

Wärmeintegrierte Reaktorkonzepte für katalytische Hochtemperatur-Synthesen am Beispiel der dezentralen Dampfreformierung von Methan

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

vorgelegt von

Achim Gritsch

geboren in Balingen

Hauptberichter : Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger
Mitberichter : Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern

Tag der mündlichen Prüfung: 01. 10. 2007

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart
2008

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger. Für die finanzielle Förderung des Forschungsprojekts bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr dankbar. Ich danke allen die zum Gelingen dieser Arbeit durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger für die Betreuung der Arbeit und die wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie für das große Engagement und Interesse an meiner Arbeit. Für das entgegengebrachte Vertrauen und den Freiraum eigene Ideen zu entwickeln und zu verwirklichen bedanke ich mich ausdrücklich.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern vom MPI in Magdeburg bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Mitberichts und die zügige Begutachtung meiner Arbeit.

Mein Kollege Grigorios Kolios hat sowohl durch seine wertvollen Beiträge und Ratschläge wie auch durch die konstruktiven Diskussionen maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Dafür bedanke ich mich herzlich bei Ihm.

Ohne die tatkräftige und kreative Mitarbeit von Herrn Friedrich durch zahlreiche Entwicklungen und Konstruktionen wären die experimentellen Arbeiten in dieser Form nicht möglich gewesen. Für die Unterstützung bei der Fertigung der Apparate bedanke ich mich herzlich bei der Werkstatt, allen voran Herrn Lorenz und Herrn Schuhmacher. Meinem Kollegen Andreas Weller danke ich für die große Hilfsbereitschaft und Unterstützung im experimentellen Alltag. Ebenso gilt mein besonderer Dank den motivierten Diplom- und Studienarbeitern sowie den Hiwis, von denen ich exemplarisch Christoph Stockert und Andreas Kloz nennen möchte.

Das exzellente fachliche Umfeld und die kollegiale und menschliche Atmosphäre am Institut hat entscheidend dazu beigetragen, dass ich mich dank der angenehmen Zusammenarbeit mit einer Vielzahl von Kolleginnen und Kollegen am ICVT stets sehr wohl gefühlt habe und mir meine Zeit am Institut in sehr guter Erinnerung bleiben wird. Insbesondere bei meinem Zimmerkollegen Achim Schüle möchte ich mich für die freundschaftliche Zusammenarbeit über die Jahre hinweg besonders bedanken.

Am Ende gilt mein herzlicher Dank meinen Eltern, die mir diesen Weg eröffnet haben und nicht zuletzt meiner lieben Frau Sandra für Ihr Verständnis und die große Unterstützung mit der Sie mir den Rücken frei gehalten hat.

Stuttgart, März 2008

Achim Gritsch

Für meine Frau Sandra

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Abkürzungen	VII
Abstract	1
Zusammenfassung	7
1 Einleitung	13
1.1 Endotherme Hochtemperatursynthesen	13
1.2 Ziele und Inhalt dieser Arbeit	15
2 Wärmeintegrierte Reaktoren und Wärmerückgewinnung	17
2.1 Literaturüberblick	17
2.1.1 Simultan-autothermer Prozess – adiabater Reaktor	18
2.1.2 Regenerativer Prozess – Strömungsumkehrreaktor	19
2.1.3 Rekuperativer Prozess – Wärmetauscher-Reaktor	21
2.2 Grundlagen der Synthesegasherstellung	26
2.2.1 Wasserdampfreformierung von Methan	26
2.2.2 Wärmeversorgung durch katalytische Verbrennung	28
2.3 Wärmetauscher-Reaktoren zur Synthesegasherstellung	31
2.3.1 Stoff- und Energiebilanzen	31
2.3.2 Wärmerückgewinnung in einem Gegenstromwärmetauscher	34
2.3.3 Funktionsprinzip und Strömungskonfigurationen	38
2.4 Der Faltapparat zur technischen Realisierung	39
3 Das Modell des Faltreaktors und der Wärmetauscher	43
3.1 Herleitung der Bilanzgleichungen	43
3.1.1 Materialbilanz	45
3.1.2 Energiebilanz	46
3.2 Das Modell des Faltapparats	46
3.2.1 Strömungskonfigurationen und Strukturierung	46
3.2.2 Modellgleichungen	47
3.2.3 Reaktionsgeschwindigkeitsansätze	52
3.2.4 Modellparameter	55

