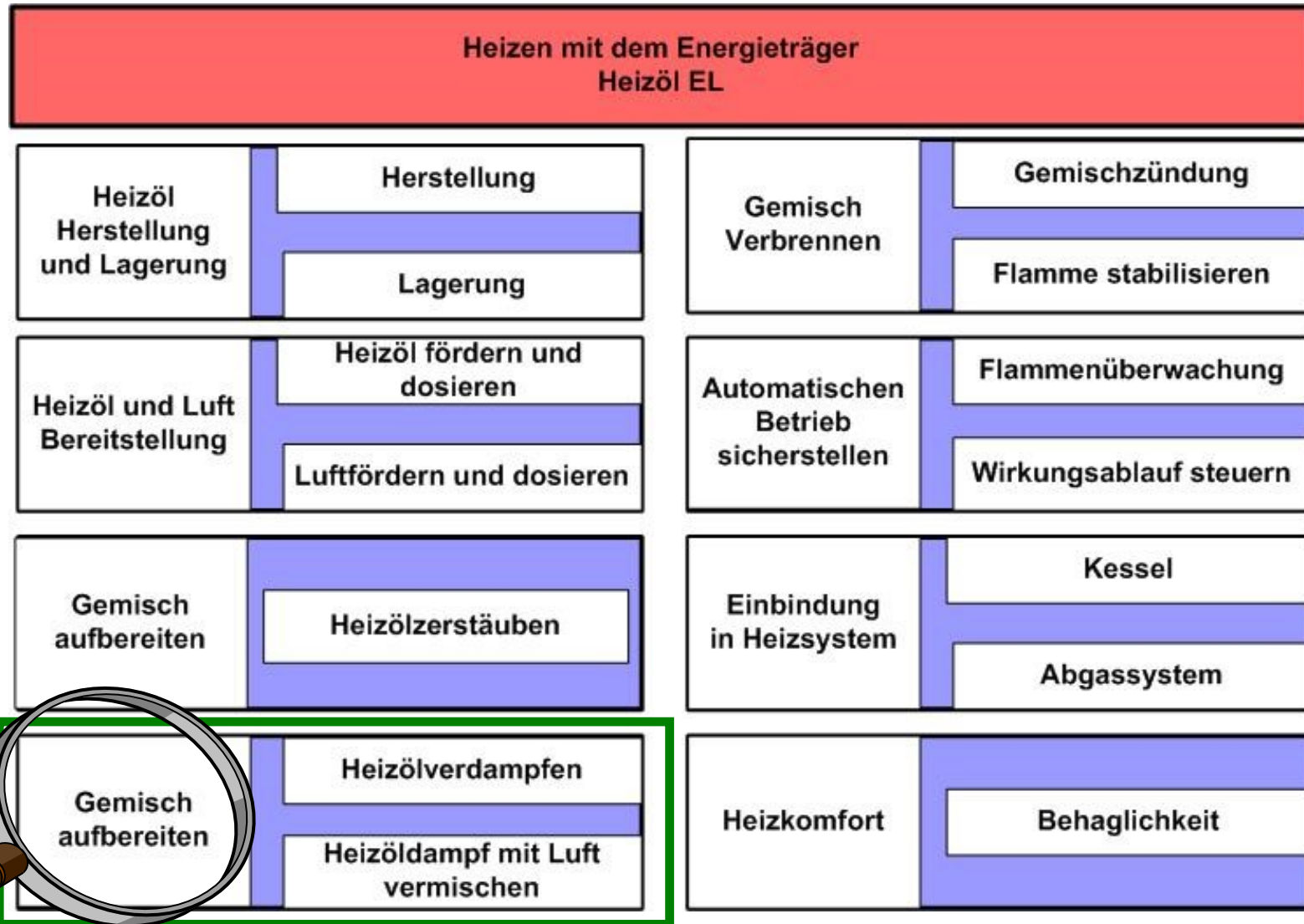


Angewandte Thermofluiddynamik

Dr.-Ing. F. v. Issendorff

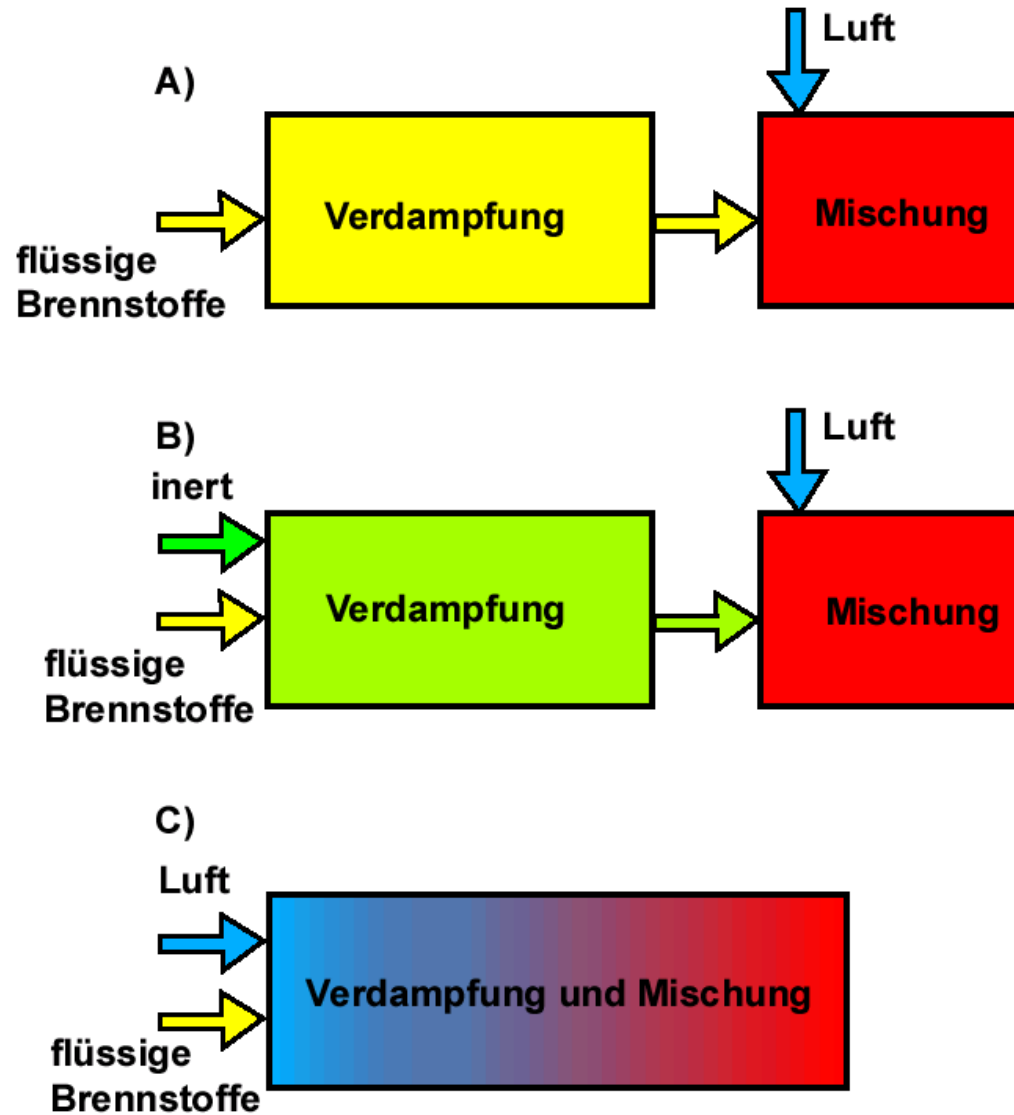
Inhalte der Vorlesungen



Zusammenfassung der Verdampfungskonzepte und ihre Beurteilung hinsichtlich der Gemischbildung.
Als Alternative bietet sich die Gemischbildung mittels Kalter Flamme an

Eigenschaften	Luft		
	Medium	*bei 1 bar	
Prozessführung	endotherm	exotherm	neutral
Vollständige Verdampfung	nein	ja	ja
Temperaturbereich	<300°C *	300°C bis 480°C *	>500°C *
Zündfähigkeit	fremdzündfähig	fremdzündfähig	selbstzündend
Eduktbeeinflussung	nein	ja	geringfügig
Mischung mit Oxidator	nicht notwendig	nicht notwendig	nicht notwendig
Modulation	eingeschränkt	nicht eingeschränkt	eingeschränkt
Anwendungen	Aerosolbrenner [Schilling]	Kompaktbrenner [IWO]	Blaubrenner
	Strahlungsbrenner [IWO]	Reformer [IWO]	Verdampfungsbrenner [IWO]
		Porenbrenner [DBU]	FLOX [Wünning]

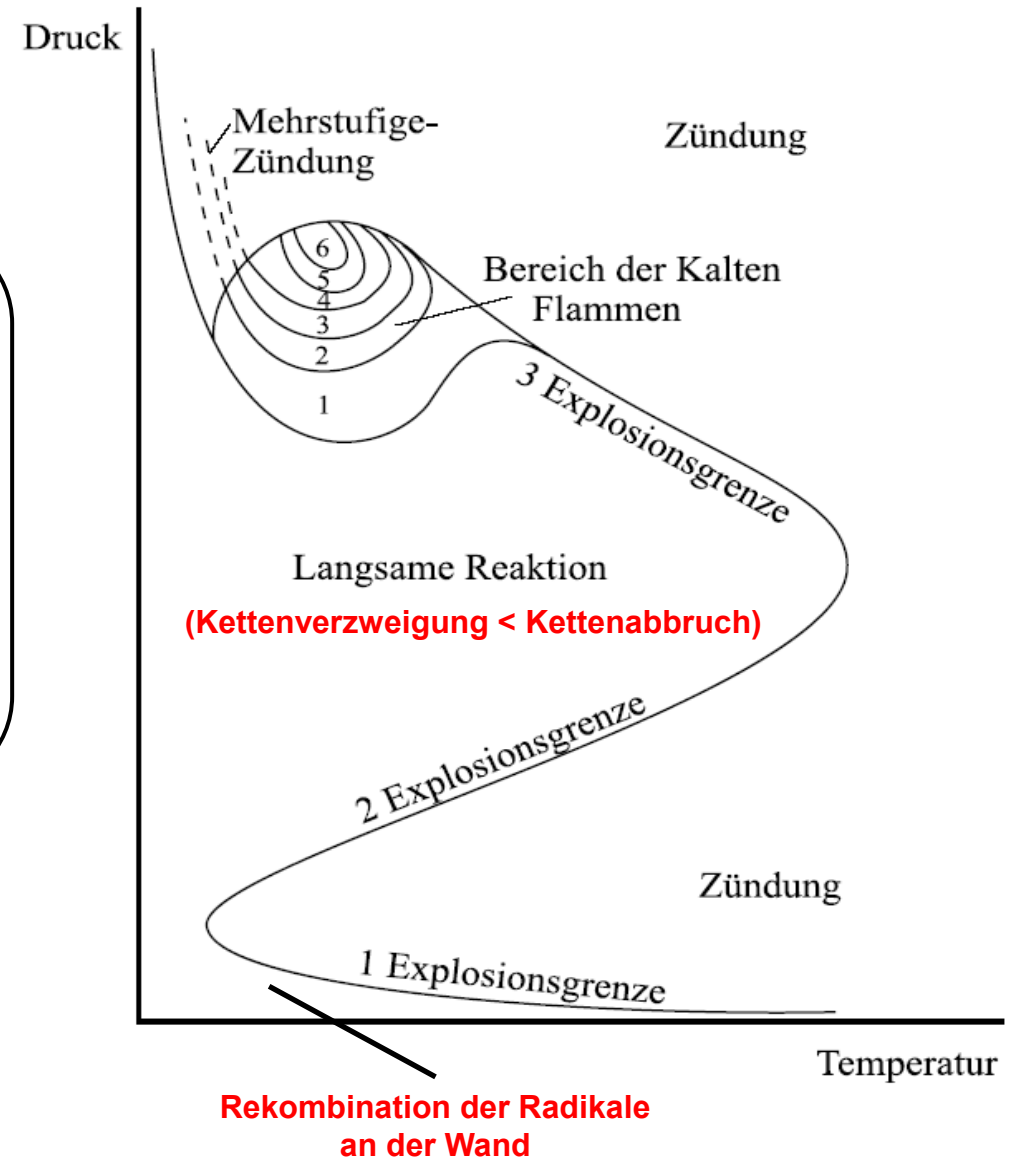
Varianten der Vormischtechnik



p, T -Explosionsdiagrammen

Die Ergebnisse von Experimenten zum Selbstzündverhalten bei verschiedenen Drücken und Temperaturen lassen sich in p, T -Explosionsdiagrammen darstellen.

Die Diagramme sind mit geschlossenen Systemen oder mit kontinuierlich durchströmten Rührreaktoren (CSTR, JSFR) bestimmt worden.



Bei längerkettigen Alkanen (ab Butan mit vier C-Atomen) zeigt sich in einem Temperaturbereich unter **900 K (bei 1 bar Druck) das Phänomen der Zweistufenzündung mit Kalter Flamme und Hochtemperaturverbrennung.**

Durch die Kalte Flamme kann bis zu 10% der Kraftstoffenergie freigesetzt werden. Anschließend an die Kalte-Flamme erfolgt nach einer zweiten Zündverzugsphase die Hochtemperaturverbrennung mit vollständiger Oxidation des Kraftstoffs.

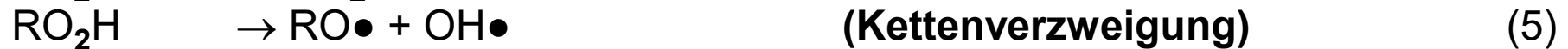
Zur Ketteneinleitung werden Brennstoffradikale $R\bullet$ durch Reaktion des Brennstoffs RH zunächst mit O_2 oder beliebigem Radikal erzeugt.



Die Brennstoffradikale reagieren weiter zu Peroxiradikalen ($RO_2\bullet$)



Anschließend ist eine externe Abstraktion



oder interne H-Atom-Abstraktion



Die **externe H-Atom-Abstraktion** führt zur **Kettenverzweigung** und *könnte damit* zur **Zündung** führen, während sich aus der **internen H-Atom-Abstraktion** keine Kettenverzweigung ergibt.

Die **externe H-Atom-Abstraktion** ist jedoch gegenüber der internen H-Atom-Abstraktion zu langsam, so dass die externe H-Atom-Abstraktion trotz Kettenverzweigung nicht zur Zündung führt.

Durch eine zweite O₂-Addition



ergibt sich jedoch durch die sich anschließende externe oder interne H-Atom-Abstraktion eine zur Zündung führende Kettenverzweigung:



Oder:



Bei geringer Temperatur sind die Rückreaktionen (3 ; 8) aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie von geringer Bedeutung. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Rückreaktionen jedoch zu, so dass eine Kettenverzweigung nicht mehr stattfinden kann.



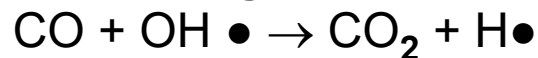
Dies wird als **degenerierte Kettenverzweigung** bezeichnet. ***Mit der degenerierten Kettenverzweigung erklärt sich der negative Temperaturkoeffizient der Zündverzugszeit (der Zündverzug wird mit steigender Temperatur länger)***

Zu Beginn der **Hochtemperaturoxidation** werden längerkettige Kohlenwasserstoffe in kurze C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe zerlegt.

Die Reaktionswege bei der Verbrennung der C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe führen hauptsächlich zur Bildung von CO.

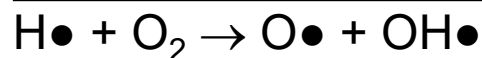
Die Oxidation von CO zu CO₂ läuft am Ende der Verbrennung ab und macht mit ca. **60% den größten Teil der Wärmefreisetzung** bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen aus.

Die **wichtigste Reaktion bei der Oxidation von CO** ist

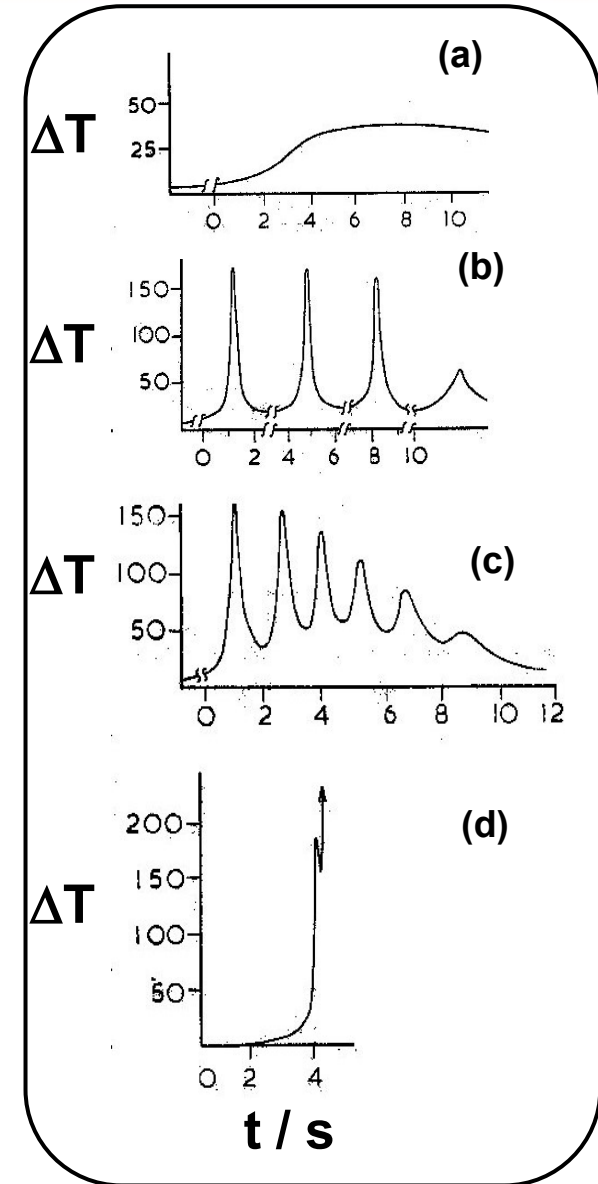
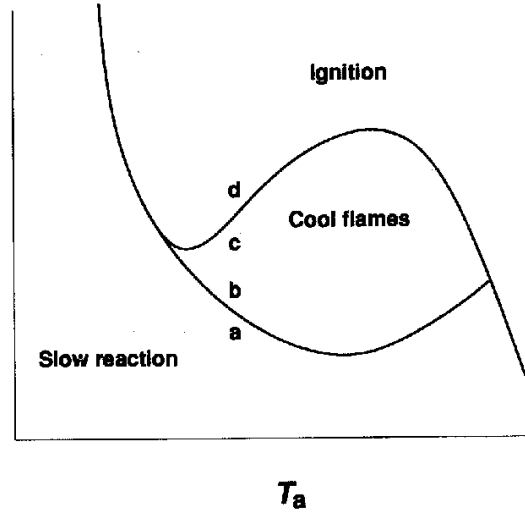
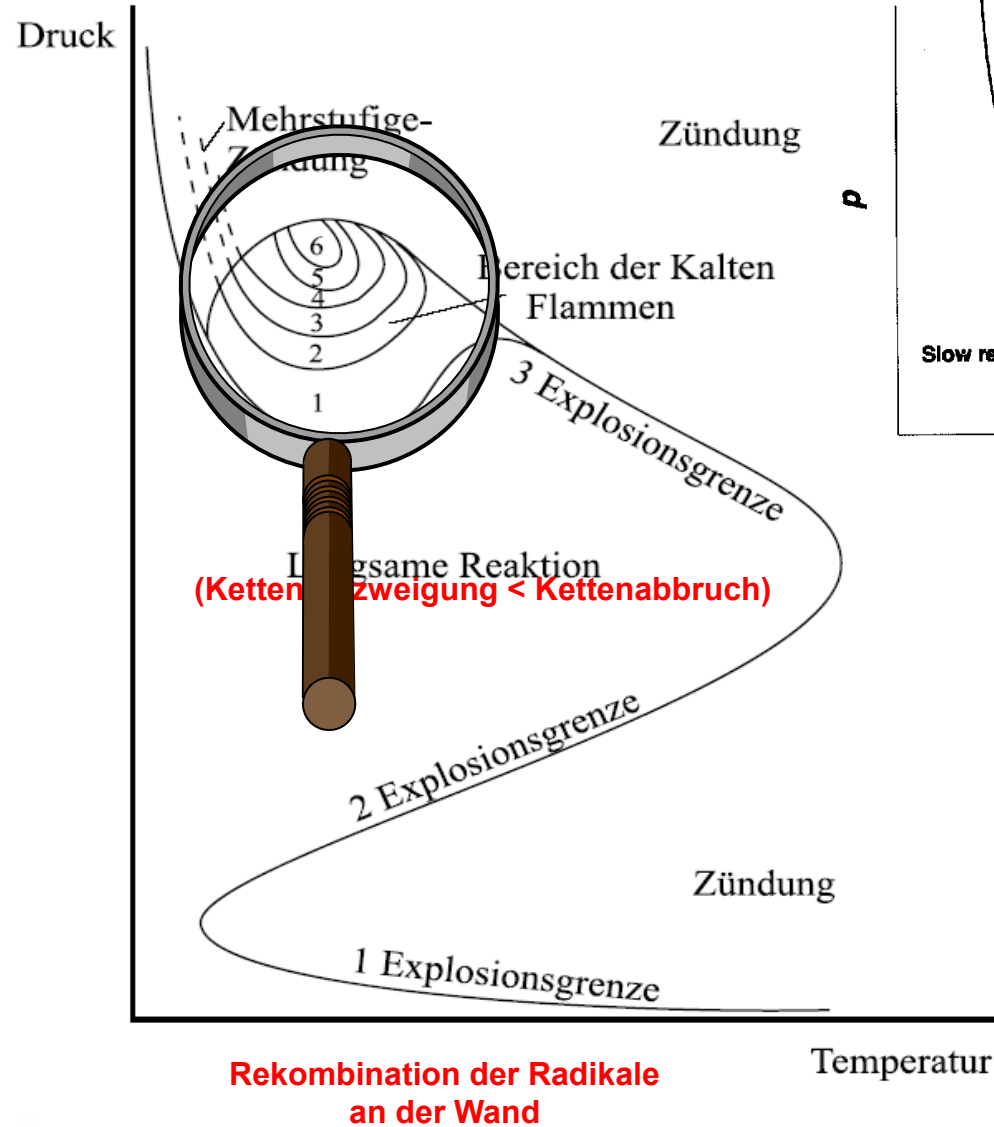


