

Mikrostrukturierte Reaktoren  
zur thermischen Kopplung  
von Dampf-Reformierung und Totaloxidation von Methan

Von der Fakultät Maschinenbau  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**Oliver Marquardt**  
geboren in Hamburg

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger
Mitberichter:	Prof. Dr. rer. nat. Marcel Liauw
Tag der mündlichen Prüfung:	26. Juli 2006

Institut für Chemische Verfahrenstechnik  
der Universität Stuttgart

2006

*Das Telefon hat zu viele ernsthaft zu bedenkende Mängel für ein Kommunikationsmittel.  
Das Gerät ist von Natur aus von keinem Wert für uns.*

Western Union, 1876

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand im Forschungs- und Vorausbereich der Robert Bosch GmbH in Abstimmung mit dem Institut für chemische Verfahrenstechnik (ICVT) an der Universität Stuttgart.

Für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme der Betreuung danke ich Herrn Professor Eigenberger sehr herzlich. Hervorheben möchte ich das große Maß an gewährter Freiheit in Verbindung mit der stets vorhandenen Diskussionsbereitschaft. Herrn Professor Liauw danke ich für die Übernahme des Mitberichtes und die sorgfältige Durchsicht der Arbeit. Meinen Doktorandenkollegen am ICVT danke ich für den Austausch - stellvertretend sei Achim Gritsch genannt, der sich Fragestellungen in einem ähnlichen Themenfeld widmete.

Für die gewährte wissenschaftliche Freiheit in Verbindung mit der Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in der Abteilung *Angewandte Chemie und Energietechnik (FV/FLC)* anzufertigen, danke ich dem Abteilungsleiter, Herrn Dr. Alkemade. Der thematische Rahmen stammt von Herrn Dr. Breuer und Herrn Dr. Schiller, Arbeitsgruppenkoordinatoren in der FV/FLC. Beide haben die Arbeit stets mit einem offenen Ohr für die materiellen Wünsche und Zeit für Diskussionen gefördert. Frau Dr.-Ing. Oediger danke ich für die Fortführung der Betreuung. Ihre Erfahrungen und hilfreichen Anregungen haben die Arbeit unterstützt.

Allen Kollegen der FV/FLC danke ich für die angenehme Zusammenarbeit. Stellvertretend genannt seien Herr Kling und Herr Sänger, wobei ich die Einführung in schwäbische Weisheiten und Sprichworte nicht vergessen möchte. Den Kollegen in der Zentralwerkstatt danke ich für die sorgfältige Ausführung konstruktiver Arbeiten. Herr Dr.-Ing. Klassen und Herr Weiß haben dafür gesorgt, dass jede Verbindung heliumdicht wird. Für die Präparation und die Aufbringung katalytischer Beschichtungen gilt mein Dank allen Beteiligten der Umicore AG & Co. KG, stellvertretend möchte ich Herrn Andersch nennen.

Thomas Wich, Alexander Bosch sowie Carina Brauch-Fischer danke ich für die engagierte Unterstützung bei Reaktorkonstruktionen, der Messdatenerfassung und der experimentellen Durchführung im Rahmen von Praktikum oder Diplomarbeit. Meine Doktorandenkollegen in der FV/FLC, insbesondere Stefan Stein und Markus Backes, haben durch Humor und humorvolle Gelassenheit die örtliche Entfernung zur Universität vergessen lassen.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Maike für die unvoreingenommene Betrachtung der Reaktionstechnik aus der Sicht einer Medizinerin. Sie hat mich stets unterstützt, so manche Herausforderung mit lächelnden Augen zu meistern.



# Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	IV
Begriffsdefinitionen, Abkürzungen	VIII
Summary	IX
Zusammenfassung	XVI
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Mikrogeometrien - Hilfsmittel zur kompakten Prozessgestaltung ?</b>	<b>4</b>
2.1 Charakteristika des betrachteten Prozessschrittes, Problemstellungen . . .	7
2.2 Stand der Forschung . . . . .	8
2.2.1 Indirekt-autotherme Kopplung endothermer und exothermer Reaktionen . . . . .	8
2.2.2 Mikrostrukturierte Reaktoren: Werkzeug kinetischer Untersuchungen	12
2.2.3 Chancen mikrostrukturierter Reaktoren in Produktionsanwendungen	15
2.3 Zielsetzungen und Aufbau der vorliegenden Arbeit . . . . .	16
<b>3 Experimentelle Grundlagen</b>	<b>19</b>
3.1 Versuchsanlage . . . . .	19
3.2 Versuchsreaktoren . . . . .	22
3.2.1 Dampf-Reformierung: Flachbettreaktor, Mikroreaktoren . . . . .	22
3.2.2 Katalytische Verbrennung: Mikrostrukturierte Reaktoren . . . . .	29
3.2.3 Begleitheizung der Versuchsreaktoren . . . . .	30
<b>4 Dampf-Reformierung von Methan</b>	<b>33</b>
4.1 Stand der Forschung und Anwendung . . . . .	33
4.1.1 Industrielle Anwendung der Dampf-Reformierung . . . . .	34

4.1.2	Verfahren kleiner Leistungsklasse: Ansätze zur kompakten Reaktorgestaltung . . . . .	36
4.2	Experimentelle Untersuchungen: Flachbettreaktor . . . . .	38
4.3	Experimentelle Untersuchungen: Mikroreaktoren . . . . .	39
4.3.1	Blindaktivität . . . . .	39
4.3.2	Methan-Dampfreformierung bei kurzen Kontaktzeiten . . . . .	42
4.4	Ermittlung von Brutto-Reaktionskinetiken . . . . .	46
4.4.1	Experimente im Flachbettreaktor: Parameterschätzung . . . . .	51
4.4.2	Experimente im mikrostrukturierten Reaktor: Parameterschätzung .	53
4.5	Folgerungen: Thermisch gekoppelter Prozess . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Katalytische Verbrennung in Mikrostrukturen</b>	<b>60</b>
5.1	Katalytische Totaloxidation: Stand der Anwendung und Forschung . . . . .	61
5.2	Zielsetzung und Eingrenzung der Untersuchungen . . . . .	65
5.3	Experimentelle Untersuchungen . . . . .	65
5.3.1	Totaloxidation von Methan: Experimenteller Aufbau . . . . .	66
5.3.2	Methan-Oxidation in Mikrostrukturen . . . . .	68
5.3.3	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse, Diskussion . . .	71
5.4	Ermittlung einer Brutto-Reaktionskinetik . . . . .	82
5.5	Parametrierung der Oxidationskinetik . . . . .	87
5.6	Mikroreaktor: Vergleich der Kinetikdaten . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Modellbildung zur indirekt-autothermen Reaktionsführung</b>	<b>92</b>
6.1	Katalytische Wandreaktoren: Varianten, Eingrenzung . . . . .	93
6.2	Untersuchte Reaktorkonfiguration: Zustandsgrößen, Randbedingungen . . . . .	96
6.3	Strukturierung des Integrationsgebietes: Varianten . . . . .	98
6.4	Modellannahmen . . . . .	99
6.4.1	Allgemeine Modellannahmen . . . . .	99
6.4.2	Teilreaktionssysteme Dampf-Reformierung, Katalytische Verbrennung . . . . .	101
6.4.3	Beschreibung der Wärmetransportprozesse . . . . .	102
6.4.4	Beschreibung des Stoffübergangs . . . . .	106
6.5	Modellgleichungen . . . . .	109
6.6	Numerische Lösung . . . . .	115

<b>7</b>	<b>Modellgestützter Entwurf der gekoppelten Reaktionsführung</b>	<b>117</b>
7.1	Herleitung der Reaktorstrukturierung . . . . .	118
7.1.1	Simulationsrechnungen zur Herleitung der Reaktorstrukturierung . . . . .	120
7.1.2	Qualitative Strukturierung des Integrationsgebietes . . . . .	129
7.1.3	Festlegung der Reaktorstrukturierung . . . . .	134
7.2	Parameterabhängigkeit bei vorgegebener Reaktorstrukturierung . . . . .	135
7.2.1	Empfindlichkeit gegenüber Kinetikparametern . . . . .	136
7.2.2	Einfluss der Zulauftemperaturen . . . . .	144
7.2.3	Einfluss des Reaktordurchsatzes . . . . .	147
7.2.4	Einfluss des Wärmetransportes . . . . .	150
7.3	Charakteristische Eigenschaften und Ausblick . . . . .	153
<b>8</b>	<b>Umsetzung und Erprobung der gekoppelten Reaktionsführung</b>	<b>158</b>
<b>A</b>	<b>Ergänzende Anlagenfließbilder</b>	<b>167</b>
<b>B</b>	<b>Eingesetzte Versuchsreaktoren: Geometrie, Kennzahlen</b>	<b>171</b>
<b>C</b>	<b>Fluidzusammensetzungen, Reaktormodelle</b>	<b>174</b>
<b>D</b>	<b>Thermisch gekoppelte Reaktionsführung: Stoffdaten, Parameter</b>	<b>178</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>184</b>

# Symbolverzeichnis

## Große lateinische Symbole

$A_{K_l}$	–	Vorfaktor zur reduzierten Beschreibung der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante (Reformierungsseite), Bruttoreaktion $l$
$A_{L,i}^{flat}$	$m^2$	freier Fluidquerschnitt in Kanal $i$ , Bereich ohne Stege
$A_{L,i}^{rib}$	$m^2$	freier Fluidquerschnitt in Kanal $i$ , Bereich mit Stegen
$A_{rib}$	$m^2$	Oberfläche eines Steges (Gl. 6.9)
$A_{tot,i}^{s,flat}$	$m^2$	Querschnitt der Feststoffphase, Blechstruktur $i$ , Bereich ohne Stege
$A_{tot,i}^{s,rib}$	$m^2$	Querschnitt der Feststoffphase, Blechstruktur $i$ , Bereich mit Stegen
$D_{AB[i]}$	$\frac{m^2}{s}$	Binärer Diffusionskoeffizient zur Stofftransportbeschreibung [Kanal $i$ ]
$D_{eff}$	$\frac{m^2}{s}$	Effektiver axialer Dispersionskoeffizient (PDEX-Modell, beide Kanäle)
$E_{a,i}^{het,l}$	$\frac{kJ}{mol}$	Aktivierungsenergie in Kanal $i$ , optional: Bruttoreaktion $l$
$K_{y,l}$	–	Thermodyn. Gleichgewichtskonstante der Reaktion $l$ , molbezogen (Reformierungsseite, bezogen auf $10^5$ Pa, Temperaturfunktion)
$M_k$	$\frac{kg}{kmol}$	Molmasse der Fluidkomponente $k$
$M_{tot,i}$	$\frac{kg}{kmol}$	Molmasse des Fluidgemisches, Kanal $i$ , ortsabhängig
$M_{tot,i}^0$	$\frac{kg}{kmol}$	Molmasse des Fluidgemisches, Kanal $i$ , Reaktoreintritt
$P_{el,BZ}$	$W$	elektrische Leistungsabgabe einer Brennstoffzelle
$\dot{Q}_{Ox,max}$	$W$	freigesetzte Reaktionswärme bei Vollumsatz, Oxidation
$\dot{Q}_{SR,max}$	$W$	maximaler Wärmebedarf der Methan-Dampfreformierung
$R_m$	$\frac{kJ}{kmolK}$	allgemeine, molare Gaskonstante
$T$	$K$	Temperatur, allgemein
$T_i^K$	$K$	Mittlere Fluidtemperatur, Kanal $i$
$T_i^S$	$K$	Mittlere Wandtemperatur des Feststoffes, Blechstruktur $i$
$T_i^{ref}$	$K$	Bezugstemperatur zur Reparametrierung des Arrheniusansatzes, Kanal $i$
$T_0$	$K$	Bezugstemperatur der Stoffdaten
$U_i$		allgemeines Symbol für eine Zustandsgröße, bezogen auf Kanal $i$ (Tab. 6.2)
$U_{Cat,1}^r$	$m$	Katalytisch beschichteter Kanalumfang, Kinetikreaktor $r$ (Reformierung)
$U_{Cat,2}^r$	$m$	Katalytisch beschichteter Kanalumfang, Kinetikreaktor $r$ (Oxidation)
$U_{Cat,i}^{flat}$	$m$	Katalyt. Umfang des Kanals $i$ im Bereich ohne Stege ( $=s_{mod}$ )
$U_{Cat,i}^{rib}$	$m$	Katalyt. Umfang des Kanals $i$ im Bereich der Stege
$\dot{V}_k^0$	$\frac{ml}{min}$	Volumenstrom der Fluidkomponente $k$ , Reaktoreintritt (STP)
$\dot{V}_{tot,i}^0$	$\frac{ml}{min}$	Volumenstrom, Reaktoreintritt, bezogen auf alle Parallelkanäle, Struktur $i$



## Dimensionslose Kennzahlen

$Nu_i^{flat}$	$\frac{\alpha d_h}{\lambda^g}$	Nusselt-Zahl. Wärmeübergang, Kanal $i$ , Bereich ohne Stege
$Nu_i^{rib}$	$\frac{\alpha d_h}{\lambda^g}$	Nusselt-Zahl. Wärmeübergang, Kanal $i$ , Bereich mit Stegen (berippt)
$Pe_d$	$\frac{\rho v_m}{D_{eff}}$	Péclet-Zahl. Bezüge: ax. Dispersionskoeffizient $D_{eff}$ , hydr. Durchmesser (hier:) Verhältnis zwischen Konvektions- und Diffusionstransport
$Pr$	$\frac{\eta c_p^g}{\lambda^g}$	Prandtl-Zahl
$Re$	$\frac{\rho v_m d_h}{\eta}$	Reynolds-Zahl
$Sc$	$\frac{\eta}{\rho D_{AB}}$	Schmidt-Zahl
$Sh_i^{flat}$	$\frac{\beta d_h}{D_{AB}}$	Sherwood-Zahl. Stoffübergang, Kanal $i$ , Bereich ohne Stege
$Sh_i^{rib}$	$\frac{\beta d_h}{D_{AB}}$	Sherwood-Zahl. Stoffübergang, Kanal $i$ , Bereich mit Stegen (berippt)
$Sh_z$	$\frac{\beta z}{D_{AB}}$	Sherwood-Zahl. Stoffübergang, Formulierung bezogen auf Ortskoordinate $z$

## Kleine lateinische Symbole

$a_{1,j}$	–	Faktor zur reduzierten Beschreibung der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten (Reformierungsseite)
$b_1^{rib}$	$m$	Breite der Stege ( $b_{S,i}$ , Abb. 6.2) / kanalbegrenzenden Rippen, Blechstruktur $i$
$c_k$	%	prozentualer Molanteil der Fluidkomponente $k$ , Fluidphase
$c_{k,i}^{m,K}$	$\frac{mol}{m^3}$	molare Konzentration der Fluidkomponente $k$ , Fluidphase
$c_{k,i}^{m,W}$	$\frac{mol}{m^3}$	molare Konzentration der Fluidkomponente $k$ , Wand
$c_{p,i}^g$	$\frac{kJ}{kgK}$	spez. Wärmekapazität (Gemisch) bei konstantem Druck, Fluidraum Kanal $i$
$c^s$	$\frac{kJ}{kgK}$	spez. Wärmekapazität des Feststoffes
$d_h$	$m$	hydraulischer Kanaldurchmesser (freier Gasraum)
$e$	–	Zählvariable (Anzahl zur Parameterschätzung einbezogener Messungen)
$h_{K,i}$	$m$	Höhe des freien Fluidquerschnittes eines Kanals, Blechstruktur $i$
$k_i^{[het,l]}$	$\frac{mol}{m_{geo}^2 s}$	Häufigkeitsfaktor [Hinreaktion $l$ ], Kanal $i$ , temperaturabhängig
$k_{-1}^{[het,l]}$	$\frac{mol}{m_{geo}^2 s}$	Häufigkeitsfaktor [Rückreaktion $l$ ], Kanal 1, temperaturabhängig
$k_2^0$	$\frac{mol}{m_{geo}^2 s}$	Häufigkeitsfaktor, katalytische Oxidation (Kanal 2, $T \rightarrow \infty$ )
$k_{ref,i}^{[het,l]}$	$\frac{mol}{m_{geo}^2 s}$	präexponentieller Faktor [Reaktion $l$ ], Kanal $i$ , bezogen auf $T_i^{ref}$
$l_K$	$m$	Gesamtlauflänge zur Integration im Modell zur indirekt-autothermen Kopplung
$l_{Et}$	$m$	thermische Einlauflänge
$l_{Ev}$	$m$	hydrodynamische Einlauflänge
$\dot{m}_{Kanal,i}$	$\frac{kg}{s}$	Massenstrom durch einen Einzelkanal der Blechstruktur $i$
$\dot{m}_{tot,i}$	$\frac{kg}{s}$	Gesamt-Massenstrom in einer Blechstruktur $i$

$\dot{n}_k$	$\frac{mol}{s}$	ortsabhängiger Molenstrom der Fluidkomponente $k$
$\dot{n}_k^0$	$\frac{mol}{s}$	Molenstrom der Fluidkomponente $k$ im Reaktoreintritt
$\dot{n}_{tot,i}$	$\frac{mol}{s}$	ortsabhängiger Gesamtstrom im Kanal $i$
$\dot{n}_{tot,i}^0$	$\frac{mol}{s}$	Gesamtstrom im Reaktoreintritt, Kanal $i$
$p^0$	Pa	Gesamtdruck (Absolutdruck) als Bezugspunkt für Stoffwerte
$p_{tot[,i]}$	Pa	Gesamtdruck (Absolutdruck) [Kanal $i$ ]
$r_i^{het[,l]}$	$\frac{mol}{m^2_{geo}s}$	Reaktionsrate in Kanal $i$ , [Heterogen-Reaktion $l$ ]
$r(e)$		Vektor der Zuströmbedingungen, Versuche $e$ (Gl. 4.15)
$s_{B,i}$	$m$	Gesamthöhe der Bleches, Blechstruktur $i$
$s_{M,i}$	$m$	verbleibende Blechstärke unterhalb eines Kanals, Blechstruktur $i$
$s_{mod}$	$m$	Gesamtbreite der untersuchten Zwei-Kanal-Anordnung (PDEX-Modell)
$s_{rib}$	$\mu m$	Höhe Gasraum: Stegobenseite, Unterseite Blechstruktur (Abb. 6.3)
$v_m$	$\frac{m}{s}$	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit
$x_{ox}$	$m$	Ortskoordinate: Anfang katalyt. Beschichtungen (Oxidation, Kap. 7)
$x_{ref}$	$m$	Ortskoordinate: Anfang/Ende katalytischer Beschichtungen (Reformierung)
$w_{k,i}^0$	–	Massenanteil Fluidphase: Reaktoreintritt, Komponente $k$ , Kanal $i$
$w_{CH_4,i}^K$	–	Massenanteil Fluidphase: ortsabhängig, Methan, Kanal $i$
$w_{CH_4,i}^W$	–	Massenanteil Katalysatoroberfläche: ortsabhängig, Methan, Kanal $i$
$w_{H_2,1}^K$	–	Massenanteil Fluidphase: ortsabhängig, Wasserstoff, Kanal 1
$w_{H_2,1}^W$	–	Massenanteil Katalysatoroberfläche: ortsabhängig, Wasserstoff, Kanal 1
$y_k$	–	Molanteil der Fluidkomponente $k$ , ortsabhängig bzw. im Gleichgewicht
$y_k^0$	–	Molanteil der Fluidkomponente $k$ , Reaktoreintritt
$y_{k,i}^{air,0}$	–	Molanteil: Fluidkomponente $k$ , Kanal $i$ im Oxidationsmittelstrom (Luft)
$z$	$m$	Axiale Ortskoordinate (Reaktormodelle)

## Kleine griechische Symbole

$\alpha_i^{flat}$	$\frac{kW}{m^2K}$	Wärmeübergangskoeffizient Kanal $i$ - Feststoff, Bereich ohne Stege
$\alpha_i^{rib}$	$\frac{kW}{m^2K}$	Wärmeübergangskoeffizient Kanal $i$ - Feststoff, Bereich mit Stegen
$\alpha'_{rib,i}$	$\frac{kW}{m^2K}$	Pseudo-Wärmeübergangskoeffizient Steg - Reaktionslage, Kanal $i$
$\beta_i^{rib}$	$\frac{m}{s}$	Stoffübergangskoeffizient Kanal $i$ - Katalysator, Bereich mit Rippen
$\beta_i^{flat}$	$\frac{m}{s}$	Stoffübergangskoeffizient Kanal $i$ - Katalysator, Bereich ohne Rippen
$\delta$	–	PDEX-Reaktormodell: Geometriezeichnung, vgl. Tabelle 6.6 (Kap. 6.5)
$\eta_{tot,i}^0$	$Pa s$	dynamische Viskosität der Fluidmischung, Reaktoreintritt, Kanal $i$
$\varepsilon_{Wall,i}^r$	–	Verhältnis des katalytisch beschichteten Kanalumfangs zum geometrischen Kanalumfang in Kanal $i$ , Reaktor $r$
$\lambda_{eff}$	$\frac{W}{mK}$	effektive axiale Wärmedispersion in der Gasphase (beide Kanäle)

---

$\lambda_{tot,i}^g$	$\frac{W}{mK}$	Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches in Kanal $i$
$\lambda^s$	$\frac{W}{mK}$	Wärmeleitfähigkeit der metallischen Feststoffphase
$\lambda_{ox}$	–	Oxidationsverhältnis im Reaktoreintritt: dosierte / stöchiometrisch benötigte Menge an Oxidationsmittel
$\phi$	–	PDEX-Reaktormodell: Geometriezeichnung (Kap. 6.5, Tab. 6.6)
$\rho_{tot,i}^g$	$\frac{kg}{m^3}$	Gemischdichte im Fluidraum, Kanal $i$
$\rho_i^s$	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte der metallischen Feststoffphase, Kanal $i$
$\nu_{k,i}^{het,l}$	–	stöchiometrischer Koeffizient: Komponente $k$ in Heterogenreaktion $l$ , Kanal $i$ Edukte: negativ, Produkte: positiv
$\tau$	$s$	Verweilzeit, bezogen auf isotherme Bedingungen
$\vartheta$	$K$	Temperatur, allgemein
$\zeta_{k[i]}$	–	Ausbeute (simulierte Werte) von Komponenten $k$ [Kanal $i$ ]
$\hat{\zeta}_{k[i]}$	–	Ausbeute (Basis: Messwerte) von Komponenten $k$ [Kanal $i$ ]
$\hat{\xi}_{k[i]}$	–	Umsatz (Basis: Messwerte) der Fluidkomponenten $k$ [Kanal $i$ ]

## Große griechische Symbole

$\Delta G_{f,l}^0$	$\frac{kJ}{mol}$	freie Standard-Bildungsenthalpie (Reaktion $l$ , Kanal 1)
$\Delta G_{R,l}^0$	$\frac{kJ}{mol}$	freie Reaktionsenthalpie (Reaktion $l$ , Kanal 1)
$\Delta H_{R,i}^{het,l}$	$\frac{kJ}{mol}$	Reaktionsenthalpie der Reaktion $l$ in Kanal $i$ / Blechstruktur $i$ bei $T=1073$ K
$\Delta H_{R,t}^0$	$\frac{kJ}{mol}$	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen ( $p=10^5$ Pa) und Temperatur $t$

---

# Begriffsdefinitionen, Abkürzungen

DAGL, <i>DAE</i>	Differential-Algebraisches Gleichungssystem, <i>Differential-Algebraic Equation</i>
Katalysatorsystem	Trägerwerkstoff und Aktivkomponente (z.B. ein Edelmetall), deren Zusammenwirken die katalytischen Eigenschaften definiert
KW	Kohlenwasserstoff
Mikrostruktur	(hier:) Blechstruktur mit durchströmten Fluidquerschnitten, die einen hydraulischen Durchmesser kleiner 1 mm besitzen
direkt autotherm	Kopplung einer exothermen sowie einer endothermen Reaktion in einem Reaktor bei Reaktionsdurchführung <i>im gleichen</i> Volumen
indirekt autotherm	Kopplung einer exothermen sowie einer endothermen Reaktion in einem Reaktor bei <i>räumlich getrennter</i> Durchführung des Prozessschrittes (indirekter Wärmetausch)
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran. Protonenleitende Kunststoff-Membran, genutzt in wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen
Reaktorwerkstoff	'Substratmaterial' (hier: metallischer Werkstoff) zur Aufbringung des Katalysatorsystems
Reaktionssystem	Gesamtheit der Teil-/Bruttoreaktionen je Blechstruktur, hier: Reaktionssysteme Katalytische Verbrennung, Dampf-Reformierung
S/C	molares <i>Steam-to-Carbon</i> -Verhältnis (Reformierung, Eduktstrom)
sccm	Strömung [ $\text{cm}^3/\text{min}$ ] bei Standardbedingungen (siehe: STP)
Schlüsselkomponenten	Ausgewählte Fluidkomponenten zur eindeutigen Beschreibung der Gemischzusammensetzung
STP	Standardbedingungen: $0^\circ\text{C}$ , $p=0.1\text{ MPa}$ .
Temperaturfeld	ortsabhängiger Temperaturverlauf im Reaktor, hier: 1-D-Betrachtung
trocken, tr.	Gasanalytikmesswerte nach Auskondensation des Wasserdampfes in der Produktgas Mischung (vgl. Diagrammdarstellungen)
<i>washcoat</i>	hochporöser Keramikwerkstoff (Trägerwerkstoff), hier ortsabhängig auf das Wandmaterial aufgebracht. Die <i>Aktivkomponente</i> wird hier als eingeschlossen betrachtet.

# Summary

Stationary fuel cell systems offer a chance to produce electricity, independent from a power grid. There are several applications in the field of telecommunications infrastructure and remote housing which emphasise the need for a compact and reliable power source. Worldwide extensive research has been started in the last few years to develop components for small fuel cell systems. These systems are typically aimed at producing less than about 10 kW electrical power. The fuel cells are mostly based on a polymer-electrolyte membrane (PEM) which requires a hydrogen-containing process stream with less than 100 ppm carbon monoxide. Today most of the approaches favor a reforming reactor to produce hydrogen from hydrocarbons. Specifically, natural gas, which is composed mostly of methane, represents an energy carrier with widespread availability.

This work aims at the development of a compact steam reformer for stationary fuel cell systems producing a hydrogen-rich process stream from methane and water. The advantage of the steam reforming process compared to other reforming processes is the high concentration of hydrogen in the product stream. Anode off-gas from the fuel-cell can be used for heating this highly endothermic reaction. The steam reforming process is a well established standard process to generate a synthesis gas mixture in the chemical industry. The corresponding, heterogeneously catalysed reactions are carried out in large-scale tubular reactors. The enthalpy to drive these reactions is supplied by flame burners. In existing small-scale prototype reformers typically the reactor size has been scaled down without changing the heating concept. There is, therefore, a need for improvement of these small-scale systems in terms of compactness, weight, durability and distributed heat supply to the reforming section.

To reach a high degree of compactness, the goal of this work is the close integration between the endothermic reaction and the supply of the reaction enthalpy via a catalytic combustion reaction. The combustion of methane is chosen to provide the heat to drive the steam reforming reactions. The highly exothermic combustion enthalpy of about 800 kJ/mol is nearly four times higher than the enthalpy of the methane steam reforming reactions. Both reactions have to be carried out in the high-temperature range. Therefore, the operating temperature window of the thermally coupled reactor system lies in the range between 700 -1000 °C.

Several attempts have been made to develop a reactor that enables the integration of fast, high temperature reactions with high reaction enthalpies. Up to now the distributed release of the combustion heat is a challenging task if conventional monolithic reactor geometries are used. The reaction zones of the reforming and the combustion process

carried out in adjacent channels tend to separate. Fuel distribution concepts have been proposed to limit the evolving maximum temperature by means of a locally distributed release of the heat of combustion.

It is well known that homogenous reaction pathways gain relevance in the catalytic combustion process at temperatures above 750 °C and that sufficiently large residence times or back-mixing are a necessary prerequisite for the initiation of homogeneous gas-phase combustion. Previous works have shown that the behaviour of a thermally coupled reactor system might be improved using a wall material which is space-dependent catalytically coated. For example, *Frauhammer* proposed a pre-reaction zone for the combustion reaction in a counter-current reactor configuration [1].

Preliminary simulation studies show a high sensitivity of a thermally coupled reactor concerning the reaction kinetics in a co-current flow configuration and even more so in the countercurrent reactor. Therefore, it can be summarised that the compact integration of these two high-temperature processes in a single reactor has to be based on a thorough understanding of the reaction parameters which characterise the temperature and space dependent heat generation and the heat absorption of both coupled reaction systems. Therefore, this work is divided into two parts. In the experimental section, kinetic data are derived to describe both the steam reforming reactions and the catalytic combustion reaction of methane. For that purpose, high-temperature stable, microstructured reactors have been constructed. The kinetic information is used for the simulation of the thermally coupled process. In the following sections, the experimental procedure and the corresponding results are summarised.

## 1. Steam-reforming of methane

For the kinetic analysis of the steam reforming process, an electrically heated isothermal flat-plate reactor is designed. Additionally, kinetic data are derived using a microstructured reactor. Electrical heating by resistance wire is possible up to 800 °C in order to achieve isothermal conditions. Residence times in the range of 5 ms are accessible in the microstructured reactor. The corresponding geometry equals a catalytic wall reactor with 18 rectangular channels in parallel. The channel cross-section is in the range of 2 mm x 0.35 mm. The catalytically coated channel length of the microstructured reactor is 92 mm. The metallic reactor housing of both reactors is electrically heated in three independently controlled zones.

Using both reactor geometries, the following results can be reported for the steam reforming process:

- The microstructured reactor used allowed the access to significantly lower residence

times compared to the flat-plate reactor. Therefore, the temperature range in which the reaction is not limited by equilibrium but by reaction kinetics can be extended from 610 °C (using a flat-plate reactor) to temperatures up to 750 °C. Due to the small channel geometries, the reactions are not influenced by mass transfer limitations.

- The highly endothermic reactions which occur in the steam reforming process of methane are known to be heat-transfer limited. The residence time in the industrial process is about 5 s. Pellet-type, supported nickel catalysts are used. In this work, employing a precious metal catalyst and sufficiently small channel geometries, it could be demonstrated that there is no kinetic limitation. Nearly full equilibrium conversion is possible employing small reactors and residence times in the range of only 10-20 ms in a temperature range between 700-800 °C. This shows that catalytically coated metallic wall reactors can be used for the steam reforming process yielding a high degree of compactness. A prerequisite is the adequate supply of heat to the reforming section.

## **2. Catalytic combustion of methane**

The kinetic analysis concerning the methane combustion reaction has been carried out in a microstructured reactor. In the following, the reasons for the selection of this reactor type are explained. Conventional structured reactor geometries like monoliths have limitations with regard to kinetic analysis. The very high reaction enthalpy of the combustion process forces kinetic experiments to be conducted at lower temperatures and lower concentrations compared to the conditions of the corresponding applications. Used for highly exothermic reactions, monolith reactors can generate spatially steep temperature gradients. The temperature field in such a distributed system with high space dependant gradients is difficult to evaluate for the kinetic analysis. Catalytic plate reactors facilitate the kinetic analysis by reducing these gradients: The improved heat conductivity of the metallic walls compared to silicate ceramics like cordierite reduces the space-dependant temperature gradients. In recent years, special attention has been drawn to reactors using microstructured geometries since they offer the opportunity to suppress homogeneous combustion.

For the combustion of methane a specific microstructured reactor is constructed. This reactor combines a comparatively small channel cross-section (2 mm x 0.35 mm) with a relatively high cross-section of the surrounding metallic wall material (thickness of 9 mm, catalyst washcoated on channel surface). 18 channels are arranged in parallel.

This work investigates if this reactor can offer significant advantages if applied for highly exothermic reactions. Experiments are conducted using an exceptionally high molar

fraction of methane in the range of 5% Vol. and an air/fuel ratio of 1.2 at the reactor inlet which would be impossible without homogeneous ignition of the combustion in conventional reactors of larger diameter. Low residence times in the range of 10 ms can be achieved. In addition, the low channel cross-section increases mass and heat transfer properties (heat transfer coefficient  $\alpha \approx 500 \text{ W/m}^2\text{K}$ ) between the gas phase and the catalytically coated reactor walls significantly compared to conventional geometries. Low temperature differences between the gas phase and the reactor wall are resulting. The problem of overheating the catalytic material at atmospheric pressure, characterised by reduced convective heat transfer, does not occur. The experimental results are summarized as follows:

- Despite a high inlet concentration of 5% Vol. methane, the development of the temperature profile could be controlled in every experimental condition. Considering the measured temperatures along the channel length, the maximum temperature changes of the metallic wall material were in the range of 5 °C/min at a fixed position during transient conditions. The maximum temperature difference between two thermocouple positions on the metallic reactor surface was in the range of less than 80 °C (inlet temperature about 750 °C). This is indeed remarkable because a reaction mixture with an adiabatic temperature rise in the range of 1200 °C is used.
- Nearly full conversion of the combustion reaction was attainable with a maximum temperature of 850 °C at the reactor surface and a residence time of about 6 ms. This data shows that a compact and distributed generation of heat via a catalytic reaction is possible.
- The measured, time-dependant temperature profile in the reactor was interpolated for the kinetics evaluation. The oxidation process was considered to be a first order reaction concerning methane. Kinetic parameters are determined which allow the calculation of the exit conversion of methane, with an error of less than 5%, in the temperature range of about 750-850 °C.
- Due to the relatively high heat conductivity of the metallic wall material and the positioning of the catalytic material on the metallic wall, the catalyst temperature changed slowly. Therefore, the constructed reactor can be considered as an appropriate tool for the kinetic analysis of high temperature reactions. The small cross-section of the gas flow paths avoids possible mass and heat transport limitations in the high temperature range.

### **3. Thermal coupling: Steam-reforming and catalytic combustion of methane**

The experimental data form the basis for the simulation of the thermally coupled reactor



system. This reactor concept aims at the close integration of the exothermic combustion reaction with the steam reforming of methane which is achieved by the deposition of the respective catalysts on the metallic walls. A one-dimensional model consisting of two adjacent channels including the corresponding solid catalyst phases at the walls has been developed. A model structure is selected which offers the possibility to change the heat transfer properties to the neighbouring plate depending on the spatial coordinate. In reality, different heat-transfer properties can be realised by using channel geometries with or without ribs, which offer solid heat conduction between neighbouring plates. Also, the definition of partially coated channel geometries is allowed both for the combustion and the reforming channel. Based upon this model structure, simulation studies are carried out. Different versions for a co-current configuration of the continuous flow reactor are considered. The total length of the reaction zone of about 100 mm is kept constant. Both parallel plates for the reforming and the combustion process contain 18 channels in parallel. The results of the simulations are summarised as follows:

- The reaction engineering literature often quotes the excellent heat transfer behaviour of catalytic plate reactor. Regarding this application, it was shown that very high heat transfer rates between two adjacent, catalytically coated plates do not allow for appropriate operating conditions because the reactor cools down due to the heat withdrawn by the reforming reaction. Even a pre-reaction zone for the oxidation reaction of 10 mm length before the beginning of the reforming catalyst zone does not prevent this quenching. However, a pre-reaction zone of 15 mm length leads to a run-away of the combustion with maximum temperatures of more than 1000 °C. Obviously, the behaviour of this reactor configuration is over-sensitive to the position of the catalytically coated zones.
- In a next step, a reactor geometry and a corresponding model with reduced heat transfer properties in the core of the reactor was developed. This configuration leads to an advantageous separation of the temperature profiles of the reforming and the oxidation catalyst at adjacent plates. Again, a pre-reaction zone is implemented for the oxidation reaction to provide a sufficiently high temperature at the beginning of the reforming reaction zone. But now the catalytic coating of the plate for the reforming section is interrupted after about 5 mm for a length of 30 mm. This measure divides the withdrawal of heat into two spatially different zones and allows the temperature profile of the combustion reaction to develop in between. This provides a robust reactor configuration as a basis for further simulation studies:
- Simulation studies show that the reactor system offers robust operating conditions with limited maximum temperatures if inlet temperatures in the range of about

700-800 °C are used. Nearly full conversion is attainable in both reaction systems. Additionally, the maximum temperatures in the reactor are expected to be less than 1000 °C, even with inlet temperatures of 800 °C, and less than 950 °C with inlet temperatures of 750 °C. These results demonstrate the potential to carry out the methane steam reforming reaction in a highly compact reactor.

- A methane concentration of more than 5% Vol. is employed in the simulation studies. The special feature of the designed reactor system is a temperature controlled combustion process without any further need for complex feed distribution systems on the combustion side to limit the maximum temperatures. By a relatively high wall thickness of the metallic plates (1.0 mm) the axial distribution of the heat supplied and consumed is supported.
- Considering the coupled process, the results show that the catalysts employed need to have certain properties. Using a combustion catalyst with a relatively high activation energy of about 130 kJ/mol, a sensitive reactor behaviour concerning the inlet temperatures of the process streams results. An activation energy of the exothermic reaction in the range of 90 kJ/mol offers a strongly reduced degree of sensitivity concerning the inlet temperatures. Thus, catalysts which offer a long-term stable, comparably low degree of temperature sensitivity in the temperature range of 650-950 °C are advantageous.
- It has been shown that a decrease of the throughput can be used for a further reduction of the maximum temperature in the reactor. Therefore, an optimisation for a given application has to consider the tolerated pressure drop of both coupled reactions, the reactor weight and the allowed maximum temperatures of the materials used.
- Due to the usage of partially coated reactor surfaces the catalyst coated area could be reduced drastically for both reaction systems compared to a completely coated channel geometry of the same length. On the combustion side, a reduction of the coated area of more than 50 % is obtainable. On the reforming side, more than 70 % of the catalytic material can be saved due to the usage of a one-sided and partially coated catalytic substrate. These values are derived using the same catalytic activity as measured in the experimental section of this work.

To summarise, the experimentally based simulation results show a very promising way for the compact coupling of two reactions with high reaction enthalpies. The spatial distribution of catalytic functions and the heat transport between the adjacent plates (position of ribs) has allowed to develop a reactor system which enables the compact

integration of the two high temperature reactions. Microstructured geometries limit the temperature differences between the wall and gas phase on the combustion side. Their benefits for kinetic evaluations of exothermal high-temperature reactions are shown. Very low residence times are accessible which also support the suppression of homogeneous reaction pathways in the catalytic combustion of methane.

Finally, to prove the concept, a thermally coupled reactor made of 11 metal sheets was constructed. The geometrical data are adopted from the reactor model mentioned above. Alternatingly, metal sheets with oxidation and reforming catalyst are stacked. The experimental results are summarised as follows:

- A stable operating point with conversions about 99 % in both reaction systems could be attained. On every plate coated for the oxidation reaction (size: 130 mm x 1 mm x 47 mm), a heating power of 35 W is released by the catalytic reaction;
- The comparison between simulation and experiment shows good agreement both quantitatively and qualitatively: The predicted nearly full conversion has been reached. Furthermore, the simulated temperatures are in accordance with the temperatures measured on the reactor surface: At an operating temperature of about 800 °C, the difference is less than 40 °C for each thermocouple position;
- For the oxidation process, equivalent to the reactor simulations, a high inlet methane concentration of 8 % Vol. was employed. This concentration is about 50 % higher than the value used for the evaluation of the oxidation reaction alone. Even with these conditions the temperatures along the reactor surface keep limited. As predicted in the simulation studies, no run-away occurs. The maximum temperature measured is 896 °C.

These experimental results emphasize the usefulness of the simulation model for the development of the thermally coupled reactor. The benefits of combining small channel geometries and a catalyst coating on a metallic wall with a high thickness could be verified for the oxidation process. The proposed, axially structured reactor concept can be extended to other reactions with high reaction enthalpies.

# Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist der Entwurf eines kompakten Reaktors zur Synthesegaserzeugung mittels des Dampf-Reformierungsverfahrens. Zielanwendung ist die Wasserstoffherzeugung für dezentrale Brennstoffzellensysteme. Methan als Hauptbestandteil von Erdgas dient als Edukt. Der Wärmebedarf des endothermen Reaktionsschrittes der Dampf-Reformierung soll in thermischer Kopplung durch die katalytische Totaloxidation von Methan gedeckt werden. Beide Hochtemperatur-Reaktionsschritte (Betriebstemperatur 700-950 °C) sollen kontinuierlich in einem Reaktor, jedoch in getrennten Reaktionsräumen, durchgeführt werden. Zur konstruktiven Umsetzung wird eine Reaktorausführung in Form eines katalytischen Plattenreaktors angestrebt, bei der sich parallele Strömungskanäle für die Reformierung und Oxidation abwechseln.

Orientierende Simulationsrechnungen zu der beschriebenen Reaktorausführung zeigen, dass die verwendeten Kinetikparameter signifikante Auswirkungen auf das Systemverhalten besitzen. Kinetikdaten zu dem hier eingesetzten edelmetallbasierten Katalysatorsystem standen für die Dampf-Reformierung nicht zur Verfügung. Aufgrund der Streuung der berichteten Daten für die katalytische Oxidation kann eine Übernahme derartiger Daten nur zu einer eingeschränkten Realitätsnähe der Simulationsergebnisse führen. Zudem sind bisher keine Kinetikdaten ohne das Vorliegen von Stofftransportlimitierungen unter der Nutzung hier eingesetzter, vergleichsweise hoher Brenngaskonzentrationen von mindestens 5 Vol.-% Methan bei Umgebungsdruck bekannt geworden. Daher wurden im experimentellen Teil der Arbeit zunächst für beide Reaktionen Brutto-Reaktionskinetiken bestimmt. Ziel war die Beschreibung der Reaktionskinetik als Basis zur modellgestützten Untersuchung von Ausführungsvarianten.

Neben einem mehrzonig temperierten weitgehend isothermen Flachbettreaktor zur Untersuchung der Methan-Dampfreformierung wurden für beide Teilreaktionen spezielle mikrostrukturierte Reaktoren für kinetische Untersuchungen konstruiert. Diese Reaktoren weisen Kanalquerschnitte von zirka 2 mm x 0.35 mm auf. 18 Kanäle werden parallel in ein Blech mit 1 mm Wandstärke eingebracht. Die Reaktoren wurden als Integralreaktoren im kinetisch limitierten Bereich betrieben, der nur zirka 100 °C niedriger liegt als die Betriebstemperatur von zirka 800 °C des gekoppelten Prozess. Die Dampf-Reformierung von Methan konnte durch eine Aufteilung der Reaktionslänge in drei Heizzonen bei nahezu isothermen Bedingungen in einem Temperaturbereich bis 800 °C durchgeführt werden. Im mikrostrukturierten Reaktor können aufgrund der hohen Katalysatorbelastung Änderungen der Katalysatoraktivität besonders schnell erkannt werden. Bei der gewählten Reaktorbauform wird der Wärmeentzug durch die Reformierreaktion mittels der elektrischen Beheizung ortsnahe kompensiert. Daher kann eine Aktivitätsänderung im Reaktor

anhand von Änderungen der ortsabhängig zugeführten Heizleistung lokalisiert werden.

Für die Totaloxidation von Methan ist die Identifizierung kinetischer Parameter im relevanten Betriebsbereich (700-850 °C) mit einem Schüttungskatalysator und konventionellen Reaktorgeometrien bisher nur eingeschränkt möglich. Eine Ursache ist der vergleichsweise schlechte Wärmetransport bei Umgebungsdruck zwischen dem Gasraum und dem Katalysator, der zu hohen Katalysator-Übertemperaturen und dem Umschlag der katalytischen in die homogene Verbrennung führen kann. Der hier entworfene mikrostrukturierte Reaktor zur Totaloxidation von Methan besitzt eine vergleichsweise hohen Wanddicke, die aufgrund hoher axialer Wandwärmeleitung ein lokales Durchgehen der katalytischen Wandreaktion verhindert. So besteht der Kinetik-Reaktor aus zwei 4 mm dicken Deckblechen, zwischen denen auf einem Blech mit 1 mm Höhe die Kanalstrukturierung mit katalytisch beschichteten Wänden eingebracht ist. Die Vorteile dieser Reaktorgeometrie lauten zusammengefasst:

- Obwohl eine Brenngasmischung mit einem hohen Methangehalt von zirka 5 % Methan eingesetzt wurde (adiabate Temperaturerhöhung: 1200 °C), entwickelte sich ein Temperaturfeld mit vergleichsweise geringen Ortsgradienten von weniger als 80 °C entlang der Reaktorlauflänge von zirka 100 mm (Eintrittstemperatur um 750 °C). Ein Umschlagen der katalytischen in die homogene Verbrennung konnte in keinem Fall beobachtet werden.
- Es konnte gezeigt werden, dass nahezu vollständiger Umsatz bei einer Maximaltemperatur von zirka 850 °C und einer Verweilzeit von 6 ms erzielbar ist. Unterschiedliche Verweilzeiten von zirka 5 bis 50 ms erlauben es, die Kinetik bis zu 800 °C zu erfassen. Damit sind erstmals kinetische Untersuchungen nahe dem Temperatur- und Konzentrationsbereich der technischen Anwendung ohne eine instantane homogene Abreaktion in der Gasphase möglich. Eine realitätsnahe Bestimmung der Brutto-Kinetik ist daher zu erwarten.

Der entworfene Versuchsreaktor ermöglicht durch die genannten Eigenschaften eine definierte Untersuchung hochgradig exothermer Reaktionen in Parameterbereichen, die mit konventionellen Reaktorgeometrien verschlossen bleiben. Homogenreaktionen werden durch die Kombination aus niedrigen Verweilzeiten und engen Kanaldurchmessern mit hohen Wärmeübergangskoeffizienten (um 500 W/m<sup>2</sup>K) unterdrückt. Als Ergebnis folgt, dass die katalytische Methan-Verbrennung in einem Reaktor, der sich durch vergleichsweise kleine Kanaldurchmesser in der Größenordnung von 0.6 mm auszeichnet, bei hohen Brenngaskonzentrationen im Prozentbereich kontrolliert durchzuführen ist.

Zwar zeigte insbesondere der zuerst beschichtete mikrostrukturierte Reformierungsreaktor eine ungleichmäßige und zum Teil fehlende Beschichtung. Das war darauf zurückzuführen, dass die Innenwände des fertig verschweißten Gehäuses erst nachträglich mit Katalysator beschichtet wurden. Diese Schwierigkeiten konnten für künftige Anwendungen dadurch überwunden werden, dass erst die Beschichtung und dann der Zusammenbau erfolgt. Trotzdem waren die Ergebnisse der Kinetik-Versuche so aussagekräftig, dass damit ein detailliertes Modell für die Simulation des thermisch gekoppelten Prozesses parametrisiert werden konnte.

Die nachfolgenden Simulationsrechnungen waren auf die Gleichstromführung von Brenngas und Reformiergas konzentriert. In der Literatur wird häufig der überaus gute Wärmeübergang zwischen den benachbarten Blechstrukturen derartiger Wärmetauscheraktoren als Vorteil angeführt. In Simulationsrechnungen mit den ermittelten Kinetikdaten konnte für die betrachtete Anwendung dieser scheinbare Vorteil als Nachteil identifiziert werden: Bei einem durchgängig engen thermischen Kontakt der benachbarten Blechstrukturen sind die Wandtemperaturen näherungsweise identisch. Da die Reformierkinetik des eingesetzten Edelmetallkatalysators schneller war als die Oxidationskinetik, führte der Wärmeentzug durch die Reformierreaktion zu einem Temperaturabfall in den benachbarten, der Oxidation zugeordneten Blechen und damit einem Quenchen der katalytischen Verbrennung. Die Minderung der Wärmeentwicklung kann zum Auskühlen des Reaktors im stationären Zustand führen.

Durch die Einführung einer oxidationsseitigen Vorreaktionszone kann eine hinreichend hohe Eintrittstemperatur sichergestellt werden. Dennoch kann die Wärmefreisetzung der Oxidationsreaktion durch den anschließenden reformierungsseitigen Wärmeentzug übermäßig beeinträchtigt werden, so dass der Reaktor auskühlt. Daher wurde eine neuartige Reaktorausführung entworfen, welche die genannten Nachteile vermeidet. Dabei werden sowohl die für den Wärmetransportprozess entscheidenden Stegstrukturen zwischen den abwechselnd gestapelten Blechen der Reformierung und Oxidation als auch der Ort der Katalysatoraufbringung auf die Blechstrukturen ortsabhängig gestaltet. Simulationsrechnungen zeigen, dass die Kombination folgender Maßnahmen zu hohen Umsätzen mit oxidationsseitig ausreichend hohen ( $> 700\text{ °C}$ ), jedoch im Maximum begrenzten Temperaturen ( $< 950\text{ °C}$ ) führen kann:

- Nahe dem Ein- und Austrittsbereich erhöhen metallische Stege den Wärmeübergang zwischen den benachbarten Blechen. Die Blechgeometrie in der Reaktormitte wird hingegen so ausgebildet, dass eine stegfreie Anordnung paralleler Platten entsteht. Dadurch kann erreicht werden, dass sich die oxidations- und reformierungsseitigen Wandtemperaturverläufe unabhängiger voneinander entwickeln. Die Beibehaltung der oxidationsseitigen Vorreaktionszone erzeugt ein ausreichend hohes Temperatur-

niveau, das dem Wärmeentzug durch die Reformierungsreaktion entgegengewirkt. Vergleichsweise hohe Blechwandstärken von jeweils 1 mm begrenzen über die axiale Wandwärmeleitung die oxidationsseitige Maximaltemperatur.

- Durch eine ortsabhängige Aufbringung der katalytischen Beschichtung kann der Ort des Wärmeabzuges beeinflusst werden. Reformierungsseitig wird der katalytisch beschichtete Bereich zweigeteilt ausgeführt. Auf eine kurze erste Reaktionszone einer Länge von zirka 5 mm zur Teilumsetzung des noch konzentrierten Eduktstromes folgt ein breiterer inerte Bereich mit einer Länge von 30 mm. In Kombination mit dem verringerten Wärmeübergang zwischen den Blechstrukturen kann sich hier oxidationsseitig ein Temperaturmaximum ausbilden. Dieses Maximum bleibt begrenzt durch die Wärmeleitungseffekte im Feststoff, den Wärmeentzug über die Stegstrukturen in der Nähe der reformierungsseitigen Beschichtungen sowie durch den intensivierte Gas-Wand-Wärmeübergang.

Der entworfene, thermisch gekoppelte Reaktor bietet folgende Eigenschaften:

- Betreibbarkeit in einem breiten Bereich an Fluideintrittstemperaturen: Simulationsrechnungen zeigen ein stabiles Betriebsverhalten bei hohen Umsätzen für einen Eintrittstemperaturbereich zwischen 700-800 °C. Die Maximaltemperatur im Reaktor bleibt auch bei ungünstigen Randbedingungen auf zirka 950 °C begrenzt, sofern die Katalysatoraktivitäten bekannt und zeitunabhängig sind. Eine reformierungsseitige Katalysatoralterung kann jedoch bei dem Maximaldurchsatz zu Spitzentemperaturen von mehr als 1000 °C führen.
- Verringerung der katalytischen Oberfläche: Da oxidationsseitig nur eine einseitige katalytische Beschichtung der Blechstruktur betrachtet wird, ergibt sich eine Verringerung der beschichteten Oberfläche um zirka 50 % verglichen mit konventionellen Monolithreaktoren. Trotzdem wird nahezu Vollumsatz erzielt. Reformierungsseitig kann die katalytisch beschichtete Fläche sogar um mehr als 70 % bezogen auf eine allseits beschichtete Kanalgeometrie gleicher Länge reduziert werden.

Erstmals konnte für die vorliegende Anwendung gezeigt werden, dass sowohl durch eine gezielte ortsabhängige Gestaltung des Wärmeübergangs zwischen den Blechstrukturen als auch durch eine ortsabhängige Festlegung der Katalysatorposition signifikante Vorteile hinsichtlich der Temperaturführung erzielt werden können. Eine gezielte Verringerung der beschichteten Katalysatorfläche geht dabei mit einer Verringerung der Maximaltemperatur einher. Die Einhaltung einer Temperaturobergrenze von zirka 950 °C eröffnet Chancen auf eine kommerzielle Realisierung derartiger Reaktorsysteme. Allerdings müssen

Vergiftungs- sowie Alterungsphänomene der beiden Katalysatorsysteme ausgeschlossen oder über zusätzliche Eingriffe kompensiert werden.

Abschließend wurde zur Erprobung des thermisch gekoppelten Betriebes ein Prototyp-Reaktor gefertigt. Neun gestapelte Bleche, die mit Kanälen strukturiert sind, werden von zwei unstrukturierten Blechen eingeschlossen. Die Reaktorgeometrie sowie die Orte der Katalysatoraufbringung wurden so gewählt, dass eine Übereinstimmung mit dem Simulationsmodell besteht. Dieser Reaktor wurde mit folgenden Ergebnissen in einem Betriebspunkt erprobt:

- Umsätze von zirka 99 % konnten in beiden Reaktionssystemen erreicht werden. Oxidationsseitig wird im Reaktionsbereich je Blechstruktur (Maße: 130 mm x 1 mm x 47 mm) eine Wärmeleistung von 35 W frei.
- Der Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt eine gute Übereinstimmung. Erstens entspricht der Temperaturverlauf und die Lage der Maximaltemperatur qualitativ der entsprechenden Simulationsrechnung. Zweitens deckt sich das quantitative Verhalten im Rahmen der erwarteten Genauigkeit mit dem experimentellen Ergebnis: Der Unterschied zwischen simulierten und gemessenen Temperaturen beträgt stets weniger als 40 °C bei einer Betriebstemperatur von zirka 800 °C. Drittens lässt auch das Ergebnis der Modellrechnung Vollumsatz erwarten.
- Oxidationsseitig wurde analog zu den Simulationsrechnungen erstmals eine Eduktgasmischung mit einer sehr hohen Brenngaskonzentration von 8 Vol.-% eingesetzt. Trotz einer adiabaten Wärmetönung dieser Gasmischung von zirka 1700 °C bleibt die Wärmeentwicklung lokal begrenzt. Der Reaktorsimulation entsprechend erfolgt kein Durchgehen der Reaktion. Die gemessene Maximaltemperatur auf der Reaktoroberfläche beträgt 896 °C bei einer Zulauftemperatur von 750 °C. Die Temperaturunterschiede auf der Reaktor-Oberfläche betragen demnach zirka 150 °C.

Zum einen konnte gezeigt werden, dass das Experiment ähnliche Ergebnisse wie das Simulationsmodell liefert. Ein stationärer Betrieb des entworfenen Reaktors bei hohen Umsätzen ist problemlos möglich. Zum anderen unterstreichen die Ergebnisse den Nutzen kleiner Kanalquerschnitte auf der Oxidationsseite in Kombination mit partiellen katalytischen Beschichtungen, die auf Bleche vergleichsweise hoher Wandstärke aufgebracht werden. Der vorgestellte Reaktoraufbau eröffnet somit einen überprüften Weg zur kompakten thermischen Kopplung zwischen der Dampf-Reformierung und der katalytischen Oxidation von Methan. Weiteres Potenzial zur Maximaltemperaturabsenkung besteht durch eine Eduktverdünnung oder die Verringerung der Durchsätze. Weiterer Untersuchungsbedarf besteht insbesondere hinsichtlich des Alterungsverhaltens der Katalysatoren, da Alterungseffekte die Betriebbarkeitsgrenzen beeinflussen können.



# Kapitel 1

## Einleitung

Der Einsatz konventioneller Primärenergieträger zur Gewinnung der hochwertigsten Energieform, Elektrizität, wird weltweit zunehmen. Im Zeitraum von 1990 - 2030 wird eine weltweite Verdoppelung der jährlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen erwartet, sofern keine deutlichen Gegenmaßnahmen zur Abmilderung dieses Trends ergriffen werden [2]. In dieser Studie der Europäischen Union wird ein Anstieg des Weltenergiebedarfes von jährlich 1.8 % zwischen den Jahren 2000 und 2030 zugrundegelegt. Als Annahme für dieses Referenzszenario wird von keinen technologischen Durchbrüchen in diesem Zeitraum ausgegangen. Erdgas würde demnach im Jahre 2030 zirka 25 % der Weltenergieversorgung abdecken. Überdies zeigt das zitierte Szenario einen Anstieg des Anteils von Erdgas zu Stromerzeugungszwecken. Überlagert wird diese Entwicklung von einem absoluten Anstieg der Elektrizitätsproduktion von zirka 3 % pro Jahr. Demnach ergibt sich eine Wachstumsrate des weltweiten Erdgasbedarfes von zirka 3 % bis zum Jahre 2030 [2, S. 24].

Technologien zur effizienteren Nutzung der erzeugten Energie können den Anstieg der jährlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen verlangsamen. Sofern eine Energieeinsparung bei den elektrischen Verbrauchern nicht möglich ist, kommt dem Einsatz regenerativer Energieträger wie Biogas verstärkte Bedeutung zu. Wirkungsgradverbesserungen im Prozess der Erzeugung elektrischer Energie können wertvolle Unterstützung leisten.

Bei der Betrachtung alternativer Stromerzeugungsverfahren hat die Brennstoffzelle in den vergangenen Jahren besondere Aufmerksamkeit gewonnen. So findet die dezentrale, autarke Erzeugung von Strom und Wärme durch Brennstoffzellensysteme seit einigen Jahren verstärktes Interesse in der heiztechnischen Industrie. In vielen besiedelten Regionen der Welt sind Erdgasnetze und -anschlüsse in zahlreichen Haushalten vorhanden. Der Einsatz dieses Energieträgers zur dezentralen Stromproduktion bietet sich daher an.

In der Erforschung und Erprobung befindliche Brennstoffzellen-Systeme verfügen zumeist über eine maximale elektrische Leistung im Bereich von 1-250 kW. Für derartige Kraft-Wärmekopplungs-Anlagen werden zirka 35 % elektrischer und mindestens 80 %

Gesamtwirkungsgrad des Systems angestrebt. In Konkurrenz zu brennstoffzellenbasierten Systemen stehen sogenannte Mikro-Kraft-Wärmekopplungsanlagen. Diese basieren auf konventionellen Technologien wie Verbrennungsmotoren oder Mikro-Gasturbinen. Für diese Systeme wurden elektrische Wirkungsgrade in der Größenordnung von 25-30 % sowie Gesamtwirkungsgrade von zirka 85 % berichtet [3, S. 8, S. 13]. Chancen für den Einsatz brennstoffzellenbasierter Systeme können durch die gegenüber konventionellen Technologien verringerten Emissionen sowie die potenziell erhöhten elektrischen Wirkungsgrade entstehen.

Voraussetzung zur Akzeptanz derartiger Brennstoffzellen-Systeme beim Verbraucher sind neben Kostengesichtspunkten eine hohe Verfügbarkeit, Betriebssicherheit sowie Kompaktheit. Die Untersuchungen in dieser Arbeit haben zum Ziel, den Prozessschritt der Methan-Dampfreformierung unter besonderer Berücksichtigung der genannten Anforderungen zu optimieren. Diese Reaktionsstufe stellt den ersten notwendigen Prozessschritt zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gemisches zum Betrieb von Niedertemperatur-Brennstoffzellen dar.

Die Dampf-Reformierung von Methan ist eine stark endotherme Reaktion. Entwicklungsbedarf besteht daher hinsichtlich einer kompakten Beheizung eines derartigen Reformierungsreaktors für dezentrale Anwendungen. Eine Steigerung der Kompaktheit erscheint insbesondere durch eine enge thermische Kopplung an eine Verbrennungsreaktion möglich. Katalytische Brennverfahren ermöglichen eine Wärmefreisetzung auf engem Raum. In der vorliegenden Arbeit wird betrachtet, welche Möglichkeiten und Grenzen die thermisch eng gekoppelte katalytische Wärmefreisetzung im gleichen Reaktor bietet.

An die Wasserstofferzeugung werden außerdem folgende Anforderungen gestellt:

- Breite Variationsmöglichkeit der Wasserstoffproduktion (Lastspreizung);
- Energieeffizienz;
- Hohe Kompaktheit.

Die Nutzung von Mikrogeometrien in verfahrenstechnischen Prozessen, umschrieben mit dem Begriff *Mikroreaktionstechnik*, erfährt derzeit ein großes forschungsseitiges Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit werden durch den Einsatz von Reaktoren mit vergleichsweise kleinen Strukturabmessungen Vorteile für die temperaturkontrollierte Durchführung der Verbrennungsreaktion erwartet (Kap. 2.1). Dabei erfolgt eine Differenzierung nach dem möglichen Einsatzzweck der Mikrostrukturen:

- 
- Zum einen wird untersucht, inwieweit die Mikroreaktionstechnik *Vorteile bei der Gewinnung kinetischer Parameter* stark wärmegetönter Reaktionen bietet.
  - Zum anderen wird für die genannte Anwendung basierend auf den experimentellen Ergebnissen das Potenzial des Einsatzes kleiner Strukturabmessungen in einem Reaktor zur *technischen Synthese* betrachtet. Anhand der Betriebserfahrungen mit mikrostrukturierten Kinetik-Reaktoren sowie Simulationsrechnungen zur Auslegung des thermisch gekoppelten Reaktorsystems wird gezeigt, für welche der betrachteten Reaktionen der Einsatz kleiner Strukturabmessungen sinnvoll ist.

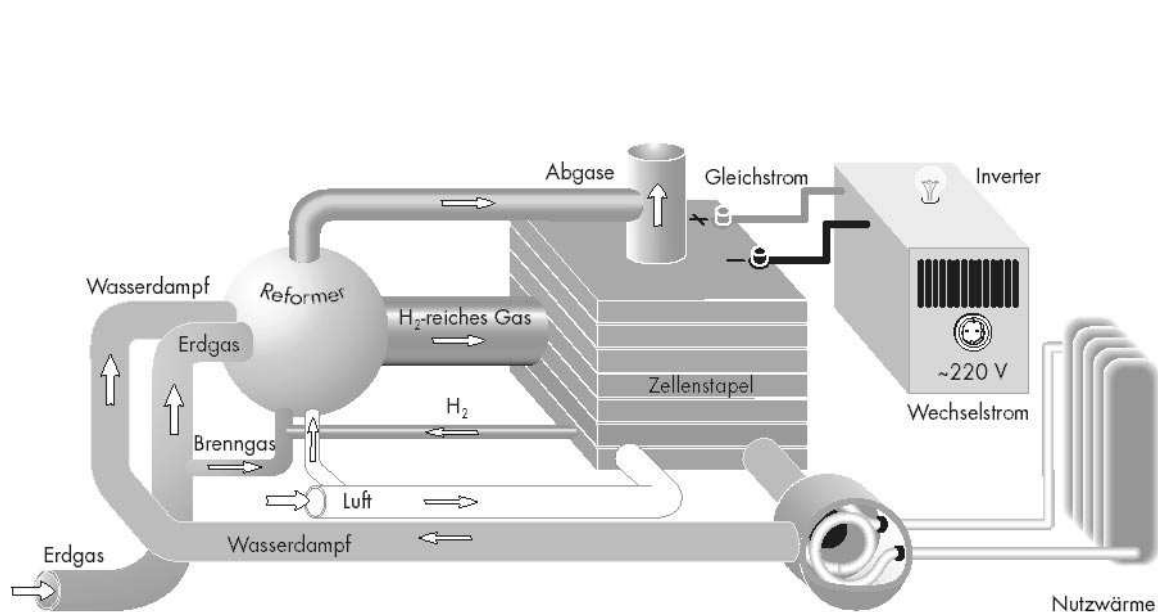
# Kapitel 2

## Mikrogeometrien - Hilfsmittel zur kompakten Prozessgestaltung ?

Die wesentlichen Elemente der dezentralen Wasserstofferzeugung für PEM-Brennstoffzellen werden zunächst vorgestellt. Als Edukt wird in dieser Arbeit vereinfacht Methan als Hauptbestandteil von Erdgas betrachtet. Abb. 2.1 zeigt die Apparateverschaltung und die Peripherie eines stationären Brennstoffzellen-Gesamtsystems. Die teilweise Rückführung von Stoffströmen prägt das Verfahrenskonzept. Die Brennstoffzelle erzeugt Gleichstrom, der mittels eines Inverters in eine haushaltsübliche Wechselspannung umgewandelt wird. Nutzwärme kann je nach Systemkonzept durch die Abwärme der Brennstoffzelle oder ergänzend auch durch zusätzliche Abgas-Brenner erzeugt werden.

Der wasserstofferzeugende Vorprozess eines Brennstoffzellensystems ist in Abb. 2.1 vereinfacht mit dem Begriff *Reformer* bezeichnet. Abb. 2.2 zeigt das zugehörige Verfahrensfließbild eines derartigen Reformers gegliedert in einzelne Reaktionsstufen. In Reaktor R 1 laufen im Temperaturbereich zwischen 650-950 °C die Reaktionen der Methan-Dampfreformierung ab. Die Haupt-Reaktionen verlaufen weitgehend gleichgewichtslimitiert. Abb. 2.3 zeigt die Gleichgewichtslage für ein technisch relevantes molares Verhältnis zwischen Wasserdampf und Kohlenstoff (*steam-to-carbon-Verhältnis*) von  $S/C=3$ . Demnach sind alleine aus thermodynamischen Gründen Temperaturen von mindestens 650 °C erforderlich, um etwa 95 % des Methans umzusetzen. Die Rechnungen wurden für Umgebungsdruck durchgeführt. Der Betriebsdruck in kleinen stationären Brennstoffzellensystemen wird in ähnlicher Größenordnung liegen. Erhöhte Drücke würden die Verdichtung von Methan erfordern und daher den elektrischen Wirkungsgrad mindern.

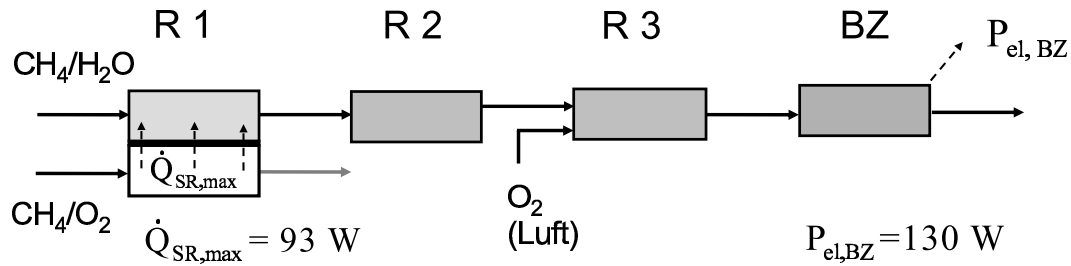
Nach der Reformierungsstufe R 1 liegt ein Gasgemisch vor, welches im wesentlichen Wasserstoff, Wasserdampf sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthält. Die Produktzusammensetzung entspricht oberhalb einer Katalysatortemperatur von zirka 750 °C genähert der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung bei der Austrittstemperatur des Reformierreaktors R 1 (Abb. 2.3). Aufgrund der geringen Kohlenmonoxidver-



**Abbildung 2.1:** Stationäres Brennstoffzellen-Gesamtsystem einschließlich Wasserstofferzeugungseinheit (Reformer) basierend auf dem Verfahren der Dampf-Reformierung: Simultane Strom-/Wärmeerzeugung. Quelle: [4, S. 5].

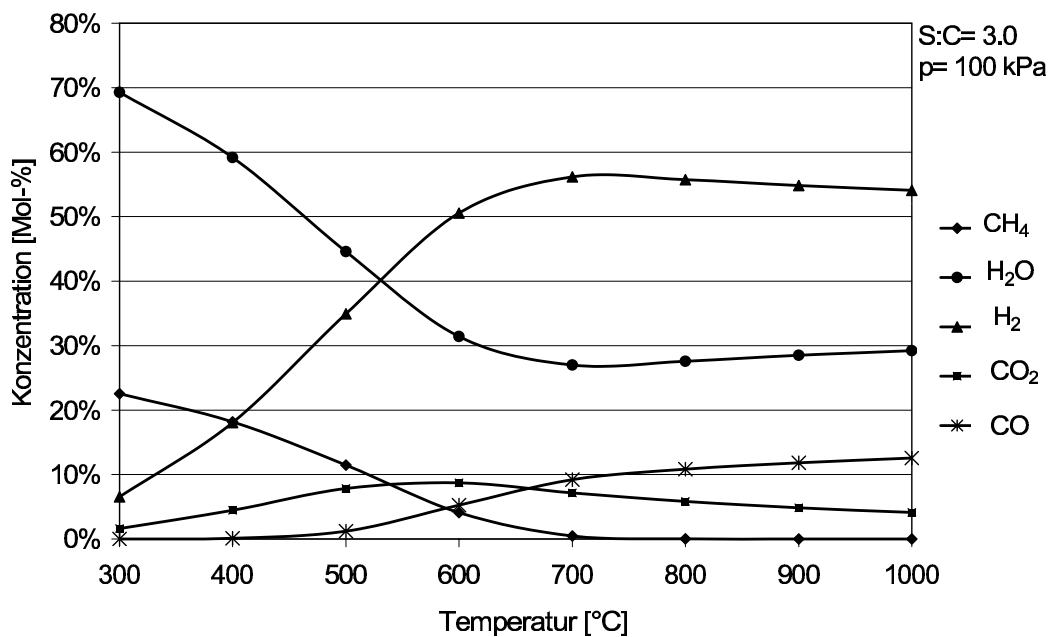
träglichkeit der PEM-Brennstoffzellen ist eine CO-Abreicherung in nachfolgenden Reaktionsstufen notwendig: Ein Wasser-Gas Shift-Reaktor R 2 zur weitgehenden Umsetzung des entstandenen Kohlenmonoxids in Kohlendioxid schließt sich daher an. Dieser Reaktionsschritt wird bei zirka 300-350 °C durchgeführt. Bei derartig verringerten Temperaturen ist die Umsetzung des Kohlenmonoxids mit Wasserdampf zu weiterem Wasserstoff sowie Kohlendioxid thermodynamisch begünstigt. Auf diese Weise kann die Kohlenmonoxid-Konzentration auf 1-2 Vol.-% abgesenkt werden. Daran schließt sich meist eine *selektive CO-Oxidation* unter Luft-Zudosierung bei zirka 160 °C an, in der der CO-Gehalt unter den für Membranbrennstoffzellen tolerablen Maximalwert von etwa 100 ppm gesenkt werden kann (Reaktor R 3).

Die Brennstoffzelle kann das anodenseitig zugeführte wasserstoffhaltige Gasgemisch nicht vollständig umsetzen. Das sogenannte Anodenabgas wird daher zur Wärmeerzeugung genutzt. In Abb. 2.1 ist dieser Stoffstrom vereinfacht als zum Reformer zurückgeführter Wasserstoff-Strom gezeigt. Durch seine Verbrennung kann der Energiebedarf der endothermen Dampfreformierung teilweise gedeckt werden, was einen Vorteil gegenüber Alternativverfahren wie der autothermen Reformierung darstellt.



- R 1** : Dampf-Reformierung, indirekt beheizt  
**R 2** : Wasser-Gas-Shift  
**R 3** : Selektive CO-Oxidation  
**BZ** : PEM-Brennstoffzelle (Anodenseite)

**Abbildung 2.2:** Einbindung des Reformierungsprozessschrittes R 1 in den Gesamtprozess. Die Obergrenze des notwendigen Wärmeeintrages in die Reformierung  $\dot{Q}_{SR,max} = 93 \text{ W}$  und die elektrische Leistung der Brennstoffzelle  $P_{el,BZ}$  beziehen sich auf die Bilanzierung im Anhang C.



**Abbildung 2.3:** Dampf-Reformierung von Methan: Fluidzusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht (S/C=3).

## 2.1 Charakteristika des betrachteten Prozessschrittes, Problemstellungen

Die vorliegende Arbeit wird auf Untersuchungen zur kompakten Reaktionsführung des Hochtemperaturprozesses der Dampf-Reformierung von Methan fokussiert. Dabei soll die Wärmezufuhr für diese endotherme Reaktion in enger thermischer Kopplung mit der katalytischen Methan-Verbrennung gemäß Abb. 2.2 erfolgen.

Folgende Forderungen an das gekoppelte System aus Reformierung und katalytischer Verbrennung legen nahe, dafür das Potenzial der Mikroreaktionstechnik zu untersuchen:

- Günstiges Wärmemanagement durch enge Kopplung von Wärmefreisetzung und Wärmeaufnahme;
- Vermeidung unerwünschter Stofftransportlimitierungen;
- Vermeidung spontaner Wärmefreisetzung durch Umschlag der katalytischen in die homogene Verbrennung.

Es wird erwartet, dass Reaktoren mit besonders kleinen Strukturabmessungen vorteilhafte Eigenschaften besitzen, um die genannten Forderungen zu erfüllen. So führt eine deutliche Verkleinerung der Abmessungen fluidführender Strukturen zu einer Intensivierung der Wärme- und Stoffübergangsprozesse. Vergleichbare Vorteile sind für Monolithgeometrien aus der Abgaskatalyse bekannt: Die Transportwege zwischen Kanalströmung und Katalysatoroberfläche sind sehr klein und konstant. Eine enge Verweilzeitverteilung ist erzielbar. In Kap. 5 wird gezeigt, dass dadurch auch eine unkontrollierte homogene Abreaktion auf der Verbrennungsseite vermieden werden kann.

Eine Grundvoraussetzung bei der Prozessführung ist eine enge Kopplung der Wärmefreisetzung in der Verbrennungsreaktion mit dem Reaktionsbereich der Dampf-Reformierung. So beträgt die adiabate Temperaturerniedrigung bei der vollständigen Umsetzung eines Methan-Wasserdampf-Gemisches mit 25 Vol.-% Methan zirka 1000 °C. Unter der Annahme, dass zur Vermeidung von Rückreaktionen am Austritt der Reaktionsstufe eine Temperatur von mindestens 700 °C vorliegen soll, wäre somit eine Eintrittstemperatur von zirka 1700 °C bei adiabatem Betrieb der Dampf-Reformierung erforderlich, was technisch nicht realisierbar ist. Daher basieren alle großtechnischen Verfahren zu einem gewissen Grade auf einer *örtlichen Überlappung der Wärmelieferung und des Wärmeentzugs*. Dazu werden Festbett-Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die an der Außenseite durch mehrere Gasbrenner mit einer Flammentemperatur von zirka 1900 °C beheizt werden.

Dabei ist bekannt, dass in großtechnischen Reaktoren der Reaktionsumsatz primär durch den Wärmeübergang von den Brennern in die Katalysatorschüttung limitiert wird [5]. Begrenzend wirkt insbesondere der gasseitige Übergang an der Außenseite der Reformierreaktorrohre. Kosten-Nutzen-Abwägungen verhinderten bisher einen breiten industriellen Einsatz außenseitig berippter Rohre zur Erhöhung der Kompaktheit [6]. Neben der Wärmetransportlimitierung auf der Außenseite der Reformierrohre ist auch der Wärmetransport in die pelletförmige Katalysatorschüttung limitierend. So erreicht die Temperaturdifferenz zwischen der äußeren Rohroberfläche und der eindimensional modellierten Gastemperatur entlang der Rohrlauflänge Werte bis zu 80 °C, zumal industrielle Reformer bei sehr hohen Wärmestromdichten, zirka 60-75 kW/m<sup>2</sup>, betrieben werden [7]. Eine weitere Forderung stellt die weitgehende Rückgewinnung der latenten Wärme aus dem Reaktionsbereich durch weiterentwickelte Reaktorkonzepte (Kap. 4.1.1) dar.

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Reaktor-Prototypen für stationäre Brennstoffzellensysteme entworfen [8]. Der Reformierungskatalysator wird dabei auf einen Wabenkörper in Form eines Hohlzylinders aus einem keramischen oder metallischen Substrat aufgebracht. Im Innenraum wird zur Beheizung ein Flammen- oder Porenbrenner angeordnet. In manchen Realisierungen werden anstelle des Wabenkörpers wie im großtechnischen Prozess Katalysatorpellets eingesetzt.

Ähnlich wie bei großtechnischen Reformern stellt sich hier die Herausforderung des gleichmäßigen und ausreichenden Wärmeantransportes der Verbrennungswärme zum Reformierungskatalysator. Aufgrund der stark endothermen Dampf-Reformierungsreaktionen können sich deutliche Temperaturgradienten in allen Raumdimensionen ausbilden. Für die hier betrachteten Kleinanwendungen ist eine Vervielfältigung der Brenneranzahl zur gleichmäßigeren Wärmelieferung nicht wirtschaftlich. Daher befinden sich seit einigen Jahren neuartige strukturierte Reaktoren in der Erforschung, die auf katalytischen Brennverfahren zur Wärmelieferung basieren (Kap. 4.1.2). Dadurch wird eine Wärmefreisetzung in unmittelbarer Nähe zum Reformierkatalysator möglich.

## **2.2 Stand der Forschung**

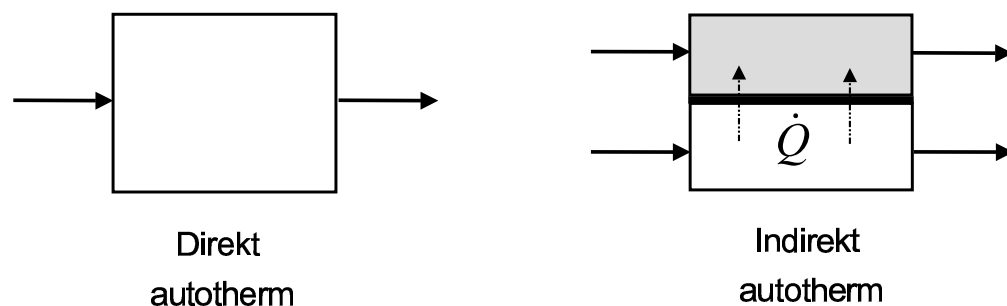
### **2.2.1 Indirekt-autotherme Kopplung endothermer und exothermer Reaktionen**

Die energetische Kopplung endothermer mit exothermen Reaktionen in strukturierten Reaktoren gewinnt in den letzten Jahren verstärktes Interesse. Je nach Anwendung ist



die Zielsetzung eine Verbesserung mindestens eines der Kriterien *Kompaktheit* und *Energieeffizienz*. Gegenüber zyklisch betriebenen Verfahren [9], [10] bietet die hier verfolgte kontinuierliche Prozessführung den Vorteil einer einfacheren apparativen Realisierung ohne Schaltventile und Zwischenspeicher.

In Anlehnung an *Vielstich/Voecks* wird die thermische Kopplung zweier Reaktionssysteme in einem Wärmetausch-Reaktor als *indirekt autotherm* bezeichnet [11]. Dabei begrenzen feste Wandmaterialien die zwei räumlich getrennt geführten Fluidströme. Der Begriff der Autothermie bezieht sich auf die Bilanzgrenze des gesamten Reaktors: Die freigesetzte Wärmemenge der exothermen Reaktion soll näherungsweise der Wärmemenge entsprechen, welche durch die endotherme Reaktion aufgenommen wird (Abb. 2.4).



**Abbildung 2.4:** Varianten autothermer Reaktionsführung bei kontinuierlicher Prozessführung.

Die Definition der indirekt-autothermen Prozessführung, vereinfacht im folgenden als thermisch-gekoppelte Prozessführung bezeichnet, grenzt die hier angestrebte Reaktorausführung gegenüber dem seit vielen Jahrzehnten bekannten Verfahren der (direkt) autothermen Reformierung ab. Bei letzterem wird ein Eduktgemisch aus Kohlenwasserstoff, Wasserdampf und einem sauerstoffhaltigen Gasstrom in *ein* Reaktionsvolumen geführt. Dabei laufen sowohl exotherme als auch endotherme Reaktionen ab, deren Wärmetönungen sich näherungsweise kompensieren (Abb. 2.4).

Einen Überblick hinsichtlich autothermer Reaktorkonzepte und deren Betriebsstrategien gibt *Kolios et al.* [12, S. 5926]. Dabei wird der Begriff des autothermen Reaktors auf Konzepte eingegrenzt, bei denen die Ein- und Austrittsströme zur optimalen Wärmerückgewinnung vergleichsweise kühl zu- beziehungsweise abgeführt werden. Der Schwerpunkt dieses Übersichtsbeitrages liegt auf energieeffizienten Betriebskonzepten für die Kopplung exo- und endothermer Reaktionen. Dabei wird zwischen Gegenstrombetrieb mit indirektem Wärmetausch und regenerativem Wärmetausch bei Reaktionsführung im gleichen Reaktionsvolumen unterschieden. *Kolios* unterstreicht den großen Einfluss der ortsabhängigen

gen Verteilung der katalytischen Aktivität.

Arbeiten zur indirekt-autothermen Kopplung zwischen der Dampf-Reformierung sowie der katalytischen Verbrennung von Methan wurden von *Frauhammer* durchgeführt. Die Arbeiten konzentrierten sich auf eine asymmetrische, kontinuierliche Gegenstromführung von Brenngas- und Reformiergasstrom [1], [13]. Dazu wurden strukturierte Reaktoren mit katalytisch beschichteten Wänden untersucht. Brenngas und Reformatgas wurden so geführt, dass benachbarte Monolithkanäle vom jeweils anderen Medium im Gegenstrom durchströmt wurden. Durch den rekuperativen Wärmetausch soll eine energetisch optimierte Gestaltung der Aufheiz- und Abkühlvorgänge erfolgen. Die ersten Untersuchungen wurden an einem Reaktorkonzept basierend auf keramischen Monolithen durchgeführt, die jedoch der Belastung durch die stark ausgeprägten Temperaturgradienten nicht standhalten konnten. Weitergehende Untersuchungen wurden mit einem Faltspektorkonzept basierend auf metallischen Folien durchgeführt. Anhand von Simulationsrechnungen wurde gezeigt, dass zur Vermeidung erheblicher Übertemperaturen eine Abstimmung zwischen der lokalen Wärmeproduktion und dem Wärmebedarf erforderlich ist. Neben einer Strukturierung des Reaktors mit katalytischen sowie inerten Bereichen wird zur verbesserten Temperaturkontrolle hier eine axial verteilte Zudosierung des Brenngases entlang der Lauflänge vorgeschlagen. Zur Vermeidung explosionsfähiger Gasmischungen wurde die Methankonzentration auf der Brenngasseite auf maximal 3.5 Vol.-% begrenzt.