3.3	Numerische Lösung	58
4	Wärmeversorgung und Energieintegration in Faltreaktoren	63
4.1	Gleich- und Gegenstromführung der Prozessgase	64
4.1.1	Gegenstromreaktor mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas	65
4.1.2	Separater Gegenstromreaktor mit entkoppelter Wärmerück- gewinnung	70
4.1.3	Separater Gleichstromreaktor mit entkoppelter Wärmerück- gewinnung	74
4.1.4	Sensitivitätsanalysen und Parameterstudien	80
4.2	Der autotherme Faltreaktor mit einer Brennstoffnacheinspeisung . . .	91
4.3	Zusammenfassung	98
5	Experimentelle Untersuchungen in Modellreaktoren	99
5.1	Kinetikmessungen zur Wasserdampfreformierung von Methan	100
5.1.1	Versuchsaufbau	100
5.1.2	Vorversuche	105
5.1.3	Kinetikmessungen	108
5.1.4	Anpassung der Reformierungskinetik	115
5.2	Kontrolle der Verbrennung von Wasserstoff und Methan	116
5.2.1	Rektoraufbau und Strukturierung	118
5.2.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	119
5.2.3	Ergebnisse	120
5.3	Kopplung von Reformierung und Verbrennung von Methan	127
5.3.1	Rektoraufbau und Strukturierung	128
5.3.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	130
5.3.3	Stationärer Gleichstrombetrieb	133
5.3.4	Temperaturführung und Lastspreizung durch Verteilung des Brennstoffs	143
5.3.5	Verifikation des Reaktormodells	148
5.4	Zusammenfassung	149
6	Der Prototyp des autothermen Gleichstromreformers	151
6.1	Aufbau des Reformers und der Wärmetauscher	151
6.2	Versuchsanlage	156
6.3	Effizienz der Gegenstromwärmetauscher	158
6.4	Inbetriebnahme und Kaltstartverhalten des Prototyp-Reformers	160
6.5	Stationäres und dynamisches Betriebsverhalten des Prototyp-Reformers	163
6.5.1	Untersuchungen zur Lastspreizung	163
6.5.2	Dynamisches Lastwechselverhalten	166
6.5.3	Einfluss der Menge, der Verdünnung und Verteilung des Brennstoffs	166

6.5.4	Regelbarkeit des Prototyp-Reformers	170
6.5.5	S/C - Variation	171
6.6	Zusammenfassung	173
7	Simulationen zum Betriebsverhalten des autothermen Gleichstromreformers	175
7.1	Stationäres Betriebsverhalten	175
7.1.1	Verifikation des Modells	176
7.1.2	Lastspreizung in Abhängigkeit von der Verdünnung und Verteilung des Brennstoffs	179
7.1.3	Katalysatoralterung	182
7.2	Dynamisches Betriebsverhalten	184
7.2.1	Anfahrstrategie und Kaltstartverhalten	186
7.2.2	Lastwechsel	189
7.2.3	Regelungsstrategie und sicherheitstechnische Aspekte	192
7.3	Autothermer Gleichstromreformer mit integrierter Hochtemperatur-Shiftstufe	193
7.4	Zusammenfassung	195
	Literaturverzeichnis	197
A	Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen	205
A.1	Gestaltung der Ein- und Ausströmbereiche und der Brennstoffeinschichtzone	205
A.1.1	Ein- und Auslaufzonen der Faltapparate	205
A.1.2	Brennstoffverteilung im Bereich der Nacheinspeisung	207
A.2	Konstruktionszeichnungen	209
A.2.1	Kinetikreaktor	209
A.2.2	Brenngaskanal	211
A.2.3	Dreikanalreaktor zur Kopplung von Reformierung und Verbrennung	212
A.2.4	Prototyp des autothermen Gleichstromreformers	213
A.2.5	Brenngasverteilung im Zulauf und im Bereich der Nacheinspeisung	215
A.3	Analytik	216
A.3.1	Gaschromatograph	216
A.3.2	Massenspektrometer	217
A.3.3	NIR-Sensor	217
A.4	Ergebnisse der Oxidationsexperimente	218
A.4.1	Methanverbrennung	218
A.4.2	Wasserstoffverbrennung	219
A.4.3	Einfluss der Inertkomponente CO ₂	220