Wichtigste kettenverzweigende Reaktion bei der Hochtemperaturoxidation

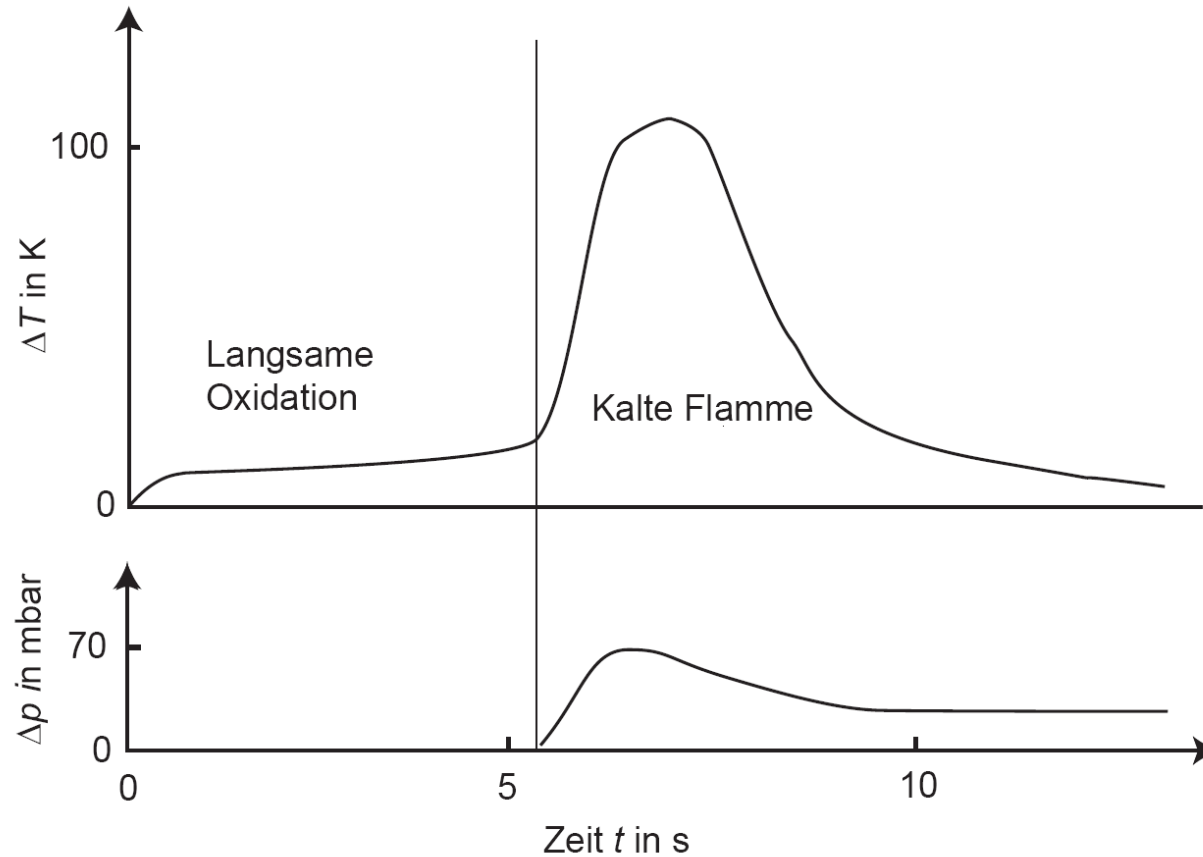
(Temperatur > 1100 K bei 1bar Druck)



p,T-Explosionsdiagramm



Niedertemperaturoxidation



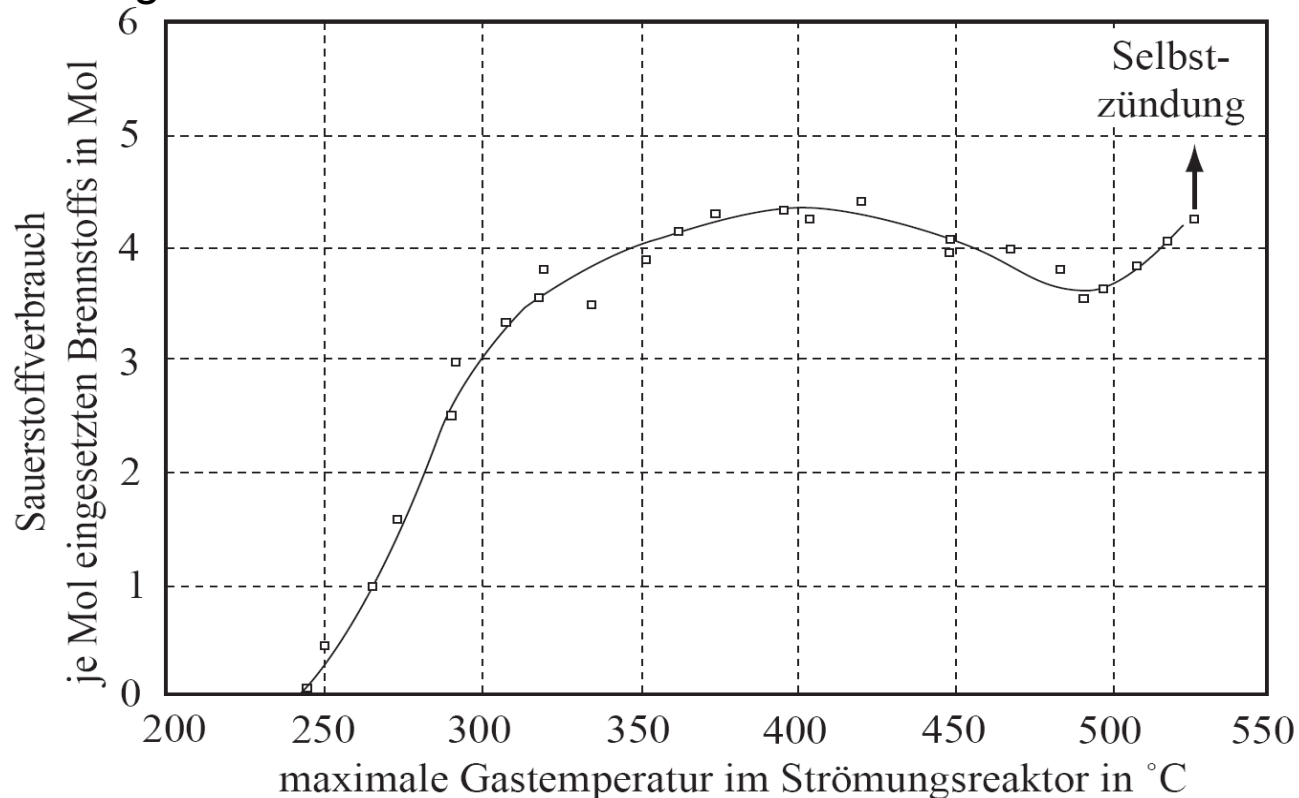
Temperatur- und Druckanstieg bei der Niedertemperaturoxidation eines Methylpentan/Sauerstoff-Gemischs im geschlossenen Reaktor [Fish68]

Sauerstoffverbrauch

bei der Niedertemperaturoxidation

Einsetzen der Reaktion bei 240 °C und ein Ansteigen des Sauerstoffverbrauchs
Oberhalb von 400 °C ist ein Absinken des Reaktionsumsatzes im Bereich von NTC zu beobachten

Bei einer Gemischtemperatur von 530 °C kommt es zu einer Zündung im System und einem sprunghaften Anstieg des Sauerstoffumsatzes



Zündverzugszeit

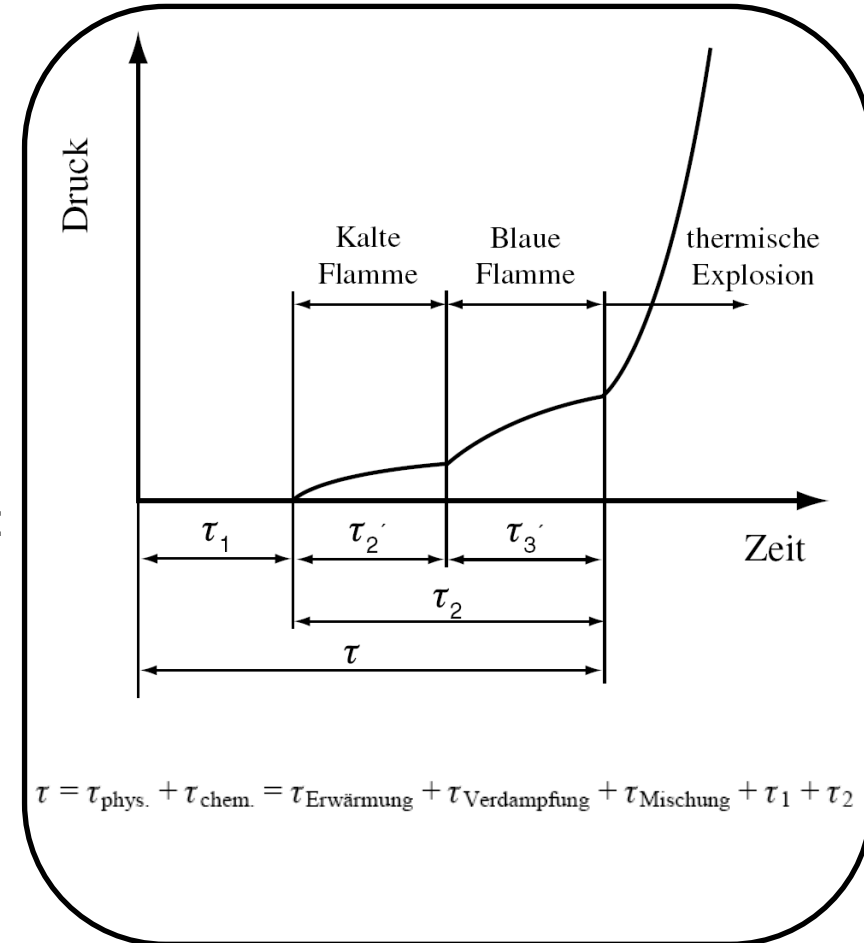
Die Zündverzugszeit läßt sich vereinfachend in einen physikalischen und einen chemischen Zündverzug aufteilen.

$$\tau = \tau_{\text{phys}} + \tau_{\text{chem}}$$

Die physikalische Zündverzugszeit beinhaltet bei gasförmigen Brennstoffen:
die Mischungszeit zwischen Brennstoff und Oxidator.

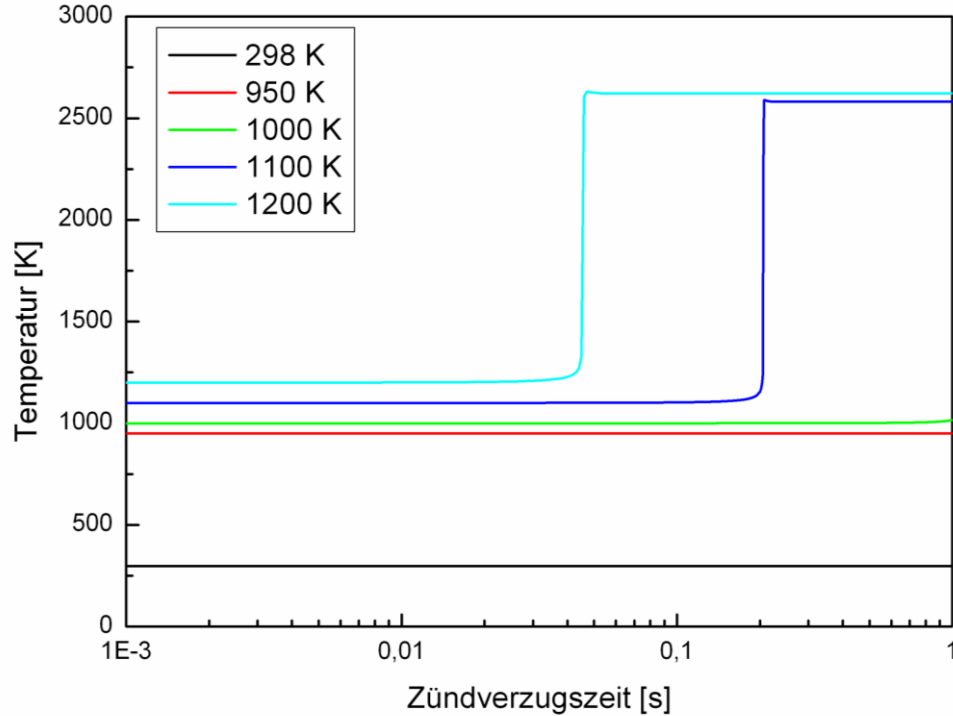
Bei flüssiger Brennstoffe umfasst die Zündverzugszeit:
Die Erwärmung, die Verdampfung und Mischung des Brennstoffdampfs mit dem Oxidator.

Die chemische Zündverzugszeit ist durch die Reaktionskinetik bestimmt und ist die Zeitspanne bis zur Selbstzündung eines homogenen Brennstoff-Oxidator-Gemisches.

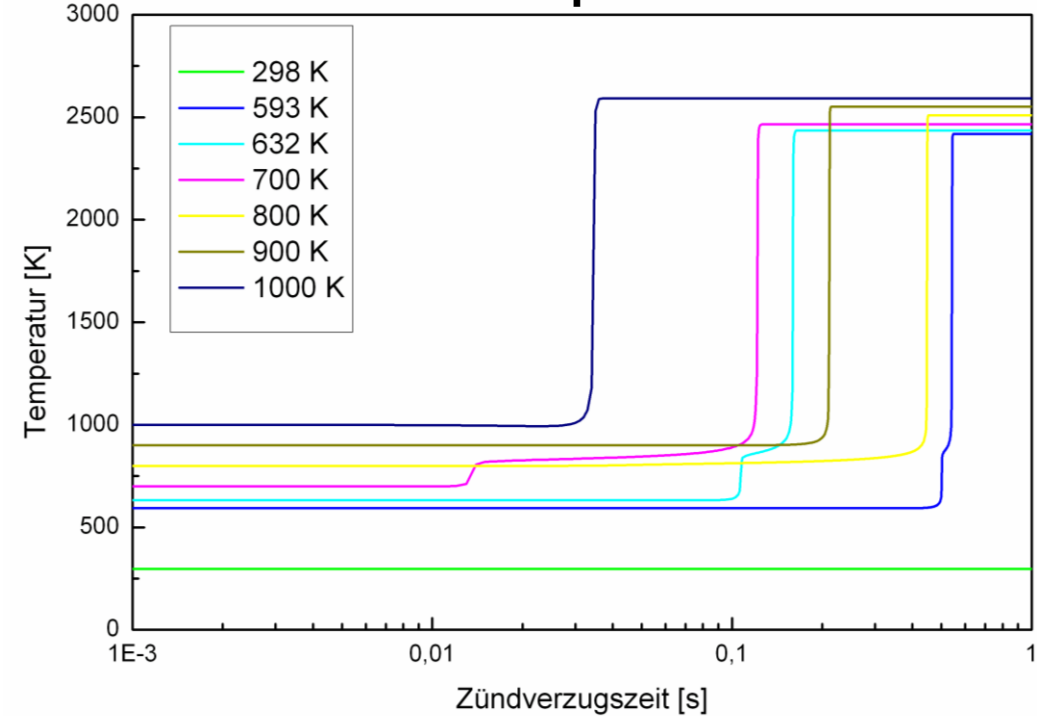


Bereich der Kalten Flammen

Methan



n-Heptan

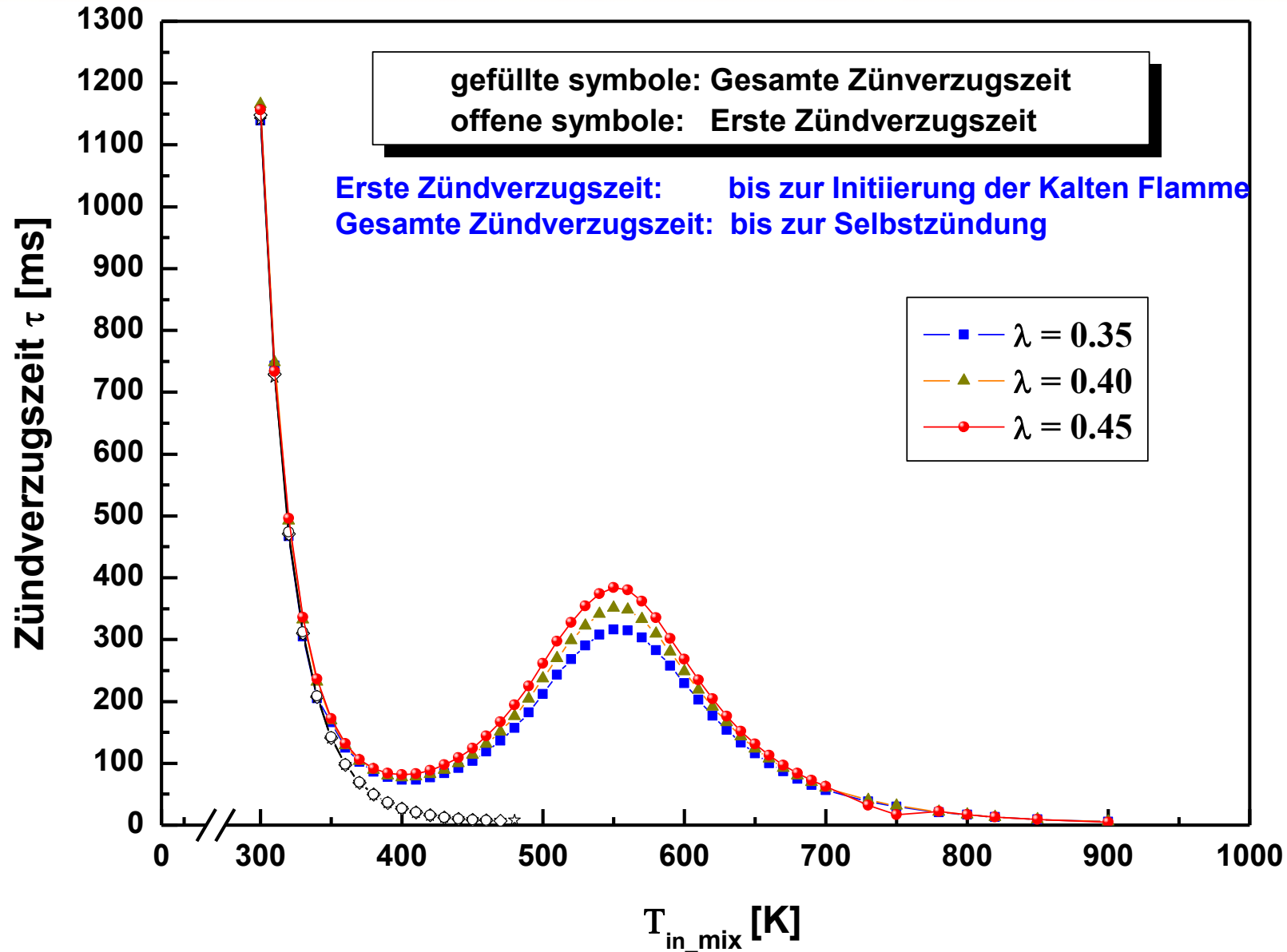


Bei Methan treten keine Vorreaktionen auf

Bei n-Heptan treten im Bereich von 593 K – 760 K Vorreaktionen

auf - erkennbar an der zweistufigen Zündung

Zündverzugszeit

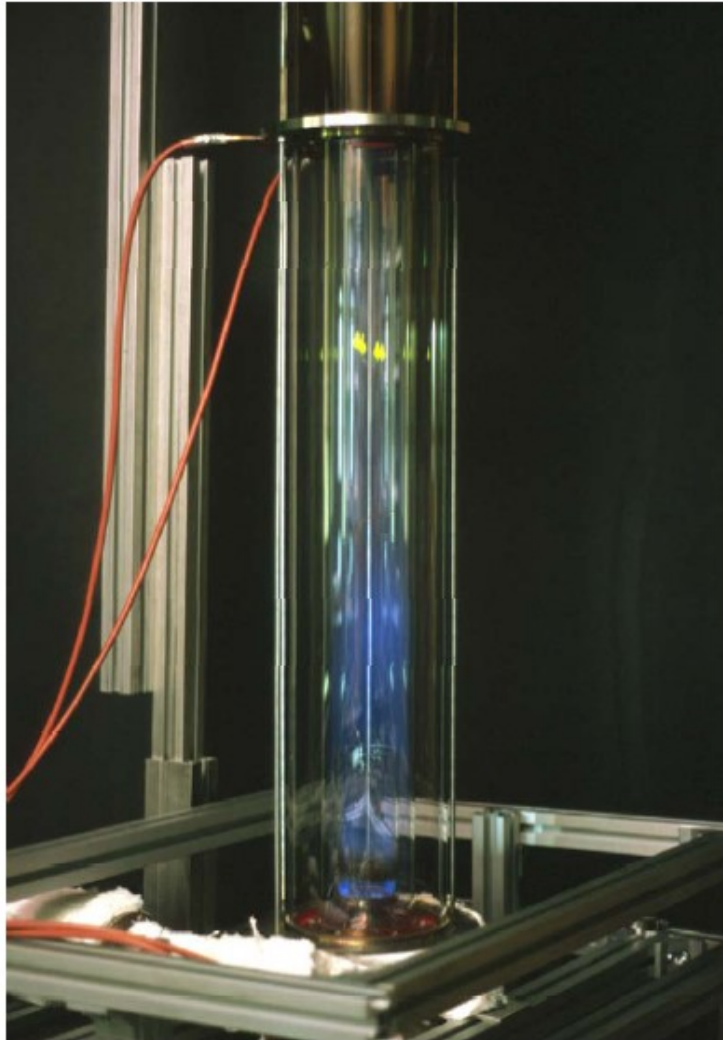


- homogene Gemischbildung
- ablagerungsfreier Betrieb
- exotherme Vorreaktionen
- Teilumsatz der Sauerstoffs
- Molkülkettenverkleinerung
- Temperatur Begrenzung auf 480 °C
- Verdampfung ohne Hilfsenergien (autotherm) bis zu einer Luftzahl 0,4 – 0,5

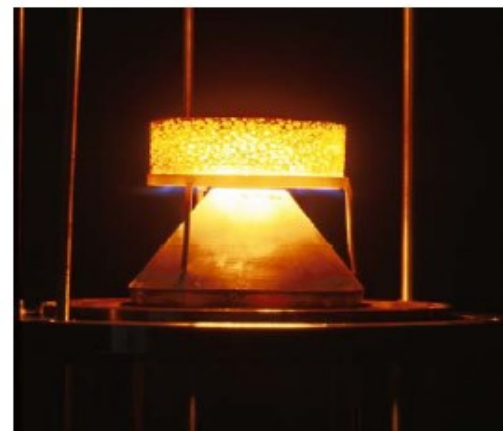
Diese wurden im Jahr 1812 von *Humphrey Davy* entdeckt.