Weitere Arbeiten zur energetischen Kopplung exothermer und endothermer Reaktionen in einem Reaktor wurden insbesondere für die Kombination einer Verbrennungsreaktion mit einer Dehydrierungsreaktion durchgeführt. In der Dissertation von *Annaland* wird experimentell sowie durch numerische Simulation die Kopplung zwischen der katalytischen Methan- oder Propanoxidation mit einer endothermen Dehydrierung von Propan untersucht [14]. Dabei wird die instationäre Prozessführung in einem Strömungsumkehrreaktor betrachtet. Verschiedene der beobachteten Phänomene sind jedoch ebenso für die kontinuierliche Reaktionsführung relevant. Die festgestellten Forderungen an die Temperaturführung lauten zusammengefasst:

- **Mögliche Rückreaktionen** bei Gleichgewichtsreaktionen vermeiden: Falls in einem katalytisch beschichteten Bereich unmittelbar vor dem Reaktorausgang eine vergleichsweise niedrige Temperatur vorliegt, können abhängig von der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes unerwünschte Rückreaktionen auftreten. Beispielsweise zeigt die Gleichgewichtszusammensetzung für den Dampf-Reformierungsprozess, dass unterhalb von zirka 700 °C die Konzentration des Eduktes Methan im Prozentbereich liegen kann (Abb. 2.3).
- **Eduktabhängigkeit der Wärmefreisetzung beachten:** Reaktivitätsunterschie-

de zwischen Methan und Propan bei der katalytischen Verbrennung können das Temperaturfeld im Reaktor wesentlich beeinflussen. Simulationsrechnungen zeigen, dass eine Zudosierung von Methan aufgrund der langsameren Abreaktion zu einer Erhöhung der Wärmefreisetzung im Reaktorkern führt [14, S. 106].

- **Umschlag der katalytischen in die homogene Verbrennung vermeiden:** Experimentell konnte in einem inerten keramischen Monolithen bei vorgemischter Verbrennung gezeigt werden, dass oberhalb von zirka 670 °C die homogene Abreaktion von Propan im Reaktoraustritt zündet. Das Temperaturmaximum wandert anschließend aufgrund der axialen Festkörperwärmeleitung zum Eintritt. Das Zünden der Gasphase vor dem Eintritt in den Monolithen kann durch einen Temperaturanstieg um zirka 500 °C identifiziert werden [14, S. 225-226].

In der Arbeit von *Annaland* werden inerte Reaktorbereiche zur Vermeidung von Rückreaktionen vorgeschlagen. Die experimentelle Umsetzung erfolgte mittels eines katalytisch beschichteten Monolithen mit einer Länge von 0.155 m, begleitbeheizt auf 600 °C. Die Zu- und Abströmseiten wurden von inerten Monolithen eingerahmt. Die Verbrennung eines methanhaltigen Gemisches als Wärmelieferant für die Propan-Dehydrierung führt bereits bei einer geringen Konzentration von 0.7 Vol.-% zu steilen Temperaturgradienten von zirka 100 °C/cm zu Beginn des katalytisch aktiven Bereiches [14, S. 262]. Die Temperatur am Übergang zwischen dem inerten und dem katalytisch beschichteten Bereich beträgt zirka 550 °C. Die gemessene Spitztemperatur entspricht mit zirka 800 °C daher näherungsweise der adiabaten Temperaturerhöhung von 240 °C bei der vollständigen Abreaktion der Brenngasmischung. Dieses experimentelle Ergebnis zeigt exemplarisch, dass die Temperaturkontrolle bei der katalytischen Verbrennung konzentrierter Methan-Brenngasgemische eine Herausforderung darstellt. Zudem zeigen experimentelle und numerische Untersuchungen von Frauhammer, dass inerte Vorzonen ein Rückzünden der homogenen Verbrennung nicht sicher unterbinden können.

Experimentelle Ergebnisse zum Betrieb thermisch gekoppelt durchgeführter Hochtemperaturreaktoren wurden bisher kaum publiziert. So berichtet *Polman* von einem plattenförmig aufgebauten Dampf-Reformer. Eine elektrische Induktionsbeheizung wird für den Aufheizvorgang sowie für Lastwechsel benötigt. Die Gase wurden im Gleichstrombetrieb bei zirka 400-500 °C zugeführt. Die Reaktorlauflänge betrug zirka 20 cm. Der Reformierungskatalysator wurde auf gewellte Folien aufgebracht, welche durch flache Folien getrennt waren. Die Methan-Verbrennung wurde auf den äußeren Seiten der Sandwich-Struktur durchgeführt. Die Versuche zur katalytischen Oxidation zeigten eine erhebliche Alterung des Katalysators, der mit einem Eduktgemisch mit 0.5 % Methan betrieben wurde. So steigt die Temperatur zur Erzielung von Vollumsatz um zirka 100 °C nach einer hydrothermalen Alterung bei 900 °C [15].

*Stitt* weist darauf hin, dass die Fragestellung der Betriebbarkeit eines Reaktorsystems mit einer engen thermischen Kopplung zwischen der Dampf-Reformierung und der katalytischen Verbrennung von Methan bisher nicht geklärt sei [16]. Neben der prinzipiellen Betriebbarkeit gewinnt im Rahmen einer möglichen industriellen Anwendung die Fragestellung nach dem Langzeitverhalten derartiger thermisch eng gekoppelter Systeme an Bedeutung. So hat *Kershenbaum* die Frage nach den Auswirkungen von Alterungsphänomenen auf die Funktionsweise derartiger autothermer Reaktoren aufgeworfen [17].

Bisherige, theoretische Analysen zur Kopplung der katalytischen Verbrennung und der Dampf-Reformierung von Methan stützen sich auf kinetische Parameter, die zumeist aus Literaturangaben übernommen wurden. Wie eigene orientierende Simulationsrechnungen zum thermisch gekoppelten System zeigen, beeinflussen die Reaktionskinetiken das Reaktorverhalten jedoch in einem erheblichen Maße. Mittels einer Sensitivitätsanalyse untersuchte *Zanfir* in allgemeiner Form die Kopplung einer endothermen mit einer exothermen Reaktion. Die verwendeten Aktivierungsenergien sowie Reaktionsenthalpien entsprachen der Dampf-Reformierung sowie katalytischen Verbrennung von Methan. Als Ergebnis zeigt sich, dass die Sensitivität bezüglich der Aktivierungsenergien und der Einlasstemperaturen am höchsten ist [18]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher die kinetischen Daten in eigenen Experimenten an beiden reaktionsbezogen eingesetzten Katalysatoren bestimmt werden.

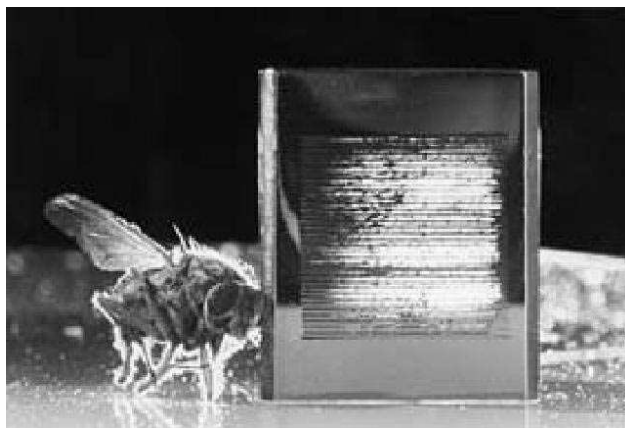
### 2.2.2 Mikrostrukturierte Reaktoren: Werkzeug kinetischer Untersuchungen

Die *Mikroreaktionstechnik* hat sich seit einigen Jahren als Teilbereich einer sich rasant entwickelnden Mikroverfahrenstechnik etabliert. Beide Begriffe bezeichnen den Einsatz von Mikrogeometrien in verfahrenstechnischen Apparaten. Im folgenden wird anstelle von Mikroreaktoren in der Regel von *mikrostrukturierten* Reaktoren gesprochen. Diese Unterscheidung wird getroffen, da der Begriff *Mikroreaktor* eine extrem kleine Apparategeometrie impliziert. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt hingegen auf möglichen funktionellen Vorteilen besonders kleiner Kanalabmessungen. Diese können durch eine Parallelisierung der Fluidwege auch in größeren Reaktoren nutzbringend eingesetzt werden. Neben den positiven Eigenschaften kleiner Kanalabmessungen können auch indirekte Geometrieigenschaften vorteilhaft sein. Genannt sei die gute axiale Wärmeleitung, die sich in einem mikrostrukturierten Reaktor aufgrund des hohen Volumenanteils an Wandmaterial ergibt. Sie kann zur Verringerung des Temperaturmaximums bei stark exothermen Reaktionen beitragen. Dies gilt insbesondere für den Einsatz metallischer Wandwerkstoffe.

Unter einer *Mikrogeometrie* werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit fluidführende

Strukturen verstanden, die einen hydraulischen Durchmesser aufweisen, der kleiner als  $1000\ \mu\text{m}$  ist. Im angelsächsischen werden hingegen sogar Rohre mit mehreren Millimetern Durchmesser als *micro-reactor* bezeichnet. Der einfachste mikrostrukturierte Reaktor ist somit in Form einer Kapillare seit Jahrzehnten bekannt. Abb. 2.5 zeigt einen Mikrowärmetauscher, der aus strukturierten Folien aufgebaut ist. Die hier genannten Kanalabmessungen um  $100\ \mu\text{m}$  liegen nahe der unteren Grenze eingesetzter Kanalgeometrien, da Fertigungsaufwand und Funktionalitätsvorteile gegeneinander abgewogen werden müssen. Der hydraulische Kanaldurchmesser mikrostrukturierter Reaktoren liegt üblicherweise in einem Bereich zwischen  $200$  und  $700\ \mu\text{m}$ .

Seit einigen Jahren haben mikrostrukturierte Reaktoren für kinetische Untersuchungen verstärktes Interesse sowohl im universitären als auch industriellen Bereich gefunden. Als Entwicklungsstätten mikrostrukturierter Apparate sei neben dem Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) das Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) genannt. Beide Institutionen haben bisher die Entwicklungen in diesem Gebiet zumindest europaweit dominiert. Die Reaktorbauform ist zumeist so gestaltet, dass eine Parallelschaltung von Strömungskanälen stattfindet. Die Strömungsquerschnitte entstehen zumeist durch eine Strukturierung einer planaren Geometrie. Im Sinne einer Parallelisierung der Strömungsführung können auch mehrere dieser fluidführenden Einheiten simultan beströmt werden. Der Katalysator ist in den meisten heterogen-katalysierten Anwendungen auf das Wandmaterial aufgebracht. Mikrostrukturierte Geometrien im Reaktionsbereich können vorteilhaft in den bereits erwähnten Wärmetauschern eingesetzt werden.



**Abbildung 2.5:** Mikrowärmetauscher, Kanalabmessungen  $\approx 100\ \mu\text{m}$  (Quelle: Forschungszentrum Karlsruhe).

Aufgrund der entstandenen Breite des Arbeitsgebietes wird die Darstellung hier begrenzt: Hinsichtlich instationärer Prozessführung in Mikroreaktoren wird auf die Literatur verwiesen [19]. Werkstoffe mikrostrukturierter Reaktoren sind Silizium, Siliziumdioxid, Poly-

mere, Keramiken und Metalle. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich metallische Werkstoffe betrachtet.

Mikrostrukturierte Reaktoren werden in der chemischen Industrie zum einen zur Ermittlung der maximal erzielbaren Umsätze und Selektivitäten einer betrachteten Reaktion genutzt. Zum anderen werden alternative Reaktionswege untersucht, die durch erhebliche Wärmetönungen oder Explosionsgefahren gekennzeichnet sind [20]. Diese Reaktoren dienen somit als Messlatte zur Beurteilung der Effizienz und der Optimierungsmöglichkeiten großindustriell eingesetzter Reaktoren, da diese meist über schlechtere Stoff-/Wärmetransporteigenschaften verfügen. Die wesentlichen Vorteile von Reaktoren mit besonders kleinen Strukturabmessungen seien nachfolgend zusammengefasst:

Reaktoren mit kleinen Kanalquerschnitten ermöglichen die Erzielung kurzer Verweilzeiten im Bereich von einigen Millisekunden. Gleichzeitig können kinetische Untersuchungen mit geringen Volumenströmen durchgeführt werden. Durch die kleinen Kanalabmessungen ergeben sich hohe Wärmeabfuhraten. Mehrfach wurde berichtet, dass Prozesse im Bereich der Explosionsgrenzen sicher durchgeführt werden konnten. Als Beispiel sei die Durchführung der Wasserstoff-Oxidation im Explosionsbereich genannt [21, 22]. *Srinivasan* spricht sogar von einer *inhärenten Sicherheit* von Mikroreaktoren [23]. Als Ursache wird eine Quenchwirkung der Wände genannt, welche explosionsverursachende Gasphasenradikale vermindere.

Ein wesentlicher Vorteil besonders fein strukturierter Reaktoren für kinetische Untersuchungen liegt in der Intensivierung der Transportprozesse zwischen Kanal und katalytisch beschichteter Wand. Trotz der zumeist vorliegenden laminaren Kanalströmung ergeben sich sehr *hohe Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten* infolge der kurzen Diffusionswege. Vorteile gegenüber konventionellen Reaktorgeometrien sind insbesondere bei hochgradig wärmegetönten Reaktionen gegeben.

Eine Modellrechnung zum Wärmeübergang soll die Steigerung der Transportprozesse in einem Mikrokanal illustrieren. Bei ausgebildeter laminarer Strömung lassen sich Wärme- und Stoffübergang durch konstante Nusselt- sowie Sherwood-Kennzahlen beschreiben. Exemplarisch für den Wärmeübergang zeigt Gl. 2.1, dass sich der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  antiproportional zum hydraulischen Kanaldurchmesser  $d_h$  verhält:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_h}{\lambda_{tot}^g} \quad \leftrightarrow \quad \alpha = \frac{\lambda_{tot}^g \cdot Nu}{d_h} \quad (2.1)$$

So ergibt sich nach Gl. 2.1 bei einem runden Kanalquerschnitt mit einem Durchmesser  $d_h$  von  $550 \mu m$  ein Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  von  $580 \text{ W/m}^2\text{K}$  ( $Nu = 4$ ,  $\lambda_{tot}^g = 0.08 \text{ W/mK}$ ). Dieser Wert liegt um mindestens eine Größenordnung höher als Wärmeübergangskoeffizienten, die für konventionelle Geometrien mit hydraulischen Durchmessern im

Bereich mehrerer Millimeter berechnet werden. Die Aufheizung eines Eduktstromes auf eine Zieltemperatur im Bereich zwischen 500-800 °C ist innerhalb weniger Millimeter Lauflänge möglich.

Neben dem guten Stoff- und Wärmeübergang ist die gute Verteilung lokal freigesetzter Wärme durch Wärmeleitung im Wandmaterial ein weiterer Vorteil. Katalytisch beschichtete Mikrokanäle in Kombination mit einem hinreichend großen Wandmaterialquerschnitt verringern lokale Überhitzungen, *hot spots*, auch bei stark exothermen Reaktionen erheblich. Derartige Reaktoren können neue Reaktionswege eröffnen, die bisher aufgrund einer extremen Wärmetönung nicht kontrolliert zugänglich waren. Hier genannt seien Untersuchungen zur direkten Fluorierung von Aromaten mit einer hohen Reaktionsenthalpie von zirka 500 kJ/mol [24].

Neben einer verringerten Werkstoffbelastung durch einheitlichere Temperaturen ist das verbesserte Selektivitätsverhalten hervorzuheben. Es wird durch die optimierte Temperierung sowie durch kurze Verweilzeiten bei einem gleichzeitig engen Verweilzeitspektrum erreicht [25]. Der Grund für die enge Verteilzeitverteilung liegt in der Dominanz der molekularen radialen Diffusion, die den axialen Dispersionseffekt infolge der radial unterschiedlichen laminaren Strömungsgeschwindigkeit im Kanal deutlich verringert (Taylor-Diffusion) [26].

### 2.2.3 Chancen mikrostrukturierter Reaktoren in Produktionsanwendungen

Neben kinetischen Untersuchungszwecken gewinnt der Einsatz mikrostrukturierter Reaktoren auch zu industriellen Produktionszwecken in den letzten Jahren an Bedeutung. Für eine umfassende Darstellung der Entwicklungen in der Mikroverfahrenstechnik sei auf die Konferenzbände der *International Conference on Microreaction Technology, IMRET*, sowie auf weitere Übersichtsliteratur verwiesen [27, 28, 29].

Die Eigenschaften und möglichen Vorteile mikrostrukturierter Reaktoren gegenüber konventionellen Apparaten in Bezug auf *Produktionsanwendungen* seien zusammengefasst:

- Hohe Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten bieten eine Chance zur kompakten Reaktorgestaltung;
- Die exzellente Wärmeabfuhr erlaubt den Einsatz konzentrierterer Edukte und ermöglicht Reaktionswege mit sehr hohen Wärmetönungen;
- Verringertes Stoffinventar in der Produktionsanlage mindert die Gefahren aufgrund einer spontanen Reaktion, Zersetzung oder Freisetzung von Reaktanden;

- Verbesserte Kontrolle der Wärmetönung erlaubt die Integration mehrerer kontinuierlich durchgeführter Reaktionsschritte in einen Reaktor [30];
- Definiertes Verweilzeitspektrum ermöglicht Selektivitätserhöhungen.

Der Aufbau aus wiederkehrenden, planaren Einheiten bietet Vorteile gegenüber konventionellen Reaktoren bereits bei der Reaktorproduktion. Die Anzahl der gestapelten Einheiten bestimmt den geforderten Reaktor-Durchsatz. Der Begriff des *scale-up* geht dabei über in ein sogenanntes *numbering-up*: Eine Anpassung an eine geänderte maximale Produktionsmenge kann in diesem Sinne durch eine einfache Erhöhung der Anzahl parallelgeschalteter Reaktorgrundelemente *gleicher Bauform* erfolgen. Dadurch sinkt der Entwicklungsaufwand zur Auslegung eines Reaktors mit geänderten Leistungsdaten erheblich.

## 2.3 Zielsetzungen und Aufbau der vorliegenden Arbeit

Wie dargelegt, wird in der vorliegenden Arbeit die thermische Kopplung zwischen Dampf-Reformierung sowie katalytischer Verbrennung von Methan betrachtet. Dabei sollen beide Reaktionsschritte im Sinne einer indirekt-autothermen Reaktionsführung *in räumlicher Trennung* kontinuierlich in einem möglichst kompakten Reaktor durchgeführt werden (Kap. 2.2.1). Ein Aufbau als Wandreaktor, bestehend aus planaren, gestapelten Blechstrukturen, wird angestrebt. In diesem Sinne sollen die Reformierung sowie die Verbrennung auf jeweils einander benachbarten und zumindest teilweise katalytisch beschichteten Blechen durchgeführt werden. Die fluidführenden Kanäle jedes Bleches werden durch die benachbarte Struktur begrenzt.

Die Thematik des Wärmerücktauses der Reformierungsstufe zur optimalen Wärmeintegration in einem Brennstoffzellen-Gesamtsystems wird hier ausgeklammert. In diesem Zusammenhang wird auf die bereits erwähnte Dissertation von *Frauhammer* verwiesen (Kap. 2.2.1). Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt somit auf der Gestaltung des Reaktionsbereiches bei Zuführung hinreichend heißer Eduktströme ( $> 700\text{ °C}$ ).

Eine Reaktionskinetik des hier verwendeten, edelmetallbasierten Katalysators zur Dampf-Reformierung ist nicht bekannt. Aufgrund der ausgeprägten Sensitivität des thermisch gekoppelten Reaktors hinsichtlich der Kinetikparameter sowie der Eintrittstemperaturen ist eine möglichst realitätsnahe Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten von großer Bedeutung. Daher werden vor der Durchführung von Simulationsrechnungen zum thermisch gekoppelten Aufbau zunächst eigene Untersuchungen zur Katalysatorcharakterisierung



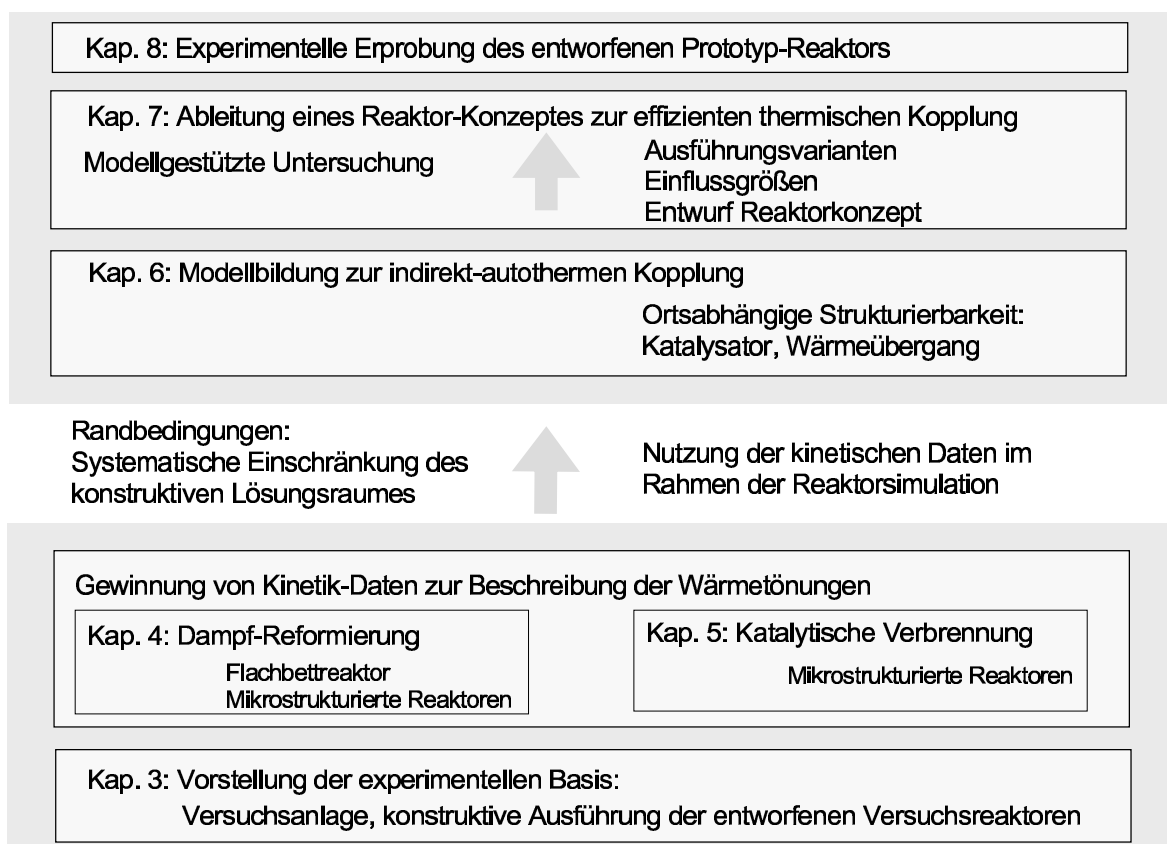


Abbildung 2.6: Aufbau der vorliegenden Arbeit.

vorgenommen. Ziel ist die Beschreibung der ortsabhängigen Wärmetönung im thermisch gekoppelten Reaktormodell.

Die Inhalte und Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit lauten zusammengefasst:

- Nutzung mikrostrukturierter Reaktoren zur Ermittlung kinetischer Daten der betrachteten Hochtemperaturreaktionen;
- Beschreibung der temperaturabhängigen Wärmetönungen beider thermisch gekoppelten Reaktionen durch Reaktionskinetiken;
- Modellgestützter Reaktorentwurf zur kontinuierlichen, thermisch-gekoppelten Prozessführung basierend auf den ermittelten Kinetikdaten;
- Untersuchung der Gestaltungsmöglichkeiten durch eine ortsabhängige Strukturierung der Wärmeübergangsprozesse und der katalytisch funktionalisierten Bereiche.

Abb. 2.6 zeigt, wie sich die vorliegende Arbeit in einen experimentellen Teil und einen theoretischen Teil gliedert. Im experimentellen Teil sollen als Versuchsreaktoren neben einem Flachbettreaktor zur Untersuchung der Dampf-Reformierung insbesondere mikrostrukturierte Reaktoren für beide Reaktionen eingesetzt werden. Abgestimmt auf die zu untersuchenden Reaktionssysteme wurden diese Reaktoren im Rahmen dieser Arbeit entworfen und gefertigt (Kap. 3). Die Reaktionen werden getrennt voneinander untersucht: Kap. 4 ist der Dampf-Reformierung von Methan gewidmet, Kap. 5 der katalytischen Verbrennung. Die ermittelten Bruttokinetiken für die Reformierung sowie die Oxidation bilden ein wichtiges Fundament zur Durchführung der Simulationsrechnungen (Kap. 7). Abschließend behandelt Kap. 8 die experimentelle Erprobung des basierend auf den Simulationsergebnissen entworfenen Reaktorkonzeptes.

# Kapitel 3

## Experimentelle Grundlagen

Zur kinetischen Untersuchung der Hochtemperaturreaktionen unter definierten Bedingungen bis 900 °C wurde eine Versuchsanlage aufgebaut. Kap. 3.2 beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Versuchsreaktoren zur Bestimmung der Kinetikdaten. Die Reaktoren wurden mit dem Ziel konstruiert, dass keine Stofftransportlimitierungen die Bestimmung der kinetischen Parameter überlagern.

### 3.1 Versuchsanlage

Die Versuche zur Ermittlung der Oxidations- und Reformierungskinetiken wurden mit ähnlichen Aufbauten durchgeführt. Im folgenden wird exemplarisch die Anlage zur Ermittlung der Reformierungskinetik beschrieben. Abb. 3.1 zeigt das zugehörige RI-Fliessbild. Anhang A enthält ergänzend zwei weitere Fließbilder: Zum einen ist der Versuchsaufbau zur Durchführung der Oxidationsexperimente gezeigt, zum anderen der Aufbau zur Untersuchung des thermisch gekoppelten Prozesses. Informationen zu den eingesetzten Apparaten und Geräten sind in Anhang A, Tab. A.1 zusammengefasst. Wesentliche Funktionen der Versuchsanlage sind die Zuführung eines Gas-Dampf-Gemischstromes zum Versuchsreaktor, die definierte Temperierung des Reaktors und die anschließende Produktgasaufbereitung und -analytik. Diese Funktionen wurden wie folgt realisiert:

Über einen stickstoffbeaufschlagten Behälter B 1 wird deionisiertes Wasser zu einem tränergasgestützten Kapillar-Verdampfungssystem WT 1 gefördert. Die Dosierung von flüssigem Wasser sowie Gasströmen erfolgt über thermische Massenflussregler. Das entstehende Gemisch wird im Wärmetauscher WT 2 überhitzt und in den jeweiligen Versuchsreaktor R SR x eingeleitet (Tab. 3.1). Bei den Untersuchungen zur katalytischen Verbrennung wird keine Vorheizung verwendet. Berechnungen zeigen, dass in den hier eingesetzten mikrostrukturierten Reaktoren aufgrund der hohen Wärmeübergangskoeffizienten eine Aufheizung des Eduktgemisches innerhalb 10 mm Lauflänge auf die Wandtemperatur im

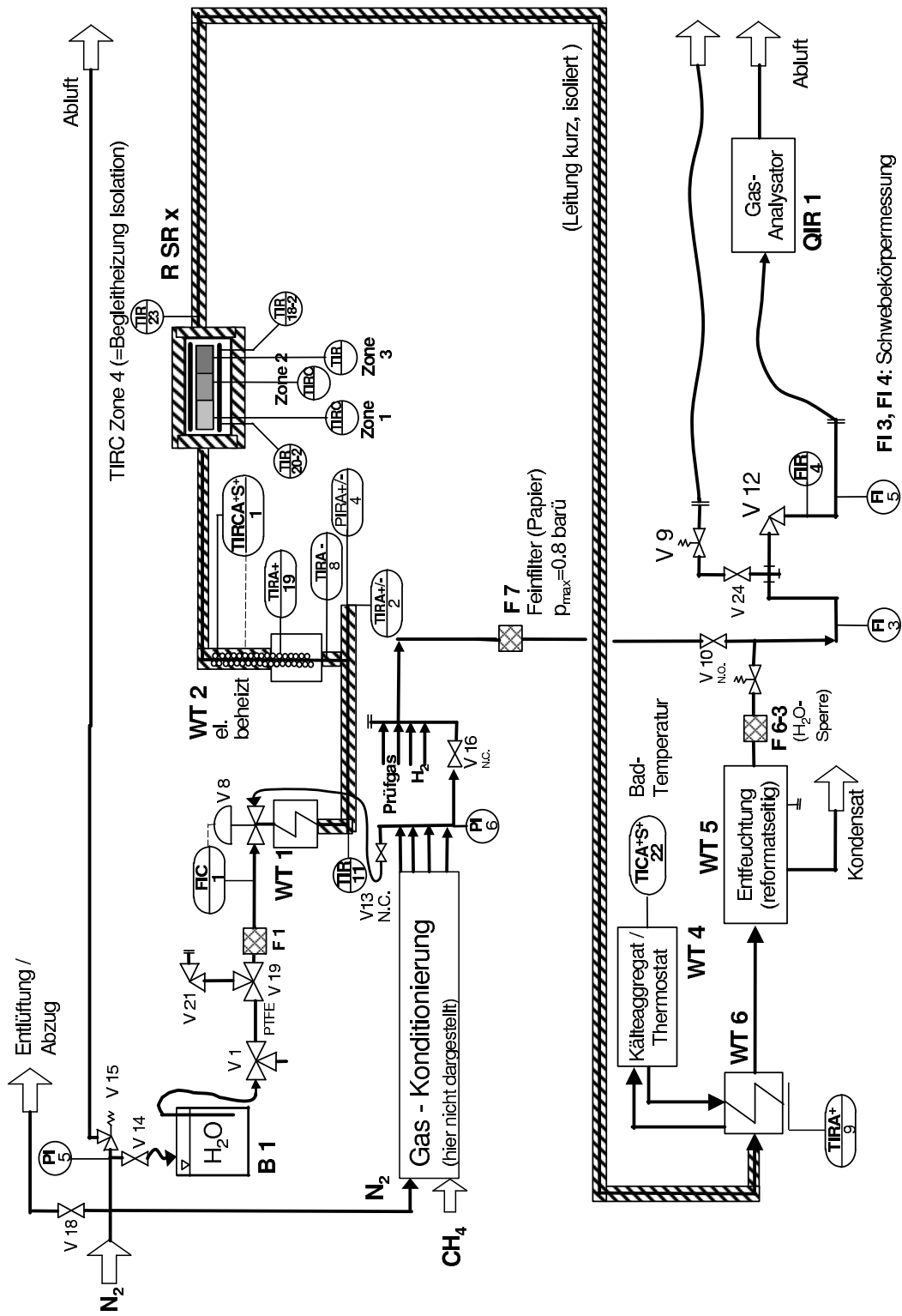


Abbildung 3.1: Anlagenfließbild: Reformierungsexperimente.

Reaktor möglich ist. Alle zur Dampf-Reformierung eingesetzten, katalytisch beschichteten Reaktoren weisen drei Heizzonen auf. Eine Begleitheizung dient zusätzlich zur Deckung der Wärmeverluste, die der Reaktor an die Umgebung abgeben würde (Kap. 3.2.3). Untersuchungen zur Blindaktivität des Reaktor-Wandmaterials wurden ausschließlich unter Einsatz der Begleitheizung durchgeführt, da keine signifikanten Wärmetönungen erwartet werden. Alle Heizkreise der Reaktoren sind durch Widerstandsheizdrähte realisiert, sie werden mit 12 V-Wechselspannung versorgt. Eine kontrollierte Wärmezufuhr wird mittels Phasenanschnittsteuerungen realisiert, die durch Kompaktregler mit kontinuierlichem Ausgangssignal angesteuert werden. Kap. 3.2 enthält weitergehende Informationen zur Reaktortemperierung. Im Rahmen der Untersuchungen zur Dampf-Reformierung wird der Bereich zwischen der Kapillarverdampfung und der Überhitzung auf 130 °C beheizt, um den Gemisch-Taupunkt von zirka 92 °C (S/C=3) sicher zu überschreiten.

Nach dem Verlassen des Reaktors wird der Produktstrom in einem metallischen Doppelrohr-Kondensator WT 6 gequenchet. Der entstehende Kondensatstrom wird in einer Gas-Feinentfeuchtungseinheit WT 5 abgetrennt. Der Produktgasstrom zum Gasanalysator QIR 1 besitzt eine Taupunkttemperatur von zirka 5 °C. Bei Versuchen mit Volumenströmen deutlich größer als 2 l/min (STP) wird ein Teilstrom vor dem Analysator durch das Überströmventil V 9 abgeführt. Über einen zweiten Gaspfad kann eine Prüfgaszufuhr zur Kalibrierung der vier Messkanäle des Gasanalysators QIR 1 mit CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> sowie H<sub>2</sub> erfolgen. Wasserstoff wird mit einem Wärmeleitfähigkeitssensor gemessen. Die weiteren Gaskomponenten werden mittels nicht-dispersiver Infrarot-Detektoren erfasst. Der Wärmeleitfähigkeitsmesswert wird geräteintern aufgrund von Querempfindlichkeiten mit den weiteren gemessenen Gaskomponenten korrigiert. Zu Auswertungen wurden ausschließlich die Messwerte für CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> herangezogen. Die Genauigkeit des Wasserstoffmesswertes ist geringer, da hier eine Querverrechnung mit den Signalen der anderen Messkanäle erfolgen muss. Bei Messungen, welche den Messbereich für Methan überschreiten, wurde Methan aus den Konzentrationswerten der Kohlenoxide berechnet.

Alle relevanten Messwerte werden PC-gestützt erfasst. Zur vereinfachten und reproduzierbaren Durchführung der Experimente wurde eine Automatisierung der Versuchsanlage vorgenommen. Vor dem Start kinetischer Messungen wird am jeweiligen Tag eine Kalibrierung des Gasanalysators durchgeführt. Aufeinanderfolgende Messreihen, bestehend aus Vorgaben der Flüsse und Temperaturen, können vorab in Form einer Parameterliste definiert werden. Bei dem Wechsel eines Temperaturniveaus erfolgt eine Stickstoffspülung. Dadurch liegt im Reaktor eine bekannte Gaszusammensetzung zu Beginn des folgenden Messpunktes vor. Zudem werden damit mögliche rußbildende Nebenreaktionen beim Durchfahren großer Temperaturspannen unterbunden. Die Messung beginnt erst, sobald alle reaktorbezogenen Temperaturmesswerte in einen Bandbereich von

**Tabelle 3.1:** Übersicht: Konstruierte/untersuchte Versuchsreaktoren. Zugehörige Geometriedaten zeigt Anhang B, Tab. B.2.

Versuchsreaktor	Bemerkung	Einsatz
R SR-U-0	Flachbettreaktor	Kinetik (Reformierung)
R SR-U-1	Mikrostrukturierter Reaktor	Kinetik (Reformierung)
R SR-U-3	Mikrostrukturierter Reaktor	Blindaktivität (Reformierung)
R TOx-6	Mikrostrukturierter Reaktor	Kinetik (Oxidation)
R TOx-8	Mikrostrukturierter Reaktor	Blindaktivität (Oxidation)
R INT-1	Mikrostrukturierter Reaktor	Kopplung Reformierung/Oxidation

5 °C bezüglich des Sollwertes eingetreten sind. Eine MATLAB-basierte Auswertungssoftware wurde erstellt. Sie umfasst neben den Reaktormodellen zur Parameterschätzung die Ergebnis-Visualisierung sowie eine nachvollziehbare Dokumentation der Datenursprünge, die Eingang in Parameterschätzverfahren finden.

## 3.2 Versuchsreaktoren

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit stand das Arbeitsfeld der sogenannten Mikroreaktionstechnik am Anfang einer rasanten Entwicklung. Mikrostrukturierte Reaktoren mit Kanalabmessungen, welche die Aufbringung einer katalytischen Beschichtung sicher zulassen, waren kommerziell nicht verfügbar. Aus diesem Grunde wurden Reaktoren zur Durchführung kinetischer Untersuchungen selbst konstruiert. Die Eigenschaften der entworfenen Reaktoren bezüglich Temperierung wurden auf die Untersuchung exothermer beziehungsweise endothermer Reaktionen mit großer Wärmetönung abgestimmt.

Die Dampf-Reformierung von Methan wurde sowohl in einem Flachbettreaktor als auch in einem mikrostrukturierten Reaktor betrachtet (Tab. 3.1, Kap. 3.2.1). Die katalytische Verbrennung von Methan wurde hingegen aufgrund der besonderen Notwendigkeit, die Exothermie zu kontrollieren, ausschließlich in mikrostrukturierten Reaktoren untersucht (Kap. 3.2.2). Zur Zuordnung der erzeugten Kinetikdaten wurden eindeutige Bezeichnungen für die eingesetzten Reaktoren festgelegt (Anhang B, Tab. B.1). Kap. 3.2.3 erläutert die reaktorübergreifend eingesetzten Begleitheizungsmaßnahmen.

### 3.2.1 Dampf-Reformierung: Flachbettreaktor, Mikroreaktoren

Kinetische Untersuchungen zur Reformierung wurden zunächst in einem Flachbettreaktor durchgeführt. Dadurch wurde eine Basis zum Vergleich mit den nachfolgend in einem mikrostrukturierten Reaktor bei deutlich geringeren Verweilzeiten ermittelten Ki-

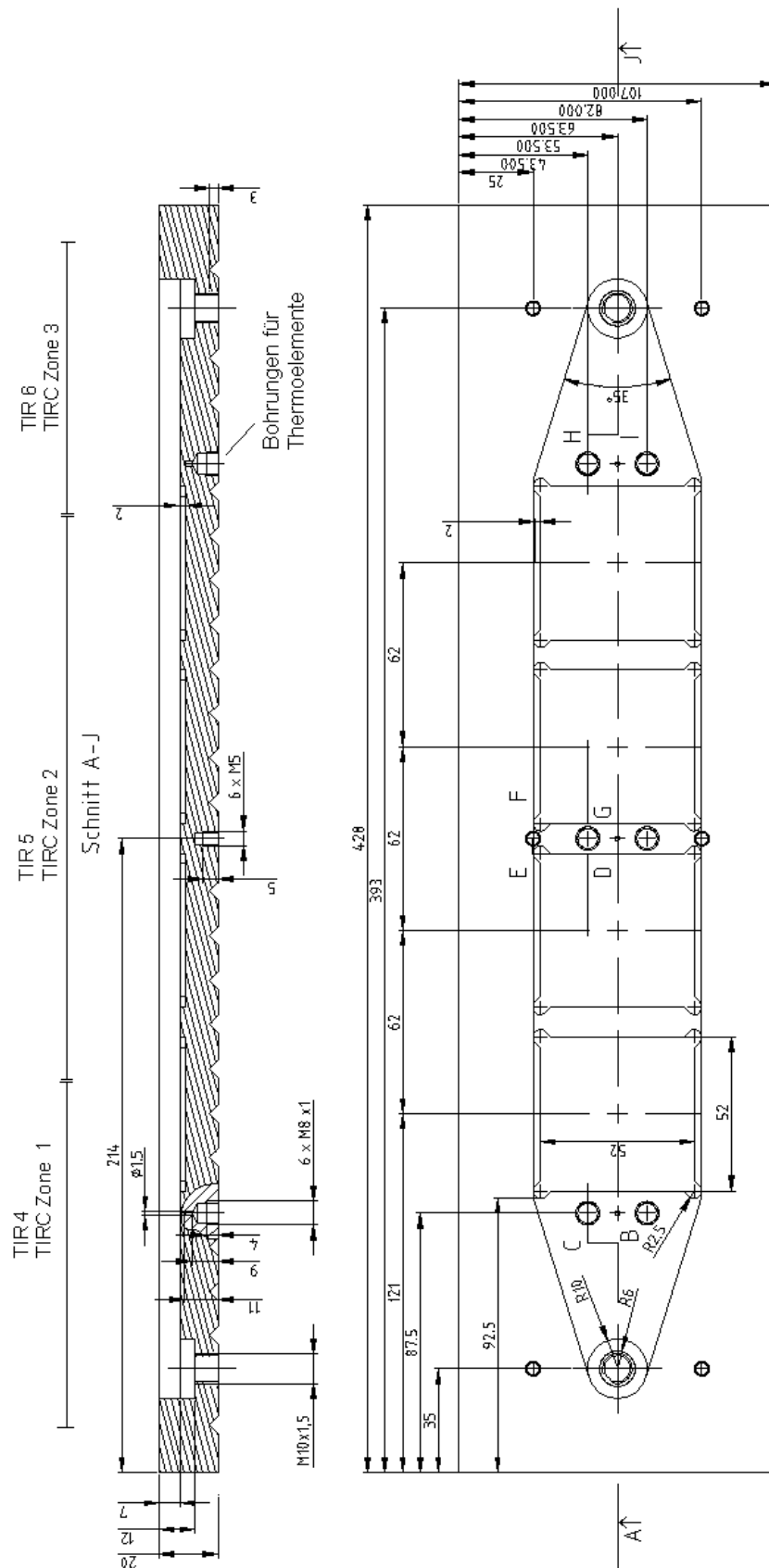
netikdaten geschaffen. Abb. 3.4 zeigt eine Seitenansicht des Flachbettreaktors. Medienberührte Reaktorflächen wurden aus einer hochtemperaturbeständigen Legierung mit der Werkstoff-Nummer 1.4828 angefertigt. Die Nuten quer zur Strömungsrichtung dienen zur elektrischen Beheizung des Reaktors. Sie erfolgt mit FeCrAl-basierten Widerstandsheizdrähten in drei separat geregelten Heizzonen. Eine elektrische Isolation erfolgt durch Quarzglasröhrchen, die in die Dreiecksnuten eingelegt werden.



**Abbildung 3.2:** Flachbettreaktor R SR-U-0: Draufsicht.

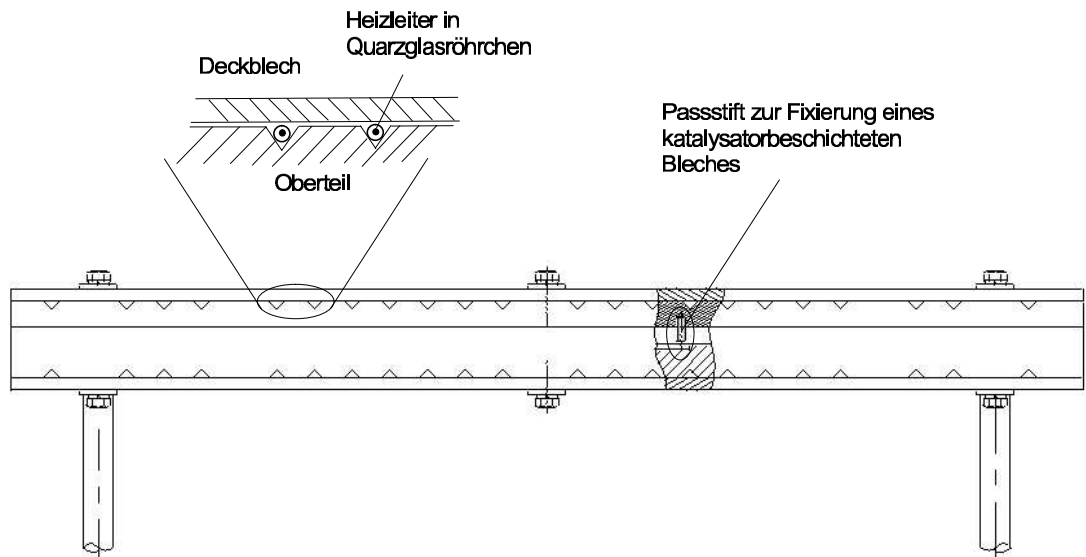
Abb. 3.2 zeigt die untere Reaktorhälfte. In die vier Aussparungen im überströmten Bereich des Reaktors werden einseitig katalytisch beschichtete Bleche eingelegt. Zur Gewährleistung eines ausgeglichenen Temperaturprofils werden vier quadratische, einseitig katalytisch beschichtete Bleche mit einer Wandstärke von 2 mm aus dem Werkstoff 1.4828 eingesetzt. Somit liegen erhöhte Wärmeleiteigenschaften verglichen mit konventionellen Katalysatorgeometrien wie Metallfolien oder Pellets vor. Zwei der eingelegten Blechstrukturen sind in Abb. 3.5 gezeigt. Passstifte dienen als Niederhalter zur konstanten Positionierung dieser Strukturen (Abb. 3.4). Nach dem Einlegen der beschichteten Bleche wird der Reaktor seitlich durch ein Laserschweißverfahren gasdicht verschweißt. Abb. 3.3 zeigt die zugehörige Konstruktionszeichnung. Bohrungen im Reaktorunterteil dienen zur Halterung von insgesamt sechs Thermoelementverschraubungen für Thermoelemente des Typs K. Jeder Heizzone sind zwei benachbarte Thermoelemente zugeordnet. Eines der Thermoelemente dient zu Regelungszwecken, das andere zur Überwachung. Abb. 3.6 zeigt den Flachbettreaktor während der Montagephase einschließlich der Begleitheizungsmaßnahmen.

Während der Flachbettreaktor durch einen einzigen Strömungsweg gekennzeichnet ist, wird die Strömung in den zusätzlich entworfenen mikrostrukturierten Reaktoren auf mehrere parallel angeordnete Strömungskanäle verteilt. Abb. 3.7 zeigt die im Rahmen der kinetischen Untersuchungen eingesetzten strukturierten Kanalbleche. Deutlich erkennbar ist die parallelisierte Strömungsführung: Im mittleren Bereich begrenzen jeweils metallische Stege die 18 rechteckförmigen Kanäle. Katalytisch beschichtete Bereiche der Oberfläche werden nachfolgend als *Reaktionsbereich* bezeichnet. Ein- sowie Auslass sind zur Gewähr-

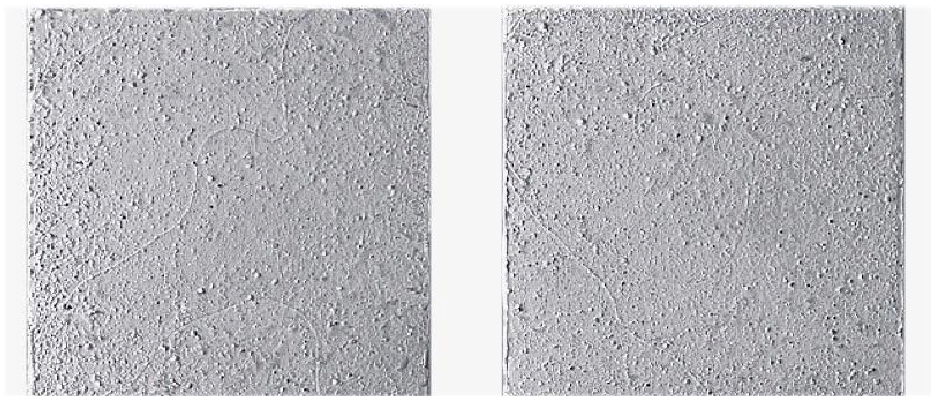


**Abbildung 3.3:** Flachbettreaktor R SR-U-0: Konstruktionszeichnung. Die vier quadratischen Aussparungen (Draufsicht) dienen zum Einlegen einseitig katalytisch beschichteter Bleche.

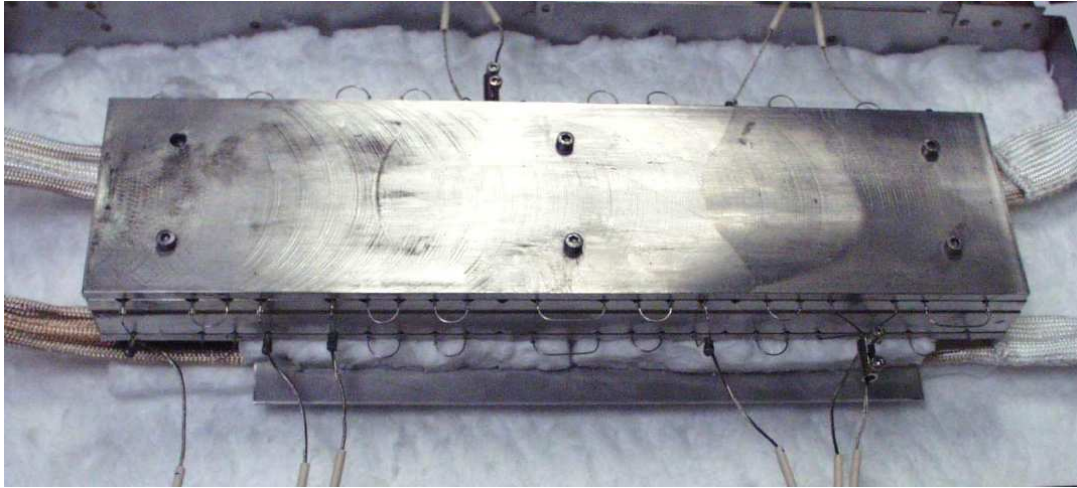




**Abbildung 3.4:** Flachbettreaktor R SR-U-0: Seitenansicht. Die Zuströmung erfolgt durch das linke Zuführungsrohr.

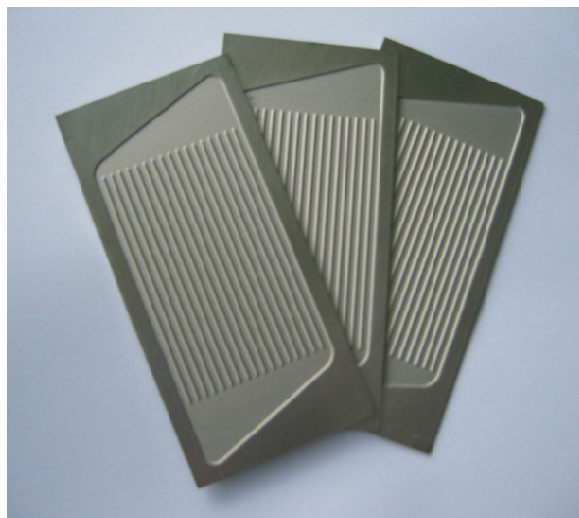


**Abbildung 3.5:** Flachbettreaktor R SR-U-0: Draufsicht auf zwei der vier eingelegten, einseitig mit einem *washcoat* katalytisch beschichteten Bleche (Originalgröße 5 cm x 5 cm).

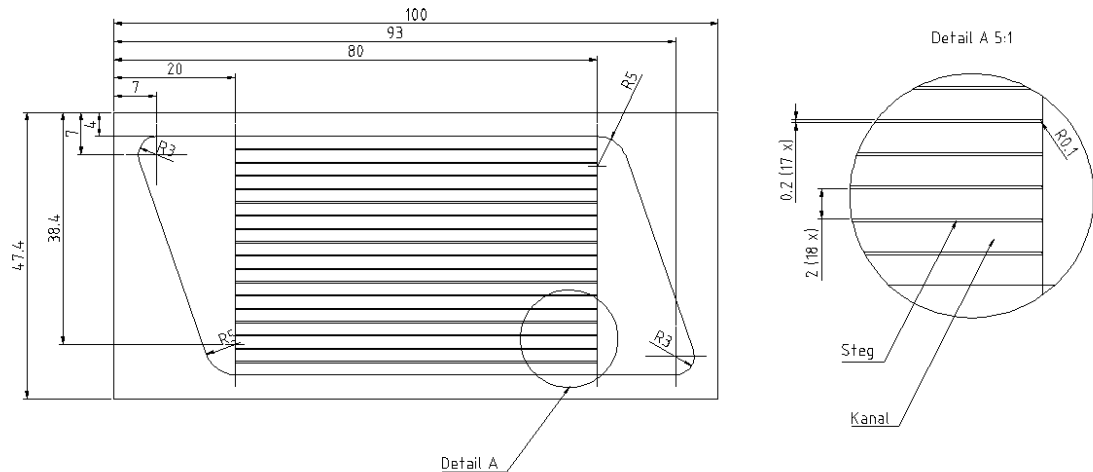


**Abbildung 3.6:** Flachbettreaktor R SR-U-0: Montierter Zustand. Zur Temperierung dienen Heizbänder (Begleitheizung) und eine Reaktortemperierung durch drei geregelte Heizzonen mittels Widerstandsheizdrähten. Das obere sowie das untere Blech dienen zur Fixierung der elektrischen Heizdrähte. Die Schrauben stehen nicht mit dem Fluidraum in Kontakt.

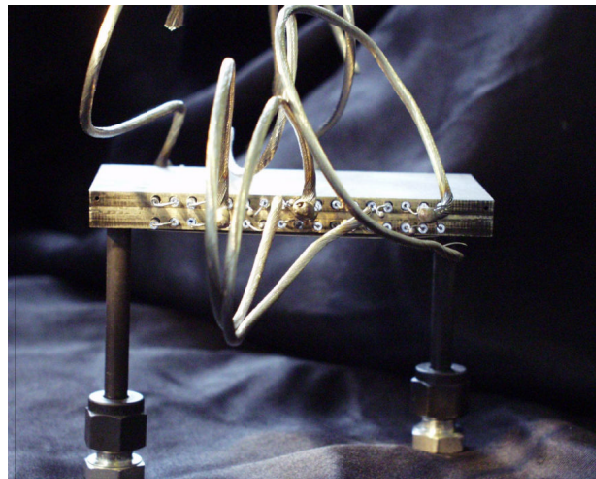
leistung einer näherungsweise Gleichverteilung diagonal angeordnet. Das Blechmaterial besteht aus einer hochoberflächentempertesten Nickel-Basislegierung, Werkstoffnummer 2.4816. Zur Herstellung der fluidführenden Kanalstrukturen wurden zunächst Mikrofräs-, später auch Ätzverfahren angewendet. Abb. 3.8 zeigt die Fertigungszeichnung der fluidführenden Blechgeometrie, die allen konstruierten mikrostrukturierten Reaktoren zugrundeliegt.



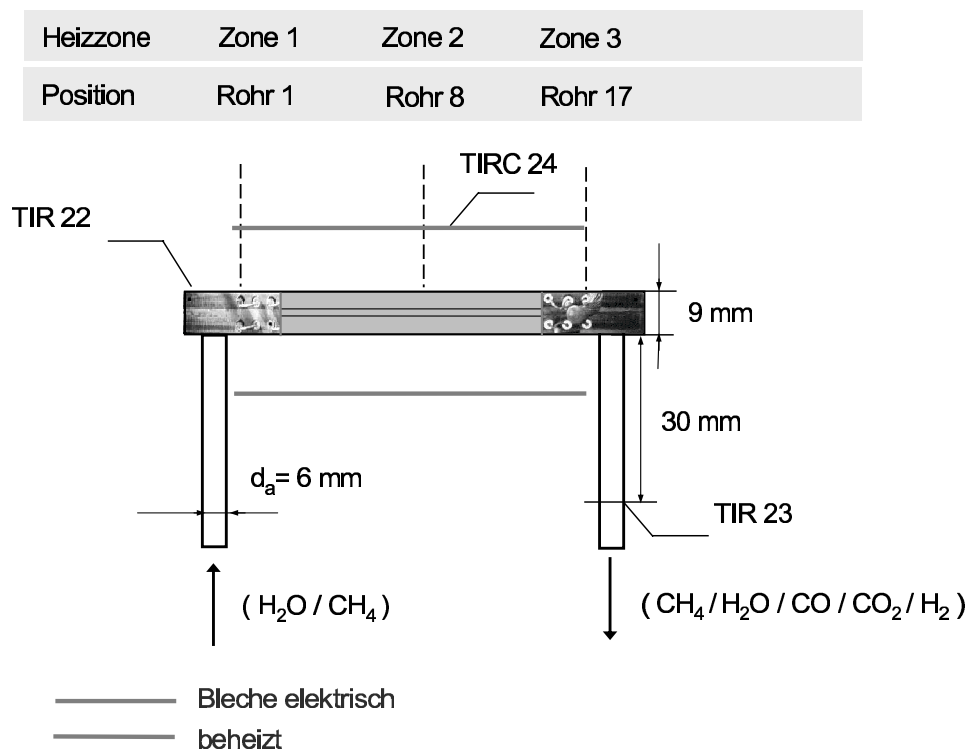
**Abbildung 3.7:** Mikrostrukturierte Bleche, Strukturtiefe  $400\ \mu\text{m}$ , geätzt. Die Außenabmessung der Bleche beträgt bei allen Reaktoren  $47.4\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ . Blechstärke:  $1\ \text{mm}$  im nicht strukturierten Bereich. Strukturabmessungen gemäß Abb. 3.8.



**Abbildung 3.8:** Mikrostrukturierte Bleche für die Reaktoren R SR-U-0, R SR-U-1, R SR-U-3, R TOx-6, R TOx-8 (Anhang B, Tab. B.1): Draufsicht auf die Strukturierung.



**Abbildung 3.9:** Mikrostrukturierter Reaktor R SR-U-1 zur isothermen Durchführung der Dampf-Reformierung. Elektrische Beheizung, in drei Zonen getrennt geregelt. In der Reaktormitte befindet sich die Reaktionszone, senkrecht angeordnet sind die Fluidzu-/abführungsrohre. Die wendelförmigen Leitungen aus Nickellitze dienen zur elektrischen Anbindung der drei Heizzonen. Fluidführung/Messstellen siehe Abb. 3.10.



**Abbildung 3.10:** Reformierungsreaktor R SR-U-1: Fluidführung und Messstellenpositionierung. Thermoelementpositionierung 12 mm vom Reaktorrand entfernt (Zone 2, 3), das Thermoelement der Heizzone 1 ist 5 mm vom Reaktorrand entfernt (erhöhte Nähe zum Fluideintritt). Ein weiteres Thermoelement, TIR 17, ist im gleichen Quarzglasrohr der Heizzone 3, jedoch 5 mm vom Reaktorrand entfernt positioniert.

Abb. 3.9 zeigt den fertigen mikrostrukturierten Reaktor zur Untersuchung der Dampf-Reformierung von Methan. Er besteht aus einem strukturierten Blech (Abb. 3.7), das mit zwei 4 mm starken ebenen Deckblechen seitlich laserverschweisst ist. Die Fluidzu- und Abführung erfolgt durch Rohre, die in das untere Deckblech eingeschweisst sind. Eingesetzt werden Rohre der Werkstoffnummer 1.4571 mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1 mm. Zur Beheizung wurden in die Deckbleche (Werkstoffnummer 2.4816) jeweils 18 Durchgangsbohrungen quer zur Strömungsrichtung eingebracht. FeCrAl-basierte Widerstandsheizdrähte werden durch sie gefädelt. Sie bilden die Heizelemente zur örtlich verteilten Wärmefreisetzung. Analog zur Beheizungslösung des Flachbettreaktors dienen Quarzglasröhrchen zur elektrischen Isolation der Heizdrähte. In der ersten Heizzone nahe dem Fluideintritt dienen 2x4 Röhrchen zur Beheizung. Die erste Heizzone überdeckt bewußt einen vergleichsweise kurzen Reaktorbereich, da im Eintrittsbereich aufgrund der hohen Eduktkonzentration auch der größte Wärmeentzug erwartet wird. Die zwei weiteren Heizzonen umfassen 2x6 sowie 2x7 Röhrchen. Zur Temperaturregelung werden Thermoelemente des Typs K eingesetzt. Analog zum Flachbettreaktor werden die Heizdrähte mit Nickellitzen verschweisst, welche zur Anbindung an die Wechselspannungsversorgung mit 12 V dienen (Abb. 3.9).

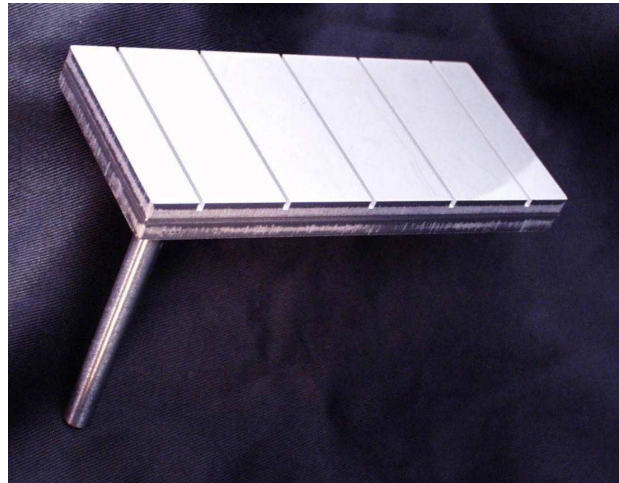
Eine Skizze des Reaktoraufbaus sowie der Messstellenpositionierung zeigt Abb. 3.10. Eine zusätzliche Messstelle TIR 22 ist nahe dem Fluideintritt im Randbereich des Reaktors angeordnet. Die eingesetzten Werkstoffe ermöglichen einen Reaktorbetrieb unter nahezu isothermen Verhältnissen im Reaktionsbereich bis zu einer Temperatur von zirka 900 °C. Zur Beurteilung werden vier Thermoelemente herangezogen, die zu Regelungs- sowie Überwachungszwecken über den Reaktionsbereich verteilt sind (Abb. 3.10).

Entsprechend dem Wunsch des Katalysatorherstellers erfolgt die Aufbringung des katalytisch aktiven *washcoats* auf der gesamten innenliegenden, durchströmten Reaktorfläche, nachdem der Reaktor seitlich verschweißt wurde. Zur Sicherstellung definierter Temperaturen im Reaktionsbereich und zur Vermeidung von Vor- und Rückreaktionen sind die beiden zu- und abführenden Rohre nicht katalytisch beschichtet.

### 3.2.2 Katalytische Verbrennung: Mikrostrukturierte Reaktoren

Abb. 3.11 zeigt einen der zur Untersuchung der katalytischen Totaloxidation von Methan konzipierten Reaktoren. Wiederum wurde die Blechstruktur gemäß Abb. 3.8 auf beiden Seiten mit Deckblechen versehen und am Rand verschweißt. Die äußeren Abmessungen gleichen den mikrostrukturierten Reaktoren zur Untersuchung der Dampf-Reformierung. Das Eintrittsrohr ist hier verdeckt von der Oberseite des Reaktors. Verglichen mit dem oben beschriebenen Reaktor zur Dampf-Reformierung ist es gekürzt ausgeführt. Dadurch kann die Eduktzuführung und -vermischung in einem reaktornahen Kreuzungsstück erfol-

gen (Kap. 5.3.1, Abb. 5.1). Die in die Reaktoroberseite eingearbeiteten, 1.2 mm breiten Nuten dienen zur Aufnahme von Thermoelementen. Die Bleche, welche das mikrostrukturierte Blech begrenzen, haben eine Wandstärke von 4 mm. Sie sollen eine gute axiale Wärmeleitung sicherstellen und damit lokale Überhitzungen durch die stark exotherme Oxidationsreaktion verhindern. Die Messstellenpositionierung wird erst in Kap. 5.3 gezeigt, da sie in engem Zusammenhang zu den experimentellen Ergebnissen steht.

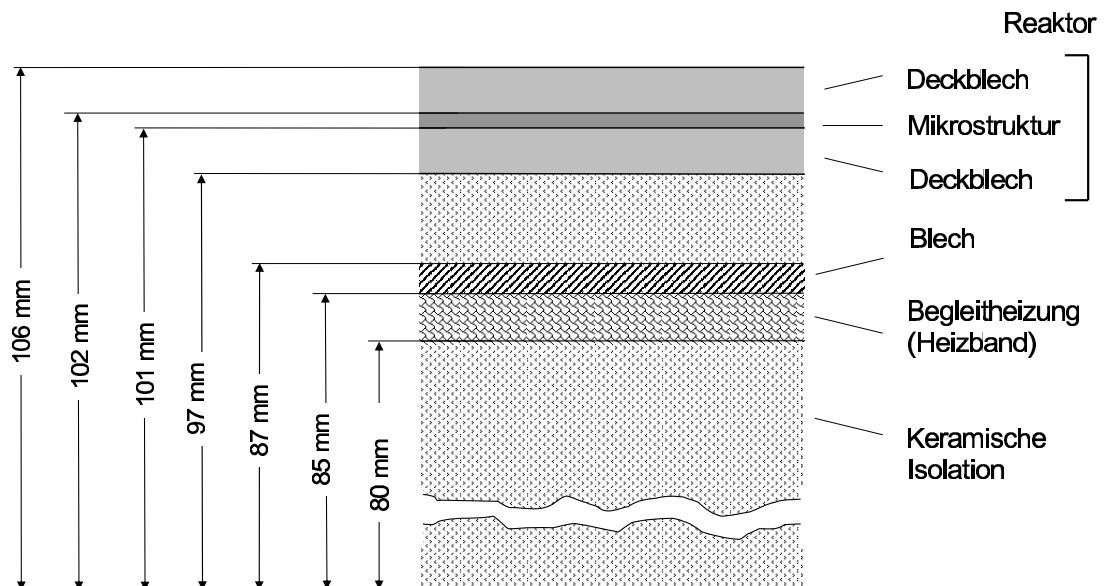


**Abbildung 3.11:** Mikrostrukturierter Reaktor R TOx-6 zur kontrollierten Durchführung der voll-katalytischen Methan-Verbrennung.  
Fluidführung/Messstellenpositionierung: Kap. 5.3.1, Abb. 5.1/Abb. 5.2.

### 3.2.3 Begleitheizung der Versuchsreaktoren

Zur weitgehenden Vermeidung von Wärmeverlusten an die Umgebung wurden zusätzlich zur Beheizung der Deckbleche für alle Reaktoren Maßnahmen zur Begleitheizung vorgesehen. Eine Begleitheizung ist im Rahmen der Untersuchungen zur Dampf-Reformierung notwendig, da die Reaktorheizzone nur zur Deckung der benötigten Reaktionswärme ausgelegt sind. Im Rahmen der Oxidationsexperimente verringert die Begleitheizung Wärmeverluste an die Umgebung erheblich.

Der prinzipielle Aufbau gleicht sich für alle Reaktoren. Abb. 3.12 zeigt den Querschnitt durch den symmetrischen Begleitheizungsaufbau der mikrostrukturierten Reaktoren beispielhaft für den Bereich unterhalb des Reaktors von außen nach innen. Parallel zu den zwei größten Reaktoroberflächen wird eine zirka 10 mm starke Schicht keramischen Isolationsmaterials angeordnet. Es folgt ein Edelstahlblech, welches mindestens die Abmessungen des Reaktionsbereiches besitzt. Diese ober- sowie unterhalb des Reaktors angeordneten Bleche werden durch Heizbänder temperiert. Sie sind auf den Blechseiten befestigt,



**Abbildung 3.12:** Querschnittsskizze für alle mikrostrukturierten Reaktoren: Reaktoraufbau und unterer Teil der Isolation (symmetrisch angeordnet).

die dem Reaktor abgewandt sind. Dadurch kann eine Gleichverteilung der Begleitheizungswärme erzeugt werden. Der zugehörige Temperaturfühler zur Regelung ist in unmittelbarer Nähe des Heizbandes auf dem Blech befestigt. Der Sollwert orientiert sich an den Vorgabewerten für die Reaktor-Heizzonen. Durch dieses Begleitheizungskonzept werden Abwärmeströme zwischen der Reaktoroberfläche und der Umgebung weitgehend unterbunden. U-förmig gebogene Edelstahlfolien der Stärke  $50 \mu m$  unterstützen eine Wärme-Gleichverteilung an den schmalen Stirnseiten der Reaktoren.



# Kapitel 4

## Dampf-Reformierung von Methan

### 4.1 Stand der Forschung und Anwendung

Für die Wasserdampfreformierung von Methan sind die drei nachfolgenden Reaktionsschritte Gl. 4.1-Gl. 4.3 maßgebend. Die beiden Reformierreaktionen Gl. 4.1 und Gl. 4.2 sind stark endotherm. Bei niedrigen Temperaturen können beide Reformierungsreaktionen als sogenannte Methanisierungsreaktionen rückwärts laufen. Im Reformier-Reaktor ist diese Rückreaktion unerwünscht, weshalb die Austrittstemperatur des Reformierers ausreichend hoch sein muss.

Parallel zu den Reformierungsreaktionen läuft die schwach exotherme Wasser-Gas Shift-Reaktion ab (Gl. 4.3). Da sich das Gleichgewicht aller drei Reaktionen bei hohen Temperaturen schnell einstellt, findet man sowohl Kohlenmonoxid als auch Kohlendioxid als Produkte. Kap. 2.1, Abb. 2.3 zeigt für eine ausgewählte Eduktzusammensetzung die temperaturabhängige Gleichgewichtszusammensetzung.

#### 1. Wasserdampf-Reformierung zu Kohlenmonoxid



#### 2. Wasserdampf-Reformierung zu Kohlendioxid



#### 3. Wasser-Gas Shift



Die während der Dampf-Reformierung ablaufenden Reaktionen sind durch eine Volumenzunahme in den Bruttoreaktionen Gl. 4.1 und Gl. 4.2 gekennzeichnet. Nach dem GESETZ

DES KLEINSTEN ZWANGES läuft daher die Reformierung bei niedrigen Drücken begünstigt ab.

Das thermodynamische Gleichgewicht im Reaktionssystem ergibt sich als Simultangleichgewicht aus zwei beliebigen Bruttoreaktionsgleichungen (Gl. 4.1-4.3). Der Reaktionsablauf und damit die Wärmetönung der Dampf-Reformierung wird von diesen Hauptreaktionen dominiert. Verschiedene Nebenreaktionen können auftreten, die zur Bildung kohlenstoffhaltiger Produkte, nachfolgend vereinfacht als *Ruß* bezeichnet, führen (Gl. 4.4-Gl. 4.6). Ergänzende Informationen zu den Nebenreaktionen geben die nachfolgend genannten Literaturstellen [31, S. 10/82/279], [32].

Methan-Spaltungsreaktion / Dekomposition:



Kohlevergasung / *coke gasification, steaming*:



CO-Disproportionierung / Boudouard-Gleichgewicht:



### 4.1.1 Industrielle Anwendung der Dampf-Reformierung

Die Dampf-Reformierung von Erdgas stellt den wichtigsten industriellen Prozess zur Erzeugung von Synthesegas mit einem hohen Wasserstoffgehalt dar. Bezogen auf Großanlagen ist dieser Prozess der derzeit wirtschaftlichste Weg zur Herstellung von Wasserstoff [33]. Mehr als 80 % der weltweiten Ammoniak-Produktion basieren auf diesem Verfahren zur Bereitstellung eines wasserstoffhaltigen Synthesegasgemisches.

Die Historie der Erforschung und der technischen Umsetzung beginnt Ende des 19. Jahrhunderts. Damals untersuchte *Lang* die Homogenreaktion zwischen Wasserdampf und Methan im Temperaturbereich zwischen 950-1050 °C. Die Umsätze ohne die Anwesenheit eines Katalysators blieben sehr gering. Eine der zahlreichen Patentanmeldungen um das Jahr 1930 basiert auf einen Reaktoraufbau, dessen Prinzip auch heute die Basis bei Großprozessen bildet: Der Katalysator wird in indirekt beheizten Röhren aus einer hochtemperaturfesten Stahllegierung angeordnet [31, S. 11]. Werkstoffverbesserungen ermöglichten bereits 1967 den Betrieb der Reformierungsreaktoren bei einem Druck von 4 MPa [31, S. 12]. Durch die Druckerhöhung wird die Wärmerückgewinnung aufgrund steigender

Wärmeübergangskoeffizienten vereinfacht, zudem kann Kompressionsenergie für die nachgeschalteten Ammoniak- oder Methanolsyntheseprozesse eingespart werden. Hingegen ist bei Brennstoffzellensystemen, die mit Niederdruck-Erdgas gespeist werden, ein Betrieb bei erhöhten Drücken aufgrund der benötigten Verdichtungsenergie nicht vorteilhaft.

### **Reaktionsführung, technische Realisierung**

Großtechnisch wird die Dampf-Reformierung von Erdgas in kontinuierlich betriebenen Festbett-Rohrreaktoren durchgeführt. Die Temperaturen im Katalysatorbett liegen zwischen 500 und 900 °C. Ein molares *steam-to-carbon* (S/C)-Verhältnis von 2-4 wird eingesetzt [32]. Temperatur und S/C-Verhältnis sind abhängig vom eingesetzten Katalysator sowie von der Eduktzusammensetzung. Der Wasserdampf-Überschuss verringert rußbildende Nebenreaktionen (Gl. 4.4-Gl. 4.6).

Der Temperaturverlauf im Reformierungsreaktor ergibt sich infolge des komplexen Wechselspiels der ortsabhängigen Quell- und Senkeneinflüsse aus Beheizung und den stark endothermen Reformier-Reaktionen. Er wird daher maßgeblich beeinflusst durch die Wärme- und Stofftransportprozesse zwischen Reformierungs-Katalysator, Wandmaterial und Wärmequelle. Ein Überblick hinsichtlich der Auswirkungen der Brenneranordnung auf den Wandtemperaturverlauf im Reformierungsreaktor ist bei *Rostrup-Nielsen* [31, S. 20-21] sowie *Dybkaer* gegeben [34]. Die eingesetzten Festbettreaktoren sind üblicherweise aus Rohren mit einer Länge zwischen 6-12 m und einem Innendurchmesser von 70-160 mm aufgebaut.

### **Heterogene Katalyse**

Industriell werden aus Kostengründen fast ausschließlich keramische Schüttungskatalysatoren mit der Aktivkomponente Nickel eingesetzt. Die Aktivität von Edelmetallen wie Rhodium und Ruthenium ist zwar um zirka eine Größenordnung höher [35], ihr Einsatz in industriellen Großanlagen scheidet aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen jedoch aus. Für dezentrale Anwendungen werden edelmetallhaltige Katalysatoren hingegen bevorzugt, da im Gegensatz zur Aktivkomponente Nickel keine Katalysator-Reduktion nach einem Anlagenstillstand erforderlich ist.

Weiterentwicklungen des Katalysators zielen auf eine Erhöhung der Langzeitbeständigkeit, insbesondere jedoch auf die Verminderung der Rußbildung [35], [36], [37], [38]. Einen Überblick hinsichtlich der eingesetzten Katalysatoren und Reaktorkonzepte gibt die Literatur [32], [39], [40].

### **Edukte**

Die Ausführungen in dieser Arbeit beziehen sich auf die Dampf-Reformierung von Methan als der Hauptkomponente der unter dem Begriff *Erdgas* zusammengefassten Gasmischungen. Im Rahmen der Entwicklung von Brennstoffzellensystemen wurden zwar Unterschiede

im Umsetzungsverhalten zwischen reinem Methan und Erdgas festgestellt [41]. Da sich die vorliegende Arbeit auf die Temperaturführung in einem thermisch gekoppelten Reaktor konzentriert, kann hier darauf nur verwiesen werden.

### Kinetik

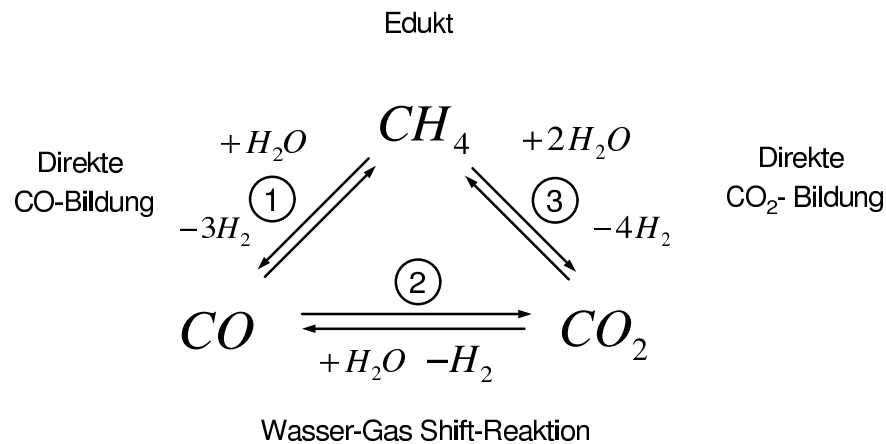
Die Kinetik der Dampf-Reformierung über geträgerten Nickelkatalysatoren wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht. Es kann zusammengefasst werden, dass die bisher publizierten Untersuchungen zur Reaktionskinetik nahezu ausschließlich auf Katalysatoren in Form von keramischen Pellets oder metallischen Folien beruhen. Die Ergebnisse der publizierten Untersuchungen weichen bereits in ihren qualitativen Aussagen voneinander ab. Übereinstimmung besteht, dass eine Kinetik erster Ordnung bezüglich Methan vorliegt. Ermittelte scheinbare Aktivierungsenergien liegen in einer Bandbreite zwischen 20-160 kJ/mol. Diese erhebliche Streuung wird mit Porendiffusionslimitierungen der eingesetzten Katalysatoren erklärt.

Als kinetische Ansätze werden sowohl gleichgewichtslimitierte Formulierungen herangezogen als auch einfache Potenzgesetze, die keine Berücksichtigung einer möglichen Rückreaktion bei Temperaturabfall entlang der Ortskoordinate erlauben. Einen Überblick geben folgende Literaturübersichten, die sich auf nickelbasierte Katalysatoren beziehen [42], [43], [31, S. 56, Tab. 11]. Hervorzuheben sind die Arbeiten von *Xu/Froment* [44], [45]. Wie bereits bei *Khomenko* [46] wird auch hier ein gleichgewichtslimitierter Ansatz verwendet, im thermodynamischen Gleichgewichtszustand heben sich die Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeit auf. *Xu/Froment* kombinieren diesen Ansatz mit einer Langmuir-Hinshelwood-Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte auf der Katalysatoroberfläche. Die kinetische Beschreibung wurde für einen kommerziellen Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Katalysator entworfen. Dieses Modell wird in verschiedenen Arbeiten zur Simulation von Dampf-Reformierungsreaktoren genutzt [47], [48], [49].

Die kinetische Beschreibung wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Bruttoreaktionen konzentriert, welche die Wärmetönung des Prozesses maßgeblich bestimmen (Gl. 4.1-Gl. 4.3). Sie bilden auch die Basis für das von *Xu/Froment* verwendete Reaktionsnetzwerk (Abb. 4.1).

### 4.1.2 Verfahren kleiner Leistungsklasse: Ansätze zur kompakten Reaktorgestaltung

Die Charakteristika einer dezentralen Synthesegasbereitstellung für einen PEM-Brennstoffzellenstapel seien im Vergleich zur großtechnischen Wasserstoffherstellung (Kap. 4.1.1) wie folgt umrissen:



**Abbildung 4.1:** Reaktionsnetzwerk Dampf-Reformierung, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Katalysator, Xu/Froment (1989), nach [44]. Nummerierung entspricht der später eingeführten Indizierung der gleichgewichtslimitierten Brutto-Reaktionen  $r_1^{het,l}$  (Parameter  $l$ ), Gl. 4.1-Gl. 4.3.

- Kompakter Aufbau und hohe Wärmeintegration des Verfahrens erlangen erhöhte Bedeutung;
- Der Prozess wird nahe Umgebungsdruck (zirka  $10^5 Pa$ ) betrieben und sollte sich durch einen niedrigen Druckverlust ( $< 100 mbar$ ) auszeichnen;
- Geringe Schwankungen der Gaszusammensetzung in einem stationären Betriebspunkt für nachgelagerte Prozessschritte wünschenswert;
- Es ist von einem Betrieb mit häufigem Lastwechsel und längeren Betriebspausen auszugehen;
- Umgebungsluft bildet das einzige Spülgas (zur Vermeidung von Kondensation). Bei Außerbetriebnahme der Anlage muss mit Luft gespült werden. Daher sollte der eingesetzte Katalysator oxidationsstabil sein.

Niedrige Druckverluste werden gefordert, um den Aufwand für die Erdgas-Verdichtung möglichst gering zu halten und einen hohen elektrischen Gesamtwirkungsgrad des Systems zu gewährleisten. Während in vielen Großanlagen die Erzeugung von Hochdruck-Dampf für Verbundanlagen mittels der Verbrennungsabwärme wesentlich ist [48], kann im dezentralen Prozess die Abwärme nur sehr eingeschränkt energetisch genutzt werden. Die Kompaktheit eines Dampf-Reformers kann zum einen durch eine erhöhte Katalysatoraktivität/-ausnutzung, zum anderen durch einen intensivierten Wärmetransport zur endothermen Reformierungsreaktion erhöht werden.

Ein kompakter und gleichmäßiger Wärmetransport wird erst durch eine weitgehende Integration von Wärmeentzug und Wärmelieferung mittels strukturierter Reaktorgeome-

trien möglich. Die Kopplung zwischen der Dampf-Reformierung und der katalytischen Verbrennung mittels kompakter Plattenreaktor-konzepte wird derzeit an verschiedenen Instituten verfolgt [50], [51], [52], [53], [54], [55].

Die Anpassung an den lokalen Wärmebedarf durch eine ortsverteilte Zuführung des Brenngases, *fuel staging*, wurde in verschiedenen Arbeiten theoretisch betrachtet. Untersuchungen von *Frauhammer et al.* führten zu einer Patentanmeldung [56]. Hier wird neben dem Wärmerücktausch getrennt von der Reaktionszone die Möglichkeit zur optimierten Temperaturführung durch eine ortsabhängige Katalysatorstrukturierung sowie eine verteilte Einspeisung beschrieben.

## 4.2 Experimentelle Untersuchungen: Flachbettreaktor

Die eigenen Untersuchungen zur Dampf-Reformierung wurden im Flachbettreaktor R SR-U-0 begonnen. Eingesetzt wurden Eduktmischungen aus Methan und Wasserdampf. Eine Verdünnung mit Stickstoff erfolgte nicht, damit ähnliche Partialdrücke wie in der Zielanwendung vorliegen. Orientierende Messungen zum zeitabhängigen Aktivitätsverhalten zeigten eine nahezu gleichbleibende Aktivität bei den meisten Messbedingungen.

Zur Eingrenzung des Parameterraumes wurde der Temperaturbereich ermittelt, in dem eine signifikante kinetische Limitierung vorliegt. Er erstreckt sich für die hier genutzten Durchsätze bis zu zirka 610 °C. Kap. 4.4, Tab. 4.5 gibt einen Überblick bezüglich der Messbedingungen, welche die Basis zur Ermittlung kinetischer Parameter bilden. Variiert wurden die Eduktkonzentrationen, die Temperatur des isotherm betriebenen Reaktors sowie der Reaktordurchsatz. Das minimale S/C-Verhältnis wurde im Rahmen der kinetischen Untersuchungen auf 2.4 begrenzt, um eine signifikante Rußbildung auf dem Katalysator zu vermeiden. Der Reaktor wurde bei Umgebungsdruck, zirka 0.1 MPa, betrieben.