B Geometriegrößen, Stoffwerte und Transportparameter	221
B.1 Geometriegrößen des Faltapparats	221
B.1.1 Phasenanteile	222
B.1.2 Spezifische Oberflächen	222
B.2 Stoffwerte der Gase und des Reaktormaterials	223
B.2.1 Gasdichte und Molmasse	223
B.2.2 Spezifische Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie	223
B.2.3 Chemisches Gleichgewicht	224
B.2.4 Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten	226
B.3 Radiale und axiale Transportparameter	228
B.3.1 Wärme- und Stofftransportkoeffizienten	228
B.3.2 Axiale Wärme- und Stoffdispersion	231

Formelzeichen und Abkürzungen

Hier sind die wichtigsten verwendeten Formelzeichen zusammengefasst. Auf Formelzeichen, die sich im Text direkt aus dem Zusammenhang ergeben, wurde zum Teil verzichtet.

Lateinische Buchstaben

A	m^2	Querschnittsfläche
a_v	$\frac{m^2}{m^3}$	spezifische Austauschfläche
b	m	Breite
C	—	Wärmekapazitätsstromverhältnis
c	$\frac{kJ}{kg \cdot K}$	spezifische Wärmekapazität der Feststoffphase
c_p	$\frac{kJ}{kg \cdot K}$	spezifische Wärmekapazität der Gasphase
D	$\frac{m^2}{s}$	Diffusions- oder Dispersionskoeffizient
d_h	m	hydraulischer Durchmesser
E	$\frac{kJ}{mol}$	Aktivierungsenergie
K	—	Gleichgewichtskonstante
h	m	Höhe
h	$\frac{kJ}{kg}, \frac{kJ}{mol}$	spezifische Enthalpie
k	$\frac{kmol}{m^2 \cdot s \cdot bar}, \frac{kmol}{m^3 \cdot s \cdot bar}$	Geschwindigkeitskonstante
k^0	$\frac{kmol}{m^2 \cdot s \cdot bar}, \frac{kmol}{m^3 \cdot s \cdot bar}$	Stoßfaktor
L	m	Länge
MW	$\frac{kg}{kmol}$	Molmasse
\dot{M}	$\frac{kg}{s}$	Massenstrom
\dot{m}	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$	Massenstromdichte
\dot{N}	$\frac{mol}{s}$	Molenstrom
p	Pa, bar	Systemdruck oder Partialdruck

p	—	Parameter
\dot{q}	$\frac{W}{m^2}$	Wärmestromdichte
\mathcal{R}	$\frac{J}{mol \cdot K}$	Universelle Gaskonstante
RZA	$\frac{NLH_2}{min \cdot l}$	Raum-Zeit-Ausbeute der Reformierung
r	$\frac{kmol}{m^2 \cdot s}, \frac{kmol}{m^3 \cdot s}$	Reaktionsgeschwindigkeit
S	—	normierte Sensitivität
s	—	lokale Sensitivität
s	m	Wandstärke
s	$\frac{J}{mol \cdot K}$	spezifische Entropie
t	s	Zeit
T	$K, ^\circ C$	Temperatur
U	m	Umfang
v	$\frac{m}{s}$	Strömungsgeschwindigkeit
w	—	Massenanteil
X	—	Umsatz
x	m	Ortskoordinate
y	—	Molanteil
y	—	Variable
z	m	Ortskoordinate

Griechische Buchstaben

α	—	gleichgewichtsnormierter Methanumsatz der Reformierung
α	$\frac{W}{m^2 \cdot K}$	Wärmeübergangs- oder Wärmedurchgangskoeffizient
β	$\frac{m}{s}$	Stoffübergangskoeffizient
Δg_R^0	$\frac{kJ}{mol}$	freie Reaktionsenthalpie
Δh_R	$\frac{kJ}{mol}$	Reaktionsenthalpie
Δs_R	$\frac{kJ}{mol \cdot K}$	Reaktionsentropie
η_{LHV}	%	Reaktorwirkungsgrad
η	$\frac{kg}{m \cdot s}$	dynamische Viskosität
ε	$\frac{m^3}{m^3}$	Volumenanteil der Phase
λ	$\frac{W}{m \cdot K}$	Wärmeleitfähigkeit
λ	—	Luftzahl
ν	—	stöchiometrischer Koeffizient

ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte
τ	s	Verweilzeit
$\dot{\xi}$	$\frac{\text{mol}}{s}$	Reaktionslaufzahl

Tiefgestellte Indizes

1, 2	1. bzw. 2. Nacheinspeisung
ax	axial
ch	Kanal
$endo$	Reformiergas
exo	Brenngas
f	Faltblech
ges	gesamt
H	Heizung
i	Reaktionsindex
j	Komponentenindex
k	Kanalindex (1 oder 2 bzw. endo oder exo)
p	Phase
sp	Spacer (Wellstruktur)
WT	Wärmetausch
z	Ort

Hochgestellte Indizes

A	Austausch
c	Struktur
c, s	zwischen Struktur und Faltblechwand
eq	Gleichgewichtszustand
g	Gasphase
g, c	zwischen Gas und Struktur
g, s	zwischen Gas und Faltblechwand
L	Ablaufgröße
s	Faltblechwand
s, u	zwischen Faltblechwand und Umgebung
u	Umgebung

<i>zu</i>	Einspeisung
0	Standardbedingungen
0	Anfangsbedingungen für $t = 0$
+	Zulaufgröße
-	Ablaufgröße

Dimensionslose Kennzahlen

<i>Bo</i>	Bodenstein-Zahl
<i>Nu</i>	Nusselt-Zahl
<i>Pr</i>	Prandtl-Zahl
<i>Re</i>	Reynolds-Zahl
<i>Sh</i>	Sherwood-Zahl
<i>Sc</i>	Schmidt-Zahl

Abkürzungen

<i>LHV</i>	unterer Heizwert bei Standardbedingungen $T^0 = 298,15K$ und $p^0 = 1013,25mbar$
<i>RS</i>	Reformerstufe
<i>STP</i>	Normbedingungen $T^0 = 273,15K$ und $p^0 = 1013,25mbar$
<i>WT</i>	Wärmetauscher

Abstract

Industrial endothermic high-temperature synthesis reactions are optimized for the operation at large chemical sites. Due to the integration and an export of the excess heat of reaction an economical operation can be achieved. This is particularly true for the energy intensive steam reforming of hydrocarbons for hydrogen production. The reforming process requires high temperatures for sufficient equilibrium conversion. At high temperatures the reaction kinetics are very fast and the reaction is mainly limited through the required heat supply. Thus, in spite of fast reaction kinetics, conventional endothermic synthesis reactions are characterized by poor thermal efficiency and require large reactor volumes and complex networks of heat exchangers for heat recovery.

Since the export of heat is not desirable for decentralized hydrogen production, a simple scale down of industrial reformers won't meet the necessary requirements. Small scale fuel cell systems, therefore, require compact reformers with a maximum of internal heat recovery and utilization. Hence, novel reformer concepts for steam reforming of hydrocarbons have been developed in recent years. The most obvious design is a heat exchanger reactor for thermal coupling of the endothermic reforming with catalytic combustion. These concepts have an arrangement of alternating parallel flow channels, where the catalysts of reforming and combustion are deposited on opposite sides of the channel walls (wall reactor concepts) or on proper catalytic inlays. Especially, compact micro-reactors, based on plate-type heat exchanger concepts with channel dimensions in the range of millimeters or sub-millimeters allow for an efficient heat supply and high volume specific hydrogen productivity. Nevertheless, heat recovery from the hot reactor effluents in micro-heat exchangers is limited by the axial wall heat conductivity.

The aim of this work is the model and experiment based development as well as experimental verification of a novel compact prototype reformer for syngas production based upon methane steam reforming. The required heat for driving the reforming process is supplied by catalytic combustion in a heat exchanger reactor and the heat of the hot reactor effluents is used for pre-heating the cold feed streams in countercurrent heat exchangers. That way, the fuel consumption can be minimized and the combustion heat is almost completely used for syngas production. For the

technical realization of the reformer and the heat exchangers the so-called folded-sheet concept with narrow parallel flow channels and corrugated catalytically coated inlays (spacers) was applied and further developed.