Kalte Flamme

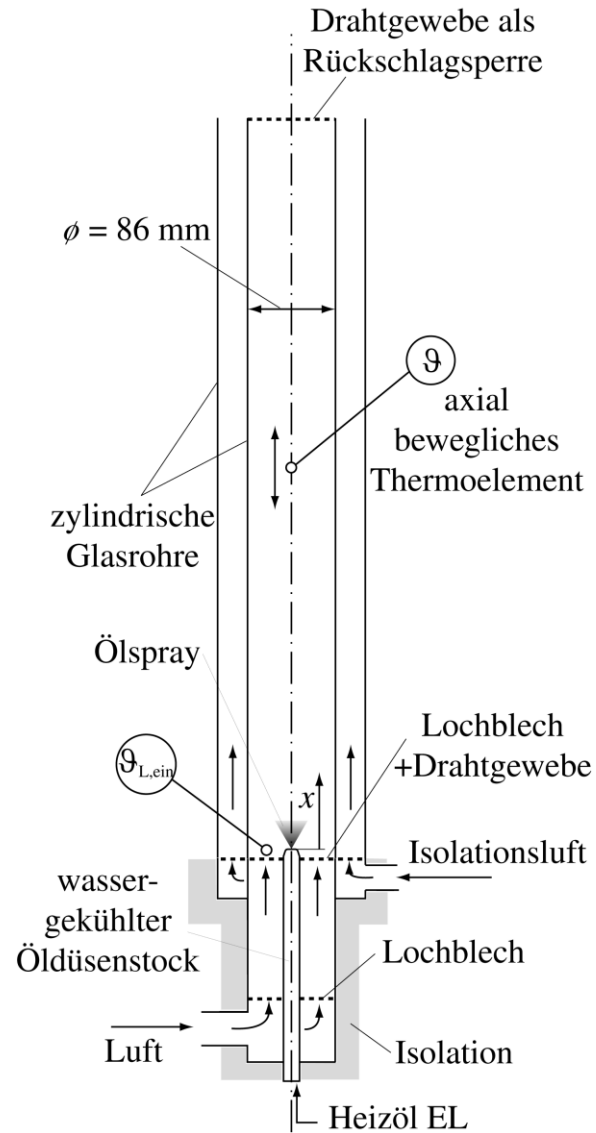


Verbrennung
in einer
freien Flamme

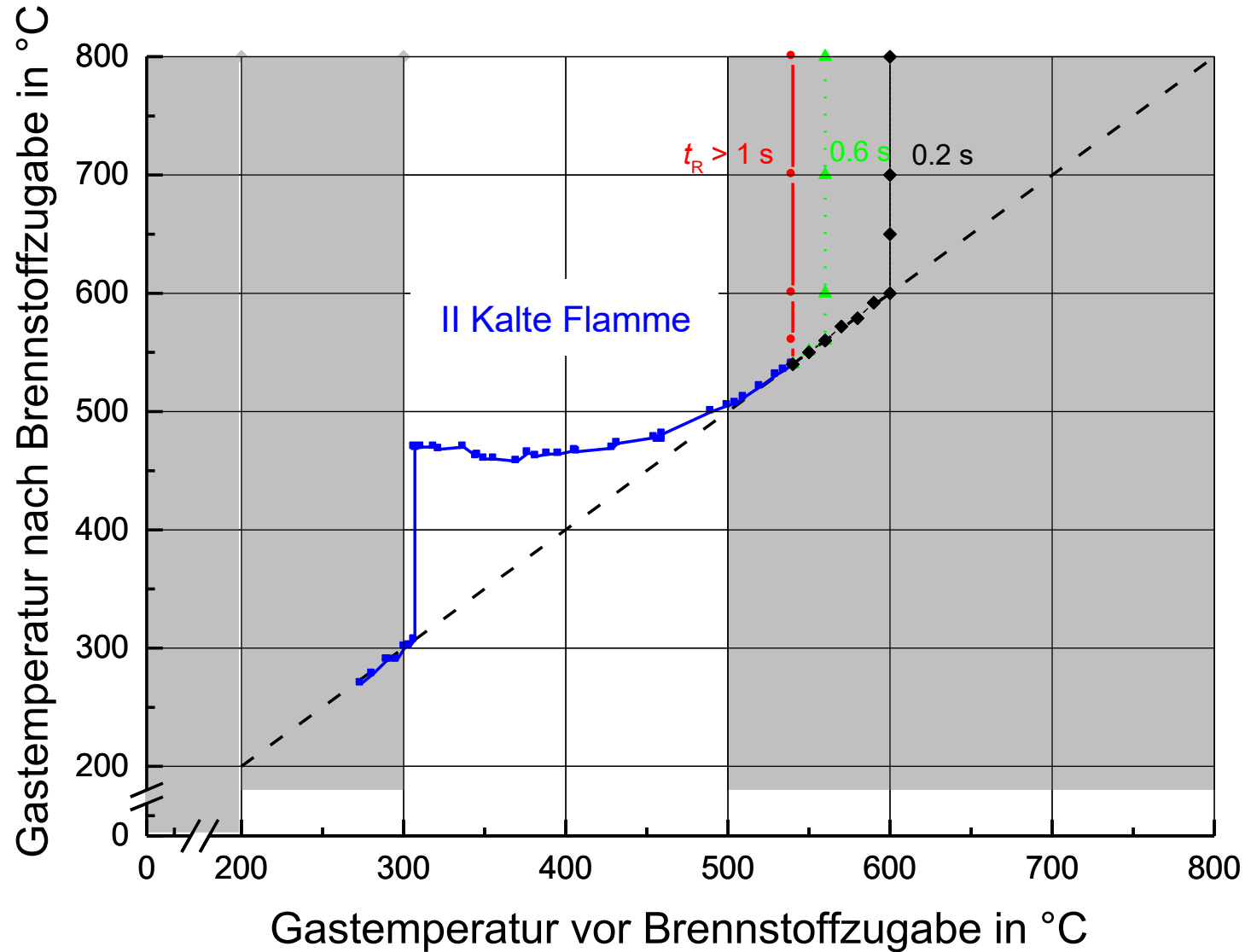


Verbrennung
in einem
porösen Körper

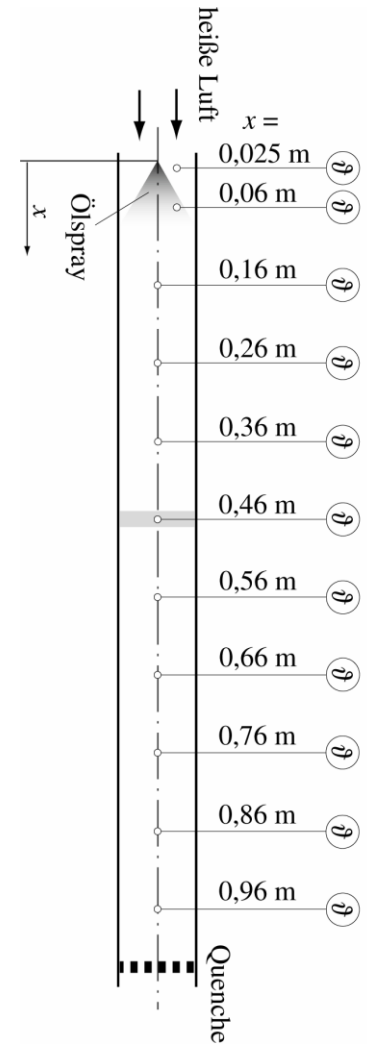
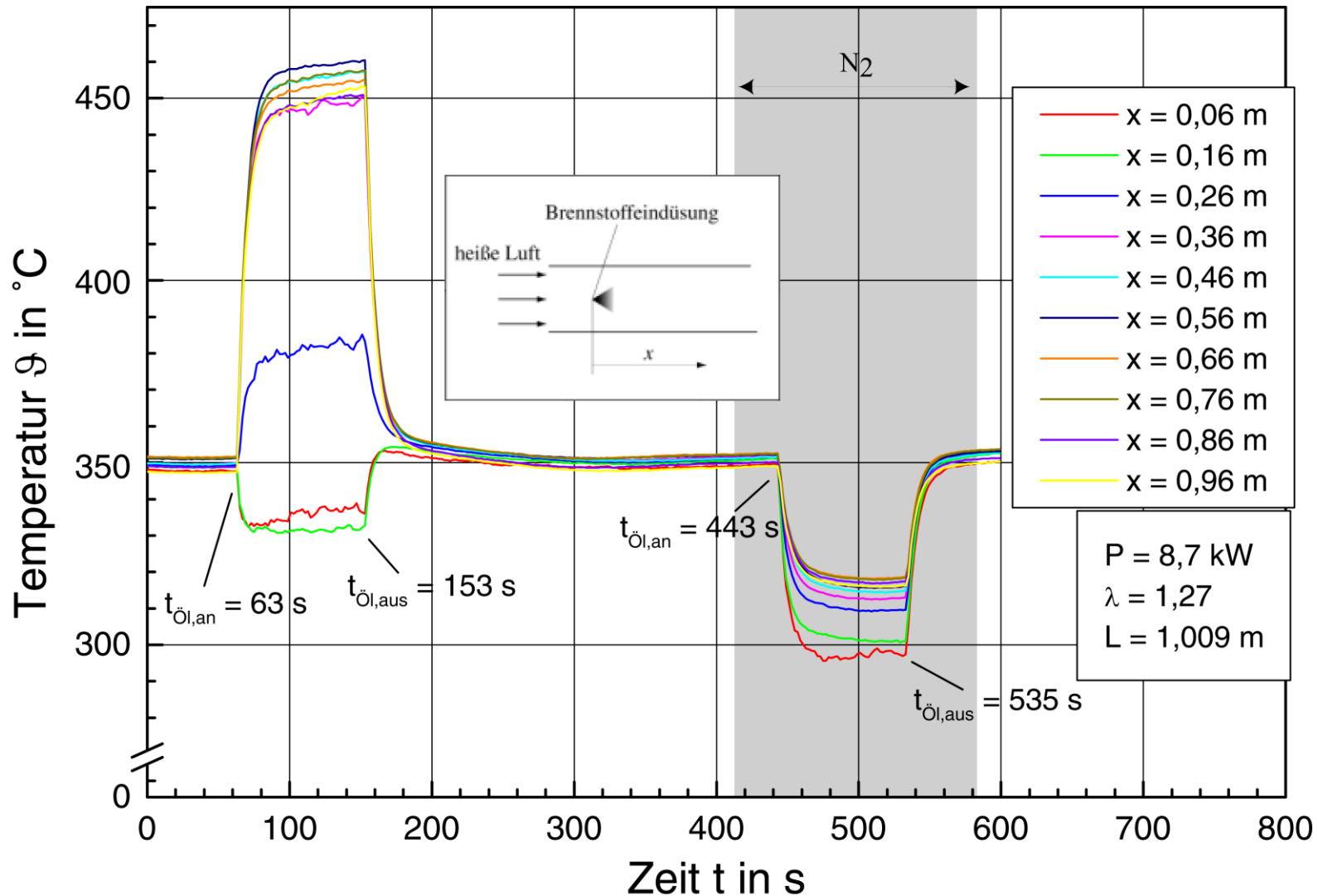
Aufbau des Glasreaktors



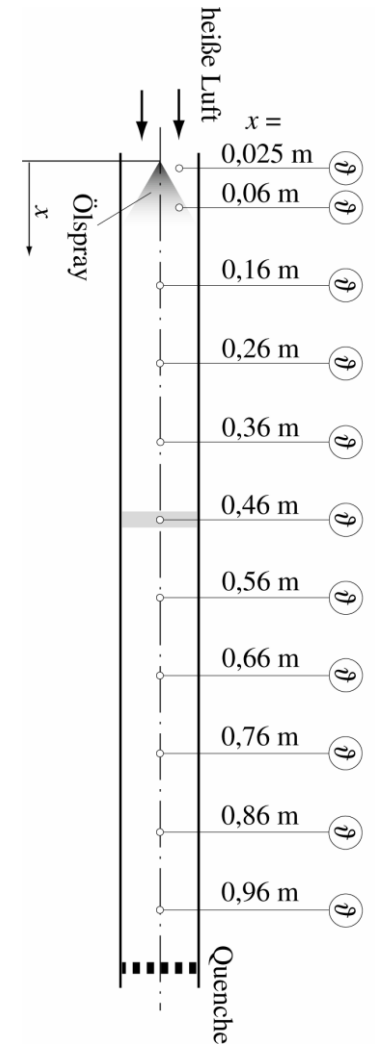
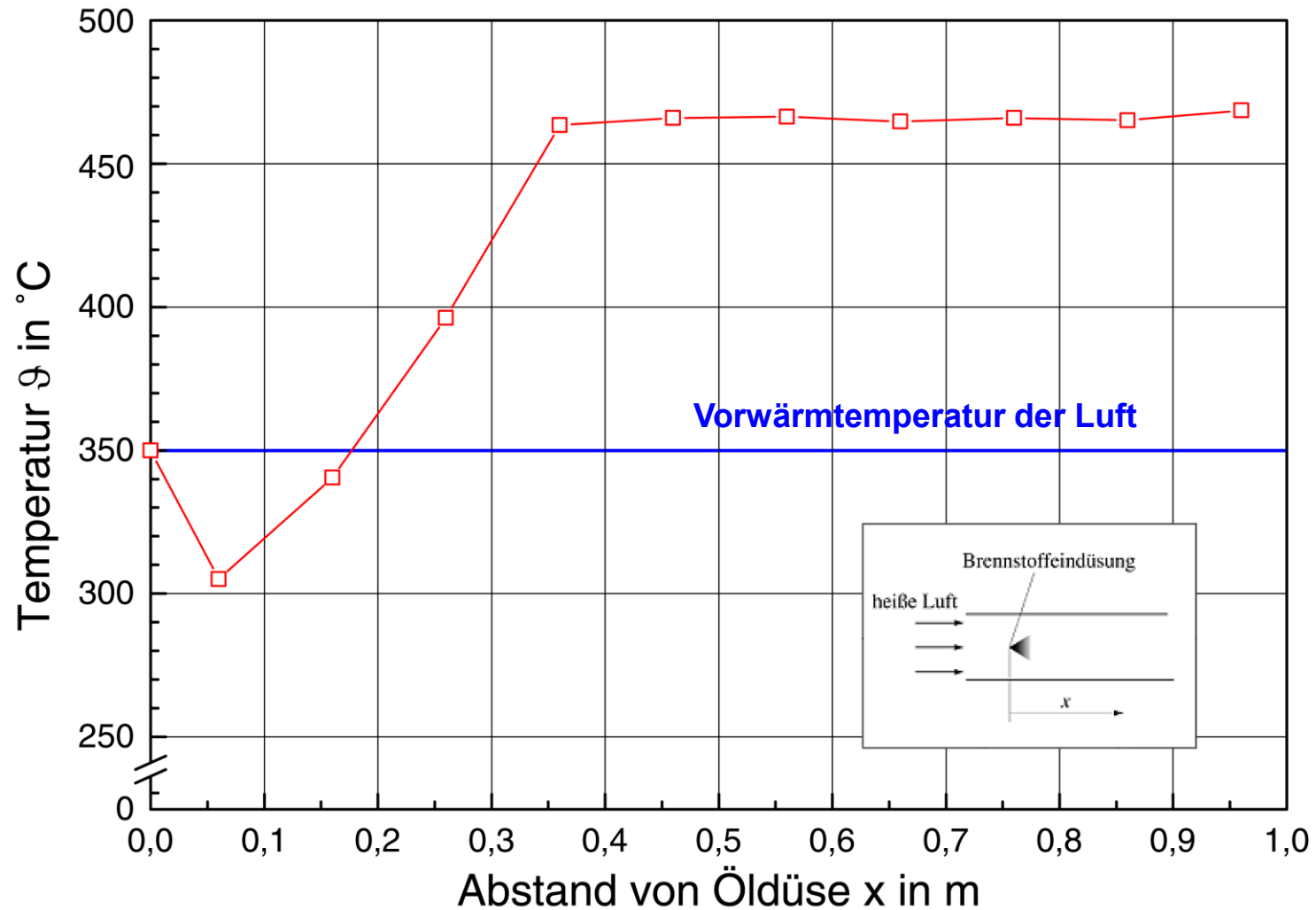
Bereich der Kalten Flammen



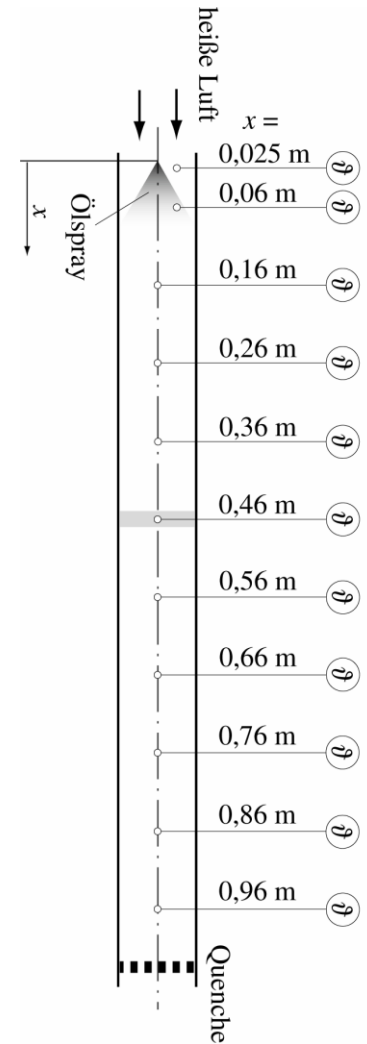
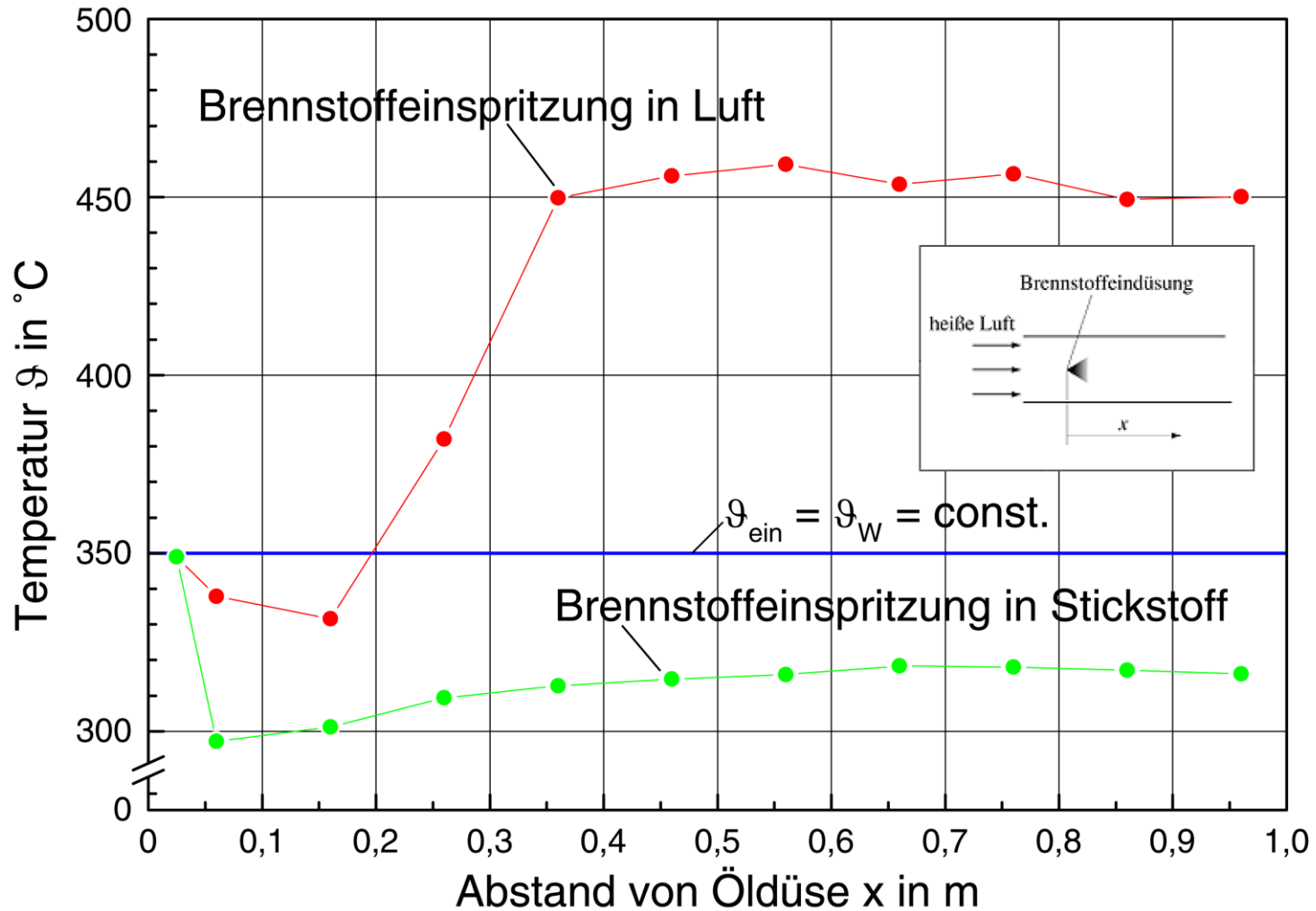
Exotherme Vorreaktionen

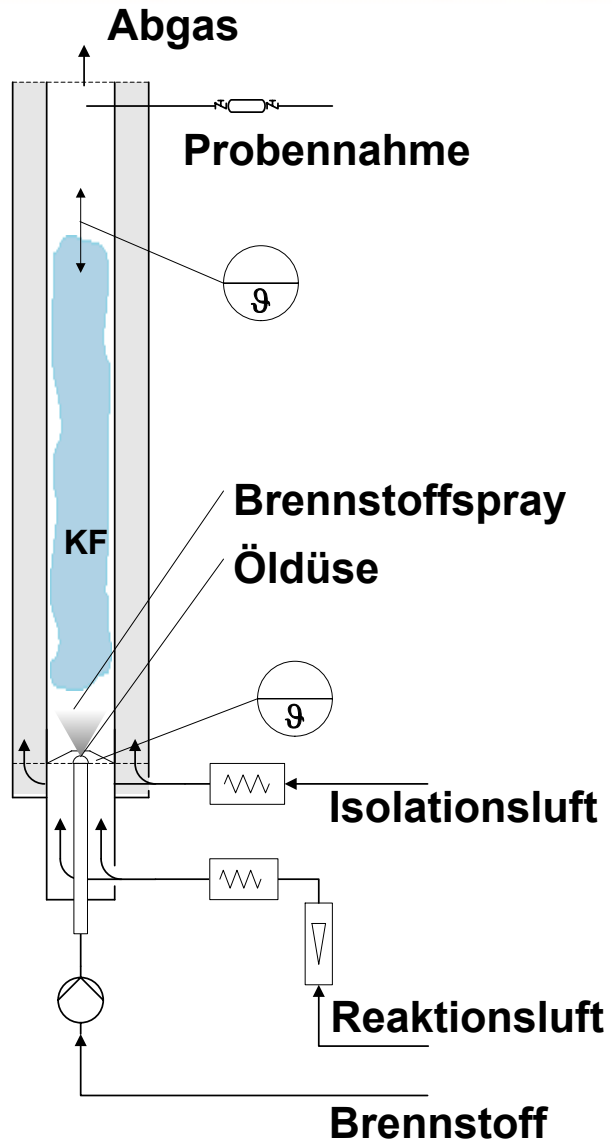


Exotherme Vorreaktionen



Exotherme Vorreaktionen





Einflussfaktoren

→ Leistung

→ Luftverhältnis

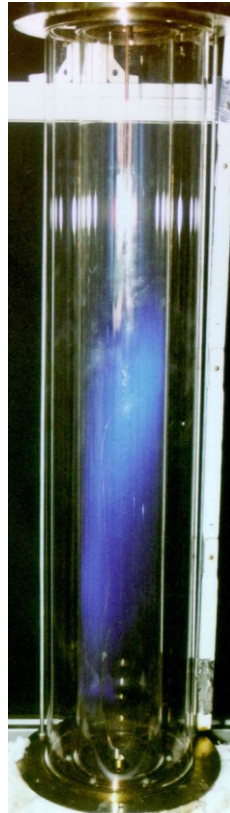
→ Eintrittstemperatur

Leuchterscheinung Variation der Leistung

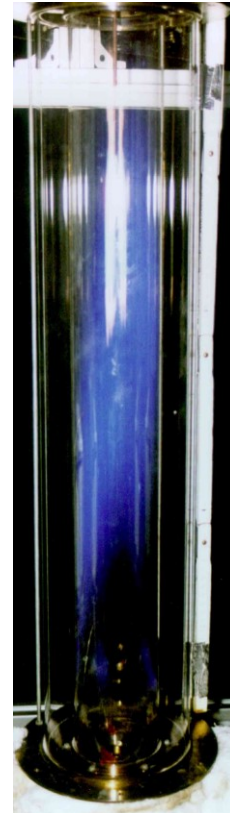
Das Leuchten von Kalten Flammen wird auf angeregtes Formaldehyd zurückgeführt