Orientierende Messungen wiesen auf die Möglichkeit einer weitgehend reversiblen Katalysatordeaktivierung durch Rußablagerungen auf dem Katalysator hin. Bei der Durchführung der kinetischen Messungen wurde daher täglich mindestens einmal ein Referenzpunkt angefahren. Die Bildung von Rußablagerungen kann eine signifikante Minderung der Katalysatoraktivität verursachen (Tab. 4.1, letzte Zeile). Sie kann durch vorsichtiges Abbrennen der Rußbeladung weitgehend wiederhergestellt werden. Der Vergleich der letztgenannten Messung mit den weiteren durchgeführten Messungen zeigt die gute Reproduzierbarkeit an verschiedenen Messtagen. Beispielhaft zeigt Abb. 4.2 den Zeitverlauf eines Experimentes bei konstanter Zuströmung von Methan und Wasserdampf. Die Temperatur-Istwerte der drei Reaktor-Regelzonen schwanken typischerweise weniger als

**Tabelle 4.1:** Reproduzierbarkeit des Referenzpunktes (Flachbett-Reaktor R SR-U-0). Bedingungen: Eduktgemisch P 5.3 (235 ml/min (Norm) CH<sub>4</sub>, 56.7 g/h H<sub>2</sub>O. S/C=5, p=0.1 MPa, T=600 °C, gezeigt: trockene Gaszusammensetzung.

Datum / Bemerkung	$c_{CH_4}$ [%]	$c_{CO_2}$ [%]	$c_{CO}$ [%]	$c_{H_2}$ [%]
29.11.2001	3.5	14.6	5.6	76.7
03.12.2001	4.5	14.7	5.3	75.9
07.12.2001	4.3	15.3	5.0	73.8
07.12.2001	4.3	15.3	5.1	73.9
10.12.2001	4.0	14.8	5.0	77.6
10.12.2001	4.3	14.6	4.9	77.7
10.12.2001	4.4	14.7	4.7	76.2
11.12.2001	4.6	14.7	4.8	76.4
12.12.2001	4.3	15.1	4.9	74.8
13.12.2001	4.6	15.1	5.0	74.6
13.12.2001	4.7	15.0	5.0	74.0
14.12.2001	4.7	15.2	4.9	74.5
14.12.2001	4.6	15.0	5.0	74.4
17.12.2001	4.6	15.1	4.9	75.5
02.01.2002	4.5	14.9	5.1	74.7
Thermodyn. Ggw.	2.0	15.1	5.6	77.3
02.08.2001 (deaktiviert)	11.9	14.5	3.9	69.6

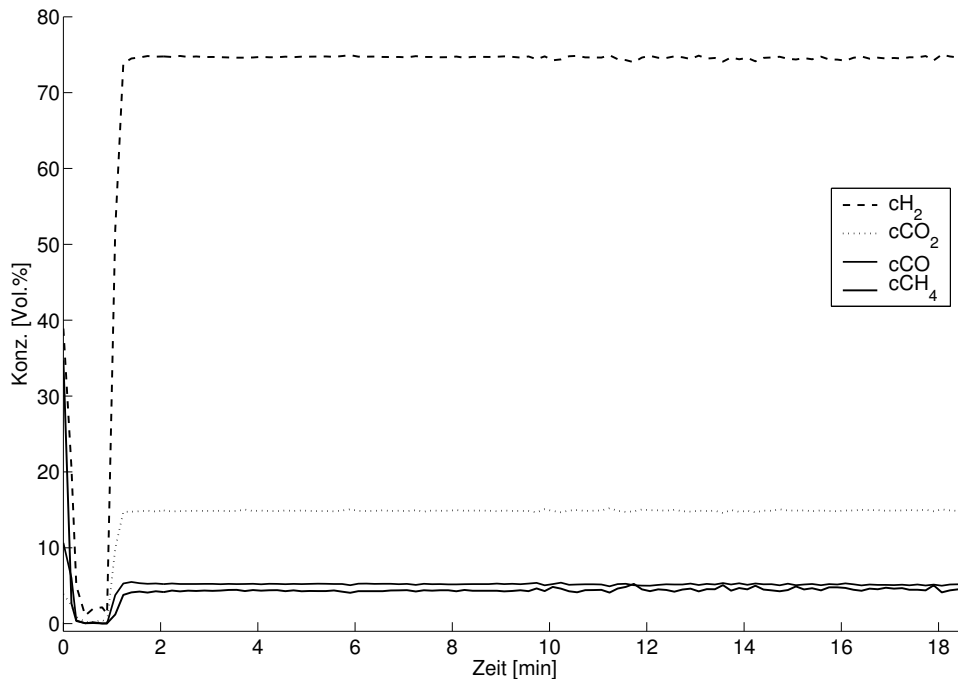
2 °C um den Sollwert.

Eigene Messungen in einem stationären Betriebspunkt über zirka acht Stunden weisen auf nur geringfügige Aktivitätsänderungen hin. Die Zunahme der trockenen Methankonzentration als Maß der Aktivitätsabnahme lag zunächst in der Größenordnung von 0.2 %/h und ging im Zeitverlauf zurück. Anscheinend stellt sich ein abhängiges Gleichgewicht zwischen Rußbildung und Rußoxidation von Temperatur und S/C-Verhältnis ein.

## 4.3 Experimentelle Untersuchungen: Mikroreaktoren

### 4.3.1 Blindaktivität

Als *Blindaktivität* wird im folgenden die katalytische Aktivität der metallischen Reaktorwände ohne die Aufbringung eines *washcoats* bezeichnet. Zum einen wird untersucht,



**Abbildung 4.2:** Flachbett-Reaktor R SR-U-0: Produktkonzentrationen im Zeitverlauf unter stationären Zuströmbedingungen einschließlich Beginn der Messung. Datum: 02.01.2002. Edukt-/Produktzusammensetzung siehe Tab. 4.1.

ob das CO-/CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht vom Wandmaterial beeinflusst wird. Zum anderen wird geprüft, ob die Dampf-Reformierung katalysiert wird. In diesem Falle könnten Rückreaktionen im kälteren, katalytisch unbeschichtetem Austrittsrohr des Reaktors die Menge an bereits abreagiertem Methan verringern. Dadurch würden die kinetischen Untersuchungsergebnisse verfälscht. Die eingesetzten mikrostrukturierten Reaktoren zeigen bei typischen Prozessbedingungen einen Temperaturabfall entlang des Reaktor-Austrittsrohres von etwa 100 °C auf 30 mm Länge.

Experimentelle Untersuchungen zur Blindaktivität werden in einem mikrostrukturierten Reaktor R SR-U-3 durchgeführt. Dieser Reaktor weist die gleiche durchströmte Geometrie wie der katalytisch beschichtete Reaktor R SR-U-1 auf. Da vernachlässigbare Wärmetönungen erwartet werden, enthalten die Deckbleche jedoch keine Querbohrungen zur Beheizung. Die Temperierung erfolgt ausschließlich mittels der Begleitheizung (Kap. 3.2.3). Die Temperatur des Reaktors wird mittig auf der Wandoberfläche mit dem Thermoelement TIR 24 erfasst. Die Verweilzeiten werden bewusst größer als die maximale Verweilzeit im Rahmen der kinetischen Untersuchungen gewählt (Kap. 4.4). Sofern sich bei den Experimenten zur Blindaktivität vernachlässigbare Umsätze zeigen, bleiben die kinetischen Untersuchungen somit mit Sicherheit unverfälscht. Zur Erzielung eines vergleichbaren Ausgangszustandes wurde nach jeder Messung eine Oxidation möglicher Rußablagerungen mit synthetischer Luft bei 700 °C vorgenommen.



**Tabelle 4.2:** Versuche zur Blindaktivität: Übersicht der Eduktgemisch-Zusammensetzungen. Die Verweilzeit  $\tau$  wurde unter der Annahme einer vernachlässigbaren Reaktion (Volumenbeständigkeit) bei 600 °C angegeben. Für die untere Mischung zeigt Abb. 4.3 die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung. Die trockene Gaszusammensetzung der Mischung  $\mu\_Blind\_GGW2\_600$  ist in Tab. 4.3 in der Spalte *Edukt* dargestellt.

Bezeichnung	$c_{CH_4}$ [%]	$c_{CO_2}$ [%]	$c_{CO}$ [%]	$c_{H_2}$ [%]	$c_{N_2}$ [%]	$c_{H_2O}$ [%]	$\tau$ [ms]
$\mu\_Blind\_GGW4$			7.6		77.2	15.2	42
$\mu\_Blind\_GGW2\_600$	4.0	8.1	8.0	60.0	0	20	43

Die Wasser-Gas Shift-Aktivität wurde zunächst mit einem stickstoffverdünnten Eduktgemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserdampf untersucht (Tab. 4.2, Bezeichnung  $\mu\_Blind\_GGW4$ ). Der Eduktstrom liegt mit 2000 ml/min ( $p_{tot}=0.1$  MPa, 600 °C) um zirka 40 % niedriger als der minimale Volumenstrom, der für kinetische Untersuchungen in dem beschichteten Reaktor eingesetzt wird. Als Ergebnis wird festgehalten:

- Im Temperaturbereich zwischen 250 °C und 700 °C blieben die Kohlenmonoxid-Umsätze stets kleiner als 2 % (Eduktgemisch: CO/H<sub>2</sub>O). Parallel zur CO<sub>2</sub>-Bildung konnte die Bildung von Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis festgestellt werden. Die Umsetzung erfolgte somit über den angestrebten Reaktionsweg der Wasser-Gas Shift-Reaktion (Gl. 4.3). Eine mögliche Dekomposition des Kohlenmonoxids zu Kohlenstoff und Kohlendioxid gemäß Gl. 4.6 kann vernachlässigt werden.

*Khomenko* 1971 zeigte durch Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung, dass auf Nickelfolien die Einstellung des Wasser-Gas Shift-Gleichgewichts für alle Reaktionsbedingungen mit den Edukten Methan und Wasserdampf beziehungsweise Kohlenmonoxid und Wasserstoff möglich ist. Demzufolge können nicht nur Trägerkatalysatoren, sondern auch metallische Oberflächen eine ausreichende Aktivität zur Katalyse der Wasser-Gas Shift-Reaktion aufweisen. Allerdings wurde in den vorstehend beschriebenen Versuchen nur eine vernachlässigbare Aktivität festgestellt.

Daher wurden ergänzende Untersuchungen mit Gasmischungen durchgeführt, die zusätzlich Wasserstoff und Methan enthalten. Damit kann zum einen untersucht werden, ob sich eine erhöhte Shift-Aktivität bei Vorliegen von Wasserstoff einstellt. Zum anderen kann die Blindaktivität bezüglich der Methan-Reformierung bewertet werden. Hier gezeigt wird ein Versuch, der bei abfallender Reaktortemperatur durchgeführt wurde (Abb. 4.4). Die Zusammensetzung des Eduktgemisches wird in Tab. 4.2 als  $\mu\_Blind\_GGW2\_600$  bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen dieser Gasmischung zeigt Abb. 4.3. Bei 643 °C gleichen sich die Methan-Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht und die Edukt-Konzentration von Methan (Tab. 4.3). Die Konzentratio-

nen  $c_k$  (Abb. 4.4) wurden am Reaktoraustritt gemessen. Zur Interpretation sind unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit zusätzlich eingetragen:

- $\text{CH}_4$ -Verlauf unter der Annahme, dass sich das Gesamtsystem im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Legende:  $c_{\text{CH}_4}$  (Ggw.);
- Konzentrationsverläufe unter der Annahme, dass sich nur die Wasser-Gas Shift-Reaktion im Gleichgewicht befindet. Legende:  $c_{\text{CH}_4}$  (inert),  $ck$  (Ggw.,  $\text{CH}_4$  inert).

Als Ergebnis unter Nutzung des wasserstoffhaltigen Gasgemisches wird festgehalten:

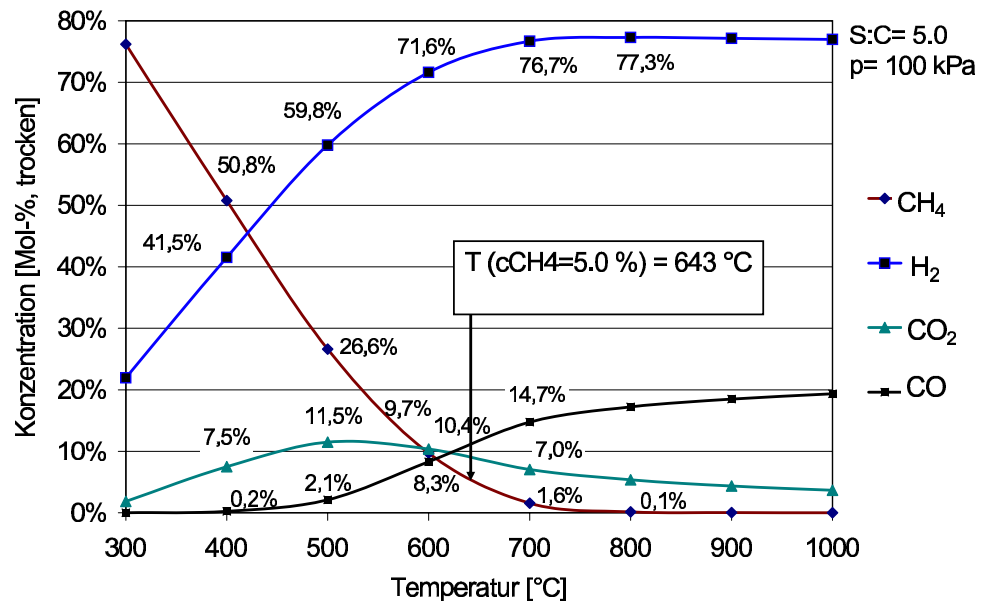
**Kohlenmonoxid-Umsetzung:** Die gemessenen  $\text{CO}$ -,  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen entsprechen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich weitgehend der Gleichgewichtszusammensetzung der Wasser-Gas Shift-Reaktion. Im Gegensatz zu den eingangs genannten Versuchen mit  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  läuft die Wasser-Gas Shift-Reaktion bei Anwesenheit von  $\text{H}_2$  und Temperaturen oberhalb  $600\text{ °C}$  in das Gleichgewicht (Abb. 4.4). Eine Verschiebung des  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Austrittsrohr eines katalytisch beschichteten Reaktors ist daher möglich. Aufgrund der niedrigen Reaktionsenthalpie dieser Reaktion und der Tatsache, dass im Rahmen der kinetischen Messungen niedrigere Verweilzeiten genutzt werden, trägt diese unerwünschte Rückreaktion allerdings nur in vernachlässigbarer Weise zur Wärmetönung während der Dampf-Reformierung bei.

**Methan-Umsetzung:** Die gemessene  $\text{CH}_4$ -Konzentration verläuft weit vom Gleichgewicht entfernt. Oberhalb sowie unterhalb von  $643\text{ °C}$  konnte für den in Abb. 4.4 überstrichenen Temperaturbereich nur eine geringe Änderung der  $\text{CH}_4$ -Konzentration von weniger als 20 % in die Richtung der Gleichgewichtslage festgestellt werden. Rückreaktionen von Methan werden daher vernachlässigt.

Eine signifikante Bildung von Rußablagerungen auf freien metallischen Wandflächen könnte die Reaktorfunktion durch Verblockung gefährden. Zumindest im Rahmen des kurzzeitigen Betriebes (20 h) und bei Temperaturen bis  $700\text{ °C}$  konnte allerdings kein Aufbau kohlenstoffhaltiger Ablagerungen festgestellt werden, der zu einem Druckverlustanstieg führt.

### 4.3.2 Methan-Dampfreformierung bei kurzen Kontaktzeiten

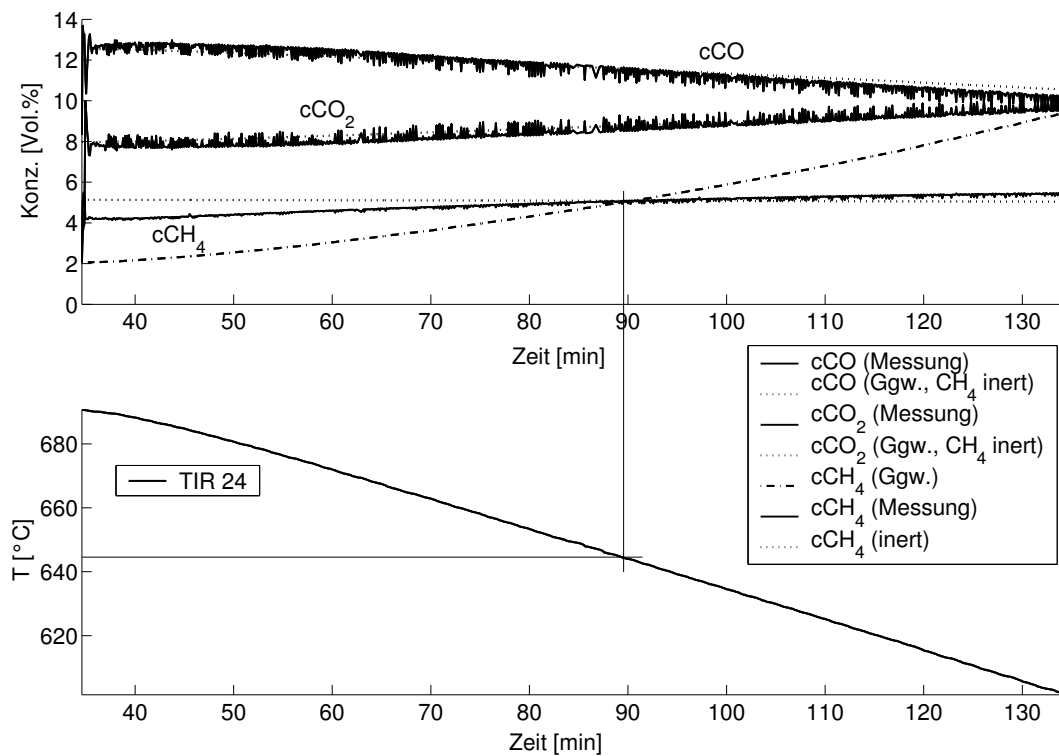
Vor der Durchführung kinetischer Messungen (Ergebnisse siehe Kap. 4.4.2) wurde der Innenraum des Reaktors R SR-U-1 zur Voralterung des Katalysators einer Temperatur von  $700\text{ °C}$  über den Zeitraum von 320 h ausgesetzt (Stickstoff-Atmosphäre). Tab. 4.4 zeigt, dass die Methan-Umsetzung  $\xi_{\text{CH}_4}$  nach dem Alterungsvorgang geringfügig verringert ist.



**Abbildung 4.3:** Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung, trocken (Simultangleichgewicht gemäß Abb. 4.1). Edukt: Prüfgasmischung  $\mu\_Blind\_GGW2\_600$  (Tab. 4.2).

**Tabelle 4.3:** Vergleich: Messung, thermodyn. Gleichgewicht bei  $T=643\text{ °C}$  (Abb. 4.4). Zur Einordnung ist die Eduktzusammensetzung gezeigt. Alle Konzentrationswerte sind bezogen auf eine trockene Gaszusammensetzungen (Wasserdampf ist auskondensiert). Vollständige Eduktzusammensetzung: Tab. 4.2 ( $\mu\_Blind\_GGW2\_600$ ).

Gemischkomponente	Edukt	Gleichgewicht	Messung (Abb. 4.4)
cCO [%]	10.0	11.6	11.6
cCO <sub>2</sub> [%]	10.1	8.8	8.6
cH <sub>2</sub> [%]	75.0	74.6	74.2
cCH <sub>4</sub> [%]	5.0	5.0	5.0

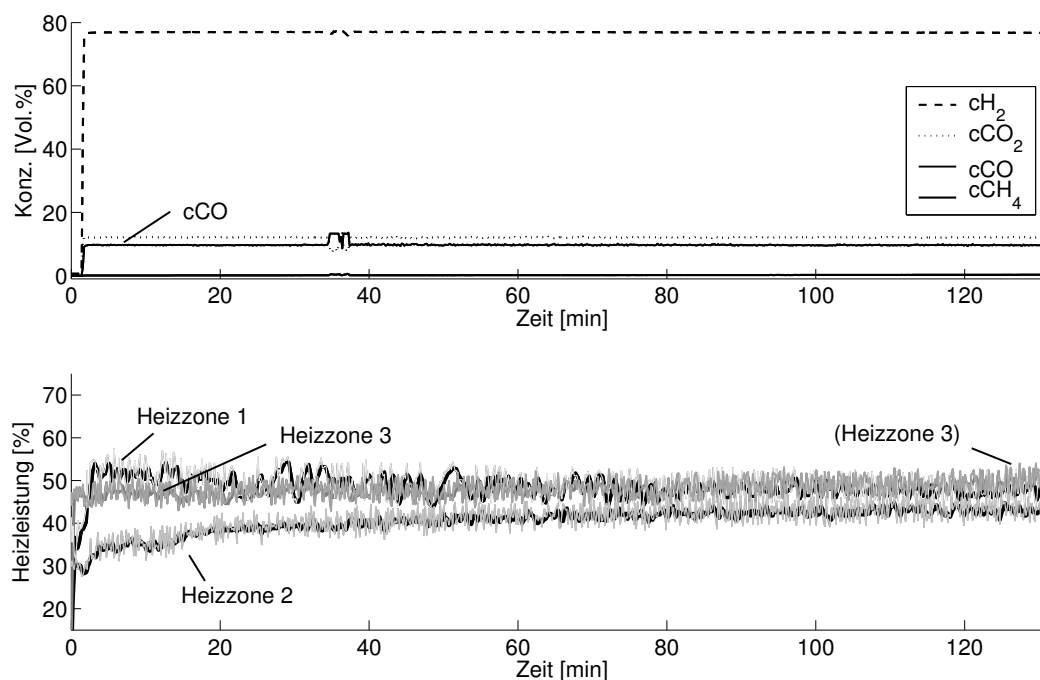


**Abbildung 4.4:** Untersuchung der Blind-Aktivität des unbeschichteten Reaktors (Zusammensetzung des Eduktgemisches:  $\mu$ \_Blind\_GGW2\_600 in Tab. 4.2). Oberes Diagramm: Verlauf der Produktkonzentrationen (trocken) bei Änderung der Reaktor-Wandtemperatur TIR 24 (unteres Diagramm). Messwerte für CO, CO<sub>2</sub> und Gleichgewichtslinie der Wasser-Gas Shift-Reaktion überdecken sich weitgehend.

**Tabelle 4.4:** Reaktor R SR-U-1: Produktgaskonzentrationen, Kennwerte vor/nach Alterung (dargestellt: trockene Gaszusammensetzungen). Eduktstrom (S/C=4): 494 ml/min (Norm) CH<sub>4</sub>, 95.3 g/h H<sub>2</sub>O, T=700 °C. Verweilzeit  $\tau$  (T=700 °C) = 2 ms (ohne Umsetzung).

Bemerkung	$c_{CH_4}$ [%]	$c_{CO_2}$ [%]	$c_{CO}$ [%]	$c_{H_2}$ [%]	$\xi_{CH_4}$ [%]	$\zeta_{CO_2}$ [%]
Vor Alterung	8.3	12.4	6.9	72.3	84.7	45.1
Nach Alterung	11.5	11.9	7.0	68.1	73.9	39.2
Gleichgewicht (p=0.1 MPa)	0.3	11.8	10.2	77.7	98.7	52.8

Allerdings kaum auch nach dieser Voralterung eine fortschreitende Katalysatordesaktivierung nicht ausgeschlossen werden.



**Abbildung 4.5:** Mikrostrukturierter Reaktor R SR-U-1: Zusammenhang Kat.-Aktivität, Lokaler Wärmebedarf. Edukt (S/C=5): 235 ml/min (Norm) CH<sub>4</sub>, 56.7 g/h H<sub>2</sub>O, T=800 °C. Ergänzend zu den Rohdaten sind die Messwerte der Heizleistungen in den Heizzonen 1, 2 geglättet dargestellt (—).

Da die Methan-Dampfreformierung weitgehend gleichgewichtskontrolliert abläuft, bleibt der messbare Gesamtumsatz konstant, auch wenn ein Teil des Katalysators desaktiviert. Allerdings kann die Veränderung der örtlichen Heizleistung des mikrostrukturierten Reaktors genutzt werden, um solche lokalen Aktivitätsänderungen sichtbar zu machen. Das wird anhand von Abb. 4.5 gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung sind trockene Produktgaskonzentrationen dargestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird der Gleichgewichtsumsatz erreicht. Der absolute, zeitabhängige Anstieg der Methan-Konzentration

im Messungsverlauf ist kleiner als 0.3 %. Im unteren Teil der Abbildung ist der zeitliche Verlauf der Heizleistungen der einzelnen Reaktor-Heizzonen gezeigt. Die jeweiligen Heizleistungen werden zur Aufrechterhaltung konstanter Temperaturen in den Heizzonen benötigt. Zu erkennen ist über den Verlauf der Messung ein signifikanter Abfall der Heizleistung nahe dem Reaktoreintritt (Heizzone 1). Parallel dazu steigt die Heizleistung in der darauffolgenden Heizzone 2 an, während in der nahe dem Reaktoraustritt gelegenen Heizzone 3 keine Änderung vorliegt. Daher kann gefolgert werden, dass sich im Zeitverlauf in der ersten Heizzone des Reaktors ein etwas verringerter Wärmebedarf der Reformierungsreaktion einstellt. Da der verringerte Wärmeentzug durch eine verringerte Katalysatoraktivität in der ersten Heizzone bedingt sein muss, erhöhen sich in den von Heizzone 2 beheizten Kanalabschnitten die Eduktkonzentrationen im Zeitverlauf. Zur Einhaltung des Temperatursollwertes steigt der Mittelwert der Heizleistung, die der stetige Regler abgibt. In diesem Beispiel ist die Ursache der verringerten Aktivität in der ersten Heizzone die Bildung von Rußablagerungen auf dem Katalysator.

Somit zeigt sich, dass die Aufteilung des Reaktors in mehrere Heizzonen eine Identifikation ortsabhängiger Aktivitätsänderungen ermöglicht. Dabei erlaubt die räumliche Nähe zwischen dem Ort der Wärmefreisetzung und dem Ort der endothermen Reaktion eine schnelle Rückkopplung. Im gleichgewichtslimitierten Bereich von Hochtemperaturreaktionen können Aktivitätsänderungen durch die alleinige Messung der Reaktoraustrittskonzentrationen entweder gar nicht, und wenn ja, dann nur ohne Rückschluss auf ihre Ortsabhängigkeit identifiziert werden.

## 4.4 Ermittlung von Brutto-Reaktionskinetiken

Die im Flachbettreaktor R SR-U-0 ermittelten kinetischen Daten wurden bei Verweilzeiten in der Größenordnung von maximal 400 ms gewonnen. Die Versuche in den genannten Mikroreaktoren konnten hingegen aufgrund des reduzierten Kanalquerschnittes bei Verweilzeiten durchgeführt werden, die mit maximal 20 ms mindestens eine Größenordnung niedriger liegen. Aufgrund der niedrigen Verweilzeit konnte der Temperaturbereich, in dem die Kinetik untersucht wurde, im mikrostrukturierten Reaktor bis 750 °C ausgedehnt werden (Kap. 4.4.2).

Die Messungen werden isotherm durchgeführt. Die Isothermie wird mit einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Anlagensteuerung auf der Basis von LABVIEW kontrolliert [57]. Grundlage für die Beurteilung bilden ausgewählte Temperaturmesswerte in dem Reaktorbereich mit katalytischem Material. Genutzt werden daher die Messwerte, welche den Temperaturreglern der drei Reaktorheizzonen als Prozessgrößen zugeführt werden. Die Messfühler sind sowohl im Flachbett- als auch im mikrostrukturierten Reaktor so posi-

tioniert, dass sie quer zur Hauptströmung gemittelte Temperaturen erfassen. Temperaturabweichungen quer zur Hauptströmungsrichtung werden im Flachbettreaktor aufgrund der hohen Wandstärke als vernachlässigbar angenommen. Sie sind im mikrostrukturierten Reaktor typischerweise deutlich kleiner als 10 °C, wie mittels der in der Nähe des Reaktorrandes positionierten Messstelle TIR 17 beurteilt werden kann (Kap. 3.2.1, Abb. 3.10). Bis zur Einstellung stationärer Austrittskonzentrationen und Reaktortemperaturen werden im mikrostrukturierten Reaktor zirka 10, im Flachbettreaktor zirka 30 Minuten benötigt. Zunächst wird die angewandte Methodik der Parameterbestimmung gezeigt. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse differenziert nach dem eingesetzten Reaktor dargestellt. Anhang B, Tab. B.2 gibt einen vergleichenden Überblick hinsichtlich Reaktor-Kennzahlen und Versuchsbedingungen.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches kann durch zwei Konzentrationen der trockenen Gaszusammensetzung beschrieben werden. Als Schlüsselkomponenten werden die Produkte Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid gewählt. Für diese Gaskomponenten stehen über den gesamten Messbereich auswertbare Konzentrationsmessungen zur Verfügung. Sofern die Konzentration von Methan innerhalb des Messbereiches liegt, wird diese mit einbezogen. In Verbindung mit den Elementbilanzen entsteht dann ein überbestimmtes Gleichungssystem, welches zur Ermittlung der Molzahländerungen von Edukten und Produkten mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate dient. Die Abweichungen der Elementbilanzen für Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind sowohl im Flachbettreaktor als auch im mikrostrukturierten Reaktor typischerweise jeweils kleiner als 0.1 % (abs.). Diese gute Übereinstimmung ist sowohl auf die tägliche Kalibrierung des Analysators als auch auf die Kalibrierung der für Methan eingesetzten Massenflussregler vor dem Beginn der Messreihen zurückzuführen.

Die Konzentrationsmessungen bilden die Basis für die Parameterschätzung. Es liegt ein inverses, nichtlineares Mehrfachexperimentproblem vor [58]: Die Eintrittsströme sind bekannt und werden protokolliert, die trockene Gaszusammensetzung nach der Auskondensation des Wasserdampfes wird ebenfalls protokolliert. Zu ermitteln sind sechs positiv besetzte Parameter, und zwar präexponentielle Faktoren sowie Aktivierungsenergien.

Die zur Bestimmung der Kinetikparameter zugrundegelegte Modellstruktur zeigt Abb. 4.1. Im Unterschied zu der Vorgehensweise bei *Xu/Froment* wird die Anzahl physikochemischer Parameter hier niedriger gehalten, indem keine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik mit Adsorptionstermen im Nenner, sondern eine einfache Stoßkinetik angesetzt wird. Es wird angenommen, dass nahe Umgebungsdruck ein Gemisch idealer Gase vorliegt. Die Umgebungsdruckschwankungen in der Zielanwendung sind so gering sind, dass die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten nicht betrachtet werden muss.

Im Reaktionsgleichgewicht sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- sowie der Rück-

reaktion der betrachteten Bruttoreaktion identisch. Wie Gl. 4.7 beispielhaft für die Brutto-Reaktion 1 zeigt, entspricht in diesem Fall der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten aus der Hinreaktion  $k_1$  sowie der Rückreaktion  $k_{-1}$  der Gleichgewichtskonstanten  $K_{y,1}$ . Das Simultangleichgewicht im Reaktionssystem der Dampfreformierung ist erreicht, wenn beide Gleichgewichte, die durch die Konstanten  $K_{y,1}$  sowie  $K_{y,2}$  beschrieben werden, erfüllt sind. Die Molanteile der Fluidkomponenten  $y_i$  im Gleichgewicht (Ggw.) ergeben sich aus den Gleichgewichtskonstanten  $K_{y,1}$  und  $K_{y,2}$  in folgender Weise:

$$K_{y,1} = \frac{k_1^{het,1}}{k_{-1}^{het,1}} = \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3}{y_{H_2O} \cdot y_{CH_4}} \Bigg|_{Ggw.} \quad (4.7)$$

$$K_{y,2} = \frac{k_1^{het,2}}{k_{-1}^{het,2}} = \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{H_2O} \cdot y_{CO}} \Bigg|_{Ggw.} \quad (4.8)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{y,3}$  zur Beschreibung der direkten Kohlendioxid-Bildung aus den Edukten Methan und Wasserdampf ergibt sich durch die Linearkombination der zu Gl. 4.7 und Gl. 4.8 gehörenden Bruttoreaktionsgleichungen zu:

$$K_{y,3} = \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^4}{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}^2} \Bigg|_{Ggw.} = K_{y,1} \cdot K_{y,2} \quad (4.9)$$

Die vorliegende Gleichgewichtslimitierung wird in den bruttokinetischen Ansätzen berücksichtigt, wie exemplarisch für Reaktion 1 (Abb. 4.1) gezeigt wird:

$$r_1^{het,1} = k_1^{het,1} y_{CH_4} y_{H_2O} - k_{-1}^{het,1} y_{H_2}^3 y_{CO} = k_1^{het,1} \left( y_{CH_4} y_{H_2O} - \frac{y_{H_2}^3 y_{CO}}{K_{y,1}} \right) \quad (4.10)$$

Zur Kennzeichnung der Reformierung wird der Index 1 verwendet. Sofern die Molanteile  $y_k$  den Werten im Gleichgewicht entsprechen, gleichen sich gemäß Gl. 4.10 die Hin- sowie Rückreaktionsgeschwindigkeiten. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1^{het,1}$  erfolgt über einen Arrhenius-Ansatz. Zur Verbesserung der Konvergenz des eingesetzten Gradientenverfahrens zur Parameterschätzung werden die Geschwindigkeitsansätze für die Reaktionen  $l=1-3$  um eine Referenztemperatur  $T_1^{ref} = 870$  K reparametriert [59]:

$$k_1^{het,l}(T_1^s) = k_{ref,1}^{het,l} \exp \left[ -\frac{E_{a,1}^{het,l}}{R_m} \left( \frac{1}{T_1^s} - \frac{1}{T_1^{ref}} \right) \right] \quad (4.11)$$



Zur Beschreibung der Reaktionskinetik wird ein eindimensionales Pfropfenströmungsmodell angesetzt. Für den mikrostrukturierten Reaktor wurde das mögliche Vorliegen von Stofftransportlimitierungen anhand von Simulationsrechnungen zum thermisch gekoppelten Reaktorkonzept überprüft. Obwohl im thermisch gekoppelten Reaktor reformierungsseitig sogar eine geringfügig größere Kanalstruktur Einsatz findet, treten bei einer Temperatur des Reformierungskatalysators von zirka 750 °C im Reaktoreintrittsbereich keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Gas- und Wandkonzentrationen auf (Kap. 7, Abb. 7.24).

Der katalytisch beschichtete Umfang des Strömungskanals  $U_{Cat,1}^r$  unterscheidet sich je nach betrachtetem Kinetik-Reaktor. Zur Verdeutlichung der Reaktorabhängigkeit dient der hochgestellte Index  $r$ . Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_1^{het,l}$  [mol/m<sub>geo</sub><sup>2</sup> · s] werden auf die geometrische Oberfläche des Katalysators bezogen. Zur Gewährleistung einer Übertragbarkeit der Kinetik-Parameter zwischen verschiedenen Reaktor-Ausführungsformen wird die Einhaltung einer konstanten *washcoat*-Schichtdicke vorausgesetzt. Ebenso wird vorausgesetzt, dass in allen Reformierungs-Reaktoren vergleichbare Edelmetallbeladungen bezogen auf die geometrische Katalysatorfläche eingehalten werden. Daher werden keine zusätzlichen Parameter für die *washcoat*-Dicke beziehungsweise die unbekannte Edelmetall-Beladung eingeführt.

Mit Einführung der ortsabhängigen Ausbeuten  $\zeta_{CO}$  sowie  $\zeta_{CO_2}$  zur Verfolgung der Gaszusammensetzung ist die Gemischzusammensetzung abhängig von der Lauflänge  $z$  in jedem Reaktorquerschnitt eindeutig definiert:

$$\begin{bmatrix} \zeta_{CO}(z) \\ \zeta_{CO_2}(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{n}_{CO}(z)/\dot{n}_{CH_4}^0 \\ \dot{n}_{CO_2}(z)/\dot{n}_{CH_4}^0 \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Eine Integration der in Gl. 4.13 gegebenen Materialbilanzgleichungen über die jeweilige gesamte Reaktorlänge ergibt die Ausbeuten von Kohlenmonoxid,  $\zeta_{CO}$ , sowie von Kohlendioxid,  $\zeta_{CO_2}$ .

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \zeta_{CO}(z,T)}{\partial z} \\ \frac{\partial \zeta_{CO_2}(z,T)}{\partial z} \end{bmatrix} = \frac{U_{Cat,1}^r}{\dot{n}_{CH_4}^0} \begin{bmatrix} \sum_{l=1}^3 \nu_{CO,1}^{het,l} r_1^{het,l}(y_i, T_1^s) \\ \sum_{l=1}^3 \nu_{CO_2,1}^{het,l} r_1^{het,l}(y_i, T_1^s) \end{bmatrix} = \frac{U_{Cat,1}^r}{\dot{n}_{CH_4}^0} \begin{bmatrix} r_1^{het,1} - r_1^{het,2} \\ r_1^{het,2} + r_1^{het,3} \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Um zwischen dem einseitig beschichteten Flachbettreaktor und dem voll beschichteten Wandreaktor unterscheiden zu können, wird ein reaktorabhängiger, ortskonstanter Faktor für den beschichteten Wandanteil  $\varepsilon_{Wall,1}^r$  eingeführt. Damit folgt für den beschichteten ( $U_{Cat,1}^r$ ) und den unbeschichteten Wandumfang ( $U_{geo,1}^r$ ):

$$U_{Cat,1}^r = U_{geo,1}^r \cdot \varepsilon_{Wall,1}^r \quad (4.14)$$

Mit den hergeleiteten Beziehungen ist die Basis zur Parameterbestimmung gegeben [60]: Die experimentell ermittelten Ausbeuten im Reaktoraustritt sowie die Geometrie- und Zuströmparameter in der Gl. 4.13 sind bekannt. Ebenso sind die Gleichgewichtskonstanten  $K_{y,l}$  bekannt (Anhang D). Zu ermitteln sind  $E_{a,1}^{het,l}$ ,  $k_{ref,1}^{het,l}$  für alle drei Reaktionsgeschwindigkeitsansätze, somit insgesamt sechs Parameter  $p$ . Zur Durchführung der multiplen nichtlinearen Regression wird ein Ansatz nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet:

$$\min_p \frac{1}{2} \left\| \zeta_k(p, r) - \hat{\zeta}_k \right\|_2^2 = \frac{1}{2} \sum_{n_e} \left( \zeta_k(p, r(e)) - \hat{\zeta}_k \right)^2 \quad (4.15)$$

Die berechneten Ausbeuten  $\zeta_k$  zu  $k=CO$ ,  $CO_2$  sind abhängig von den Parametern  $p$  und  $r$ . Die Parameter  $p$  umfassen die zu bestimmenden kinetischen Parameter über die Gesamtheit der einbezogenen Experimente. Die Parameter  $r(e)$  symbolisieren die versuchsabhängigen Zuströmbedingungen. Für jedes Kinetikexperiment wird die Ausbeute im Reaktoraustritt  $\hat{\zeta}_k$  nach Gl. 4.12 berechnet. Alle Größen in Gl. 4.15 sind vektoriell mit einer Länge, die der Anzahl der Experimente  $n_e$  entspricht. Als globale Maßzahl für die Übereinstimmung zwischen Modell und Simulation wird ein Residuum basierend auf der Gesamtheit der kinetischen Messungen abgeleitet. Es wird als Euklidische Norm definiert. Eingang finden die berechneten Ausbeuten  $\zeta_k$ , die basierend auf den ermittelten sechs Kinetik-Parametern  $p$  für jede einbezogene Messung  $e$  berechnet werden:

$$\text{Res} = \sum_{e=1}^{n_e} \left( \zeta_k(p, e) - \hat{\zeta}_k(e) \right)^2 \quad (4.16)$$

Für die Durchführung der Parameterschätzung wird der Levenberg-Marquardt-Algorithmus gewählt. Dieses Verfahren stellt eine Suchmethode dar, welche zur nichtlinearen Parameterschätzung von Systemen einsetzbar ist, die als Quadratsummenminimierung formuliert werden. Genutzt wurde die Implementierung der *Optimization Toolbox* des Entwicklungswerkzeuges MATLAB. Die Anfangsschätzwerte für die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren werden zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens normiert, so dass sie in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

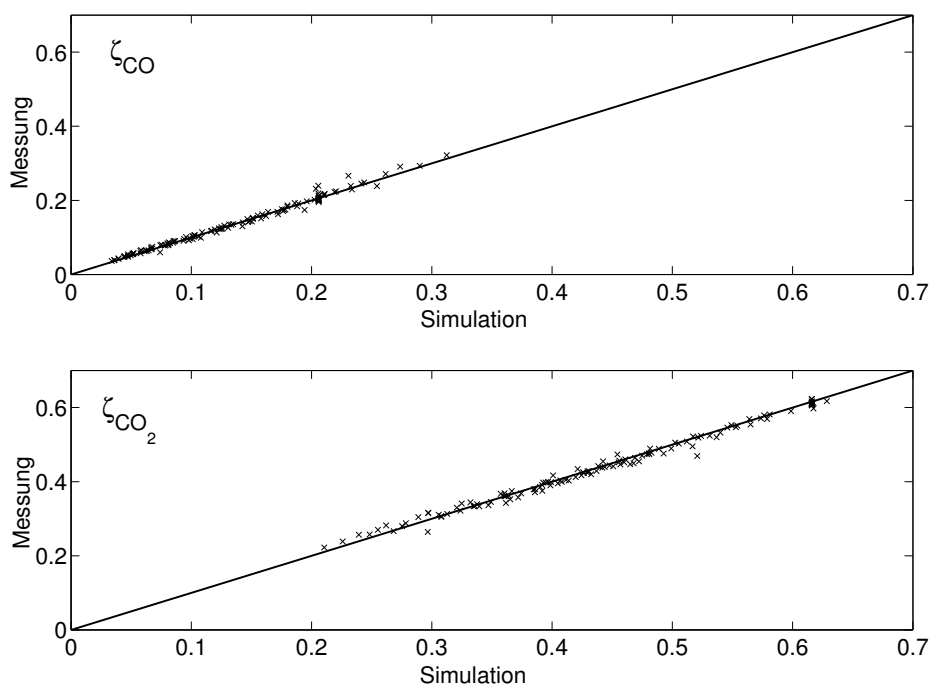
Tab. 4.5 zeigt einen Überblick bezüglich der zugrundeliegenden experimentellen Daten. Messungen wurden in einem weiteren Bereich als dem zur Kinetikermittlung herangezogenen Temperaturbereich durchgeführt. Messungen bei sehr tiefen Temperaturen (400 °C) führten zur Rußbildung, oberhalb von 750 °C liegt in beiden Reaktoren bei einem Großteil der Messungen im Reaktoraustritt Gleichgewicht vor.

**Tabelle 4.5:** Dampf-Reformierung: Übersicht der Versuchsparameter. Eine Parameterschätzung wurde separat für jeden der zwei Versuchsreaktoren basierend auf den experimentellen Daten (Anhang B, Tab. B.1, siehe: Berechnungsbasis) durchgeführt.

Eigenschaft	Mikrostrukturierter Reaktor	Flachbettreaktor
	<b>R SR-U-1</b>	<b>R SR-U-0</b>
Anzahl der Messpunkte	19	127
Variation S/C	3 - 5	2.4 - 5
Variationsfaktor Eduktstrom	2.3	7
Kinetik: Temperaturbereich [°C]	530-750	530-610
Messungen: Temperaturbereich [°C]	530-850	400-750

#### 4.4.1 Experimente im Flachbettreaktor: Parameterschätzung

Basis für die Parameterschätzung bilden 127 bei Umgebungsdruck durchgeführte Kinetikmessungen. Variiert wurden die Gaszusammensetzung, die Katalysatorbelastung sowie die Temperatur in der angegebenen Spanne (Tab. 4.5).



**Abbildung 4.6:** Paritätsdiagramm für die Kinetik der Methan-Dampfreformierung. Modellstruktur siehe Abb. 4.1 - Exp. Daten ermittelt im Flachbett-Reaktor R SR-U-0. Residuum: 0.022 (Gl. 4.16).

Zunächst wurde die Parameterschätzung basierend auf einem Reaktormodell vorgenommen, welches die Wasser-Gas Shift-Reaktion nicht einschließt. Die Parameteranpassung ergab ein mehr als doppelt so hohes Residuum verglichen mit der Parameterschätzung

**Tabelle 4.6:** Kinetikparameter r\_SR\_0 (Referenz) zur Dampf-Reformierung von Methan, ermittelt aus integralen Messungen im Flachbettreaktor R SR-U-0. Abb. 4.1 zeigt den Bezug zur Reaktion  $l$ .

Reaktion	$E_{a,1}^{het,l}$ [kJ/mol]	$k_{ref,1}^{het,l}$ [mol/m <sup>2</sup> s]	Edukte
l=1	169.85	0.1748	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
l=2	21.03	0.9102	CO + H <sub>2</sub> O
l=3	110.02	0.3865	CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O

basierend auf dem vollständigen Reaktionsnetzwerk gemäß Abb. 4.1. Das Ergebnis der Parameteranpassung unter Einschluss der Wasser-Gas Shift-Reaktion ist in Abb. 4.6 gezeigt. Dargestellt ist jeweils ein Paritätsdiagramm für die betrachtete Ausbeute  $\zeta_k$ . Die ermittelten kinetischen Parameter fasst Tab. 4.6 zusammen.

Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zeigt, dass auch unter Vernachlässigung von adsorptiven Hemmtermen im Modellansatz das Umsetzungsverhalten im betrachteten Temperaturbereich mit hoher Güte beschreibbar ist.

### Einfluss von Stofftransportlimitierungen

In der späteren Modellbeschreibung des thermisch gekoppelten Reaktors wird der Stofftransportvorgang zwischen Gas und Wand explizit berücksichtigt (Kap. 6.4.4). Da die Bestimmung kinetischer Parameter infolge einer vorliegenden und daher im Modell zu berücksichtigenden Transportlimitierung erschwert wäre, wird hier abgeschätzt, ob deutliche Limitierungen vorliegen. Dazu wurde für den Flachbettreaktor ein Vergleich zwischen der Stofftransport- und der Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktoreintritt durchgeführt. An diesem Ort treten bei isothermen Bedingungen die größten Limitierungen aufgrund der hohen Eduktpartialdrücke auf. Die Vernachlässigung axialer Dispersionseinflüsse unterstützt die Abschätzung zur sicheren Seite.

Der Strömungsquerschnitt des Flachbett-Reaktors ist durch eine Kanalhöhe von 7 mm gekennzeichnet. Nur eine der beiden breiten Kanalfächen ist über 50 mm katalytisch beschichtet (eingelegte Bleche, Abb. 3.3). Für diese Geometrie wird unter Berücksichtigung der einseitigen Beschichtung eine Stofftransportbeziehung aus der Literatur unter linearer Interpolation kanalgeometrieabhängiger Tabellendaten übernommen [61, S. 204, Tab. 43]. Einlaufeffekte werden nicht berücksichtigt. Dadurch ist eine sichere Abschätzung des minimalen Stoffübergangskoeffizientens möglich. Dieses Vorgehen ist analog zur Berechnung des Stoffübergangs-Koeffizientens für die Geometrie des thermisch gekoppelten Reaktors (Kap. 6.4.4). Dazu wird anhand einer konstanten Nusselt-Zahl bei ausgebildeter Strömung auf die Sherwood-Zahl  $Sh$  und damit gemäß Gl. 4.17 auf den Stoffübergangskoeffizienten

$\beta_1$  geschlossen. Vereinfacht wird ein binärer Diffusionskoeffizient  $D_{AB,1}$  von Methan in Wasserdampf zugrunde gelegt:

$$Sh = \frac{\beta_1 \cdot d_h}{D_{AB,1}} = 5.83 \quad (4.17)$$

Die maximale Temperatur des Flachbettreaktors, bei der kinetische Daten bestimmt werden, ist  $T=610$  °C. Dieser Wert bildet daher die Berechnungsbasis für die in diesem Abschnitt genannten Stoffdaten sowie Reaktionsraten. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird als Summe der parallelen Abreaktion von Methan zu Kohlenmonoxid beziehungsweise Kohlendioxid ermittelt (Gl. 4.1, Gl. 4.2). Unter Annahme eines Molanteils an Methan im Reaktoreintritt von  $y_{CH_4,1}=0.25$  ( $S/C=3$ ) ergibt sich die gesamte Abreaktionsrate des Eduktes Methan als Summe aus  $r_1^{het,1}$  (Gl. 4.10) und  $r_1^{het,3}$  zu  $0.114 \text{ mol/m}^2_{geo}\text{s}$ . Dabei entspricht die molare Konzentrationsdifferenz zwischen Katalysator und Strömung  $\Delta c_{CH_4,1}^m$  der Abreaktionsrate an Methan auf der Katalysatoroberfläche:

$$r_1^{het,1} + r_1^{het,3} = \beta_1 \left( c_{CH_4,1}^{m,W} - c_{CH_4,1}^{m,K} \right) = \beta_1 \Delta c_{CH_4,1}^m \quad (4.18)$$

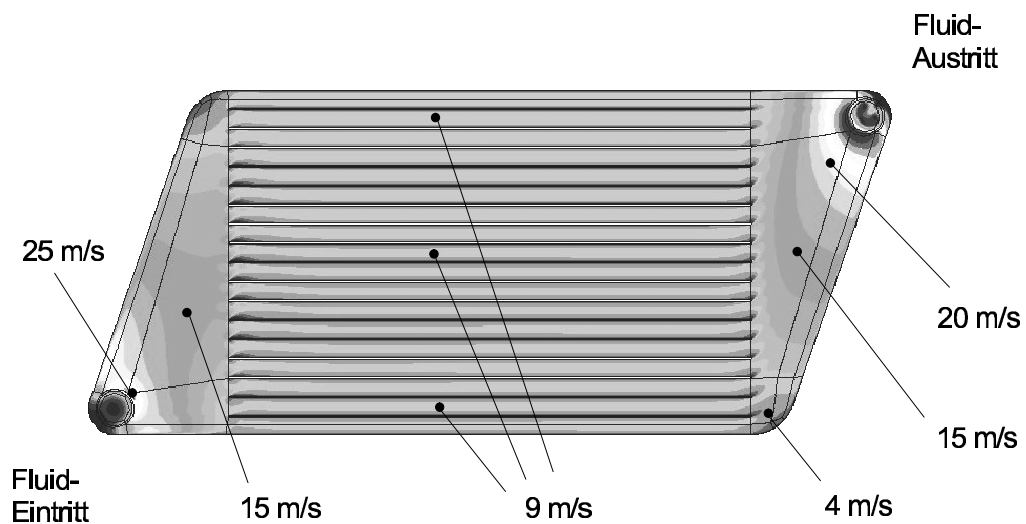
Bei  $610$  °C liegt die molare Konzentration im Kanaleintritt  $c_{CH_4,1}^{m,K}$  bei zirka  $3.5 \text{ mol/m}^3$  Methan ( $y_{CH_4,1}=0.25$ , ideales Gas). Zusammengefasst folgt basierend auf Gl. 4.17, 4.18:

Im Flachbettreaktoreintritt beträgt die molare Konzentration auf der Katalysatoroberfläche  $c_{CH_4,1}^{m,W}$  zirka  $62$  % der Gasphasenkonzentration  $c_{CH_4,1}^{m,K}$ . Bei dieser Rechnung wurde der binäre Diffusionskoeffizient der limitierenden Komponente Methan im Trägergas Wasserdampf zugrunde gelegt ( $D_{AB,1}(\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}, T=610 \text{ °C})=1.8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Mit zunehmender Lauflänge gleichen sich die Gasphasen- und die Oberflächenkonzentration weiter an. Daher wurde die Stofftransportlimitierung bei der Parameterermittlung im Flachbettreaktor aufgrund der Temperaturbegrenzung auf  $610$  °C vernachlässigt. Durch den Einsatz mikrostrukturierter Geometrien kann der Stofftransport um etwa eine Größenordnung verbessert werden, wie aus Tab. 6.5 (Kap. 6.4.4) ersichtlich ist.

#### 4.4.2 Experimente im mikrostrukturierten Reaktor: Parameterschätzung

Der mikrostrukturierte Reaktor wird als Parallelschaltung von Strömungsrohren betrachtet. Strömungssimulationsrechnungen zeigen, dass ohne das Vorliegen einer Oberflächenreaktion die Annahme einer gleichmäßigen Durchströmung der Kanalstruktur gegeben ist (Abb. 4.7). Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket *CFX* durchgeführt. Bei nachfolgenden Auswertungen wird daher ein exemplarischer Kanal betrachtet. Eine in allen Kanälen gleichmäßige Aufbringung des *washcoats* muss dabei vorausgesetzt werden.



**Abbildung 4.7:** Ergebnis der Simulation der Durchströmung des mikrostrukturierten Reformierreaktors. Flächen gleicher Graustufe bedeuten näherungsweise identische Geschwindigkeiten. Strukturtiefe:  $350 \mu\text{m}$ . Keine reaktiven Oberflächen, Randbedingungen: Isotherme Wandtemperatur  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , stationäre Zuströmung ( $0.016 \text{ mol CH}_4/\text{min}$ ,  $S/C=4$ ), Eintrittstemperatur:  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (10 mm vor der Mündung des Eintrittsrohres in die gezeigte fluidführende Struktur).

**Tabelle 4.7:** Kinetikparameter r\_SR\_1 zur Methan-Dampfreformierung. Ermittelt aus integralen Messungen im Mikroreaktor R SR-U-1. Abb. 4.1 zeigt den Bezug zur Reaktion  $l$ .

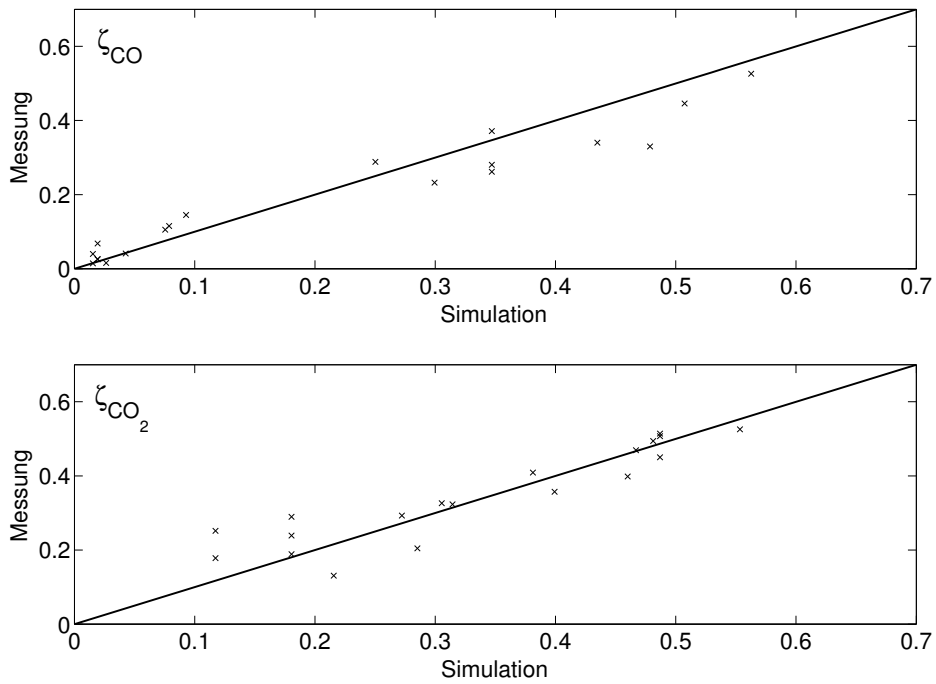
Reaktion	$E_{a,1}^{het,l}$ [kJ/mol]	$k_{ref,1}^{het,l}$ [mol/m <sup>2</sup> s]	Edukte
l=1	130.73	0.1527	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
l=2	21.03	3.0630	CO + H <sub>2</sub> O
l=3	110.02	0.1122	CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O

Die Messungen im mikrostrukturierten Versuchsreaktor R SR-U-1 weisen eine deutlich erhöhte Streubreite verglichen mit den Messungen des Flachbettreaktors auf. Eine wesentliche Ursache sind Aktivitätsänderungen des eingesetzten Katalysators. Als Ursache der Desaktivierung konnte eine Oxidation der katalytischen Aktivkomponente ausgeschlossen werden, da Versuche unter Wasserstoff-Zudosierung eine Aktivitätsabnahme nicht verhindern. Die Aktivitätsabnahme schreitet ausgehend vom Reaktoreintritt stromab fort. Bei der Durchführung einer Rußoxidation mit einem sauerstoffhaltigen Gasstrom konnte die Bildung von Kohlenstoffoxiden sowie in Einzelfällen eine Temperaturerhöhung im Eintrittsbereich festgestellt werden. Daher wird gefolgert, dass die reversiblen Aktivitätsänderungen maßgeblich durch die Bildung beziehungsweise Oxidation von Rußablagerungen auf dem Katalysatorsystem bedingt sind.

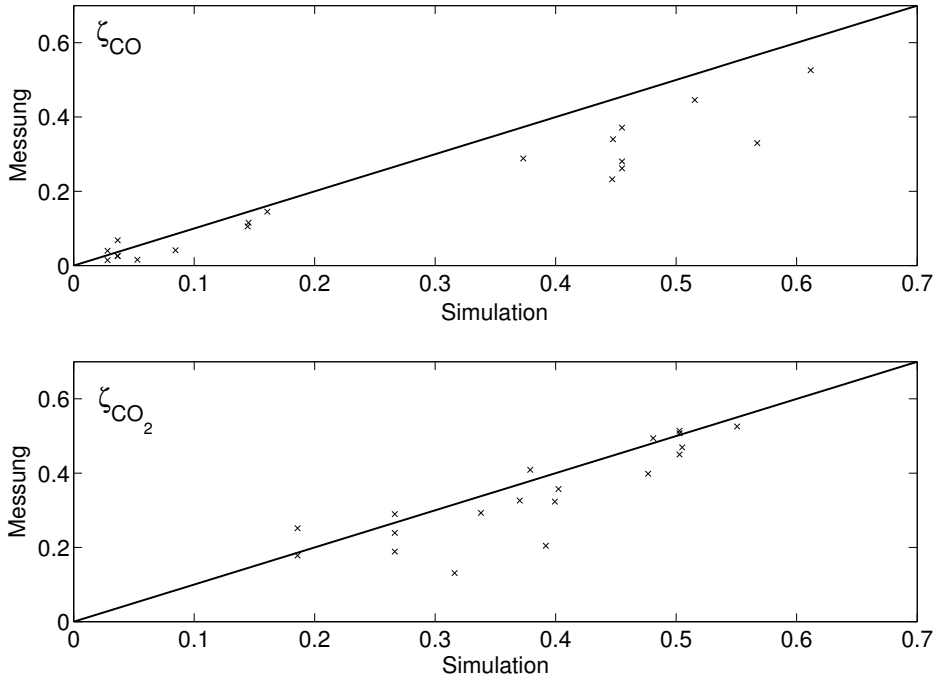
Aufgrund der beschriebenen Desaktivierungsvorgänge konnte nur ein kleiner Teil der durchgeführten Messungen zur Parameterschätzung herangezogen werden. Zum einen werden Messungen genutzt, in deren Verlauf keine Aktivitätsabnahme festgestellt werden konnte. Zum anderen können Messungen, in deren Verlauf eine Aktivitätsabnahme erfolgt, teilweise trotzdem genutzt werden, da innerhalb der ersten Minuten nahezu konstante Austrittskonzentrationen vorliegen. *Schnell* hat in seinen Experimenten ebenfalls nur die Anfangsaktivität wegen Aktivitätsänderungen durch Rußablagerungen genutzt [62].

Im Rahmen der Parameterschätzung wurden die Aktivierungsenergien für die Reaktionen 2, 3 von den Flachbettreaktor-Auswertungen übernommen, da angenommen wird, dass der Präparationsweg des im Flachbett- und Mikroreaktor eingesetzten Katalysators zu ähnlichen katalytischen Aktivitäten führt. Es wurde der gleiche Katalysator vom gleichen Beschichter eingesetzt. Die präexponentiellen Faktoren als Parameter für die Aktivität beziehungsweise Katalysatorbeladung mit der Aktivkomponente werden für alle angesetzten Reaktionsgleichungen neu bestimmt. Tab. 4.7 fasst die ermittelten Parameter zusammen. Abb. 4.8 zeigt das Paritätsdiagramm.

Die Untersuchung der Dampf-Reformierung in zwei verschiedenen Versuchsreaktorgeometrien ermöglicht nun den Vergleich zwischen den zwei Brutto-Reaktionskinetiken, die unter deutlich verschiedenen Randbedingungen ermittelt wurden (Tab. 4.5). Abb. 4.9 zeigt das



**Abbildung 4.8:** Paritätsdiagramm: Dampf-Reformierung von Methan. Modellstruktur siehe Abb. 4.1. Exp. Daten ermittelt im Mikro-Reaktor R SR-U-1. Residuum: 0.124 (Gl. 4.16).



**Abbildung 4.9:** Übertragbarkeit der Brutto-Reaktionkinetik: Vergleich *Messung* (Mikroreaktor-Geometrie R SR-U-1) - *Simulation* (Kinetikparameter abgeleitet aus Messungen im Flachbettreaktor (Tab. 4.6)). Die Zufluss-/Temperatur-/ Geometrieparameter zur Durchführung der Simulationsrechnungen entsprechen den Größen der zugehörigen Messung im mikrostrukturierten Reaktor R SR-U-1).



dazu erstellte Paritätsdiagramm. Auf der Ordinate *Messung* sind die in Abb. 4.8 gezeigten Ausbeuten inklusive vier weiterer, nicht zur Parameterbestimmung genutzter Messungsergebnisse im Mikroreaktor aufgetragen. Die Abszisse, mit *Simulation* gekennzeichnet, gibt die Ausbeuten an, die unter Verwendung der im Flachbett-Reaktor ermittelten Kinetik-Parameter für die Geometrie des Mikroreaktors R SR-U-1 berechnet werden.

Das Paritätsdiagramm zeigt eine sehr gute Vorhersagbarkeit der Ausbeute von Kohlenmonoxid bei niedrigen Ausbeuten ( $< 0.2$ ) basierend auf den Kinetik-Daten des Flachbett-Reaktors. Bei hohen Umsätzen ist der tatsächlich gemessene Wert jedoch signifikant niedriger als erwartet. Bei den Experimenten im Mikroreaktor werden somit im Hochtemperaturbereich ( $> 700$  °C), für den aufgrund der Gleichgewichtslage erhöhte Kohlenmonoxid-Ausbeuten typisch sind, nicht die erwarteten Umsätze erreicht. So übersteigt im thermodynamischen Gleichgewicht die Kohlenmonoxid-Konzentration bei zirka 680 °C die Konzentration an Kohlendioxid (Abb. 2.3,  $p_{tot}=0.1$  MPa,  $S/C=3$ ). An der vergleichsweise niedrigen CO-Bildung zeigt sich daher eine verringerte Aktivität bei hohen Temperaturen.

Eine wesentliche Ursache für die verringerten Umsätze im Hochtemperaturbereich können Schädigungen und Ablösungen der katalytisch aktiven *washcoat*-Schicht des mikrostrukturierten Reaktors darstellen. So konnte nach dem Abschluss der Versuchsreihen und dem Auftrennen des Mikroreaktors beobachtet werden, dass die unstrukturierte Blechseite, die den Fluidraum nach oben abgrenzt, nahezu vollständig unbeschichtet vorlag. Im Rahmen der Parameterschätzung wurde daher durchgängig mit einem entsprechend verringerten beschichteten Wandanteil gearbeitet. Die Feststellung einer niedrigeren oberflächenbezogenen Katalysatoraktivität im mikrostrukturierten Reaktor ist somit konsistent, da auch die strukturierte Blechseite Schädigungen und Ablösungen des *washcoats* aufweist.

Die Ausbeute von Kohlendioxid im mikrostrukturierten Reaktor kann mittels der im Flachbettreaktor ermittelten Kinetik mit einer guten Übereinstimmung vorhergesagt werden. Dieses ist bemerkenswert, da die Kinetik-Daten im Flachbett-Reaktor bei Verweilzeiten gewonnen wurden, die um eine Größenordnung höher liegen.

## 4.5 Folgerungen: Thermisch gekoppelter Prozess

Nachfolgend werden die Ergebnisse hinsichtlich des Einsatzes der Reformierungskinetiken zur Simulation im thermisch gekoppelten Prozess zusammengefasst. Die im Flachbettreaktor ermittelte Brutto-Reaktionskinetik der Dampf-Reformierung von Methan wird in diesem Rahmen später mit dem Begriff *Referenzkinetik* oder *schnelle Reformierungskinetik* bezeichnet (Kap. 7).

Die kinetischen Messungen im mikrostrukturierten Reaktor werden aufgrund vorlie-

gender Katalysatorschädigungen als Grenzfall zur Bestimmung einer realitätsnahen *minimalen* katalytischen Aktivität genutzt. In Kap. 7 wird diese Kinetik als *langsame Reformierungskinetik* ergänzend herangezogen, da die Betrachtung einer verringerten Katalysatoraktivität durchaus technisch relevant ist. Mögliche Ursachen für eine verringerte Aktivität stellen neben Fertigungseinflüssen (*washcoat*-Schichtdicke) auch zeitabhängige Alterungseinflüsse dar. Zur Deaktivierung führen insbesondere Alterungsprozesse oder eine Katalysatorvergiftung, die insbesondere durch schwefelhaltige Gaskomponenten verursacht werden kann. Die Untersuchungen führen somit zu zwei realitätsnahen Kinetik-Parametersätzen zur Simulation des thermisch gekoppelten Prozesses.

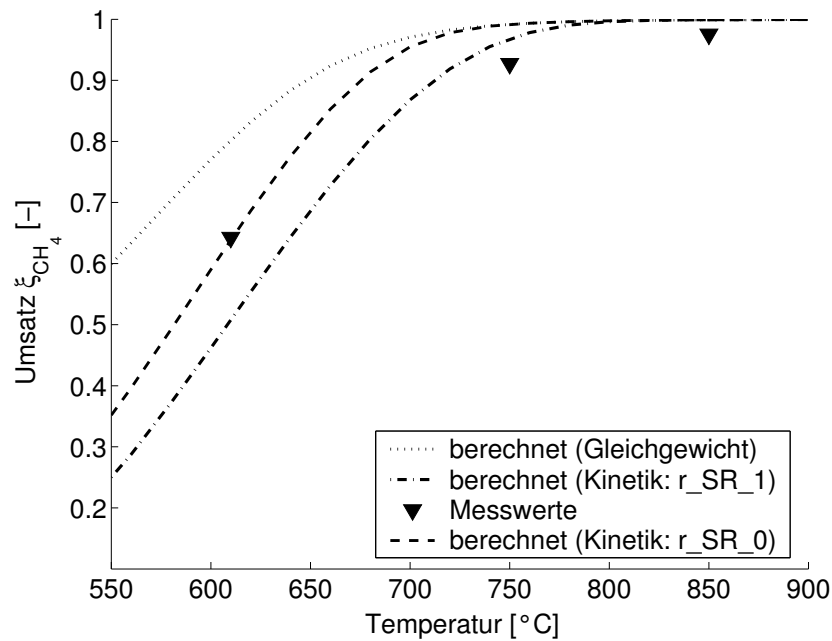
Aus den Untersuchungen im mikrostrukturierten Reaktor können Hinweise zum Betriebsverhalten des eingesetzten Katalysatorsystems gewonnen werden, die für die Auslegung der thermisch gekoppelten Reaktionsführung relevant sind. Eigene Untersuchungen sowie Angaben des Katalysatorlieferanten zeigen, dass neben einem hinreichenden Wasserdampfanteil von zirka  $S/C=3-4$  für das genutzte Katalysatorsystem eine Mindesttemperatur von zirka  $650\text{ °C}$  einzuhalten ist, um im Dauerbetrieb eine Deaktivierung des Katalysators durch die Bildung von Rußablagerungen zu verhindern.

Für beide Parametrierungen der Reaktionskinetik ist zumindest teilweise eine Extrapolation zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten im Ziel-Betriebstemperaturbereich zwischen  $700-950\text{ °C}$  notwendig. Dieser Temperaturbereich für die indirekt-autotherme Reaktionsführung ergibt sich zum einen aus den genannten Deaktivierungsphänomenen bei niedrigeren Temperaturen. Zum anderen lassen sich mit dem hier genutzten Oxidationskatalysator bei niedrigen Verweilzeiten von maximal 20 ms Umsätze größer als 95 % erst bei einer Temperatur von zirka  $800\text{ °C}$  erzielen.

Zum anschaulichen Vergleich zwischen Messung und Simulation wird abschließend für einen gewählten Betriebspunkt das gemessene Verhalten verglichen mit dem berechneten Verhalten auf Basis der Reformierungs-Kinetik. Dazu ist eine Eduktzusammensetzung gewählt, die auch in späteren Simulationsrechnungen genutzt wird. Die Berechnungen erfolgen für die Reaktorgeometrie des mikrostrukturierten Reaktors R SR-U-1.

In Abb. 4.10 sind die Umsätze an Methan dargestellt. Sie ergeben sich als Summe der bisher betrachteten CO- und CO<sub>2</sub>-Ausbeuten. Die Darstellung enthält den Verlauf des maximal möglichen Umsatzes, der aus dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet wurde. Keiner der gezeigten drei Messpunkte, die parallel zu den kinetischen Messungen im mikrostrukturierten Reaktor R SR-U-1 aufgenommen sind, wurde zur Parameterschätzung genutzt.

Der Messpunkt bei  $610\text{ °C}$  entspricht nahezu exakt dem Umsatzgrad, welcher mittels der



**Abbildung 4.10:** Vergleich zwischen Messwerten, aufgenommen im mikrostrukturierten Reaktor R SR-U-1 und Umsatzverläufen basierend auf ermittelten Reaktions-Kinetiken. Die dargestellten Messwerte wurden nicht im Rahmen der Parameterschätzung genutzt. Die Zuströmbedingungen entsprechen Betriebspunkt 2 (Anhang D, Tab. D.3 / Zusammensetzung P 9.3a3, S/C=3).

im Flachbettreaktor ermittelten Kinetik vorhergesagt wurde. Die weiteren zwei Messpunkte im Temperaturbereich oberhalb von 750 °C weisen geringfügig (<10 %) verminderte Umsätze auf. Die Ursache kann in der erwähnten Schädigung des katalytischen Beschichtung vermutet werden. Der Messpunkt bei 850 °C wurde zirka 200 h später als die zwei anderen Messpunkte aufgenommen.

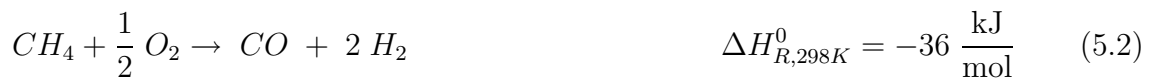
# Kapitel 5

## Katalytische Verbrennung in Mikrostrukturen

Inhalt dieses Kapitels ist die Ermittlung der Kinetik der katalytischen Methan-Oxidation in einem mikrostrukturierten Reaktor. Die katalytische Verbrennung dient als Wärmelieferant für den thermisch gekoppelten Prozess (Kap. 7). Der angestrebte Reformier-Aufbau in Form eines mikrostrukturierten Plattenpakets soll die freigesetzte Wärme gleichmäßig verteilen.

Die Umsetzung von Brenngasen mittels katalytischer Verfahren verspricht neben der potenziell erhöhten Kompaktheit gegenüber konventionellen Flammenbrennverfahren weitere Vorteile: Grundsätzlich ist die Verbrennung bei niedrigeren Temperaturen verglichen zu Flammen- oder Porenbrennverfahren möglich. Durch die niedrigeren Reaktionstemperaturen kann die Bildung von Stickoxiden minimiert werden. Zudem ist der Betriebsbereich hinsichtlich der einsetzbaren Brenngasgemische gegenüber Flammenbrennverfahren erweitert, da auch Gasmischungen mit sehr niedrigen Brenngaskonzentrationen umgesetzt werden können. Allerdings ist sicherzustellen, dass es dabei zu keiner Zündung der homogenen Verbrennung und damit zu einer unkontrollierten lokalen Wärmefreisetzung kommt.

Gl. 5.1-Gl. 5.4 geben einen Überblick hinsichtlich der Oxidationsreaktionen der eingesetzten Edukte. Bei der Totaloxidation von Methan wird eine ganz erhebliche Wärmemenge freigesetzt, wie der Wert der Reaktionsenthalpie zeigt (Gl. 5.1). Integral betrachtet genügt als Brenngasstrom zirka ein Viertel des Methan-Stromes, der zur Dampf-Reformierung benötigt wird. Die Gesamt-Volumenströme beider Reaktionssysteme liegen jedoch in ähnlicher Größenordnung, da bei der Verbrennung aufgrund des Einsatzes von Luft eine erhebliche Stickstofffracht mitgeführt werden muss. Im Gegensatz zur Dampf-Reformierung liegt bei überstöchiometrischen Bedingungen keine Gleichgewichtsreaktion vor, die Abreaktion von Methan verläuft praktisch irreversibel.



Kap. 5.1 gibt einen Einblick in den Stand der Realisierung katalytischer Brennverfahren zur Wärmefreisetzung und zeigt zu berücksichtigende physikalische Effekte. In Kap. 5.2 werden die Zielsetzungen der eigenen Untersuchungen im Kontext der vorliegenden Arbeit abgeleitet. Kap. 5.3 stellt die eigenen Untersuchungsergebnisse vor. Basierend auf den experimentellen Daten wird eine Brutto-Reaktionskinetik ermittelt (Kap. 5.4). Darauf aufbauend werden verschiedene Kinetik-Parametersätze definiert (Kap. 5.5). Kap. 5.6 ordnet die ermittelten Kinetikdaten ein.

## 5.1 Katalytische Totaloxidation: Stand der Anwendung und Forschung

Vorgemischte katalytische Brennverfahren werden insbesondere für Gasturbinenanwendungen erforscht. Derartigen Systemen gilt das Hauptaugenmerk in der Erforschung katalytischer Brennverfahren zur Wärmeproduktion. Die Anforderungen an den Katalysator hinsichtlich der auftretenden Temperaturen (700-1000 °C) und der Dauerhaltbarkeit (> 20000 h) sind ähnlich anspruchsvoll wie bei der vorliegenden Anwendung.

Im Rahmen der eigenen experimentellen Untersuchungen wird ein Palladium-basierter Katalysator eingesetzt. Tab. 5.1 zeigt eine Übersicht kinetischer Untersuchungen, die in verschiedenen Reaktorgeometrien durchgeführt wurden. Demgemäß ist eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung von zirka 85 kJ/mol zu erwarten.

Eine wesentliche Motivation, mikrostrukturierte Reaktoren im Rahmen von Oxidationsanwendungen einzusetzen, liegt in der möglichen Vermeidung unkontrolliert schnell verlaufender Homogenreaktionen. Homogenreaktionen können zu Temperaturspitzen und steilen

**Tabelle 5.1:** Katalytische Total-Oxidation von Methan: Kinetische Untersuchungen, Aktivkomponente Pd (Literatur, Auszug).

Kat./ Träger	T [°C]	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> - Verhältnis	Methode	E <sub>a</sub> [kJ/mol]	Quelle
Pd	295	0.37	Pulsreaktor	94.5	[63], in: [64, S. 350]
Pd Draht	350-500	0.1-0.7	Strömungsrohr	71.1	[65], in: [64, S. 350]
8.5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230-400	0.05	Strömungsrohr	76	[66, S. 541]
10% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230-400	0.05	Strömungsrohr	85	[66, S. 541]
1.0% Pd/ZrO <sub>2</sub>	230-400	0.05	Strömungsrohr	85	[66, S. 541]
7.7% Pd/Si-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230-400	0.05	Strömungsrohr	85	[66, S. 541]
0.77% Pd/Si-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230-400	0.05	Strömungsrohr	92	[66, S. 541]
Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	310-500	< 0.5	Monolith	86	[67, S. 5201]

Temperaturgradienten führen, die sowohl die Aktivität des Katalysators als auch seine Haftung am Trägermaterial vermindern können. Es gibt Hinweise, dass durch die Prozessführung in kleinen Strukturen bei ausreichend kurzen Verweilzeiten das Zünden von Homogenreaktionen sicher verhindert werden kann.

Bereits im Jahre 1965 wurde darauf hingewiesen, dass die Zündgrenzen mit abnehmendem Rohrdurchmesser zusammenrücken, so dass bei dem Unterschreiten eines kritischen Maßes, *Löschabstand* genannt, sich keine stationäre Flamme mehr ausbilden kann. Dieser Löschstand beträgt für eine Propan-Luft-Flamme bei einer Anordnung paralleler Platten 1.7 mm und umgerechnet auf einen Rohrdurchmesser 1.1 mm [68, S. 102]. Somit besteht die Möglichkeit, Homogenreaktionen durch eine geeignete Geometrie zu unterdrücken. Unabhängig von der Apparategeometrie gibt es Hinweise, dass Homogenreaktionen bei der Verbrennung von Methan-Luft-Gemischen bei Temperaturen unterhalb von zirka 730-830 °C vernachlässigt werden können [69]. Dieser Temperaturbereich kann jedoch in der vorliegenden Anwendung durchaus überschritten werden.

Zur *Ausbildung von Homogenreaktionen* muss eine hinreichend hohe Radikalkonzentration in der Gasphase vorliegen. Voraussetzung dafür ist zum einen eine ausreichend *hohe Temperatur*. Zum anderen muss eine hinreichend lange *Zündverzugszeit* vorliegen. Dieser Begriff umschreibt die notwendige zeitliche Verzögerung zum Aufbau hinreichend hoher Radikalkonzentrationen in der Gasphase, welche die Voraussetzung von Homogenreaktionen bilden. Synonym werden die Begriffe Induktionszeit, Induktionsperiode oder Inkubationszeit verwendet. Damit Homogenreaktionen auftreten können, muss daher die

Verweilzeit größer als die geometrieabhängige Zündverzugszeit sein.

Die zeitliche Verzögerung läßt sich in zwei Anteile aufteilen: Eine *physikalische Verzugszeit*, welche durch die Vermischungszeit zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel bedingt ist. In der vorliegenden Arbeit ist bei der Nutzung des Versuchsaufbaus gemäß *Aufbau B* (Abb. 5.1) die Vermischung der gasförmigen Stoffströme beginnend mit dem Eintritt in den Reaktor nahezu abgeschlossen. Hier erhält der zweite Anteil, die *chemische Verzugszeit*, besondere Relevanz. Sie wird durch das Wechselspiel der Elementarreaktionen innerhalb der Gasphase und der Wandoberfläche bestimmt. Ein Anstieg der Radikalkonzentration bildet die Voraussetzung für eine exothermen Kettenreaktion, auch *Zünden der Homogenreaktion* genannt. *Veser* definiert diesen Reaktionsweg als *kinetische Explosion*. Er differenziert diesen homogenen, sich selbst beschleunigenden Reaktionsweg von einer *thermischen Explosion*, die aufgrund einer Reaktionsgeschwindigkeitszunahme durch eine unzureichende Wärmeabfuhr entsteht. Im Rahmen seiner Untersuchungen zur Wasserstoffoxidation in einem Mikrostrukturreaktor weist er darauf hin, dass die Wandtemperatur in dieser Reaktorgeometrie einen erheblich höheren Einfluss auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Zündverzugszeit ausübt als in einem makroskopischen Reaktor [70, S. 1271]. Durch Kanalstrukturen im Größenmaßstab zwischen 100-1000  $\mu\text{m}$  kann demnach das Auftreten einer homogenen Reaktion verhindert oder durch ein *radical quenching* zu signifikant höheren Temperaturen und Drücken verschoben werden.

Die Radikalkonzentration wird durch die Struktur des Reaktors und der Wandoberflächen beeinflusst. Die genauen Zusammenhänge sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten, die teilweise differierende Ergebnisse zeigen. Aufgrund der umfangreichen Literatur kann hier nur ein kleiner Einblick gegeben werden. So berichtet *Dupont*, dass alle in seiner Publikation untersuchten, detaillierten Reaktionsmechanismen oberhalb von 880 °C das Einsetzen von Gasphasenreaktionen bei der katalytischen Verbrennung von mageren Methan-Luft-Mischungen zeigen. Hingegen wurden hier experimentell keine CO-Emissionen unterhalb von ca. 1030 °C gefunden [71]. Allerdings erreicht bei Homogenreaktionen gebildetes CO nicht zwangsweise den Gasanalysator, da dieses Produkt in Nähe katalytisch aktiver Flächen aufoxidiert werden kann. *Dupont* weist nach experimentellen und theoretischen Untersuchungen an methanhaltigen Brenngasmischungen darauf hin, dass katalytische Beschichtungen zur Inhibition von Gasphasenreaktionen beitragen. Neben der Verringerung des Brenngasgehaltes in Wandnähe durch die Heterogen-Reaktionen, *fuel-depletion*, wird die Radikal-Adsorption/Desorption als maßgeblich an der Inhibition von Gasphasen-Reaktionen betrachtet [71, S. 1582], [72, S. 1357].

Die chemische Verzugszeit für einen gegebenen Aufbau kann durch die Einflussparameter Temperatur, Druck, Brennstoff- sowie Brennluftkonzentrationen mittels phänomenologi-

scher, globaler Bruttokinetiken beschrieben werden [73]. Sie sinkt mit steigendem Druck. Unter der Annahme, dass die auf die Reaktorwände aufgebrauchte katalytische Beschichtung nicht zur signifikanten Absenkung der Zündverzugszeit führt, ist in der vorliegenden Anwendung (Methan-Verbrennung bei Umgebungsdruck) eine Zündverzugszeit von zirka 200 ms zu erwarten [73, S. 60]. Der mikrostrukturierte Oxidations-Reaktor wurde so konzipiert, dass im vorliegenden Aufbau sehr kurze Verweilzeiten im Reaktionsbereich zwischen zirka 5-20 ms bei 800 °C erzielbar sind. Sie unterschreiten die erwartete Zündverzugszeit von Methan um eine Größenordnung.