Heat-supply and energy-integration in folded-sheet reactors

The steady-state operating behavior for three different flow configurations of the heat exchanger reactors has been analyzed and compared in theoretical studies. A counter-current reactor with heat recovery between fuel and reforming gas as well as a co- and a counter-current reactor with heat recovery in two separate counter-current heat exchangers have been investigated.

First, the steady-state behavior of the reaction section with co- or counter-current flow of the process streams for all three concepts was studied in a systematic parameter analysis. Design constraints and continuation of specific model parameters allow for the identification of operating and design conditions with high productivity, depending on the distribution and composition of the combustion fuel. Counter-current operation mode results in poor overlapping of reforming and combustion reaction zones with almost adiabatic combustion close to the reactor inlet, leading to intolerable excessive temperature peaks and poor utilization of the catalyst volume. Only the distribution of the fuel by several fuel injection ports over the entire length of the combustion channels and pre-heating of the reforming gas to high reactor inlet temperatures enable the control of the maximum temperature and an almost linear conversion profile on the reforming gas side.

In contrast, the maximum temperatures on the combustion side can be significantly reduced in a co-current reactor. The energy efficient and controlled heat supply of the reforming reaction over a wide load range with a maximum hydrogen productivity of $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ requires a co-current reforming stage with one additional fuel injection side-port and two separate counter-current heat exchangers for heat recovery. The temperature level in the reaction stage can be efficiently adjusted over a wide load range through the distribution of the combustion fuel over the reactor inlet and the side-port. Sensitivity and parameter studies for the co-current reactor with one additional fuel injection side-port clearly demonstrate the need to carefully adjust the combustion conditions to the reforming load in order to restrict the maximum temperatures in the reactor to technically tolerable values. Favorable conditions consist of an equal distribution of the fuel to the reactor inlet and the injection side-port and of a sufficient dilution of the combustion fuel below a local methane concentration of 4%.

The thermal contact between the corrugated catalytic spacers and the folded-sheet walls plays an important role to limit the maximum temperature at the combustion gas side. The excellent thermal contact between the spacers and the wall in the co-current folded-sheet reactor allows for both, a high volume specific hydrogen productivity and a moderate maximum temperature of about 950°C .

The comparison of the two counter-current concepts and the co-current concept with an additional fuel injection side-port, each one equipped with heat exchange sections,

clearly demonstrates the superiority of the co-current flow configuration. It also shows that the results from the previous analysis for the reaction stages alone can be fully transferred to the autothermal concepts with heat recovery.

Experimental investigations in model reactors

The development of a novel prototype reformer was achieved by the combination of simulation studies with specific experiments. The detailed experimental investigations include kinetic studies on steam reforming of methane, on the control of heat generation by combustion of methane and hydrogen as well as on the coupling of steam reforming and combustion under co-current operation mode. A set of single and multi-channel reactors, with dimensions close to those of the folded-sheet reactor proposed, was used for these experiments. Chemical equilibrium of the steam reforming reaction is quickly established on the reforming catalyst for temperatures above 650°C under isothermal conditions in the kinetic measurements. Almost total methane conversion is achieved for more than 750°C at 1bar.

The control of the heat generation at the required high temperature level of the steam reforming process through combustion of methane and hydrogen was investigated using a single-channel reactor. Small amounts of hydrogen in the fuel lead to runaway of homogeneous combustion and extreme temperature peaks. For the combustion of pure methane, however, homogeneous ignition can be avoided and the reaction can be restricted to the catalytic part of the combustion channel through sufficient dilution of the fuel below 6% at elevated temperatures up to 1000°C. A mean heat flux of 20 W/cm² over a length of 30-40mm has been achieved under these conditions. Moreover, the methane combustion can be retarded and stretched over a length of 100-140mm through the addition of small amounts of CO₂ or through the distribution of the fuel over the length of the combustion channel.

The performance of the co-current concept for coupling of methane steam reforming and catalytic methane combustion was investigated using a three-channel reactor with electrically pre-heated feed streams. The co-current operation mode is characterized by an efficient overlapping of the endothermic and exothermic reaction zones, leading to high volume specific hydrogen productivity with moderate maximum temperatures at the combustion gas side and high thermal efficiency. An optimized control of the temperature level in the reaction section for different reforming loads, obeying the restrictions in maximum temperature, was achieved through the distribution of combustion fuel over two side feeds in accordance with the previous simulation results.