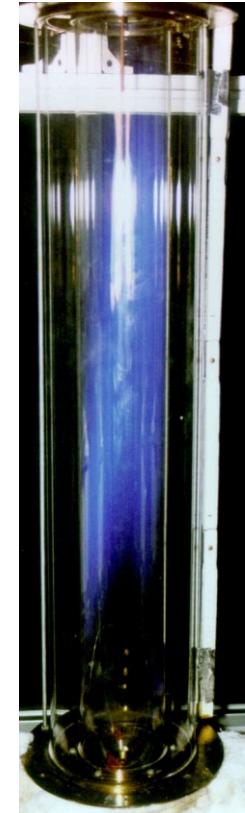
$P = 5,7 \text{ kW}$



7,6 kW

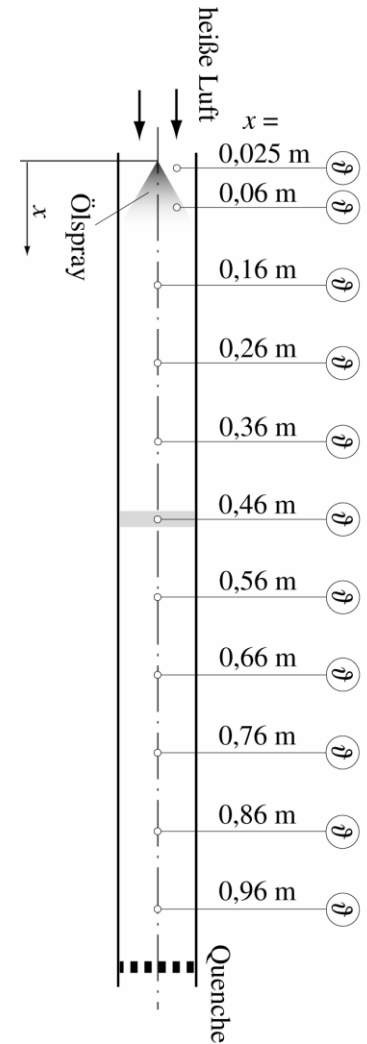
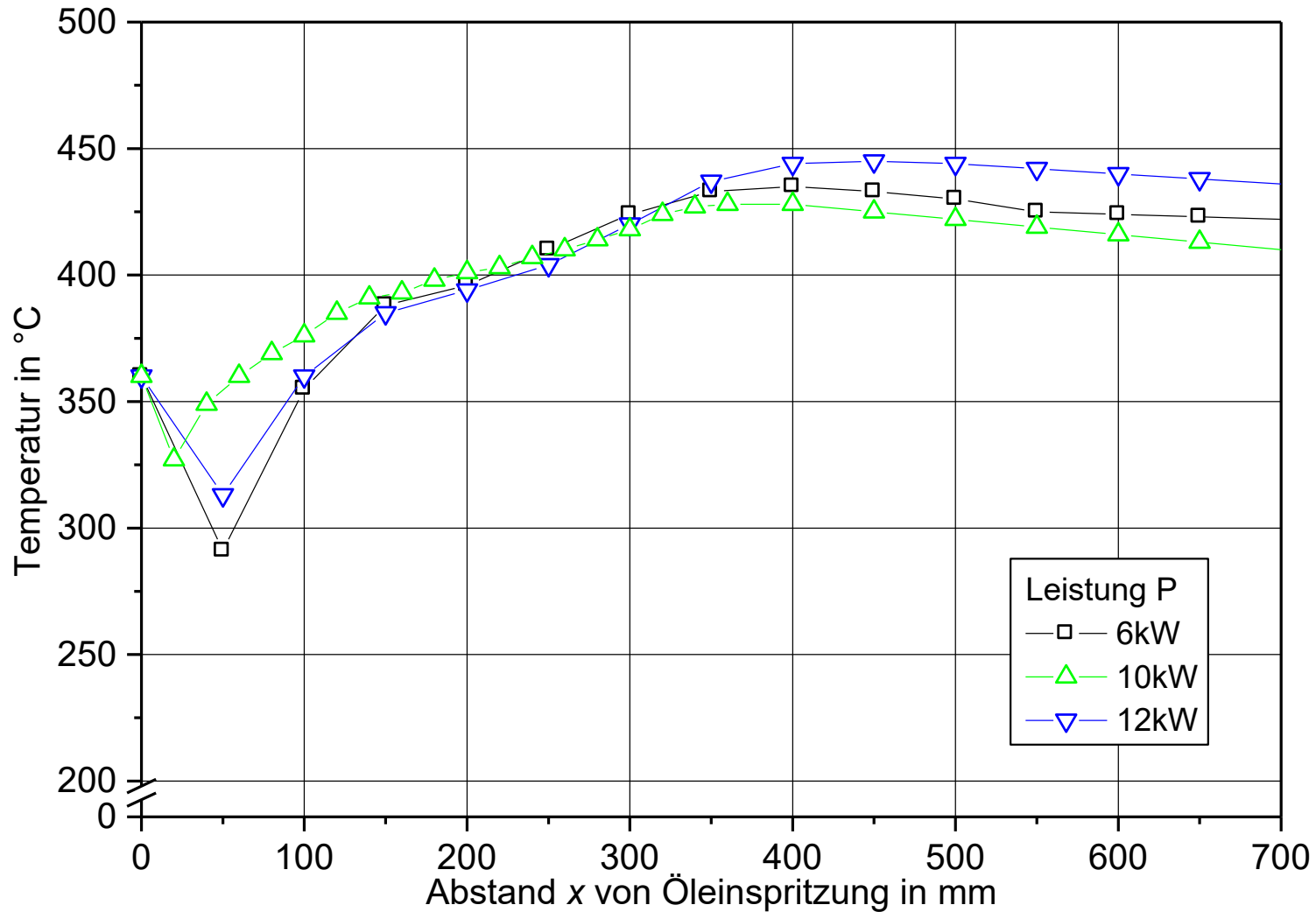


9,6 kW



12,0 kW

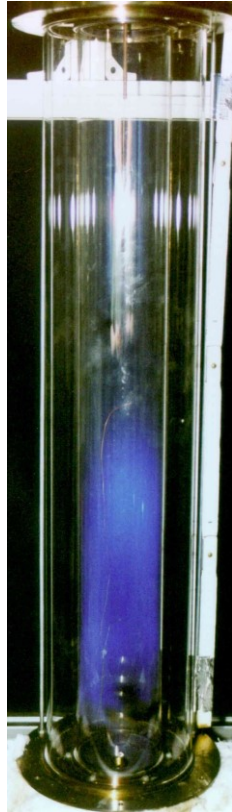
Variation der Leistung



Variation des Luftverhältnis



$\lambda = 0,74$



1,15



1,46

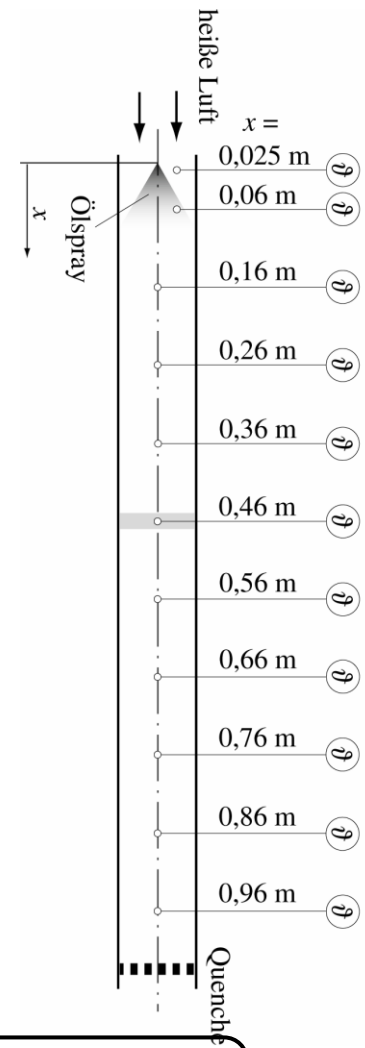
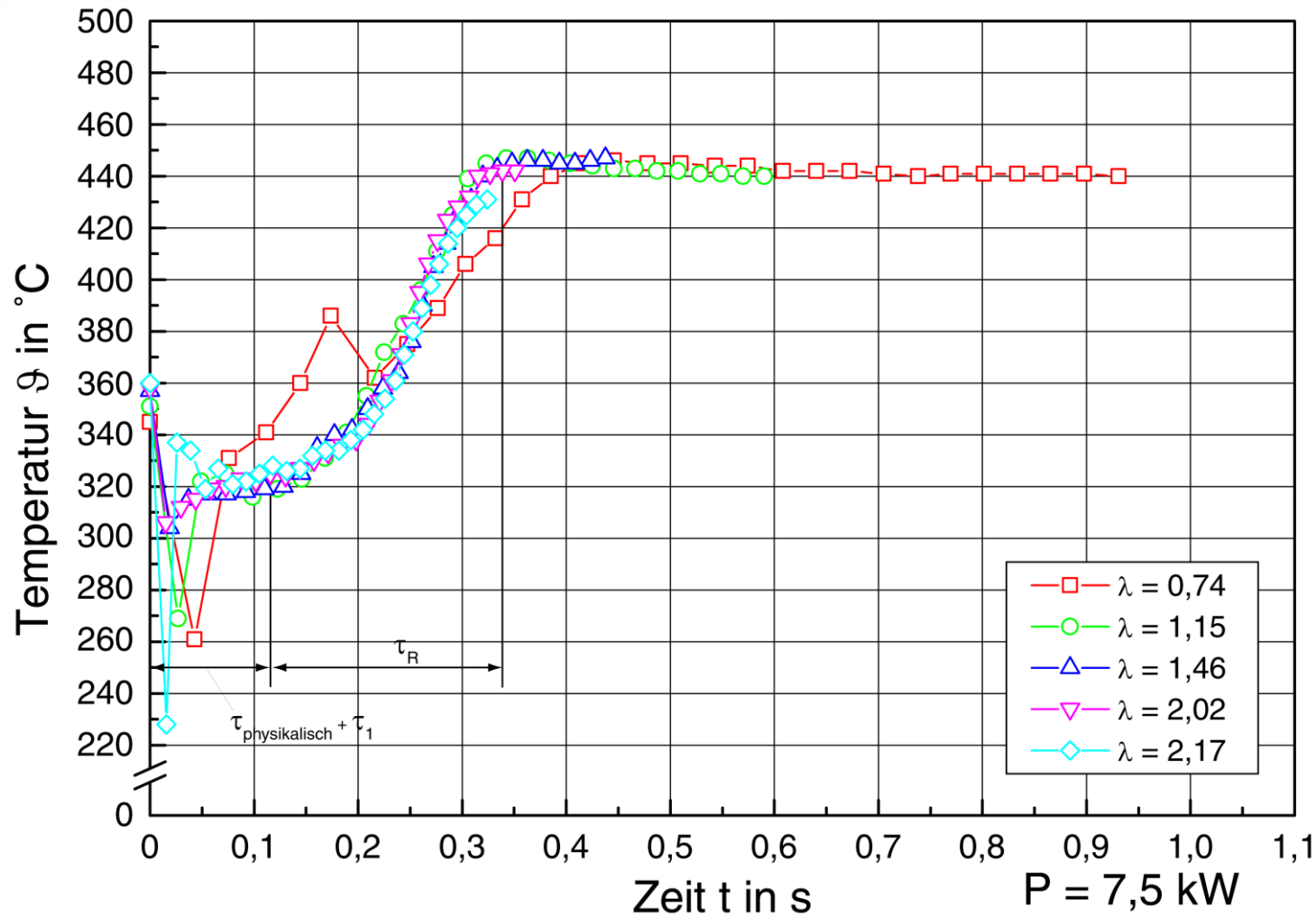


2,02



2,17

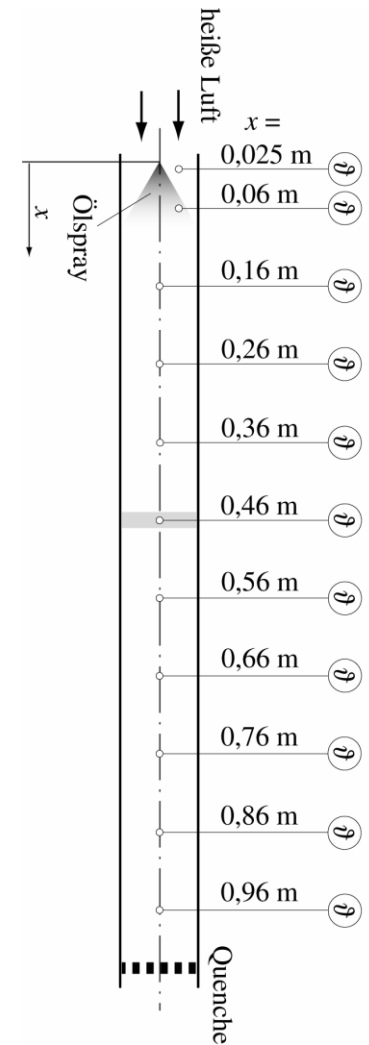
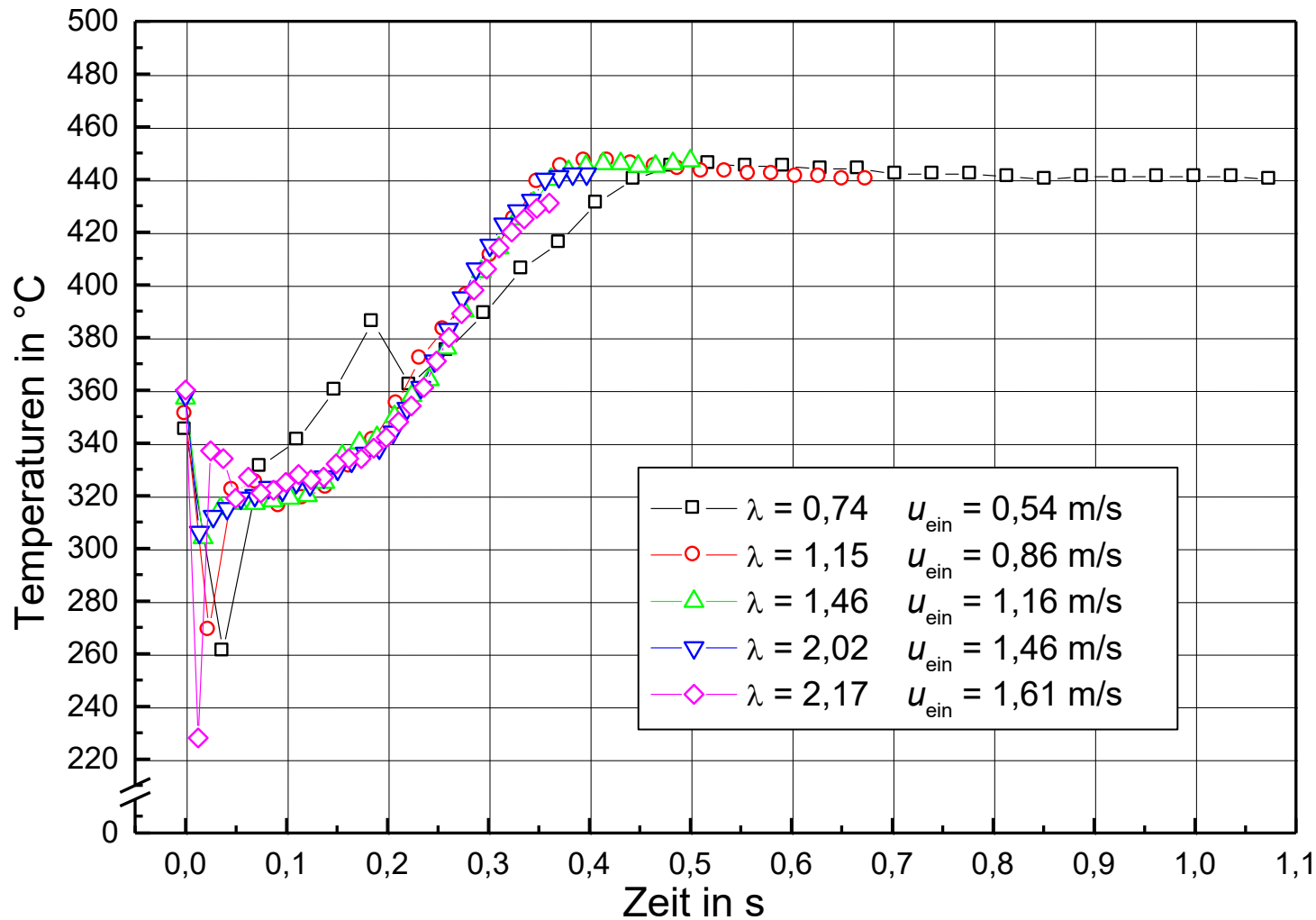
Variation des Luftverhältnis



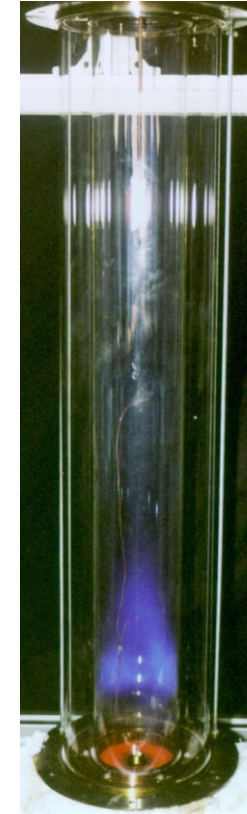
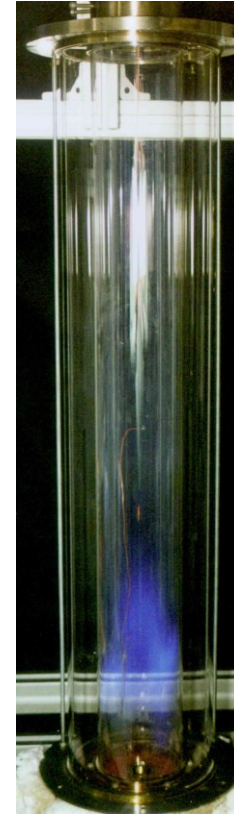
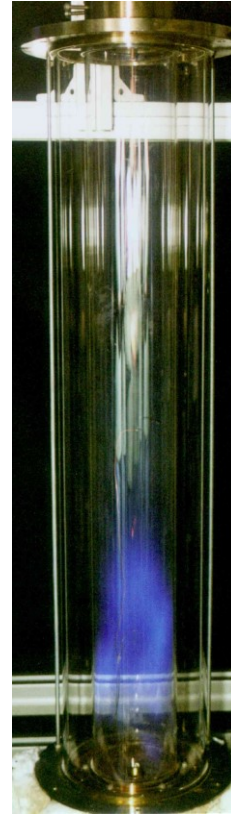
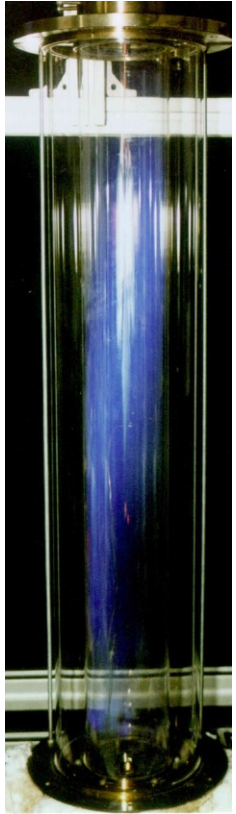
$$t_{(x)} = \frac{x}{u_{\text{ein}}} \frac{T_{L,\text{ein}}}{T_{(x)}}$$

Darin stellt x den Abstand von der Öldüse, u_{ein} die Luft Eintrittsgeschwindigkeit, $T_{L,\text{ein}}$ die Eintrittstemperatur in K und $T_{(x)}$ die Temperatur an der Stelle x in K dar.