Nach der Betrachtung des Reaktionsbereiches wird nun ergänzend beurteilt, ob unerwünschte Reaktionen (Selbstzündung, Rückschlagen) vor dem eigentlichen Reaktionsbereich zu erwarten sind. Nach obigen Darstellungen kann eine Selbstzündung homogener Reaktionen, *auto-ignition*, im Vormischbereich nur dann stattfinden, wenn die Verweilzeit in diesem Gasraum länger als die Zündverzugszeit ist und ein Gemisch innerhalb der temperaturabhängigen Flammpunkte vorliegt. In der vorliegenden Anwendung soll die Zündung verhindert werden, indem der Vermischungsvorgang von Brenngas und Oxidationsmittel erst vergleichsweise kurz vor dem Beginn des katalytisch beschichteten Bereiches erfolgt. Die konstruktive Realisierung ist in Abb. 5.1 gezeigt. Die innerhalb des Zuführungsrohres angeordnete Messstelle TIR 35 dient als Kontrolle, ob vor dem katalytisch beschichteten Bereich bereits exotherme Homogenreaktionen in einem nennenswerten Umfang ablaufen. Bei Nutzung der minimalen Durchströmung gemäß der Zuströmungsbedingung P\_TOx\_CH4\_5 (Tab. 5.2), ergibt sich bei dem *Aufbau B* (Kapillare bis Mitte des Kreuzungsstückes, Abb. 5.1) im Rahmen der durchgeführten Versuche eine maximale Verweilzeit von 11 ms zwischen Vermischungsstelle und Beginn des katalytisch beschichteten Bereiches bei einer Gastemperatur von 600 °C. Reaktionen vor dem eigentlichen Reaktionsbereich werden somit nicht erwartet.

Bei homogener Abreaktion im Reaktionsbereich kann prinzipiell ein Rückschlagen, *flash-back*, des Gemisches in die Zumischzone auftreten. Dazu muss die Flammengeschwindigkeit höher als die Fluidgeschwindigkeit sein. Das Rückschlagen von Flammen stellt nur sehr selten die Ursache für eine unkontrollierte Verbrennung im Vormischbereich dar. Viel häufiger liegt der Grund in unvorhergesehenen Rezirkulationszonen, die ein Rückzünden verursachen [73, S. 20].

Ein Rückschlagen, *flash-back*, von Flammen an die Vermischungsstelle wird bei den hier gewählten Messbedingungen nicht erwartet: Die minimale Strömungsgeschwindigkeit im Eintrittsrohr ist mit 2.5 m/s größer als die Flammengeschwindigkeit einer Methan-Luft-Flamme, die nach Messungen bei 330 °C 1.2 m/s beträgt [74, S. 482].



## 5.2 Zielsetzung und Eingrenzung der Untersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden auf die Fragestellungen eingegrenzt, die zur Analyse der angestrebten thermisch gekoppelten Reaktionsführung besonders relevant sind. Die **Zielsetzungen** der experimentellen Untersuchungen lauten zusammengefasst:

- Charakterisierung des Umsetzungsverhaltens bei hohen Brenngaskonzentrationen und bei Betriebstemperaturen, die zur weitgehend vollständigen Umsetzung führen;
- Ermittlung der diesbezüglichen kinetischen Parameter.

## 5.3 Experimentelle Untersuchungen

Aufgrund der sehr großen Exothermie der Methan-Verbrennungsreaktion besteht im stationären Betrieb die Gefahr eines ausgeprägten Temperaturmaximums zu Beginn der Oxidationskatalysatorbeschichtung. Jedoch ist eine Temperaturführung im Reaktor ohne die Ausbildung extremer Temperaturmaxima, *hot spots*, Zielsetzung. Dieses gilt sowohl für die kinetischen Untersuchungen als auch für die thermische Kopplung mit der Dampf-Reformierung. In der technischen Anwendung gehen sinkende Maximaltemperaturen mit einer steigenden Langzeitbeständigkeit des Katalysators einher. Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen wird eine weitgehend isotherme Reaktionsführung angestrebt, um Fehler aufgrund eines unzutreffend approximierten Temperaturverlaufs zu minimieren. Kap. 3.2.2 zeigt die Eigenschaften des entworfenen Versuchsreaktors. Die Bleche, welche das mikrostrukturierte Kanallech umschließen, weisen beidseitig eine hohe Wandstärke von 4 mm zur Erhöhung der axialen Wärmeleitung auf. Damit wird das Temperaturprofil weiter vergleichmäßigt.

Die anzustrebenden Temperaturbereiche sowie -grenzen für den oxidationsseitigen Betrieb des thermisch gekoppelten Reaktors (Kap. 7) können bereits jetzt definiert werden. Die Mindest-Betriebstemperatur des katalytisch beschichteten Wandmaterials ist durch die Temperatur festgelegt, welche zur Erzielung von Vollumsatz auf der Dampf-Reformierungsseite erforderlich ist. Die Untersuchungen zur Dampf-Reformierung zeigen, dass oberhalb von 750 °C auch bei einer kompakten Reaktorgestaltung nahezu Vollumsatz bei vergleichsweise hohen Durchsätzen erzielt werden kann (Kap. 4.5, Abb. 4.10). Damit folgt dieser Wert auch als minimal erforderliche Betriebstemperatur für den hier betrachteten wärmeliefernden Oxidationsprozess. Als obere Grenztemperatur zur Vermeidung deutlicher Deaktivierungsphänomene wird ein Richtwert von zirka

**Tabelle 5.2:** Katalytische Oxidation von Methan: Definition Brenngasmischungen.

Die gezeigte Gemischzusammensetzung gilt für alle nebenstehenden Gemischbezeichnungen, die sich nur im Gesamt-Eintrittsstrom unterscheiden. Angegebene Verweilzeiten gelten unter der Annahme einer isothermen Fluidtemperatur.

Gemischzusammensetzung		Bezeichnung	Gesamtstrom [ml/min, STP]	Verweilzeit $\tau$ [ms, 800 °C]	$\dot{Q}_{Ox,max}$ [W]
$\lambda_{ox}$ [-]	1.2	P_TOx_CH4_1	2435	7.3	75
$y_{O_2}^0$ [%]	12.4	P_TOx_CH4_2	3030	5.9	94
$y_{CH_4}^0$ [%]	5.2	P_TOx_CH4_5	874	20.3	29
$y_{N_2}^0$ [%]	82.4				

Techn. Anwendung: P\_TOx\_CH4\_1mod:  $y_{CH_4}^0=7.9$  % (Anhang C, Tab. C.2)

950-1000 °C für die katalytische Oberfläche angegeben [74, S. 55].

In der angestrebten technischen Anwendung des thermisch gekoppelten Reaktors ist ausschließlich Umgebungsluft als Oxidationsmittel verfügbar. Daher werden die experimentellen Untersuchungen unter Zudosierung synthetischer Luft mit einer geringfügigen Verdünnung des Eduktgemisches mit Stickstoff durchgeführt (Tab. 5.2). Der Oxidationsmittelüberschuss wird für alle Brenngasmischungen auf 20 % ( $\lambda_{ox}=1.2$ ) festgesetzt.

Zur Unterstützung des Aufheizvorganges wird neben einer elektrischen Begleitheizung (Kap. 3.2.3) als Brenngas vorübergehend Wasserstoff zugeführt.

### 5.3.1 Totaloxidation von Methan: Experimenteller Aufbau

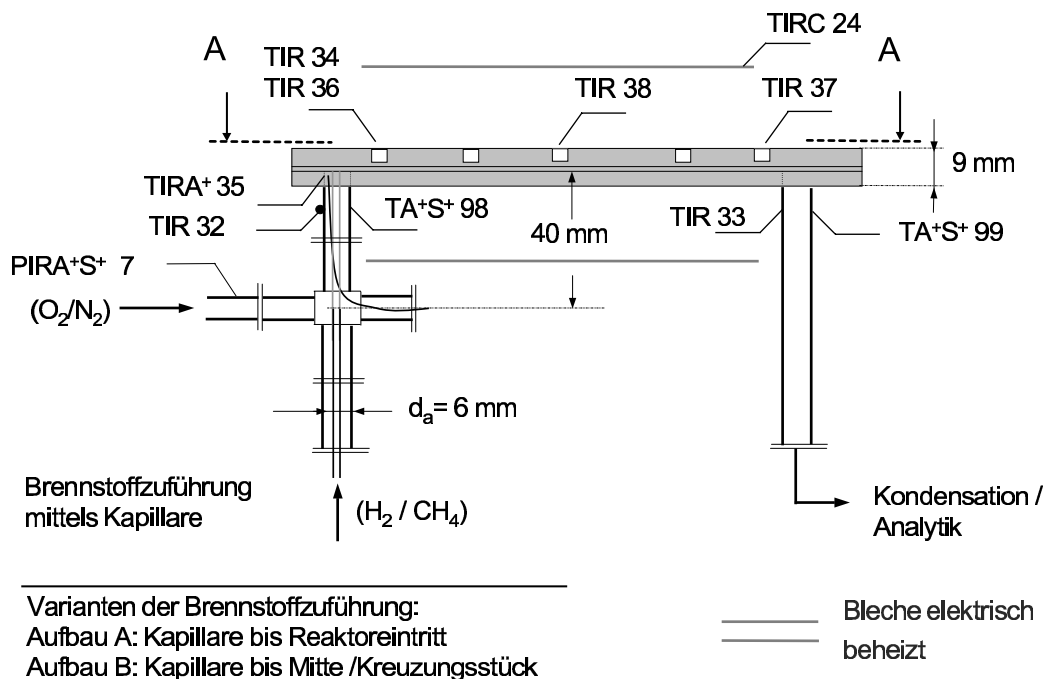
Abb. 5.1 zeigt den eingesetzten Versuchsreaktor inklusive der Fluidzuführung und der reaktorbezogenen Messstellen. Das Anlagen-Fließbild zeigt Anhang A (Abb. A.1).

Zentral angeordnet ist die 1 mm starke Blechstruktur mit 18 Reaktionskanälen als Substrat der katalytischen Beschichtung (Abb. 3.7). Ergänzende Geometriedaten enthält Tab. B.2 (Anhang B). Das mikrostrukturierte Blech, Wandstärke 1 mm, bildet den Kern des Reaktoraufbaus. Es wird oberhalb sowie unterhalb umschlossen von je einem Blech mit 4 mm Wandstärke. Beide Bleche sind seitlich mit dem mikrostrukturierten Blech verschweißt. Sie dichten die einseitig mikrostrukturierte, nach unten offen angeordnete Kanalstruktur ab. Das eingeschlossene Fluidvolumen bildet den Reaktionsraum. Nach der gasdichten Fügung der Reaktorbauteile durch ein Laserschweißverfahren wird das Innere des Reaktors zur Durchführung der Kinetikmessungen R TOx-6 mit einem *washcoat* katalytisch beschichtet. Daher sind sowohl die Kanäle entlang des gesamten Kanalumfangs sowie der Fluidverteilungs- sowie der Fluidsammelbereich beschichtet. Nutzen der

Breite 1.2 mm dienen im oberen Blech zur Aufnahme von Thermoelementen.

Der eingebrachte *washcoat* enthält als katalytische Aktivkomponente Palladium. Die Wände der Zu- und Abführungsrohre sind katalysatorfrei. Die Einbringung des *washcoats* nach dem Fügeverfahren erfolgt durch ähnliche Beschichtungsverfahren, wie sie für Monolithkatalysatoren eingesetzt werden. Dem Vorteil der Übertragung erprobter Beschichtungsverfahren steht der Nachteil entgegen, dass die möglicherweise ortsabhängige Beschichtungsqualität nicht beurteilt werden kann, ohne den verschweißten Reaktor aufzutrennen.

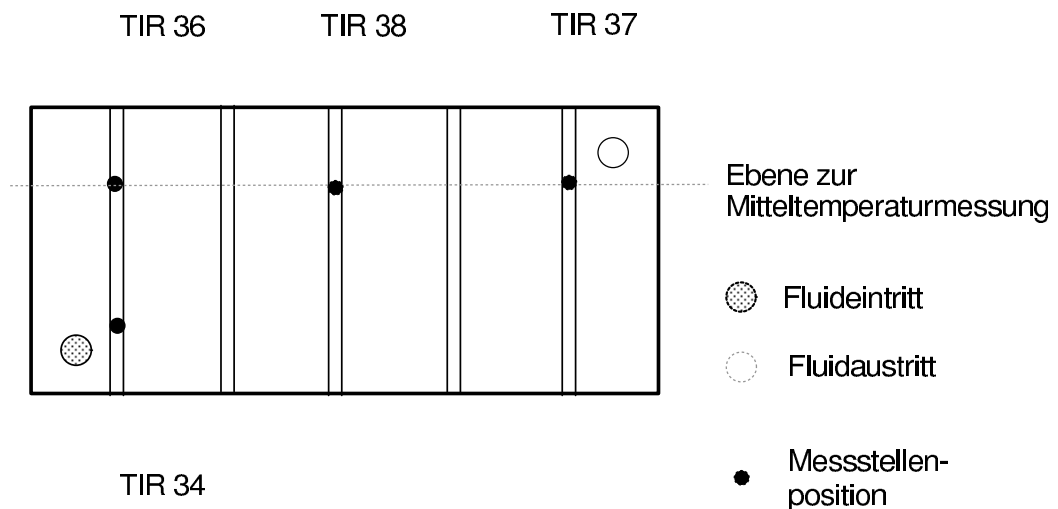
Der Oxidationsmittelstrom wird erst kurz vor dem Reaktoreintritt mit dem in einer Kapillare zugeführten Brenngasstrom gemischt. Im Rahmen der Versuchsdurchführung wurden zwei Varianten hinsichtlich der Zuführung des Brenngasstromes erprobt. In einem zunächst genutzten *Aufbau A* wurde die Kapillare bis in den Reaktoreintritt nahe der Temperaturmessstelle TIR 35 geführt. In einem zweiten *Aufbau B* findet die Vermischung zwischen Oxidationsmittel sowie Brenngas bereits ab der Mitte des Kreuzungsstückes statt (Abb. 5.1).



**Abbildung 5.1:** Oxidationsreaktor R TOx-6: Fluidführung und Messtellenpositionierung. Die Temperaturmessstelle TIRA 35 dient zur Identifikation von Vorreaktionen im Reaktoreintritt. Die Ausführung der Begleitheizungsmaßnahmen ist in Kap. 3.2.3 dargestellt.

Abb. 5.2 zeigt die zugehörige Draufsicht zu Abb. 5.1. Die befestigten Temperaturmessstellen werden zur ortsabhängigen Erfassung des Temperaturprofils im Reaktor zur Ermittlung der Oxidationskinetik genutzt. Die Einbettung der eingesetzten Thermoelemente

in keramischen Zement stellt eine gute thermische Ankopplung an die Reaktoroberfläche sicher. Temperaturgradienten nahe dem Reaktoreintritt können mittels der Messstelle TIR 34 erkannt werden. Jeweils ein weiteres Thermoelement ist an der Außenseite des Eintritts- sowie Austrittsrohres montiert (siehe Abb. 5.1: TIR 32, 33). Weitere Thermoelemente sichern gegen Übertemperaturen durch unerwünschte Reaktionen vor dem Gaseintritt in die Mikrostruktur beziehungsweise nach der Gaszusammenführung stromabwärts der Mikrostruktur ab (Abb. 5.1). Beim Überschreiten einer definierten Temperatur vor sowie im Anschluss an den Reaktionsbereich werden alle Gasflüsse zum Reaktor automatisch unterbrochen. Diese Maßnahme dient zur Absicherung gegen Materialversagen infolge von Übertemperaturen. Die Gefahr eines Werkstoffversagens infolge einer lokalen Überhitzung ist zudem dadurch begrenzt, dass der eingesetzte Reaktorwerkstoff Temperaturen von mindestens 1150 °C widerstehen kann.



**Abbildung 5.2:** Messstellenanordnung Oxidationsreaktor: Draufsicht von Abb. 5.1. Fotografie und ergänzende Beschreibung: Kap. 3.2.3, Abb. 3.11.

Der Wärmeverlust an die Umgebung kann bei katalytischen Brennverfahren im Kleinmaßstab den Temperaturverlauf im Reaktor erheblich beeinflussen [75], [76]. Begleitungsmaßnahmen sind in Abb. 5.1 angedeutet und in Kap. 3.2.3, Abb. 3.12 dargestellt.

### 5.3.2 Methan-Oxidation in Mikrostrukturen

Erste Messungen wurden mit der als *Aufbau A* gekennzeichneten Eduktzuführung vorgenommen (Abb. 5.1). Es zeigte sich, dass die trockene Produktgaszusammensetzung bei der Verwendung des Aufbaus A eine für edelmetallbasierte Katalysatoren untypisch hohe Kohlenmonoxid-Ausbeute von zirka 10 % aufweist (CO-Messwert: 6700 ppm, Reaktor-

temperatur zirka 670 °C, Zuströmung: P\_TOx\_CH4\_5). Mögliche Ursachen sind:

- Homogenreaktionen in der Gasphase;
- Unzureichende Reaktionszeit;
- Unzureichende Mischung zwischen Oxidationsmittel und Brenngas, so dass lokal understöchiometrische Gasmischungen vorliegen.

Da bereits bei zirka 400 °C hohe Kohlenmonoxid-Konzentrationen auftreten, können homogene Gasphasenreaktionen als Ursache ausgeschlossen werden: In der Literatur ist bekannt, dass Gasphasenreaktionen in einem deutlichen Umfang erst oberhalb einer Temperatur von zirka 730 °C auftreten. Weiterhin ist bekannt, dass homogene Vorreaktionen unterhalb dieses Temperaturbereiches in Form sogenannter *kalter Flammen* bei Methan nicht auftreten [74, S. 147f.].

Kohlenmonoxid stellt gemäß verschiedener detaillierter Kinetiken eine Zwischenstufe der Heterogenreaktion dar. Abhängig vom eingesetzten Katalysator wird jedoch die Aufoxidation zu Kohlendioxid als sehr schnell beschrieben, so dass die direkte Kohlendioxid-Bildung als Bruttoreaktionsgleichung formuliert werden kann [74, S. 22f.].

Durch weitergehende, vergleichende Untersuchungen unter Nutzung von *Aufbau B* konnte vielmehr die dritte mögliche Ursache, die Positionierung der Mischstelle, bestätigt werden: So geht das Auftreten hoher Kohlenmonoxid-Konzentrationen einher mit Übertemperaturen, die im Ablauf des Reaktors nach der Zusammenführung der im Reaktionsbereich parallelgeführten Volumenströme gemessen werden. So weist die Messstelle TIR 33 an der Außenseite des Austrittsrohres (Abb. 5.1) bis zu 50 °C höhere Temperaturen verglichen mit dem nahezu isothermen Reaktionsbereich auf. Es wird vermutet, dass der Temperaturanstieg auf exotherme Reaktionen im Austrittsbereich des Reaktors zurückgeführt werden kann. Eine exotherme Reaktion ist möglich, sofern einzelne Kanäle infolge ungenügender Durchmischung von Brenngas und Oxidationsmittel understöchiometrisch beströmt werden und Partialoxidationsprodukte (CO, H<sub>2</sub>) nach Gl. 5.2 bilden. Konsistent dazu ist die Tatsache, dass die Übertemperatur mit erhöhter Durchströmung des Reaktors und entsprechend sinkender Mischzeit ansteigt. Im Austrittsbereich des Reaktors vereinigen sich die Stoffströme der Einzelkanäle. Dabei kann eine weitgehende Aufoxidation der gebildeten Partialoxidationsprodukte erfolgen.

Als notwendige Bedingung für diese Hypothese muss das Katalysatorsystem die partielle Oxidation von Methan ausreichend stark katalysieren. Katalysatoren zur Totaloxidation von Alkanen sind nicht zur Durchführung partieller Oxidationsreaktionen optimiert, dennoch ist bekannt, dass Edelmetalle die partielle Oxidation von Methan katalysieren. Zur Verifikation wurden im identischen Reaktor Untersuchungen zum Produktspektrum

**Tabelle 5.3:** Mikrostrukturierter Reaktor R TOx-6: Partielle Oxidation ( $\lambda_{ox}=0.26$ ), Aufbau A (vgl. Abb. 5.1). Konzentrationsmesswerte des Produktstromes  $c_k$  sind auf den trockenen Gasstrom bezogen.

Zuströmungsbedingungen		T=570 °C		T=615 °C
$V_{CH_4}^0$ [sccm]	25	$c_{CH_4}$ [%]	3.9	2.9
$V_{O_2}^0$ [sccm]	13	$c_{CO}$ [%]	1.5	4.0
$V_{N_2}^0$ [sccm]	247	$c_{CO_2}$ [%]	2.8	1.1
$c_{CH_4}^0$ [%]	8.8	$c_{H_2}$ [%]	5.9	7.3

bei unterstöchiometrischen Bedingungen durchgeführt. Tab. 5.3 zeigt das Ergebnis. Die Produktgaszusammensetzung enthält hohe Anteile an Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Mit zunehmender Temperatur steigen die Produktkonzentrationen aufgrund der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit. Der Messungsverlauf zeigt, dass die Wasserstoffkonzentration oberhalb zirka 610 °C bei den gegebenen Prozessbedingungen nur noch sehr geringfügig zunimmt. Als Ursache wird die teilweise Umsetzung des gebildeten Wasserstoffs mit dem Gasstrom aus überstöchiometrisch beströmten Reaktionskanälen angenommen. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass hier erneut ein Temperaturmaximum nahe dem Reaktoraustritt festgestellt werden konnte. Dieses trat nach der Umrüstung der Eduktgasvermischung auf den Aufbau B zur Verlängerung der Mischungszeit nicht mehr auf. Daher können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die ergänzenden Untersuchungen zur partiellen Oxidation bestätigen die Hypothese, dass die erhöhten Kohlenmonoxid-Konzentrationen durch eine ungleichmäßige Vermischung der getrennt zugeführten Eduktströme bedingt sind. Dadurch entstehen lokal unterstöchiometrische Gaszusammensetzungen im Reaktor. Somit bildet sich bei Positionierung der Mischungsstelle von Oxidationsmittel und Brenngas unmittelbar im Reaktoreintritt gemäß *Aufbau A* stöchiometrisch gleichwertige Bestromung aller Reaktionskanäle aus.
- Die Ergebnisse weisen auf Herausforderungen bei der Gewährleistung der Apparatesicherheit von katalytischen Totaloxidationsstufen hin. Das Versagen eines Misch-elementes könnte zur lokal unterstöchiometrischen Bestromung katalytischer Oberflächen führen. Durch die dann stromabwärts erfolgende exotherme Abreaktion in einem Fluidsammler können unbeabsichtigte Werkstoffbelastungen folgen.

Vor der Ermittlung kinetischer Parameter wurde daher die Vermischungsstelle zwischen Brenngas- und Oxidationsmittel örtlich vorverlegt (*Aufbau B*). Der Zusammenführungsort von Brenngas und Oxidationsmittel liegt nun 40 mm vor dem Eintritt in den Reaktions-

bereich. Die zur Vermischung zur Verfügung stehende Verweilzeit im Zuführungsbereich beträgt 3-11 ms bei 600 °C gemäß den Zuströmbedingungen nach Tab. 5.2.

Bei dieser Konfiguration zeigen sich mit zirka 1500 ppm erheblich niedrigere Kohlenmonoxid-Konzentrationen. Sie betragen etwa ein Viertel der bisherigen Werte trotz eines mindestens verdreifachten Eduktvolumenstromes (dargestellt in Abb. 5.3, Zuströmungen P\_TOX\_CH4\_1 sowie P\_TOX\_CH4\_2, Bezugstemperatur: zirka 700 °C). Somit nimmt die Ausbeute an Kohlenmonoxid infolge der optimierten Mischbedingungen deutlich ab. Die Mischungsgüte wurde nicht weiter optimiert.

### **Blindaktivität**

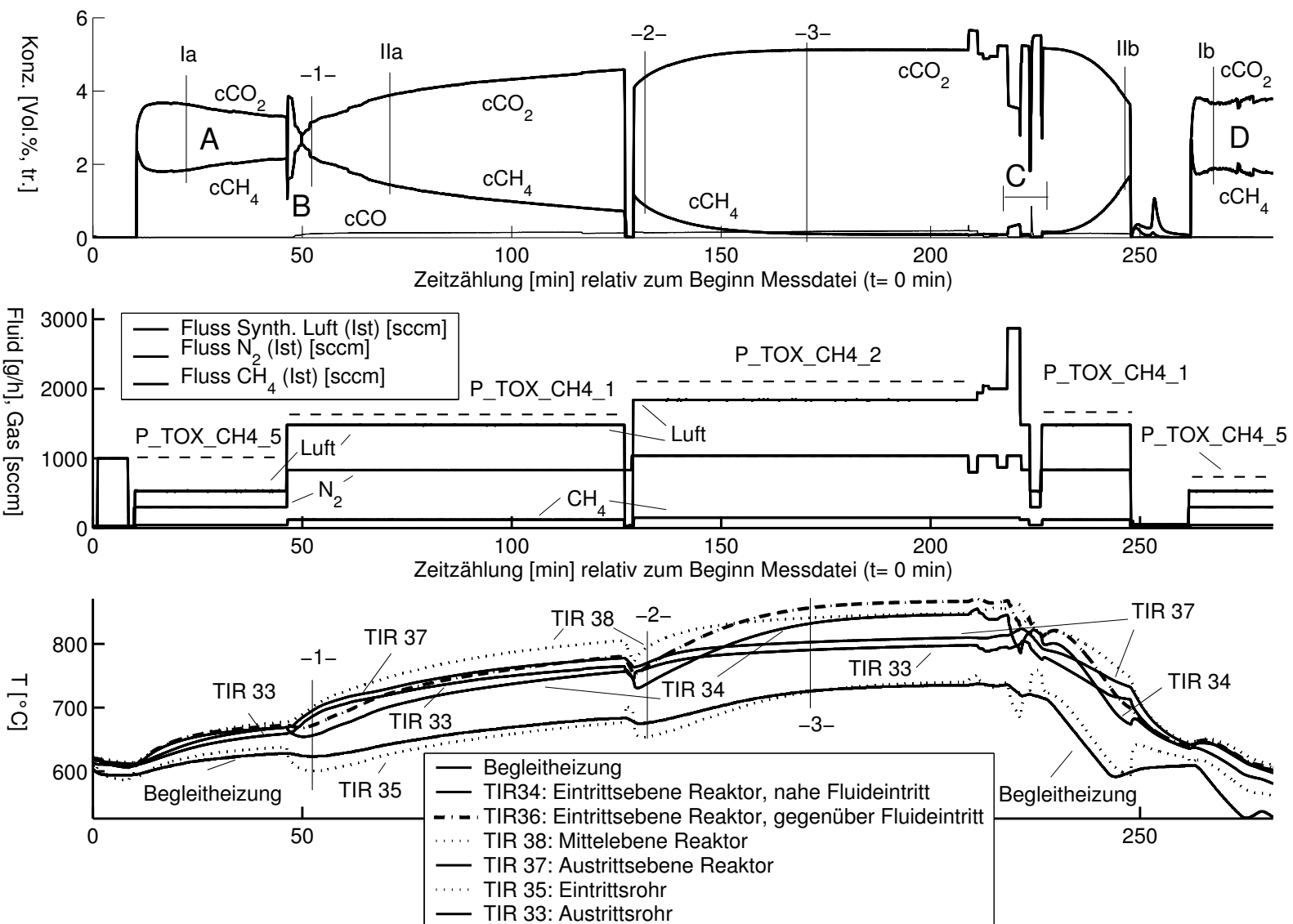
Untersuchungen zur Blindaktivität des Wandmaterials in einem identischen, jedoch unbeschichteten mikrostrukturierten Versuchsreaktor R\_TOX-8 zeigen unterhalb von zirka 600 °C keinen Umsatz von Methan zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Der maximale Umsatz wird in diesem Reaktor bei zirka 700 °C erzielt. Er beträgt bei einer Zuströmung von 600 ml/min unter Standardbedingungen und einer Brenngaszusammensetzung gemäß Tab. 5.2 weniger als 1 %. Das Gemisch reagiert im Verhältnis 2:1 zu Kohlendioxid beziehungsweise Kohlenmonoxid. Bei höheren Temperaturen und unveränderten Zuströmbedingungen nehmen die Umsätze ohne die Verwendung eines Trägerkatalysators wieder ab. Aus der Umsatzabnahme trotz Temperaturanstieges wird geschlossen, dass die ablaufenden Reaktionen zumindest bis zu einer Temperatur von 700 °C heterogen durch die metallischen Wandflächen katalysiert werden. Die Metalloberfläche des betreffenden Reaktors zeigte nach dem Auftrennen eine blaue Färbung. Es ist zu vermuten, dass die Umsatzabnahme trotz monotoner Temperaturerhöhung durch eine Änderung in der Zusammensetzung des metallischen Wandmaterials verursacht wurde. So könnten freie, katalytisch aktive Nickelatome durch eine Chromoxidschicht mit geringerer katalytischer Aktivität überdeckt worden sein.

### **5.3.3 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse, Diskussion**

Vor der Ermittlung kinetischer Parameter (Kap. 5.4) werden zunächst anhand von Abb. 5.3 die qualitativen Ergebnisse der Oxidationsexperimente vorgestellt.

#### **Kontrolle des Temperaturprofils**

Die Wärmeentwicklung blieb für alle gewählten Prozessbedingungen (Tab. 5.2) örtlich verteilt. Die maximal gemessenen Temperaturdifferenzen im Reaktionsbereich betragen nur zirka 100 °C, obwohl Eduktgemische mit einer adiabaten Wärmetönung von mehr als 1200 °C dosiert wurden. Dem Autor sind keine Untersuchungen bekannt, bei denen die



**Abbildung 5.3:** Katalytische Oxidation - Experimente im mikrostrukturierten Reaktor R\_TOx-6. Temperaturfeld bei Versuchsdurchführung gemäß Aufbau B (Abb. 5.1). Oberes Diagramm: -1- bis -3-: Verweis auf Temperaturverlauf im Reaktor zu diesen Zeitpunkten (Abb. 5.10). Mittleres Diagramm: Bereiche gleicher Eduktzusammensetzung sind gekennzeichnet. P\_TOx\_CH4\_i (Abb. 5.2), zugeordnet den gestrichelt gekennzeichneten Bereichen.



katalytische Verbrennung von Methan unter kontrollierten Bedingungen bei einer hohen Brenngas-Eintrittskonzentration von zirka 5 % durchgeführt worden ist.

### Transientes Verhalten

Bei konstanter Zuströmung führt die Kombination aus großer Masse und hoher Wärmekapazität des metallischen Werkstoffes zur langsamen Ausbildung stationärer Temperaturverläufe im Reaktor. Dadurch können Momentaufnahmen des transienten Temperaturprofils im Reaktor problemlos gewonnen werden. So bildet sich beim Aufheizen des Reaktors das Temperaturmaximum zunächst nahe dem Reaktoraustritt aus. Die axiale Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials führt dazu, dass der Ort der Maximaltemperatur gegenläufig zur Durchströmung in Richtung des Eintritts wandert.

Die Zuführung kühler Eduktströme in Verbindung mit dem hohen Wandmaterialquerschnitt begrenzt die Wärmefreisetzung im Reaktor-Eintrittsbereich. Zwischen der Strömung und dem metallischem Wandmaterial liegen im Aufheizbereich erhebliche Gradienten vor. So zeigt die im Eintrittsrohr nahe dem Reaktionsflächenbeginn angeordnete Messstelle TIR 35, dass die Gastemperatur um 120 °C niedriger liegen kann als die Reaktoroberflächentemperatur (Abb. 5.3, TIR 34 (t=200 min) =865 °C).

### Homogenreaktionen / Kohlenmonoxid (CO)-Bildung

Bei der Versuchsdurchführung konnte kein *Durchgehen* der Reaktion beobachtet werden. Die lokal erreichten Maximaltemperaturen betragen zirka 860 °C. Eine Trennung in ein *Anspringen* der Heterogen- und Homogenreaktion kann nicht identifiziert werden. Es ist anzunehmen, dass die Reaktionen weitestgehend heterogen ablaufen. Nach dem Wechsel zum Betriebspunkt B beträgt die gemessene CO-Konzentration zirka 1500 ppm (Abb. 5.3, Zeitpunkt: 55 min). Auch bei monoton zunehmenden Temperaturen erfolgt kein deutlicher Anstieg. Denkbare Ursachen für die weiterhin vorhandene Kohlenmonoxidbildung ist eine unvollständige Durchmischung oder das begrenzte Ablaufen von Homogenreaktionen. Homogenreaktionen können anhand von CO allerdings nur dann detektiert werden, falls sie nach dem katalytisch beschichteten Reaktionsbereich ablaufen. Innerhalb des Reaktors ist hingegen eine Aufoxidation zu CO<sub>2</sub> durch den Palladium-Katalysator zu erwarten.

CO-Bildung tritt bei vergleichsweise hohen Gesamtvolumenströmen und  $\lambda = 1.2$  auf (Abb. 5.3, Min. 47-247). Zur Klärung der Ursache erhöhter Kohlenmonoxidbildung trägt der Bereich C der Abb. 5.3 bei, vergrößert in Abb. 5.4 dargestellt. Es werden folgende Schlüsse gezogen:

- Bei einer kurzzeitigen deutlichen Erhöhung des Luftüberschusses von bisher  $\lambda = 1.2$  auf  $\lambda \approx 1.9$  läuft die katalytische Oxidation mit einer vernachlässigbaren CO-Bildung ab (Minute 218.5-221.5). Der gemessene Wert liegt mit weniger als 100 ppm

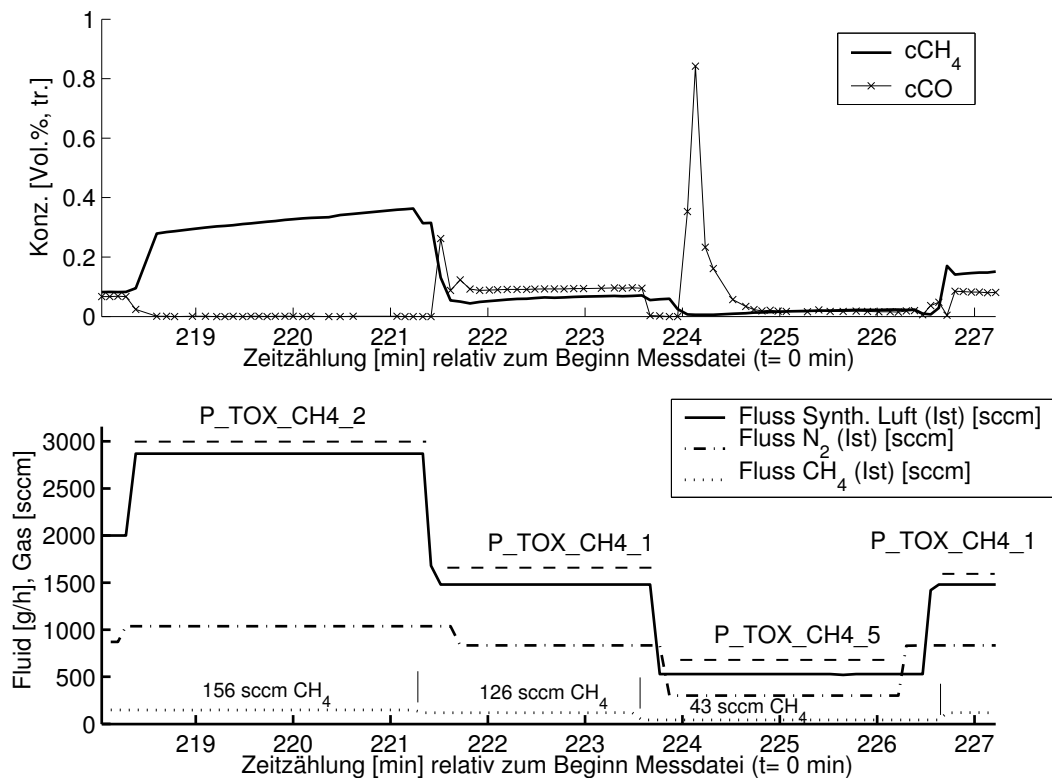
unterhalb der sicheren Nachweisgrenze des eingesetzten Analysators. Bei Durchsatz-erhöhung sinkt die CO-Konzentration deutlich. Folglich stellt CO im Bereich der hier betrachteten Verweilzeiten kein Zwischenprodukt des Oxidationsvorganges dar. Ansonsten wären bei den genannten Messbedingungen erhöhte CO-Konzentrationen zu erwarten.

- Besondere Relevanz bezüglich der Einschätzung des Anteils homogener Reaktionen zeigt der Zeitraum oberhalb von Minute 224. Die verringerte Durchströmung gemäß P\_TOX\_CH4\_5 geht ab dem Vorliegen stationärer Verhältnisse (Minute 225-226) einher mit nahezu vernachlässigbaren CO-Konzentrationen (Messwert < 300 ppm). Hingegen liegt im Anschluss bei erhöhter Durchströmung und vergleichbaren Wandtemperaturen die CO-Konzentration mit zirka 1000 ppm signifikant höher (P\_TOX\_CH4\_1, ab Minute 226.5). Sofern Homogenreaktionen im Reaktor-Austrittsbereich eine signifikante Rolle spielen würden, wäre bei der deutlichen Absenkung der Verweilzeit ein verringertes Abfließen homogener Reaktionen zu erwarten. Die hier vorliegende Zunahme an CO mit abnehmender Verweilzeit deutet hingegen auf eine teilweise unterstöchiometrische Beströmung der Reaktionskanäle hin, die gleichfalls zu CO-Bildung führen kann (Kap. 5.3.2). Somit bestehen auch für den eingesetzten Aufbau B noch Optimierungsmöglichkeiten bezüglich des Mischungsverhaltens zwischen Brenngas und Oxidationsmittel. Für die hier angestrebten Untersuchungen zur Methan-Umsetzung folgt jedoch keinerlei Einschränkung.

### **Aktivitätsänderungen, reversible Umwandlung PdO/Pd**

Abb. 5.3 zeigt, dass der Methan-Umsatz trotz steigender Temperaturen fällt (Bereich A, Min. 11-46) beziehungsweise trotz abfallender Temperaturen steigt (Bereich D, oberhalb Min. 264). Dieses Phänomen wird nachfolgend thematisiert:

Die Ursachen für Aktivitätsänderungen palladiumbasierter Katalysatoren werden seit Jahrzehnten in der Literatur diskutiert. Dennoch ist noch immer nicht geklärt, welche Struktur die aktiven Zentren annehmen müssen, damit der Katalysator die höchste Aktivität hat. Einigkeit besteht jedoch, dass eine oxidierte Form des Palladiums eine erhöhte Aktivität aufweist [77, S. 21], nachfolgend vereinfacht als PdO (Palladiummonoxid) gekennzeichnet. Es ist bekannt, dass Palladium-basierte Katalysatorsysteme vielfältige Phänomene aufweisen, die zu Hysteresen des Aktivitätsverhaltens führen [78], [79]. Eine wesentliche Ursache ist der Oxidationsstufenwechsel der Aktivkomponente Palladium. Der Oxidationszustand der aktiven Phase wird unter anderem von der Katalysatortemperatur, Wechselwirkungen zwischen Aktivkomponente und Katalysatorträger sowie der Historie des Katalysatormusters (Vor-Reduzierung, Vor-Oxidation) beeinflusst. Die Beurteilung kann durch eine Ortsabhängigkeit der Temperatur und Gaskonzentration, wie sie in Strömungsrohrreaktoren vorliegt, erschwert werden. Gemäß *Burch* ist bekannt, dass



**Abbildung 5.4:** Katalytische Oxidation: Bereich C (Auszug aus Abb. 5.3, Minute 218-226, Zeitskalierung identisch): Konzentrationsverläufe, Eduktströme.

insbesondere Wasserdampf die Oxidationsreaktion Pd-basierter Katalysatoren bei Temperaturen um  $300\text{ °C}$  inhibiert [77, S. 22-23, 25]. Unabhängig von diesen Effekten können auch temperaturabhängige Änderungen der Dispersion der Aktivkomponente zu wechselnden Aktivitäten führen.

Die Einflussgrößen auf die Katalysatoraktivität sind somit vielfältig. Wie nachfolgend gezeigt wird, können jedoch basierend auf den durchgeführten Messungen und ergänzenden Annahmen Schlüsse gezogen werden. So ist bekannt, dass bei Temperaturerhöhung eine Umwandlung von PdO zu weniger aktivem, metallischen Pd erfolgen kann. Diese Umwandlung kann zu einer *Hysterese* der Aktivität beim Zünden/Verlöschen palladiumbasierter Katalysatoren führen. Betrachtet sei dazu Abb. 5.3:

- Im Bereich A (Zeitpunkt Ia) liegt ein zeitlich monotoner Temperaturanstieg von  $600\text{ °C}$  auf  $680\text{ °C}$  vor. Dennoch sinkt der gemessene Umsatz bei konstanten Zuströmbedingungen. Daraus wird auf eine Aktivitätsabnahme zumindest von Teilgebieten der katalytischen Beschichtung geschlossen. Das umgekehrte Verhalten liegt ausgehend von einem erhöhten Temperaturniveau zum Zeitpunkt Ib vor (Abb. 5.3, Konzentrationsverlaufdiagramm,  $t > 250\text{ min}$ ). Hier bleiben trotz zeitlich monoton fallender Temperaturen die Austrittskonzentrationen nahezu konstant. Zu beiden Zeitpunkten Ia, Ib liegen identische Eduktströme sowie nur geringfügig verschiedene

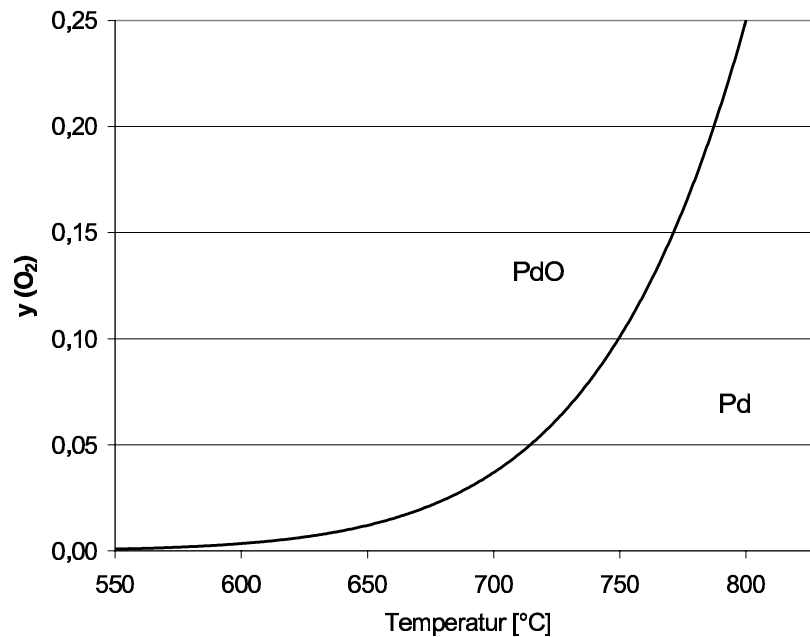
**Tabelle 5.4:** Katalytische Oxidation: Reaktorwandtemperaturen sowie Reaktor-Austrittskonzentrationen bei paarweise gleichen Zuströmbedingungen: Zeitpunkte (Ia, Ib) beziehungsweise Zeitpunkte (IIa, IIb). Die angegebenen Zeiten entsprechen den Abszissenwerten der Abb. 5.3. Im Konzentrationsdiagramm dieser Abbildung sind die Zeitpunkte gekennzeichnet.

Zeitpunkt		Ia	Ib	IIa	IIb
Zeitählung	[min]	23	269	72	246
TIR 35 (Eintrittsrohr)	[°C]	622	602	629	598
TIR 34 (Nahe Fluideintritt)	[°C]	651	638	703	680
TIR 36 (Gegenüber Fluideintritt)	[°C]	653	641	724	707
TIR 38 (Mittelebene)	[°C]	653	650	750	755
TIR 37 (Austrittsebene)	[°C]	643	640	732	736
Begleitheizung	[°C]	614	566	644	595
cCH <sub>4</sub>	[%]	1.85	1.86	1.42	1.42
cCO <sub>2</sub>	[%]	3.62	3.64	3.91	3.89
cCO	[%]	0.01	0.00	0.12	0.08

Reaktorwandtemperaturen vor (Tab. 5.4). Da die Reaktor-Austrittskonzentrationen nahezu identisch sind, wird auf eine vergleichbare Katalysatoraktivität zu beiden Zeitpunkten geschlossen. Vorausgesetzt wird dabei, dass nicht gleichzeitig in Teilbereichen der katalytischen Beschichtung eine Aktivitätserhöhung und in anderen Bereichen eine Aktivitätserniedrigung stattgefunden hat. Im Messungsverlauf zwischen beiden Zeitpunkten Ia, Ib liegen jedoch offensichtlich zumindest in den Bereichen A und D Aktivitätsänderungen vor. Daraus folgt weiter, dass die Aktivitätsänderungen oberhalb von 650 °C anscheinend innerhalb von wenigen Minuten ablaufen, da sich zu beiden Zeitpunkten Ia, Ib eine vergleichbare Aktivität auch unter den hier vorliegenden transienten Bedingungen einstellt (Tab. 5.4). Eine irreversible Katalysator-Alterung wird unter den genannten Annahmen ausgeschlossen;

- Zu den Zeitpunkten IIa, IIb liegen ebenfalls gleiche Reaktor-Austrittskonzentrationen vor (Tab. 5.4). Diese Tatsache unterstützt die Aussage, dass sich keine bleibenden Aktivitätsänderungen durch die Dosierung gemäß P\_TOX\_CH4\_2 (Minute 129-209) eingestellt haben. Somit verlaufen die Aktivitätsänderungen, integral anhand der Austrittskonzentrationen betrachtet, reversibel.

Abb. 5.5 zeigt, oberhalb welcher Temperatur eine Dekomposition von PdO in schwarzes Pd aufgrund der Gleichgewichtslage zu erwarten ist. Entscheidend für den Oxidationszustand sind demnach bei konstantem Gesamtdruck der lokal im Reaktor vorliegende Sauerstoffpartialdruck sowie die Temperatur des katalytischen Materials. Diese Darstellung bietet



**Abbildung 5.5:** Temperatur- und molanteilabhängiges Vorliegen vom metallischem Palladium (Pd) sowie Palladiummonoxid (PdO) im thermodynamischen Gleichgewicht, Gesamtdruck 0.1 MPa [74, S. 133, Gl. 2.124].

nur eine grobe Orientierung, da stabilisierende Katalysatorzusätze die Dekomposition zu deutlich höheren Temperaturen verschieben können. Die Umwandlungsgeschwindigkeit in Pd kann durch Promotoren wie  $CeO_2$  deutlich gebremst werden, so dass auch bei hohen Temperaturen das aktivere PdO vorliegt [77, S. 21].

Gleichgewichtsbezogen ist bei den hier vorliegenden Messbedingungen ein Wechsel des Oxidationszustandes zwischen zirka 680 °C ( $y_{O_2}=0.02$ , Reaktorbereiche mit Vollumsatz) und 790 °C ( $y_{O_2}=0.20$  im Reaktoreintritt bei Dosierung von Luft ohne Brenngas) zu erwarten. Im Reaktoreintritt ( $y_{O_2}=0.12$ ) würde demnach bereits oberhalb einer Katalysatortemperatur von 760 °C im Gleichgewicht schwarzes Pd vorliegen.

Die thermodynamische Gleichgewichtslage bildet jedoch eine nur grobe Orientierung für die Umwandlung von PdO in Pd und keine notwendige Bedingung. Wie ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zeigt, ist eine belastbare Aussage zur Temperatur, unterhalb der die Rückreaktion zu PdO abläuft, nicht möglich: So wird bei *Holleman-Wiberg* berichtet, dass sich beim Erhitzen von Pd in einer Sauerstoffatmosphäre bereits bei 600 °C schwarzes, in Säure unlösliches PdO bildet [80, S. 1597]. Wie *Farrauto* durch Thermogravimetrie an einem frisch präparierten 4 % PdO/ $Al_2O_3$  in einer Luft-Atmosphäre ermittelt hat, erfolgt die Rückumwandlung des gebildeten elementaren Pd verglichen zur Dekomposition (um 800 °C) bei verringerten Temperaturen zwischen 550-600 °C [74, S. 42].

Hingegen zeigen weitere Experimente von *Farrauto* bei einer Aufheiz- und einer anschließenden Abkühlphase eine Hysterese im Umsetzungsverhalten während der Abkühlphase. Eingesetzt wurde ebenfalls ein Palladium-Katalysator in einem durchströmten Versuchsreaktor. Als Edukt diente Methan in einer Luft-Atmosphäre. Demgemäß erfolgt ausgehend von 800 °C (hier wird nahezu Vollumsatz erzielt) zunächst eine deutliche Umsatzabnahme auf zirka 60 % bei 650 °C. Bei der weiteren Abkühlung auf 600 °C steigt der Umsatz wieder auf zirka 80 % an. Als Begründung für die steigende Aktivität wird die Bildung und Redispersion von PdO vorgeschlagen [74, S. 43]. Anscheinend finden bereits in einem Temperaturbereich (600-700 °C), in welchem die erstgenannte, gravimetrische Untersuchung von *Farrauto* während der Abkühlphase noch keine Massenzunahme durch die Bildung von PdO anzeigt, deutliche Änderung der katalytischen Aktivität statt.

Unter Berücksichtigung dieser Untersuchungen ergibt sich für die Einordnung der festgestellten Aktivitätsänderungen in den Bereichen A und D (Abb. 5.3):

**Aufheizvorgang (Bereich A):** Hier liegt eine Umsatzerniedrigung im Bereich A vor, die bereits unterhalb von 680 °C beginnt. Der temperaturabhängige Umsatzkurvenverlauf der letztgenannten Untersuchung von *Farrauto* zeigt diesen Effekt hingegen nicht [74, S. 43]. Jedoch erfolgt bei der genannten Thermogravimetrie-Untersuchung in der Aufheizphase durchaus eine Massenabnahme bei der Umwandlung von PdO zu Pd, und zwar bereits oberhalb von 400 °C. Diese Massenabnahme wurde auf eine Desorption von Wasser zurückgeführt, da das Absolutgewicht der Probe bei 400 °C nach dem Durchlaufen des Aufheiz- und Abkühlzyklus gesunken war. Allerdings wird nicht berücksichtigt, dass ebenso eine unvollständige Oxidation zu PdO beim Abkühlvorgang die Ursache für die Gewichtsdivergenz sein kann. Somit sind zwei Ursachen für die Aktivitätsminderung bei ansteigendem Temperaturverlauf denkbar: Zum einen ist ein inhibierender Effekt des bei der Reaktion gebildeten Wasserdampfes möglich. Zum anderen ist eine beginnende Umwandlung in metallisches Palladium möglich. Dies ist jedoch aufgrund der vorliegenden, vergleichsweise niedrigen Temperaturen relativ unwahrscheinlich. Ergänzend sei die Thermodynamik betrachtet: Gemäß Abb. 5.5 ist bei konstanter Temperatur zur Bildung von weniger aktivem, metallischem Palladium (Pd) das Unterschreiten eines definierten Sauerstoff-Partialdruckes notwendig. Zum Zeitpunkt Ia beträgt die minimale Sauerstoffkonzentration im Reaktor zirka 6 % nahe dem Reaktoraustritt. Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes gemäß Abb. 5.5 sagt voraus, dass für die Bildung von Pd eine Temperatur von mindestens 720 °C zu diesem Zeitpunkt vorausgesetzt werden muss. Diese Temperatur wird zu diesem Zeitpunkt an allen Reaktor-Messstellen unterschritten. Falls die thermodynamische Gleichgewichtsdarstellung maßgeblich wäre, kann der sinkende Umsatz in diesem Bereich der Messung nicht ausschließlich durch die Bildung metallischen Palladiums bedingt sein. Vielmehr müssten eingangs angesprochene

alternative Effekte eine Rolle spielen.

**Abkühlvorgang (Bereich D):** Bei den eigenen Untersuchungen tritt bei dem Unterschreiten von zirka 650 °C die bereits beschriebene Aktivitätssteigerung des Katalysators auf. Damit zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der erwähnten Temperaturrampen-Untersuchung von *Farrauto*, der ebenso eine Aktivitätssteigerung unterhalb 650 °C berichtet und diese auf die Bildung von PdO zurückführt. Die ansteigende Aktivität im Bereich D liegt somit vermutlich in einer Rückumwandlung in PdO in diesem Bereich begründet (Abb. 5.3). Ergänzend zeigt Abb. 5.5, dass unter Zugrundlegung der Thermodynamik spätestens mit dem Unterschreiten von 720 °C die Umwandlung zu PdO möglich ist ( $y_{O_2,min}=0.06$  im Bereich D, Reaktoraustritt).

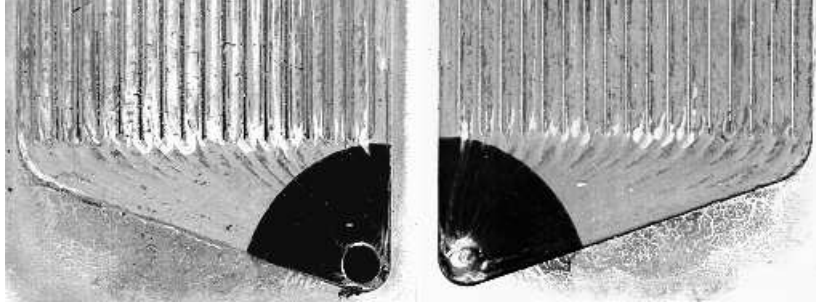
### Oxidationsstufenabhängige Katalysatorfärbung

Zur Ergänzung der eingeschränkten Beurteilungsmöglichkeiten von Aktivitätsänderungen basierend auf Reaktortemperaturen sowie Austrittskonzentrationen sei die Katalysatoroberfläche optisch betrachtet. Dazu wurde der Reaktor R TOx-6 im Anschluss an die in Abb. 5.3 gezeigte Messung seitlich aufgefräst. Das katalytisch beschichtete Wandmaterial zeigt auf beiden Seiten im Eintrittsbereich eine gleichmäßig tiefschwarze Färbung, die stark abgegrenzt gegenüber dem stromabwärts gelegenen, braungefärbten Bereich ist. Der Farbumschlag befindet sich in gleichmäßigem Abstand zum Zuströmungsrohr (Abb. 5.6). Da zur Katalysatorbeschichtung der gesamte Reaktorinnenraum mit der gleichen Substanz durchspült wurde, ist die Verfärbungsursache nicht im Präparationsvorgang anzunehmen.

Aufgrund der thermodynamisch eindeutigen Festlegung des Oxidationszustandes bei konstanten äußeren Parametern können Katalysatorfärbungen mit stark abgegrenzten Bereichen entstehen, sofern örtliche Gradienten dieser Parameter vorliegen [81]. Zur Klärung wurde der in Abb. 5.6 gezeigte Ausschnitt des aufgetrennten Reaktors daher einer Untersuchung mittels XPS-Oberflächenanalytik unterzogen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Färbung mit einer Änderung der Oxidationsstufe der Aktivkomponente Palladium korreliert [82]. Im schwarz gefärbten Eintrittsbereich liegt demnach metallisches Palladium vor. Feinverteilt Palladium ist in der Chemie auch unter den Begriffen *Palladiummohr* sowie *Palladiumschwarz* bekannt [80, S. 1588].

Anhand von Abb. 5.3 wird untersucht, ob die Ursache für den Farbumschlag aus den Messdaten identifiziert werden kann. Einige Bemerkungen werden der Ursachensuche des Farbumschlages vorausgeschickt:

- Die Auswirkungen der Präparation sowie erster Versuche auf den Oxidationszustand des Katalysators sind nicht bekannt. Daher kann nur diskutiert werden, ob zwischen dem unmittelbar vor dem Öffnen des Reaktors durchgeführtem Experi-



**Abbildung 5.6:** Teilansicht des Versuchsreaktors zur katalytischen Verbrennung R TOx-6: Zuströmbereich der Edukte nach Öffnung des Versuchsreaktors. Vertiefte/strukturierte Bereiche sind katalytisch beschichtet. Linke Abb.: ebenes Blech mit Gaszuführung, rechte Abb.: gegenüberliegendes Blech mit Kanalstruktur. Schwarzer, fächerförmiger Fluid-Eintrittsbereich: Oxidationsstufe 0. Hier grau dargestellte, strukturierte Bereiche (Realität: orangebraune Färbung): Oxidationsstufe +2, vgl. [82].

ment (Abb. 5.3, hier wurde die höchste Maximaltemperatur im Reaktor gemessen) und der Ursache der Katalysatorfärbung eine Verbindung hergestellt werden kann.

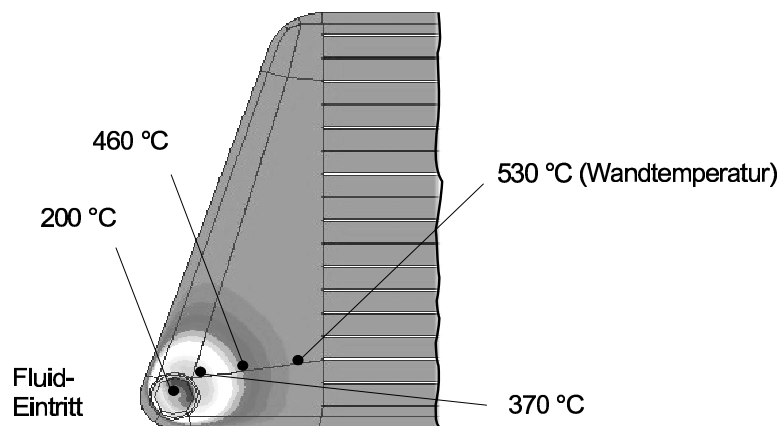
- Eine Umsatzänderung ist nicht zwangsläufig dadurch bedingt, dass Teile der Katalysatoroberfläche eine andere Oxidationsstufe annehmen. Alternativ und gegebenenfalls überlagernd kann eine Dispersionsänderung der Aktivkomponente beziehungsweise eine Inhibierung durch gebildeten Wasserdampf ursächlich sein.
- Der Aktivitätsverlust infolge einer Umwandlung der Aktivkomponente in Pd ist unbekannt. Zu erwarten ist jedoch eine signifikante Aktivitätsminderung: Gemäß *Farrauto* ist der Methan-Umsatz auf einem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat ohne Aktivkomponente vergleichbar zu einem PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*washcoat* nach dem Aufheizen auf 800 °C (Bildung von Pd) und anschließendem Abkühlen auf zirka 700 °C [74, S. 43].

Es bleibt zu klären, zu welchem Zeitpunkt in der Messung die scharfe Farbabgrenzung entstand, die nach dem Auftrennen des Reaktors zu beobachten ist. Vorausgesetzt sei, dass zeitlich vor dem Bereich D (Abb. 5.3) die Aktivkomponente als schwarzes Palladium (Pd) vorlag, und zwar in einem größeren Bereich als aus Abb. 5.6 ersichtlich. Andernfalls wäre kein Aktivitätsanstieg im Bereich D festzustellen. Im Reaktor-Eintrittsbereich hat ein Umwandlungsvorgang zu PdO während des Zeitraumes D der Messung anscheinend nicht stattgefunden. Thermodynamisch wäre jedoch bei der abschließenden, fünfminütigen Spülung mit synthetischer Luft bei Temperaturmesswerten von zirka 590 °C im gesamten Reaktor eine Umwandlung in PdO zu erwarten gewesen (Abb. 5.5).

Die nähere Betrachtung der Temperatur unmittelbar auf der katalytischen Oberfläche führt zu einem Erklärungsmodell dafür, dass nahe dem Reaktoreintritt weder im Bereich D noch bei der anschließenden Spülung mit synthetischer Luft eine Umwandlung in



PdO erfolgt ist. So zeigt eine Strömungssimulation exemplarisch, dass die Aufheizung des eintretenden Fluidstromes auf eine Wandtemperatur von 530 °C ohne die Berücksichtigung reaktiver Oberflächen eine Lauflänge in der Größenordnung von 10 mm in Anspruch nimmt (Abb. 5.7). Bei einer exothermen Umsetzung wie im Bereich D kann die Wärme-freisetzung den Aufheizvorgang der Gasströmung zwar beschleunigen. Dennoch liegt die gemessene Wandflächentemperatur im unmittelbaren Eintrittsbereich signifikant niedriger als stromabwärts (Tab. 5.4, Zeitpunkt Ib, TIR 34 gegenüber TIR36/TIR 38).



**Abbildung 5.7:** R TOx-6: Strömungssimulation: Fluidtemperaturverlauf im Eintrittsbereich der Mikrostruktur (Draufsicht, Ausschnitt). Graustufen kennzeichnen isotherme Bereiche. Keine reaktiven Oberflächen. Randbedingungen: Isotherme Wandtemperatur 530 °C, stationäre Zuströmung (20 % erhöht gegenüber P\_TOx\_CH4\_5, Tab. 5.2). Eintrittstemperatur beträgt 10 mm vor der Mündung des Eintrittsrohres in die gezeigte ebene Reaktorstruktur 200 °C).

Aus dieser Argumentation folgt, dass die Ursache für die bleibende Schwarzfärbung im Eintrittsbereich vermutlich in einer kinetischen Limitierung der Umwandlung in PdO begründet ist: Der eintretende Gasstrom nimmt maximal die Temperatur an, die im Innenrohr nahe der Reaktionsfläche gemessen wird (TIR 35). Falls dieses Thermoelement einen Wandkontakt aufweist, wird die Eintrittstemperatur der Gasströmung sogar überschätzt. Die Kühlwirkung der eintretenden Strömung führt zu radial verlaufenden Temperaturgradienten der katalytischen Fläche bezogen auf das Eintrittsrohr. Entsprechend den Gradienten hat sich die farbliche Abgrenzung entweder im Bereich D oder bei der darauffolgenden Luft-Spülung durch die Umwandlung von Pd in PdO im wärmeren Reaktorinneren ausgebildet. Die Simulationsrechnung (Abb. 5.7) zeigt im Vergleich zu Abb. 5.6, dass die Isothermen der Gastemperatur parallel zur Linie des Farbumschlages

verlaufen. Diese Theorie kann die aufgetretenen Effekte einerseits erklären. Andererseits können die Ursachen im Rahmen dieser Arbeit nicht zweifelsfrei ermittelt werden. Hierzu wäre eine Verfolgung der Farbänderung *in situ* unter Reaktionsbedingungen, beispielsweise in einem Reaktor mit optischem Zugang erforderlich.

Aufgrund der zahlreichen Parameterabhängigkeiten der Katalysatoraktivität gerade bei niedrigen Temperaturen wird die Bestimmung kinetischer Parameter auf den Bereich der Hochtemperaturaktivität oberhalb von zirka 720 °C konzentriert.

## 5.4 Ermittlung einer Brutto-Reaktionskinetik

Analog zur Dampf-Reformierung wird angestrebt, eine von Stofftransportlimitierungen unbeeinflusste Reaktionskinetik zu ermitteln. Auf einen signifikanten Anteil von Homogenreaktionen an dem gemessenen Umsatzverhalten gibt es keine Hinweise (Kap. 5.3). Zur Absicherung wird jedoch nur eine Übertragbarkeit der Kinetik auf Kanalgeometrien angestrebt, deren Gasdurchströmung wie bisher Verweilzeiten annimmt, welche die Zündverzugszeit von Methan (200 ms) unterschreiten. Die kinetische Beschreibung wird somit unter der Berücksichtigung der vorliegenden Reaktorgeometrie auf den heterogenen Reaktionsweg konzentriert.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die katalytische Totaloxidation von Methan bei Temperaturen oberhalb von 800 °C und Verweilzeiten von 6 ms nahezu mit Vollumsatz durchgeführt werden kann (Tab. 5.2, Abb. 5.3). Diese Reaktion kann durch die als Gl. 5.1 (Kap. 5) eingeführte Bruttoreaktionsgleichung beschrieben werden. Da nur die stark wärmegetönten Reaktionen für den thermisch gekoppelten Betrieb relevant sind, wird eine Stickoxidbildung nicht betrachtet. Kohlenmonoxid kann eine Zwischenstufe bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid in der Gasphase darstellen [74, S. 139]. Eine geringfügige Kohlenmonoxid-Bildung erfolgt hier insbesondere aufgrund einer nicht vollständig homogenen Eduktvermischung (Kap. 5.3.3):

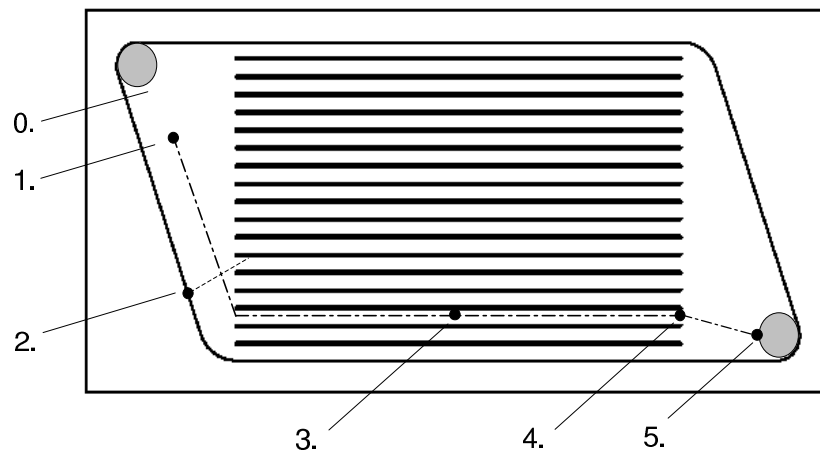


Zunächst wird der Methan-Umsatz  $\xi_{CH_4,2}$  für die verschiedenen Messpunkte anhand der dosierten Eduktströme sowie der gemessenen Gaskonzentrationen der kohlenstoffhaltigen Stoffströme Methan, Kohlendioxid sowie Kohlenmonoxid im trockenen Analysengasstrom berechnet. Das basierend auf den drei Elementarbilanzen für die Atome C, H, O sowie den drei Gaskomponenten CH<sub>4</sub>, CO und CO<sub>2</sub> formulierte Gleichungssystem zur Ermittlung

der Molenströme im Reaktoraustritt ist überbestimmt. Da die tatsächlichen Volumenströme der Zuströmung kontrolliert wurden, dient eine Quadratsummenminimierung zur Ermittlung optimierter Werte der Molzahländerungen infolge der ablaufenden Reaktion. Der Fehler in den Elementarbilanzen liegt für Kohlenstoff unterhalb 2 %, für alle anderen Elemente unterhalb 0.1 %. Der verbrennungsseitige Methan-Umsatz wird ausgehend von den Produktmolenströmen  $\dot{n}_{k,2}$  der Gaskomponenten  $k$  im Austritt des Reaktors ermittelt. Dabei wird die geringfügige Bildung von Kohlenmonoxid ( $< 1500$  ppm) bei den hier durchgeführten Experimente berücksichtigt. Der Methan-Umsatz ergibt sich als Summe der Ausbeuten der Reaktionsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid:

$$\xi_{CH_4,2} = \zeta_{CO_2,2} + \zeta_{CO,2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,2}}{\dot{n}_{CH_4,2}^0} + \frac{\dot{n}_{CO,2}}{\dot{n}_{CH_4,2}^0} = \frac{\dot{n}_{CO_2,2} + \dot{n}_{CO,2}}{\dot{n}_{CH_4,2}^0} = \frac{\dot{n}_{CH_4,2}^0 - \dot{n}_{CH_4,2}}{\dot{n}_{CH_4,2}^0} \quad (5.6)$$

Vergleichbar den Untersuchungen im mikrostrukturierten Reformierungsreaktor wird zur Parameterbestimmung ein repräsentativer Einzelkanal des Reaktors betrachtet. Abb. 5.2 zeigt, dass die Messstellenpositionierung die Nutzung von Temperaturmittelwerten bezüglich des Rand- und Kernbereiches des Reaktors ermöglicht.



**Abbildung 5.8:** Oxidationsreaktor R TOx-6: Projektion der Temperaturmessstellen auf die Kanalstruktur. Fluideinlass nahe Pos. 0, Auslass bei Pos. 5. Darstellung an der Horizontalen gespiegelt (Abb. 5.2). Gestrichelt: Integrationsweg für eine ausgewählte Stromlinie (92 mm).

Der Integrationsweg entlang einer Stromlinie des betrachteten Einzelkanals ist in Abb. 5.8 dargestellt. Er beginnt bei Position -1- in einer Entfernung von 10 mm bezogen auf den

Einlass. An dieser Stelle ist die Vorwärmung des Eduktgemisches auf die Wandtemperatur unter allen Zuströmungsbedingungen nahezu abgeschlossen. Der Einzelkanal wird als Pfropfen-Strömungsreaktor ohne die Berücksichtigung axialer Dispersion betrachtet. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass im hier genutzten Versuchsreaktor bei einem kontrollierbaren Temperaturfeld im fluidbegrenzenden Wandmaterial sehr hohe Brenngaskonzentrationen ( $> 5\%$ ) eingesetzt werden können. In Orientierung am technischen Einsatzziel und damit an realitätsnahen Konzentrationsverhältnissen sowie Temperaturen wurden im Rahmen der kinetischen Untersuchungen hohe Umsätze angestrebt.

Bei der Integration der Bilanzgleichungen entlang der Lauflänge des Reaktors wird die Impulsbilanz aufgrund des nur geringen Druckverlustes im Reaktor vernachlässigt. Verfolgt wird als Schlüsselkomponente Methan. Unter Beachtung der Konsistenz mit dem Reaktormodell für den gekoppelten Betrieb (Kap. 6.3) wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf die geometrische Katalysatoroberfläche bezogen. Daher ist zur Sicherstellung der Übertragbarkeit der Kinetikparameter in verschiedenen Reaktorausführungen stets die gleiche Dicke des *washcoats* anzustreben.

Zur Beschreibung der Reaktionskinetik soll ein globaler Ansatz mit einer möglichst geringen Parameterzahl angewandt werden. Ziel ist eine physikalisch motivierte Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Bruttokinetik soll im technisch relevanten Hochtemperaturbereich oberhalb von zirka  $700\text{ °C}$  bei Umgebungsdruck Gültigkeit besitzen. Wie die in Kap. 5.3.3 gezeigten Phänomene veranschaulichen, würde eine Ausdehnung des Gültigkeitsbereiches den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen.

Eine Strukturidentifikation des optimalen kinetischen Modellansatzes ist nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit. *Dalla Betta* beschreibt die Methan-Oxidation auf Palladium-basierten Katalysatoren bei Sauerstoff-Überschuß als Reaktion erster Ordnung bezüglich des Molanteils des Brenngases [83, S. 44]. In Anlehnung daran wird hier ein Potenzansatz mit einer Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich des Brenngases Methan genutzt (Gl. 5.7).

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass signifikante Ortsgradienten der Temperatur auch bei dem Einsatz eines mikrostrukturierten Reaktors nicht vermeidbar sind. Diese werden durch eine Interpolation zwischen den Wandtemperaturmessstellen (Abb. 5.8) berücksichtigt. Der ortsabhängige Temperaturverlauf  $T_2^s(z)$  entlang einer Stromlinie kann dadurch zu jedem Zeitpunkt einer Messung mit guter Genauigkeit durch ein Polynom dritten Grades beschrieben werden. Eine ortsabhängige Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ist möglich:

$$r_2^{het}(T_2^s(z)) = k_2^{het}(z) \cdot y_{CH_4,2}(z) \quad (5.7)$$

Der präexponentielle Faktor ergibt sich zur Vereinfachung der Konvergenz über einen reparametrierten Arrhenius-Ansatz mit  $T_2^{ref}=870$  K [84], [85]:

$$k_2^{het}(z) = k_{ref,2}^{het} \exp \left[ -\frac{E_{a,2}^{het}}{R_m} \left( \frac{1}{T_2^s(z)} - \frac{1}{T_2^{ref}} \right) \right] \quad (5.8)$$

Analog zur Beschreibung der Dampf-Reformierung gilt für den auf die Referenztemperatur  $T_2^{ref}$  bezogenen präexponentiellen Faktor  $k_{ref,2}^{het}$ :

$$k_{ref,2}^{het} = k_2^0 \exp \left( -\frac{E_{a,2}^{het}}{R_m T_2^{ref}} \right) \quad (5.9)$$

Im Reaktormodell wird vorausgesetzt, dass aufgrund der kurzen Diffusionswege im mikrostrukturierten Reaktor keine Stofftransportlimitierung vorliegt. Diese Annahme konnte im untersuchten Temperaturbereich bestätigt werden. So zeigen die in Kap. 7 abgebildeten Simulationsrechnungen, denen eine Geometrie mit einem oxidationsseitig nahezu identischen Kanalquerschnitt zugrunde liegt, dass sich die oxidationsseitige Wand- und Fluidkonzentration nahezu gleichen.

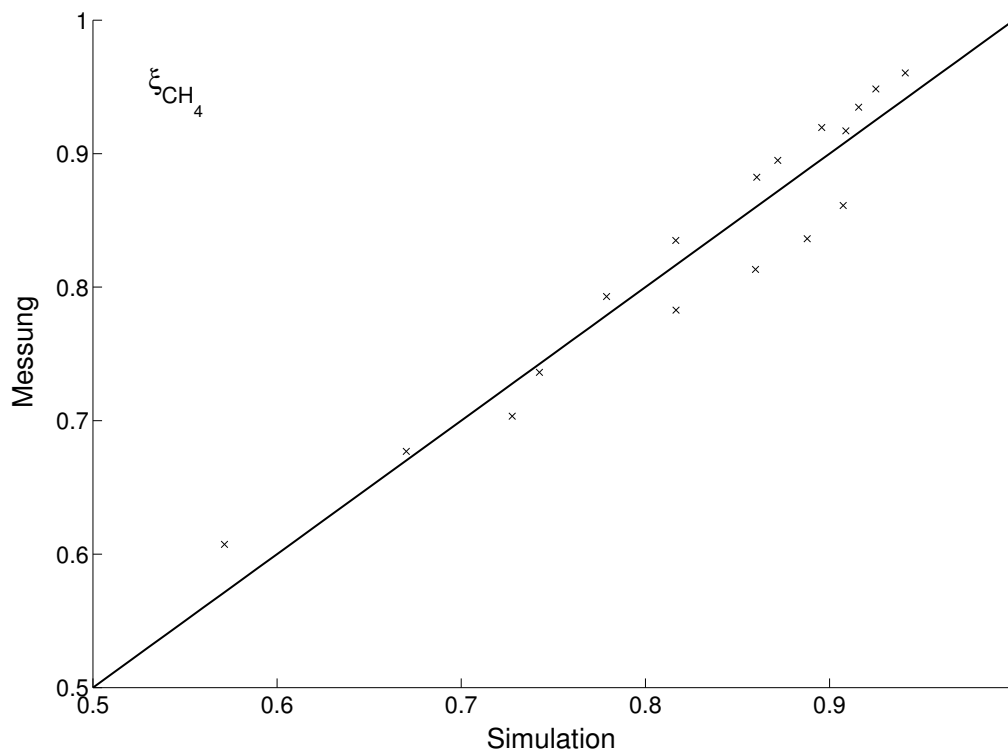
Mit der Kenntnis des beschichteten Wandumfanges  $U_{Cat,2}^r$  ergibt sich die ortsabhängige Umsatzänderung an Methan im Versuchsreaktor  $r$  (Anhang B, Tab. B.1):

$$\frac{\partial \xi_{CH_4,2}(z, T)}{\partial z} = \frac{U_{Cat,2}^r}{\dot{n}_{CH_4}^0} r_2^{het,1}(z, T) \quad (5.10)$$

Eine Indizierung des Geometrieparameters  $U_{Cat,2}$  mit Bezug auf den betrachteten Reaktor  $r$  dient später zur Unterscheidung, da die gleichen Größen auch zur Modellbildung im Rahmen der indirekt-autothermen Reaktionsführung verwendet werden. Die Integration von Gl. 5.10 entlang der Fluidlauflänge ergibt den Umsatz  $\xi_{CH_4,2}$  im Reaktoraustritt.

Die Parameterschätzung wird analog zur Vorgehensweise bei der Methan-Dampf-Reformierung durchgeführt (Kap. 4.4). Ermittelt werden zwei Parameter  $p$ : Zum einen die Aktivierungsenergie  $E_{a,2}^{het}$ , zum anderen der präexponentielle Faktor  $k_{ref,2}^{het}$ . Sie werden unter der Berücksichtigung aller  $n_e$  Messungen mit den Zuströmparametern  $r$  so bestimmt, dass der parameterabhängig berechnete Methan-Umsatz  $\xi_{CH_4,2}$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu einem Minimum führt:

$$\min_p \frac{1}{2} \left\| \xi_{CH_4,2}(p, r) - \hat{\xi}_{CH_4,2} \right\|_2^2 = \frac{1}{2} \sum_{n_e} \left( \xi_{CH_4,2}(p, r) - \hat{\xi}_{CH_4,2} \right)^2 \quad (5.11)$$



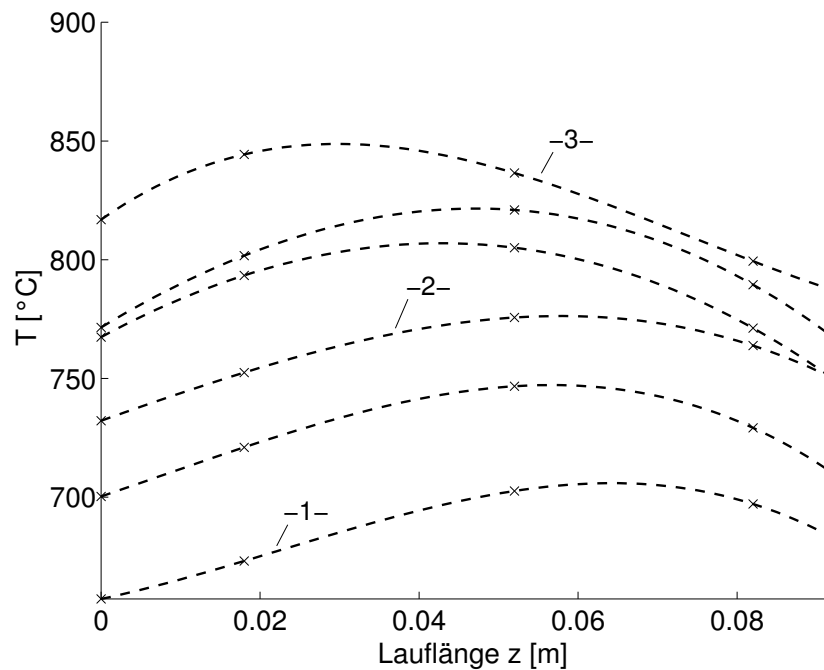
**Abbildung 5.9:** Paritätsdiagramm: Katalytische Oxidation (Methan-Umsatz). Mikrostrukturierter Reaktor R TOx-6, Datenbasis: Tab. 5.5, Residuum: 0.014.

**Tabelle 5.5:** Katalytische Oxidation: Ergebnis der Parameterschätzung basierend auf den experimentellen Daten, gewonnen im Reaktor R TOx-6. Gültigkeit: oberhalb 700 °C. Die *Datenbasis* umfasst die Speicherung der Austrittskonzentrationen, Zuströmparameter und Kommentare der zugrundegelegten Messbedingungen im MATLAB-Format.

Bezeichnung	Kinetik-Parametrierung: R_TOx_3
Datenbasis	R_TOX_6_ParaEst_V4.mat
Anzahl der Messpunkte	17
Temperaturbereich [°C]	660-860
$E_{a,2}^{het}$ [kJ/mol]	90.26
$k_{ref,2}^{het}$ [mol/m <sup>2</sup> s]	0.05926

Tab. 5.5 zeigt das Ergebnis der Parameterschätzung. Das zugehörige Paritätsdiagramm zeigt für alle Messpunkte eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Umsätzen (Abb. 5.9). Abb. 5.10 zeigt zur Veranschaulichung der Datenbasis das Temperaturprofil zu ausgewählten Zeitpunkten im Reaktor, die zur Parameterschätzung dienen. Der Aufheizvorgang wird erläutert:

Zu Beginn stellt sich das Temperaturmaximum im hinteren Drittel des Reaktors ein. Bei zunehmenden Temperaturen im Reaktor verlagert sich das Temperaturmaximum in Richtung des Eintrittes. Dieses Temperaturverhalten entspricht den Erwartungen: Bei einem



**Abbildung 5.10:** Ortsabhängiger Temperaturverlauf R TOx-6, Temperaturverläufe zu definierten Zeitpunkten. Durch Kreuze markiert sind die ortsdiskreten Temperaturmesswerte (Messstellen 1-4, Abb. 5.8). Die übergeordnete Abb. 5.3 zeigt, wie sich die extrahierten Temperaturverläufe mit den Kennzeichnungen - 1 - bis - 3 - in den Zeitverlauf der Messung einordnen.

insgesamt niedrigen Temperaturniveau im Reaktor ist die lokale Wärmefreisetzung gering. Der Transport der freigesetzten Wärme erfolgt durch die Gasphase und den Feststoff in den hinteren Reaktorbereich. Eine Kühlung erfolgt durch das kalt einströmende Eduktgemisch. Der Wärmerücktransport im metallischen Wandmaterial führt bei verstärkter Wärmefreisetzung im Zeitverlauf zu einem Wandern der Temperaturfront entgegen der Strömungsrichtung. Ein deutlich erhöhtes Temperaturniveau stellt sich ein. Auch nach Erhöhung der Durchströmung verlagert sich das Temperaturmaximum weiter von der Reaktormitte, Abb. 5.10, - 2 -, in die Nähe des Reaktoreintrittes, - 3 -. Die Maximaltemperatur tritt vor der Reaktormitte auf. Sie befindet sich nicht unmittelbar im Eintritt, da der eintretende Gasstrom zum Zeitpunkt - 3 - mit einer maximalen Temperatur von 720 °C (TIR 35) eine kühlende Wirkung ausübt. Da integral betrachtet nahezu Vollumsatz vorliegt, kann gefolgert werden, dass die Umsetzung bereits weitgehend im vorderen Teil des Reaktors abgeschlossen ist.

## 5.5 Parametrierung der Oxidationskinetik

Die zahlreichen Einflussgrößen im Herstellungsprozesses technischer Katalysatoren bewirken, dass die Aktivität zweier katalytischer Beschichtungen sich nicht exakt gleichen wird.

Unterschiede können beispielsweise durch eine Verschiedenheit der Mikrostruktur des katalytischen Systems, durch eine geänderte Dispersion der Aktivkomponente als auch durch eine geringfügig verschiedene Dicke der katalytischen Schicht bedingt sein. Daher können die ermittelten kinetischen Daten nur eine Orientierung zur Auslegung eines Reaktors für einen indirekt-autothermen Betrieb bieten. Darüberhinaus sind im späteren Betrieb des Reaktorsystems Alterungseffekte oder strukturelle Umwandlungen der Aktivkomponente (Kap. 5.3.3) nicht vollständig vermeidbar.

Die im vorigen Unterkapitel ermittelten Kinetikparameter werden sowohl zur Auslegung als auch zur Ermittlung der Betriebsgrenzen des thermisch gekoppelten Reaktors herangezogen (Kap. 7). Die Definition unterschiedlicher Katalysatoreigenschaften ermöglicht die Nachbildung der genannten Einflüsse. So sind Alterungseffekte in der vorliegenden Anwendung besonders kritisch, da im thermisch gekoppelten Reaktor das Risiko besteht, dass bei unzureichender Wärmelieferung dieser Reaktor auskühlt.