Variation des Luftverhältnis



Variation der Lufteintrittstemperatur



$\vartheta_{\text{ein}} = 328 \text{ }^{\circ}\text{C}$

358 $^{\circ}\text{C}$

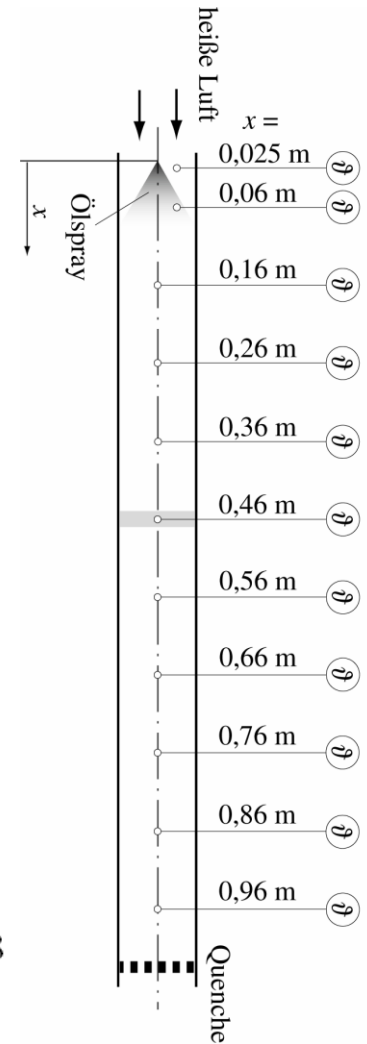
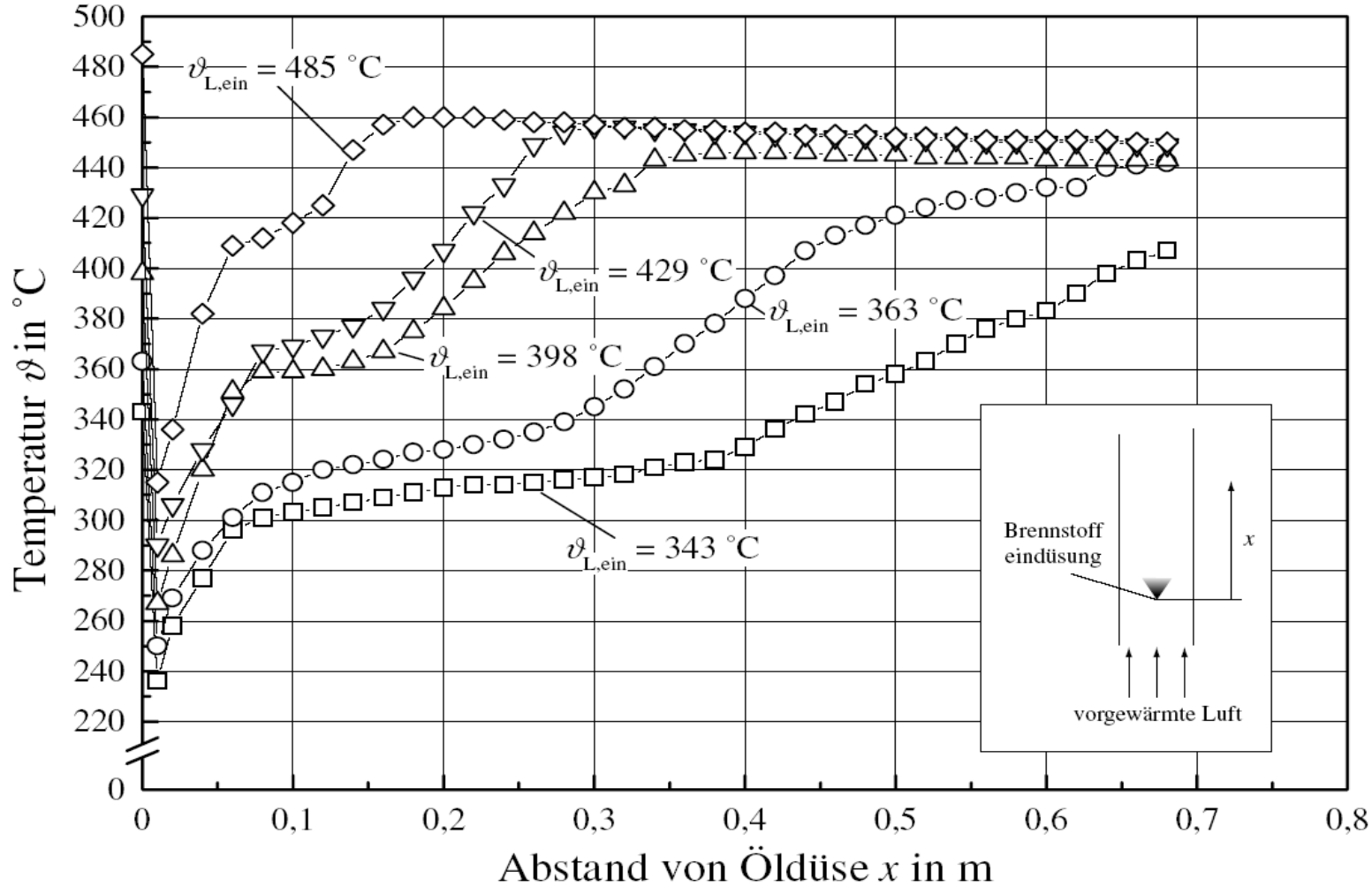
390 $^{\circ}\text{C}$

419 $^{\circ}\text{C}$

453 $^{\circ}\text{C}$

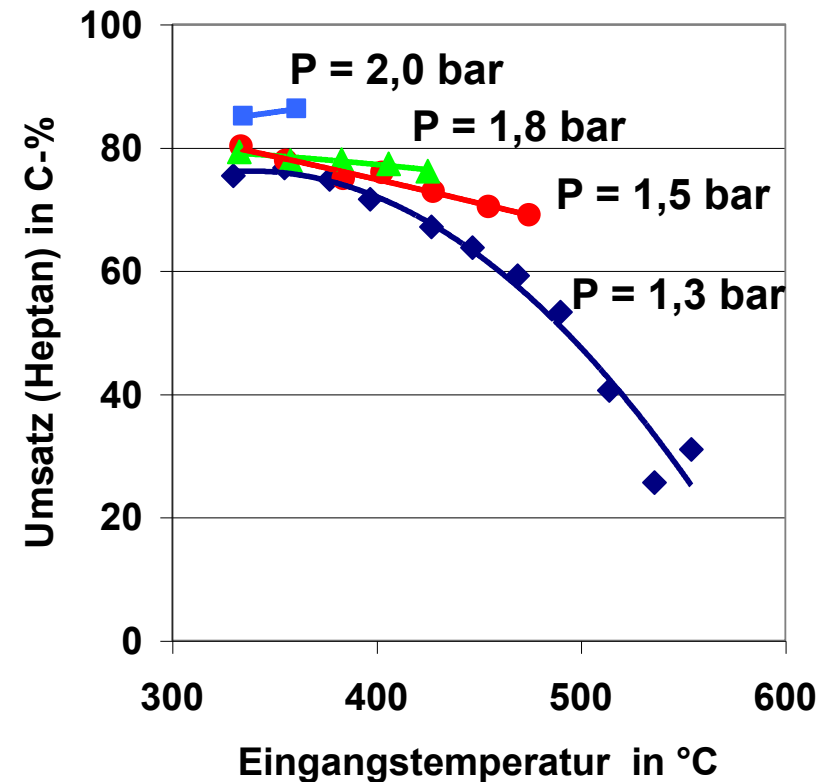
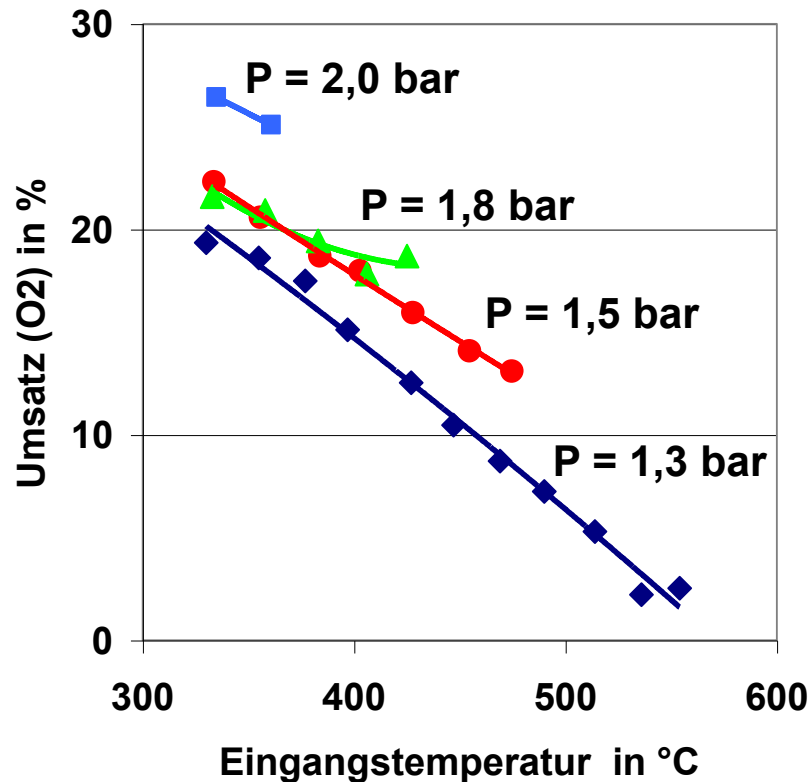
479 $^{\circ}\text{C}$

Variation der Vorwärmtemperatur



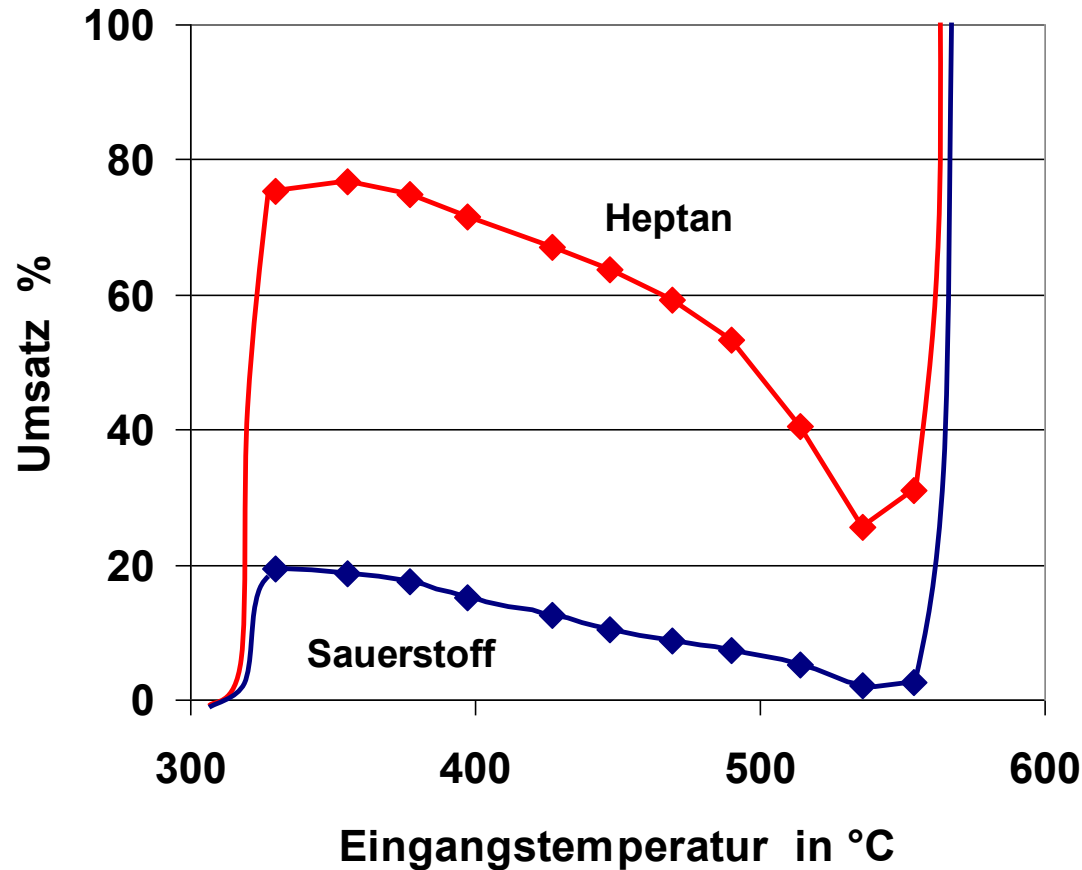
$P = 8,2 \text{ kW}; \lambda = 1,9$

Einfluss des Systemdruckes auf den Sauerstoff- bzw Heptanumsatz



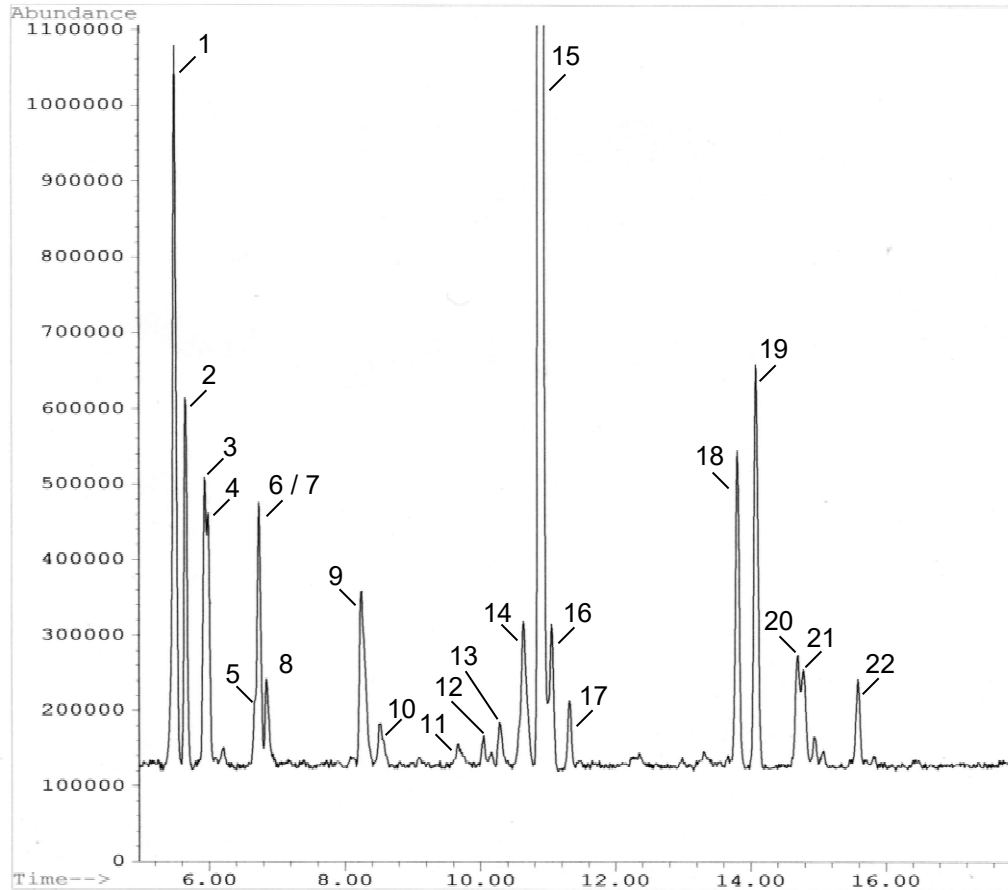
Kalte Flamme

Heptan- und Sauerstoffumsatz in Abhängigkeit der Temperatur



$p = 1,3 \text{ bar}$
 $\tau = 0,9 \text{ s}$
 $\lambda = 1,2$

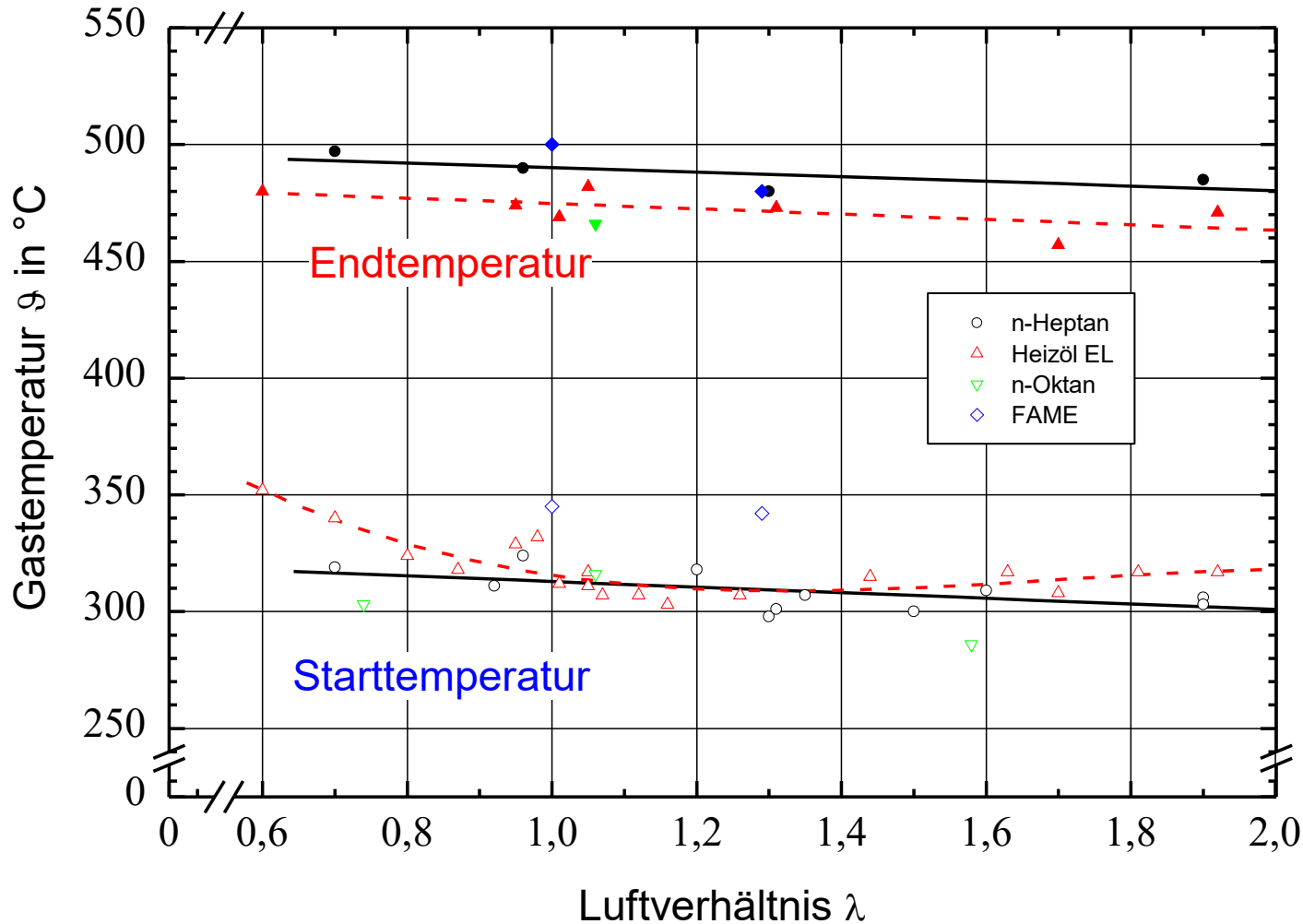
GC- Analyse des Produktgasgemisches



- 1 Ethen
- 2 Propen
- 3 Acetaldehyd
- 4 Buten
- 5 Propenal
- 6 Penten
- 7 Propionaldehyd
- 8 Aceton
- 9 Butyraldehyd
- 10 Butanon
- 11 2-Butenal
- 12 2-Methyl-Hexan
- 13 3-Methyl-Hexan
- 14 1-Hepten
- 15 n-Heptan
- 16/17 2-Hepten
- 18 - 21 $C_7H_{14}O$
- 22 $C_8H_{16}O$

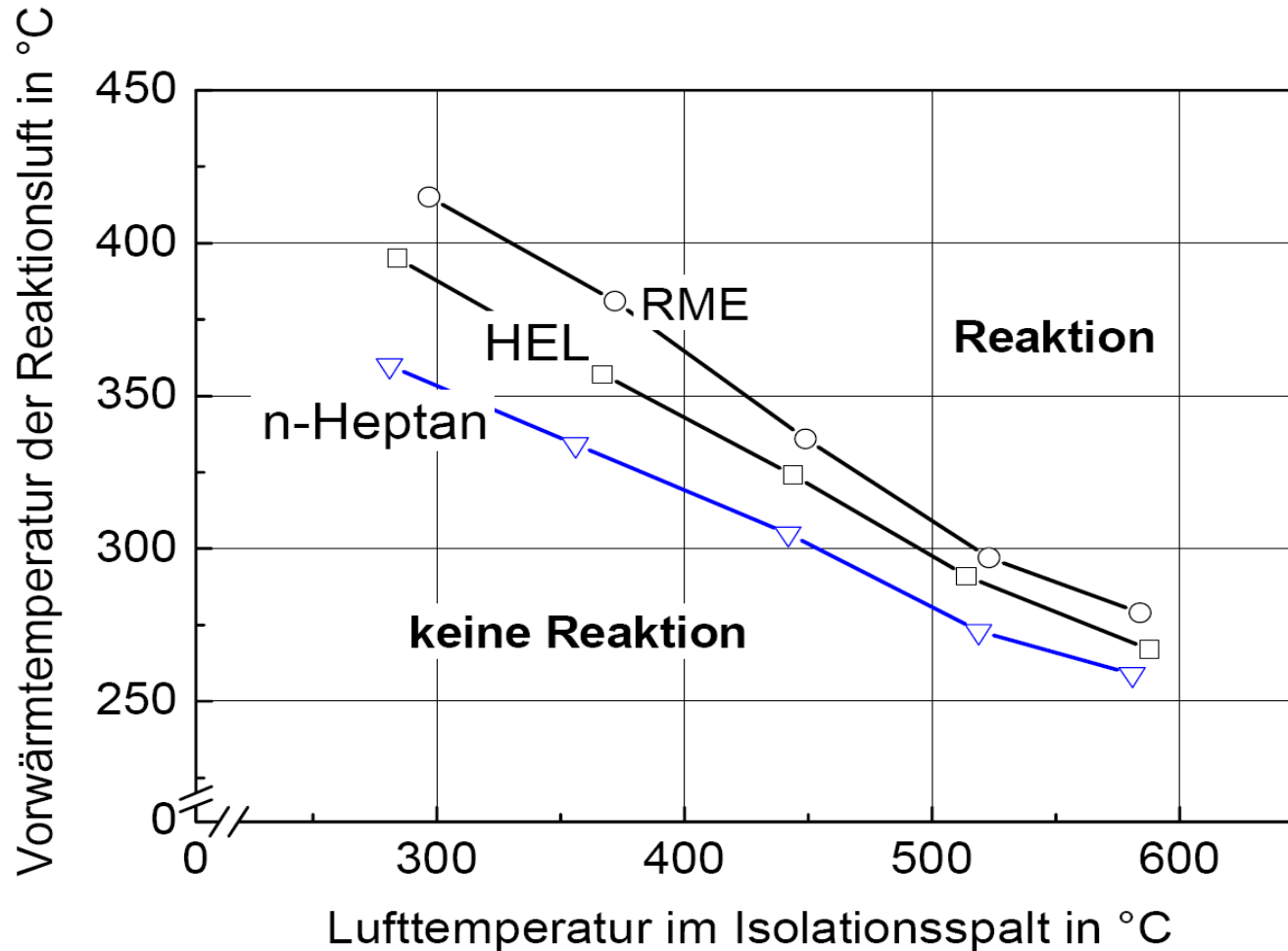
n-Heptan bei T =420°C

Exotherme Vorreaktionen



Stoffdaten	
dyn. Viskosität bei 20 °C	10 ⁻⁵ kg/ms
Dichte bei 20 °C	kg/m ³
Verdampfungsenthalpie	kJ/kg
Siedebeginn	°C
Siedeende	°C
n-Heptan	n-Oktan
41.3	54.6
684	703
317	301
98.4	126
98.4	126
Heizöl EL	FAME
55.3	60
838	883
245	-
179	300
369	330

Exotherme Vorreaktionen



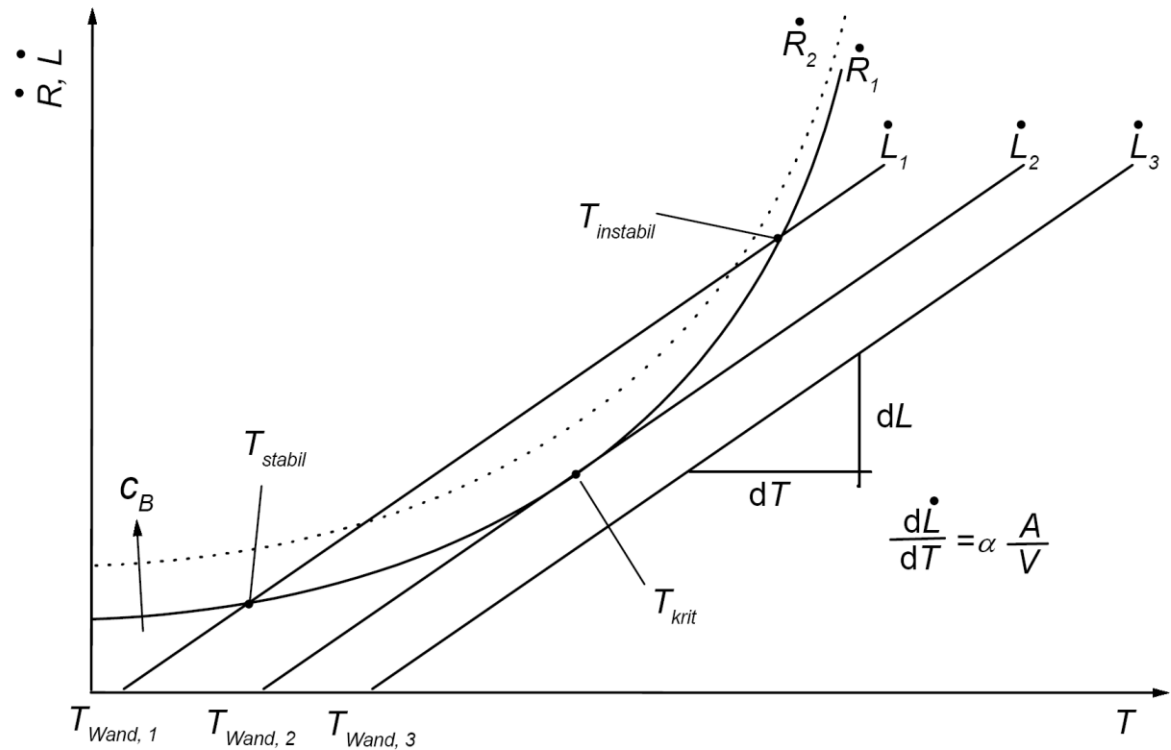
Initiierungsbedingungen der Reaktion Kalter Flammen bei Eindüsung in einen nicht homogen temperierten doppelwandigen Reaktor, $\lambda = 1,4$, $P = 8 \text{ kW}$, $\tau_V \sim 0,7 \text{ s}$ [Men 02]

Thermischen Explosion Modell von Semenov

Thermischen Explosion (3. Explosionsgrenze) Modell von Semenov [Warn97].
 Die zeitliche Temperaturänderung in einem Volumen V ergibt sich aus der freigesetzten Reaktionswärme und dem über die Wandflächen konvektiv abgegebenen Wärmestrom.

$$\frac{\dot{Q}_R}{V} = \dot{R} = \Delta U \cdot A^* \cdot e^{\left(-\frac{E}{R_n T}\right)} \cdot c_B$$

$$\frac{\dot{Q}_V}{V} = \dot{L} = \alpha \cdot \frac{A}{V} \cdot (T - T_{Wand})$$



Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von Wärmeproduktion und Wärmeverlust nach [Griff95]

Die drei Betriebspunkte sind M' , M'' , M''' .
 In den Punkten M' und M''' ist die Steigung der Wärmeproduktion kleiner als die der Wärmeabführung. Das bedeutet, dass bei einer kurzfristigen Temperaturerhöhung mehr Wärme abgeführt als produziert wird. Das Reaktionsgemisch wird sich selbständig auf die alte Betriebstemperatur abkühlen.