Dass Alterungseffekte die Wärmelieferung tatsächlich deutlich beeinflussen können, zeigen Alterungsuntersuchungen zur katalytischen Verbrennung vergaster Biomasse über einem Palladium-basierten Katalysatorsystem. Demnach geht innerhalb von 15 Tagen der gemessene Methan-Umsatz bei 670 °C in einem identischen Betriebspunkt von zirka 65 % auf zirka 10 % zurück [86]. Erst oberhalb von zirka 770 °C gleichen sich die Anfangsaktivität und die Aktivität des gealterten Katalysators.

Daher werden Kinetik-Parametersätze zur Untersuchung der gekoppelten Reaktionsführung bei unterschiedlichem Wärmelieferungsvermögen definiert (Tab. 5.6):

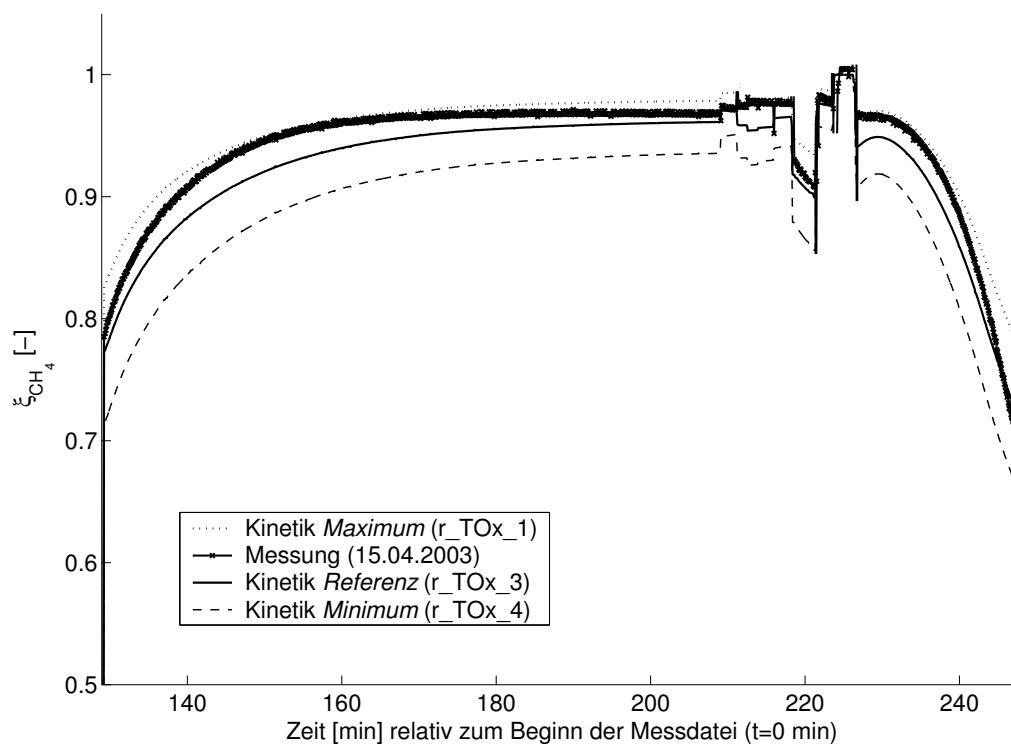
- Durch Variation des präexponentiellen Faktors werden eine Katalysatorvergiftung, Abweichungen der Katalysatorbeladung bei der Präparation oder eine geänderte *washcoat*-Schichtdicke abgebildet. Die Aktivierungsenergie wird unter der Annahme einer reproduzierbaren Präparation beibehalten.
- Variation der Aktivierungsenergie: Eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie entspricht einer wenig temperatursensitiven Wärmefreisetzung. Eine Katalysatoralterung kann hingegen zu einer höheren Temperaturabhängigkeit des Umsetzungsverhaltens entsprechend einer erhöhten Aktivierungsenergie führen.

Eine Vergleichbarkeit des integralen Umsatzverhaltens ist dadurch gewährleistet, dass bei 860 °C für alle Parametrierungen der Umsatz bei mindestens 99 % liegt (Reaktor R TOx-6, Zuströmbedingungen: P TOX\_CH4\_1, siehe Anhang C, Tab. C.2, Integrationslänge 92 mm). Davon ausgenommen ist die Variante *minimale Aktivität*, hier liegt der Umsatz bei 98 %.



**Tabelle 5.6:** Oxidationskinetik: Parametrierungen zur Untersuchung der indirekt-autothermen Prozessführung (Kap. 7). Gültigkeit: oberhalb 700 °C. Die im mikrostrukturierten Reaktor R Tox-6 experimentell ermittelte Oxidationskinetik ist als *Referenz* bezeichnet.

Bezeichnung	Bedeutung	$E_{a,2}^{het}$ [kJ/mol]	$k_{ref,2}^{het}$ [mol/m <sup>2</sup> s]
r_TOx_1	Minimum	90.26	0.05000
r_TOx_3	Referenz (Tab. 5.5)	90.26	0.05925
r_TOx_4	Maximum	90.26	0.07000
r_TOx_2	$E_a$ niedrig	75.0	0.1100
r_TOx_5	$E_a$ hoch	130.0	0.0160



**Abbildung 5.11:** Methan-Umsatz im Zeitverlauf - Berechnete Oxidationskinetiken im Vergleich zur Messung (Abb. 5.3). Das zeit- und ortsabhängige Temperaturprofil im Reaktor wurde bei der Berechnung des integralen Umsatzes durch Interpolation zwischen den Stützstellen berücksichtigt. Es kann aus Abb. 5.3 entnommen werden, Kinetik-Parametrierungen gemäß Tab. 5.6.

Ergänzend wird in Abb. 5.11 gezeigt, wie sich die drei Kinetik-Parametrierungen von Tab. 5.6, die durch eine Variation des präexponentiellen Faktors gekennzeichnet sind, auf das integrale Umsatzverhalten unter nicht-isothermen Bedingungen auswirken. Dazu wurde der jeweilige Methan-Umsatz mit dem gemessenen Temperaturverlauf berechnet und in Abb. 5.11 mit dem gemessenen Umsatzverlauf verglichen.

Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung, insbesondere für die Kinetiken mit der Bezeichnung *Referenz* sowie *Maximum*. Dabei liegen die berechneten Umsätze bei der Nutzung der ermittelten *Referenzkinetik* nur um bis zu 5 % niedriger als die gemessenen Umsätze. Wie aus dem Paritätsdiagramm hervorgeht (Abb. 5.9), liegt folglich in anderen, hier nicht abgebildeten Messungen zur Gewinnung der kinetischen Daten der berechnete Umsatz höher als der Messwert.

## 5.6 Mikroreaktor: Vergleich der Kinetikdaten

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Kinetik wird in Beziehung gesetzt zu Daten aus einer Publikation von *Lopez*. Dort werden zwei kinetische Ansätze zur Beschreibung der katalytischen Methan-Oxidation verglichen. Der Reaktor besteht aus einem Cordierit-Monolithen mit einem Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*washcoat*. Die experimentellen Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von 310-500 °C und Verweilzeiten um zirka 200 ms bei nicht näher definierten Standardbedingungen durchgeführt. Hier betrachtet wird ein Potenzansatz, den *Lopez* als *Model I* bezeichnet und der bereits für Pulver-, Pellet- sowie Monolithkatalysatoren angesetzt wurde. Er enthält neben der Temperaturabhängigkeit gemäß Arrhenius ( $E_a=86$  kJ/mol) ausschließlich die molare Methankonzentration (mol/m<sup>3</sup>) mit der Reaktionsordnung 0.3 [67]. Die Reaktionsrate wird auch von *Lopez* auf die geometrische Katalysator-Oberfläche bezogen. Mögliche Unterschiede liegen jedoch in der Beladung mit Palladium, in der Schichtdicke und Porosität des *washcoat*. Der Vergleich dient daher als Plausibilitätstest, ob die Reaktionsgeschwindigkeiten eine ähnliche Größenordnung annehmen.

Tab. 5.7 setzt die Reaktionsgeschwindigkeiten zweier eigener Kinetik-Parametersätze (Kap. 5.5) in Bezug zur Kinetik nach *Lopez*. Die Übereinstimmung zwischen der eigenen Parametrierung *Maximum* und den Daten von *Lopez* ist oberhalb von zirka 720 °C sehr gut (Differenzen der Abreaktionsrate < 17 %). Die Reaktionsraten gemäß der eigenen Parametrierung *Referenz* sind etwas niedriger. Neben den genannten Unterschieden in den Versuchsbedingungen kann die Ursache in der Umwandlung der Aktivkomponente in metallisches Palladium mit verringerter Aktivität begründet liegen. Diese Umwandlung beginnt erst oberhalb von 400 °C (nach [74, S. 43]). In der eigenen Untersuchung erforderte sie eine Temperatur von mehr als 650 °C (Kap. 5.3.3). Sie kann von der Kinetik

**Tabelle 5.7:** Oxidationskinetik: Vergleich der Reaktionsrate bezogen auf die geometrische Katalysatoroberfläche der eigenen Parametrierungen *Referenz*, *Maximum* (Tab. 5.6) mit Literaturdaten (*Lopez*, [67]). Gewählte Bedingungen:  $p_{tot}=0.1$  MPa,  $y_{CH_4}^0=0.052$ . Die entsprechende molare Methankonzentration, die Eingang in die Kinetik von *Lopez* findet, wurde über das ideale Gasgesetz für die jeweils betrachtete Temperatur berechnet.

Temperatur [K]	r_TOx_3 ( <i>Referenz</i> ) [mol/m <sup>2</sup> s]	r_TOx_4 ( <i>Maximum</i> ) [mol/m <sup>2</sup> s]	r ( <i>Lopez</i> ) [mol/m <sup>2</sup> s]
800	0.001	0.002	0.001
900	0.005	0.007	0.006
1000	0.016	0.021	0.018
1100	0.042	0.052	0.049
1200	0.095	0.111	0.113

nach *Lopez* vermutlich nicht abgebildet werden, da die Maximaltemperatur bei diesen Untersuchungen nur 512 °C beträgt [67, S. 5200]. Somit wird die Reaktionsrate bei hohen Temperaturen voraussichtlich überschätzt, da der aktivitätsmindernde Oxidationsstufenwechsel aufgrund der Versuchsbedingungen von *Lopez* anscheinend nicht berücksichtigt wurde.

Der Phasenumwandlungsvorgang der Aktivkomponente Palladium bei hoher Temperatur bildet ein weiteres Argument für den Einsatz von Versuchsreaktoren, welche Kinetikdaten nahe dem Ziel-Temperaturbereich der technischen Anwendung zugänglich machen.

# Kapitel 6

## Modellbildung zur indirekt-autothermen Reaktionsführung

Da verschiedene Ausführungsvarianten einer thermisch gekoppelten Reaktionsführung zwischen Dampf-Reformierung und katalytischer Verbrennung vorstellbar sind, werden zunächst einige grundlegende Informationen zum Aufbaukonzept des Reaktors gegeben. Als Leitlinie dient die Fertigungstauglichkeit des simulierten Konzeptes.

Der angestrebte *Rektoraufbau*, bestehend aus einem verschweißten Stapel katalytisch beschichteter Blechstrukturen, wurde bereits bei der Formulierung der Zielsetzungen vorgestellt (Kap. 2.3). Durch eine geeignete Fluidverteilungseinrichtung werden beide zugeführten Fluidströme auf die Kanäle der abwechselnd gestapelten Blechstrukturen der Reformierung sowie Oxidation verteilt. Innerhalb jeder Blechstruktur erfolgt eine näherungsweise gleichmäßige Bestromung der Einzelkanäle. Die auftretenden Temperaturunterschiede werden durch den Wärmeübergang zwischen der Gasströmung und der Reaktorwand, durch die Wärmeleitung in den Wandmaterialien sowie den Wärmetransport zwischen benachbarten Blechstrukturen begrenzt.

Mit dem Begriff *Reaktor* wird somit im folgenden die Geometrie bestehend aus der alternierenden Abfolge von Blechstrukturen einschließlich der Fluidverteilungs- und Sammelbereiche bezeichnet. Das vorgeschlagene Aufbaukonzept ermöglicht eine definierte Gestaltung des Wärme- und Stoffüberganges im Reaktor. Zudem bietet die große Symmetrie bezüglich Wärmelieferung sowie Wärmeentzug das Potenzial einer guten *Skalierbarkeit* über einen breiten Leistungsbereich: Durch eine Vervielfältigung der alternierenden Abfolge an Blechstrukturen ist eine Anpassung an die geforderte Produktionsmenge leicht möglich. Geänderte Leistungsanforderungen können somit bei der Rektorauslegung durch die Vervielfältigung und Parallelschaltung gleicher Baueinheiten (Blechstrukturen), ein sogenanntes *numbering-up*, berücksichtigt werden.

Zur Anordnung der katalytischen Materialien im Reaktor bieten sich zahlreiche Möglichkeiten. Sie wirken sich auf die Reaktorkonstruktion sowie den Wärmetausch zwischen den Blechstrukturen und dem Katalysatorträger aus. Daher wird basierend auf einem systematischen Überblick möglicher Aufbaukonzepte katalytischer Wandreaktoren (Kap. 6.1) eine als besonders zielführend betrachtete Grundgeometrie ausgewählt. Die Zustandsgrößen sowie Randbedingungen zur Modellabgrenzung werden in Kap. 6.2 definiert. Kap. 6.3 führt Möglichkeiten zur *ortsabhängigen Strukturierung* der Wärmeübergangsprozesse sowie der Katalysatoranordnung für die Blechstrukturen der Reformierung sowie Oxidation ein. Kap. 6.4 beschreibt die Modellierung der Transportprozesse. Die ortsabhängigen Gestaltungsmöglichkeiten finden unmittelbaren Eingang in die Formulierung der Bilanzgleichungen (Kap. 6.5).

## 6.1 Katalytische Wandreaktoren: Varianten, Eingrenzung

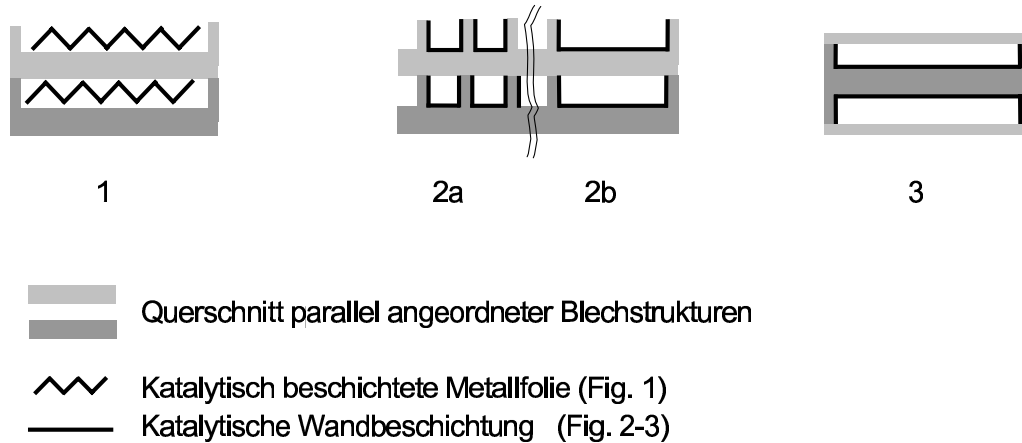
*Katalytische Wandreaktoren* ermöglichen aufgrund ihrer strukturierten, regelmäßigen Kanalgeometrien definierte Transportprozesse zwischen der Kanalströmung und katalytisch beschichteten Oberflächen. Keramische oder metallische Monolithkatalysatoren stellen den Stand der Technik für verschiedene Abgasreinigungstechnologien zum stationären oder auch mobilen Einsatz dar (3-Wege-Kat, Oxidationskatalysatoren im Kfz). Der Einsatz konventioneller Beschichtungsverfahren führt hier zu einer vollflächigen Beschichtung der Kanaloberfläche mit mindestens einem Katalysator.

Zumeist wird in Monolithen nur ein reagierender Stoffstrom geführt. Die vorliegende Anwendung zielt jedoch auf die gasdichte Führung zweier Stoffströme in einem Reaktor, der im Temperaturbereich zwischen 700-1000 °C betrieben werden soll. *Frauhammer* zeigte, dass in keramische Monolithe durch weiterentwickelte Zu- und Abströmkonzepte neben einer Reaktionsfunktion ein rekuperativer Wärmetausch integriert werden kann [87].

In alternativen Wandreaktor-Aufbaukonzepten wird die aus Monolithreaktoren bekannte Strukturierung kombiniert mit den Vorteilen einer flexiblen Formgebung und Fluidführung durch den Einsatz metallischer Werkstoffe. Derartige Wandreaktoren werden auch als *Wärmetauschreaktoren* bezeichnet. Die für heterogen-katalysierte Anwendungen synonymen Begriffe *katalytischer Plattenreaktor* oder *catalytic plate reactor (CPR)* implizieren einen Aufbau aus planaren, zueinander parallel angeordneten Einheiten.

Unter diesen Oberbegriffen werden verschiedene Konzepte verfolgt, die sich in ihrem Wärmetransportverhalten zwischen den Blechstrukturen unterscheiden. Dem Autor ist keine systematische Darstellung der Gestaltungsmöglichkeiten hinsichtlich der

Wärmeübertragungseigenschaften planarer Reaktorkonzepte bekannt. Daher seien mögliche Ausführungsvarianten skizziert (Abb. 6.1), die lauffängenabhängig in einem Reaktor kombiniert werden können. In den benachbart angeordneten Strukturen sollen jeweils endotherme beziehungsweise exotherme Reaktionen ablaufen:



**Abbildung 6.1:** Aufbaukonzepte (Varianten) katalytischer Wandreaktoren zur thermisch gekoppelten, indirekt-autothermen Reaktionsführung. Prinzipdarstellung (Querschnitt) durch planar aufgebaute Reaktoren.

- **Links** ist ein Aufbau basierend auf katalytisch beschichteten Blechfolien und Blechstrukturen zur Trennung der Fluidräume gezeigt. Es besteht keine direkte Verbindung zwischen der wärmeabgebenden und der wärmeaufnehmenden Folienstruktur. Der Wärmetransport zwischen den Folien ist durch Wärmeübergangswiderstände (Gasraum/Wand) geprägt. Erhöht wird der Wärmedurchgang zwischen den zwei dargestellten Folien durch den Kontakt Folie-Wand, der jedoch aufgrund von Verformungen der Folie einer Zeitabhängigkeit unterliegen kann.
- **Mittig** ist ein Aufbau aus parallelen Blechstrukturen gezeigt. Dabei wird vorausgesetzt, dass jeweils nur die strukturierten Blechseiten katalytisch beschichtet werden. In der Variante *2a* erzeugen Stegstrukturen parallele Einzelkanäle mit direkten Wärmebrücken zu den folgenden Blechen. In derartig ausgebildeten Reaktorbereichen können bei geeigneter Auslegung die Wärmeübergangswiderstände so reduziert werden, dass sich die Temperaturen der benachbarten Blechstrukturen nahezu angleichen. Variante *2b* entspricht einer ebenen Spaltströmung. Der Wärmeübergang

zwischen den Blechstrukturen ist hier verringert, da keine Wärmebrücken im Kernbereich vorliegen.

- **Rechts** ist gezeigt, dass die Katalysatoren beidseitig auf die gleiche Blechstruktur aufgebracht sind. Dieses ist der einzige Aufbau, bei dem die Temperaturen beider Katalysatorschichten nahezu gleich sind, weil der Wärmeübergang zwischen den Katalysatoren durch die dünne, gut leitende Wand erfolgt. Bei hinreichend geringen Wandstärken sind daher sehr hohe Wärmestromdichten erzielbar.

Eine weitere Ausführungsform stellt die Einbringung der Katalysatoren in eine poröse Matrix, getrennt durch ein Blech, dar [74, S. 66]. Da die Vorteile der strukturierten Reaktoren dabei verlorengehen, werden derartige Konzepte hier nicht betrachtet.

Orientierende Simulationsrechnungen zeigen, dass die konstruktive Gestaltung des Wärmeaustausches zwischen den Blechstrukturen große Auswirkungen auf das Temperaturfeld im Reaktor besitzt. So können insbesondere auch zu niedrige Temperaturdifferenzen zwischen den benachbarten Blechstrukturen in der vorliegenden Anwendung zu unerwünschten Effekten wie dem Verlöschen des Reaktors führen (Kap. 7.1.1). Daher wird eine Vorauswahl des Aufbaukonzeptes vorgenommen:

Es erfolgt eine Fokussierung auf die Varianten 2a, 2b (Abb. 6.1). Mit zunehmender Stirnfläche der Stege verbessert sich der Wärmeausgleich zwischen den benachbarten Blechen, bis nahezu kein Wärmetransportwiderstand zwischen beiden benachbarten Blechen mehr vorliegt (Übergang von Variante 2a zur Variante 3). Bei kleinen Stirnflächen sinkt der Wandaustausch zwischen den Blechen, die Variante 2a geht in Variante 2b über. Es wird erwartet, dass durch den relativ hohen Wandanteil bei diesen Konzepten Temperaturgradienten im Eintrittsbereich des Reaktors gering gehalten werden können. Dadurch werden Vorteile hinsichtlich der Katalysatorhaftung wegen verringerter, thermisch verursachter Spannungen zwischen dem keramischen *washcoat* und dem metallischen Träger erwartet. Katalysatorabrieb kann durch den Verzicht auf Berührungsstellen zwischen der katalytisch beschichteten Struktur und Blechstrukturen im Gegensatz zur Variante 1 weitgehend vermieden werden.

Ein Aufbaukonzept basierend auf diesen Varianten bildet die Basis in den nachfolgenden Betrachtungen verschiedener Reaktorausführungen. Es wird angenommen, dass im Gegensatz zu den in Kap. 3 beschriebenen mikrostrukturierten Kinetikreaktoren die Katalysatorbeschichtung bereits vor dem Fügen der Einzelbleche zum Gesamtreaktor aufgebracht wird. Schwierigkeiten aufgrund einer ungleichmäßigen Beschichtung, wie sie in Kap. 4 festgestellt wurden, werden dadurch vermieden. Eine visuelle Qualitätskontrolle vor dem Zusammenbau ist möglich. Eine neue Gestaltungsfreiheit durch eine ortsabhängige Katalysatoraufbringung wird eröffnet.

**Tabelle 6.1:** Modellbildung zur Simulation der thermisch gekoppelten Reaktionsführung: Indizierung

Index $i$	Bedeutung	Index	Bedeutung
1	Zugeordnet zur Reformierung	$i$	Kanal 1, 2
2	Zugeordnet zur Oxidation	$k$	Fluidkomponente
		$l$	Reaktionsnummer
		$r$	Versuchsreaktor

## 6.2 Untersuchte Reaktorkonfiguration: Zustandsgrößen, Randbedingungen

### Modellgrenze

Analog zu den Kinetik-Reaktoren werden 18 Kanäle je Blechstruktur parallel beströmt. Die vorliegenden Symmetrien innerhalb des gesamten Reaktionsbereiches ermöglichen eine vereinfachte Modellbeschreibung. In diesem Sinne wird die Problemstellung auf die Betrachtung zweier Einzelkanäle einschließlich der zugehörigen Feststoffanteile reduziert. Die Austauschprozesse über die Modellgrenze hinweg werden ebenfalls berücksichtigt. Abb. 6.2 zeigt den Querschnitt des Zweikanalmodells mit der Gesamt-Modellbreite  $s_{mod}$ . Die Stegbreite  $b_{S,i}$  wird für jede der beiden Blechstrukturen  $i$  getrennt definiert.

Der Laufweg der Fluidströme kann exemplarisch anhand einer der übereinandergestapelten Blechstrukturen betrachtet werden (Kap. 7.1, Abb. 7.1). Dort ist der Integrationsweg entlang des ausgewählten Einzelkanals in Form einer Stromlinie gekennzeichnet. Die grundsätzlich katalytisch nicht beschichteten Fluidvertei- und -sammelbereiche werden einbezogen. Dadurch kann der Einfluss der axialen Wärmeleitung im Feststoff auf die Eintrittstemperatur zu Beginn katalytisch beschichteter Bereiche erfasst werden.

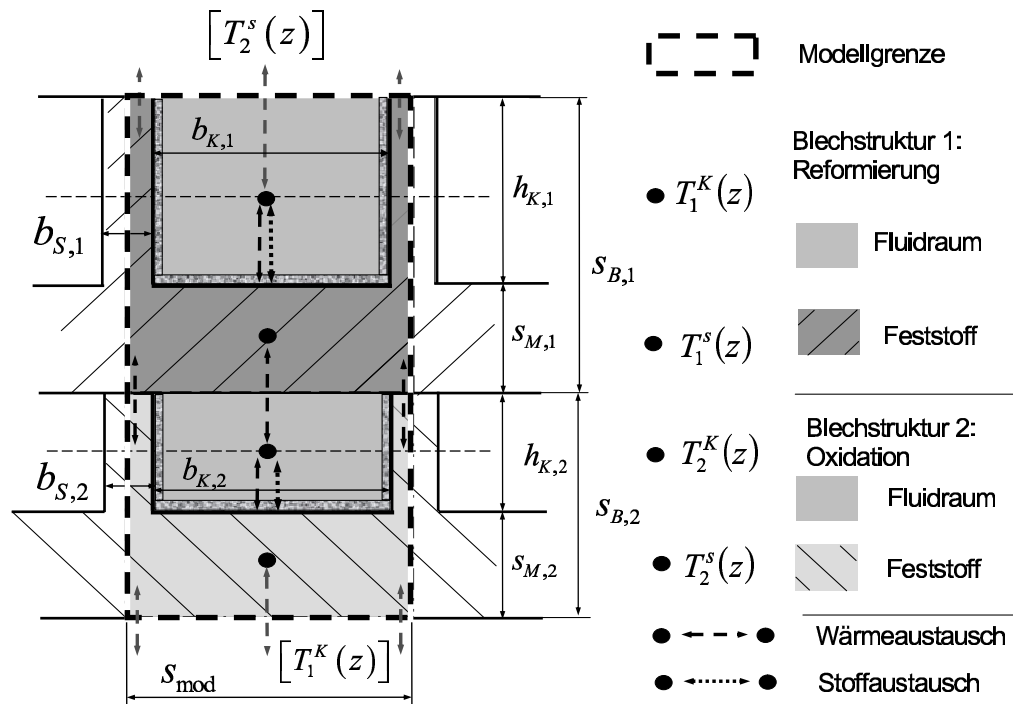
### Reaktorgeometrie: Kanalquerschnitt

Durch die Definition von Stegen entstehen ortsabhängige Unterschiede in der Strukturierung der Bleche. So zeigt Abb. 6.2 einen Reaktorquerschnitt mit Stegen. Durch das Entfernen der Stege zwischen den benachbarten Blechstrukturen entsteht eine Parallel-Plattenanordnung ohne direkte Wärmebrücken zwischen benachbarten Platten (Kap. 6.4.3, Abb. 6.5). Eine lauffängenabhängige Definition des Vorliegens von Stegen zeigt die Draufsicht auf eine Blechstruktur (Kap. 7.1.1, Abb. 7.7). In einem stegfreien Bereich ist der Wärmeübergang von der Verbrennungs- zur Reformierungsseite nur über die Fluidphase möglich.

### Reduzierte Modellierung: Temperaturen, Konzentrationen

Die vorgestellte Zwei-Kanal-Anordnung kann bei geeigneter Wahl der betrachteten orts-





**Abbildung 6.2:** Zwei-Kanal-Modell: Querschnitt als Grundlage zur Modellbildung. Innerhalb der Modellgrenze ist die U-förmig entlang des Kanalumfangs des jeweiligen Bleches aufgetragene katalytische Beschichtung abgebildet.

und zeitabhängigen Zustandsgrößen vereinfacht durch ein eindimensionales Simulationsmodell abgebildet werden. Vorteile der eindimensionalen Beschreibung sind ein vergleichsweise geringer Rechenaufwand und eine Überschaubarkeit der Einflüsse durch die begrenzte Zahl an Modellparametern. Die Sensitivität des Reaktorverhaltens hinsichtlich verschiedener Modell-Parametrierungen kann daher beschleunigt studiert werden.

Für die Wandtemperaturen wird dabei eine vernachlässigbare Ortsabhängigkeit quer zur Strömungsrichtung aufgrund der geringen Blechstärke angenommen. Es lässt sich leicht abschätzen, dass im stationären Zustand der Temperaturgradient quer zur Strömungsrichtung durch eine Blechstruktur der Stärke von 1 mm im Feststoff nur wenige Kelvin beträgt. Die gasraumbezogenen Größen stellen mittlere Werte dar, die mit den wandbezogenen Größen durch Transportansätze verknüpft sind (Kap. 6.4.3/6.4.4).

Die Einführung gemittelter Größen für die Feststoff- und Fluidtemperaturen in einem Blechquerschnitt ermöglicht eine detaillierte Beschreibung des vorliegenden verteilten Systems unter Reduktion der Parameteranzahl. Abb. 6.2 gibt am Beispiel des Wärmeübergangs einen Überblick über die eingeführten Zustandsgrößen. Die Zustandsgrößen der Fluid- sowie Feststofftemperaturen stellen querschnittsbezogene Mittelwerte dar. Der Stoffaustausch zwischen der Gasphase und den hier als katalytisch beschichtet betrachteten Kanalwänden der jeweiligen Blechstruktur ist durch Pfeile symbolisiert.

**Tabelle 6.2:** Thermisch gekoppelte Reaktionsführung - Simulationsmodell (PDEXPACK): Zustandsgrößen (Index 1-6, 10) und algebraische Größen (Index 7-9). Die Indizierung entspricht der softwarebezogenen Umsetzung.

Index	Variable	Bedeutung
	$U_i$	Zustandsgröße, allgemein. Zugeordnet zur Blechstruktur $i$
1	$T_1^K$	Temperatur: Gasphase, Blechstruktur 1
2	$T_2^K$	Temperatur: Gasphase, Blechstruktur 2
3	$T_1^S$	Temperatur: Feststoff (Wandmaterial), Blechstruktur 1
4	$w_{CH_4,1}^K$	Massenanteil Methan: Fluidphase, Blechstruktur 1
5	$w_{H_2,1}^K$	Massenanteil Wasserstoff: Fluidphase, Blechstruktur 1
6	$w_{CH_4,2}^K$	Massenanteil Methan: Fluidphase, Blechstruktur 2
10	$T_2^S$	Temperatur: Feststoff (Wandmaterial), Blechstruktur 2
7	$w_{CH_4,1}^W$	Massenanteil Methan: Oberfläche, Blechstruktur 1
8	$w_{H_2,1}^W$	Massenanteil Wasserstoff: Oberfläche, Blechstruktur 1
9	$w_{CH_4,2}^W$	Massenanteil Methan: Oberfläche, Blechstruktur 2
Blechstruktur $i=1$ : Reformierung, Blechstruktur $i=2$ : Oxidation		

Die ortsabhängige Zusammensetzung im Fluidraum der Dampf-Reformierung ist durch zwei Konzentrationswerte eindeutig bestimmt. Als Schlüsselkomponenten und gleichzeitig Zustandsgrößen werden die Massenanteile von Methan und Wasserstoff gewählt. Oxidationsseitig wird der Massenanteil von Methan verfolgt. Eine Gesamtübersicht gibt Tab. 6.2.

### 6.3 Strukturierung des Integrationsgebietes: Varianten

Orientierende Simulationsrechnungen zeigen, dass durch eine gezielte axiale Strukturierung der Reaktorgeometrie das Reaktorverhalten in positiver Weise beeinflussbar ist. Die laulängenabhängige Gestaltung wird auf zwei Funktionen eingegrenzt:

- **Katalytische Funktion:** Die Aufbringung der katalytischen Beschichtungen ausschließlich auf die *strukturierte* Seite eines Bleches wird vorausgesetzt. Zu jeder Lauflänge im Reaktor sei stets der gesamte Kanalumfang der jeweiligen Blechstruktur beziehungsweise die Modellbreite  $s_{mod}$  in Bereichen ohne Stege beschichtet. Nach Rücksprache mit dem Katalysatorlieferanten können derartige Beschichtungsanforderungen für einen Prototypreaktor umgesetzt werden. Die Definition nur teilweise katalytisch aktiver Bereiche soll getrennt nach Oxidation und Reformierung gegeben

sein. Dadurch können Wärmefreisetzung beziehungsweise Wärmeentzug zielgerichtet gestaltet werden.

- **Wärmetransport zwischen Blechstrukturen:** Rippen/Stege zur gezielten Steigerung der Wärmetransportprozesse zwischen den benachbarten Feststoffstrukturen wurden bereits eingeführt (Abb. 6.1, Variante 2a/2b). Zur Verringerung der Parameteranzahl soll zu jeder Lauflänge in allen parallel angeordneten Kanälen sowie in allen gestapelten Blechen die gleiche Strukturierung vorliegen. Eine Variation der Stegbreite wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, hingegen wird der Einfluss des Gasspaltes oberhalb des Steges auf den Wärmetransport betrachtet (Abb. 6.3 / Kap. 7.2.3).

## 6.4 Modellannahmen

Das Reaktormodell wird dynamisch formuliert, die vorgestellten Untersuchungen beziehen sich jedoch auf das Systemverhalten im stationären Zustand. Wesentliche Geometrie Kenngrößen sind der Querschnitt des metallischen Feststoffes  $A_{M,i}$  der betrachteten Blechstruktur  $i$  sowie der jeweilige geometrische Kanalumfang. Der gesamte Kanalumfang wird unterteilt hinsichtlich der jeweils zugeordneten Blechstruktur, die den Fluidraum abgrenzt. Somit können die Transportprozesse unter der Berücksichtigung des jeweils relevanten Kanalanteils beschrieben werden.

### 6.4.1 Allgemeine Modellannahmen

- **Strömung:** In den Reaktionskanälen liegt eine laminare Durchströmung vor ( $Re \approx 50$ , Anhang B, Tab. B.2). Eine hydrodynamische sowie thermisch ausgebildete Strömung wird angenommen: Die hydrodynamische Einlauflänge beträgt unter der stark vereinfachenden Annahme einer inkompressiblen, isothermen, laminaren Strömung für beide Reaktionssysteme zirka 2 mm ( $T=800$  °C). Die thermische Einlauflänge ist geringer, da als Stoffgröße multiplikativ die Prandtl-Zahl eingeht. Aufgrund der speziellen Randbedingungen (verschiedene Wandtemperaturen, molzahländernde Reaktionen) kann der Abschluss des Einlaufvorganges nur eingeschränkt beurteilt werden (Anhang B).
- **Stoff-/Wärmetransportprozesse:** Simulationsrechnungen ohne die Berücksichtigung von Wärmestrahlung zeigen, dass auch in Reaktorbereichen mit einer Parallelsplatanordnung bei den vorliegenden geometrischen Parametern die Temperaturdifferenzen zwischen den benachbarten Blechstrukturen auf zirka 100 °C beschränkt bleiben. In Verbindung mit der Annahme einer Maximaltemperatur von 950 °C im

Reaktor ist die Energieübertragung zwischen den Blechen infolge Wärmestrahlung zirka 30 % niedriger gegenüber dem Gas/Wand-Wärmeübergang in der vorliegenden Geometrie. Vorausgesetzt wurde eine relativ hohe Temperaturdifferenz von 100 °C, die im Reaktor nur sehr örtlich beschränkt über eine maximale Lauflänge von 2 cm auftritt. Die Berücksichtigung von Wärmestrahlung zwischen den Wänden würde zu einer etwas niedrigeren Spitztemperatur führen, sie wird jedoch aufgrund des begrenzten Einflusses vernachlässigt.

Lokale Transportkoeffizienten werden aus linearen Triebkraftansätzen für Systeme ohne Oberflächenreaktion bestimmt. Die Beschreibung des Stoff- und Wärmeüberganges beim Vorliegen von Oberflächenreaktionen ist Gegenstand aktueller Diskussionen in der Forschung [88], [89]. *Frauhammer* weist darauf hin, dass eine formal korrekte Beschreibung der Mehrkomponentendiffusion nicht verdünnter Gemische in Reaktions-Diffusions-Systemen zu numerischen Problemen führen kann [13, S. 162]. Daher werden in jedem Reaktionssystem für die Schlüsselkomponenten identische Stoffübergangskoeffizienten angenommen, so dass die Schließbedingung an der Katalysatoroberfläche erfüllt ist. Die Beschreibung des Wärmeübergangs zeigt Kap. 6.4.3, auf die Stofftransportprozesse wird in Kap. 6.4.4 vertieft eingegangen. Die Annahme einer ausgebildeten Strömung führt dazu, dass die Transporteffekte nach unten abgeschätzt werden.

- **Katalytische Beschichtung:** Vereinfacht wird eine konstante Schichtdicke auf den Kanalwänden angenommen. Somit wird in Blechbereichen mit Stegen die Zwickelbildung in den Kanalecken vernachlässigt. Eine zeitlich und örtlich konstante Aktivität der Katalysatoren wird angenommen. Der hydraulische Durchmesser  $d_h$  als Bezugsgröße zur Beschreibung der Transportkoeffizienten ergibt sich aus den Kanalabmessungen unter Abzug einer angenommenen *washcoat*-Dicke von  $s_{wc}=20 \mu\text{m}$ .
- **Stoffdaten/Mischungsgrößen:** Reaktionsenthalpien, spezifische Wärmekapazitäten sowie die Wärmeleitfähigkeiten werden temperaturunabhängig betrachtet. Die spezifischen Wärmekapazitäten der Fluidgemische werden bezogen auf die Reaktor-Eintrittszusammensetzung berechnet. Als Bezugstemperatur der Stoffwerte wird  $T_0=800 \text{ °C}$  verwendet. Diese Temperatur definiert näherungsweise die Mitte des Zieltemperaturbereiches für die gekoppelte Reaktionsführung. Die Fluidgemische beider Reaktionssysteme werden als Gemische idealer Gase betrachtet. Die katalytische Oxidation verläuft volumenkonstant, daher wird hier ausschließlich die temperaturabhängige Dichteänderung betrachtet. Reformierungsseitig wird die molzahl- und temperaturabhängige Dichteänderung berücksichtigt (Anhang D).

## 6.4.2 Teilreaktionssysteme Dampf-Reformierung, Katalytische Verbrennung

Zur Beschreibung der Reformierungsreaktionen dienen die in den vorangegangenen Kapiteln experimentell ermittelten kinetischen Parameter (Kap. 4.4, Tab. 4.6, Tab. 4.7). Ergänzend zu den ermittelten Kinetikparametern (*Referenz*) der Oxidationsreaktion wurden verschiedene Parametersätze zur Abbildung unterschiedlicher Katalysatoreigenschaften definiert (Kap. 5.5, Tab. 5.6). Der Modellbildung liegen die bereits im Rahmen der Parameterschätzung definierten Geschwindigkeitsansätze zugrunde.

### Reaktionssystem Dampf-Reformierung: Kanal 1

Der hochgestellte Index  $l$  in den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen  $r_1^{het,l}$  (Gl. 6.1- 6.1) entspricht der Bezeichnung im Reaktionsnetzwerk gleichgewichtslimitierter Bruttoreaktionen (Abb. 4.1).

$$1. \quad r_1^{het,1} = k_1^{het,1} \left( y_{CH_4} y_{H_2O} - \frac{y_{H_2}^3 y_{CO}}{K_{y,1}} \right) \quad (6.1)$$

$$2. \quad r_1^{het,2} = k_1^{het,2} \left( y_{CO} y_{H_2O} - \frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{K_{y,2}} \right) \quad (6.2)$$

$$3. \quad r_1^{het,3} = k_1^{het,3} \left( y_{CH_4} y_{H_2O}^2 - \frac{y_{H_2}^4 y_{CO_2}}{K_{y,3}} \right) \quad (6.3)$$

Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K_{y,l}$  werden gemäß Anhang D für Temperaturen zwischen 500-1000 °C vorausberechnet und durch Formansätze (Gl. 6.4, 6.5) approximiert. Während der Simulationsdurchführung können sie mit hoher Geschwindigkeit aus dem Formansatz bestimmt werden. Die Koeffizienten zeigt Tab. D.6 (Anhang D).

$$K_{y,1}(T_1^s) = A_{K_1} \cdot \exp \left[ \frac{a_{1,1}}{T_1^s} + \frac{a_{1,2}}{(T_1^s)^2} + \frac{a_{1,3}}{(T_1^s)^3} \right] \quad (6.4)$$

$$K_{y,2}(T_1^s) = A_{K_2} \cdot \exp \left[ \frac{a_{1,4}}{T_1^s} \right] \quad (6.5)$$

$$K_{y,3}(T_1^s) = K_{y,1}(T_1^s) K_{y,2}(T_1^s) \quad (6.6)$$

Für die präexponentiellen Faktoren  $k_1^{het,l}$  gilt für jede Reaktion  $l$  im Kanal 1:

$$k_1^{het,l}(T_1^s) = k_{ref,1}^{het,l} \exp \left[ -\frac{E_{a,1}^{het,l}}{R_m} \left( \frac{1}{T_1^s} - \frac{1}{T_1^{ref}} \right) \right] \quad (6.7)$$

### Reaktionssystem Methan-Oxidation: Kanal 2

In Blechbereichen mit Katalysator-Beschichtung wird ausschließlich die katalytische Verbrennung in Abhängigkeit vom Molanteil des Brenngases  $y_{CH_4,2}$  berücksichtigt (Kap. 5.4):

$$r_2^{het}(T_2^s) = k_2^{het}(T_2^s) \cdot y_{CH_4,2} \quad (6.8)$$

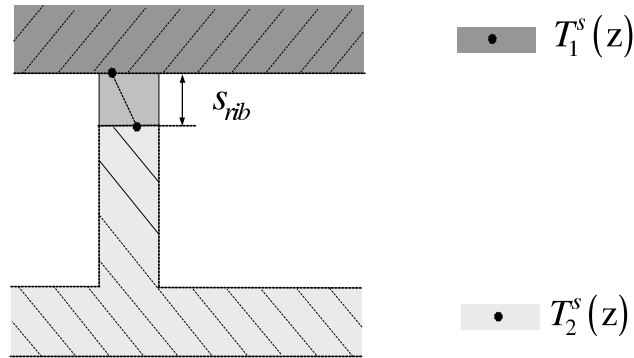
### 6.4.3 Beschreibung der Wärmetransportprozesse

Der Wärmetransport im Reaktor wird von dem Wärmeaustausch zwischen den benachbarten Blechstrukturen, dem Wärmeübergang zwischen den Gasphasen und den begrenzenden Wandmaterialien sowie durch die axiale Wärmeleitung in den Feststoffen dominiert.

Der Wärmeleitung in der Gasphase fällt hingegen nur eine geringe Bedeutung zu. Der Gas-Wärmetransport in axialer Richtung wird durch einen thermischen Dispersionskoeffizienten  $\lambda_{eff}$  zur Beschreibung des effektiven diffusiven Transportes bei überlagerter Laminarströmung berücksichtigt. Zugrundegelegt wird hier die Wärmeleitfähigkeit des oxidationsseitigen Gasgemisches. Der real vorliegende Transportprozess ist infolge des geschwindigkeits- und kanaldurchmesserabhängigen Dispersionseffektes geringfügig größer [74, S. 334]. Auf diese Weise werden jedoch auftretende Maximaltemperaturen eher überschätzt. Vergleichende Simulationsrechnungen zeigen einen sehr geringen Einfluss der axialen Gas-Wärmeleitfähigkeit auf das Temperaturprofil im Reaktor. So führt die Erhöhung des Dispersionskoeffizienten um eine Größenordnung zu einem Abfall der Maximaltemperatur im Reaktor von wenigen Kelvin.

Wie Simulationsrechnungen zeigen, beeinflusst die **Anwesenheit von Stegen** in Teilbereichen des Reaktors in einem hohen Maße den Wärmetransport zwischen den benachbarten Blechstrukturen (Kap. 7). Die einhergehende Änderung der Stoff- und Wärmeübergangsflächen wird in Reaktorbereichen mit Stegstrukturen berücksichtigt. Zudem wird in diesen Bereichen im Modell als zusätzlicher Transportprozess der Wärmeübergang über den Steg zur Unterseite der angrenzenden Blechstruktur wie folgt einbezogen. Zunächst wird angenommen, dass aufgrund unvermeidbarer Fertigungstoleranzen zwischen der Stegobenseite und der angrenzenden Blechstruktur ein Spalt vorhanden sein wird. Dieser Spalt sei durch die Höhe des freien Gasraumes  $s_{rib}$  gekennzeichnet (Abb. 6.3). Hier erfolgt ein Übergang von der Temperatur  $T_1^S(z)$  auf  $T_2^S(z)$ .

Eine exakte Berechnung des Wärmeüberganges über die Stegbreite ist nicht möglich, da die ortsabhängige Spaltweite  $s_{rib}$ , die sich nach dem Verschweißen der strukturierten Bleche zu einem Plattenstapel ergibt, nicht bekannt ist. Zur Abschätzung des minimalen Wärmeüberganges werde folgende Annahmen getroffen:



**Abbildung 6.3:** Wärmeübergang durch Steg und Gasspalt  $s_{rib}$  zwischen Blechstruktur 2 und Blechstruktur 1.

- Der Wärmetransport erfolgt ausschließlich durch Wärmeleitung, natürliche Konvektion im Volumen oberhalb des Steges findet keine Berücksichtigung.
- Die Temperatur der gegenüberliegenden Flächen entspricht im Sinne der definierten Zustandsgrößen jeweils der einheitlichen Wandtemperatur.

Der Wärmeleitungsprozess durch den freien Gasraum oberhalb des Steges wird formal durch einen konzentrierten Parameter abgebildet, hier Pseudo-Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha'_{rib,2}$  genannt. Die treibende Temperaturdifferenz  $\Delta\vartheta$  wird aus den Wandtemperaturen der benachbarten Blechstrukturen bestimmt:

$$\alpha'_{rib,2} A_{rib} \Delta\vartheta = \lambda_{tot,2}^g A_{rib} \frac{\Delta\vartheta}{s_{rib}} \quad \rightarrow \quad \alpha'_{rib,i} = \frac{\lambda_{tot,i}^g(T_0)}{s_{rib}} \quad (6.9)$$

Es wird vorausgesetzt, dass das Vorhandensein oder Fehlen von Stegen bereichsweise identisch für beide Blechstrukturen ist. Somit besitzt jedes Blech innerhalb des Stapels in Stegbereichen zwei Kontaktstellen zu den Nachbarblechen. Die Stegbreiten und damit die Stirnflächen können sich je nach Blechstruktur (Reformierung, Oxidation) unterscheiden. Die Stegbreite  $b_{S,i}$  wird so angepasst, dass trotz der reformierungs- sowie oxidationsseitig verschiedenen Kanalbreite  $b_{K,i}$  der Kanal- sowie Metallanteil aus Symmetriegründen die identische Gesamtbreite  $s_{mod}$  besitzen (Abb. 6.2). Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{tot,i}^g$  der Fluidgemische beeinflusst die Übergangskoeffizienten  $\alpha'_{rib,i}$  erheblich: Das Dampf-Reformierungsgemisch besitzt eine zirka doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit wie das Gemisch zur katalytischen Oxidation (Tab. 6.3).

Der Großteil der Simulationsrechnungen wird zur sicheren Abschätzung der erwartenden Spitzentemperaturen unter der Berücksichtigung einer maximalen Spaltweite von  $s_{rib} = 50 \mu m$  entsprechend einem minimalen Wärmeübergang zwischen Steg sowie Blechunterseite vorgenommen. Dieser Fall stellt bewusst eine ungünstige Voraussetzung

**Tabelle 6.3:** Beschreibung des Wärmeüberganges zwischen Stegen der Blechstruktur  $i$  und der Unterseite der benachbarten Blechstruktur: Pseudo-Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha'_{rib,i}$ .  $T_0=1073$  K. Bezeichnungen gemäß Gl. 6.9, Abb. 6.3.

Bezeichnung	Reformierung (i=1)	Oxidation (i=2)
$\lambda_{tot,i}^g(T_0) \left[ \frac{W}{mK} \right]$	0.159 (S/C=3)	0.080 ( $y_{CH_4}^0=0.08$ )
$s_{rib} \left[ \mu m \right]$	50	50
$\alpha'_{rib,i} \left[ \frac{kW}{m^2K} \right]$	3.18	1.60

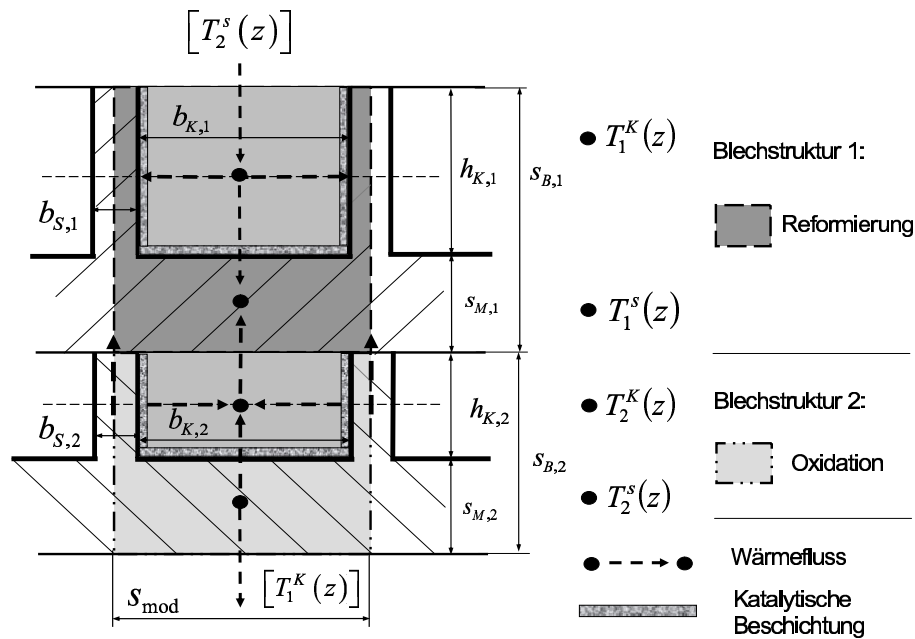
für das Betriebsverhalten dar.

Die Richtung der Wärmeflüsse stellt in der vorliegenden Anwendung eine Besonderheit dar, da die fluidbegrenzenden Wände unterschiedliche Temperaturen annehmen. So kann die darüberliegende Blechstruktur, deren Unterseite den Fluidraum abgrenzt, eine andere Wandtemperatur aufweisen als die drei Kanal-Wände der betrachteten Blechstruktur. Für die Wärmetransportprozesse zwischen den Blechstrukturen ergibt sich differenziert nach dem ortsabhängigen Vorliegen von Stegen:

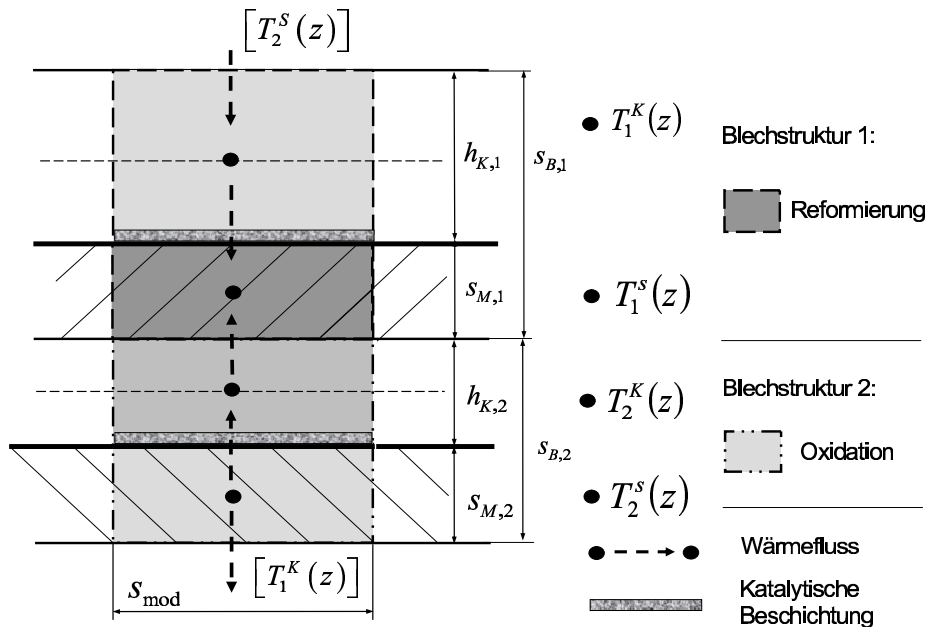
**Reaktorbereiche mit Stegstrukturen** (rechteckige Strömungskanäle, Abb. 6.4) besitzen an den drei Seiten des strukturierten Bleches die gleiche Wandtemperatur. Die Unterseite der benachbarten Blechstruktur schließt den Fluidraum des jeweiligen Kanals nach oben ab. Der Wärmefluss erfolgt von dem wärmeren Kanalumfang in den Fluidraum hinein sowie aus der Kanalströmung heraus in die kältere Wand. Der Wärmeübergang zwischen Wand und Fluidraum wird daher vereinfacht unter der *Randbedingung einer konstanten Wandtemperatur* an allen fluidbegrenzenden Wänden betrachtet. Nusselt-Zahlen zur Beschreibung des Wärmeübergangs für die vorliegenden Aspektverhältnisse der laminar durchströmten Kanalstrukturen folgen unter dieser Randbedingung gemäß *Miles* und *Shih*, nach *Shah* [61, S. 202 (Gl. 347)]. Tab. 6.4 zeigt diese Kennzahlen  $Nu_i^{rib}$  für die berippten Bereiche der jeweiligen Blechstruktur  $i$ . Der Einsatz dieser Koeffizienten kann nur eine Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse bilden, da das reale Reaktorverhalten durch Temperaturen und Wärmeströme gekennzeichnet ist, welche durch die Überlagerung mit der Oberflächenreaktion entstehen.

**Reaktorbereiche ohne Stegstrukturen** (Abb. 6.5) werden aufgrund des sehr niedrigen Aspektverhältnisses als Anordnung paralleler Platten betrachtet. Jeder Fluidstrom ist über die Modellbreite  $s_{mod}$  nur durch zwei strömungsführende Wände begrenzt, wobei keine Stromlinie in unmittelbarer Nähe der zwei seitlichen Reaktorwände betrachtet wird.





**Abbildung 6.4:** Zwei-Kanal-Modell (Querschnitt) - benachbarte Blechstrukturen mit Stegen: Temperatur-Zustandsgrößen  $T_i$  ( $\bullet$ ), Richtung der Wärmeflüsse. Annahme: Blechstruktur 2 weist aufgrund der reaktiven Wärmefreisetzung gegenüber der Blechstruktur 1 (reaktiver Wärmeentzug) eine erhöhte Temperatur auf.



**Abbildung 6.5:** Zwei-Kanal-Modell (Querschnitt) - Benachbarte Blechstrukturen ohne Stege (ebener Spalt): Temperatur-Zustandsgrößen  $T_i$  ( $\bullet$ ), Richtung der Wärmeflüsse. Annahme: Blechstruktur 2 weist aufgrund der reaktiven Wärmefreisetzung gegenüber der Blechstruktur 1 (reaktiver Wärmeentzug) eine erhöhte Temperatur auf.

**Tabelle 6.4:** Geometrieabhängige Beschreibung der Wärmeübergangparameter. *flat*: Reaktorbereiche, gekennzeichnet durch einen Fluidraum in Form eines ebenen Spaltes. *rib*: Reaktorbereiche mit Stegstrukturen. Die dargestellten Kennzahlen wurden für die im Kap. 7 betrachtete Kanalgeometrie bestimmt (Anhang D, Tab. D.2). Die angegebenen Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  folgen aus den Nusselt-Kennzahlen und den in Anhang D, Tab. D.2 spezifizierten Geometriedaten (hydraulischer Kanaldurchmesser  $d_h$ ) und Stoffdaten (Fluid-Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ ) gemäß  $Nu = \alpha d_h / \lambda$ .

	Reformierung, i=1	Oxidation, i=2
$Nu_i^{flat} [-]$	4.00	4.00
$\alpha_i^{flat} [\frac{kW}{m^2K}]$	0.53	0.46
$Nu_i^{rib} [-]$	4.80	4.00
$\alpha_i^{rib} [\frac{kW}{m^2K}]$	0.89	0.57

Bei entwickelter Laminarströmung folgt  $Nu_i^{flat} = 4$  für die *Randbedingung verschiedener Wandtemperaturen* bezogen auf beide gegenüberliegenden Blechflächen, siehe *Shah* [61, S. 155]. Tab. 6.4 fasst die Kennzahlen sowie Wärmeübergangskoeffizienten zur Beschreibung des Wärmeübergangs für die vorliegenden Kanalgeometrien zusammen.

#### 6.4.4 Beschreibung des Stoffübergangs

Analog zur Beschreibung des Wärmeübergangs erfolgt eine Unterscheidung in axiale sowie radiale Transportprozesse. Der axiale Stofftransport in der Gasphase wird durch einen effektiven Dispersionskoeffizienten  $D_{eff}$  abgebildet (Anhang D, Tab. D.1). Die radialen Transportprozesse zwischen der Kanalströmung sowie der teilweise katalytisch beschichteten Wand werden durch lineare Triebkraftansätze beschrieben. Die Geometrieabhängigkeit (Stege vorhanden/nicht vorhanden) der Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_i^{geo}$  wird über den hochgestellten Index (rib/flat) angegeben. Folgende Verknüpfung besteht mit der geometrieabhängigen Sherwood-Zahl  $Sh_i^{geo}$  (Kanal der Blechstruktur  $i$ , hydraulischer Durchmesser  $d_{h,i}$ ):

$$Sh_i^{geo} = \frac{\beta_i^{geo} d_{h,i}}{D_{AB,i}} \quad \rightarrow \quad \beta_i^{geo} = \frac{Sh_i^{geo} D_{AB,i}}{d_{h,i}} \quad (6.10)$$

In Gl. 6.10 gehen binäre Diffusionskoeffizienten  $D_{AB,i}$  ein. Reformierungsseitig wird der Diffusionskoeffizient des Systems  $CH_4-H_2O$  verwendet, da Methan das limitierende Edukt und Wasserdampf die Überschusskomponente ist (Gl. 6.27). Oxidationsseitig wird analog der binäre Diffusionskoeffizient des Systems  $CH_4-N_2$  verwendet (Gl. 6.29). Die dimensionslose Sherwood-Kennzahl  $Sh_i^{geo}$  wird über die Chilton-Colburn-Analogie aus einer

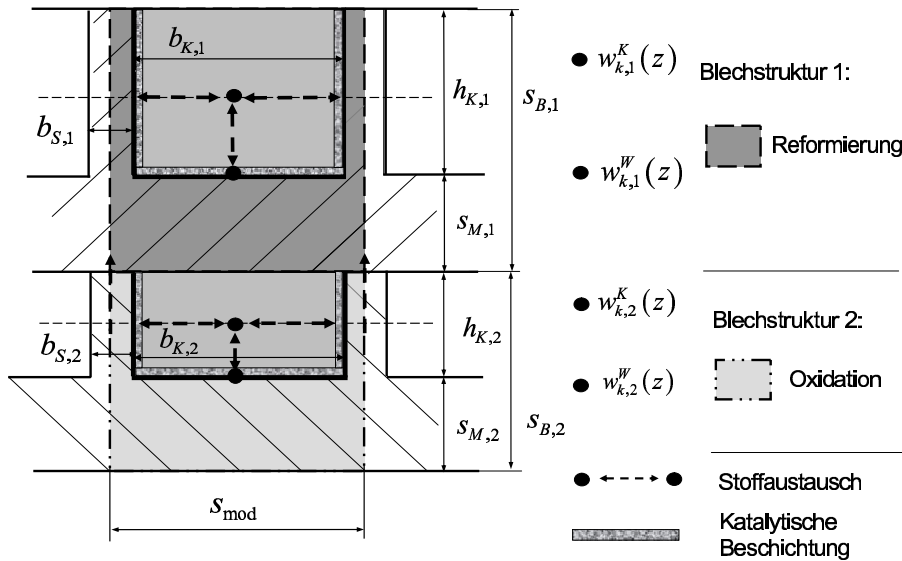
Nusselt-Kennzahl bestimmt. Die Voraussetzung zur Nutzung von Wärmeübergangskennzahlkorrelationen zur Beschreibung des Stofftransportes wird dabei beachtet (Gleichheit von Geometrie, Strömungsart und Randbedingung). Kennzahlbeziehungen zur reduzierten Beschreibung der Überlagerung zwischen Stofftransport und Reaktion sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Die hier verwendeten Korrelationen stellen nur eine Annäherung an das Realverhalten bei begrenztem Rechenaufwand dar [74, S. 317].

Die Beschreibung des Stoffübergangs basierend auf Kennzahlbeziehungen des Wärmeübergangs erfordert eine Beachtung der geänderten Randbedingungen: Während am Wärmeübergang alle fluidbegrenzenden Wände teilnehmen, erfolgt an Abschnitten des Kanalumfangs ohne katalytische Beschichtung kein Stoffübergang. Zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten werden die bei *Shah* und *London* genannten Untersuchungen zur Beschreibung des Wärmetransportverhaltens in verschiedenen strukturierten Geometrien genutzt [61]. Als *analoge Randbedingung* des Wärmetransportes wird dabei stets eine *isotherme Wandtemperatur* verwendet, da das Konzentrationsgefälle zwischen Kanalströmung und Kanalwand mit zunehmender Lauflänge abnimmt.

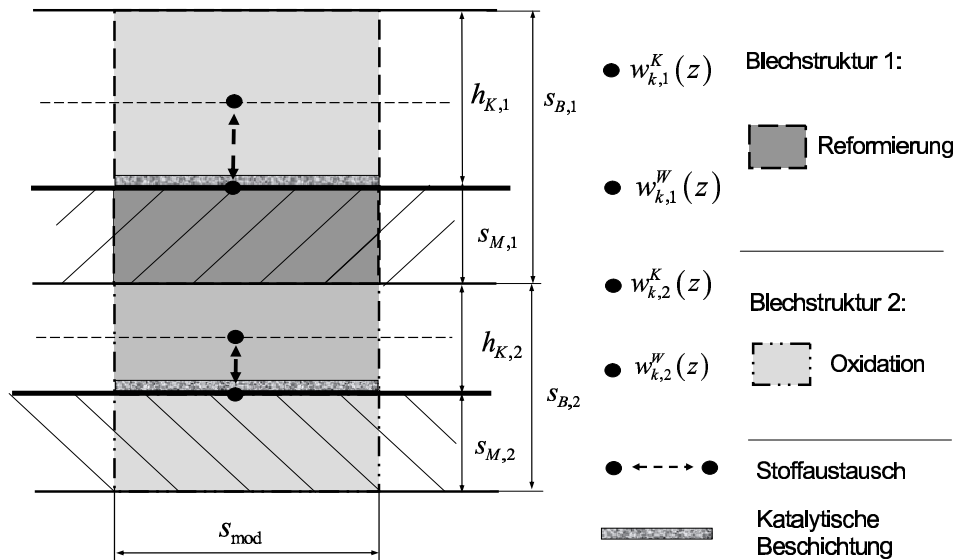
Katalytisch nicht beschichtete Wände in Reaktorbereichen mit Stegstrukturen entsprechen der analogen Randbedingung einer adiabaten Wand. Nach *Shah* folgen für die hier vorliegenden Aspektverhältnisse der Rechteckkanäle konstante Nusselt-Zahlen, aus denen unmittelbar die in Tab. 6.5 dargestellten Stoffübergangskennzahlen  $Sh_i^{flat}$  übernommen werden können [61, S. 204 (Tab. 43)].

**Reaktorbereiche mit Stegstrukturen** (Abb. 6.6) sind in katalytisch beschichteten Bereichen durch eine dreiseitige Beschichtung gekennzeichnet. Die Unterseite des benachbarten Bleches, welches den Fluidraum abschließt, ist hingegen unbeschichtet. Hier liegt eine horizontale Tangente hinsichtlich der Oberflächenkonzentration vor. Diese Randbedingung entspricht in der Wärmeübertragung einer adiabaten Wand. Nach *Shah* folgen für die hier vorliegenden Aspektverhältnisse der Rechteckkanäle mit einer adiabaten Wand konstante Nusselt-Zahlen, aus denen unmittelbar die in Tab. 6.5 dargestellten Stoffübergangskennzahlen  $Sh_i^{flat}$  übernommen werden können [61, S. 204 (Tab. 43)].

**Reaktorbereiche ohne Stegstrukturen** (Abb. 6.7) sind nur auf einer Seite der Blechstruktur katalytisch beschichtet. An der gegenüberliegenden, unbeschichteten Blechunterseite liegt somit kein Konzentrationsgradient vor. Die analoge Randbedingung aus dem Bereich der Wärmeübertragung ist eine sogenannte Randbedingung zweiter



**Abbildung 6.6:** Zwei-Kanal-Modell - benachbarte Blechstrukturen mit Stegen: Konzentriert formulierte Massenanteile  $w_{k,i}$  (●), Stoffaustausch mit katalytischen Oberflächen. Der Transportprozess erfolgt zwischen der Kanalströmung und den katalytisch beschichteten Kanalwänden, erfasst durch eine einheitliche Oberflächenkonzentration.



**Abbildung 6.7:** Zwei-Kanal-Modell - benachbarte Blechstrukturen ohne Stege (ebener Spalt): Konzentriert formulierte Massenanteile  $w_{k,i}$  (●) - Stoffaustausch mit katalytischen Oberflächen. Der Transportprozess erfolgt zwischen der Kanalströmung und den katalytisch beschichteten Kanalwänden, erfasst durch eine einheitliche Oberflächenkonzentration.

**Tabelle 6.5:** Geometrieabhängige Beschreibung der Stoffübergangsparameter. *flat*: Reaktorbereiche, gekennzeichnet durch einen Fluidraum in Form eines ebenen Spaltes zwischen den benachbarten Blechstrukturen. *rib*: Reaktorbereiche mit Stegstrukturen. Die dargestellten Kennzahlen wurden für die im Kap. 7 betrachtete Kanalgeometrie bestimmt (Anhang D, Tab. D.2). Die angegebenen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  folgen aus Gl. 6.10 und den in Anhang D spezifizierten Geometriedaten.

	Reformierung, i=1	Oxidation, i=2
$Sh_i^{flat} [-]$	5.39	5.39
$\beta_i^{flat} [\frac{m}{s}]$	1.15	1.75
$Sh_i^{rib} [-]$	2.70	2.95
$\beta_i^{rib} [\frac{m}{s}]$	0.81	1.21

Art. Sie entspricht einem vernachlässigbaren Temperaturgradienten an einer Wand in Kombination mit Wärmeübergang an der gegenüberliegenden Wand. Unter Nutzung der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport folgt aus einer Nusselt-Kennzahl nach *Shah/London*:  $Sh_i^{flat}=5.39$  [61, S. 154], siehe Tab. 6.5.

## 6.5 Modellgleichungen

Der thermisch gekoppelte Reaktorbetrieb wird entsprechend den in Tab. 6.2 eingeführten Zustandsgrößen durch sieben partielle, parabolische Differenzialgleichungen beschrieben. Ergänzend koppeln drei algebraische Gleichungen die Oberflächen- mit den Gasphasenkonzentrationen. Somit liegt ein Differenzial-algebraisches Gleichungssystem vor. Zur Parametrierung von Wärme- und Stofftransport dienen die Transportkoeffizienten gemäß Kap. 6.4.3, 6.4.4. Die nachfolgende Darstellung der Modellgleichungen orientiert sich an der Indizierung gemäß Tab. 6.2. Auf die geometrischen Zusammenhänge im Zweikanal-Modell (Abb. 6.2) wird Bezug genommen. Die Geometrieparameter fasst Tab. D.2 (Anhang D) zusammen.

Zur kompakten Formulierung der Modellgleichungen werden Vorfaktoren eingeführt, die lauffängenabhängig das Vorhandensein von Stegen berücksichtigen (Tab. 6.6). In der Software PDEXPACK wird durch die Angabe von Definitionsbereichen berücksichtigt, wo eine katalytische Oberflächenbeschichtung vorliegt. Nur in diesen Reaktorbereichen werden die in den nachfolgenden Gleichungen genannten Abreaktionsraten  $r_i^{het,l}$  berücksichtigt.

**Tabelle 6.6:** Geometrieabhängige Parameterdefinition zur kompakten Formulierung der Modellgleichungen.

Parameter	Bereich mit Stegen	Bereich ohne Stege
$\phi$	1	0
$\delta$	0	1
Beispiel	Abb. 6.6	Abb. 6.7

### Energiebilanz Gasraum - Kanal 1 (Reformierung), Index 1 ( $T_1^K$ ):

$$\begin{aligned}
\rho_{tot,1}^{g,K} c_{p,1}^g \frac{\partial T_1^K}{\partial t} &= \phi \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,1}}{A_{L,1}^{rib}} c_{p,1}^g \cdot \frac{\partial T_1^K}{\partial z} + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_1^K}{\partial z^2} \right] \\
&+ \phi \cdot \left[ \alpha_1^{rib} \frac{U_{Cat,1}^{rib}}{A_{L,1}^{rib}} (T_1^S - T_1^K) + \alpha_1^{rib} \frac{U_{Wall,1}^{rib}}{A_{L,1}^{rib}} (T_2^S - T_1^K) \right] \\
&+ \delta \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,1}}{A_{L,1}^{flat}} c_{p,1}^g \cdot \frac{\partial T_1^K}{\partial z} + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_1^K}{\partial z^2} \right] \\
&+ \delta \cdot \left[ \alpha_1^{flat} \frac{U_{Cat,1}^{flat}}{A_{L,1}^{flat}} (T_1^S - T_1^K) + \alpha_1^{flat} \frac{U_{Wall,1}^{flat}}{A_{L,1}^{flat}} (T_2^S - T_1^K) \right]
\end{aligned} \tag{6.11}$$

Die freie Kanalfläche  $A_{L,i}^{flat}$  des Kanals  $i$  entspricht dem Produkt aus Modellbreite  $s_{mod}$  sowie der freien Kanalhöhe  $h_{K,i}$  (Abb. 6.7):

$$A_{L,i}^{flat} = s_{mod} h_{K,i} \tag{6.12}$$

Der katalytisch beschichtete ( $U_{Cat,i}^{flat}$ ) wie der unbeschichtete Kanalumfang ( $U_{Wall,i}^{flat}$ ) entspricht in Reaktorbereichen ohne Stege der Modellbreite  $s_{mod}$ :

$$U_{Cat,1}^{flat} = U_{Wall,1}^{flat} = s_{mod} = U_{Cat,2}^{flat} = U_{Wall,2}^{flat} \tag{6.13}$$

### Energiebilanz Gasraum - Kanal 2 (Oxidation), Index 2 ( $T_2^K$ ):

$$\begin{aligned}
\rho_{tot,2}^{g,K} c_{p,2}^g \frac{\partial T_2^K}{\partial t} &= \phi \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,2}}{A_{L,2}^{rib}} c_{p,2}^g \cdot \frac{\partial T_2^K}{\partial z} + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_2^K}{\partial z^2} \right] \\
&+ \phi \cdot \left[ \alpha_2^{rib} \frac{U_{Cat,2}^{rib}}{A_{L,2}^{rib}} (T_2^S - T_2^K) + \alpha_2^{rib} \frac{U_{Wall,2}^{rib}}{A_{L,2}^{rib}} (T_1^S - T_2^K) \right] \\
&+ \delta \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,2}}{A_{L,2}^{flat}} c_{p,2}^g \cdot \frac{\partial T_2^K}{\partial z} + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_2^K}{\partial z^2} \right] \\
&+ \delta \cdot \left[ \alpha_2^{flat} \frac{U_{Cat,2}^{flat}}{A_{L,2}^{flat}} (T_2^S - T_2^K) + \alpha_2^{flat} \frac{U_{Wall,2}^{flat}}{A_{L,2}^{flat}} (T_1^S - T_2^K) \right]
\end{aligned} \tag{6.14}$$

Durch die Einführung der Beziehungen nach Gl. 6.12 sowie Gl. 6.13 kann die Differentialgleichung vereinfacht werden, hier exemplarisch gezeigt für den Zustand 2 (Gl. 6.14) in einem Reaktorbereich ohne Stege ( $\phi=0$ ,  $\delta=1$ ):

$$\begin{aligned} \rho_{tot,2}^g c_{p,2}^g \frac{\partial T_2^K}{\partial t} &= -\frac{\dot{m}_{tot,2}}{A_{L,2}^{flat}} c_{p,2}^g \cdot \frac{\partial T_2^K}{\partial z} + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_2^K}{\partial z^2} \\ &+ \alpha_2^{flat} \frac{1}{h_{K,2}} (T_2^S - T_2^K) + \alpha_2^{flat} \frac{1}{h_{K,2}} (T_1^S - T_2^K) \end{aligned} \quad (6.15)$$

### Energiebilanz Wand - Kanal 1 (Reformierung), Index 3 ( $T_1^S$ ):

Im Gegensatz zu den Massenbilanzen ändert das ortsabhängige Vorliegen von Stegen nicht nur die Blechgeometrie, sondern beeinflusst insbesondere den Wärmeübergang an der Blechober- sowie -unterseite (Kap. 6.4.3):

$$\begin{aligned} \rho_1^s c^s \frac{\partial T_1^S}{\partial t} &= \lambda^s \frac{\partial^2 T_1^S}{\partial z^2} + \phi \cdot \left[ -\frac{U_{Cat,1}^{rib}}{A_{tot,1}^{s,rib}} \cdot \sum_{l=1}^3 r_1^{het,l} \Delta H_{R,1}^{het,l} \right] \\ &+ \phi \cdot \left[ \alpha_1^{rib} \frac{U_{Cat,1}^{rib}}{A_{tot,1}^{s,rib}} (T_1^K - T_1^S) + \alpha_1^{rib} \frac{U_{Wall,1}^{rib}}{A_{tot,1}^{s,rib}} (T_2^K - T_1^S) \right] \\ &+ \phi \cdot \left[ \alpha'_{1,rib} \frac{b_1^{rib}}{A_{tot,1}^{s,rib}} (T_2^S - T_1^S) + \alpha'_{2,rib} \frac{b_2^{rib}}{A_{tot,1}^{s,rib}} (T_2^S - T_1^S) \right] \\ &+ \delta \cdot \left[ -\frac{U_{Cat,1}^{flat}}{A_{tot,1}^{s,flat}} \cdot \sum_{l=1}^3 r_1^{het,l} \Delta H_{R,1}^{het,l} \right] \\ &+ \delta \cdot \left[ \alpha_1^{flat} \frac{U_{Cat,1}^{flat}}{A_{tot,1}^{s,flat}} (T_1^K - T_1^S) + \alpha_1^{flat} \frac{U_{Wall,1}^{flat}}{A_{tot,1}^{s,flat}} (T_2^K - T_1^S) \right] \end{aligned} \quad (6.16)$$

Diese Bilanz kann vereinfacht werden. So entspricht der Wandquerschnitt  $A_{tot,1}^{s,flat}$  in Reaktorbereichen ohne Stege dem Produkt aus Modellbreite  $s_{mod}$  und der verbliebenen Höhe der Bleches unterhalb des Gasraumes (Abb. 6.7):

$$A_{tot,1}^{s,flat} = s_{mod} (s_B - h_{K,1}) \quad (6.17)$$

Mit

$$\frac{U_{Cat,1}^{flat}}{A_{tot,1}^{s,flat}} = \frac{s_{mod}}{s_{mod} (s_B - h_{K,1})} = \frac{1}{(s_B - h_{K,1})} \quad (6.18)$$

folgt vereinfacht für das Wandmaterial (Blechstruktur 1) ohne Stege ( $\phi=0$ ,  $\delta=1$ ):

$$\begin{aligned} \rho_1^s c^s \frac{\partial T_1^S}{\partial t} &= \lambda^s \frac{\partial^2 T_1^S}{\partial z^2} - \frac{1}{(s_B - h_{K,1})} \cdot \sum_{l=1}^3 r_1^{het,l} \Delta H_{R,1}^{het,l} \\ &+ \alpha_1^{flat} \frac{1}{(s_B - h_{K,1})} (T_1^K - T_1^S) + \alpha_1^{flat} \frac{1}{(s_B - h_{K,1})} (T_2^K - T_1^S) \end{aligned} \quad (6.19)$$

**Massenbilanz Gasraum - Kanal 1 (Reformierung) : Schlüsselkomponente  $CH_4$ ,  
Index 4 ( $w_{CH_4,1}^K$ ):**

Die Formulierung der Massenbilanzen erfolgt reformierungsseitig unter Bezug auf die gewählten Schlüsselkomponenten Methan und Wasserstoff (Gl. 6.20, Gl. 6.21):

$$\begin{aligned} \rho_{tot,1}^g \frac{\partial w_{CH_4,1}^K}{\partial t} &= \rho_{tot,1}^g D_{eff,1} \frac{\partial^2 w_{CH_4,1}^K}{\partial z^2} \\ &+ \phi \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,1}}{A_{L,1}^{rib}} \cdot \frac{\partial w_{CH_4,1}^K}{\partial z} + \beta_1^{rib} \rho_{tot,1}^g \frac{U_{Cat,1}^{rib}}{A_{L,1}^{rib}} (w_{CH_4,1}^W - w_{CH_4,1}^K) \right] \\ &+ \delta \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,1}}{A_{L,1}^{flat}} \cdot \frac{\partial w_{CH_4,1}^K}{\partial z} + \beta_1^{flat} \rho_{tot,1}^g \frac{1}{h_{K,1}} (w_{CH_4,1}^W - w_{CH_4,1}^K) \right] \end{aligned} \quad (6.20)$$

**Massenbilanz Gasraum - Kanal 1 (Reformierung) : Schlüsselkomponente  $H_2$ ,  
Index 5 ( $w_{H_2,1}^K$ ):**

$$\begin{aligned} \rho_{tot,1}^g \frac{\partial w_{H_2,1}^K}{\partial t} &= \rho_{tot,1}^g D_{eff,1} \frac{\partial^2 w_{H_2,1}^K}{\partial z^2} \\ &+ \phi \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,1}}{A_{L,1}^{rib}} \cdot \frac{\partial w_{H_2,1}^K}{\partial z} + \beta_1^{rib} \rho_{tot,1}^g \frac{U_{Kat,1}^{rib}}{A_{L,1}^{rib}} (w_{H_2,1}^W - w_{H_2,1}^K) \right] \\ &+ \delta \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,1}}{A_{L,1}^{flat}} \cdot \frac{\partial w_{H_2,1}^K}{\partial z} + \beta_1^{flat} \rho_{tot,1}^g \frac{1}{h_{K,1}} (w_{H_2,1}^W - w_{H_2,1}^K) \right] \end{aligned} \quad (6.21)$$

Während reformierungsseitig zwei Gaskomponenten die Gemischzusammensetzung eindeutig festlegen, genügt oxidationsseitig eine Massenbilanz:

**Massenbilanz Gasraum - Kanal 2 (Oxidation) : Schlüsselkomponente  $CH_4$ ,  
Index 6 ( $w_{CH_4,2}^K$ ):**

$$\begin{aligned} \rho_{tot,2}^g \frac{\partial w_{CH_4,2}^K}{\partial t} &= \rho_{tot,2}^g D_{eff,2} \frac{\partial^2 w_{CH_4,2}^K}{\partial z^2} \\ &+ \phi \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,2}}{A_{L,2}^{rib}} \cdot \frac{\partial w_{CH_4,2}^K}{\partial z} + \beta_2^{rib} \rho_{tot,2}^g \frac{U_{Cat,2}^{rib}}{A_{L,2}^{rib}} (w_{CH_4,2}^W - w_{CH_4,2}^K) \right] \\ &+ \delta \cdot \left[ -\frac{\dot{m}_{tot,2}}{A_{L,2}^{flat}} \cdot \frac{\partial w_{CH_4,2}^K}{\partial z} + \beta_2^{flat} \rho_{tot,2}^g \frac{1}{h_{K,1}} (w_{CH_4,2}^W - w_{CH_4,2}^K) \right] \end{aligned} \quad (6.22)$$

Analog zur Formulierung von Gl. 6.16 ergibt sich die Energiebilanz der Wand für die Blechstruktur 2 zur katalytischen Oxidation:



**Energiebilanz Wand - Kanal 2 (Oxidation), Index 10 ( $T_2^S$ ):**

$$\begin{aligned}
\rho_2^s c^s \frac{\partial T_2^S}{\partial t} &= \lambda^s \frac{\partial^2 T_2^S}{\partial z^2} + \phi \cdot \left[ -\frac{U_{Cat,2}^{rib}}{A_{tot,2}^{s,rib}} \cdot r_2^{het} \Delta H_{R,2}^{het} \right] \\
&+ \phi \cdot \left[ \alpha_2^{rib} \frac{U_{Cat,2}^{rib}}{A_{tot,2}^{s,rib}} (T_2^K - T_2^S) + \alpha_2^{rib} \frac{U_{Wall,2}^{rib}}{A_{tot,2}^{s,rib}} (T_1^K - T_2^S) \right] \\
&+ \phi \cdot \left[ \alpha'_{2,rib} \frac{b_2^{rib}}{A_{tot,2}^{s,rib}} (T_1^S - T_2^S) + \alpha'_{1,rib} \frac{b_1^{rib}}{A_{tot,2}^{s,rib}} (T_1^S - T_2^S) \right] \\
&+ \delta \cdot \left[ -\frac{U_{Cat,2}^{flat}}{A_{tot,2}^{s,flat}} \cdot r_2^{het} \Delta H_{R,2}^{het} \right] \\
&+ \delta \cdot \left[ \alpha_2^{flat} \frac{U_{Cat,2}^{flat}}{A_{tot,2}^{s,flat}} (T_2^K - T_2^S) + \alpha_2^{flat} \frac{U_{Cat,2}^{flat}}{A_{tot,2}^{s,flat}} (T_1^K - T_2^S) \right]
\end{aligned} \tag{6.23}$$

Entsprechend Gl. 6.18 folgt adaptiert für die Blechstruktur 2 mit

$$\frac{U_{Cat,2}^{flat}}{A_{tot,2}^{s,flat}} = \frac{s_{mod}}{s_{mod} (s_B - h_{K,2})} = \frac{1}{(s_B - h_{K,2})} \tag{6.24}$$

exemplarisch vereinfacht für die siebte Zustandsgröße in Bereichen ohne Stege ( $\phi=0$ ,  $\delta=1$ ):

$$\begin{aligned}
\rho_2^s c^s \frac{\partial T_2^S}{\partial t} &= \lambda^s \frac{\partial^2 T_2^S}{\partial z^2} - \frac{1}{(s_B - h_{K,2})} \cdot r_2^{het} \Delta H_{R,2}^{het} \\
&+ \alpha_2^{flat} \frac{1}{(s_B - h_{K,2})} (T_2^K - T_2^S) + \alpha_2^{flat} \frac{1}{(s_B - h_{K,2})} (T_1^K - T_2^S)
\end{aligned} \tag{6.25}$$

Die Massenanteile auf der Katalysatoroberfläche (algebraische Größen) werden als *quasi-stationär* betrachtet. Ein Speicherterm liegt nicht vor, zudem wird ein konvektiver Transport in axialer Richtung auf der Katalysatoroberfläche ausgeschlossen. Die Summe der Abreaktionsraten der jeweiligen Schlüsselkomponente ist daher unmittelbar proportional zur Differenz zwischen der Gasphasen- und der Oberflächenkonzentration. Für die drei Schlüsselkomponenten werden algebraische Gleichungen formuliert (Gl. 6.26-Gl. 6.29):

**Kopplung Gasraum - Washcoatoberfläche: Kanal 1 - Reformierung, Schlüsselkomponente  $w_{CH_4,1}^W$ , Index 7:**

$$\begin{aligned}
0 &= \phi \cdot \left[ -\beta_1^{rib} \rho_{tot,1}^g \frac{U_{Cat,2}^{rib}}{A_{L,1}^{rib}} (w_{CH_4,1}^W - w_{CH_4,1}^K) + M_{CH_4} \frac{U_{Cat,2}^{rib}}{A_{L,1}^{rib}} \cdot (-r_1^{het,1} - r_1^{het,3}) \right] \\
&+ \delta \cdot \left[ -\beta_1^{flat} \rho_{tot,1}^g \frac{U_{Cat,1}^{flat}}{A_{L,1}^{flat}} (w_{CH_4,1}^W - w_{CH_4,1}^K) + M_{CH_4} \frac{U_{Cat,1}^{flat}}{A_{L,1}^{flat}} \cdot (-r_1^{het,1} - r_1^{het,3}) \right]
\end{aligned} \tag{6.26}$$

Da nach Voraussetzung nur die Kombinationen ( $\phi=1, \delta=0$ ) und ( $\phi=0, \delta=1$ ) auftreten können, lässt sich Gl. 6.26 wie folgt vereinfachen:

$$0 = \phi \cdot \left[ -\beta_1^{rib} \rho_{tot,1}^g \cdot (w_{CH_4,1}^W - w_{CH_4,1}^K) \right] + \delta \cdot \left[ -\beta_1^{flat} \rho_{tot,1}^g (w_{CH_4,1}^W - w_{CH_4,1}^K) \right] \\ + M_{CH_4} \cdot \left( -r_1^{het,1} - r_1^{het,3} \right) \quad (6.27)$$

Eine indirekte Geometrieabhängigkeit bleibt bestehen, da der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_1$  Funktion geometrischer Kenngrößen ist (Kap. 6.4.4). Analog folgt:

**Kopplung Gasraum - Washcoatoberfläche: Kanal 1 - Reformierung, Schlüsselkomponente  $w_{H_2,1}^W$ , Index 8. Bereich mit Rippen und Reaktion:**

$$0 = \phi \cdot \left[ -\beta_1^{rib} \rho_{tot,1}^g (w_{H_2,1}^W - w_{H_2,1}^K) \right] + \delta \cdot \left[ -\beta_1^{flat} \rho_{tot,1}^g (w_{H_2,1}^W - w_{H_2,1}^K) \right] \\ + M_{H_2} \cdot \left( 3r_1^{het,1} + r_1^{het,2} + 4r_1^{het,3} \right) \quad (6.28)$$

**Kopplung Gasraum - Washcoatoberfläche: Kanal 2 - Oxidation, Schlüsselkomponente  $w_{CH_4,2}^W$ , Index 9. Bereich mit Rippen und Reaktion:**

$$0 = \phi \cdot \left[ -\beta_2^{rib} \rho_{tot,2}^g \frac{U_{Cat,2}^{rib}}{A_{L,2}^{rib}} (w_{CH_4,2}^W - w_{CH_4,2}^K) \right] \\ + \delta \cdot \left[ -\beta_2^{flat} \rho_{tot,2}^g \frac{U_{Cat,2}^{flat}}{A_{L,2}^{flat}} (w_{CH_4,2}^W - w_{CH_4,2}^K) \right] + M_{CH_4} \cdot (-r_2^{het}) \quad (6.29)$$

### Modellierung: Randbedingungen

An den Grenzen des Integrationsgebietes sind Randbedingungen zu formulieren. Die Fluidtemperaturen als Zustandsgrößen mit konvektiven Anteilen werden getrennt von den Massenanteilen sowie Feststofftemperaturen betrachtet.

Für die Energiebilanzen der Strömungen in den beiden Kanälen der benachbarten Blechstrukturen werden Danckwerts-Randbedingungen für den Eintrittsquerschnitt formuliert. Die Bilanzgrenze bildet jeweils ein differentielles Fluidvolumen, dessen linke Seite mit '–', und dessen rechte Seite mit '+' gekennzeichnet wird. Der Integrationsweg wird durch die Variable  $z$  beschrieben. Als kompakte Formulierung ergibt sich für beide Gasphasen im Eintrittsquerschnitt des jeweiligen Eduktstromes für die Zustände 1 sowie 2 entsprechend  $U_1 = T_1^K$  und  $U_2 = T_2^K$ :

$$c_{p,i}^g \dot{m}_{tot,i} \cdot U_i|_- = c_{p,i}^g \dot{m}_{tot,i} U_i|_+ - \lambda_{eff} \cdot \frac{\partial U_i|_+}{\partial z} \quad (6.30)$$

Im Austrittsquerschnitt werden adiabate Ränder entsprechend der in Gl. 6.31 dargestellten Randbedingung einer waagerechten Tangente für die Kanaltemperaturen  $U_1 = T_1^K$ ,  $U_2 = T_2^K$  sowie ebenso für die Wandtemperaturen  $U_1 = T_1^S$  und  $U_2 = T_2^S$  angenommen. Den Ortsbezug bildet das Ende des Integrationsgebietes bei der Ortskoordinate  $l_K$ :

$$\left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_{z=l_K} = 0 \quad (6.31)$$

Für die beiden Wandtemperaturen  $U_1 = T_1^S$ ,  $U_2 = T_2^S$  wird auch im Reaktoreintritt adiabates Verhalten entsprechend einer waagerechten Tangente angenommen:

$$\left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (6.32)$$

Für alle Massenanteile in der Gasphase werden im Reaktoreintritt analog zu den Fluidtemperaturen Danckwerts-Randbedingungen formuliert. Für die Zustände 4, 5 und 6 folgt in kompakter Schreibweise mit  $U_1 = w_{CH_4,1}^K, w_{H_2,1}^K$  sowie  $U_2 = w_{CH_4,2}^K$ :

$$\dot{m}_{tot,i} \cdot U_i|_- = \dot{m}_i U_i|_+ - D_{eff} \cdot A_{L,i}^{flat} \cdot \left. \frac{\partial U_i}{\partial z} \right|_+ \quad (6.33)$$

Im Reaktoraustritt werden für diese drei Zustände horizontale Tangenten entsprechend der in Gl. 6.31 gezeigten Definition angenommen.

## 6.6 Numerische Lösung

Das hergeleitete Modell liegt in Form eines partiellen, parabolischen Differential-Algebra-Gleichungssystems (DAGL) oder *DAE*-Systems vor. Eine analytische Lösung ist aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge nicht möglich. Daher wird das System numerisch gelöst. In der vorliegenden Hochtemperaturkatalyse-Anwendung besteht die Besonderheit, dass sehr große zeit- und ortsabhängige Gradienten in den Zuständen auftreten können. Die Genauigkeit der erzielten Lösung hängt maßgeblich von der Anzahl der Stützstellen im Bereich ausgeprägter Zustandsänderungen ab.

Da vor Beginn der numerischen Lösung nicht genau vorhergesagt werden kann, wann und wo die größten Zustandsänderungen während der Simulation auftreten, ist ein möglicher Ansatz die Verwendung eines sehr feinen, äquidistanten Stützgitters zur numerischen Lösung. Bei aufwendigeren Systemen wie dem vorliegenden besteht dann der Nachteil einer signifikanten Erhöhung an Rechenzeit infolge des vermehrten Diskretisierungsaufwandes auch in Bereichen, in denen keine deutlichen Zustandsänderungen erfolgen. Eine

optimale Wahl von Anzahl und Ort der Stützstellen bei gleichzeitiger Kontrolle der Rechenfehler ist nicht trivial, zumal die Ortsgradienten der Zustände zeitabhängig sind.

Eine Alternative zur festen Vorgabe der Stützstellen stellt die Verwendung eines *adaptiven* Gleichungslösers dar, welcher die Anzahl und den Ort der Stützstellen an den Funktionsverlauf anpasst. Der hier genutzte Code PDEXPACK zur Simulation eindimensional reduzierbarer Modelle besitzt einen adaptiven Gittergenerierungsalgorithmus, welcher das Gitter auf Basis der Verfahrensfehler und der vorgebbaren Genauigkeitsschranken generiert. Die Lösung des Systems erfolgt nach Diskretisierung der örtlichen Differenzialquotienten. Das entstandene System aus gewöhnlichen Differenzialgleichungen und algebraischen Gleichungen wird anschließend mittels des Integrators LIMEX entsprechend der *method of lines* in der Zeit integriert.

Neben dem Vorteil der guten Konvergenzeigenschaften auch bei hochgradig nichtlinearen DAGL-Systemen mit steilen Gradienten in den Zustandsgrößen bietet PDEXPACK einen zentralen Vorteil für die vorliegende Anwendung: Der Integrationsbereich kann ortsabhängig für jede Zustandsgröße in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Die Berücksichtigung ortsabhängigen Wärmetransportverhaltens, in Folge von Bereichen der Kanalstruktur mit Stegen/ohne Stege, wird dadurch möglich. Ebenso ist die modellgestützte Untersuchung einer ortsabhängigen katalytischen Beschichtung möglich.

Weitergehende Erläuterungen zur zugrundeliegenden Ortsdiskretisierung, zum Zeitintegrator LIMEX sowie zum Code PDEXPACK gibt *Frauhammer* [90, Teil 1]. Der Code liegt im Fortran 77 - Format vor. Die Umsetzung der hergeleiteten Modellgleichungen erfolgte ebenfalls in dieser Syntax für das Betriebssystem Unix/Solaris.

# Kapitel 7

## Modellgestützter Entwurf der gekoppelten Reaktionsführung

Zielsetzung der hier vorgestellten Simulationsrechnungen ist eine vertiefte Analyse der Einflüsse geometrischer sowie kinetischer Parameter bei der kompakten thermischen Kopplung zwischen der Dampf-Reformierung und der katalytischen Verbrennung von Methan. Dabei sollen stationäre Betriebszustände mit jeweils hohen Umsätzen ( $>90\%$ ) und vertretbaren Maximaltemperaturen ( $< 950\text{ °C}$ ) ermittelt werden. Als Freiheitsgrade werden sowohl die ortsabhängige Katalysatorpositionierung auf den Wandoberflächen sowie die ortsabhängige Profilierung der Blechstrukturen betrachtet (Kap. 6).

Bei der Auslegung des thermisch gekoppelten Reaktors soll Wert auf ein robustes Betriebsverhalten gelegt werden. Das bedeutet, dass sich Änderungen der Reaktionskinetik infolge Alterung oder Aktivitätsunterschieden der Beschichtung sowie unterschiedliche Zulufttemperaturen nur mäßig auf das Temperaturprofil im Reaktor auswirken sollen. Gemäß den Angaben des Katalysatorlieferanten soll eine Temperatur der Katalysatoroberflächen von  $950\text{ °C}$  möglichst nicht überschritten werden [91].

Zunächst wurden orientierende Simulationsrechnungen durchgeführt, wobei sowohl die Katalysatorpositionierung als auch das Wärmeaustauschverhalten zwischen den Blechstrukturen ortsabhängig variiert wird. Die Gesamtheit der lauffängenabhängigen Eigenschaften wird nachfolgend mit dem Begriff *Reaktorstrukturierung* bezeichnet. Die Ergebnisse zeigen eine signifikante Sensitivität, die sich in den Temperaturverläufen auswirkt. Dabei erweisen sich vergleichsweise große Materialquerschnitte der Blechstrukturen zur Begrenzung der Maximaltemperatur als vorteilhaft. Oxidationsseitig sollen niedrige Verweilzeiten ( $< 100\text{ ms}$ ) kombiniert mit den sehr guten Wärmeübergangseigenschaften (Tab. 6.4) infolge kleiner Kanalgeometrien eine homogene Verbrennung vermeiden.

Zur systematischen Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen der Reaktionsführung

wird die Anzahl der variierten Modell-Parameter (Kap. 6) eingeschränkt. Als vorgegeben werden daher, basierend auf den orientierenden Rechnungen, die Kanalgeometrien betrachtet. Sie werden unter Berücksichtigung einer Fertigungseignung wie folgt definiert (ergänzende Geometriedaten zeigt Anhang D, Tab. D.2):

- Für beide durchzuführenden Reaktionen sollen einseitig profilierte und beschichtete Bleche mit einer Wandstärke von 1 mm eingesetzt werden.
- *Oxidationsseitig* wird ein Kanalquerschnitt verwendet, der in ähnlicher Weise bei den Oxidationsexperimenten eingesetzt wurde. Die Strukturtiefe wird auf 350  $\mu\text{m}$  festgesetzt. Die Breite des freien Gasraumes ist mit 1790  $\mu\text{m}$  zirka 10 % kleiner als im Kinetik-Reaktor R TOx-6. Diese Geometrie-Festlegung berücksichtigt, dass die Kombination aus Kanalgeometrie und Strömungsgeschwindigkeit deutliche Auswirkungen auf den Radikalpool und somit das Ausmaß unerwünschter homogener Gasphasenreaktionen besitzt (Kap. 5.5). Vergleichbare Verweilzeiten wie bei den Untersuchungen der Oxidationsreaktion (Kap. 5) können realisiert werden. Damit wird eine sichere Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse erwartet.
- *Reformierungsseitig* wird soweit fertigungstechnisch machbar zur Verringerung von Druckverlusten ein möglichst großer Fluidquerschnitt angestrebt (Breite des freien Gasraumes: 1640  $\mu\text{m}$ ). Die Strukturtiefe wird im Vergleich zum mikrostrukturierten Versuchsreaktor auf 600  $\mu\text{m}$  erhöht, da keine signifikanten Vorteile durch einen besonders kleinen Kanalquerschnitt zu erwarten sind.

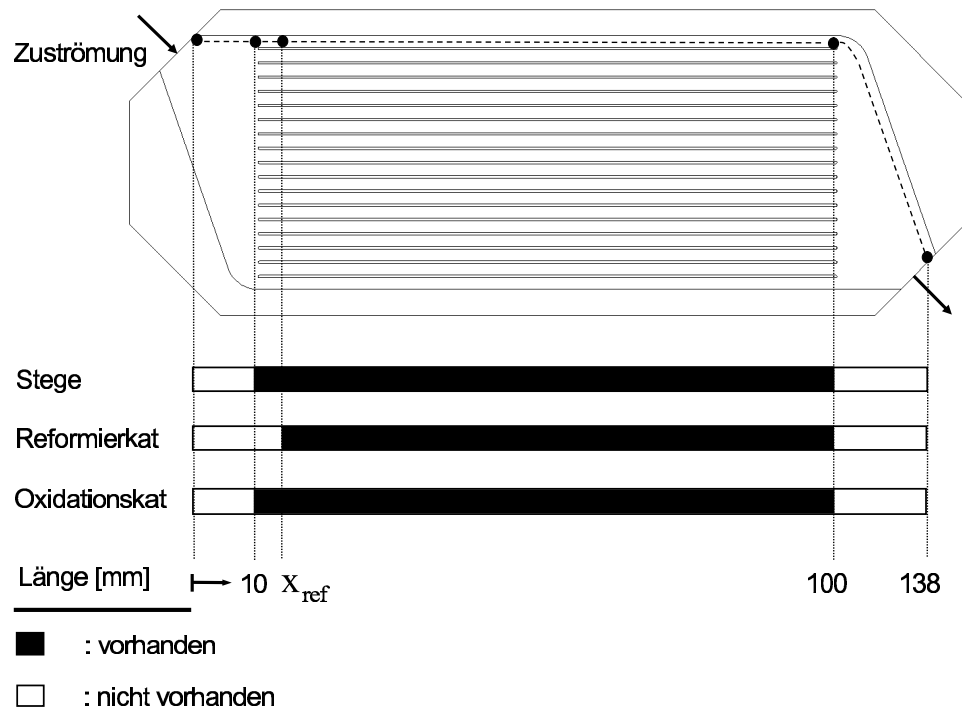
Basierend auf der hier definierten Kanalgeometrie konnte ein zielführendes Reaktorverhalten erreicht werden. Die nachfolgenden Betrachtungen werden daher auf die ortsabhängige Strukturierung des Katalysators und der Stegstrukturen fokussiert.

## 7.1 Herleitung der Reaktorstrukturierung

Zur kompakten Beschreibung der jeweils betrachteten Reaktorstrukturierung  $Mx$ , die in ein entsprechendes Simulationsmodell umgesetzt wird, werden wiederholt Abbildungen ähnlichen Aufbaus eingesetzt. Sie seien daher kurz anhand von Abb. 7.1 erläutert:

- Im oberen Teil ist die Draufsicht auf eine Blechstruktur des Reaktors zur thermisch gekoppelten Reaktionsführung gezeigt. Die Zuströmung erfolgt im Gleichstrom über die jeweilige Ecke der Blechstruktur. Da hier nur eine Blechstruktur dargestellt ist, wird nur ein Eduktstrom zugeführt. Der Integrationsweg ist anhand einer Stromlinie aufgezeigt. Die Orte innerhalb des Integrationsgebietes, an denen sich die Reaktorstrukturierung ändert, sind durch Punkte auf der Stromlinie markiert.

- Im unteren Teil ist die zugehörige Reaktorstrukturierung sowohl für Oxidations- als auch für Reformierungsbleche zusammengefasst. Die Balkendarstellungen zeigen das ortsabhängige Vorliegen von Stegen zur gezielten Gestaltung des Wärmeaustausches zwischen den benachbarten planaren Blechstrukturen (identisch für alle Bleche) sowie die Positionierung katalytisch aktiver Bereiche, getrennt für Reformier- sowie Oxidationsbleche.



**Abbildung 7.1:** Reaktormodell M 1: Struktur des Integrationsgebietes. Draufsicht auf eine Blechstruktur, Kennzeichnung der ortsabhängigen Funktionalisierung bezüglich Katalyse und Wärmetransporteigenschaften.  $x_{ref}$ : Beschichtungsbeginn Reformierkatalysator (variantenabhängig, vgl. Tab. C.3).

Der Beginn des Reformierungskatalysatorbereiches  $x_{ref}$  wird im Reaktormodell M 1 als variabel betrachtet (Abb. 7.1). Im Verlauf von Kap. 7.1 werden zwei weitere Reaktormodelle mit weiterentwickelten Strukturierungen entworfen (Abb. 7.7, 7.9). Anhang C, Tab. C.3 gibt eine Übersicht über die kennzeichnenden Maße der betrachteten Reaktorstrukturierungen und ihrer Varianten Cz.

In den folgenden Rechnungen wird untersucht, wie weit sich eine *ortsabhängige Gestaltung des Wärmeübergangs* zwischen den jeweils benachbarten Blechlagen in Kombination mit einer *ortsabhängigen Katalysatoraufbringung* auf das Temperaturprofil auswirkt (Kap. 7.1.1). Basierend auf diesen Ergebnissen wird eine optimierte Reaktorstruktur definiert (Kap. 7.1.2). Die Position wärmeübertragender Stege wird hier laufflängenabhängig

festgelegt. Aufbauend auf den Simulationsergebnissen werden in Kap. 7.1.3 die katalytischen Beschichtungen positioniert. Für diese Reaktorstrukturierung (Abb. 7.13) wird der Einfluss ausgewählter Parameter insbesondere auf den Temperaturverlauf im Reaktor näher untersucht (Kap. 7.2). Variationsrechnungen zum Einfluss der Stegbreite werden nicht durchgeführt, hingegen wird der Einfluss des Abstandes der Blechstrukturen in Reaktorbereichen mit Stegen sowie zusätzlich der Einfluss der Blech-Wandstärke betrachtet (Kap. 7.2.4).

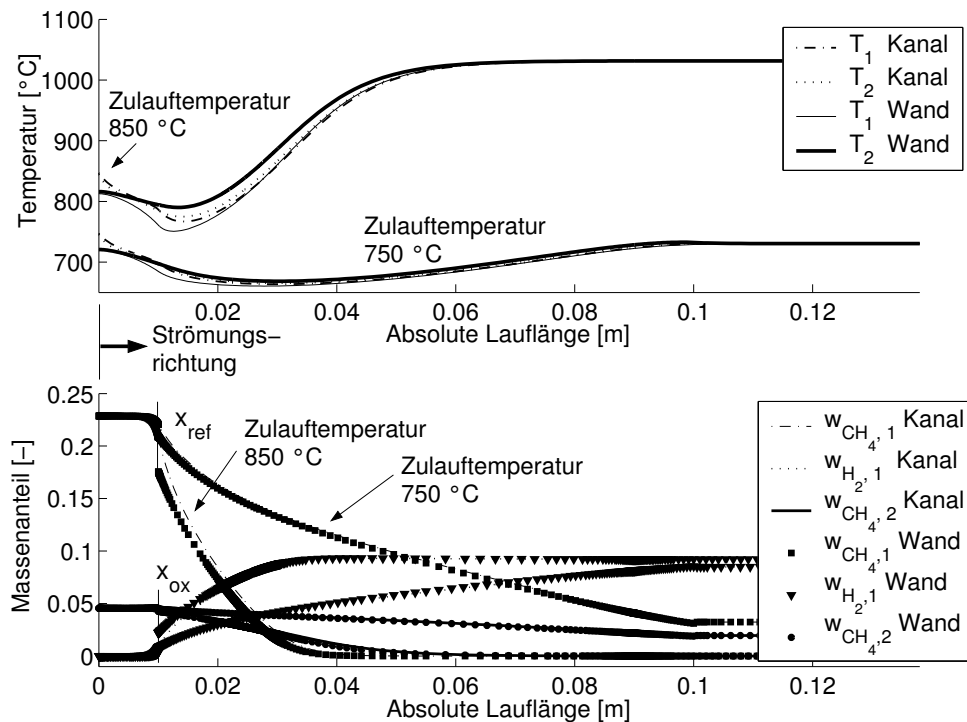
### 7.1.1 Simulationsrechnungen zur Herleitung der Reaktorstrukturierung

Nachfolgende Simulationsrechnungen zeigen stets den stationären Zustand. Zunächst seien anhand von Abb. 7.3 die Größenverläufe einer einzelnen Ergebnisdarstellung exemplarisch erläutert. Der obere Teil der Abbildung zeigt die Temperaturverläufe der Wandmaterialien. Die Methan-Massenanteile in der Fluidphase sowie auf der Wandoberfläche sind im unteren Teil dargestellt. Da hier Vollumsatz erzielt wird, gleichen sich die Oberflächen- und Wandkonzentrationen mit zunehmender Lauflänge an. Der Reformierungskatalysatorbeginn ist mit  $x_{ref}$  gekennzeichnet. Gemäß Abb. 7.1 erstreckt sich der oxidationsseitig katalytisch beschichtete Bereich zwischen  $x_{ox}=10$  und 100 mm Lauflänge. Da Blechstrukturen im Kern des Reaktors betrachtet werden, treten keine Abwärmeströme zur Umgebung auf. Adiabates Verhalten wird angenommen. Sofern sich die Fluid- und Oberflächenkonzentrationen gleichen, entsteht eine Überlagerung der Symbole. Das gilt bei langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reformierungsreaktion, jedoch insbesondere für die Oxidationsreaktion (Abb. 7.3). In die Bildunterschrift aufgenommen sind die Massenanteile im Reaktoreintritt sowie die Zulauftemperatur, die für beide Blechstrukturen als identisch angenommen wird. Hier wird vermerkt, sofern andere Parameter als die in Anhang D, Tab. D.4 zusammengestellten verwendet wurden. Anhang C, Tab. C.1 erläutert die Modellbezeichnung  $Mx$ .

Zunächst werden Ergebnisse basierend auf einer einfachen Reaktorstrukturierung bestehend aus parallelen, vollständig beschichteten Kanälen betrachtet (Reaktorstrukturierung M 1 gemäß Abb. 7.1). Die Auswirkungen des Wärmeentzuges durch die Reformierungsreaktion werden anhand von Abb. 7.2 erläutert. Gezeigt ist ein Simulationsergebnis unter der Nutzung der schnellen Oxidationskinetik, kombiniert mit der schnellen Reformierungskinetik. Hier wurden zwei Simulationsrechnungen überlagert, um den Einfluss einer Zulauftemperaturerhöhung von 750 °C auf 850 °C aufzuzeigen. Die Wandtemperaturen der benachbarten Blechstrukturen fallen zunächst ab. Sie liegen in beiden Fällen unmittelbar im Eintritt höher als die Zulauftemperatur der Zuströme. Dieses Verhalten tritt



sogar für eine sehr hohe Zulauf­temperatur von 850 °C auf. Die Ursache für die abfallende Wandtemperatur besteht darin, dass in diesem Beispiel der Wärmebedarf der Reformierung die Wärmefreisetzung der Oxidation übersteigt. Entscheidend ist jedoch, dass eine enge thermische Kopplung zwischen den Blechstrukturen durch das Vorhandensein durchgängiger Stege im Reaktionsbereich vorliegt. Aus dem Temperaturverlauf nahe dem Reaktoreintritt ist darüberhinaus erkennbar, dass hier *entgegen* der Strömungsrichtung keine Festkörper-Wärmeleitung in den Zu­strömbereich erfolgen kann.

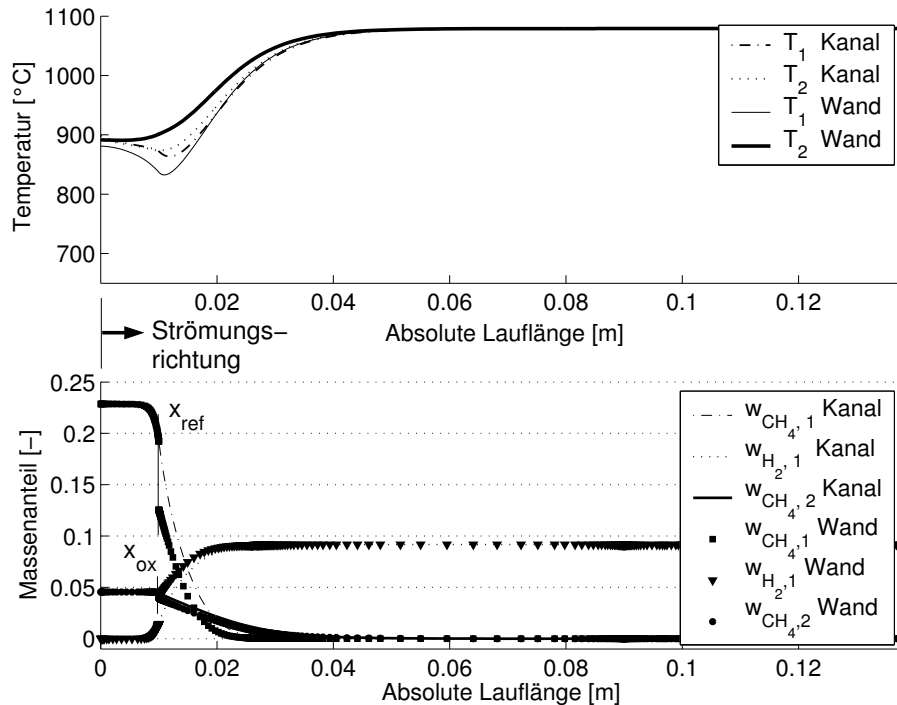


**Abbildung 7.2:** Modell M1-S76-C4 (SR0Ox4)-B 1 für zwei Zulauf­temperaturen. Schnelle Reformierungskinetik, schnelle Oxidationskinetik.  $x_{\text{ref}}=10$  mm.  $w_{\text{CH}_4,1}^0=0,23$ ,  $w_{\text{H}_2}^0=0,0$ ,  $w_{\text{CH}_4,2}^0=0,05$ .

Im hinteren Teil des Reaktors steigen alle Zustandsgrößen der Temperatur monoton an. Die Ursache liegt in dem sinkenden Wärmebedarf der Reformierungsreaktion. Während der Massenanteil des Eduktes Methan reformierungsseitig relativ schnell abnimmt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit und entsprechend die Wärmetönung sinkt, verläuft der Abfall der oxidationsseitigen Methankonzentration deutlich langsamer. So ist bei der Simulation mit 750 °C Eintrittstemperatur in der Reaktormitte oxidationsseitig mehr als die Hälfte des eingesetzten Methans noch nicht umgesetzt. Bei einer Zulauf­temperatur von 850 °C findet hingegen eine vollständige Umsetzung des Brenngases statt.

Wie Abb. 7.3 zeigt, kann auch durch Anheben der Zulauf­temperatur nicht vermieden werden, dass der Wärmeentzug der Reformierung die Verbrennung quencht. Die Gas-Zulauf­temperatur ist höher als die sich einstellende Wandtemperatur im Reaktoreintritt.

Der intensive Wärmeentzug zu Beginn des Reformierungskatalysators wirkt sich aufgrund der Wand-Wärmeleitung bis in den Reaktoreintritt aus und dämpft die exotherme Abreaktion.



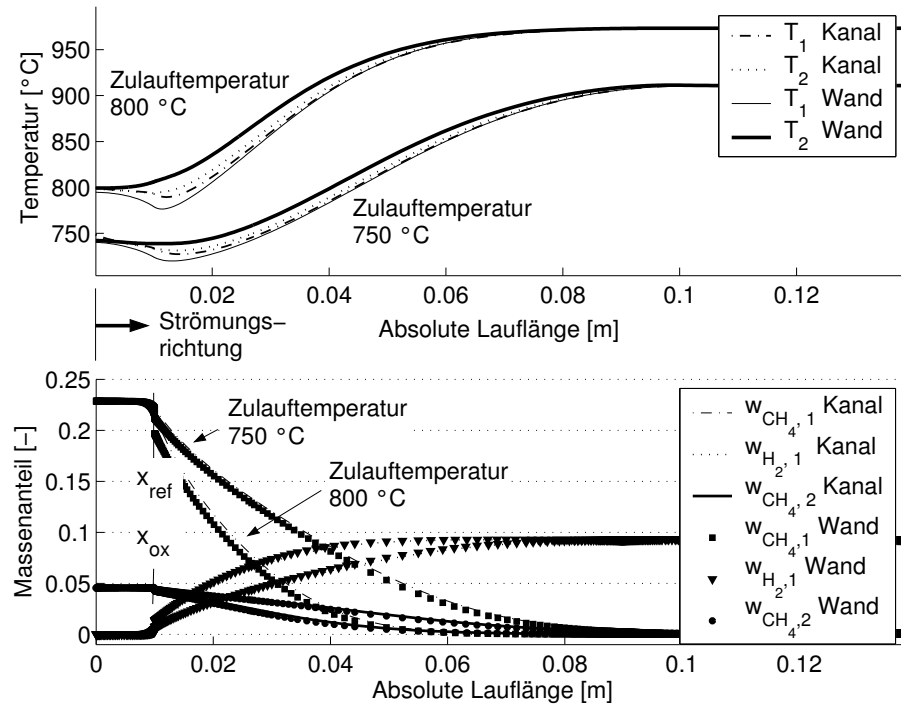
**Abbildung 7.3:** Modell M1-S82-C4 (SR0Ox4)-B 1. Zulauf­temperatur 900 °C. Schnelle Reformierungskinetik, schnelle Oxidationskinetik.  $x_{ref}=10$  mm.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

Wünschenswert ist hingegen, dass sich der Reaktor ausgehend von einem relativ niedrigen Temperaturniveau selbsttätig aufheizt. Das kann bei einem intensiven Wärmeentzug durch die Reformierungsreaktion, nur dann der Fall sein, wenn eine starke Wärmeleitung aus der Reaktormitte in Richtung Zulauf erfolgt.

Es stellt sich die Frage, ob das Quenchen der Verbrennungsreaktion ebenfalls bei einem verringerten Wärmeentzug aufgrund einer langsameren Reformierungskinetik auftritt. Dazu sei Abb. 7.4 betrachtet. Bei einer Zulauf­temperatur von 750 °C tritt ein Verlöschen auf. Hingegen kann durch eine Anhebung der Zulauf­temperatur auf 800 °C ein wünschenswerter Temperaturanstieg erreicht werden. Dieses Beispiel zeigt die hohe parametrische Sensitivität dieser Reaktorkonfiguration.

Die Erkenntnisse basierend auf der Reaktorstrukturierung M 1 werden zusammenfasst:

- In Reaktor­bereichen mit Stegstrukturen führt der gute Wärmekontakt im Reaktionsbereich zu geringen Unterschieden zwischen den Blechtemperat­uren ( $< 50$  °C).
- Der betrachtete Reaktoraufbau weist hohe Wärmeübergangs­raten zwischen den be-



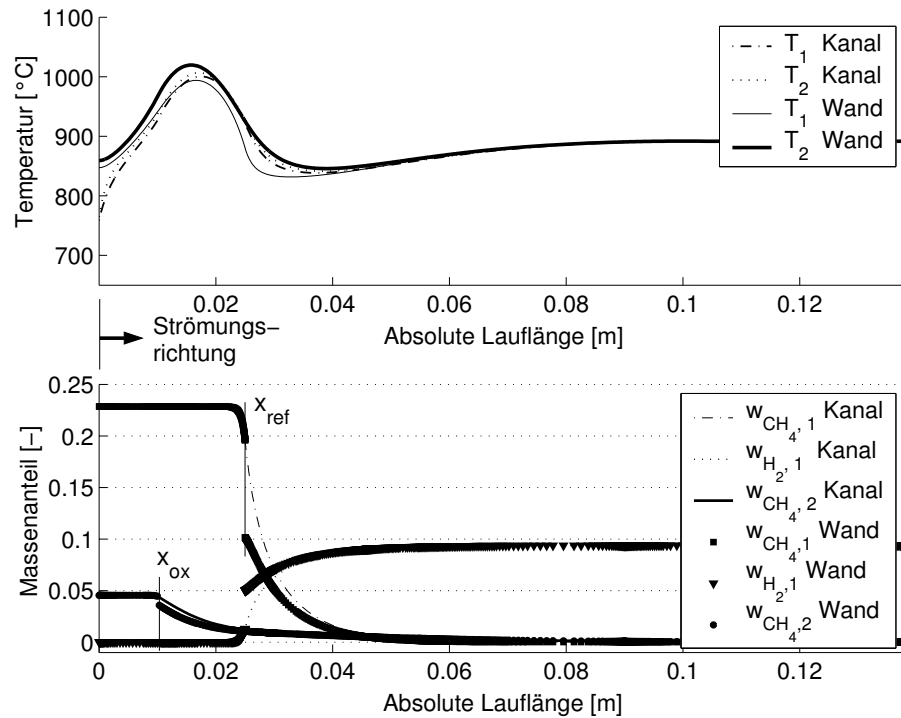
**Abbildung 7.4:** Modell M1-S77-C4 (SR1Ox4)-B 1 für zwei Zulauftemperaturen. Langsame Reformierungskinetik, schnelle Oxidationskinetik.  $x_{ref}=10$  mm.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

nachbarten Blechstrukturen auf. Bei einer hinreichend schnellen Reformierungskinetik (Abb. 7.2) erfolgt ein Quenchen der Verbrennung und damit ein Auskühlen des Reaktors. Dem Wärmeentzug nahe dem Beginn des Reformierungsbereiches kann dann durch die oxidationsseitige Wärmefreisetzung nicht ausreichend entgegengewirkt werden. Abhilfe wäre eine hinreichend langsame Reformierung kombiniert mit einer hinreichend hohen Eintrittstemperatur  $\geq 800$  °C gemäß Abb. 7.4.

- Die bisherige Reaktorstrukturierung zeigt somit den Nachteil einer thermisch zu engen Kopplung zwischen Oxidation und Reformierung. Daraus resultiert trotz eines recht großen Blechabstandes von  $s_{rib} = 50 \mu\text{m}$  (Abb. 6.3) oberhalb der Stege ein örtlich eng an die Oxidation gekoppelter Wärmeentzug über die Stegstrukturen.
- Reformierungsseitig liegt ein Selbstbegrenzungseffekt vor, da ein Umsatzanstieg zu einer sinkenden Wandtemperatur führt. Hingegen bestehen hinsichtlich der Oxidation zwei Herausforderungen: Zum einen ist die Auskühlung des Reaktors durch eine zielgerichtete Gestaltung des Wärmeentzugs durch die Reformierungsreaktion zu verhindern. Zum anderen muss einer lokalen Überhitzung durch das *Durchgehen* der Verbrennungsreaktion aufgrund von mangelndem Wärmeentzug durch eine entsprechende Reaktorgestaltung entgegengewirkt werden.

Zur Anhebung der Wärmeentwicklung im Eintrittsbereich wurde zunächst eine oxidati-





**Abbildung 7.6:** Modell M1-S48-C10 (SR0-Ox3)B 1. Zulauf­temperatur 750 °C. Schnelle Reformierungskinetik, Referenzkinetik (Oxidation), verzögerter Beginn des Reformierungskatalysators:  $x_{ref} = 25 \text{ mm}$  (Abb. 7.1).  $w_{CH_4,1}^0 = 0.23$ ,  $w_{H_2}^0 = 0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0 = 0.05$ .

deutlich auf 1020 °C (Abb. 7.6). Bemerkenswert ist die Sensitivität hinsichtlich des Reformierungskatalysatorbeginns. Ein um 3 mm auf  $x_{ref} = 28 \text{ mm}$  nach hinten verlagertes reformierungsseitiger Beschichtungsbeginn führt zu einem Temperaturmaximum von mehr als 1100 °C. Diese Selbstverstärkung der Wärmelieferung bei unzureichendem Wärmeentzug kann als *Durchgehen* der Oxidationsreaktion bezeichnet werden. Die axiale Wärmeleitung in den Wandquerschnitten vermeidet noch extremere Temperaturspitzen, so dass ein Reaktorversagen bei kurzzeitigem Betrieb nicht zu erwarten ist.

Eine *gezielte örtliche Überlappung* der Katalysatorbeschichtungen der benachbarten Blechstrukturen erscheint von hoher Wichtigkeit für die Temperaturführung. Ohne einen ausreichenden Wärmeentzug in räumlicher Nähe zum Gebiet der Wärmefreisetzung führt die Selbstverstärkung der wärmeliefernden Reaktion zu unerwünschten Maximaltemperaturen. Bei dem Einsatz deutlich dünnerer Wandmaterialien bei gleichen Zu­strömbedingungen, gleicher Katalysatoroberfläche und gleichem Reaktoraufbau (Abb. 6.1, Konzept 2) sind verstärkte Schwierigkeiten zu erwarten. Die Maximaltemperatur im Reaktor würde sich weiter erhöhen, da axiale Wärmeleiteffekte nur in verringerter Weise den Wärmetransport zwischen reaktiven Wärmequellen und -senken im Reaktor unterstützen würden.

Die bisherigen Darstellungen zeigen, dass durch eine ortsabhängige katalytische Funktio-

nalisation der Reaktoroberfläche das Temperaturfeld im Reaktor erheblich beeinflusst werden kann. Nachfolgend wird geklärt, inwieweit durch eine ortsabhängige Gestaltung des Wärmeübergangs zwischen den benachbarten Blechstrukturen zusätzlicher Nutzen erzielt werden kann. Der durchgängig sehr niedrige Wärmeübergangswiderstand zwischen den berippten, gestapelten Blechstrukturen führt im betrachteten Reaktormodell M 1 zu nur geringfügig verschiedenen Wandtemperaturen. Das Einsetzen der Reformierungsreaktion erzeugt bei dieser Reaktorkonfiguration daher bei einem hinreichend aktiven Reformierungskatalysator einen Temperaturabfall, der auch die jeweils benachbarten Blechstrukturen betrifft. Abb. 7.5 zeigt, dass dieser Temperaturabfall bei einer zu kurzen oxidationsseitigen Vorreaktionszone durchaus so groß sein kann, dass die oxidationsseitige Wärmefreisetzung relativ gering ist.

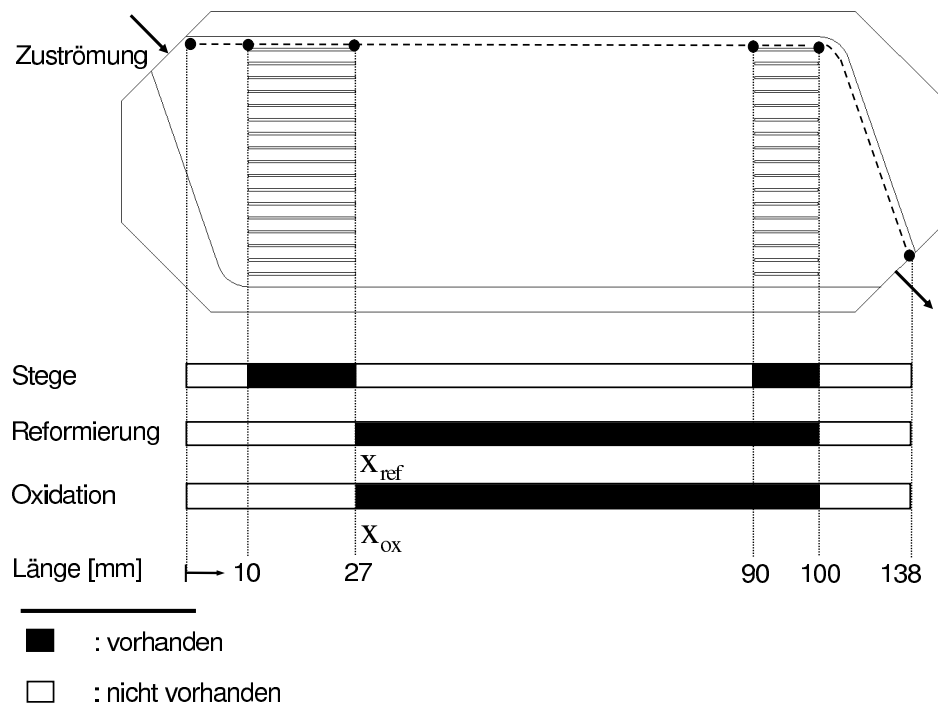
Als Weiterentwicklung wurde eine Reaktorstrukturierung entworfen, welche in Teilbereichen *verringerte Wärmeübertragungseigenschaften* zwischen den Blechstrukturen aufweist. Übergeordnetes Ziel ist die Verringerung der thermischen Kopplung zwischen der Reformierung und Oxidation zur Vermeidung der Auskühlung des Oxidationsbereiches. Abb. 7.7 zeigt diese Strukturierung mit der Bezeichnung M 2. Einem Eintrittsbereich mit Stegen zur Fluidführung und Wärmeübertragung folgt ein Reaktorbereich ohne Stege in allen benachbarten Blechstrukturen.

Als Resultat bilden sich im stegfreien, katalytisch beschichteten Bereich bereits bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen um 700 °C deutliche Temperaturunterschiede von zirka 40 °C zwischen beiden Blechstrukturen aus (Abb. 7.8). Eine deutliche Auftrennung der beiden Wandtemperaturenverläufe wird im folgenden *Ablösung* genannt. Bei einem durchgängigen Vorhandensein von Stegen im Reaktionsgebiet wurde eine Ablösung in vergleichbarem Maße erst bei Temperaturen um 850 °C erzielt (Abb. 7.2).

Ergänzende Simulationsrechnungen zeigen, dass bei einer Strukturierung des Integrationsgebietes entsprechend dem Modell M 2 wiederum keine ausreichende Aufheizung zur Erzielung hoher Umsätze möglich ist: Die Wandtemperaturen im Eintrittsbereich liegen im stationären Zustand unterhalb der Zulauftemperatur von 750 °C. Analog zu den Ergebnissen der Strukturierung M 1 findet auch bei einer Anhebung der Zulauftemperatur auf 900 °C ein Auskühlen des Reaktors statt. Die Erniedrigung des Wärmetransportes im katalytisch beschichteten Bereich ist somit nicht hinreichend. Dieses ist zum einen dadurch erklärbar, dass die benachbarten Blechstrukturen zu Beginn der katalytischen Beschichtungsbereiche durch die nahen Stegstrukturen weiterhin thermisch eng gekoppelt bleiben. In Verbindung damit führt der simultane Beginn der beiden katalytischen Beschichtungen dazu, dass sich oxidationsseitig zur Erzielung von Vollumsatz notwendige

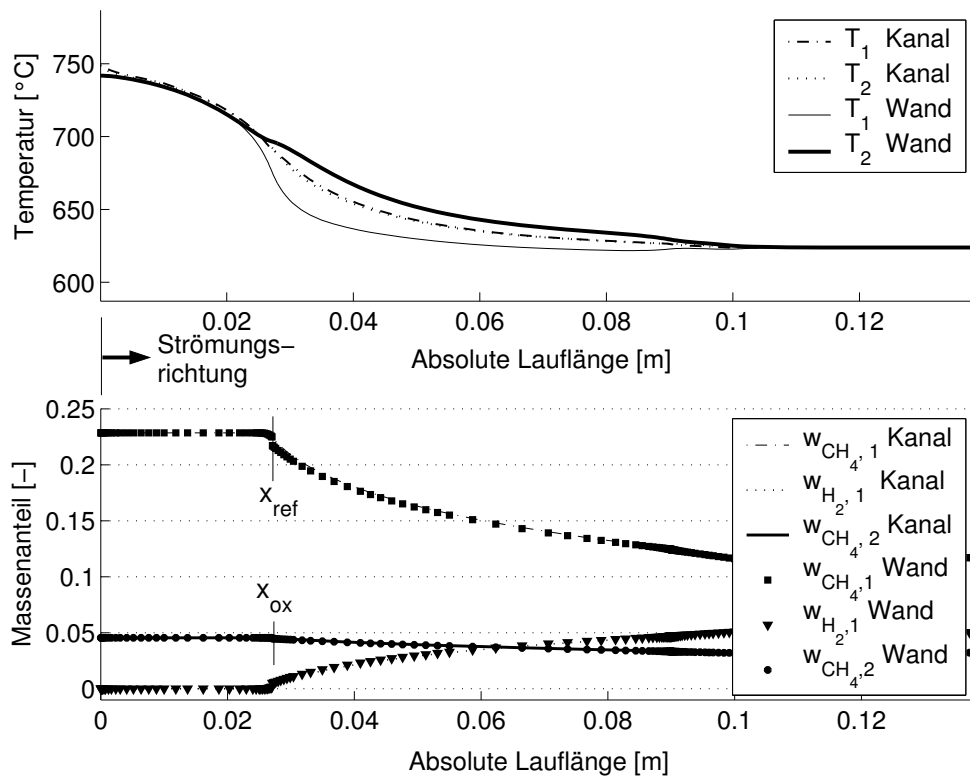
Temperaturen oberhalb von 800 °C nicht ausbilden können.

Wie die bisherigen Verläufe zeigen, besitzt das Gebiet nahe dem Beginn der katalytischen Beschichtungen aufgrund der hohen Eduktkonzentrationen eine große Bedeutung hinsichtlich der Temperaturentwicklung im Reaktor. Daher erscheint es sinnvoll, wiederum eine oxidationsseitige Vorreaktionszone einzuführen. Zur Weiterentwicklung werden die Erkenntnisse aus den bisher betrachteten Modellstrukturierungen zusammengeführt:



**Abbildung 7.7:** Reaktormodell M 2: Struktur des Integrationsgebietes. Draufsicht auf eine Blechstruktur, Kennzeichnung der ortsabhängigen Funktionalisierung bezüglich Katalyse und Wärmetransporteigenschaften.

- Die lokale Wärmetönung ist durch eine gezielte, ortsabhängige Aufbringung der katalytischen Substanz erheblich zu beeinflussen.
- Auf die thermische Kopplung zwischen den benachbarten Blechstrukturen kann durch konstruktive Massnahmen gezielt Einfluss genommen werden.
- Durch die Einführung einer oxidationsseitigen Vorreaktionszone können ausreichend hohe Eintrittstemperaturen erzielt werden, so dass die Wandtemperaturen im Reaktoreintritt im Sinne einer technischen Realisierung des Reaktorkonzeptes größere Werte als die Fluidtemperaturen annehmen.



**Abbildung 7.8:** Modell M 2-S11-C1 (SR0-Ox4)-B 1. Zulauftemperatur 750 °C. Schnelle Reformierungskinetik, schnelle Oxidationskinetik.  $x_{ref}=x_{ox}=27$  mm.  $w_{\text{CH}_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{\text{H}_2}^0=0.0$ ,  $w_{\text{CH}_4,2}^0=0.05$ .



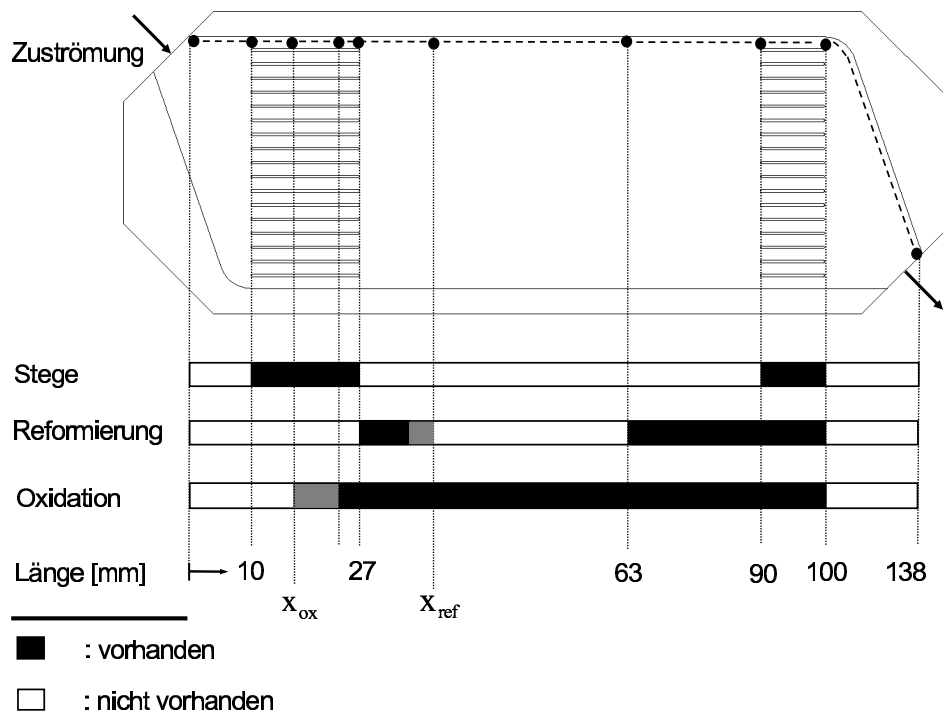
### 7.1.2 Qualitative Strukturierung des Integrationsgebietes

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen wurde in zwei Stufen eine optimierte Reaktorstrukturierung entworfen:

- In einem ersten Schritt wurde gemäß Abb. 7.9 eine oxidationsseitige Vorreaktionszone eingeführt mit einem Beschichtungsbeginn  $x_{ox}$  sowie einem Ende des ersten Reformierungsbeschichtungsbereiches  $x_{ref}$ . Die reformierungsseitige Katalysatorbeschichtung wurde somit in zwei getrennte Bereiche unterteilt. Die oxidationsseitige Vorreaktionszone beginnt im Reaktorbereich mit Stegen, so dass durch die enge thermische Kopplung ein Teil der freigesetzten Wärme an die benachbarte Blechstruktur transportiert werden kann. Der stegfreie mittlere Bereich bleibt bestehen.
- In einem zweiten Schritt werden die freien Parameter  $x_{ox}$  sowie  $x_{ref}$  optimiert.

In dem ersten Beschichtungsbereich soll zirka die Hälfte des reformierungsseitigen Umsatzes erfolgen. Der zugehörige Endpunkt  $x_{ref}$  ist abhängig von der tolerierten Minimaltemperatur, die in der vorliegenden Anwendung 650 °C nicht unterschreiten soll. Ein breiter inerter Bereich schließt sich an, bis bei der absoluten Länge von 63 mm die zweite reformierungsseitige Beschichtung beginnt. Durch diese Strukturierung werden folgende Vorteile erwartet:

- Eine erhebliche Unterkühlung des Reformierungsbleches wird durch die örtliche Begrenzung der möglichen Umsetzung im Bereich hoher Eduktkonzentrationen verhindert. Durch die Unterteilung der katalytischen Beschichtung soll der Wärmeentzug auf eingeschränkte Reaktorbereiche begrenzt werden. Ein monoton abfallendes Temperaturniveau entlang der Reaktorlauflänge wie in Abb. 7.8 soll vermieden werden.
- Der Wärmeentzug aus der oxidationsseitigen Blechstruktur wird durch zwei Maßnahmen begrenzt: Zum einen sollen im Zentrum des Reaktors keine Stege vorliegen. Dadurch soll der Wärmetransport zwischen den benachbarten Blechstrukturen verringert werden. Zum anderen soll der neu eingeführte reformierungsseitige Inertbereich eine umfassende oxidationsseitige Wärmefreisetzung unterstützen.
- Als positiver Nebeneffekt sinkt die reformierungsseitig beschichtete Reaktoroberfläche um zirka 40 % ausgehend von der vorausgesetzten einseitigen Beschichtung der Blechstrukturen. Bezogen auf die Gesamtlänge des katalytisch beschichteten Bereiches beträgt die Beschichtungsfläche verglichen mit einer konventionellen, an allen Wänden vollständig beschichteten Monolithgeometrie nur zirka 30 %.

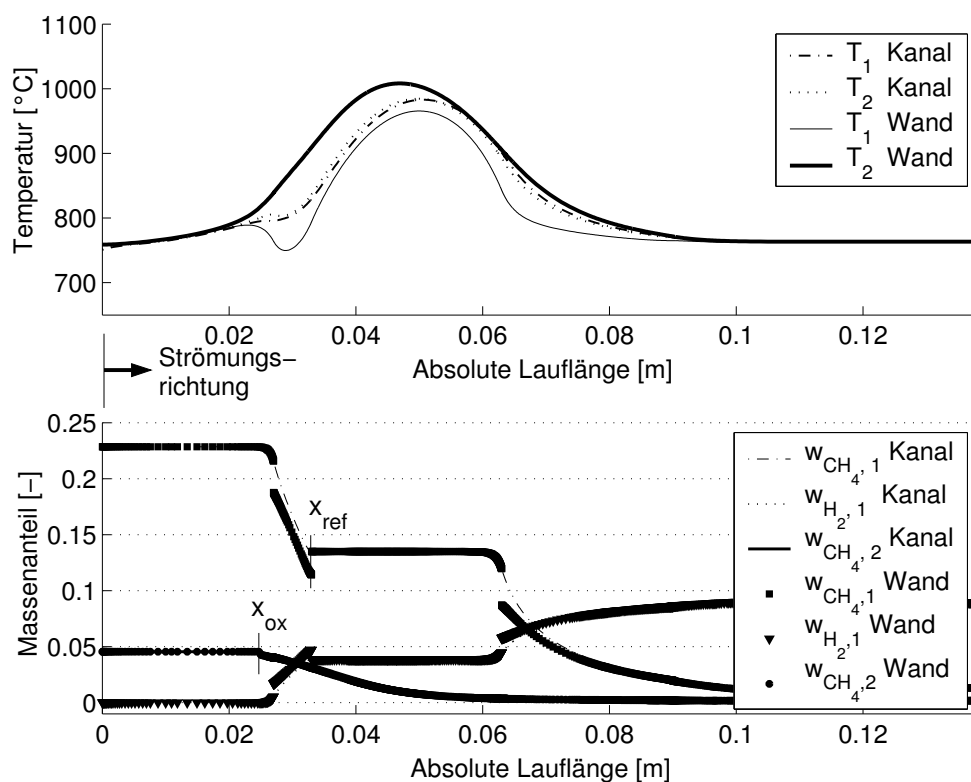


**Abbildung 7.9:** Reaktormodell M 3: Struktur des Integrationsgebietes. Draufsicht auf eine Blechstruktur, Kennzeichnung der ortsabhängigen Funktionalisierung bezüglich Katalyse und Wärmetransporteigenschaften.

Abb. 7.9 zeigt die Reaktorstrukturierung M 3, die mit den variablen Längen  $x_{ox}$  bezüglich des Oxidationskatalysatorbeginns sowie  $x_{ref}$  bezüglich des ersten Reformierungskatalysatorbeginns eingeführt wird (grau gekennzeichnet). Für den Grenzfall  $x_{ref}=63$  mm entspricht der Ort der reformierungsseitigen Beschichtung der Reaktorstrukturierung M 2. Simulationsrechnungen für diesen Sonderfall einer durchgängigen reformierungsseitigen Beschichtung werden hier nicht vorgestellt, da unter bestimmten Betriebsbedingungen der Reaktor durch den laulängenbezogen permanenten Wärmeentzug wie in Abb. 7.8 auskühlen kann. Durch Variantenrechnungen mit verschiedenen Beschichtungsbereichen wird nachfolgend der Zusammenhang zwischen dem Temperaturverhalten und der ortsabhängig aufgetragenen katalytischen Beschichtung gezeigt.

Eine Fluideintrittstemperatur beider Stoffströme von  $750\text{ °C}$  wird vorausgesetzt. Zunächst wird der *Einfluss des Oxidationskatalysatorbeginns* betrachtet. Abb. 7.10 zeigt, dass ein Beginn erst kurz vor dem stegfreien Bereich ( $x_{ox}=25$  mm) zu einer erheblichen Ablösung des oxidationsseitigen Temperaturverlaufes von dem reformierungsseitigen Verlauf führt. Die Ablösung tritt insbesondere im nicht berippten Kernbereich des Reaktors auf. Die Ursache liegt in der hohen oxidationsseitigen Brennstoffkonzentration im stegfreien Bereich in Verbindung mit der geringen thermischen Ankopplung an die

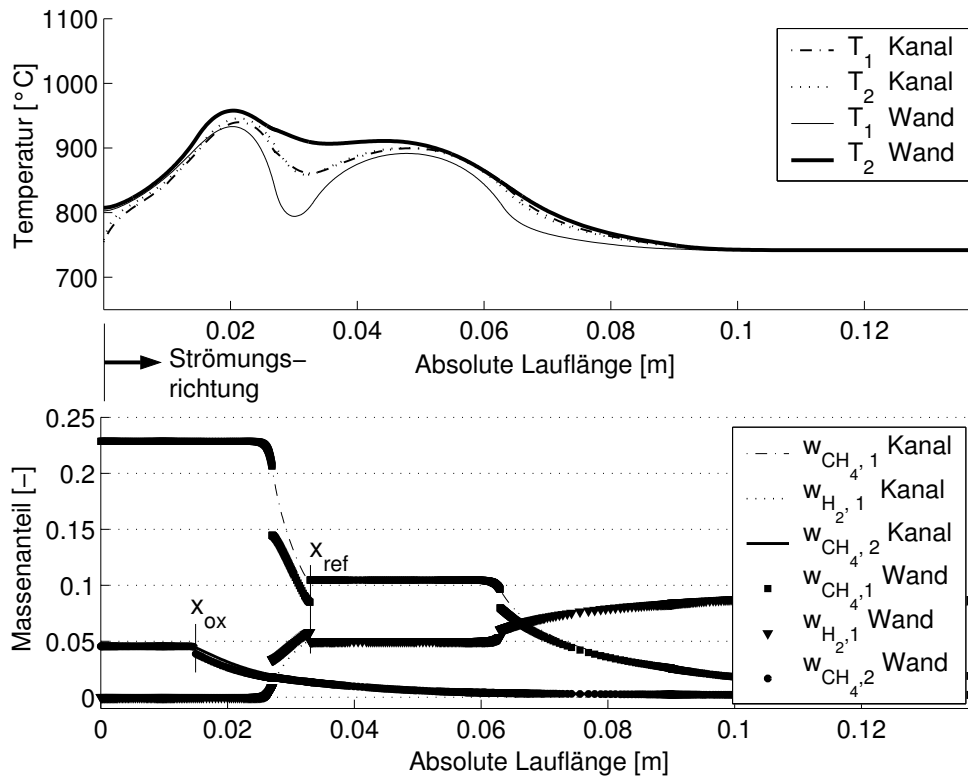
wärmeentziehende reformierungsseitige Blechstruktur. Sehr hohe Umsätze können in beiden Reaktionssystemen erzielt werden. Die Einführung des mittleren Inertbereiches führt somit zu einer gewünschten ortsabhängigen Aufteilung des reformierungsseitigen Wärmeentzugs im Reaktor. Aus dieser Simulationsrechnung ist anhand der Temperaturverläufe ersichtlich, dass der Wärmetransport zwischen den benachbarten Blechstrukturen im mittleren Reaktorbereich ohne Stege zwangsweise über die Gasphase erfolgt. Aufgrund der übermäßig hohen oxidationsseitigen Temperatur von zirka 1000 °C ist diese Parametrierung der Reaktorstrukturierung für eine technische Anwendung nicht zufriedenstellend.



**Abbildung 7.10:** Modell M3-S20-C3 (SR0-Ox3)-B 1. Zulauf­temperatur 750 °C. Referenz­Kinetiken.  $x_{ox}=25$  mm,  $x_{ref}=33$  mm (Abb. 7.9).  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

Zwei Wege zur Dämpfung der oxidationsseitigen Maximaltemperatur im Kern des Reaktors wurden untersucht:

- Die *Verlängerung des ersten Reformierungskatalysatorbereiches* von  $x_{ref}=33$  mm auf  $x_{ref}=35$  mm verringert die Spitzentemperatur bei ansonsten gleichen Bedingungen auf zirka 950 °C. Es stellt sich eine reformierungsseitige Minimaltemperatur ein, die um zirka 25 °C niedriger liegt als in Abb. 7.10 gezeigt. Die Wechselwirkungen zwischen Wandtemperatur und Reaktionsrate zeigen reformierungsseitig folgendes interessante Phänomen: Die Verlängerung des ersten Katalysatorbereiches führt



**Abbildung 7.11:** Modell M3-S25-C6 (SR0-Ox3)-B 1. Zulauf­temperatur 750 °C. Referenz­Kinetiken.  $x_{ox}=15$  mm,  $x_{ref}=33$  mm (Abb. 7.9).  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

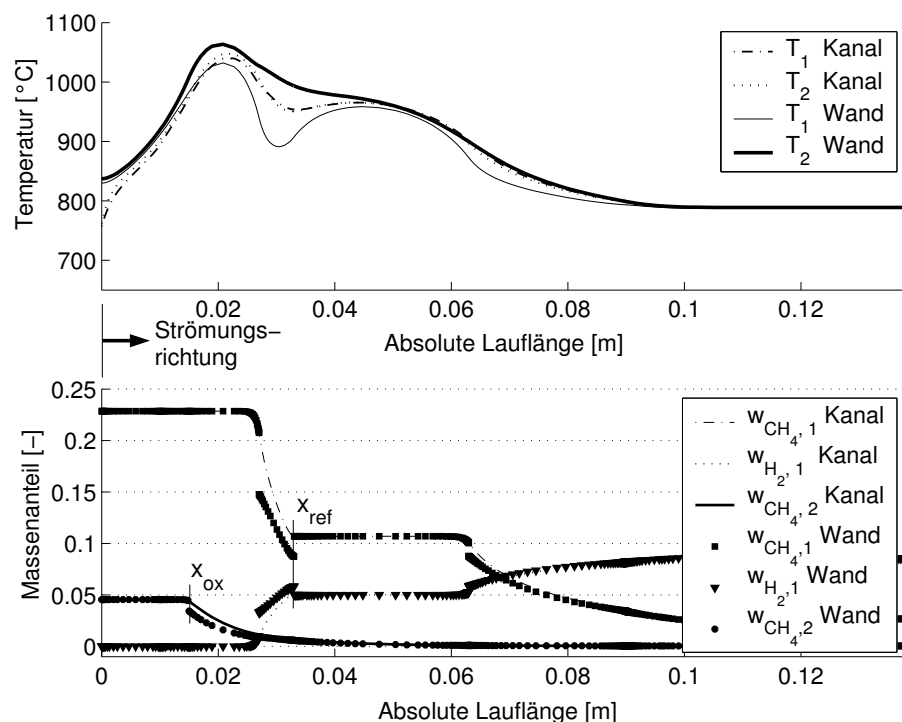
nicht zu erhöhten Umsätzen. Vielmehr sinkt der integrale Umsatz aufgrund einer niedrigeren reformierungsseitigen Wandtemperatur in diesem Bereich.

- *Verlängerung der oxidationsseitigen Vorreaktionszone in Richtung des Fluideintritts:* Durch diese Maßnahme soll ein Teil der Wärmefreisetzung in einen Reaktorabschnitt verlagert werden, der durch eine enge thermische Kopplung an die Reformierungsreaktion gekennzeichnet ist. Abb. 7.11 zeigt das Ergebnis. Das oxidationsseitige Temperaturmaximum hat sich in den Bereich der Stege verlagert. Die oxidationsseitige Maximaltemperatur bleibt mit zirka 950 °C begrenzt. Der Einfluss axialer Wärmetransportmechanismen im Feststoffquerschnitt ist indirekt aus den Temperaturgradienten im Wandmaterial (zirka 100 °C/cm) zum Beginn sowie zum Ende des ersten Reformierungskatalysatorbereiches ersichtlich. Tatsächlich bleibt die oxidationsseitige Abreaktion und damit der Temperaturanstieg im Bereich der Vorreaktionszone durch die enge thermische Ankopplung der reformierungsseitigen Wärmeabfuhrzone begrenzt. Im Zentrum des Reaktors ist die Brenngaskonzentration so sehr gesunken, dass hier kein deutliches zweites Temperaturmaximum entsteht.

Die *Positionierung des Oxidationskatalysatorbeginns* stellt letztlich einen Kompromiss dar. Ein Beginn erst kurz vor dem ersten Reformierungskatalysatorbereich führt zu ei-

nem deutlichen Temperaturmaximum (Abb. 7.10). Ein Beginn der Vorreaktionszone nahe der Fluidzuführung ist gleichfalls problematisch. In diesem Fall ist der Wärmeentzug bei unveränderter Anordnung des Reformierungskatalysators unzureichend, so dass im stationären Zustand erhebliche Maximaltemperaturen auftreten. Abb. 7.12 zeigt anschaulich, wie sich bei einer ungünstigeren Parameterkombination aus einem vergleichsweise geringen Wärmeentzug durch eine langsame Reformierungskinetik in Kombination mit einer zu langen oxidationsseitigen Vorreaktionszone in diesem Bereich ein Temperaturmaximum von zirka 1060 °C entwickelt. Neben der beschleunigten Alterung der Katalysatoren und Reaktorwerkstoffe ist die Ausbildung hoher Temperaturgradienten im Fluid-Verteilungsbereich unerwünscht. Sie führen zu verschiedenen Eintrittstemperaturen der Einzelkanäle zu Beginn des katalytisch beschichteten Bereiches und dadurch zu einer kanalabhängig verschiedenen Wärmefreisetzung.

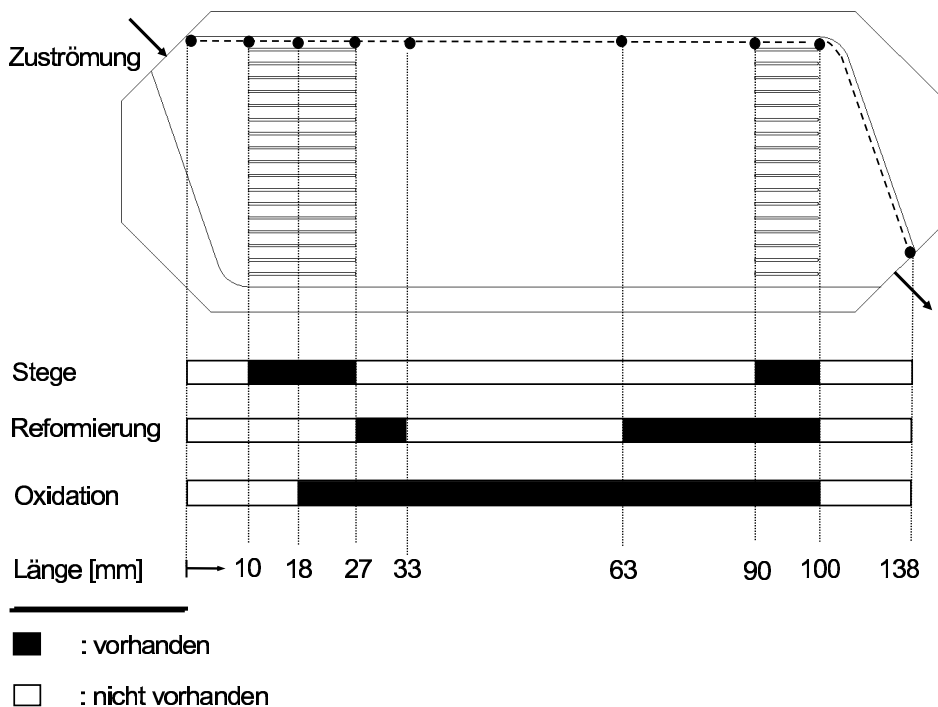
Das Ausmaß der thermischen Kopplung zwischen Wärmequelle und Wärmesenke lässt sich bei dem vorgestellten Reaktorkonzept ortsabhängig durch die Positionierung der Stege sowie der katalytischen Bereiche einstellen. So verhindert der verminderte Wärmeübergang zwischen den Blechstrukturen im Zentrum des Reaktors ein erhebliches Absinken der oxidationsseitigen Katalysatortemperatur.



**Abbildung 7.12:** Modell M3-S26-C6 (SR0-Ox3)-B 1. Zulauftemperatur 750 °C. Langsame Reformierungskinetik, Referenzkinetik (Oxidation).  $x_{ox}=15$  mm,  $x_{ref}=33$  mm (Abb. 7.9).  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

### 7.1.3 Festlegung der Reaktorstrukturierung

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen wird eine optimierte Reaktorstrukturierung für vertiefende Parameterstudien definiert. Dazu wird die Reaktorstrukturierung M 3 übernommen (Abb. 7.9), jedoch werden nun die bisher freien Parameter  $x_{ox}$  sowie  $x_{ref}$  festgelegt. Dabei wurde die Bandbreite hier definierter Kinetikparametrierungen berücksichtigt (Anhang C, Tab. C.1). Ein Auskühlen sowie übermäßige Temperaturmaxima im Reaktor sollen vermieden werden. Folgende Auslegungsziele werden beachtet:



**Abbildung 7.13:** Reaktormodell M 3-C8: Strukturierung des Integrationsgebiet für weitgehende Untersuchungen (Kap. 7.2).

- Die Länge des oxidationsseitigen Vorreaktionsbereiches soll eine hinreichende Aufheizung bei gleichzeitiger Vermeidung einer sich selbst beschleunigenden Wärme-freisetzung (*Durchgehen*) gewährleisten. *Auslegungsgrundlage* für den Beginn des Oxidationskatalysatorbereiches ist die Erzielung ausreichend hoher Temperaturen bei einer *langsamen* Oxidationskinetik. Eine langsame Oxidationskinetik stellt den ungünstigsten Betriebszustand des Reaktors dar, der im Rahmen der Auslegung aus folgenden Gründen in Betracht gezogen wird: In einer technischen Realisierung ist eine Aktivitätsabnahme infolge von Alterungseffekten der eingesetzten Katalysator-systeme nicht vollständig vermeidbar. Jedoch ist oxidationsseitig zur Gewährleistung einer sicheren Funktionalität auch bei einer vergleichsweise niedrigen Katalysatoraktivität eine ausreichende Wärmeproduktion zur Vermeidung des Auskühlens

des Reaktors zwingend erforderlich. Im Gegensatz dazu kann eine Alterung des Reformierungskatalysators im ersten Beschichtungsbereich bei dieser Reaktorstrukturierung zu oxidationsseitig ansteigenden Spitzentemperaturen führen. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird vereinfachend angenommen, dass eine Alterung oder eine Schwefelvergiftung durch die Definition der *langsamen* Reformierungskinetik hinreichend abgebildet werden kann. So zeigt Kap. 7.2 gezielt Simulationsrechnungen, bei denen der Einfluss einer langsamen Reformierungskinetik berücksichtigt wird.

- Die Länge des ersten reformierungsseitigen katalytischen Beschichtungsbereiches ist begrenzt durch den Abkühlungseffekt, der zu verringerten Reaktionsraten führt.
- Die Länge des zweiten reformierungsseitig katalytisch beschichteten Bereiches ergibt sich aus der Forderung nach hohen Umsätzen (Kap. 7). Allerdings muss der Methanumsatz nicht vollständig sein, da nach der Brennstoffzelle eine Anodenabgasverbrennung erfolgt, in der nicht umgesetztes Methan verbrannt wird. Der Stegbereich nahe dem Reaktoraustritt dient zur Angleichung der oxidations- und reformierungsseitigen Wandtemperaturen.

Die resultierende Strukturierung des Integrationsgebietes M3-C8 zeigt Abb. 7.13.

## 7.2 Parameterabhängigkeit bei vorgegebener Reaktorstrukturierung

Im folgenden wird die *Betreibbarkeit* des in Kap. 7.1.3 definierten Reaktorsystems untersucht. Dazu wird die Parameterabhängigkeit der Temperatur- und Konzentrationsverläufe im Reaktor näher betrachtet. Zum einen wird der Einfluss zeitabhängiger Parameter (Katalysatoraktivitäten, Reaktordurchsatz, Reaktoreintrittstemperaturen) untersucht (Kap. 7.2.1, 7.2.2, 7.2.3). Zum anderen wird der Einfluss des Wärmetransportes zwischen den Blechstrukturen sowie infolge der Wandwärmeleitung behandelt (Kap. 7.2.4). Die Reaktorstrukturierung wird dabei als unveränderlich angenommen (Abb. 7.13). Daher wird der katalytische Beschichtungsbeginn in den Ergebnisdarstellungen nachfolgend nicht zusätzlich gekennzeichnet.

Bei Simulationsrechnungen können die Zulauftemperaturen frei vorgegeben werden. Hingegen sind diese in der technischen Anwendung nicht vollständig frei wählbar, sofern kein Regelkreis hinterlegt wird. Vielmehr werden sie vom Temperaturniveau örtlich benachbarter Prozessschritte, Wärmetauscher sowie Isolationsmaterialien beeinflusst.

Die Betreibbarkeit eines thermisch gekoppelten Reaktors ist um so besser gegeben, je insensitiver das Temperaturprofil im Reaktor auf Parameteränderungen reagiert. Insbesondere ist eine Insensitivität hinsichtlich derjenigen Parameter gefordert, die nur in einem eingeschränkten Maße kontrolliert werden können. Im Kontext einer technischen Anwendung sind die Reaktor-Eintrittstemperaturen sowie die Katalysatoraktivitäten, welche durch die Kinetikparameter der Reaktionen beschrieben werden, von besonderer Bedeutung. Sie bilden daher den Untersuchungsschwerpunkt.

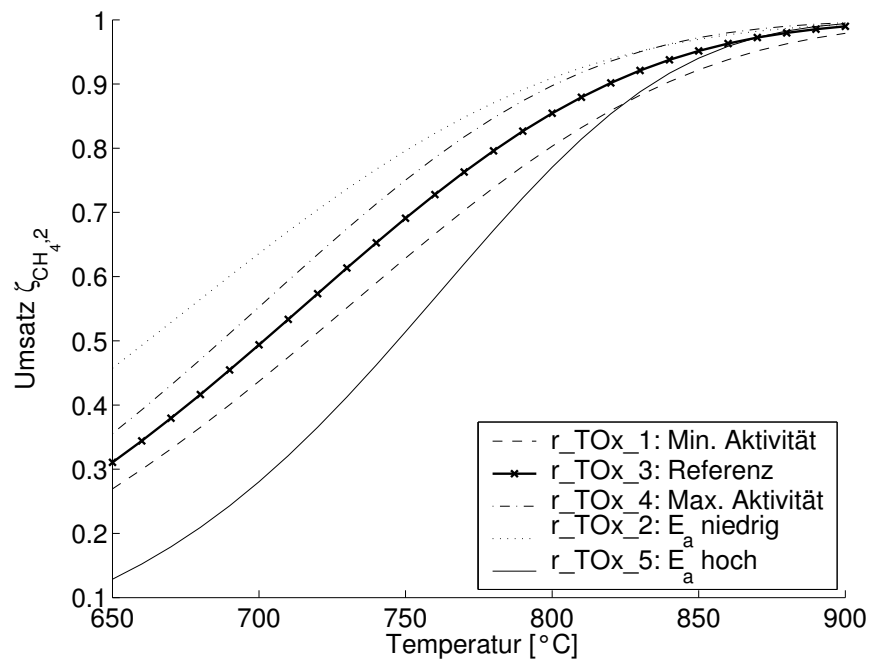
### 7.2.1 Empfindlichkeit gegenüber Kinetikparametern

Die katalytische Aktivität eines heterogenen Katalysatorsystems ist in einem hohen Maße eine Funktion der Aktivkomponente, des keramischen Trägermaterials sowie des Präparationsprozesses. Im Betrieb kann eine Katalysatorvergiftung, beispielsweise mit Schwefel, zu einer Aktivitätsabnahme führen. Der Ziel-Temperaturbereich liegt in der vorliegenden Anwendung zwischen zirka 700 °C und 950 °C. Bei derart hohen Temperaturen können zudem Sintervorgänge zu einer Verringerung der keramischen *washcoat*-Oberfläche und zu einer sinkenden Dispersion der Aktivkomponente führen. Eine stabile Katalysatoraktivität ist jedoch die Grundlage für ein gleichbleibendes Systemverhalten über die Lebensdauer. Die Frage nach der Betreibbarkeit derartiger autothermer Systeme unter dem Einfluss einer Katalysatoralterung wurde bereits aufgeworfen (Kap. 2.2.1). Vor diesem Hintergrund dienen die nachfolgenden Parameterstudien zur Bewertung der katalytischen Einflüsse.

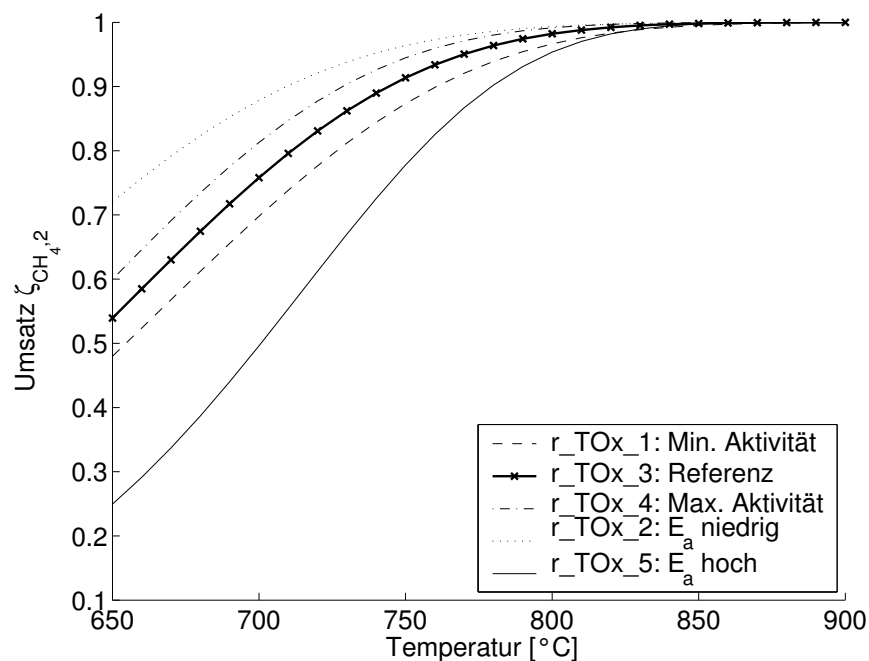
Orientierende Simulationsrechnungen zeigen, dass Änderungen der lokalen Wärmetönungen auch bei vergleichsweise hohen Wandstärken (1 mm) große Auswirkungen auf den Temperaturverlauf haben. Daher werden hier verschiedene realitätsnahe Kinetikparametrierungen betrachtet:

- **Dampf-Reformierung:** Wie in den bisherigen Betrachtungen werden die im Flachbettreaktor experimentell ermittelten kinetischen Parameter als Referenz verwendet (*schnelle Reformierungskinetik* - Kap. 4, Tab. 4.6). Im mikrostrukturierten Reaktor gewonnene Kinetikparameter bilden eine verringerte Aktivität ab (Kap. 4, Tab. 4.7).
- **Katalytische Oxidation:** Die Referenz-/Standardparameter für die katalytische Totaloxidation sind in Kap. 5.5 zusammengefasst. Ausgehend von dieser experimentell ermittelten Kinetik wurden Parametrierungen zur Beschreibung einer erhöhten beziehungsweise erniedrigten Katalysatorbeladung erzeugt (Tab. 5.6). Dazu wurde der präexponentielle Faktor geändert. Außerdem wurde die Aktivierungsenergie unter Beibehaltung des präexponentiellen Faktors geändert. Diese Varianten ermöglichen es, den Einfluss einer verstärkten Temperaturabhängigkeit der Wärmelieferung auf das Reaktorverhalten zu betrachten.





**Abbildung 7.14:** Katalytische Oxidation von Methan (Normdurchsatz): Integrales Umsatzverhalten für verschiedene Kinetiken (Bezeichnungen: Tab. 5.6). Isotherme Betrachtung. Zuströmbedingung: P TOX\_CH4\_1mod (Anhang D, Tab. D.1) entsprechend der oxidationsseitigen Dosierung bei Betriebspunkt B 1 des gekoppelten Systems (Anhang D, Tab. D.3). Reaktormodell ähnlich oxidationsseitiger Geometrie gemäß Abb. 7.13 (Integrationsweg: 82 mm, eine katalytische Beschichtung liegt planar über die Modellbreite  $s_{mod}$  vor).