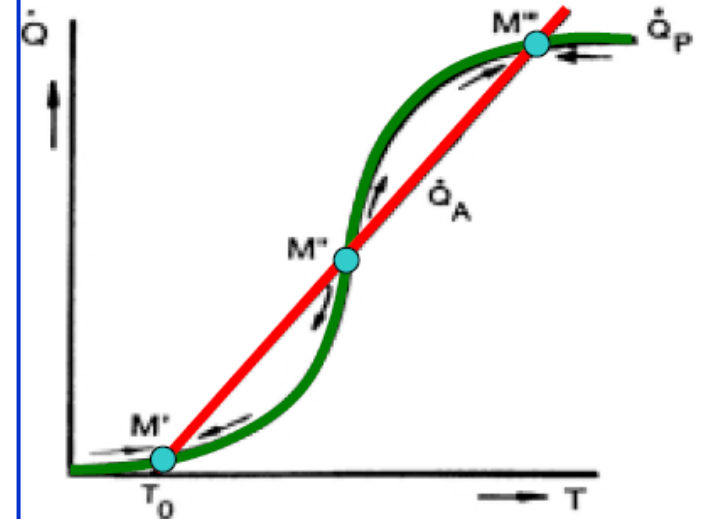
Die Betriebspunkte (M' und M''') gelten als stabile Betriebspunkte.

Im Punkt M'' ist die Steigung der Wärmeproduktionskurve größer als die der Wärmeabfuhrgerade.

Eine kurzfristige Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion und führt somit zu einem Anstieg der Wärmeproduktion. Dieser endet erst am Betriebspunkt M''' .

Eine kurzfristige Temperaturabkühlung am Punkt M'' führt zur Verschiebung der Reaktionsbedingungen in den Betriebspunkt M' .

Die Betriebspunkte M'' gilt als instabil



Multiplizität und Stabilität der Betriebspunkte

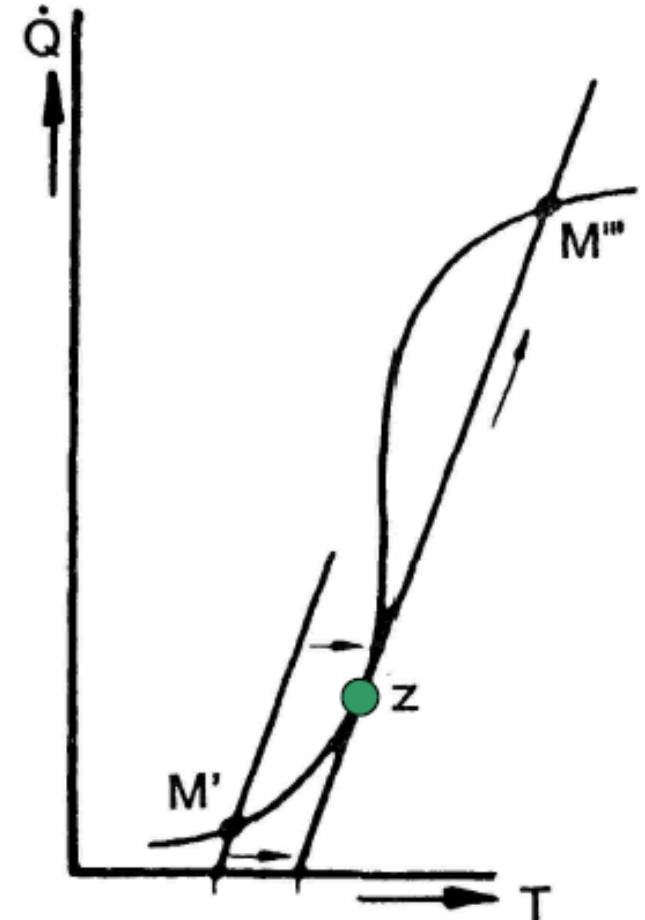
Wird die Reaktionsmischung vor Eintritt in den Reaktor stärker vorgeheizt, verschiebt sich die Wärmeabfuhrgerade parallel in Richtung höherer Temperaturen.

Bei einer weiteren Erhöhung der Eintrittstemperatur T_0 wird M' in den Punkt Z verschoben.

Hier tangiert die *Abfuhrgerade* die Wärme-produktionskurve.

Bei Temperaturerhöhung ist entsprechend des Steigungskriteriums Z ein instabiler Betriebspunkt, so dass die Reaktionsbedingungen selbständig zum Betriebspunkt M'' laufen.

Ein derartiges Verhalten wird als **Zünden des Reaktors** bezeichnet, die entsprechende Eingangstemperatur nennt man **Mindestzündtemperatur**.



Zünden eines Reaktors

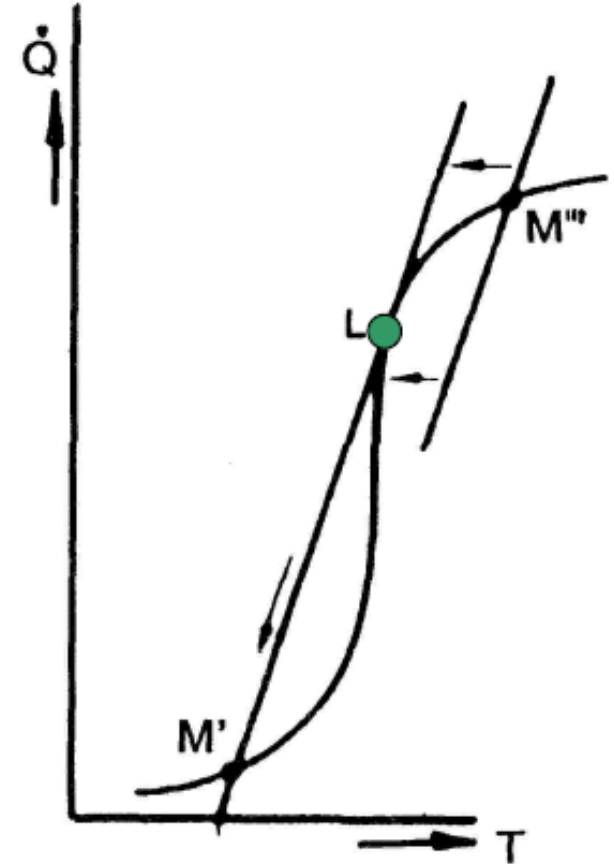
Wird die Eingangstemperatur jedoch kontinuierlich abgesenkt, wird die *Abfuhrgerade* und somit auch der Punkt M'' zu niedrigeren Temperaturen verschoben, bis der Punkt L erreicht ist.

Auch hier tangiert die Wärmeabfuhrgerade die Wärmeproduktionskurve.

Ein weiteres Absenken von T_0 führt zur selbständigen Einstellung des Betriebspunktes M' . Man spricht vom

Löschen des Reaktors.

Die zugehörige Eingangstemperatur wird als minimale Verbrennungstemperatur T_{OL} bezeichnet



Löschen eines Reaktors

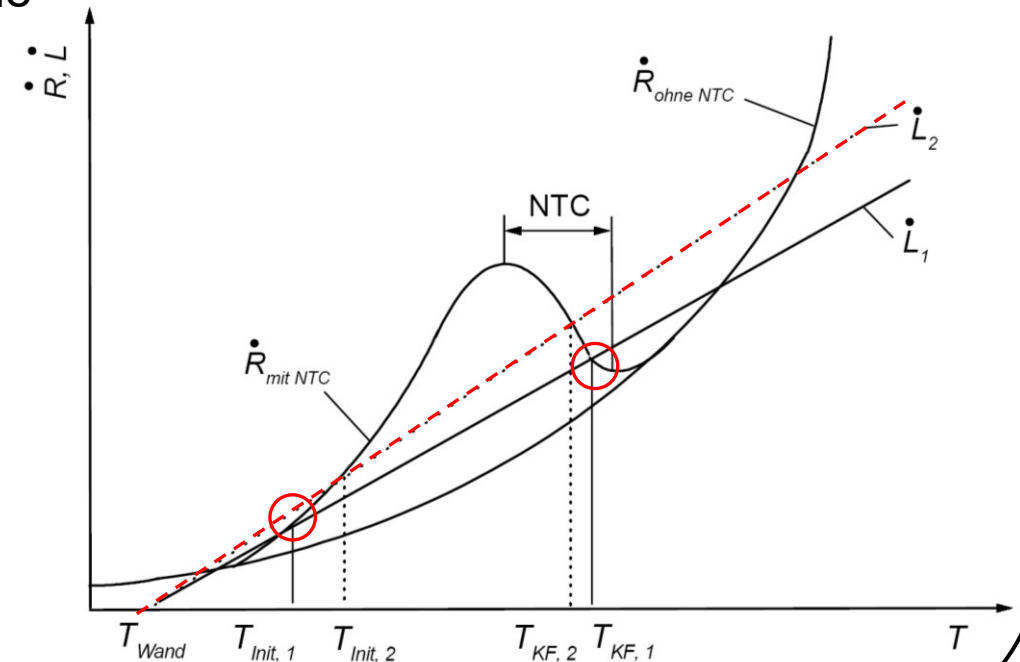
Wärmefreisetzung der exothermen Vorreaktion

Übertrifft die Wärmeproduktion der Niedertemperaturoxidation die Wärmeabgabe über Reaktorwand so kann die KF-Reaktionen initiiert werden T_{Init1} .
Durch die exothermen Reaktionen kommt es zu einer spontanen Wärmefreisetzung, die eine Aufheizung des Gemischs zur Folge hat. Die Reaktionsendtemperatur erreicht $T_{KF,1}$.

Im Gegensatz zur thermischen Explosion ohne NTC-Verhalten kann die Temperatur T_{KF} ein stabiler und instabiler Betriebspunkt des Systems sein.

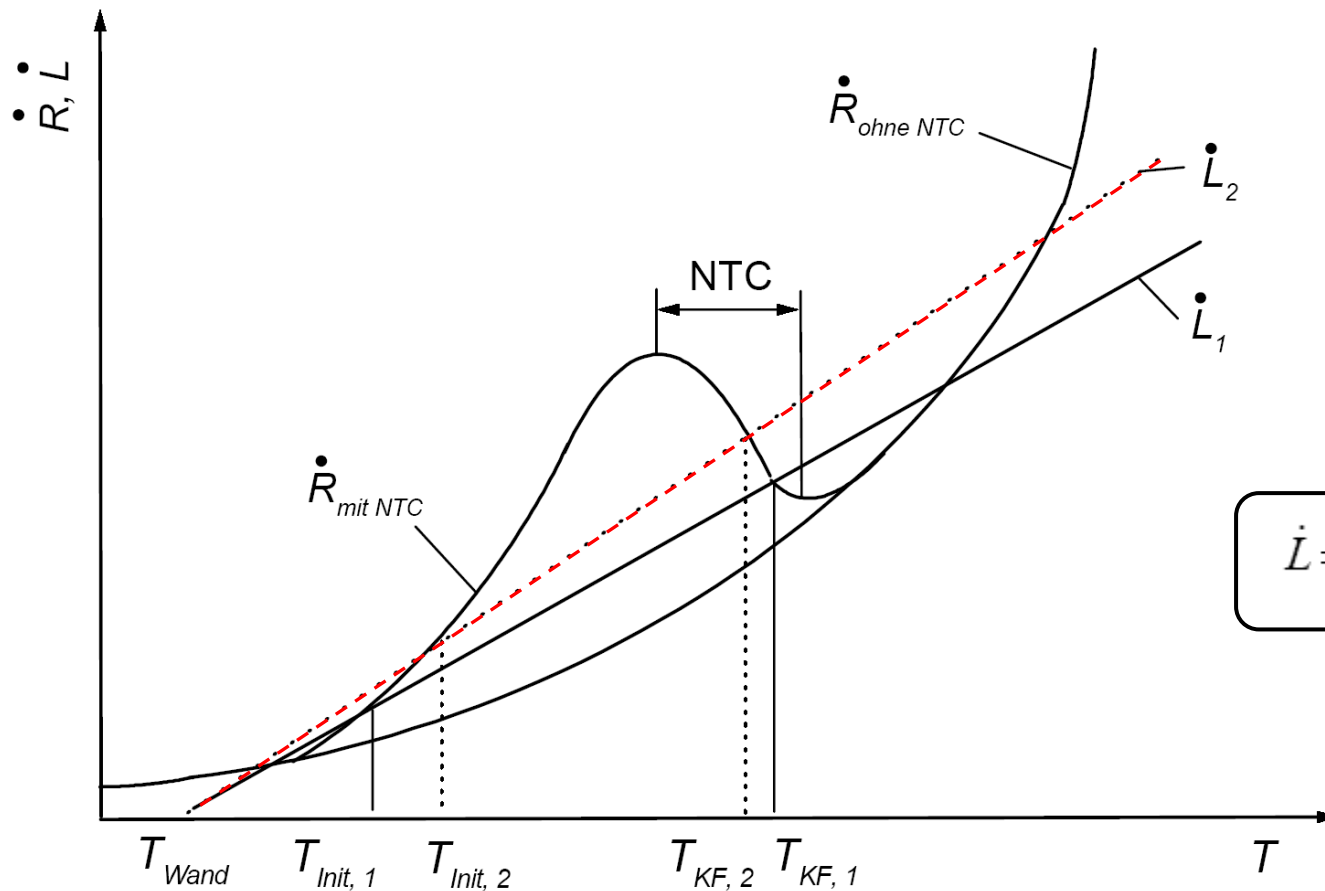
Liegt dieser Schnittpunkt der Reaktionsumsatzkurve mit der Verlustgeraden im NTC-Gebiet ($T_{KF,1}$ und $T_{KF,2}$), so existieren stabile Verhältnisse.

Andernfalls kann eine Selbstzündung des Gemischs nicht vermieden werden.



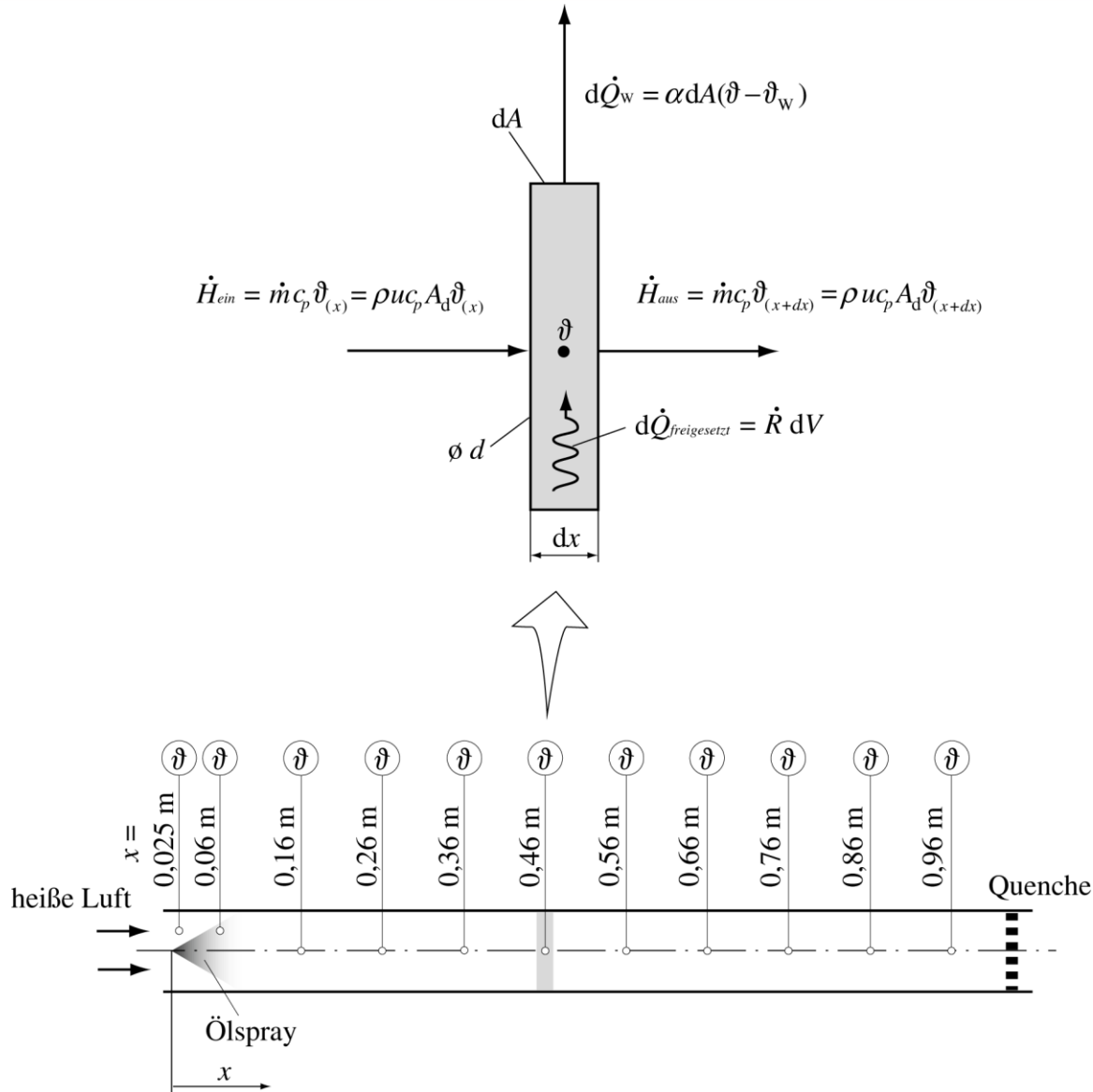
Wärmeproduktion von Kohlenwasserstoff/ Luft-Gemischen mit und ohne negativem Temperaturkoeffizienten und Verlustgeraden

Wärmefreisetzung der exothermen Vorreaktion

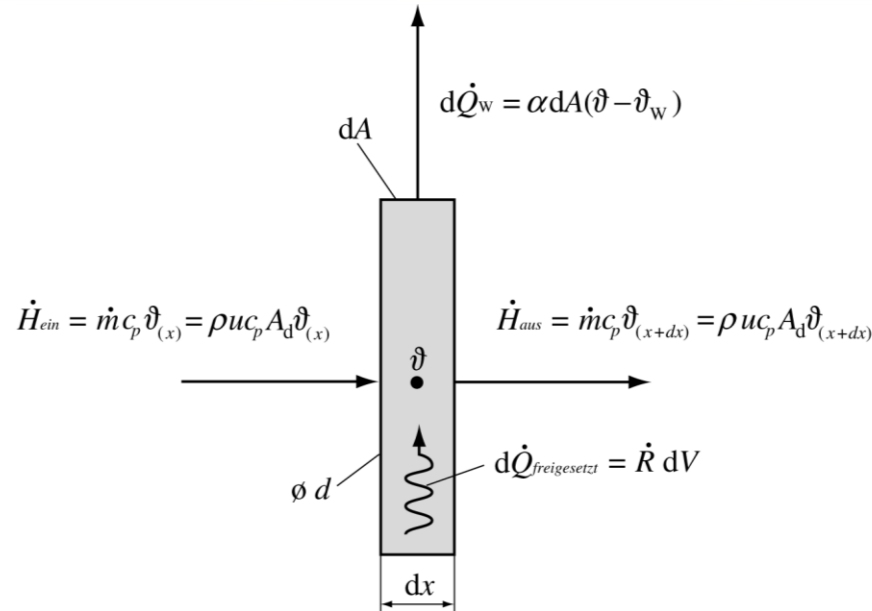


Durch Erhöhung des A/V -Verhältnisses, resultiert eine erhöhte Steigung der Verlustgeraden
Die Initiierungstemperatur $T_{Init,2}$ verschiebt sich zu höheren Temperaturen.
Die Reaktionsendtemperatur $T_{KF,2}$ liegt auf niedrigerem Niveau.