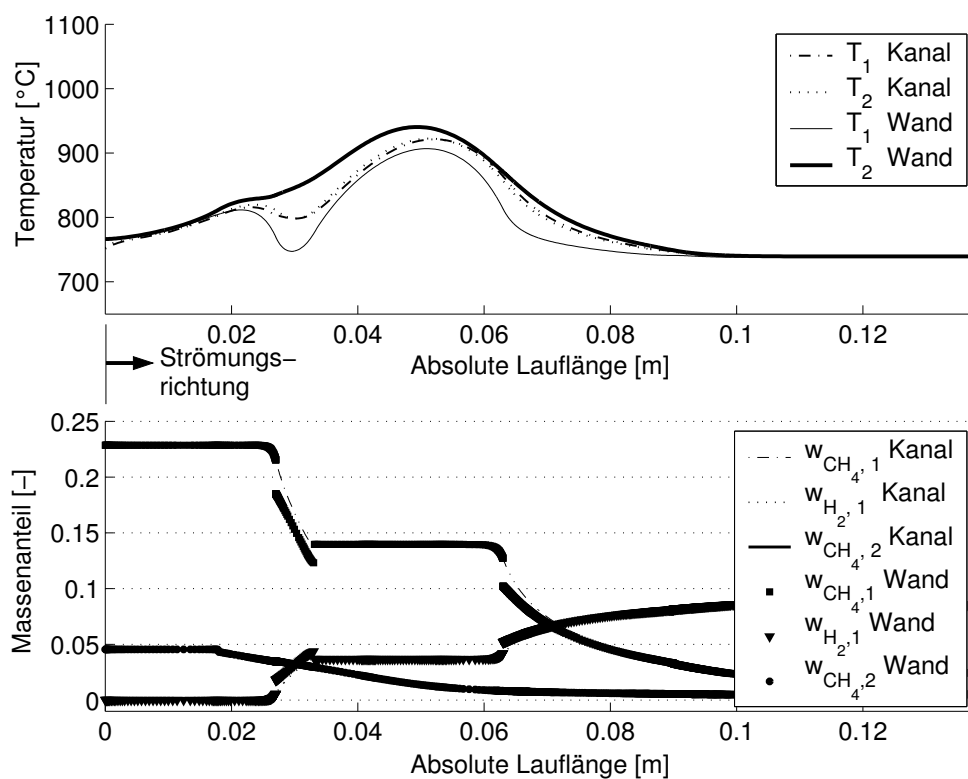


**Abbildung 7.15:** Katalytische Totaloxidation von Methan (halber Normdurchsatz): Integrales Umsatzverhalten für verschiedene Kinetiken (Bezeichnungen: Tab. 5.6). Zuströmbedingung: P TOX\_CH4\_8mod, entsprechend der oxidationsseitigen Dosierung bei Betriebspunkt B 2 des gekoppelten Systems (Anhang D, Tab. D.3). Abb. 7.14 zeigt weitere Randbedingungen.

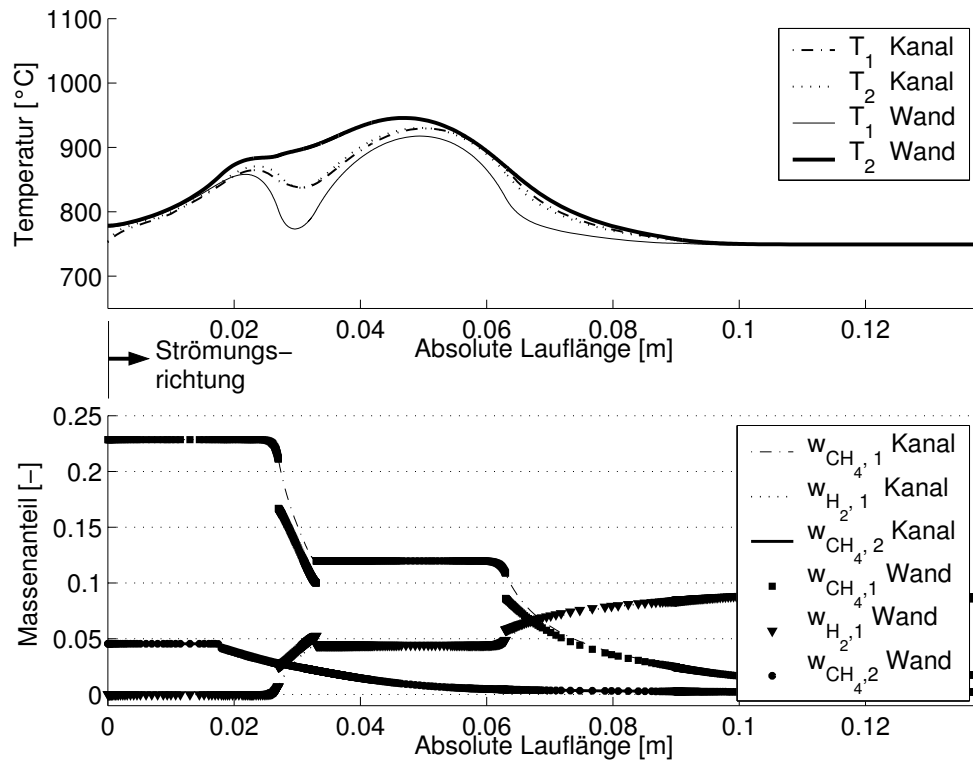
Zur Sicherstellung einer Vergleichbarkeit wurden die präexponentiellen Faktoren der Oxidationskinetiken so gewählt, dass sich für alle Oxidationskinetiken ein sehr ähnliches Umsatzverhalten im Hochtemperaturbereich um 850 °C ergibt. Abb. 7.14 zeigt das temperaturabhängige Umsatzverhalten. Die Zuströmung entspricht dem Nenn-Betriebspunkt B 1 des gekoppelten Systems und damit den Zuströmungsverhältnissen der meisten nachfolgend gezeigten Simulationsrechnungen. Abb. 7.15 zeigt ergänzend, wie sich das integrale Umsatzverhalten bei einer näherungsweise Halbierung des Reaktor-Durchsatzes verändert. Demnach können gleiche Umsätze bereits bei 50-100 °C niedrigeren Temperaturen erreicht werden.

### Reaktorauslegung

Abb. 7.16 zeigt, dass sich bei der Kombination aus einer langsamen Oxidationskinetik mit der Referenz-Reformierungskinetik ein optimales Reaktorverhalten ergibt (Auslegungsgrundlage, Kap. 7.1.3). Die oxidationsseitige Maximaltemperatur beträgt zirka 940 °C, die minimale reformierungsseitige Temperatur zirka 780 °C. In beiden Reaktionssystemen wird näherungsweise Vollumsatz erzielt. Somit bleiben bei optimaler Abstimmung der Katalysatoraktivitäten und der Reaktorstrukturierung die Maximaltemperaturen begrenzt.



**Abbildung 7.16:** Modell M3-S38-C8 (SR00x1)- B 1. Zulauftemperatur 750 °C. Referenzfall: Schnelle Reformierungskinetik, langsame Oxidationskinetik.  $w_{CH_{4,1}}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_{4,2}}^0=0.05$ .



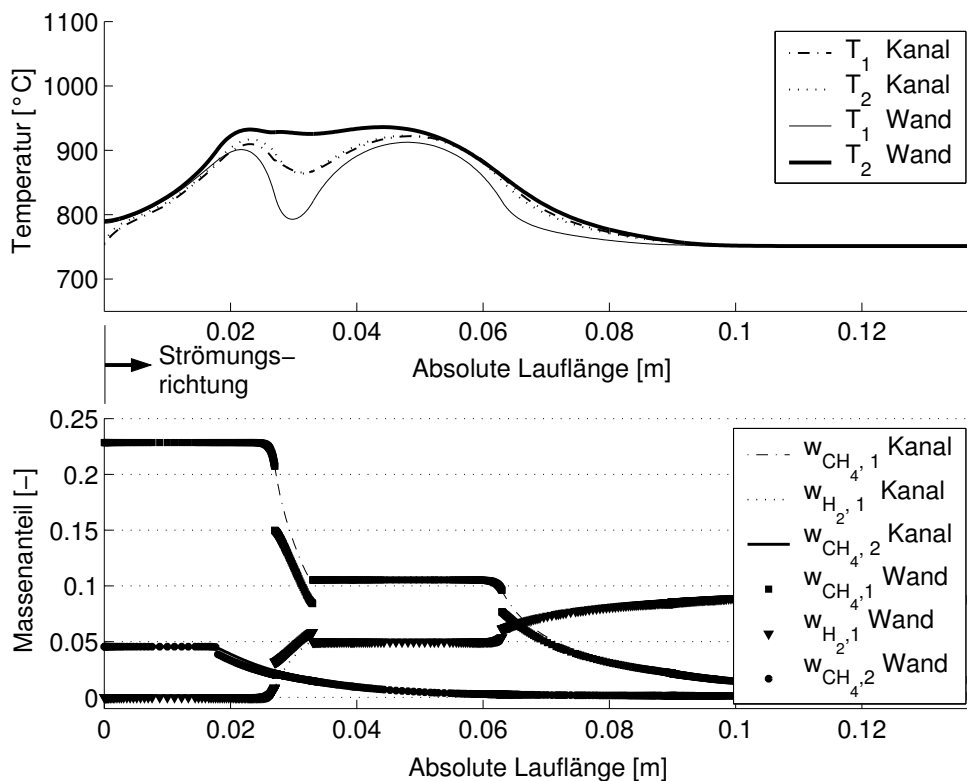
**Abbildung 7.17:** Modell M3-S39-C8 (SR00x3)-B 1. Zulauftemperatur 750 °C. Referenzkinetiken.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

### Einfluss der Oxidationskinetik

Wird bei der Rechnung von Abb. 7.16 die langsame Oxidationskinetik durch die schnellere Referenzkinetik ersetzt, ergibt sich ein relativ ähnliches Temperaturprofil (Abb. 7.17). Die oxidationsseitige Maximaltemperatur erreicht zirka 950 °C, die minimale Temperatur der reformierungsbezogenen Blechstruktur beträgt zirka 780 °C. Das globale Temperaturmaximum prägt sich hier nicht deutlicher als in Abb. 7.16 aus, da die Brenngaskonzentration in der Vorreaktionszone bereits stärker gesunken ist. Die weitgehende Auftrennung der Wandtemperaturverläufe des Oxidations- sowie der Reformierungsbleches im mittleren, stegfreien Bereich des Reaktors ist deutlich erkennbar. Eine leichte Ablösung der oxidationsseitigen Wandtemperatur liegt im Bereich der Vorreaktionszone um die Lauflänge  $z=22$  mm vor. Das Ausmaß der Ablösung vom reformierungsseitigen Wandtemperaturverlauf ist eine Funktion der Wärmetransporteigenschaften zwischen den benachbarten Blechstrukturen. Es sei erinnert, dass hier die Simulationsrechnungen mit dem ungünstigsten Betriebsverhalten gezeigt werden. Sie sind durch den maximalen Blechabstand von 50  $\mu\text{m}$  zwischen den Stegstrukturen und den jeweiligen Unterseiten der benachbarten Bleche gekennzeichnet (Anhang D, Tab. D.4).

Bei einer vergleichsweise hohen reformierungsseitigen katalytischen Aktivität (Referenzkinetik) bleibt die oxidationsseitige Wärmeentwicklung sogar bei einer vergleichsweise

schnellen Oxidationskinetik begrenzt (Abb. 7.18). Ein verstärktes Abheben der oxidationsseitigen Feststofftemperatur im ersten berippten Bereich kann zwar beobachtet werden, jedoch ergibt sich ein oxidationsseitiger Wandtemperaturverlauf mit geringen Ortsgradienten. Die Ursache liegt darin begründet, dass die vorgeschlagene Reaktorstrukturierung eine thermisch optimale Ankoppelung nahe dem Beginn des Reformierungsbereiches bietet: Hier sind die Edukt-Partialdrücke von beiden Reaktionssystemen hoch. Ein gezielter, aber begrenzter Wärmeentzug wird gewährleistet. Die oxidationsseitige Maximaltemperatur bleibt sogar trotz der schnelleren Oxidationskinetik verglichen mit Abb. 7.17 geringer, da die Eduktkonzentration im Reaktorkern in Abb. 7.18 bereits weiter gesunken ist.



**Abbildung 7.18:** Modell M3-S40-C8 (SR00x4)-B 1. Zulauftemperatur 750 °C. Schnelle Oxidationskinetik, schnelle Reformierungskinetik.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

### Einfluss der Reformierungskinetik

Eine niedrigere Geschwindigkeit der Reformierungsreaktion führt dazu, dass der oxidationsseitigen Wärmetönung kein entsprechender Regulator gegenübersteht, der die freigesetzte Wärmemenge lokal abfängt. Unter der ungünstigsten Kombination einer schnellen Oxidation und einer langsamen Reformierung können Maximaltemperaturen von mehr als 1000 °C entstehen (Abb. 7.19). Bereits vor dem Beginn der ersten reformierungsseitigen Katalysatorbeschichtung hebt hier die oxidationsseitige Temperatur ab. Als Randbedingung wird jedoch gefordert, dass in der technischen Anwendung bei dem Einsatz edelmetallbasierter Katalysatoren Temperaturen oberhalb von 1000 °C vermieden

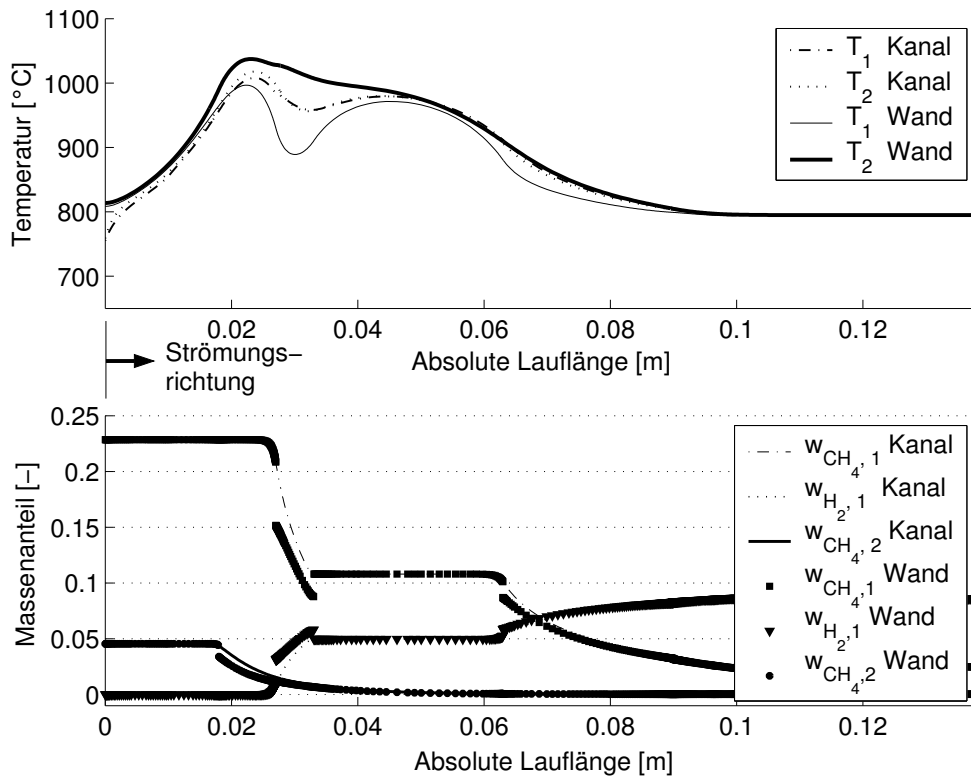
werden und Temperaturen unterhalb 950 °C anzustreben sind. Voraussetzung für diese Reaktorgestaltung ist somit ein Reformierungskatalysator, der nur eine vernachlässigbare Alterung über Lebensdauer aufweist. Ansonsten besteht die Gefahr, dass die Oxidationsreaktion durchgeht. Wie später für die Referenzkinetiken gezeigt wird, können jedoch sowohl das Temperaturmaximum als auch die Temperaturgradienten mittels einer Zulaufemperaturabsenkung und insbesondere mittels einer Durchsatzverringerung erheblich reduziert werden (Abb. 7.26).

Es wurde gezeigt, dass die Parametrierung der Reaktionskinetiken große Auswirkungen hinsichtlich der Position und der absoluten Höhe des Temperaturmaximums im Reaktor hat. Ergänzend sei das eben betrachtete Simulationsergebnis (Abb. 7.19) in Beziehung gesetzt zu einer Simulation, bei der ebenfalls die langsame Reformierungskinetik mit einer *langsamen* Oxidationskinetik kombiniert wird (Abb. 7.20). Diese Abbildung lässt erkennen, dass die oxidationsseitig langsamere Umsetzung zu einer Verlagerung des globalen Temperaturmaximums in das Zentrum des Reaktors führt. Qualitativ gleiche Temperaturverläufe ergeben sich, wenn der oxidationsseitigen Wärmeentwicklung durch eine schnelle Reformierungsreaktion entgegengewirkt wird (hier nicht abgebildet). Hinreichende Voraussetzung für ein oxidationsseitiges Temperaturmaximum im Reaktorkern ist somit eine erhöhte Brenngaskonzentrationen im Zentrum des Reaktors. Diese kann, wie hier gezeigt, durch eine begrenzte oxidationsseitige Umsetzung nahe dem Reaktoreintritt oder durch eine vergleichsweise langsame Oxidationsreaktion bedingt sein. Wie später gezeigt wird, führt gleichfalls eine Durchsatzerhöhung bezogen auf den Betriebspunkt B 1 im Reaktorzentrum zu erhöhten Brenngaskonzentrationen (Abb. 7.27).

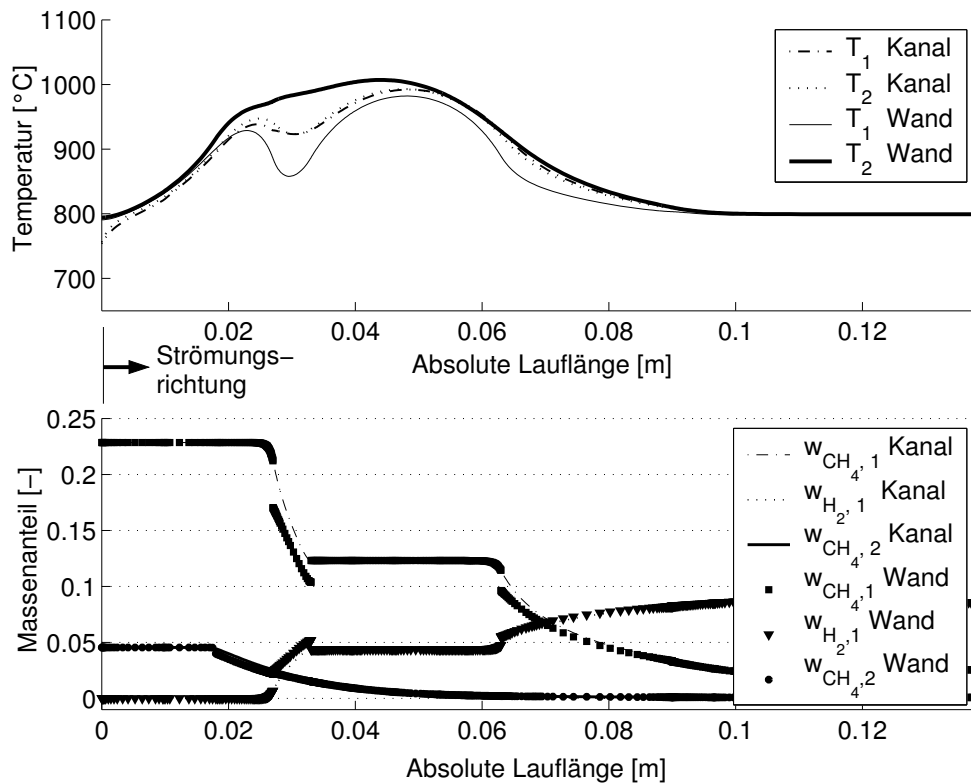
### **Einfluss der oxidationsseitigen Aktivierungsenergie**

Abb. 7.14 und Abb. 7.15 veranschaulichen, dass eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie zu einer gesteigerten Temperatursensitivität des Umsatzverhaltens der Oxidationsreaktion führt. Insbesondere im Bereich unterhalb 800 °C unterscheidet sich das temperaturabhängige Wärmelieferungsvermögen der Kinetikparametrisierungen erheblich. In diesem Temperaturbereich ist der Haushalt zwischen dem Wärmelieferungsvermögen und dem Wärmeentzug besonders sensitiv gegenüber den Katalysatoreigenschaften. Jedoch ist gerade der Temperaturbereich zwischen 700-800 °C von großer Bedeutung, da er während des Aufheizvorganges des Reaktors durchfahren wird.

Zur Verdeutlichung der Auswirkungen einer hohen oxidationsseitigen Aktivierungsenergie wird reformierungsseitig die Referenz-Kinetik eingesetzt. Betrachtet werden die Folgen einer nur geringfügigen Änderung der Eintrittstemperatur. Abb. 7.21 zeigt zunächst, dass bei einer Eintrittstemperatur von 750 °C ein Betriebspunkt vorliegt, in dem nahezu Vollumsatz ohne erhebliche Temperaturspitzen erzielt wird. Bereits bei einer nur geringen

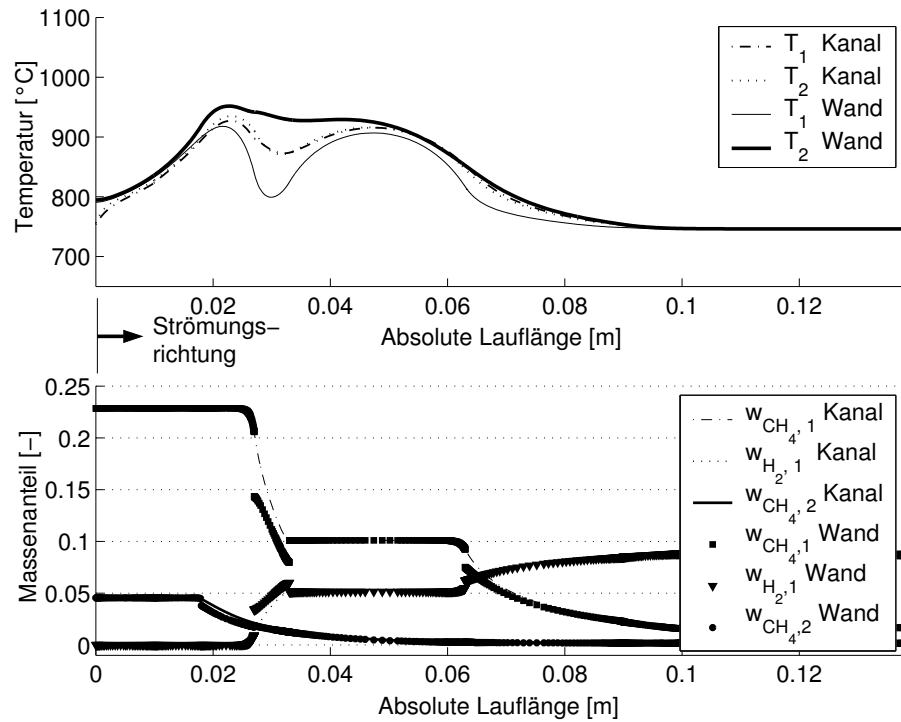


**Abbildung 7.19:** Modell M3-S41-C8 (SR1Ox4)-B 1. Zulauf­temperatur 750 °C. Schnelle Oxidationskinetik, langsame Reformierungskinetik.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .



**Abbildung 7.20:** Modell M3-S42-C8 (SR1Ox1)-B 1. Zulauf­temperatur 750 °C. Langsame Oxidationskinetik, langsame Reformierungskinetik.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

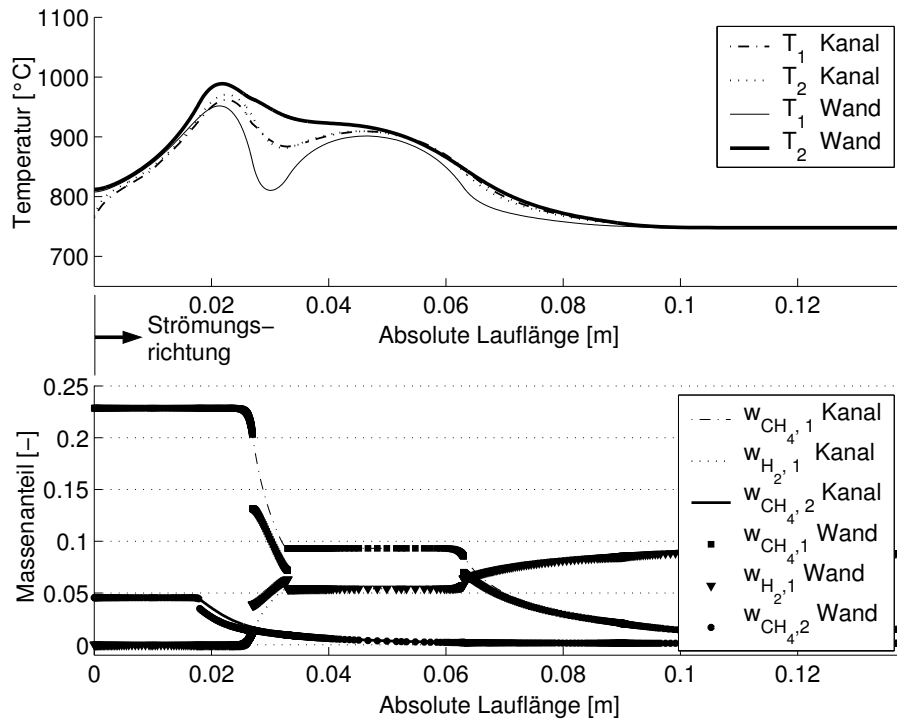
Erhöhung der Eintrittstemperatur auf 760 °C verstärkt sich hingegen die Wärmefreisetzung im vorderen Drittel des Reaktors derartig, dass die Maximaltemperatur um zirka 40 °C zunimmt (Abb. 7.22). Eine weitere, hier nicht dargestellte Erhöhung der Eintrittstemperatur auf 780 °C intensiviert die Wärmelieferung derart, dass oxidationsseitig ein Temperaturmaximum von über 1030 °C entsteht.



**Abbildung 7.21:** Modell M3-S52-C8 (SR00x5)-B 1. Zulauf­temperatur 750 °C. Oxidation: hohe Aktivierungsenergie ( $r_{\text{TOx}_5}$  von Abb. 7.14), Reformierung: Referenzkinetik. Zulauf­temperatur: 750 °C.  $w_{\text{CH}_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{\text{H}_2}^0=0.0$ ,  $w_{\text{CH}_4,2}^0=0.05$ .

Die Ergebnisse werden zusammengefasst:

- Eine hohe oxidationsseitige Aktivierungsenergie im hier betrachteten Temperaturbereich führt zu einer großen Sensitivität des Systems gegenüber der Reaktor-Eintrittstemperatur. Zur Gewährleistung eines stationären Betriebes ist oxidationsseitig ein Katalysatorsystem erforderlich, welches auch unter Langzeitbedingungen eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit der Wärmelieferung im betrachteten Bereich zwischen 700-1000 °C gewährleistet.
- Reformierungsseitig ist die Langzeitstabilität der Katalysatoraktivität respektive der ortsabhängigen Wärmeentzugseigenschaften ebenfalls von großer Bedeutung zur Vermeidung oxidationsseitiger Übertemperaturen. Zur Erzielung eines optimalen Temperatur- und Umsatzverhaltens muss eine Auslegung des Reaktorsystems angepasst an die eingesetzten Katalysatoren erfolgen.



**Abbildung 7.22:** Modell M 3-S54-C8 (SR00x5)-B 1. Zulauf­temperatur 750 °C. Oxidation: hohe Aktivierungsenergie, Reformierung: Referenzkinetik. Zulauf­temperatur: 760 °C.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

- Die dargestellten Simulationsrechnungen zeigen, dass das vorgeschlagene Reaktorsystem die Anforderungen hinsichtlich begrenzter Übertemperaturen bei gleichzeitig hohen Umsätzen erfüllen kann. Eine hinreichend niedrige Aktivierungsenergie des Oxidationskatalysators von vorzugsweise zirka 90 kJ/mol bildet die Voraussetzung.

## 7.2.2 Einfluss der Zulauf­temperaturen

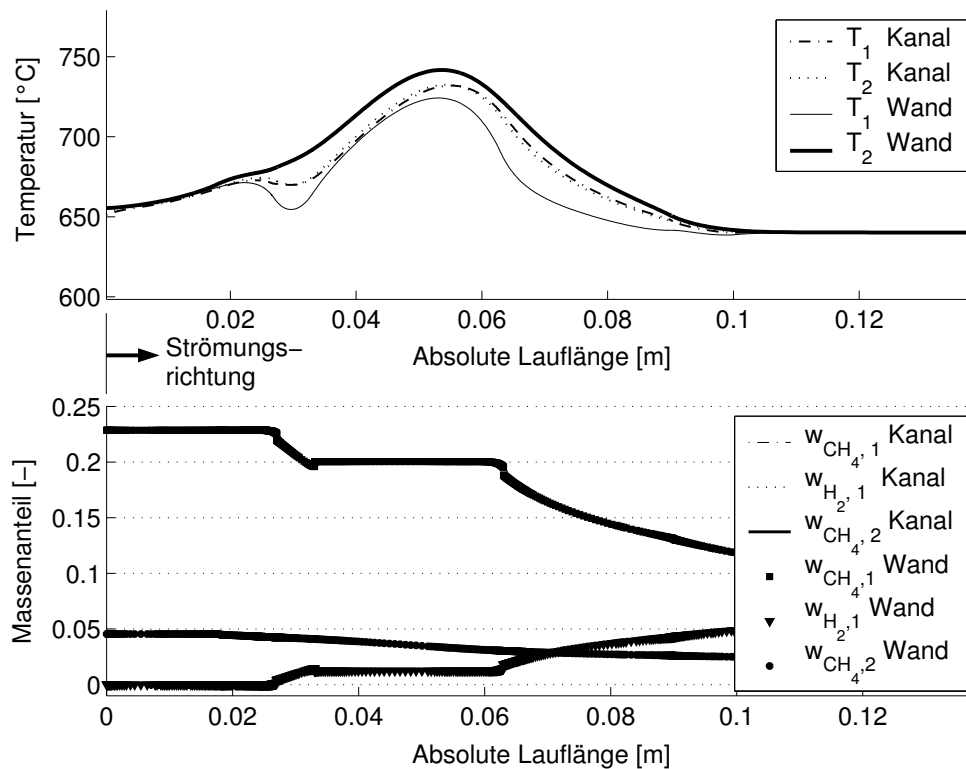
Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsraten können die Zulauf­temperaturen der Fluidströme einen erheblichen Einfluss auf das Temperaturprofil im Reaktor ausüben. Eine zielführende Reaktorstrukturierung bietet ein robustes Betriebsverhalten über einen möglichst breiten Bereich an Eintrittstemperaturen bei hohen Umsätzen.

Nachfolgende Darstellungen verdeutlichen den Einfluss der Zulauf­temperaturen auf den Temperaturverlauf im Reaktor. Als konstante Kinetikparametrierung werden hier die Referenz-Kinetiken gewählt. Ebenso wird vorausgesetzt, dass die Eduktströme dem Betriebspunkt B 1 entsprechen (Anhang D, Tab. D.3). Betrachtet wird der Temperaturverlauf bei Zulauf­temperaturen von 650 °C, 700 °C, 750 °C sowie 800 °C. Damit wird der gesamte realitätsnahe Eintrittstemperaturbereich abgedeckt.

Abb. 7.23 zeigt, dass auch für eine relativ niedrige Fluideintrittstemp­eratur von 650 °C



ein stabiles Betriebsverhalten ohne ein Auskühlen des Reaktors erwartet wird (zur Verdeutlichung wurde hier die Ordinatenkalierung verglichen mit bisherigen Abbildungen geändert). Aufgrund der mit zirka 670 °C niedrigen Temperatur in der Vorreaktionszone ergeben sich oxidationsseitig hohe Eduktkonzentrationen im Kern des Reaktors. Der fehlende Wärmeentzug durch die Reformierung im Reaktorzentrum führt dort zur Ausbildung des Temperaturmaximums.



**Abbildung 7.23:** Modell M 3-S57-C8 (SR00x3)-B 1. Zulauftemperatur 650 °C. Referenzkinetiken, Zulauftemperatur 650 °C.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

Jedoch sind bei dieser Eintrittstemperatur keine technisch relevanten Umsätze bei der gewählten, relativ hohen Durchströmung gemäß dem Betriebspunkt B 1 zu erwarten. Hingegen verursacht bereits eine Erhöhung der Zulauftemperaturen auf 700 °C eine signifikant verstärkte Wärmelieferung der Oxidationsreaktion (Abb. 7.24). So zeigte bereits Abb. 7.14 anschaulich für die Oxidationsseite, dass der integrale Umsatz bei einer Temperaturerhöhung von 650 °C auf 700 °C bei isothermen Bedingungen um zirka 50 % ansteigt. Die Wärmefreisetzung im Rahmen der gekoppelten Simulation führt aufgrund der selbstverstärkenden Wirkung sogar zu einer deutlich erhöhten Maximaltemperatur im Reaktorkern. Sie steigt von 740 °C auf 930 °C an. Entsprechend steigen die Umsätze in beiden Reaktionssystemen deutlich an (Abb. 7.24).

Bei einer weiteren Erhöhung der Reaktor-Eintrittstemperatur lässt sich eine erhebliche Verlagerung der Wärmeentwicklung in die oxidationsseitige Vorreaktionszone feststellen.

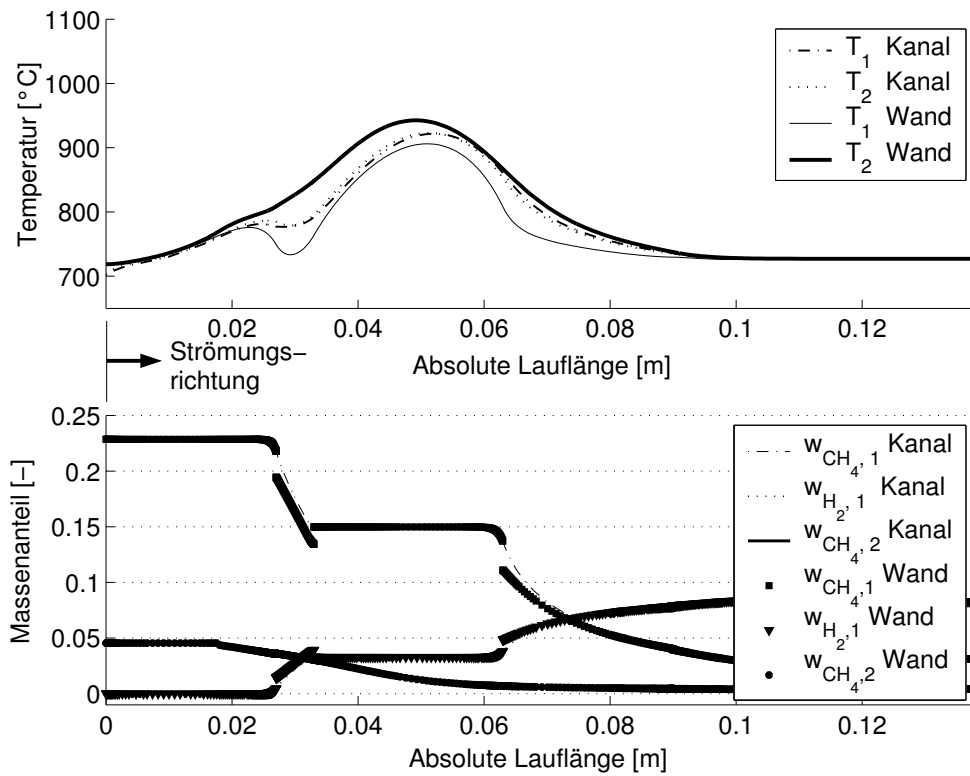


Abbildung 7.24: Modell M 3-S55-C8 (SR00x3)-B 1. Zulauftemperatur 700 °C. Referenzkinetiken.  $w_{\text{CH}_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{\text{H}_2}^0=0.0$ ,  $w_{\text{CH}_4,2}^0=0.05$ .

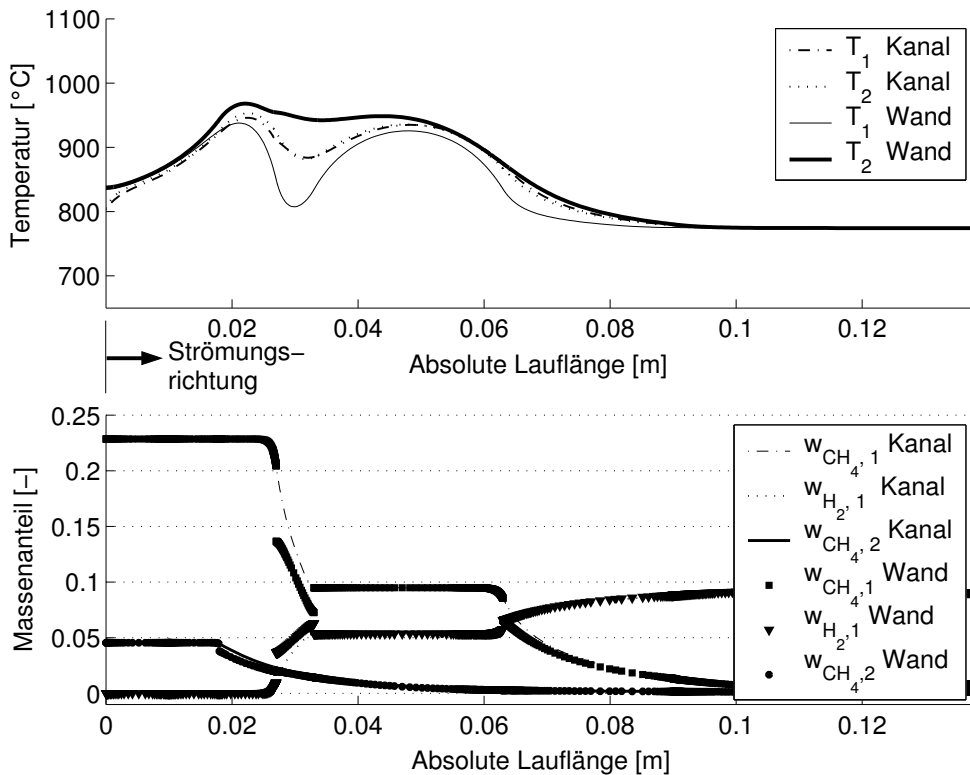


Abbildung 7.25: Modell M 3-S56-C8 (SR10x3)-B 1. Zulauftemperatur 800 °C. Referenzkinetiken.  $w_{\text{CH}_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{\text{H}_2}^0=0.0$ ,  $w_{\text{CH}_4,2}^0=0.05$ .

Das Verhalten für eine Eintrittstemperatur von 750 °C wurde bereits gezeigt (Kap. 7.2.1, Abb. 7.17). Abb. 7.25 zeigt, wie eine weitere Steigerung der Eintrittstemperatur auf 800 °C zur Auftrennung der beiden Wandtemperaturverläufe noch im Vorreaktionsbereich führt. In beiden Reaktionssystemen wird nahezu Vollumsatz erzielt. Zusammengefasst ergibt sich:

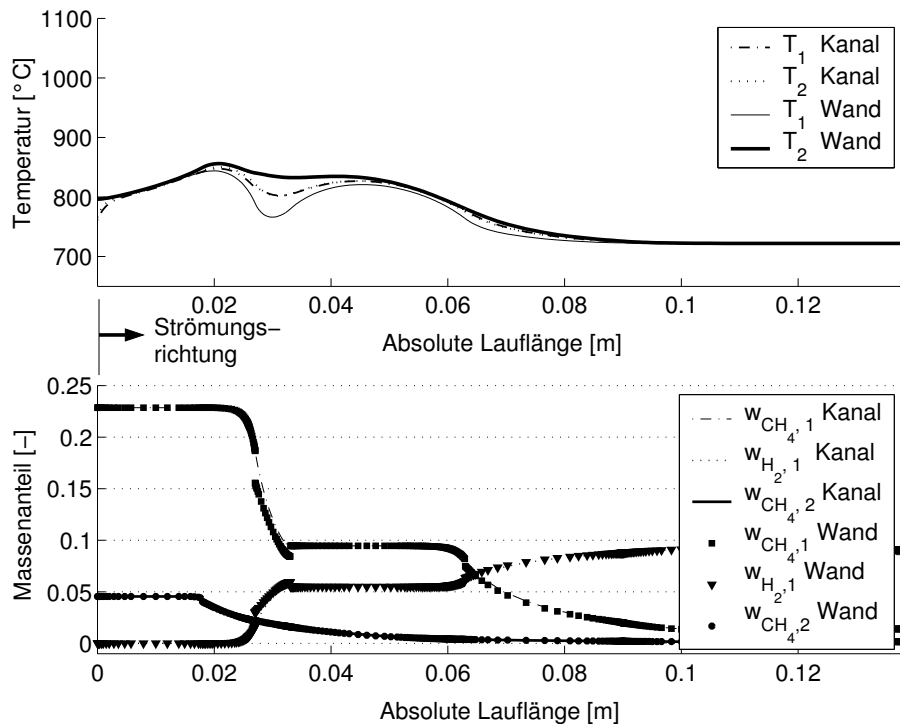
- Die Simulationsrechnungen zeigen bei gleicher kinetischer Parametrierung ein Reaktorverhalten, welches sich bei Eintrittstemperaturen zwischen 650-800 °C durch begrenzte Maximaltemperaturen bis zu zirka 950 °C auszeichnet. Mit zunehmender Eintrittstemperatur verlagert sich das oxidationsseitige Temperaturmaximum vom Reaktorkern in den Eintrittsbereich des Reaktors.
- Bemerkenswert erscheint, dass bei dem vorgeschlagenen Reaktorkonzept über einen breiten, im Sinne einer technischen Realisierung relevanten Zulauf-Temperaturbereich von 700-800 °C hohe Umsätze (bereits bei 700 °C Zulauf-Temperatur: 85 % Reformierung, 89 % Oxidation) erzielt werden können und gleichzeitig die Maximaltemperaturen begrenzt bleiben. Ursache stellen wiederum die guten Wärmeentzugseigenschaften zum Beginn des ersten Reformierungskatalysatorbereiches dar, die bei hohen Eintrittstemperaturen besondere Relevanz zeigen. Unterstützend wirkt die gute thermische Kopplung zwischen den Blechstrukturen im Vorheizbereich: Bei hohen Temperaturen im Eintrittsbereich infolge einer hohen oxidationsseitigen Wärmefreisetzung werden sowohl das reformierungsseitige Fluidgemisch als auch das Wandmaterial verstärkt aufgeheizt. Dadurch ergeben sich zu Beginn des Reformierungskatalysatorbereiches höhere Reaktionsraten verglichen mit einer Reaktorausführung, bei der beide Eduktströme mit unterschiedlicher Temperatur zugeführt würden.

### 7.2.3 Einfluss des Reaktordurchsatzes

Es ist vorteilhaft, wenn der wasserstofferzeugende Prozess eines Brennstoffzellensystems bei verschiedenen Durchsätzen betrieben werden kann. Ein breiter Lastbereich ermöglicht eine bedarfsorientierte Erzeugung der elektrischen und thermischen Energie. Nachfolgend wird das Betriebsverhalten des Reaktorsystems bei verschiedenen Durchsätzen betrachtet. Anhang D, Tab. D.3 gibt einen Überblick über die Betriebspunkte.

Die im weiteren gezeigten Simulationsrechnungen werden dabei in Beziehung gesetzt zu dem Betriebspunkt B 1 (Abb. 7.17, Simulation S 39). Die kinetische Parametrierung wird konstant gehalten (Referenzkinetiken). Betrachtet wird das stationäre Temperaturfeld bei einem sowohl oxidationsseitig als auch reformierungsseitig auf zirka 50 % verringerten Durchsatz, Betriebspunkt B 2. Ein gegenüber Betriebspunkt B 1 erhöhter Durchsatz für

kurzzeitige Lastspitzen wird als Betriebspunkt B 3 bezeichnet. Hier ist der reformierungsseitige Durchsatz um 50 % erhöht, oxidationsseitig erfolgt zur Vermeidung übermäßiger Temperaturen nur eine Durchsatzerhöhung um 23 %.

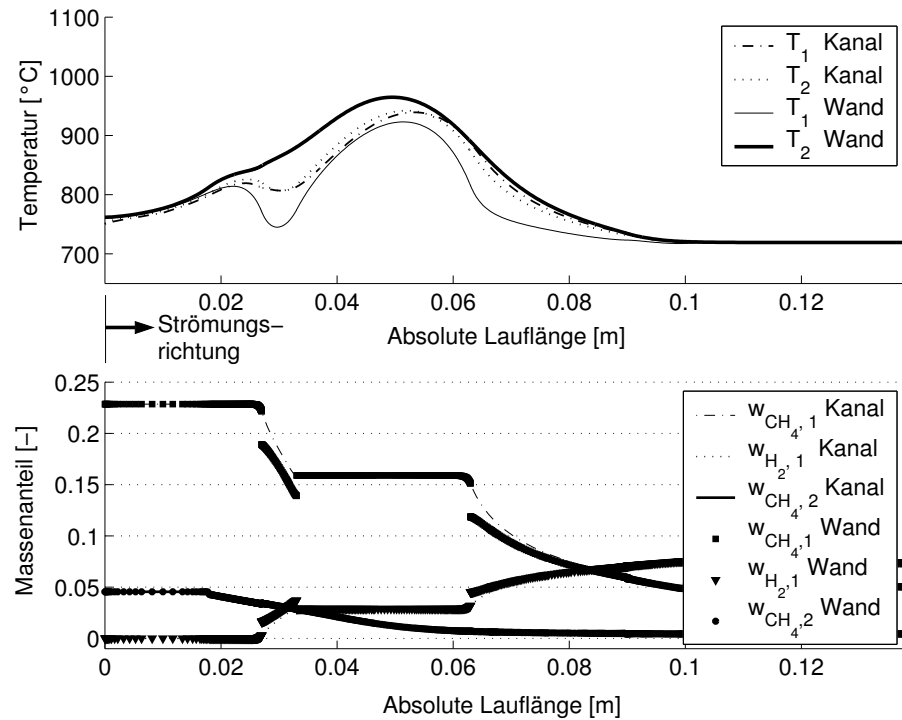


**Abbildung 7.26:** Simulation M 3-S65-C8 (SR0x3)-B 2. Betriebspunkt B 2 (auf 50 % verringerte Durchsätze). Referenzkinetiken. Zulauftemperatur 750 °C.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

Abb. 7.26 zeigt die Zustandsgrößenverläufe, die sich bei einer näherungsweise Halbierung der Zuströmungen ergeben. Verglichen mit Abb. 7.17 bilden sich verringerte axiale Temperaturgradienten aus. Das globale Temperaturmaximum liegt im vorderen Teil des Reaktors. Ursache ist die geringe Konzentration des Brenngases Methan in der Mitte des Reaktors aufgrund der schnellen Abreaktion zu Beginn der katalytischen Beschichtung.

Abb. 7.27 zeigt, dass eine erhebliche Erhöhung der Zuströmung gegenüber Betriebspunkt B 1 zu einem deutlichen Anstieg der Maximaltemperatur führt. Zu ihrer Begrenzung wurde der Durchsatz oxidationsseitig nur um 25 % angehoben, während reformierungsseitig um 50 % erhöht wurde. Die Brenngaskonzentration im Reaktorkern ist hier verglichen mit Abb. 7.26 gestiegen. Der reformierungsseitige Umsatz sinkt aufgrund der Durchsatzerhöhung. Obwohl die Wasserstoffkonzentration im Produktstrom verglichen mit der Referenz-Simulation S 39 um zirka 15 % absinkt, ist die absolut erzeugte Wasserstoffmenge aufgrund der Massenstromerhöhung verglichen mit dieser Simulationsrechnung um 27 % höher. Zusammenfassend wird festgehalten:

- Kurzzeitige Leistungsbedarfsspitzen können durch eine Erhöhung der Durch-



**Abbildung 7.27:** Simulation M3-S66-C8 (SR00x3)-B 3. Betriebspunkt B 3, erhöhte Durchsätze (um 50 % für Reformierung, um 25 % für Oxidation). Referenzkinetiken. Zulauftemperatur 750 °C.  $w_{CH_4,1}^0=0.23$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$ .

strömung in Bezug zum Betriebspunkt B 1 abgedeckt werden. Das Absinken des reformierungsseitigen Umsatzes wird durch den erhöhten Durchsatz überkompensiert, so dass sich reformierungsseitig der Wasserstoff-Austrittsmassenstrom erhöht. Der oxidationsseitige Durchsatz kann allerdings nicht proportional zur reformierungsseitigen Durchsatzerhöhung gesteigert werden, weil sonst eine Wandtemperatur von 1000 °C überschritten würde.

- Für den stationären Betrieb soll der in den vorhergehenden Kapiteln angenommene Durchsatz (Betriebspunkt B 1) das Maximum darstellen. Eine Erhöhung der Eduktströme über diesen Betriebspunkt hinaus hat eine Verlagerung des Temperaturmaximums in den Kern des Reaktors zur Folge. Ursache ist die dann relativ geringe oxidationsseitige Wärmefreisetzung nahe dem Reaktoreintritt. Sie liegt wiederum in den erhöhten Wärmekapazitätsströmen begründet und zeigt sich in verringerten Wandtemperatur-Gradienten im Eintrittsbereich des Reaktors (Vergleich der Abb. 7.17 und Abb. 7.27).
- Eine Halbierung der Durchsätze führt für die Referenzkinetiken zu einem stationären Betriebspunkt bei erniedrigten Maximaltemperaturen von zirka 860 °C. Die maximalen Temperaturunterschiede im gesamten Reaktor betragen nur zirka 130 °C. Es kann näherungsweise Vollumsatz erzielt werden. Eine derartige Reaktorausle-

gung verringert die volumenbezogene Wasserstoffproduktionsmenge. Als Vorteil ist jedoch die verringerte hydrothermale Belastung der Katalysatorsysteme sowie der eingesetzten Reaktorwerkstoffe zu nennen. Eine Reaktionsführung mit begrenzten Maximaltemperaturen unterhalb zirka 900 °C ohne die Nutzung aufwendiger Einrichtungen zur verteilten Eduktgaszuführung erscheint verglichen mit dem bisherigen Stand der Forschung hervorhebenswert.

Basierend auf den Ergebnissen wird empfohlen, für erhöhte Durchsätze die Anzahl der abwechselnd gestapelten Blechstrukturen zu erhöhen.

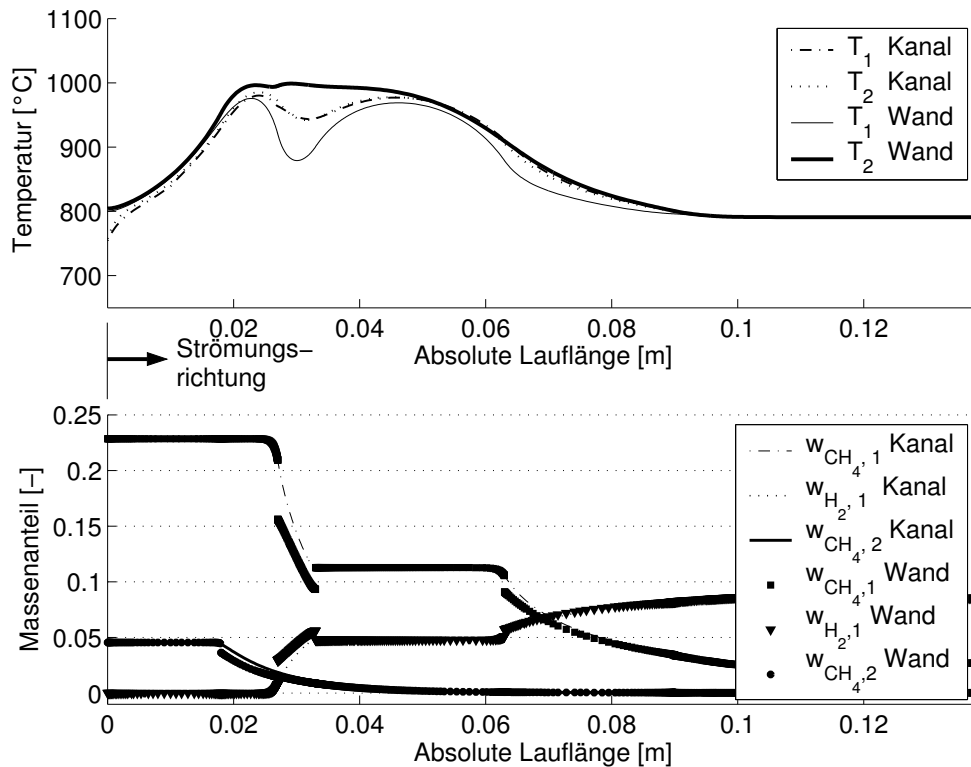
#### 7.2.4 Einfluss des Wärmetransportes

Fertigungsabweichungen der Kanalgeometrie wirken sich nur gering auf den Wärmetransport zwischen den Wänden und der Gasströmung und damit auf das Temperaturprofil im Reaktor aus. Daher konzentrieren sich die nachfolgenden Überlegungen auf folgende Wärmetransportprozesse: Zum einen wird der Wärmetransport zwischen den Blechstrukturen über die Stege betrachtet. Parameter ist hier die Spaltweite  $s_{rib}$ . Zum anderen werden die Auswirkungen einer Erhöhung der Wandstärke der Bleche untersucht.

Der Abstand  $s_{rib}$ , eingeführt in Kap. 6.4.3, Abb. 6.3, kann infolge von Fertigungsabweichungen und potenziellen Verformungen während des Betriebes nur in Grenzen kontrolliert werden. Alle bisher gezeigten Simulationsrechnungen basieren auf dem als Maximum angenommenen Abstand zwischen Steg und Blechunterseite von  $s_{rib}=50 \mu\text{m}$ . Hier ergeben sich die höchsten oxidationsseitigen Spitztemperaturen, da nur eine vergleichsweise geringe Wärmeabgabe an die benachbarte reformierungsseitige Blechstruktur erfolgen kann. Der Einfluss der Spaltweite  $s_{rib}$  sei anhand eines Vergleiches aufgezeigt: Dazu zeigt Abb. 7.28 eine Simulationsrechnung, die mit einer auf  $s_{rib}=20 \mu\text{m}$  verringerten Spaltweite durchgeführt wurde. Die weiteren Parameter sind identisch zu den Werten, welche der Vergleichssimulation zugrunde liegen (Abb. 7.19,  $s_{rib}=50 \mu\text{m}$ ). Die Kombination aus langsamer Reformierungs- und schneller Oxidationskinetik führt zu besonders hohen Maximaltemperaturen, hier ist ein besonders großer Einfluss des Parameters  $s_{rib}$  zu erwarten.

Tatsächlich hat der Geometrieparameter  $s_{rib}$  einen deutlichen Einfluss auf die Temperaturverteilung sowie das Temperaturmaximum im Reaktor. Die Verringerung von  $s_{rib}$  senkt die Maximaltemperatur von 1038 °C auf 1000 °C. Außerdem sinkt die Differenz zwischen beiden Blechtemperaturen an der Stelle  $x=23 \text{ mm}$  von 40 °C auf 20 °C.

Somit lässt sich das Temperaturmaximum im Reaktor durch eine Erhöhung der Wärmetransporteigenschaften zwischen den Blechstrukturen vermindern. Dazu wurde beispielhaft eine Abstandsverringerng zwischen den Stegen betrachtet. Alternative

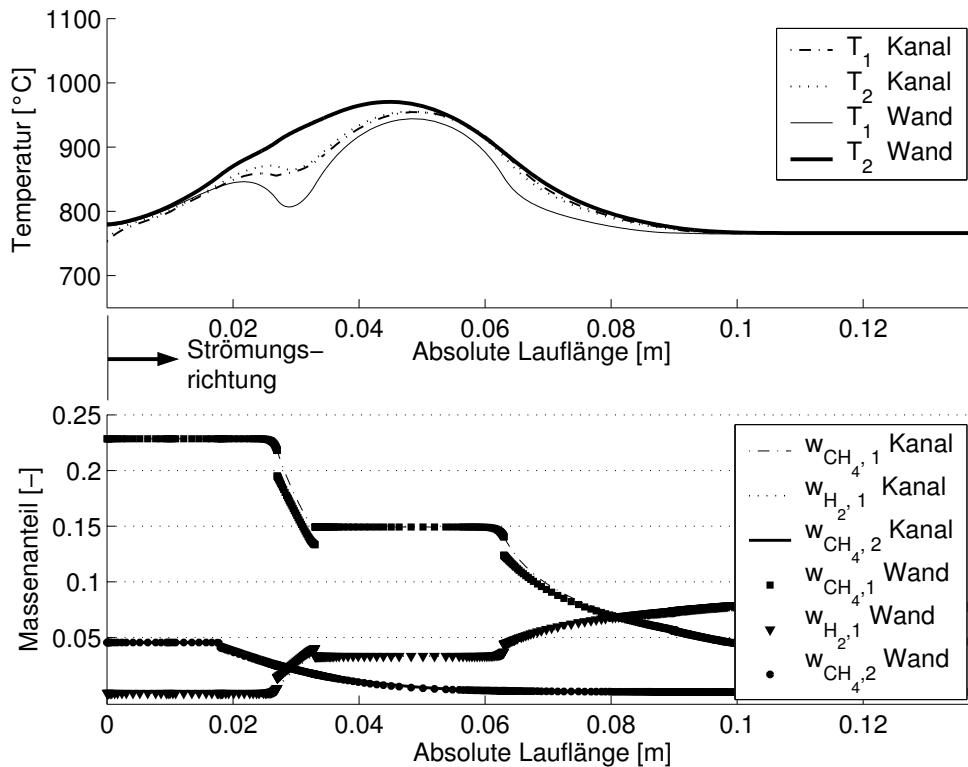


**Abbildung 7.28:** Modell M3-S80-C8 (SR1Ox4)-B 1. Schnelle Oxidationskinetik, langsame Reformierung. Zulauftemperatur 750 °C. Blechstärke 1 mm. Blechabstand von 50  $\mu\text{m}$  auf  $s_{rib}=20 \mu\text{m}$  verringert. Vergleichssimulation/weitere Parameter: Abb. 7.19.

Wege zur Erhöhung des Wärmetransportes zwischen den Blechen liegen in der Erhöhung der Stegbreite sowie gegebenenfalls in der Steganzahl.

Während der Wärmeaustausch über die Stegstrukturen benachbarte Blechstrukturen betrifft, beeinflusst die Blechstärke den Temperatursausgleich längs des Strömungsweges. Zur Bewertung wurden Simulationsrechnung durchgeführt, bei denen die Wandstärke der unstrukturierten Bleche für beide Reaktionen von bisher 1 mm auf 2 mm erhöht ist. Die Geometrien des Gasraumes werden jeweils unverändert beibehalten. Der Blechabstand wird mit  $s_{rib}=50 \mu\text{m}$  festgesetzt. Abb. 7.29 zeigt das Ergebnis einer Simulationsrechnung, als Vergleichssimulation dient erneut die Rechnung S 41 (Abb. 7.19). Die Maximaltemperatur bei erhöhter Blechstärke beträgt 970 °C. Sie liegt damit zirka 70 °C niedriger als in der Vergleichssimulation.

Ergänzend wurden die Auswirkungen einer Wandstärkenerhöhung bei der Simulationsrechnung S 66 betrachtet, bereits gezeigt in Abb. 7.27. Dieser Rechnung liegen besonders hohe Durchsätze zugrunde. Hier zeigt sich, dass die Maximaltemperatur verglichen mit der genannten Rechnung infolge der Wandstärkenerhöhung von 965 °C auf 920 °C absinkt (Abb. 7.30).

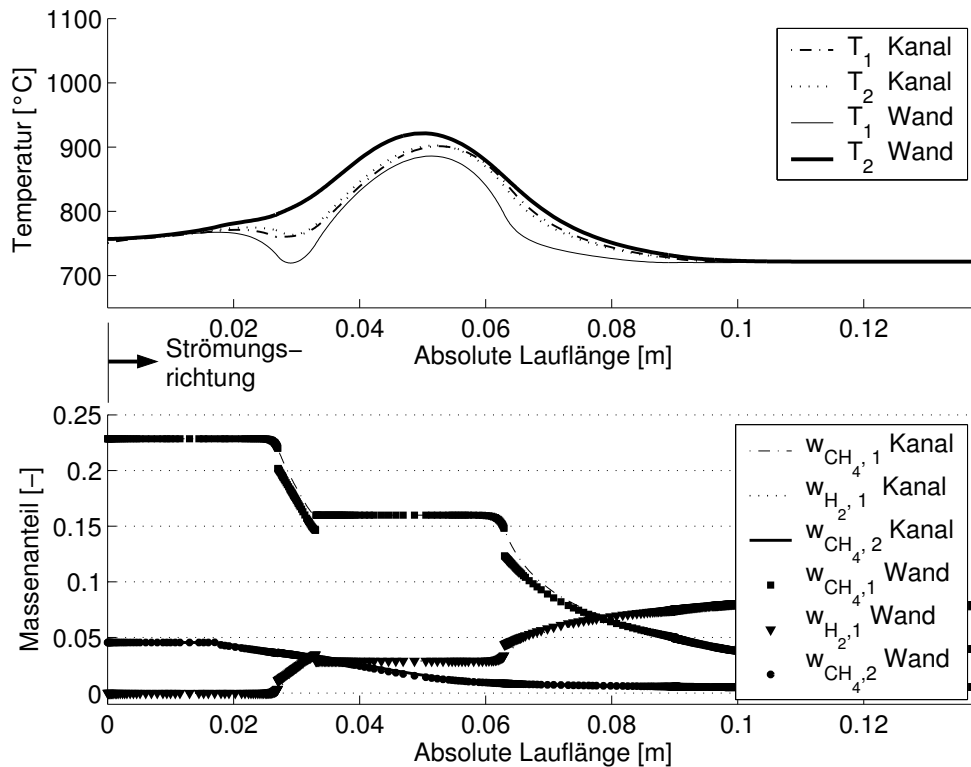


**Abbildung 7.29:** Modell M3-S79-C8 (SR1Ox4)-B 1. Schnelle Oxidationskinetik, langsame Reformierungskinetik. Zulauf­temperatur 750 °C. Blechstärke auf 2 mm erhöht. Blechabstand  $s_{rib}=50 \mu m$  (Standard). Vergleichssimulation/weitere Parameter: Abb. 7.19.

Somit kann die Höhe der Maximaltemperatur durch eine gezielte Gestaltung der Wärme­transporteigenschaften beeinflusst werden. Als Fazit wird festgehalten:

- Eine Erhöhung der Wärmeübergangseigenschaften zwischen den benachbarten Blechstrukturen führt zu einer Absenkung der Spitztemperatur, da freigesetzte Wärmemengen lokal besser von der Reformierung aufgenommen werden können.
- Ebenso führt eine Verdoppelung der Wandstärke auf 2 mm zu einem Absinken der Maximaltemperatur. Wie der Vergleich zwischen Abb. 7.28 und Abb. 7.29 zeigt, gelingt durch die Erhöhung der Wandstärke zwar keine deutlich stärkere Absenkung der Spitztemperatur als durch eine Verringerung des Stegabstandes. Jedoch liegen die Temperaturen bei erhöhter Wandstärke bei einer Lauflänge von zirka 3 cm um mindestens 100 °C niedriger. Nachteilig ist jedoch, dass aufgrund des insgesamt niedrigeren Temperaturniveaus und der langsamen Reformierungskinetik hier der reformierungsseitige Umsatz niedriger liegt. Daher ist eine neue Festlegung der beschichteten Bereiche nach einer Wandstärkenerhöhung ratsam.
- Falls niedrigere Maximaltemperaturen angestrebt werden, wird vorrangig eine Erhöhung des Wärmeübergangs zwischen den Blechstrukturen empfohlen. Eine Anhebung der Wandstärke beeinflusst das Aufheizverhalten, Reaktorgewicht sowie die





**Abbildung 7.30:** Modell M3-S78-C8 (SR00x3)-B 3. Zulauftemperatur 750 °C. Referenzkinetiken. Blechstärke von 1 mm auf 2 mm erhöht. Blechabstand  $s_{rib}=50 \mu m$ . Vergleichssimulation/weitere Parameter: Abb. 7.27.

Werkstoffkosten deutlich negativ. Eine Durchsatzverringering ist eine Alternative zur Wandstärkenerhöhung. Sie ermöglicht ebenso eine erhebliche Reduzierung sowohl der ortsbezogenen Temperaturgradienten als auch der Maximaltemperatur (Abb. 7.26 mit halbem Durchsatz im Vergleich mit Abb. 7.17).

### 7.3 Charakteristische Eigenschaften und Ausblick

Folgende Eigenschaften kennzeichnen den vorgestellten Reaktoraufbau gegenüber bisherigen Ansätzen zur Wasserstofferzeugung aus Methan:

- **Toleranz gegenüber wechselnden Zulauftemperaturen:** Der entworfene Reaktor weist die für eine technische Realisierung wichtige Betriebbarkeit in einer Temperaturspanne der Zulauftemperatur im Bereich zwischen 700-800 °C auf. Unter Zugrundelegung der experimentell ermittelten *Referenzkinetiken* wird die angestrebte Maximaltemperatur der Katalysatoren von 950 °C nicht signifikant überschritten.
- **Relevanz des reformierungsseitigen Wärmeentzuges:** Für die Referenzkinetiken der Reformierung und der Oxidation sind über einen weiten Bereich von Zu-

strömbedingungen Temperaturen im Reaktor zu erwarten, die Umsätze  $> 90\%$  und Maximaltemperaturen unterhalb  $950\text{ °C}$  ermöglichen (Abb. 7.17:  $92\%$  Umsatz bezüglich Reformierung,  $95\%$  Umsatz oxidationsseitig). Der reformierungsseitige Wärmeentzug spielt dabei eine besondere Rolle hinsichtlich des sich einstellenden Temperaturverlaufes. Falls eine sehr niedrige reformierungsseitige Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt, können bei hohen Durchsätzen Temperaturen größer als  $1000\text{ °C}$  ohne eine Anpassung der Auslegung und Betriebsweise des Reaktorsystems nicht vermieden werden (Betriebspunkt B 1 - Abb. 7.19, Abb. 7.20).

- **Geringe Temperaturgradienten entlang der Reaktor-Lauflänge:** Die Differenz zwischen Minimal- und Maximaltemperatur der katalytisch beschichteten Reaktorbereiche beträgt für die meisten Betriebspunkte deutlich weniger als  $200\text{ °C}$ . Einen wesentlichen Anteil daran hat die ausgeprägte Wand-Wärmeleitung, da metallische Bleche einer Wandstärke von  $1\text{ mm}$  Verwendung finden. Durch eine Erhöhung der Wandstärke sinken die Temperaturgradienten (vergleiche Abb. 7.19, Abb. 7.29). Alternativ zur Wandstärkenerhöhung kann die Maximaltemperatur durch eine Durchsatzverringering begrenzt werden. Im gleichen Betriebspunkt sinkt bei einer Durchsatz-Halbierung die maximale Temperaturdifferenz im Reaktor von  $200\text{ °C}$  auf  $130\text{ °C}$  (Abb. 7.26). Von besonderem Interesse bezüglich der Haftung des *washcoated* ist die ortsabhängige Temperaturänderung. Hier zeigt sich, dass die maximalen Ortsgradienten der Wandtemperatur im stationären Betrieb zirka  $100\text{ °C/cm}$  annehmen, jedoch typischerweise deutlich niedriger sind.
- **Begrenzte oxidationsseitige Maximaltemperaturen:** Die Simulationsrechnungen zeigen, dass trotz einer hohen Methan-Eduktkonzentration von  $7.9\text{ Vol.-%}$  eine Verteilung der oxidationsseitigen Reaktionswärme im Rahmen der thermisch gekoppelten Prozessführung möglich ist. Dieses ist bemerkenswert, da die adiabate Temperaturerhöhung dieses Brenngasgemisches zirka  $1700\text{ °C}$  beträgt. Grundlage bildet eine gezielte Kombination aus Materialeigenschaften, konstruktiven Maßnahmen und der Betriebsweise. So ist der konzipierte Reaktor gekennzeichnet durch gute Wärmeleiteigenschaften des Wandmaterials, einen ortsabhängig gezielt beeinflussten Wärmeaustausch der benachbarten Blechstrukturen und eine Betriebsweise bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Die sichere Unterschreitung eines Temperaturmaximums von  $1000\text{ °C}$  ist bei der Kenntnis der katalytischen Eigenschaften auch bei hohen Durchsätzen (Betriebspunkt B 1) möglich. Dieses ist beachtenswert, da auf eine konstruktiv aufwändige ortsabhängige Zudosierung des Brenngases zur Kontrolle der Wärmefreisetzung verzichtet werden kann.
- **Verringerte katalytische Beschichtungsfläche:** Im Vergleich zu einem vollständig beschichteten Kanalumfang bei gleicher Gesamtlauflänge kann die mit

einem Oxidationskatalysator beschichtete Fläche um zirka 50 % reduziert werden. Das gelingt zum einen dadurch, dass infolge der großteils fehlenden Stegflächen weniger Kanalwände vorhanden sind. Zum anderen bleibt die Blechunterseite des Nachbarbleches vollständig unbeschichtet. Reformierungsseitig kann die beschichtete Katalysatorfläche entsprechend um sogar zirka 70 % verringert werden. Diesen Aussagen liegen die gezeigten Simulationsrechnungen zugrunde (Kap. 7.2).

Der vorgestellte Lösungsansatz für die thermische Kopplung beider Hochtemperaturreaktionen besitzt reaktorbezogene Neuheitsgrade in mehrerer Hinsicht:

- **Nutzen von Mikrogeometrien:** Analog zu den experimentellen Untersuchungen, wurde auch in den Simulationsrechnungen insbesondere oxidationsseitig ein geringerer Kanalquerschnitt eingesetzt. Die Verweilzeit beträgt für diese Reaktion nur zirka 11 ms (Betriebspunkt B 1, 800 °C,  $v=8.3$  m/s). Bei Halbierung der Durchsätze (Betriebspunkt B 2) ist je Blechstruktur bei Vollumsatz eine Wärmefreisetzung von 37 W möglich (siehe auch Kap. 8). Auch dann ist die Verweilzeit deutlich niedriger als die Zündverzugszeit, die für Methan in nicht katalytisch beschichteten Bereichen zirka 200 ms beträgt (Kap. 5.1).

Analog zu den Kinetik-Experimenten zeigen auch die Simulationsrechnungen keine instantane Abreaktion des Brenngases. Durch niedrige Verweilzeiten kann somit sowohl die Homogenreaktion unterdrückt werden, zudem kann der Bereich exothermer Wärmefreisetzung gestreckt werden. Dabei nimmt das katalytische Wandmaterial Übertemperaturen an, die stets weniger als 100 °C über der Gastemperatur liegen. Dieser Temperaturunterschied erscheint gering vor dem Hintergrund der hohen Brenngaskonzentration.

- **Ortsabhängige Beeinflussung der Katalysatoraktivität:** Die Einbindung einer oxidationsseitigen Vorreaktionszone wurde bereits bei *Frauhammer* im Rahmen der thermischen, rekuperativen Kopplung der genannten Reaktionen bei Gegenstrombetrieb untersucht [1, S. 113]. Eine ortsabhängige Unterbrechung der Beschichtung zur gezielten Begrenzung des lokalen reformierungsseitigen Wärmeentzuges wurde bisher jedoch noch nicht betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass damit zumindest für die hier untersuchten Hochtemperaturreaktionen eine zielgerichtete Beeinflussung des Temperaturverlaufes im Reaktor erreicht werden kann. Ein Doppelnutzen ergibt sich, da parallel zur verbesserten Temperatursteuerung die katalytisch beschichtete Oberfläche verringert werden kann.
- **Ortsabhängige Beeinflussung der Wärmetransportprozesse:** Die Simulationsrechnungen zeigen die große Bedeutung des Wärmeaustausches zwischen der

wärmeliefernden und der wärmeentziehenden Reaktion für den Temperaturverlauf im Reaktor. In dieser Arbeit wurde erstmals eine ortsabhängige Gestaltung des Wärmeübergangs zwischen planaren Blechstrukturen zur Senkung der Maximaltemperaturen bei der thermischen Kopplung zweier Hochtemperaturreaktionen genutzt. Dabei zeigte sich, dass neben einer Wandstärkenerhöhung auch mittels berippter Blechstrukturen, die den Wärmetransport zwischen benachbarten Blechen erhöhen, die Maximaltemperatur abgesenkt werden kann. In Verbindung mit ortsabhängig aufgetragenen katalytischen Beschichtungen ergeben sich neue Freiheitsgrade, den Wärmehaushalt zwischen beiden Reaktionen zu steuern.

Aus den Simulationsrechnungen gehen Forderungen an die Katalysatoreigenschaften hervor. Abb. 7.21 und Abb. 7.22 zeigen, dass die parametrische Empfindlichkeit bei einer vergleichsweise großen oxidationsseitigen Aktivierungsenergie ( $E_a=130$  kJ/mol) zu hoch ist (Kap. 7.2.1). Daher muss der Oxidationskatalysator erstens einen lebensdauerbezogen geringen Aktivitätsverlust aufweisen, damit eine sichere Wärmelieferung über die Lebensdauer erreicht wird. Zweitens muss die Temperaturabhängigkeit der Wärmelieferung im relevanten Betriebsbereich zwischen 650-950 °C hinreichend gering sein und über die Lebensdauer näherungsweise konstant bleiben. Alterungsphänomene, die zu einem deutlichen Anstieg der Aktivierungsenergie führen, können eine ausreichende Wärmelieferung verhindern und bilden ein Risiko für den langzeitstabilen Betrieb des vorgeschlagenen Reaktorkonzeptes.

Reformierungsseitig stellt sich in gleicher Weise die Forderung nach einer möglichst konstanten Aktivität des eingesetzten Katalysators im Temperaturbereich zwischen 700-950 °C. Dementsprechend ist ebenso für diese Reaktion die Kenntnis des zeit- und parameterabhängigen Alterungsverhaltens erforderlich.

Die Einordnung der vorliegenden Arbeit in den Stand der Forschung ist dadurch erschwert, dass detaillierte Informationen bezüglich anderer Realisierungen einer kontinuierlichen Prozessführung im Hochtemperaturbereich kaum verfügbar sind. Es existieren zwar Patentanmeldungen zur kompakten Reaktionsführung (Kap. 4.1.2). Sie sind jedoch häufig getrieben von den Kompetenzen bezüglich der Fertigung von Mikrogeometrien und weniger von der reaktionstechnischen Auslegung derartiger Wärmetauscherreaktoren. Exemplarisch genannt sei eine Patentanmeldung, in der ein diffusionsgeschweißter Kreuzstrom-Wärmetauscher mit katalytisch beschichteten Kanalstrukturen vorgestellt wird. Es wird von Umsätzen berichtet, die in beiden Reaktionssystemen trotz hoher Einlasstemperaturen um 760 °C kleiner als 50 % liegen [54]. Gemäß den eigenen Simulationsrechnungen kann eine mögliche Ursache im Wärmeentzug der Reformierungsreaktion liegen, der ohne geeignete Gegenmaßnahmen zur Auskühlung des Reaktors führt

(Gleichstromführung, Abb. 7.8). Dem Autor ist kein funktionsfähiges Reaktorkonzept für die gleiche Anwendung ohne den Einsatz von Zusatzmaßnahmen (verdünnteres Brenngas, verteilte Zuführung des Brenngases und/oder Oxidationsmittels) bekannt.

Eine Empfehlung zu weiterführenden Arbeiten sei nachfolgend gegeben. Es besteht weiterhin Bedarf an Grundlagenuntersuchungen zur katalytischen Methan-Oxidation, welche auf den Einfluss homogener Reaktionspfade zielen. Dabei sollten insbesondere die Abhängigkeiten bezüglich der Reaktorgeometrie, Zuströmungsbedingungen, Temperaturen sowie dem Vorliegen katalytisch wirksamer Beschichtungen betrachtet werden. Darauf aufbauend könnte die oxidationsseitige Kanalgeometrie so optimiert werden, dass sowohl Homogenreaktionen vermieden als auch Druckverluste minimiert werden.

Die Simulationsergebnisse zeigen den ganz wesentlichen Einfluss der Katalysatoraktivität auf. Zur Absicherung der Langzeitbeständigkeit werden daher hohe Ansprüche an die Beschreibung beider Katalysatoraktivitäten über die Lebensdauer gestellt. Bedarf besteht hinsichtlich der Bewertung und Vorhersage von zeit-, orts- und medienabhängigen Alterungsvorgängen sowie Vergiftungserscheinungen. Unter Nutzung des Simulationsmodells kann darauf aufbauend beurteilt werden, in welchem Maße Aktivitätsänderungen bei gleichzeitigem Erhalt der Funktionseigenschaften des thermisch gekoppelten Systems toleriert werden können. Diese Ergebnisse sind notwendige Voraussetzung zur Beurteilung der Umsetzbarkeit in ein technisches Produkt. Zu beachten ist, dass eine Maximierung der reaktorvolumenbezogenen Leistungsdichte zur Zunahme der auftretenden Spitzentemperaturen führen kann. Gegenläufige Effekte, wie beispielsweise zwischen Materialbeanspruchung sowie gewünschter Leistungsdichte, sind abgewogen zu berücksichtigen.

Als Abschluss dieser Arbeit wird zur Validierung der Simulationsergebnisse im folgenden Kapitel der Entwurf eines Prototyp-Reaktors zur thermisch gekoppelten Prozessführung einschließlich einer exemplarischen Erprobung in einem Betriebspunkt gezeigt.

# Kapitel 8

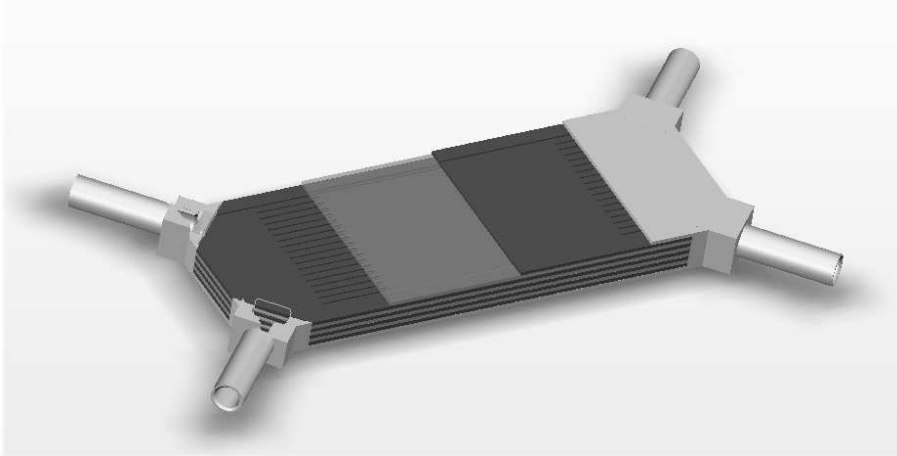
## Umsetzung und Erprobung der gekoppelten Reaktionsführung

Aufbauend auf den Simulationsergebnissen (Kap. 7) wird die Umsetzung in einen Prototyp-Reaktor R INT-1 zur Validierung der Ergebnisse vorgestellt. Die konstruktive Ausführung gründet auf der gleichen Reaktorstrukturierung wie die meisten gezeigten Simulationsrechnungen (siehe Kap. 7.1.1, Abb. 7.13). Der Reaktor ist wie folgt gestaltet:

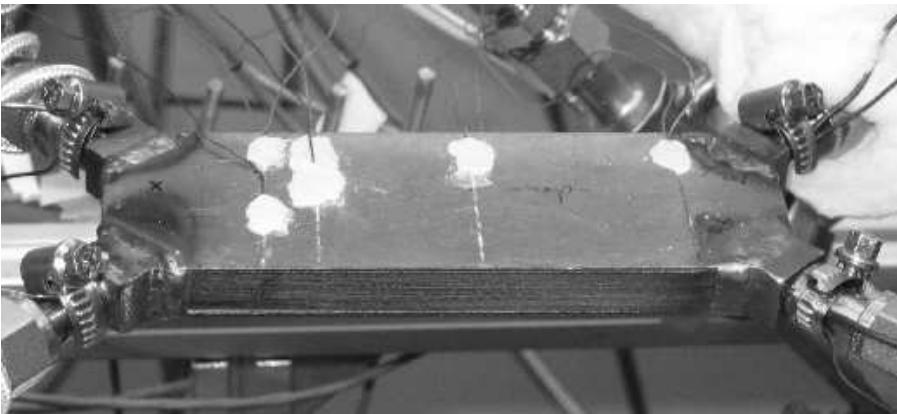
- **Rektoraufbau:** In Kap. 7 wurden Wärmeverluste an die Umgebung im Rahmen der simulationsgestützten Untersuchungen vernachlässigt. In der Realität ist jedoch ein Abwärmestrom ausgehend von der Reaktoroberfläche unvermeidbar. Damit dieser bezogen auf den gesamten Reaktor nur verringerte Auswirkungen hat, wird der Reaktor R INT-1 aus mehreren gestapelten Blechstrukturen aufgebaut (11 Bleche, Wandstärke jeweils 1 mm). Abb. 8.1 zeigt ein CAD-Modell des Reaktors.
- **Anordnung der Bleche:** Die Kanäle der strukturierten Bleche zeigen nach oben. Die Kanalabmessungen und weitere geometrische Daten entsprechen den Werten, die für die Simulation des thermisch gekoppelten Systems in Kap. 7.2 vorausgesetzt wurden. Sie sind in Anhang D, Tab. D.2 zusammengefasst. Das unterste Blech (Bodenblech) sowie das oberste Blech (Deckblech) weisen keine Kanalstrukturierung auf, damit Wandmaterial für die Dichtschweißung gegen die Umgebungsatmosphäre zur Verfügung steht. Die mit Oxidationskatalysator beschichteten Bleche werden wechselseitig mit den Blechen gestapelt, in deren Kanalstrukturen die Reformierung durchgeführt wird. Das unterste sowie das oberste strukturierte Blech sind der Oxidation zugeordnet. Somit sind fünf Bleche der Oxidation und vier Bleche der Reformierung zugeordnet.
- **Abdichtung:** Eine Abdichtung des Reaktors erfolgt ausschließlich über die Außenkanten der gestapelten Bleche durch Laserschweißen. Somit wird keine flächige Abdichtung zwischen den einzelnen Blechen vorgenommen. Dadurch ist es möglich,

vor dem Schweißvorgang die Katalysatorbeschichtung einschließlich einer optischen Qualitätskontrolle vorzunehmen. An den Außenkanten des Reaktors werden zunächst alle Berührungslinien zwischen benachbarten Blechen (Abb. 8.3) und anschließend das aufgesetzte Eckstück dichtgeschweißt.