Wärmefreisetzung der exothermen Vorreaktion



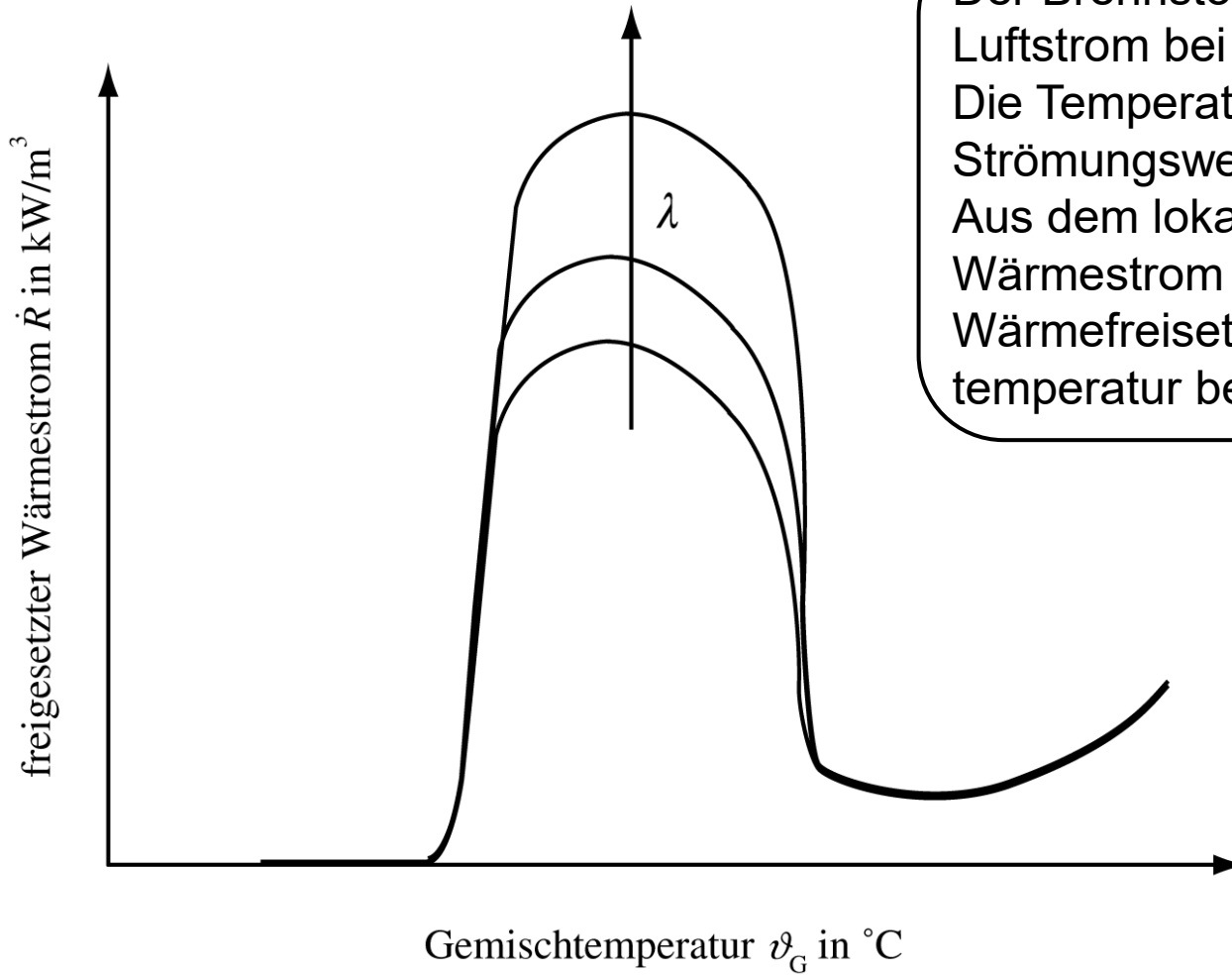
Wärmefreisetzung der exothermen Vorreaktion



$$A_d \rho u c_p T_{(x)} - A_d \rho u c_p T_{(x+dx)} + \lambda A_d \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+dx} - \lambda A_d \left. \frac{dT}{dx} \right|_x - \alpha dA (T_{(x)} - T_w) + \dot{R} dV = 0$$

$$\dot{R} = \alpha \frac{4}{d} (T_{(x)} - T_w) - \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + \rho u c_p \frac{dT}{dx}$$

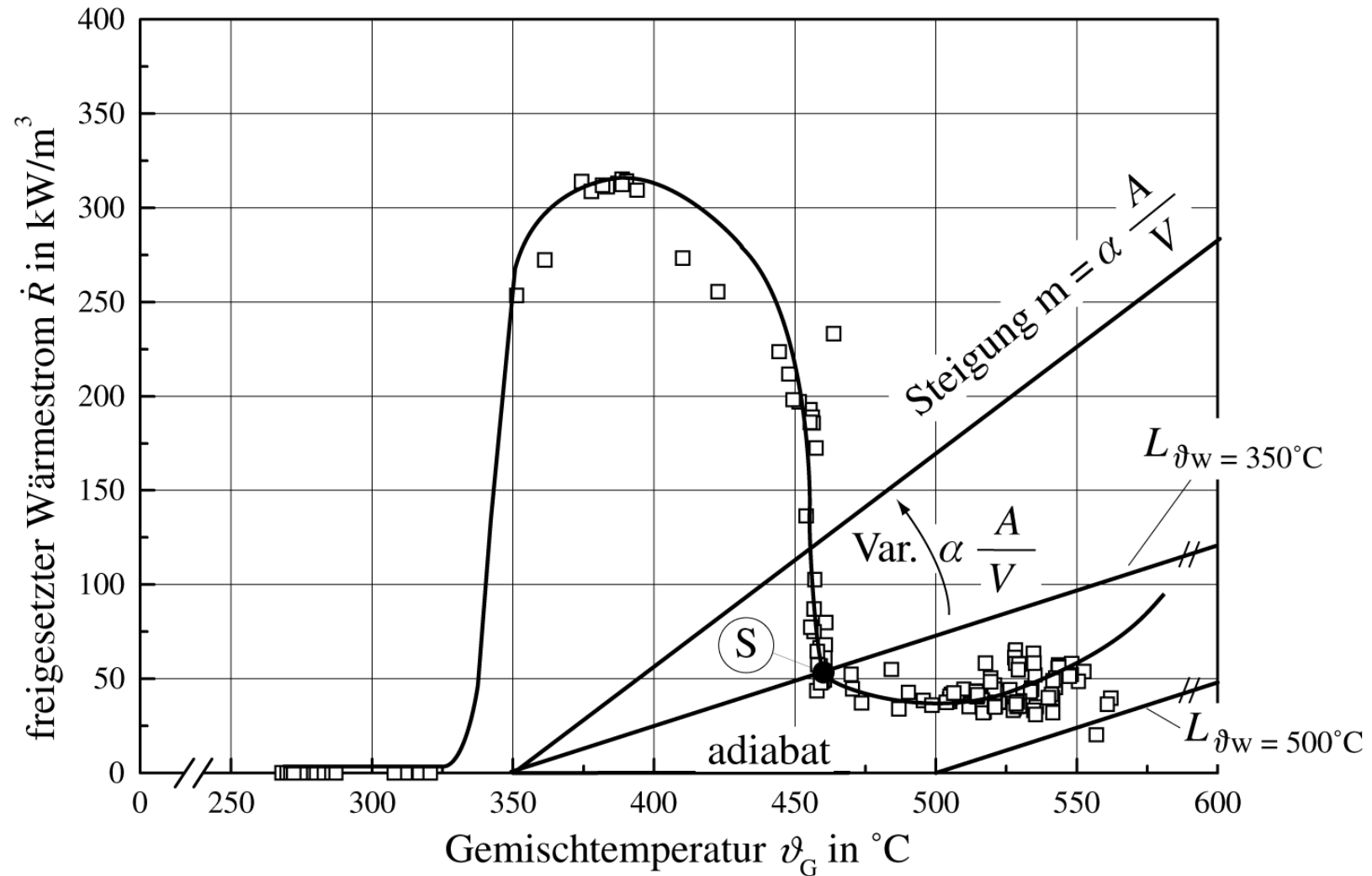
Wärmefreisetzung der exothermen Vorreaktion



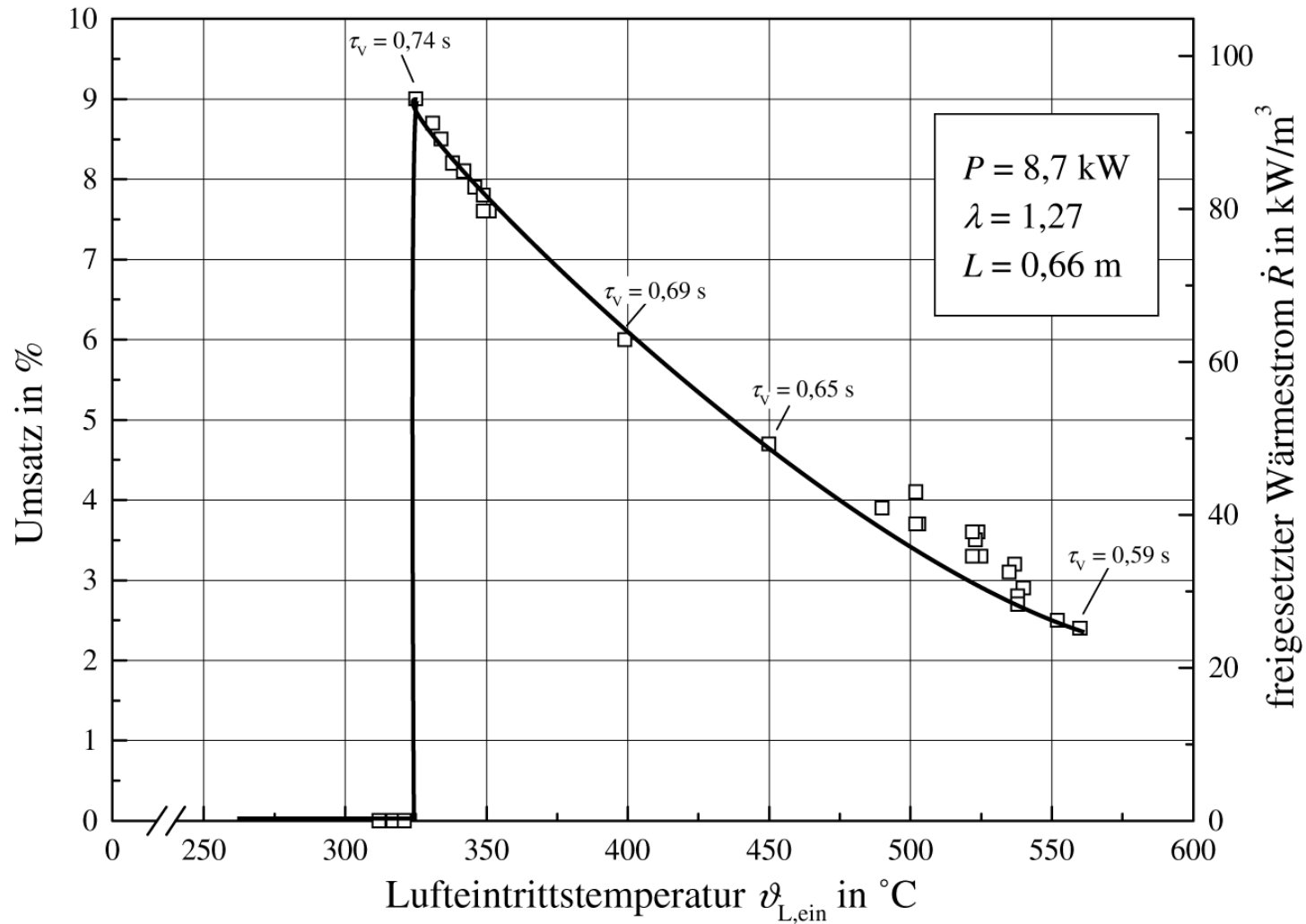
Der Brennstoff wird in einen temperierten Luftstrom bei Atmosphärendruck eingedüst. Die Temperaturentwicklung entlang des Strömungsweges im Rohrreaktor wird gemessen. Aus dem lokalen Temperaturgradienten und dem Wärmestrom zur Reaktorwand wird die Wärmefreisetzung für die lokale Gemischtemperatur bestimmt.

Der Bereich des negativen Temperaturkoeffizienten wird zwischen 380 $^\circ\text{C}$ und 500 $^\circ\text{C}$ festgestellt. Die maximale Wärmefreisetzung wurde für eine Gemischtemperatur von 380 $^\circ\text{C}$ in der Größenordnung von **310 kW/m^3** gemessen.

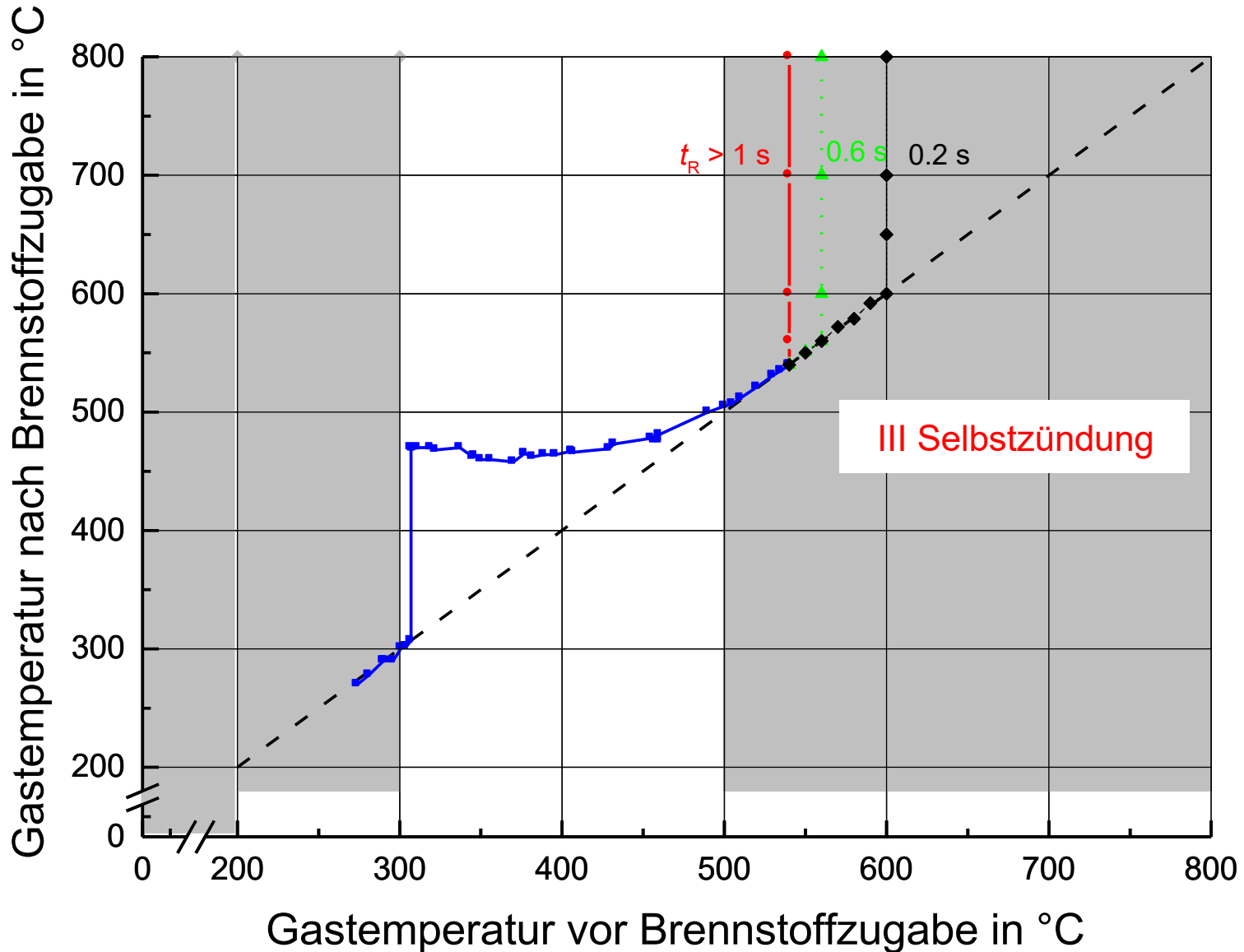
Wärmefreisetzung der exothermen Vorreaktion



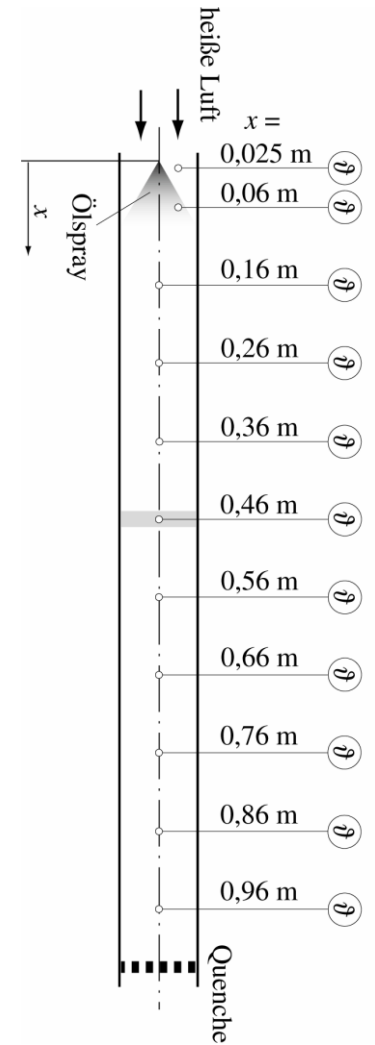
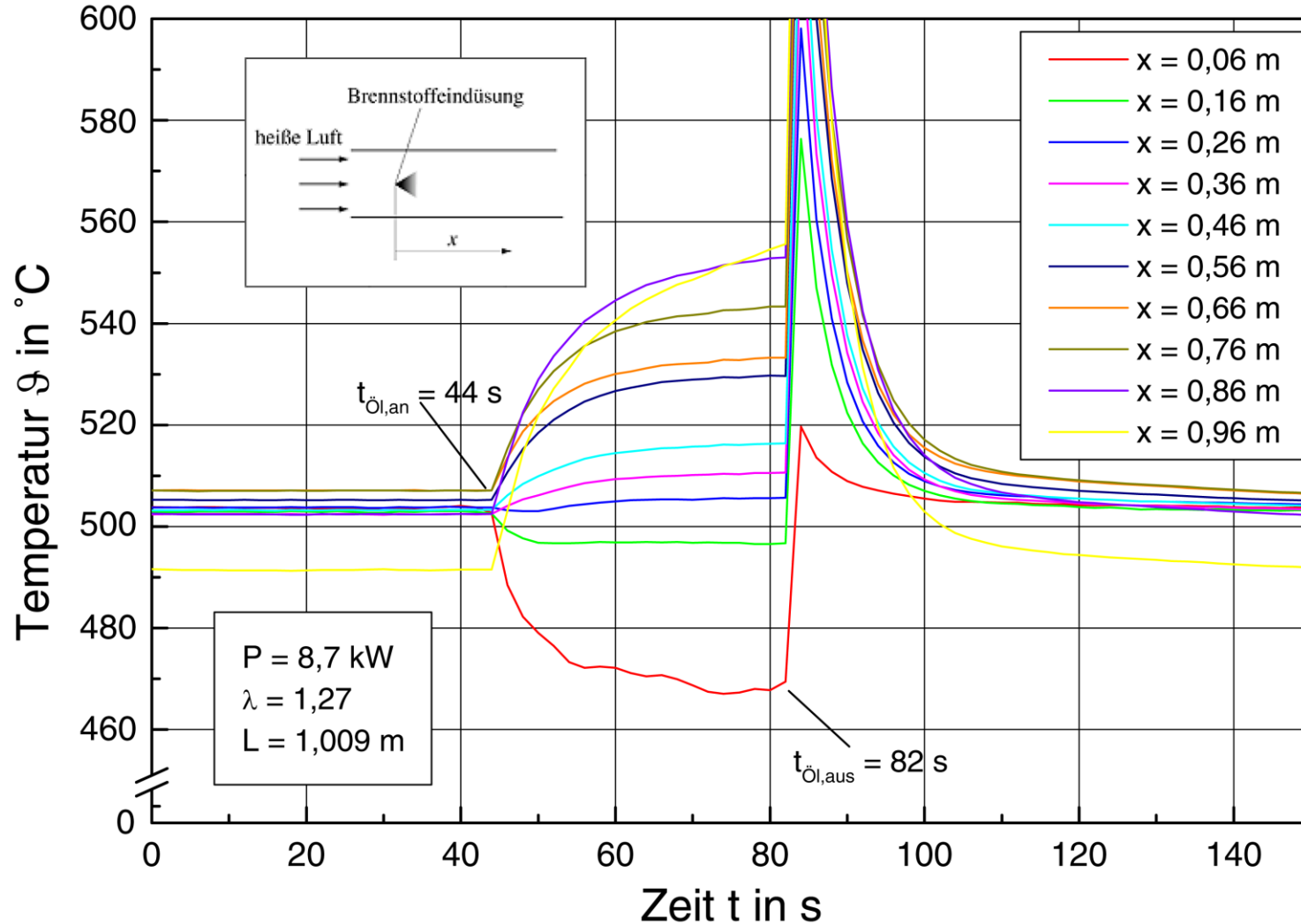
Wärmefreisetzung der exothermen Vorreaktion



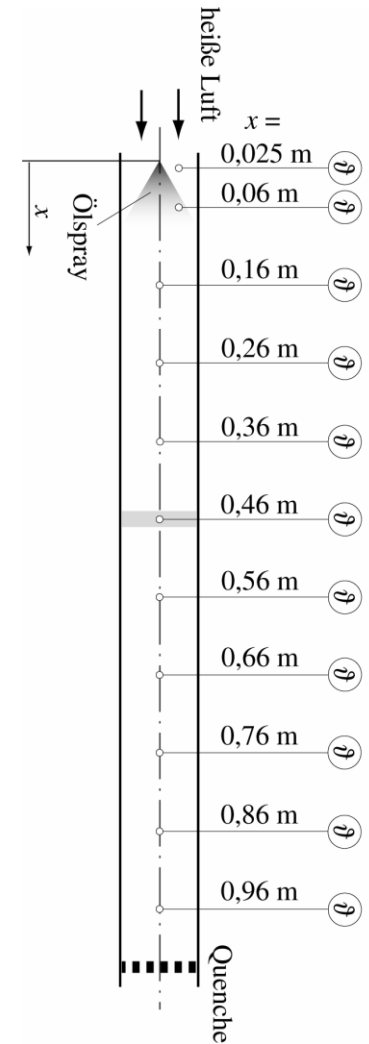
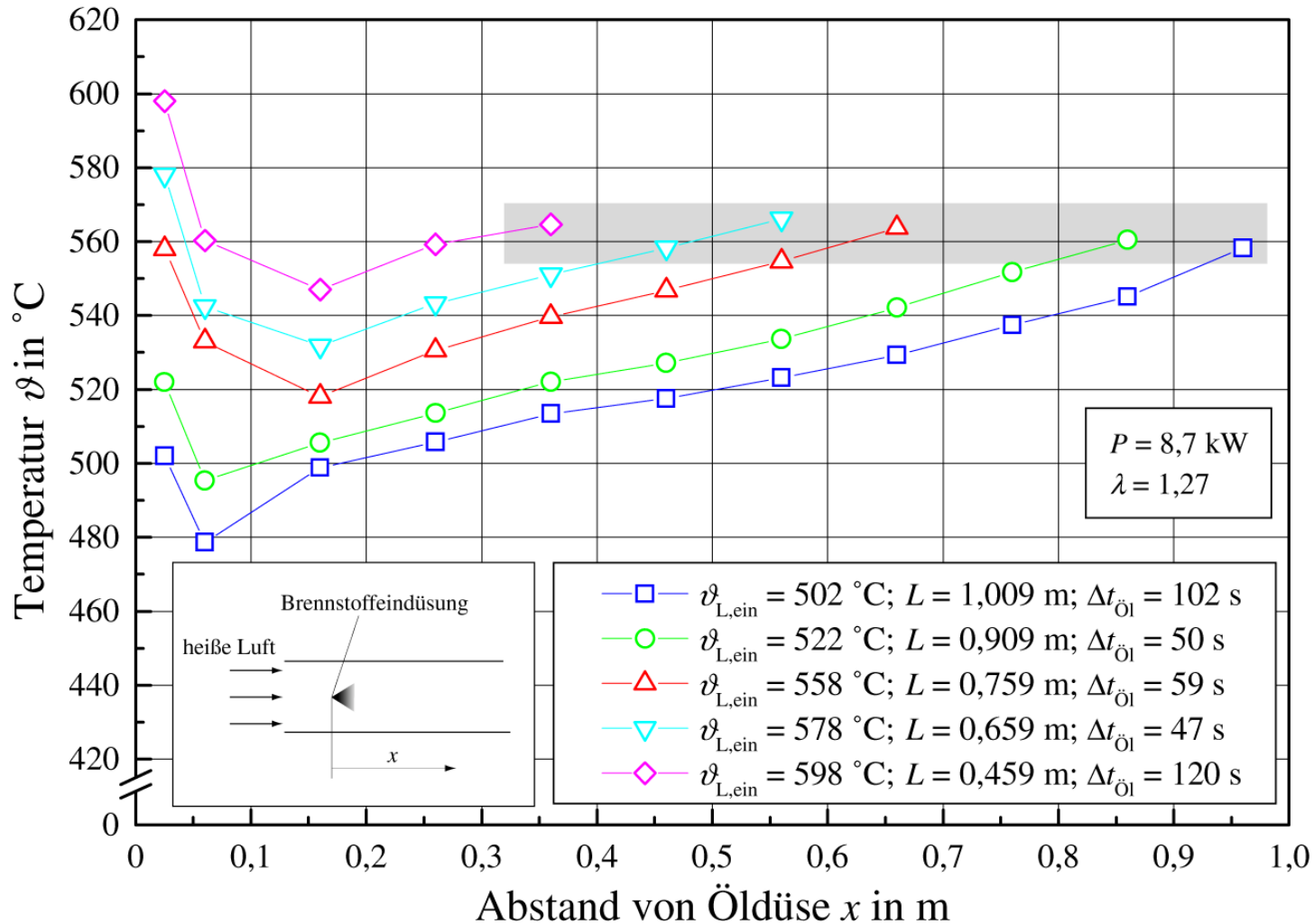
Selbstzündungen