- **Katalytische Beschichtung:** Wie in dem Reaktormodell vorausgesetzt, werden die Beschichtungen ausschließlich einseitig auf einen Teilbereich der jeweiligen Blechstruktur aufgebracht (Kap. 7.1.3, Abb. 7.13). Eine derartige, ortsabhängige Beschichtungsaufbringung ist nicht Stand der Technik, wurde jedoch für diesen Reaktor-Prototypen freundlicherweise durch die Firma Umicore vorgenommen. Es wurden die gleichen Katalysatorformulierungen wie bei den bisherigen Untersuchungen eingesetzt. Eine vergleichbare Dicke des *washcoats* wurde angestrebt.
- **Fluidzuführung:** Abb. 8.2 zeigt eine Draufsicht auf den Reaktor. Der links angeordnete, vordere Eckanschluss des Reaktors dient zur Zuführung des vorgeheizten Dampf-Reformierungsgemisches (siehe auch Abb. 8.1). Über den ebenfalls links angeordneten, hinteren Eckanschluss wird die Brenngasmischung dosiert. Die Vermischung von Brenngas und Oxidationsmittel erfolgt in einem T-förmigen Rohrstück (nicht dargestellt). Hier dosiert eine Kapillare das Brenngas in das Zentrum des T-Stückes ein. Keramikugeln aus Zirkonoxid mit einem Durchmesser von 3 mm sollen in der Zuführungsleitung (Innendurchmesser 5 mm) den Mischvorgang mit dem Oxidationsmittel unterstützen.
- **Fluidabführung:** Entsprechend der angestrebten Quasi-Gleichstromführung wird der jeweilige Produktstrom über einen der rechts gezeigten Eckanschlüsse diagonal zum Fluideintritt abgeführt.
- **Gasanalytik:** Vor den Gasanalysatoren sind jeweils ein kondensierender Wärmetauscher (WT 5, WT 7) sowie ein Gasentfeuchter (WT 6, WT 8) angeordnet. Zur Konzentrationsmessung des Verbrennungsabgases dient ein zusätzlicher Gasanalytiker QIR 2. Gemessen werden der Sauerstoff- sowie der Kohlenmonoxidgehalt. Anhang A, Abb. A.2 zeigt das zugehörige Fließbild zum thermisch gekoppelten Prozess.
- **Temperaturmessung:** Das obere Deckblech ist quer zur Hauptströmungsrichtung mit quadratischen Nuten (0.6 mm) versehen. Entsprechend Abb. 8.4 werden Thermoelemente des Durchmessers 0.5 mm (Typ K) mittels keramischem Zement befestigt. Die Positionierung orientiert sich dabei an den Orten, bei denen basierend auf den Simulationsrechnungen lokale Minima oder Maxima erwartet werden. Wie die Bildunterschrift von Abb. 8.4 erläutert, sind ebenso auf dem Bodenblech Thermoelemente befestigt. Alle genannten Thermoelemente dienen zur genäherten Erfassung der oxidationsseitigen Temperaturen.



**Abbildung 8.1:** Reaktor R INT-1: CAD-Modell zur Veranschaulichung des planaren Reaktoraufbaus. Reaktormaße: 130 mm x 47.4 mm x 11 mm. Für die jeweilige Gasmischung (Oxidation/Reformierung) erfolgt die Fluidzu-/abführung über die diagonal angeordneten Eckanschlüsse (Werkstoff der Eckanschlüsse: 1.4828).



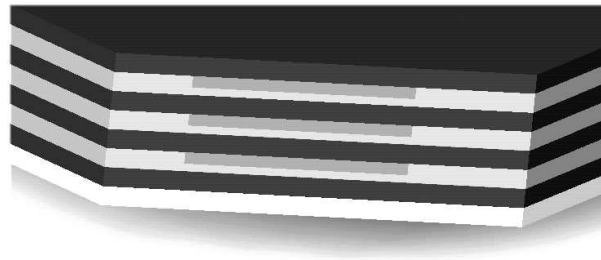
**Abbildung 8.2:** Reaktor R INT-1: Draufsicht auf das Deckblech und die Fluidzu-/abführung (Eckanschlüsse) des in Abb. 8.1 gezeigten Prototypreaktors nach Montage und Befestigung der Thermoelemente auf dem Deckblech. An den Zu- sowie Abführungssammelrohren (Außendurchmesser 8 mm) sind mittels Rohrschellen weitere Thermoelemente befestigt.

Der vorgestellte Reaktoraufbau wurde zu einer Erprobungsmessung genutzt. Abb. 8.6 zeigt das Ergebnis. Die Zuströmung entspricht je Kanal den Werten des Betriebspunktes B 2 (Anhang D, Tab. D.3), jedoch ist der reformierungseitige Methan-Volumenstrom um 25 % vermindert. Dadurch ergibt sich reformierungsseitig ein gegenüber den bisherigen Simulationsrechnungen erhöhtes Wasserdampf/Methan-Verhältnis von  $S/C=4$ .

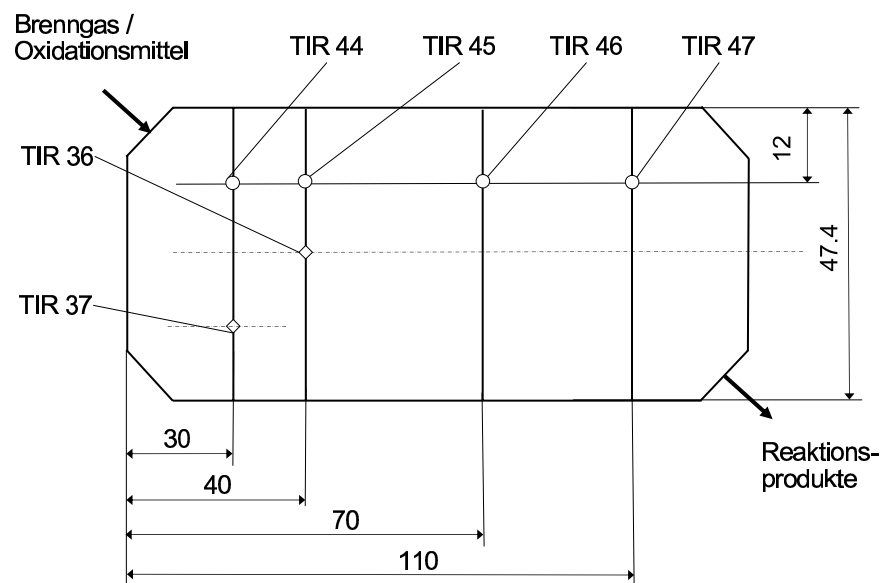
Als Fazit der experimentellen Ergebnisse wird anhand von Abb. 8.6 festgehalten:

- **Stabiler Betriebspunkt:** Es konnte nachgewiesen werden, dass sich nach einem Aufheizprozess ein stabiler Betriebspunkt bei hohen Umsätzen ausbildet. Dabei wurde wie bei den Simulationsrechnungen erstmals ein überaus hoher oxidationsseitiger





**Abbildung 8.3:** Reaktor R INT-1: Blick auf die Stirnseite, die nach dem Schweißvorgang von einem Eckanschluss verdeckt wird. Das unterste Blech ist das Bodenblech. Das zweite Blech von unten ist der Oxidation zugeordnet. Somit ist das dritte, fünfte und siebte Blech der Reformierung zugeordnet. Diese Bleche werden durch die hellgrau dargestellten Rechtecköffnungen der Blechstrukturen beströmt.



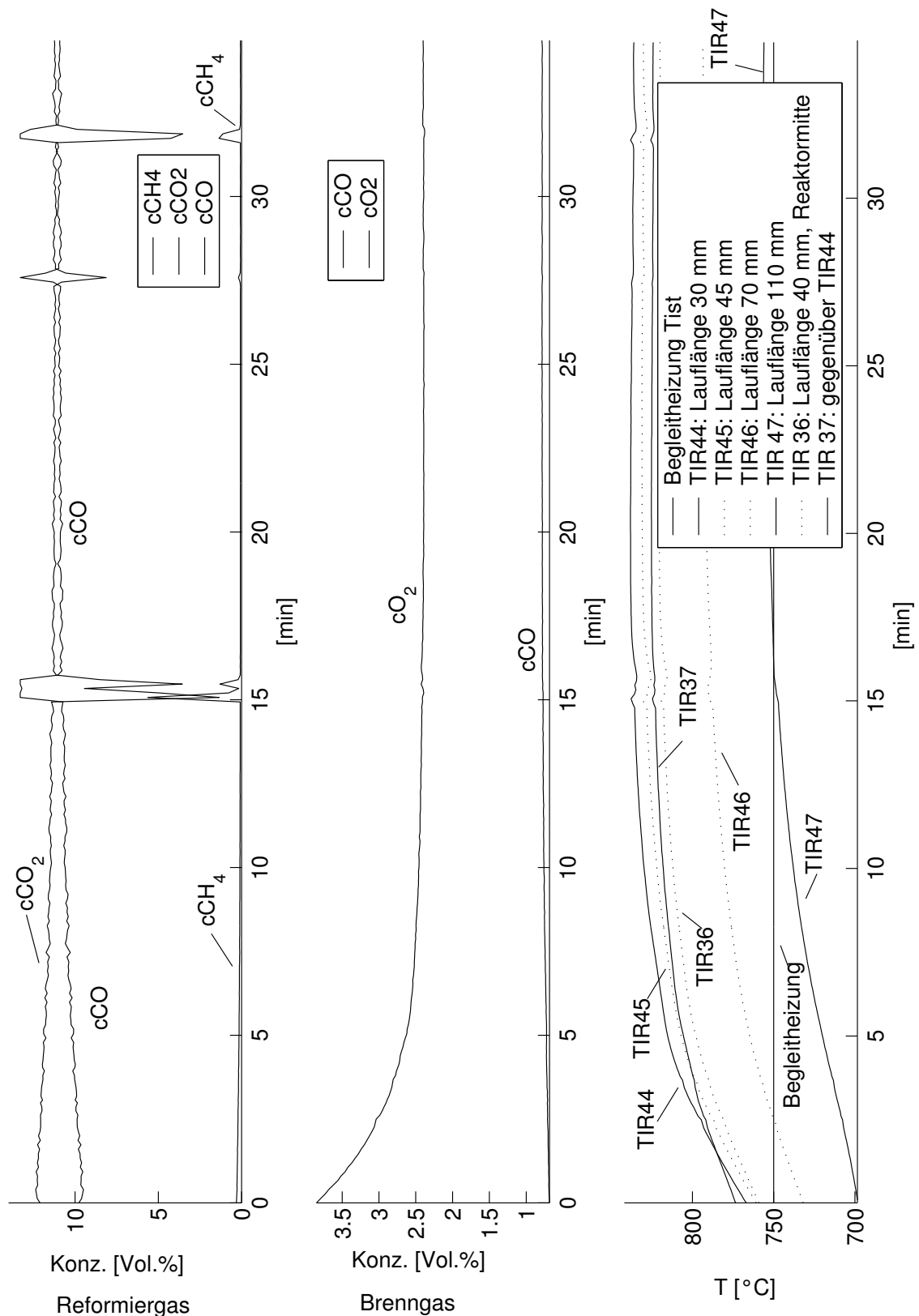
**Abbildung 8.4:** Reaktor R INT-1: Draufsicht auf den Reaktor (Deckblech) - Positionierung der Temperaturmessstellen. Auf dem Bodenblech sind auf den hier gezeigten Positionen der Thermoelemente TIR 44-TIR 47 die Thermoelemente TIR 40-TIR 43 befestigt. An den Orten von TIR 36, TIR 37 sind am Bodenblech keine Thermoelemente befestigt. Die Ortskoordinate der Simulationsrechnungen ist bezogen auf die hier gezeigten Maße um 10 mm nach rechts verschoben.



**Abbildung 8.5:** R INT-1: Geätzte Kanalstrukturbleche vor katalytischer Beschichtung. Abb. 7.13 wird für die jeweilige Katalysatoraufbringung zugrunde gelegt. Oberes Blech: Durchführung der Oxidation. Unteres Blech: Durchführung der Reformierung. Werkstoff der Bleche: 2.4816.

Edukt-Molanteil von 7.9 % Methan genutzt. Tatsächlich bleiben auch unter diesen Bedingungen sowohl die maximal gemessene oxidationsseitige Temperatur (zirka 900 °C) als auch der maximal gemessene Temperaturhub ( $< 160$  °C über die gesamte Reaktorlaufänge) begrenzt. Die oxidationsseitige Wärmefreisetzung beträgt zirka 35 W je Blechstruktur.

- **Umsätze:** Tab. 8.1 zeigt die Austrittskonzentrationen zu einem definierten Zeitpunkt, der auch in nachfolgenden Betrachtungen den Bezug bildet. Reformierungsseitig wird nahezu ein vollständiger Methan-Umsatz erzielt. Die Austrittszusammensetzung entspricht genähert der trockenen thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung bei 720 °C (im Gleichgewicht:  $c_{CH_4}=0.2$  %,  $c_{CO}=10.6$  %,  $c_{CO_2}=11.4$  %). Oxidationsseitig kann aus den gemessenen Sauerstoff- sowie Kohlenmonoxid-Konzentration gefolgert werden, dass hier ebenso mit einem Methan-Umsatz  $> 99$  % etwa Vollumsatz erreicht wird.
- **Temperaturverlauf:** Die Eintrittsströme werden jeweils auf zirka 750 °C, gemessen unmittelbar an der Rohr-Außenseite vor den zulaufseitigen Eckanschlüssen des Reaktors, vorgeheizt. Die Temperaturen des Deck- sowie Bodenbleches besitzen qualitativ den gleichen Verlauf: Das Temperatur-Maximum liegt bei der Lauflänge 30 mm (TIR 44, TIR 40, Längenbezug in diesem Absatz: Abb. 8.4) vor. Mit zunehmender Lauflänge fällt die Temperatur monoton ab. Auffällig ist der relativ große Temperaturunterschied zwischen Deck- und Bodenblech gemäß Tab. 8.2, der



**Abbildung 8.6:** Reaktor R INT-1: Messwerte (trockene Reaktor-Austrittskonzentrationen: Reformierung (oben), Oxidation (mittig)) sowie Wandtemperaturen in einem stationären Betriebspunkt. Gesamte Zuströmung zum Reaktor:  $\dot{m}_{H_2O,1}^0=154$  g/h,  $\dot{V}_{CH_4,1}^0=785$  sccm (Reformierung, S/C=4);  $\dot{V}_{Luft,2}^0=3540$  sccm,  $\dot{V}_{CH_4,2}^0=340$  sccm (Oxidation). Reformierungsbezogene Konzentrationsschwankungen (Minute 15, 28, 32) sind durch den eingesetzten Verdampfer bedingt. *Begleitheizung* entspricht dem Wert  $T_{iso}$  (Gl. 8.1). *Lauflänge*: vgl. Abb. 8.4.

sich erst bei den letzten Messstellen (TIR 43, TIR 47) angleicht. Die niedrigere Deckblech-Temperatur, TIR 44, liegt vermutlich darin begründet, dass bei der Durchführung der Schweißung der Eckanschlüsse die Schweißnahttiefe nahe dem oberen Deckblech zu groß ist, so dass Zunderbildung einen Teil des oxidationsbezogenen Einströmquerschnittes versperrt. Eine ungleichmäßige Strömungsverteilung auf der obersten Blechstruktur würde auch erklären, dass die mittig angeordnete Messstelle TIR 36 einen etwas niedrigeren Wert anzeigt als die näher am Reaktorrand angeordnete Messstelle TIR 45.

Ein Vergleich mit einer Simulationsrechnung kann zum einen anhand der Reaktor-Austrittskonzentrationen erfolgen, zum anderen kann das Temperaturprofil auf der Reaktoroberfläche herangezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass die auf der Reaktoroberfläche gemessenen Temperaturen ausschließlich einen Vergleich der oxidationsseitigen Temperaturentwicklung zulassen. Dazu wird das bisherige Simulationsmodell so angepasst, dass die Wärmeverluste des Oxidationskanals an das Isolationsmaterial über den gesamten Integrationsweg (Abb. 7.13) berücksichtigt werden. Dazu wird die rechte Seite der Wärmebilanz des oxidationsbezogenen Wandmaterials (Gl. 6.23, Kap. 6.5) mit folgendem Term ergänzt:

$$-\frac{\lambda_{iso} s_{mod}}{h_{iso} A_{tot,2}^{s,rib}} (T_2^S - T_{iso}) \quad (8.1)$$

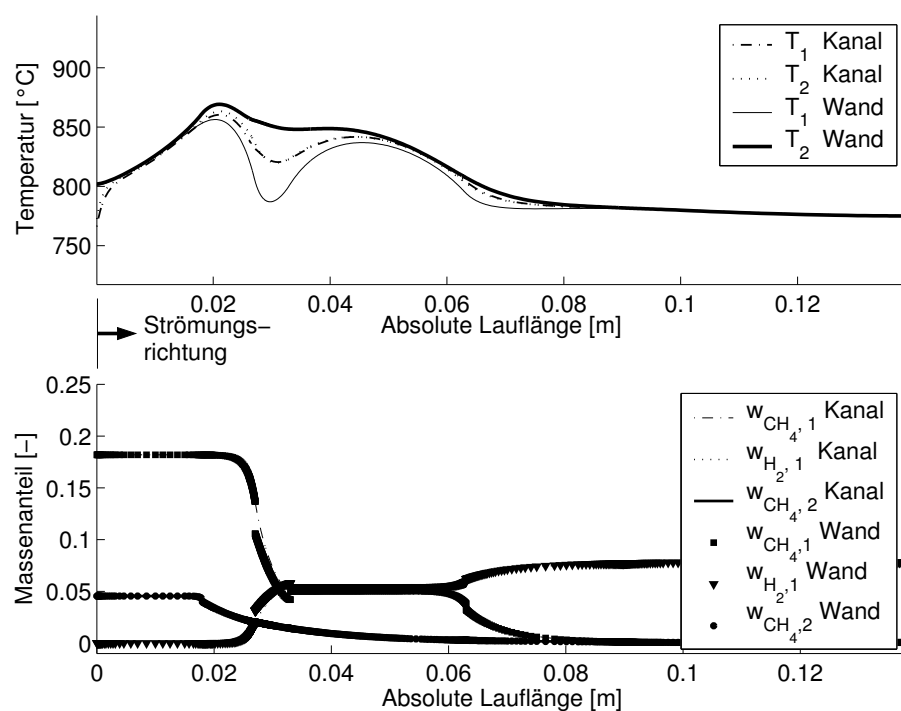
$T_{iso}$  stellt die Temperatur des Isolationsmaterials mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{iso} = 0.20 \text{ W/mK}$  (bei  $800 \text{ °C}$ ) in einer Entfernung  $h_{iso}=12.7 \text{ mm}$  orthogonal zu dem Deckblech beziehungsweise Bodenblech dar. Hier entspricht  $T_{iso}$  der Begleitheizungstemperatur. Sie wird auf einen konstanten Sollwert von  $750 \text{ °C}$  geregelt (Abb. 8.6) und als aufgeprägt betrachtet.

Eine Berücksichtigung der Wandmaterialquerschnittsänderung im Bereich ohne Stege wie in Gl. 6.23 wird in Gl. 8.1 nicht vorgenommen. Das zusätzliche  $1 \text{ mm}$  starke Deckblech oberhalb des Oxidationsbleches, auf dem die Thermoelemente befestigt sind, übt einen größeren Einfluss auf die axiale Wärmeleitung aus als der Querschnittsunterschied entlang des Oxidationsbleches. Dieser beträgt weniger als  $10 \%$  (Struktur mit/ohne Stege). Vereinfachend wird angenommen, dass die auf diesem Deckblech befestigten Temperaturmessstellen die Wandtemperatur der darunterliegenden oxidationsseitigen Blechstruktur genähert wiedergeben. Genaugenommen wird somit der Anteil der Wärmeverluste des nicht strukturierten Deckbleches dem im Modell abgebildeten, darunterliegenden Einzelkanal der Oxidation zugeschlagen. Damit werden die temperatenausgleichenden Eigenschaften des Deckbleches vernachlässigt. Eine Erfassung der Wandtemperaturen der Oxidations- beziehungsweise Reformierungsbleche im Kern des Reaktors ist aufgrund

**Tabelle 8.1:** Reaktor-Austrittskonzentrationen (trockene Gaszusammensetzung nach Auskondensation des Wasserdampfes) zum Zeitpunkt  $t=12$  min. (Bezug bildet Abb. 8.6). Mit Hilfe der Stöchiometrie berechnete Werte sind in Klammern gesetzt.

	Reformierung	Oxidation
$c_{CH_4}$ [%]	0.1	(0.0)
$c_{CO_2}$ [%]	11.4	(9.8)
$c_{CO}$ [%]	10.6	0.8
$c_{H_2}$ [%]	(77.8)	
$c_{O_2}$ [%]		2.4

der Abdichtungsproblematik leider mit einem vertretbaren Aufwand nicht umzusetzen.



**Abbildung 8.7:** Simulation des stationären Verhaltens unter den im Experiment (Abb. 8.6) genutzten Zuströmbedingungen. Simulation M 3-S72 (SR0Ox3 / Referenzkinetiken). Zulauf-temperatur 750 °C.  $w_{CH_4,1}^0=0.18$ ,  $w_{H_2}^0=0.0$ ,  $w_{CH_4,2}^0=0.05$  (entspricht  $y_{CH_4,2}^0=0.08$ ).

Das Simulationsergebnis zeigt Abb. 8.7. Es wurden keinerlei Korrekturfaktoren zur optimierten Angleichung an das experimentelle Ergebnis eingeführt. Zur Simulation werden die Referenzkinetiken der Reformierung und Oxidation genutzt.

Die berechnete Maximaltemperatur beträgt zirka 870 °C. Bei Verwendung einer langsameren reformierungsseitigen Kinetik (Parametrierung SR1, Tab. C.1) stiege die berechnete Maximaltemperatur auf 960 °C (hier nicht dargestellt). Der Vergleich mit den Messwerten

**Tabelle 8.2:** Reaktor-Austrittstemperaturen zum Zeitpunkt  $t=12$  min. (Bezug: Abb. 8.6). Die Thermoelemente TIR 40 - TIR 43 sind bezüglich ihrer Verteilung so angeordnet, wie es in Abb. 8.4 für die Thermoelemente TIR 44 - TIR 47 dargestellt ist. Jedoch sind sie auf dem Bodenblech des Reaktors befestigt. Zur vereinfachten Vergleichbarkeit zwischen Simulationsrechnung und Experiment sind die hier genannten Lauflängen vergleichbar mit der Abszisse der Simulationsrechnung (Abb. 8.7). In der Spalte *Simulation* sind die aus dieser Abbildung entnommenen Wand-Temperaturwerte  $T_2$  Wand ergänzt.

<b>Lauflänge</b> [mm]	<b>Deckblech Messung</b> [°C]		<b>Simulation</b> [°C]	<b>Bodenblech Messung</b> [°C]	
20	TIR 44	832	868	TIR 40	896
30	TIR 45	826	851	TIR 41	886
60	TIR 46	784	817	TIR 42	793
100	TIR 47	743	780	TIR 43	744

zeigt, dass das Modell bei Verwendung der Referenzkinetiken (Abb. 8.7) die auftretenden Temperaturen quantitativ sowie den Temperaturverlauf qualitativ gut vorhersagt. Die berechneten Umsätze entsprechen mit 99.6 % reformierungsseitig und 99.1 % oxidationsseitig den gemessenen Umsätzen. Im Experiment zeigt sich verglichen mit der Simulationsrechnung ein etwas erhöhter Temperaturabfall nahe dem Austritt des Reaktors (TIR 43, TIR 47). Die Ursache liegt wahrscheinlich in der im Simulationsmodell nicht berücksichtigten Wärmeableitung durch das Wandmaterial der angeschlossenen Austritts-Rohre des Reaktors. Es zeigen sich im Vergleich zwischen den Temperatur-Messwerten und den simulierten Werten absolute Differenzen, die abhängig von der Messstelle nur zwischen 25 und 40 °C betragen (Tab. 8.2).

Die experimentellen Ergebnisse unterstreichen zum einen den Nutzen des erstellten Modells zur Reaktorauslegung. Zum anderen zeigen sie die Chancen auf, Dampf-Reformierung und katalytische Verbrennung thermisch in einem Reaktor zu koppeln.

# Anhang A

## Ergänzende Anlagenfließbilder

Abb. A.1 zeigt die getrennte Zuführung von Oxidationsmittel sowie Brenngas zum Reaktoreintritt im Rahmen der Oxidationsexperimente. Die Zusammenführung beider Ströme vor dem Reaktor zeigt Abb. 5.1 (Kap. 5.3.1). Fluidzu- und -abführung werden außenseitig gegen Übertemperaturen abgesichert, so dass bei dem Überschreiten einer vorgegebenen Temperaturgrenze die Reaktorbeheizung und die Flussdosierung unterbrochen werden. Für die Massenflussmesser von Methan wurde über den Dosierungsbereich eine separate Kalibrierung durch ein volumetrisches Verfahren ermittelt. Grund für dieses Vorgehen waren Abweichungen größer als 5 % über den Dosierungsbereich, die bei der Verwendung des vom Hersteller angegebenen Gaskorrekturfaktors für Methan festgestellt wurden. Tab. A.1 gibt einen Überblick bezüglich der eingesetzten Apparate sowie Software.

Der thermisch gekoppelte Reaktor wurde mit einem Anlagenaufbau gemäß Abb. A.2 untersucht. Eine Verdoppelung der Gaslaufwege kennzeichnet die Ausführung. Die Rohraußenseite der Brenngaszuführung sowie beide Rohraußenseiten der Produktgasleitungen werden so überwacht, dass bei Übertemperaturen oberhalb 850 °C die Gaszuführung unterbrochen und damit die Wärmefreisetzung im Reaktor beendet wird.

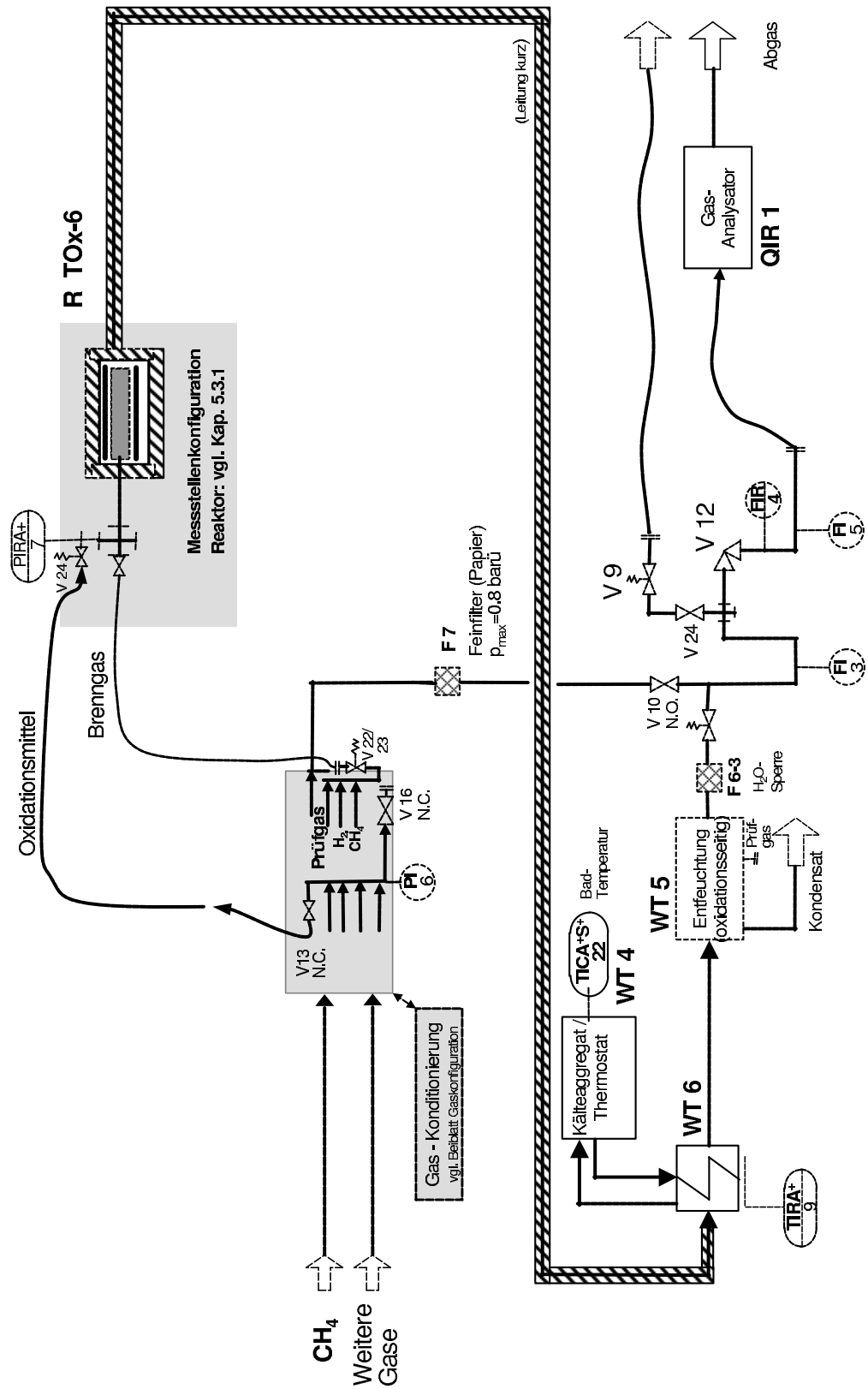


Abbildung A.1: Anlagenfließbild: Oxidationsexperimente (siehe Kap. 5).





**Tabelle A.1:** Übersicht: Eingesetzte Apparate, Analytik, Software.

<b>Gegenstand, Software</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Typ</b>
WT 1: Verdampfungssystem	Bronkhorst	Kapillarverdampfer CEM W-202
WT 4: Kältethermostat	Haake	HK 20, 12 °C
WT 5: Messgaskühler	Emerson	RAE-ME, Taupunkttemperatur 5 °C
WT 6: Doppelrohrkühler	Eigenentwicklung	Kühlmedium: Wasser, 12 °C
Gas-Analysator QIR 1	Rosemount NGA 2000	CO (0-13 %) : nichtdispersive IR-Messung
		CO <sub>2</sub> (0-26 %) : nichtdispersive IR-Messung
		CH <sub>4</sub> (0-45 %) : nichtdispersive IR-Messung
		H <sub>2</sub> (0-80 %) : Wärmeleitfähigkeitsmessung
Massenflussregler	mks Instruments	Typ 1179
Automatisierungssoftware	Eigenentwicklung	basierend auf Labview 6.0
Auswertungssoftware	Eigenentwicklung	basierend auf MATLAB R12/13

# Anhang B

## Eingesetzte Versuchsreaktoren: Geometrie, Kennzahlen

Tab. B.1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Versuchsreaktoren. Geometriedaten und dimensionslose Kennzahlen für repräsentative Zuströmbedingungen sind in Tab. B.2 zusammengestellt. Die Kanalabmessungen beziehen sich auf das freie Kanalvolumen nach der Applikation der katalytischen Beschichtung. Dimensionslose Kennzahlen zur Berechnung von Stoff- sowie Wärmetransportkoeffizienten zeigt Kap. 6 (Tab. 6.4, Tab. 6.5).

### Hydrodynamische und thermische Einlaufängen (siehe Kap. 6.4.1)

Die hydrodynamische Einlaufänge  $l_{Ev}$  und die thermische Einlaufänge  $l_{Et}$  werden abgeschätzt gemäß den Beziehungen

$$l_{Ev} = 0.07 R Re \quad ; \quad l_{Et} = 0.07 R Re Pr \quad (\text{B.1})$$

**Tabelle B.1:** Eingesetzte Versuchsreaktoren (Kap. 3.2). Indizierung erfolgt zur Unterscheidung der geometrischen Reaktor-Kenndaten.

Belegung	Index $r$	Versuchsreaktor	Bemerkung
FB		R SR-U-0	Flachbettreaktor - Reformierungskinetik Berechnungsbasis Kinetikparameter (Dateiname): R_SR_U0_Flachbettkinetik.mat
SR1		R SR-U-1	Mikroreaktor - Reformierungskinetik Berechnungsbasis Kinetikparameter (Dateiname): R_SR_U_1_ParaEst.mat
SR3		R SR-U-3	Mikroreaktor - Blindaktivität (Reformierung)
TOx		R TOx-6	Mikroreaktor - Oxidationskinetik
		R TOx-8	Mikroreaktor - Blindaktivität (Oxidation)
		R INT-1	Kopplung Reformierung / Oxidation

nach Hayes [74, S. 221, S.224] mit  $R \approx d_h/2$ . Die thermische Einlaufänge bei einer inkompressiblen Laminarströmung einer Newtonschen Flüssigkeit mit überlagerter Reaktion und *konstanten* Stoffeigenschaften ist wie folgt zu verstehen: Dazu sei zunächst  $\theta$  unter Annahme eines kreisrunden Kanalquerschnittes gemäß folgender Beziehung definiert

$$\theta(r, z) = \frac{T^S(z) - T(r, z)}{T^S(z) - T_b} \quad (\text{B.2})$$

mit  $T_b$ =mittlere Temperatur über den Fluidquerschnitt bei Lauflänge  $z$ ,  $T^S$ =Temperatur der katalytischen Oberfläche,  $T$ =lauflängen- sowie radiusabhängige Temperatur. Der thermische Einlauf ist gegeben, wenn keine lauflängenabhängige Änderung der relativen radialen Temperaturgradienten mehr auftritt:

$$\frac{\partial \theta(r, z)}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.3})$$

Diese Bedingung ist bei dem hier vorliegenden Aufbau des thermisch gekoppelten Reaktors jedoch nur genähert erfüllt. In Realität liegt aufgrund der Temperaturgradienten zwischen Wand und Strömung kein parabolisches Geschwindigkeitsprofil vor, hingegen treten Dichte- und Viskositätsänderungen auf. Darüber hinaus weist die vorliegende Anwendung die Besonderheit auf, dass die Kanalströmung von zwei Blechstrukturen begrenzt wird, die signifikant verschiedene Temperaturen annehmen. Infolgedessen liegt keine radiale Symmetrie der Temperaturgradienten zur gedachten Mittelachse vor, wie sie üblicherweise bei beheizten Kanalströmungen auftritt. Neben den lauflängenabhängig deutlichen Änderungen der Wandtemperaturen stören reformierungsseitig die reaktionsbedingten Moleküländerungen auf der beschichteten Blechseite die Ausbildung eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils.

Geometriedaten und dimensionslose Kennzahlen der Versuchsreaktoren sind in Tab. B.2 zusammengestellt.

**Tabelle B.2:** Geometriedaten und ausgewählte dimensionslose Kennzahlen der Versuchsreaktoren.  $T_0=1073$  K. Zuströmbedingungen der Fluidmischungen vgl. Anhang C, Tab. C.2. Der Reaktor R TOx-8 zur Untersuchung der oxidationsseitigen Blindaktivität entspricht nahezu dem katalytisch beschichteten Reaktor R TOx-6. Da jedoch keine katalytische Beschichtung auf die Wände aufgebracht ist, erhöht sich die freie Kanalbreite auf 2.0 mm und die freie Kanaltiefe auf 0.4 mm. Die Geometriedaten für den thermisch gekoppelten Reaktor, R INT-1, entsprechen den Werten des Simulationsmodells (Anhang D, Tab. D.2).

Versuchsreaktor	R SR-U-0	R SR-U-1	R SR-U-3	R TOx-6
Reaktion	Reformierung	Reformierung	Reformierung	Oxidation
Reaktorgeometrie	Flachbett	Mikroreaktor	Mikroreaktor	Mikroreaktor
Kanalstrukturierung	Fräsen	Fräsen	Fräsen	Ätzen
Kanalanzahl	1	18	18	18
Freie Kanalbreite [mm]	50	2.00	2.00	1.96
Freie Kanaltiefe [mm]	7	0.33	0.35	0.36
Stegbreite [mm]	-	0.20	0.20	0.20
$d_h$ [mm]	12.3	0.57		0.62
$\varepsilon_{Wall,1}^r$ (Kap. 4.4) [%]	44	57	100	100
Fluidmischung	P 9.3p2	P 9.3p2	(Blindaktivität)	P TOX_CH4_1
$v_m$ ( $T_0$ , Eintr.) [ $\frac{m}{s}$ ]	0.2	12.4		13.7
$Pe_d$ ( $T_0$ , Eintr.) [-]	3	7		9
$Re$ ( $T_0$ , $d_h$ , Eintr.) [-]	15	42		66
$Sc$ ( $T_0$ , $d_h$ , Eintr.) [-]	0.2	0.2		0.6

# Anhang C

## Fluidzusammensetzungen, Reaktormodelle

In diesem Abschnitt wird der Bezug zwischen der elektrischen Leistung eines Brennstoffzellensystems und dem in dieser Arbeit betrachteten Reformier-Prozessschritt hergestellt (Kap. 2, Abb. 2.2). Den nachfolgend genannten Strömen und Leistungen wird eine einzelne Blechstruktur zur Reformierung zugrundelegt, wie sie im Rahmen der kinetischen Untersuchungen herangezogen wurde (Abb. 3.8).

Zur Ermittlung der elektrischen Brennstoffzellenleistung bei einem gegebenen Methan-Eintrittsvolumenstrom in den Reformierreaktor wird vereinfacht eine vollständige Umsetzung des Methans zu Kohlendioxid nach den Reaktionsstufen der Dampf-Reformierung sowie der nachgeschalteten Wasser-Gas-Shift-Konversion angenommen. Der Wasserstoffstrom vor der Brennstoffzelle entspricht aufgrund der Stöchiometrie dem vierfachen Methan-Edukt-Molenstrom. Dabei wird idealisierend die vollständige Abreaktion des Kohlenmonoxids in der Wasser-Gas Shift-Reaktion angenommen.

Unter der Annahme eines Reformat-Wirkungsgrades der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle von 72 %, gleichbedeutend mit einer entsprechenden molaren Abreaktion des zugeführten Wasserstoffes in der Brennstoffzelle sowie einer Klemmenspannung von 0.52 V bei belastetem Betrieb, können 100 W elektrische Leistung bei einer anodenseitigen Zuströmung von  $1.38 \cdot 10^{-3}$  mol H<sub>2</sub>/s abgegeben werden. Demnach ist für die Bereitstellung eines Wasserstoffstromes zur Erzielung von 100 W elektrischer Leistung ein reformierungsseitiger Edukteinsatz von  $3.44 \cdot 10^{-4}$  mol CH<sub>4</sub>/s erforderlich.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte, einlagige mikrostrukturierte Reaktor wird im reformierungsbezogenen Parameterpunkt P 9.3p2 betrieben. Anhang D, Tab. D.1 zeigt, dass diese Zuströmbedingungen auch bei der Simulation des thermisch gekoppelten Prozesses als Standard genutzt werden (genannt Betriebspunkt B 1). Mit diesem Eduktstrom lässt sich unter den oben genannten Annahmen je Blechstruktur sogar eine

**Tabelle C.1:** Erläuterung der Syntax  $Mx$ - $Sy$ - $Cz$  ( $SR_iOx_j$ ) der Bildunterschriften zur thermisch gekoppelten Reaktionsführung (Bezug: Kap. 7, Simulationsergebnis-Darstellungen).

Abkürzung	Spezifizierung
Reaktorstrukturierung $Mx$ (Tab. C.3)	M1=Abb. 7.1, M2=Abb. 7.7, M3=Abb. 7.13
Simulationsrechnung $Sy$ (absolute Nr.)	Datei <i>ÜbersichtStrukturierungModSim.xls</i>
Variante $Cz$	Tab. C.3
Kinetikparameter $SR_i$ (Dampfreformierung)	Tab. 4.6, Tab. 4.7 ( $r_{SR_i}$ )
Kinetikparameter $Ox_j$ (Katalyt. Oxidation)	Tab. 5.6 ( $r_{TOx_j}$ )

elektrische Leistung von 130 W in der Brennstoffzelle freisetzen. Der reformierungsseitig zugeführte Methan-Eduktstrom benötigt im aufgeheizten Zustand für eine vollständige adiabate Umsetzung im Reformier eine oxidationsseitige Wärmezufuhr  $\dot{Q}_{SR,max}$  von maximal 93 W (Abb. 2.2). Der Begriff *maximal* ist auf die vereinfachende Annahme bezogen, dass der Eduktstrom vollständig zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt wird. Der Anteil der leicht exothermen Shift-Reaktion zu Kohlendioxid wird bei der hier betrachteten Temperatur (800 °C) vernachlässigt.

### Gasgemische

Tab. C.2 zeigt Daten zur Zusammensetzung der Gasgemische, auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit wiederholt Bezug genommen wird. Die Zusammensetzung der Oxidationsgemische wurde in Anlehnung an die technische Anwendung so definiert, dass Umgebungsluft den Sauerstoffträger bei der katalytischen Oxidation stellt. Zwei der enthaltenen Gemischzusammensetzungen (P 9.3p2 sowie P TOX\_CH4\_1mod) bilden die Zuströmungen, die im Rahmen der thermisch gekoppelten Simulation den Betriebspunkt B 1 bilden (Kap. 7). Als *Betriebspunkt* wird im Rahmen der thermisch gekoppelten Simulation eine Kombination aus oxidations- und reformierungsseitiger Zuströmung bezeichnet (Übersicht: Anhang D, Tab. D.3). Bei der experimentellen Erprobung des thermisch gekoppelten Reaktoraufbaus wurde eine P TOX\_CH4\_1mod entsprechende oxidationsseitige Gaszusammensetzung gewählt, jedoch die Durchströmung verringert (Kap. 8).

Tab. C.2 ist um die oxidationsseitige Referenzzuströmung P TOX\_CH4\_1 ergänzt, die im Rahmen der Oxidationsexperimente zur Kinetikbestimmung genutzt wurde. Kap. 5.3, Tab. 5.2 zeigt dazu Varianten, bei denen der Gesamtmassenstrom, nicht jedoch die Eduktzusammensetzung geändert wurde. Die Gaszusammensetzung ist im Vergleich zu P TOX\_CH4\_1mod dadurch modifiziert, dass hier eine zusätzliche Stickstoff-Verdünnung vorgenommen wird.

**Tabelle C.2:** Referenzzuströmungen: Fluidmischungen, Gemischstoffdaten.  $T_0=1073$  K. Die Angaben zur Zuströmung beziehen sich auf die gesamte mikrostrukturierte Reaktorgeometrie (18 Parallelkanäle). Ausnahme:  $\dot{m}_{Kanal,i}$  - Zuströmung zu einem Einzelkanal.

Bezeichnung	P 9.3a2	P TOX_CH4_1	P TOX_CH4_1mod
Betriebspunkt	(1)		(1)
Reaktion	Reformierung ( $i=1$ ), S/C=3	Oxidation ( $i=2$ ) $\lambda_{ox}=1.2$	Oxidation ( $i=2$ ) $\lambda_{ox}=1.2$
Gesamtfluss $\dot{n}_{tot}^0 [\frac{mol}{h}]$	5.93	6.52	4.29
Molanteil $y_{CH_4,i}^0$	0.25	0.052	0.079
Molanteil $y_{O_2,i}^0$	0.00	0.12	0.19
Molanteil $y_{H_2O,i}^0$	0.75	0.00	0.00
Molanteil $y_{N_2,i}^0$	0.00	0.82	0.73
$\eta_{tot,i}^0 [Pa s] (T_0)$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$4.39 \cdot 10^{-5}$	$4.45 \cdot 10^{-5}$
$\rho_{tot,i}^g [\frac{kg}{m^3}] (T_0, \text{Eintritt})$	0.197	0.313	0.312
$\rho_{tot,i}^g [\frac{kg}{m^3}] (T_0, \text{Ggw.})$	0.131		
$\lambda_{tot,i}^g [\frac{W}{mK}] (T_0, \text{Eintritt})$	0.159	0.077	0.080
$D_{AB,i} [\frac{m^2}{s}] (T_0)$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$
$\dot{m}_{tot,i} [\frac{kg}{s}]$	$2.88 \cdot 10^{-5}$	$5.06 \cdot 10^{-5}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$
$\dot{m}_{Kanal,i} [\frac{kg}{s}]$	$1.60 \cdot 10^{-6}$	$2.81 \cdot 10^{-6}$	$1.84 \cdot 10^{-6}$
$\dot{V}_{tot,i}^0 [sccm]$	2242	2435	1601
$c_{p,i}^g [\frac{kJ}{kgK}] (T_0)$	2.89	1.23	1.33
$\dot{Q}_{SR,max} [W]$	-93	-	-
$\dot{Q}_{Ox,max} [W]$	-	75	75
$P_{el,BZ} [W]$	130	-	-



**Tabelle C.3:** Thermisch gekoppelte Reaktionsführung: Reaktormodelle/Strukturierungsvarianten. Gesamtlänge des Integrationsweges für alle Modelle:  $l_{ges}=138$  mm. Ende des Oxidationskatalysatorbereiches: stets bei 100 mm. *FP*: Verweis auf den jeweiligen Fixpunkt im längennormierten PDEX-Modell.

<b>Strukturierung M 1</b>		(Abb. 7.1)		
	Variante C 1-C 8	Variante C 9	Variante C 10	
$x_{ox}$ [mm]	10	10	10	
$x_{ref}$ [mm]	10	20	25	
<b>Strukturierung M 2</b>		(Abb. 7.7) - keine Varianten definiert		
<b>Strukturierung M 3</b>		(Abb. 7.13)		
	Variante C 3	Variante C 4a	Variante C 5	
$x_{ref,1}$ [mm]	33	35	33	
$x_{ox,1}$ [mm]	25	25	20	
$x_{ref,2}$ [mm]	63	63	63	
	Variante C 6	Variante C 7	Variante C 8	
$x_{ref,1}$ [mm]	33 (FP7)	35 (FP7)	33	
$x_{ox,1}$ [mm]	15 (FP4)	15 (FP4), 26 (FP5)	18 (FP4)	
$x_{ref,2}$ [mm]	63	63	63	

# Anhang D

## Thermisch gekoppelte Reaktionsführung: Stoffdaten, Parameter

### Beschreibung der Dichteänderung

Die Fluidgemischdichte ist in beiden Reaktionssystemen eine Funktion der Zustandsgrößen und damit ortsabhängig. Die jeweilige Fluidichte beeinflusst die Transportprozesse zwischen den katalytischen Wänden und der Kanalströmung (Kap. 6.5: Gl. 6.26, Gl. 6.28, Gl. 6.29).

Die Totaloxidation von Methan ist eine volumenbeständige Reaktion. Daher ist die verbrennungsseitige Fluidichte nur Änderungen entlang der Kanallaufänge unterworfen, die aus der ortsabhängigen Änderung der Fluidtemperatur resultieren. Dabei wird das Fluidgemisch als ideales Gas betrachtet. Zur Berechnung der ortsabhängigen Gemischdichte wird die Molmasse des Gasgemisches im Reaktoreintritt herangezogen. Angenommen wird dabei ein vernachlässigbarer Druckverlust entlang der Kanalstruktur.

Die molzahlerhöhenden Reaktionen der Dampf-Reformierung führen hingegen zu einer erheblichen Volumenstromzunahme. Eine Berücksichtigung der Dichteänderung erfolgt bei der Lösung der Bilanzgleichungen. Dazu wird die Gemischdichte im Gasraum der Reformierung ortsabhängig ausgehend von den Molanteilen  $y_{k,1}$  berechnet, die aus den Massenanteilen der Schlüsselkomponenten Methan und Wasserstoff bestimmt werden. Aus den Molanteilen  $M_k$  der  $N$  Komponenten folgt zunächst die lauffängenabhängige Molmasse  $M_{tot,1}$  des Gas-Dampf-Gemisches:

$$M_{tot,1}(z) = \sum_{k=1}^N y_{k,1}(z) M_k \quad (\text{D.1})$$

$$p_{tot,1} = \rho_{tot,1}^g(z) R_{tot,1}(z) T_1^K(z) = \rho_{tot,1}^g \frac{R_m}{M_{tot,1}} T_1^K \quad (\text{D.2})$$

**Tabelle D.1:** Modell zur Simulation der thermisch gekoppelten Reaktionsführung. Anhang C, Tab. C.2 zeigt ergänzende Daten zu den Zuströmbedingungen. Die genannten Flüsse beziehen sich auf den Gesamt-Eintrittsstrom, der je Blechstruktur 18 parallel angeordnete Einzelkanäle beströmt.

Bezeichnung	P 9.3p2	P TOX_CH4_1mod
Betriebspunkt	(1)	(1)
Reaktion	Reformierung ( $i=1$ ) S/C=3	Oxidation ( $i=2$ ) $\lambda_{ox}=1.2$
Gesamtfluss $\dot{n}_{tot,i}^0 [\frac{mol}{h}]$	5.93	4.29
$\dot{V}_{tot,i}^0$ [sccm]	2242	1601
$\dot{V}_{tot,i}(T_0)$ [ml/min]	8810	6289
$D_{eff}(T_0) [\frac{m^2}{s}]$	0.001	0.001
$\lambda_{eff}(T_0) [\frac{W}{mK}]$	0.001	0.001
$\alpha_i^{flat}(T_0) [\frac{kW}{m^2K}]$	0.53	0.46
$\alpha_i^{rib}(T_0) [\frac{kW}{m^2K}]$	0.89	0.57
$\alpha'_{rib,i}(T_0) [\frac{kW}{m^2K}]$ (50 $\mu m$ )	3.18	1.60
$\alpha'_{rib,i}(T_0) [\frac{kW}{m^2K}]$ (20 $\mu m$ )	7.94	4.00

Damit ergibt sich für die reformierungsseitige Gemischdichte über das ideale Gasgesetz (Gl. D.2) unter Annahme einer inkompressiblen Strömung:

$$\rho_{tot,1}^g(z) = p_{tot,1} \frac{M_{tot,1}(z)}{R_m \cdot T_1^K(z)} \quad (D.3)$$

### Stoffdaten

Alle Stoffdaten werden auf eine mittlere Betriebstemperatur des Reaktors bezogen, die mit  $T_0=800$  °C festgesetzt wird. Ein Reaktorbetrieb bei einem Absolutdruck von  $p_{tot}=10^5$  Pa wird angenommen und ist in guter Näherung gegeben. Die Auswirkungen des Strömungsdruckverlusts auf die reformierungsseitige Gleichgewichtszusammensetzung sowie die Stoffdaten sind zu vernachlässigen.

Die Wärmekapazität der Reinstoffe einschließlich des Feststoffes wird ausgehend von Polynomansätzen für die Bezugstemperatur  $T_0$  berechnet (Tab. D.5). Unter der Annahme, dass ein Gemisch idealer Gase vorliegt, wird entsprechend den Molanteilen im Edukt-Gemisch gemittelt [93].

### Dampf-Reformierung (Methan): Thermodynamische Reaktionsgleichgewichte

Die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten wurde sowohl im Rahmen der Parameterschätzung unter Nutzung des Werkzeuges MATLAB sowie im Rahmen der modell-

**Tabelle D.2:** Modell zur Simulation der thermisch gekoppelten Reaktionsführung (Kap. 7): Stoffdaten/Geometrie der Blechstrukturen. Der Querschnitt der fluidführenden Strukturen ist im Hauptteil der Arbeit abgebildet (Abb. 6.6: Kanalstruktur mit Stegen, Abb. 6.7: Kanalstruktur ohne Stege). Fluidraum 1: zugeordnet der Blechstruktur 1 (Reformierung). Fluidraum 2: zugeordnet der Blechstruktur 2 (Oxidation). Querschnittsangaben zur Blechstärke 2 mm bilden die Basis für ergänzende Simulationsrechnungen (Kap. 7.2.4).

Bezeichnung	Symbol	Wert
Feststoffdichte Reaktorwerkstoff	$\rho_s(T_0) [\frac{kg}{m^3}]$	8470
Wärmekapazität Feststoff	$c^s (T_0) [\frac{kJ}{kgK}]$	0.62
Wärmeleitfähigkeit Feststoff [92, S. 3]	$\lambda^s (T_0) [\frac{W}{mK}]$	0.0275
Integrationslänge (vgl. Abb. 7.1)	$l_K [m]$	0.138
Absolute Gesamtbreite Modellgebiet	$s_{mod} [m]$	$2.21 \cdot 10^{-3}$
Freier Kanalquerschnitt, Fluidraum 1	$A_{L,1}^{rib} [m^2]$	$9.45 \cdot 10^{-7}$
Freie Kanalquerschnitt, Fluidraum 2	$A_{L,2}^{rib} [m^2]$	$5.91 \cdot 10^{-7}$
Katalyt. Kanalumfang reformierungsseitig	$U_{Cat,1}^{rib} [m]$	$2.87 \cdot 10^{-3}$
Katalyt. Kanalumfang oxidationsseitig	$U_{Cat,2}^{rib} [m]$	$2.53 \cdot 10^{-3}$
Nicht-katalyt. Kanalumfang, Fluidraum 1	$U_{rib,1}^{flat} [m]$	$1.63 \cdot 10^{-3}$
Nicht-katalyt. Kanalumfang, Fluidraum 2	$U_{rib,2}^{flat} [m]$	$1.79 \cdot 10^{-4}$
Materialquerschnitt, Blech 1, Stärke 1 mm	$A_{tot,1}^{s,rib} [m^2]$	$1.22 \cdot 10^{-6}$
Materialquerschnitt, Blech 2, Stärke 1 mm	$A_{tot,2}^{s,rib} [m^2]$	$1.74 \cdot 10^{-6}$
Materialquerschnitt, Blech 1, Stärke 2 mm	$A_{tot,1}^{s,rib} [m^2]$	$3.44 \cdot 10^{-6}$
Materialquerschnitt, Blech 2, Stärke 2 mm	$A_{tot,2}^{s,rib} [m^2]$	$4.12 \cdot 10^{-6}$
Breite der Stege, Blechstruktur 1	$b_1^{rib} [m]$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
Breite der Stege, Blechstruktur 2	$b_2^{rib} [m]$	$3.8 \cdot 10^{-4}$
Freie Kanalhöhe Fluidraum 1	$h_{K,1} [m]$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
Freie Kanalhöhe Fluidraum 2	$h_{K,2} [m]$	$6.0 \cdot 10^{-4}$
Hydr. Durchmesser Fluidraum 1	$d_{h,1} [mm]$	0.855
Hydr. Durchmesser Fluidraum 2	$d_{h,2} [mm]$	0.557
washcoat Dicke	$s_{wc} [mm]$	0.020

**Tabelle D.3:** Simulation der thermisch gekoppelten Reaktionsführung (Kap. 7.2.3): Betriebspunkte. Diese Massenstromkombinationen definieren in Verbindung mit der Eduktzusammensetzung gemäß Tab. C.2 (Betriebspunkt 1) die Eduktzuflüsse je Kanal bezogen auf eine Kombination aus zwei Blechstrukturen (Kap. 7.1.3, Abb. 7.13).

Betriebspunkt	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
$m_{Kanal,1} [\frac{kg}{s}]$	1.60e-6	7.70e-7	2.40e-6	2.72e-6	2.40e-6
Rel. Durchsatz (Reformierung)	100 %	48 %	150 %	170 %	150 %
Rel. Durchsatz (Oxidation)	100 %	48 %	123 %	123 %	110 %
$m_{Kanal,2} [\frac{kg}{s}]$	1.84e-6	8.86e-7	2.26e-6	2.26e-6	2.03e-6

**Tabelle D.4:** Modell zur Simulation der thermisch gekoppelten Reaktionsführung: Standard der Parametrierung (Referenz). Auf gegebenenfalls abweichende Parametrierungen wird in Kap. 7 in der Abbildungsbezeichnung der jeweiligen Simulationsrechnung hingewiesen.

Größe	Wert
Eintrittstemperatur beider Eduktströme	750 °C
Eduktzusammensetzungen	siehe Tabelle D.1
Stoff-/Geometriedaten	siehe Tabelle D.2
Abstand der Blechlagen $s_{rib}$ (Abb. 6.3)	50 $\mu\text{m}$
Massenströme entsprechend	Betriebspunkt B 1 (Tab. D.3)
Temperatur (Integrationsstart)	750 °C
Integrationsdauer	10000 s
Referenz-Kinetikparameter: Oxidation	r_TOx_3 (Kap. 5.5, Tab. 5.6)
Referenz-Kinetikparameter: Reformierung	r_SR_0 (Kap. 4.4.1, Tab. 4.6)

**Tabelle D.5:** Spez. Wärmekapazität der Eduktkomponenten bei  $T_0=1073$  K,  $p=0.1$  MPa. Datenquelle: [94].

Komponente	Wert [kJ/kgK]	Komponente	Wert [kJ/kgK]
CH <sub>4</sub>	4.53	O <sub>2</sub>	1.10
H <sub>2</sub> O	2.34	N <sub>2</sub>	1.04

**Tabelle D.6:** Methan-Dampf-Reformierung: Parametrierung zur kompakten Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichte (Kap. 6.4.2, Gl. 6.4, Gl. 6.5).  $p_{tot}=0.1$  MPa.

$a_{1,1} = -1.68204 \cdot 10^4 K$	$A_{K,1} = 1.92738 \cdot 10^{10}$
$a_{1,2} = -1.68204 \cdot 10^4 K^2$	$A_{K,2} = 1.90857 \cdot 10^{-2}$
$a_{1,3} = -3.53674 \cdot 10^9 K^3$	
$a_{1,4} = -4.32539 \cdot 10^3 K$	

gestützten Untersuchungen zur Kopplung beider Reaktionen mit dem Werkzeug PDEX durchgeführt. Die Modellumsetzung für das Werkzeug PDEX nutzt eine vereinfachte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, die in Kap. 6.4.3 eingeführt worden ist. Tab. D.6 zeigt die zugehörigen Konstanten.

Im Rahmen der Parameterschätzung mit dem Werkzeug *Matlab* werden die Gleichgewichtskonstanten  $K_{y,1}$  sowie  $K_{y,2}$  zur Beschreibung der Dampfreformierung auf nachfolgende Weise berechnet.  $K_{y,3}$  ergibt sich unmittelbar gemäß Gl. 4.9 aus diesen Werten. Die Berechnung basiert auf Standardreaktionsenthalpien, die auf 25 °C und  $p=10^5$  Pa bezogen sind und der Literatur entnommen wurden [95]. Die Umrechnung der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_{R,l}^0$  auf die zur Gleichgewichtsberechnung genutzte Temperatur  $T$  wird mit Hilfe des *Kirchhoffschen Gesetzes* durchgeführt [96, S. 72]:

$$\Delta H_{R,l}^0(T) = \Delta H_{R,l}^0(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_k \nu_{k,1}^{het,l} c_{p,k}^m dT \quad (D.4)$$

Die temperaturabhängigen molaren Wärmekapazitäten  $c_{p,k}^m$  werden dabei durch Polynomfunktionen angenähert. Über die *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* (Gl. D.5) kann mittels Gl. D.4 durch Substitution  $\Delta G_{R,l}^0(T)$  berechnet werden.

$$\left( \frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_p = \frac{-H}{T^2} \quad (D.5)$$

Die zugehörige Integrationskonstante entspricht der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G_{R,l}^0(T_0 = 298K)$ . Wie Gl. D.6 zeigt, wird diese Enthalpie wiederum für jede Reaktion  $l$  aus den freien Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta G_{f,l}^0$  berechnet (Datenquelle der Bildungsenthalpien: [31, S. 8],  $p_{tot}=0.1$  MPa):

$$\Delta G_{R,l}^0(T_0) = \sum_k \nu_{k,1}^{het,l} \Delta G_{f,l}^0(T_0) \quad (D.6)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{\frac{p}{p^0},l}$  bei der betrachteten Temperatur  $T$  folgt dann für die

Bruttoreaktion  $l$  mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{R,l}^0$  ( $p^0=0.1$  MPa):

$$K_{\frac{p}{p^0},l}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R,l}^0(T)}{R_m T}\right) \quad (\text{D.7})$$

Bei idealer Gasphase ergibt sich als Gleichgewichtskonstante  $K_{y,l}$ , zugeordnet zur Reformierungs-Reaktion  $l$  im Kanal 1 bei  $p^0=p_{tot}=0.1$  MPa:

$$K_{y,l} = \prod_k y_k^{\nu_{k,1}^{het,l}} = K_{\frac{p}{p^0},l} \left(\frac{p_{tot}}{p^0}\right)^{-\sum_k \nu_{k,1}^{het,l}} \quad (\text{D.8})$$

Der Bezugsdruck der Stoffdaten  $p^0$  und der Gesamtdruck  $p_{tot}$  in der vorliegenden Anwendung sind gleich. Daher entsprechen sich hier beide Gleichgewichtskonstanten.

# Literaturverzeichnis

- [1] FRAUHAMMER, J.: *Ein neues Gegenstrom-Reaktorkonzept für endotherme Hochtemperaturreaktionen*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2002
- [2] DIVERSE: *EUR 20336- World energy, technology and climate policy outlook 2030 - WETO*. Luxembourg : European Commission, 2003
- [3] N.N.: *Mikro-KWK: Motoren, Turbinen, Brennstoffzellen / ASUE Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V.* 2001 ( Best.-Nr. 05 12 01). – Forschungsbericht
- [4] N.N.: *Stationäre Brennstoffzellen - Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten, Stand der Technik, Perspektiven / ASUE Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V.* 2000 ( Best.-Nr. 05 09 00). – Forschungsbericht
- [5] KVAMSDAL, H.M. ; SVENDSEN, H.F. ; HERTZBERG, T. ; OLSVIK, O.: Dynamic simulation and optimization of a catalytic steam reformer. In: *Chem. Eng. Sc.* 54 (1999), S. 2697–2706
- [6] ADELMAN, S.T. ; HOFFMAN, M.A. ; BAUGHN, J.W.: A Methane-Steam Reformer for a Basic Chemically Recuperated Gas Turbine. In: *Transactions of the ASME* 117 (1995), S. 16–23
- [7] NAIR, M. P. S.: Use monitoring programs to improve ammonia plant uptime. In: *Hydrocarbon processing* 79 (2000), Nr. 2
- [8] OGDEN, J.M.: Review of small stationary reformers for hydrogen production - Report to the international energy agency / Princeton - Center for Energy and Environmental Studies. 2001. – Report
- [9] GLÖCKLER, B. ; KOLIOS, G. ; EIGENBERGER, G.: Analysis of a novel reverse-flow reactor concept for autothermal methane steam reforming. In: *Chemical Engineering Science* 58 (2003), S. 593–601
- [10] HARRISON, Douglas P. ; ORTIZ, Alejandro L.: Sorption Enhanced Steam-Methane Reforming. In: *2000 AIChE Annual meeting*. Los Angeles, CA, 2000



- [11] VOECKS, G. E.: Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology, Applications. (Hrsg.: Vielstich, W.; Gasteiger, H.; Lamm, A.) Volume 3. Fuel Cell Technology And Applications: Part 1. Chapter 20: Alternative design possibilities for integrated fuel processors. Wiley, 2003, S. 230–235
- [12] KOLIOS, G. ; FRAUHAMMER, J. ; EIGENBERGER, G.: Autothermal fixed-bed reactor concepts. In: *Chem. Eng. Sc.* 55 (2000), S. 5945–5967
- [13] FRAUHAMMER, J. ; EIGENBERGER, G. ; VON HIPPEL, L. ; ARNTZ, D.: Ein neuartiges Reaktorkonzept für endotherme Hochtemperaturreaktionen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 70 (1998)
- [14] ANNALAND, M. van S.: *A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions*, Twente (NL), Ph.D. thesis, 2000
- [15] POLMAN, E.A. ; DER KINDEREN, J.M. ; THUIS, F.M.A.: Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating. In: *Catalysis Today* 47 (1999), S. 347–351
- [16] STITT, E.H. ; ABBOTT, P.E.J. ; CROMARTHY, B.J. ; CREWDSON, B.J.: Emerging Trends in Syngas and Hydrogen. In: *CatCon 2000 Conference - Worldwide Catalyst Industry Conference*. Houston, USA : The Catalyst Group., 2000, S. 20
- [17] KERSHENBAUM, L.S. ; ALPAY, E. ; CHADWICK, D.: Strategies for Enhanced Conversion and Yields in Catalysed Reversible Reactions. In: *Colloquium on Chemical Reaction Engineering*. Hungary, 1999
- [18] ZANFIR, M. ; GAVRIILIDIS, A.: An Investigation of Catalytic Plate Reactors by means of Parametric Sensitivity Analysis. In: *ECCE 2001* (2001)
- [19] WALTER, St. ; LIAUW, M.A.: Fast Concentration cycling in microchannel reactors. In: EHRFELD, W. (Hrsg.): *IMRET 4*. Atlanta, 2000, S. 209–214
- [20] WÖRZ, O. ; JÄCKEL, K.-P. ; RICHTER, Th. ; WOLF, A.: Mikroreaktoren - Ein neues, wirksames Werkzeug für die Reaktorentwicklung. In: *CIT* 72 (2000), Nr. 5, S. 460–463
- [21] JANICKE, M. ; HOLZWARTH, A. ; FICHTNER, M. ; SCHUBERT, K. ; SCHÜTH, F.: A Microstructured Catalytic Reactor/Heat Exchanger for the Controlled Catalytic Reaction between H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. In: CORMA, A. (Hrsg.) ; MELO, F.V. (Hrsg.) ; MENDIOROZ, S. (Hrsg.) ; FIERRO, J.L.G. (Hrsg.): *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 Bd. 1, 2000, S. 437–442

- [22] HAGENDORF, U. ; JANICKE, M. ; SCHÜTH, F. ; SCHUBERT, K. ; FICHTNER, M.: A Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-reaction in the explosion regime. In: EHRFELD, W. (Hrsg.) ; RINARD, I. (Hrsg.) ; WEGENG, R.S. (Hrsg.): *2nd International Conference on Microreaction Technology*. New Orleans, USA, 1998, S. 81–87
- [23] SRINIVASAN, R. ; FLOYD, T. ; HSING, I-Ming ; RYLEY, J. F. ; HAROLD, M. ; JENSEN, K. F. ; SCHMIDT, M.: Micromachined Chemical Reactors for Heterogenously Catalyzed Partial Oxidation Reactions. In: *AICHE's 1997 Annual Meeting*, 1997
- [24] DE MAS, N. ; JACKMAN, J. ; SCHMIDT, M.A. ; JENSEN, K.F.: Microchemical Systems for Direct Fluorination of Aromatics. In: MATLOSZ, M. (Hrsg.) ; EHRFELD, W. (Hrsg.) ; BASELT, J.P. (Hrsg.): *IMRET 5: Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology*. Strasbourg, 2002, S. 60–67
- [25] KURSAWE, Hönicke D.: Epoxidation of Ethene with pure Oxygen as a Model Reaction for Evaluating the Performance of Microchannel Reactors. In: EHRFELD, W. (Hrsg.): *IMRET 4*. Atlanta, 2000, S. 153–166
- [26] TAYLOR, G.I.: Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube. In: *Proc. Soc. 219 A* 186 (1953)
- [27] HESSEL, V.: Mikroverfahrenstechnik: Komponenten - Anlagenkonzeption - Anwenderakzeptanz - Teil 3. In: *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), Nr. 4, S. 381–400
- [28] HESSEL, V. ; LÖWE, H.: Microchemical Engineering: Components, Plant Concepts User Acceptance - Part I. In: *Chem. Eng. Technol.* 26 (2003), Nr. 1, S. 13–24
- [29] EHRFELD, W. ; HESSEL, V. ; LÖWE, H.: *Microreactors: new technology for modern chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000
- [30] JOHNSTON, A. ; LEVY, W. *Patentanmeldung WO 01/54806 A1: Chemical Reactor with heat exchanger*. 2001
- [31] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: Catalytic Steam Reforming. In: ANDERSEN, J. R. (Hrsg.): *Catalysis - Science and Technology* Bd. 5. Berlin : Springer Verlag, 1984, S. 1–117
- [32] DE DEKEN, J.C. ; DEVOS, E.F. ; FROMENT, G.F.: Steam Reforming of Natural Gas: Intrinsic Kinetics, Diffusional Influences, and Reactor Design. In: WEI, J. (Hrsg.) ; GEORGAKIS, C. (Hrsg.): *Chemical Reaction Engineering*. Washington, D.C. : American Chemical Society, 1982, S. 182–197
- [33] ARMOR, J. N.: The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. In: *Applied Catalysis A:General* 176 (1998), S. 159–176

- [34] DYBKJAER: Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. In: *Fuel Processing Technology* 42 (1995), S. 85–107
- [35] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. ; ALSTRUP, I.: Innovation and science in the process industry: Steam reforming and hydrogenolysis. In: *Catalysis Today* 53 (1999), S. 311–316
- [36] TRIMM, D.L.: Coke formation and minimization during steam reforming reactions. In: *Catal. Today* 37 (1997), S. 233–238
- [37] TRIMM, D.L.: Catalysts for the control of coking during steam reforming. In: *Catalysis Today* 49 (1999), S. 3–10
- [38] ALPTEKIN, Gokhan O. ; COPELAND, Robert J. ; DUBOVIK, Margarita: Coke Tolerant Catalysts for Steam Reforming of Methane. In: *6th Natural Gas Conversion Symposium*. Alaska, 2001
- [39] VAN HOOK, J.: Methane-Steam Reforming. In: *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 21 (1980), Nr. 1, S. 1–51
- [40] ELNASHAIE, S.S.E.H. ; AL-UBAID, A.S. ; SOLIMAN, M.A. ; ADRIS, A.M.: On the Kinetics and Reactor Modelling of the Steam Reforming of Methane - A Review. In: *J. Eng. Sci.* 14 (1988), S. 247– 273
- [41] BORUP, Rod L.: Fuel Constituent Effect on Fuel Processor Performance for Hydrogen Production for Fuel Cells. In: *2000 AIChE Annual meeting*. Los Angeles, CA, 2000
- [42] DRESCHER, I.: *Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung*, RWTH Aachen, Dissertation, 1999
- [43] LEVENT, M. ; GUNN, D.J. ; EL-BOUSSIFFI, M.A.: Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003), Nr. 9, S. 945–959
- [44] XU, J. J. ; FROMENT, G.F.: Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. In: *AIChE Journal* 35 (1989), Nr. 1, S. 88–96
- [45] XU, J. J. ; FROMENT, G.F.: Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation. In: *AIChE Journal* 35 (1989), Nr. 1, S. 97–103
- [46] KHOMENKO, A.A. ; APEL'BAUM, L.O. ; SHUB, F.S. ; SNAGOVSKII, Y.S. ; TEMKIN, M.I.: Kinetics of the Reaction of Methane with Water Vapor and the Reverse Reaction of Hydrogenation of Carbon Monoxide on the Surface of Nickel. In: *Kinet. Catal.* 12 (1971), S. 367–373

- [47] ELNASHAIE, S.S. ; ADRIS, A. ; SOLIMAN, M.A. ; AL-UBAID, A.S.: Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas Using Heterogeneous Models. In: *Can. J. Chem. Engng* 70 (1992), S. 786–793
- [48] RAJESH, J.K. ; GUPTA, S.K. ; RANGAIAH, G.P. ; RAY, A.K.: Multiobjective Optimization of Steam Reformer Performance Using Genetic Algorithm. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000), S. 706–717
- [49] AVCI, A. K. ; TRIMM, D. L. ; ILSSEN ONSAN, Z.: Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane. In: *Chem. Eng. Sc.* 56 (2001), Nr. 2, S. 641–649
- [50] DICKS, A.L. ; JONES, S.L. ; JUDD, R. ; POINTON, K.D. ; GOUGH, A.: Assessment of advanced catalyst performance and fabrication options for a compact steam reformer / Newcastle University. 2001. – Contractor Report (Contractor: Advantica Technologies Ltd.)
- [51] N.N.: *Process Innovation and Intensification Centre: Catalytic Plate Reactors*. 2002. – siehe <http://www.ncl.ac.uk/ceam/piic/cpr/cpr.htm> (Zugriffsdatum: 23.06.2003)
- [52] CHARLESWORTH, R. ; GOUGH, A. ; RAMSHAW, C.: Combustion and steam reforming of methane on thin layer catalysts for use in catalytic plate reactors. In: *4th UK/National Conference on Heat Transfer*, 1995, S. 85–89
- [53] SCHILDHAUER, T.: *Heat Transfer Improvement for Catalytic Reactors*. 2002. – siehe [http://lem.web.psi.ch/c\\_dehydr.htm](http://lem.web.psi.ch/c_dehydr.htm) (Zugriffsdatum: 16.10.2002)
- [54] GOULDING, P. ; JUDD, R. ; DICKS, A.L. *Patentanmeldung WO 2001010773 A1: Compact Reactor*. Anmeldedatum 31.07.2000 , Veröffentlichungsdatum 15.02.2001
- [55] GRITSCH, Achim ; KOLIOS, G. *Persönliche Kommunikation: Thermisch gekoppelte Durchführung der Dampf-Reformierung und der katalytischen Verbrennung von Methan*. 2001-2003
- [56] FRAUHAMMER, J. ; KOLIOS, G. ; EIGENBERGER, G. *Autotherme Reaktorschaltung zur direkten Kopplung endothermer und exothermer Reaktionen (Patentanmeldung WO 01/32302A1)*. 2001
- [57] BOSCH, Alexander: *Automatisierung einer Versuchsanlage zur alternativen Energiegewinnung durch Reformierung von Gasen*, FH Esslingen, Diplomarbeit, Betreuer: Prof. Dr. Rainer Gräf, 2001

- [58] SCHWERIN, M. v.: *Numerische Methoden zur Schätzung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei der katalytischen Methankonversion und Optimierung von Essigsäure- und Methanprozessen*, Universität Heidelberg, Diss., 1998
- [59] KITTRELL, J.R.: Mathematical Modelling of Chemical Reactions. In: *Adv. Chem. Eng.* 8 (1970), S. 97–183
- [60] SCHWETLICK, H.: Nichtlineare Parameterschätzung: Modelle, Schätzkriterien und numerische Algorithmen / GAMM-Mitteilungen. 1991 ( Heft 2, 13-51). – Forschungsbericht
- [61] SHAH, R.K. ; LONDON, A.L.: *Laminar Flow Forced Convection in Ducts: A Source Book for Compact Heat Exchanger Analytical Data*. New York, San Francisco, London : Academic Press, 1978
- [62] SCHNELL, C.R.: Reaction Mechanism of Steam Reforming. In: *J. Chem. Soc. (B)* 158 (1970)
- [63] CULLIS, C.F. ; KEENE, D.E. ; TRIMM, D. L.: Pulse flow reactor studies of the oxidation of methane over palladium catalysts. In: *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971), S. 864–876
- [64] LEE, J.H. ; TRIMM, D. L.: Catalytic Combustion of Methane. In: *Fuel Processing Technology* 42 (1995), S. 339–359
- [65] YU YAO, Yung-Fang: Oxidation of Alkanes over Noble Metal Catalysts. In: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980), S. 293–298
- [66] RIBEIRO, F.H. ; CHOW, M. ; DALLA BETTA, R.A.: Kinetics of the Complete Oxidation of Methane Over Supported Palladium Catalysts. In: *Journ. of Catalysis* 146 (1994), S. 537–544
- [67] LOPEZ, E. ; SCHBIB, N. S. ; GÍGOLA, C.E. ; BUCALA, V.: Influence of the Methane Combustion Kinetic Model on the Operating Conditions of an Autothermal Catalytic Reactor. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), S. 5199–5205
- [68] FREYTAG, Heinz H. ; BOBERG, F.: *Handbuch der Raumexplosionen*. Weinheim : Verlag Chemie, 1965
- [69] BABOVIC, M. ; GOUGH, A. ; RAMSHAW, C.: Catalytic Combustion of Mixtures of Methane and Air in Narrow Channels. In: *5th European Congress on Catalysis (Europacat V)*. Limerick, Ireland, 2001

- [70] VESER, G.: Experimental and Theoretical Investigation of H<sub>2</sub>-Oxidation in a High-Temperature Catalytic Microreactor. In: *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001), S. 1265 – 1273
- [71] DUPONT, V. ; ZHANG, S.-H. ; WILLIAMS, A.: High-Temperature Catalytic Combustion and Its Inhibition of Gas-Phase Ignition. In: *Energy & Fuels* 16 (2002), Nr. 6
- [72] MANTZARAS, J. ; APPEL, C. ; BENZ, P.: Catalytic combustion of methane/air mixtures over platinum: homogeneous ignition distances in channel flow configurations. In: *Proceedings of the Combustion Institute* Bd. 28, 2000, S. 1349–1357
- [73] LEFEBVRE, A. ; FREEMAN, W. ; COWELL, L.: Spontaneous Ignition Delay Characteristics of Hydrocarbon Fuel/air Mixtures / NASA. 1986. – Contractor Report CR-175064
- [74] HAYES, R.E. ; KOLACZKOWSKI, S.T.: *Introduction to Catalytic Combustion*. Gordon and Breach Science Publishers, 1997
- [75] WALTER, D.C. ; FERNANDEZ-PELLO, A.C.: Microscale Combustion: Issues and Opportunities. In: *Chemical and Physical Processes of Combustion*. Hilton Head, South Carolina : Eastern States Section of the Combustion Institute, 2001, S. 33–40
- [76] MILIUS, D.L. ; VARTULI, J.S. ; AKSAY, I.A. ; GAJDECZKO, B.F. ; VICAN, J. ; DRYER, F.L.: Development of a Microreactor as a Thermal Source for MEMS Power Generation. In: *Chemical and Physical Processes of Combustion*. Hilton Head, South Carolina : Eastern States Section of the Combustion Institute, 2001, S. 373–376
- [77] BURCH, R. ; HAYES, M.J.: C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts. In: *J. Mol. Cat.: A Chemical* 100 (1995), Nr. 13
- [78] DATYE, A.K.: Restructuring of Heterogeneous Catalysts. In: *Eleventh DOE/BES Heterogeneous Catalysis and Surface Science Meeting*. Rockville, Maryland, 2000
- [79] OH, S.E. ; MITCHELL, P.J. ; SIEWERT, R.M.: Methane Oxidation over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts with and without Cerium Additives. In: *J. Catal.* 132 (1991), S. 287–301
- [80] HOLLEMAN, F.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie / Holleman-Wiberg*. Bd. 101. Berlin; New York : deGruyter, 1995
- [81] WIDENMEYER, M. ; ANDERSCH, S. *Persönliche Kommunikation: Oxidationsstufenwechsel / Katalysatorfärbungen*. Mai 2003

- [82] ANDERSCH, S. *Persönliche Kommunikation: Hr. Stefan Andersch (Umicore AG & Co. KG): Oxidationsstufenwechsel / Katalysatorfärbungen (Ergebnis XPS-Analytik, Oberflächenanalytik ohne Sputtern)*. Mai 2004
- [83] DALLA BETTA, R.A. ; LÖFFLER, D.G.: Selectivity Considerations in Methane Catalytic Combustion. In: WARREN, B.K. (Hrsg.) ; OYAMA, S.T. (Hrsg.): *Heterogenous Hydrocarbon Oxidation*. Washington, D.C. : American Chemical Society, ACS Symposium Series 638, 1996
- [84] BERGER, R.J. ; MARIN, G.B.: Investigation of Gas-Phase Reactions and Ignition Delay Occurring at Conditions Typical for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), S. 2582–2592
- [85] KAPTEIJN, F. ; MOULIJN, J.A.: Rate Procurement and Kinetic Modeling. In: ERTL, G. (Hrsg.): *Handbook of heterogeneous catalysis* Bd. 3. Weinheim : VCH, 1997, S. 1200
- [86] FAKHRAI, Reza: *Combustion of Gasified Biomass in Gas Turbines*. 2002. – <http://www.egi.kth.se/ekv/research/project01.asp> (Zugriffsdatum: 10.01.2002)
- [87] FRAUHAMMER, J. ; FRIEDRICH, G. ; KOLIOS, G. ; KLINGER ; EIGENBERGER, G. ; VON HIPPEL, L. ; ARNTZ, D.: Anströmkonzepte für einen monolithischen Gleich- oder Gegenstromreaktor. In: *Chemie Ingenieur Technik* 71 (1999), Nr. 3, S. 222–226
- [88] VAN MALE, Poul: Heat and Mass Transfer in a Square Micro Channel with Asymmetrical Boundary Conditions. In: *Spring Meeting*. Hilton New Orleans Riverside, New Orleans, LA, 2002
- [89] RAMANATHAN, K. ; BALAKOTAIAH, V. ; WEST, David H.: Light-off criterion and transient analysis of catalytic monoliths. In: *Chem. Eng. Sc.* 58 (2003), Nr. 8, S. 1381–1405
- [90] FRAUHAMMER, J.: *Numerische Lösung von eindimensionalen parabolischen Systemen mit adaptiven Gittern, Teile 1-4*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit Nr. 4621, 1995
- [91] ANDERSCH, S. *Persönliche Kommunikation: Maximaltemperatur Oxidationskatalysator*. Mai 2002
- [92] N.N.: Nicrofer 7216 - alloy 600, Werkstoffdatenblatt Nr. 4107, Ausgabe August 1988 (Revision 2003) / Thyssen Krupp VDM GmbH. 2003. – Forschungsbericht

- [93] LUCAS, K. ; LUCKAS, M.: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften, Blatt Da 23. In: CHEMIEINGENIEURWESEN, Gesellschaft Verfahrenstechnik u. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas : Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. 8. Berlin : Springer, 1997
- [94] STRAUB, J. ; LIEBERAM, A.: Stoffwerte (Gruppe Db), kalorische und kritische Daten (Gruppe Dc). In: *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. 8. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York : Verein Deutscher Ingenieure, GVC VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 1997
- [95] GURVICH, L. V. ; IORISH, V.S. ; YUNGMAN, V.S. ; DOROFEEVA, O.V.: Thermodynamic Properties as a Function of Temperature. In: LIDE, D.R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 1998, S. 5–61 ff.
- [96] GMEHLING, J. ; KOLBE, B.: *Thermodynamik*. 2., überarb. Aufl. Weinheim, New York, Cambridge : VCH, 1992