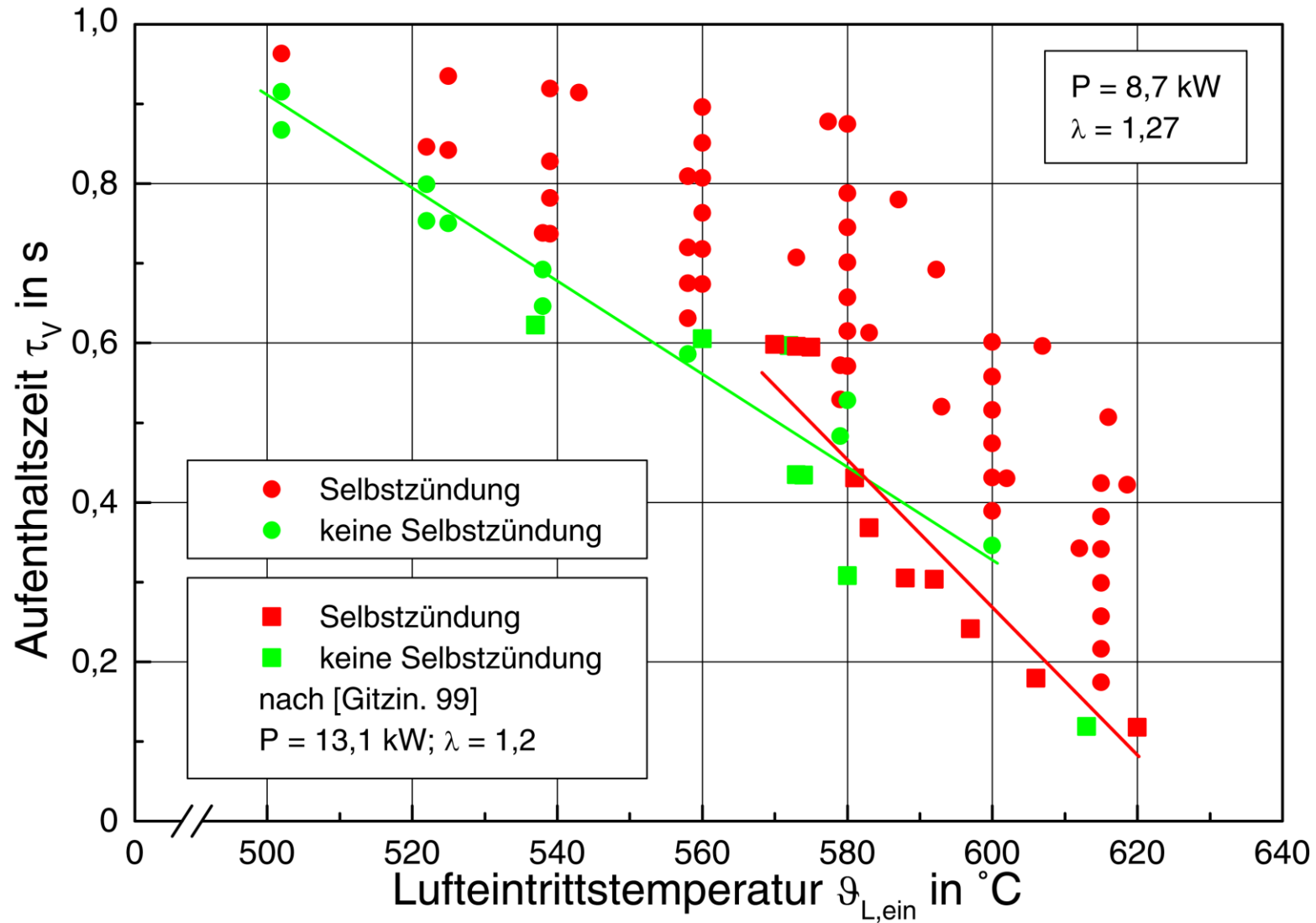
Selbstzündungen



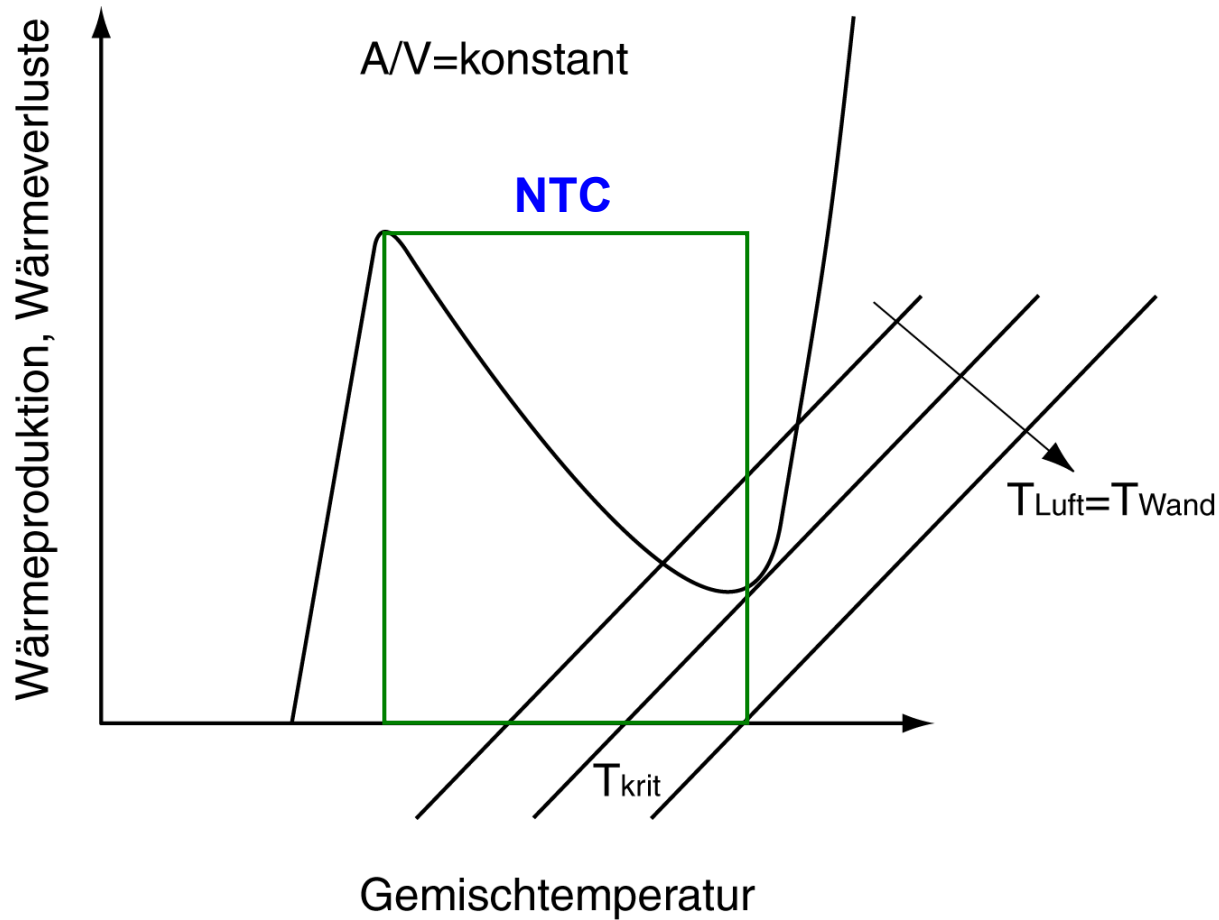
Selbstzündungen



Selbstzündungen

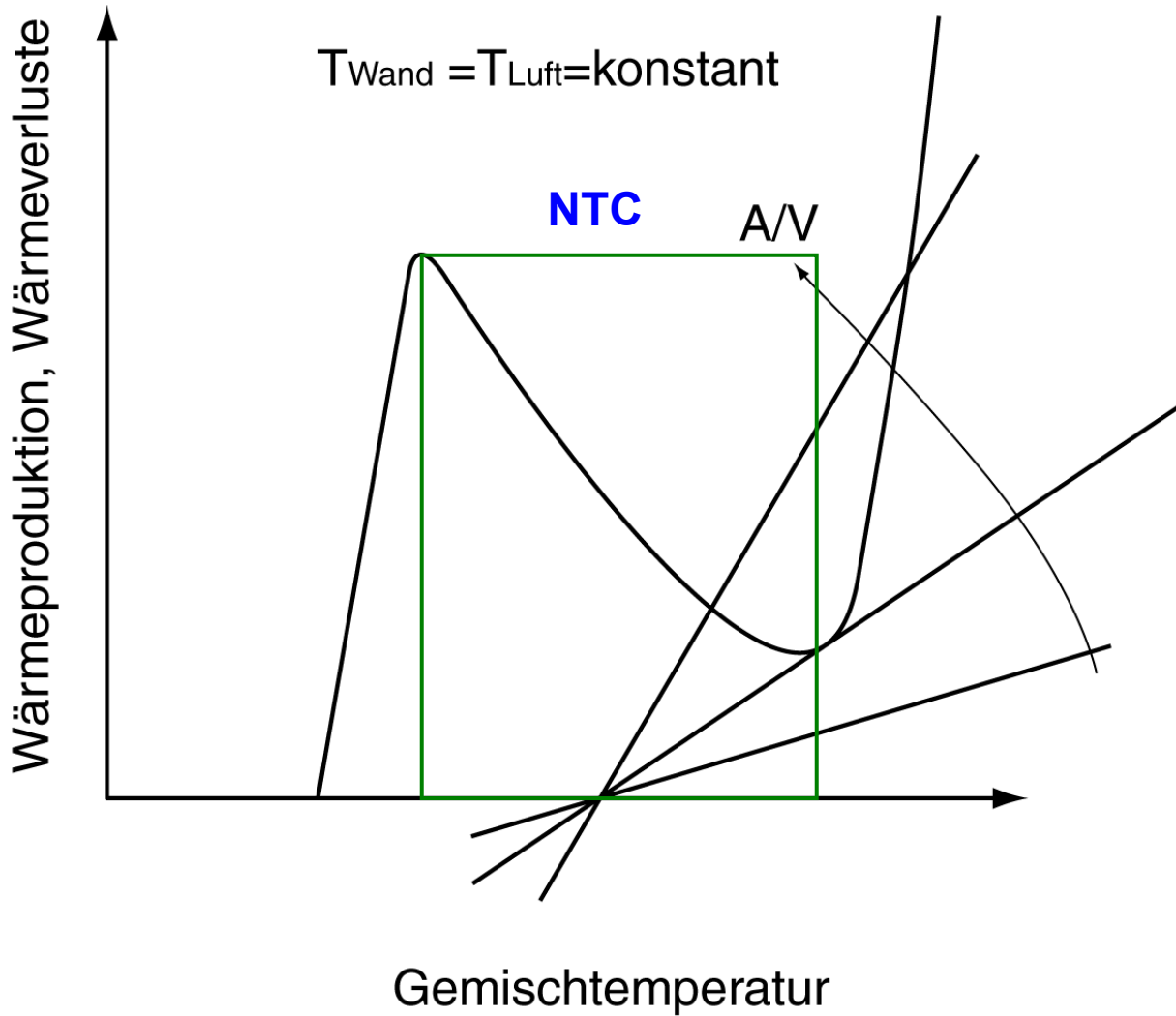


Selbstzündungen



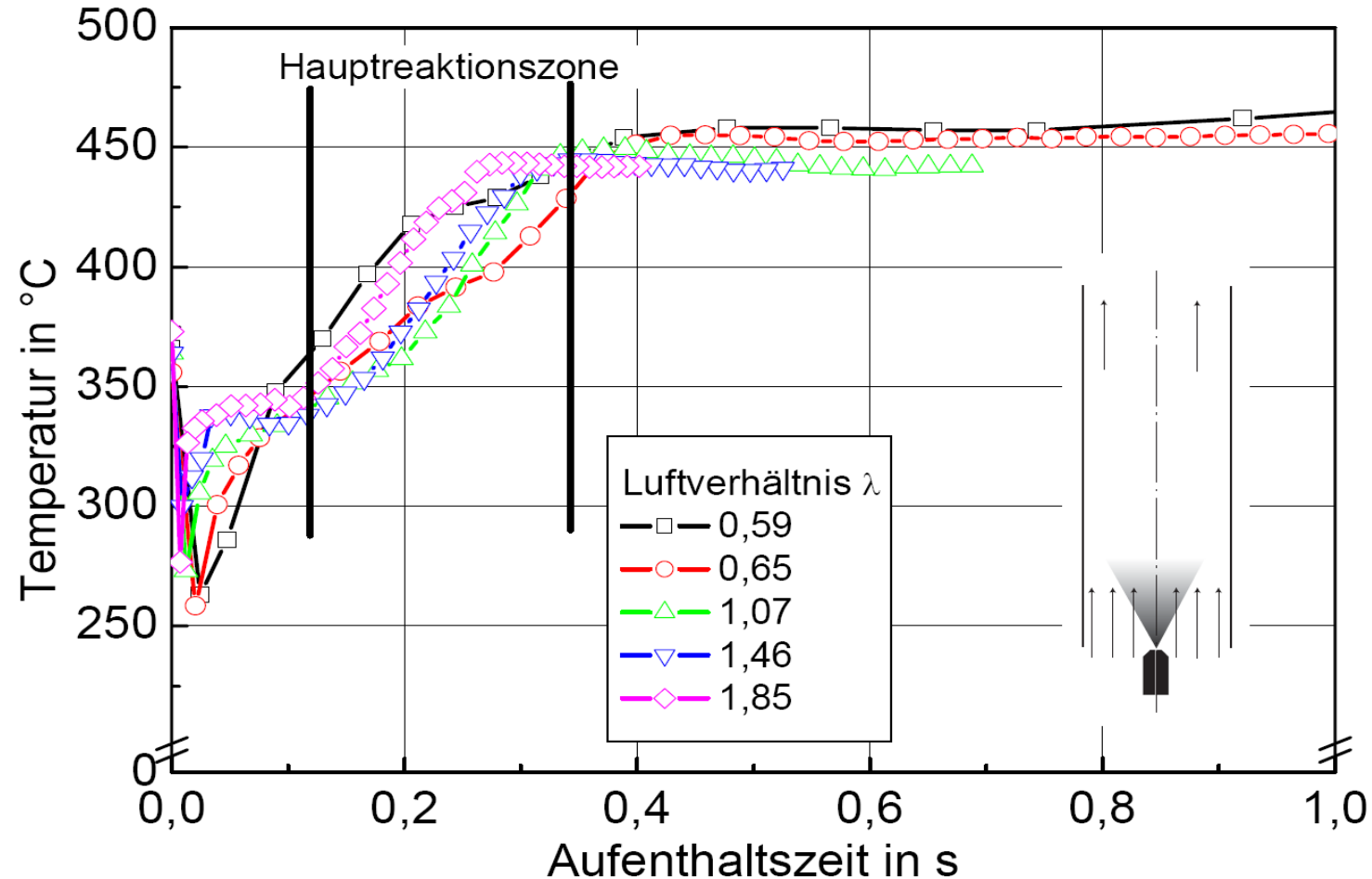
$$\frac{\dot{Q}_V}{V} = \dot{L} = \alpha \cdot \frac{A}{V} \cdot (T - T_{Wand})$$

Selbstzündungen



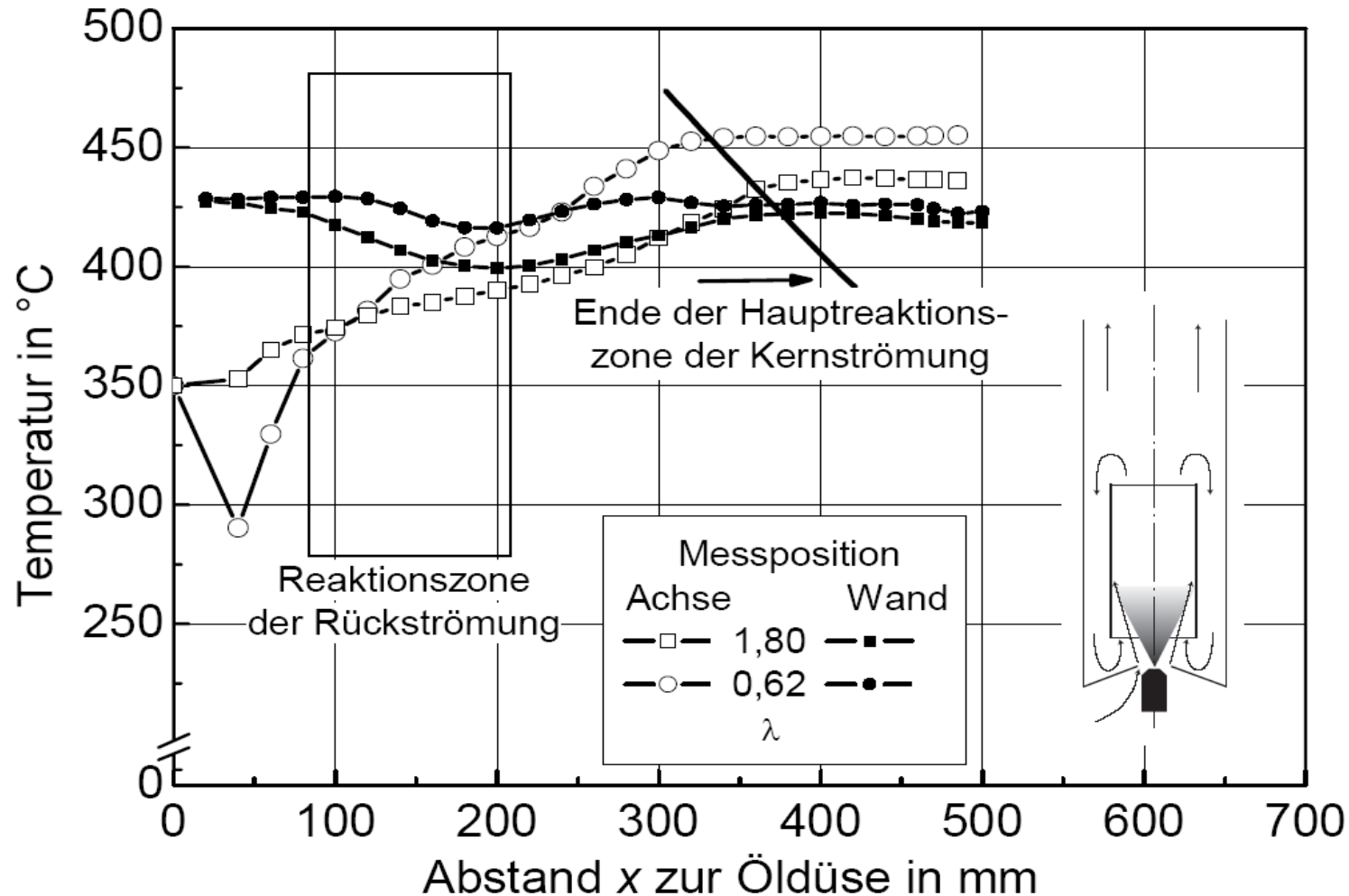
$$\frac{\dot{Q}_V}{V} = \dot{L} = \alpha \cdot \frac{A}{V} \cdot (T - T_{\text{Wand}})$$

Kolbenströmung



Temperaturentwicklung auf der Reaktorachse bei Eindüsung von Brennstoff in einen auf $\vartheta_{L,\text{ein}} = 350^\circ\text{C}$ vorgewärmten Luftstrom, Variation des Luftverhältnisses, $P = 8 - 9 \text{ kW}$, HEL; Kolbenströmung

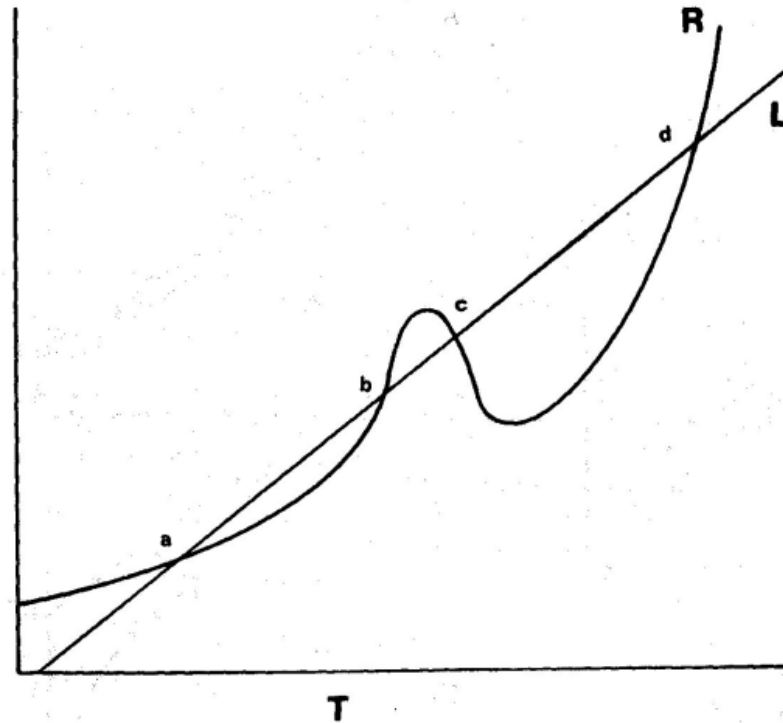
interne Rezirkulation



Temperaturentwicklung auf der Reaktorachse bei Eindüsung von Brennstoff in einen auf $\vartheta_{L, \text{ein}} = 350^\circ\text{C}$ vorgewärmten Luftstrom, Variation des Luftverhältnisses, $P = 8 - 9 \text{ kW}$, HEL; interner Rezirkulation

Thermal diagram

The relationship between heat release rate (R) and heat loss rate (L) as a function of temperature, during non-isothermal reaction, when a negative temperature dependence of R exists



There are five possible stationary states. Four are shown here as a , b , c and d . b and d are unstable, a is stable (slow reaction), c represents the state in which oscillatory cool flames can exist.