The comparison of the simulation model with experimental data demonstrated a good agreement between simulations and experiments for the technically relevant operating range. The resulting model will therefore be used for a reliable design and optimization of the novel prototype co-current reformer with heat recovery.

The prototype of the autothermal co-current reformer

Within the scope of the experimental work the functionality and performance of the heat-integrated co-current concept should be demonstrated by a prototype reformer with one additional side-port for fuel injection and with heat recovery in two separate counter-current heat exchangers. For this purpose, a prototype for a hydrogen productivity of $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ was designed, set-up and tested.

The manual cold-start to $2/3$ of the maximum hydrogen productivity of the prototype was achieved within 35 minutes. The reforming load of the autothermal co-current reformer can easily be adjusted to between 0 and 100% of the maximum hydrogen productivity of $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ through the amount and distribution of the combustion fuel. Methane conversion of 98-99% on the reforming gas side and complete methane combustion as well as maximum temperatures of about 900°C have been measured over a wide load range. An excellent volume specific hydrogen productivity of $7,1 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{l}$ is achieved, which exceeds the productivity of industrial reformers by orders of magnitude. A robust operating behaviour with high thermal efficiency and fast responses upon load changes is characteristic of the prototype reformer. The overall efficiency is between 80 and 90% depending on the reforming load. The response upon rapid load changes between 27 and 100% of the maximum load with almost proportional adjustment of the amount of fuel and combustion air takes place within a few seconds. The on-stream time was more than 80 hours without any recognizable loss in reactor performance. The total pressure drop over the reforming stage and the heat exchanger is about 50mbar on the reforming gas side and about 70mbar on the combustion gas side at maximum load.

Simulation studies on the operating behavior of the autothermal reformer

Based upon the experimental results of the prototype reformer, further simulation studies were carried out to optimize the operating conditions and to develop a control strategy for cold-start and load change. Moreover, explorative studies on the deactivation behavior of the reforming and the combustion catalysts as well as on the integration of a high-temperature shift stage into the reforming gas heat exchanger have been performed.

The model-based optimization of the distribution and dilution of the combustion fuel results in a calculated increase of the maximum hydrogen productivity by 50% up to $7,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ with maximum temperatures of 950°C in the reaction stage. In order to avoid thermal damage of the combustion catalyst the combustion fuel has to be distributed uniformly between reactor inlet and one side-port and the local fuel concentration has to be adjusted to 3%.

The loss of hydrogen productivity due to possible deactivation of the reforming catalyst can be compensated through a temperature rise in the reaction section by increased amount of combustion fuel. The temperatures at the in- and outlet of the reactor as well

as the temperature at the position of side fuel injection proved to be sufficient to control the hydrogen production in case of gradual reforming catalyst deactivation. In contrast to this the reactor was rather insensitive to a deactivation of the combustion catalyst down to about 50% of the original activity. Below this activity, however, a dramatic decrease of the methane conversion on the reforming gas side results. This behavior makes an early detection of the combustion side catalyst deactivation more difficult.

The dynamic simulations for the cold-start of the autothermal reformer showed a significant decrease of the start-up time down to 13min, if an automatic start-up procedure would be applied. This is less than half of the required time for manual operation in the experiments. However, due to the large heat capacity of the two heat exchangers, steady-state conditions can be achieved only after about 30min.

The fast response of the reformer upon rapid load changes in the experiments has been confirmed through the dynamic simulations. Moreover, no critical temperature peaks were observed in the dynamic transition between two steady states during load changes.

The robust operating behavior of the co-current reformer should allow for a quite simple control strategy with a feed-forward control for load changes, combined with a conventional PID controller to stabilize the reactor outlet temperature at the reforming gas side.

Theoretical studies on the integration of a high-temperature shift stage into the reforming gas heat exchanger clearly point at a poor conversion of CO due to the short residence time at the resulting temperature level and the present heat exchanger dimensions. Thus, the CO in the reforming gas should be converted in an external adiabatic shift stage.

Outlook

The successful experimental proof of the developed prototype reformer for steam reforming of methane showed that the application of heat-integrated co-current reformers, following the folded-sheet reactor concept, provides a highly attractive alternative for the decentralized hydrogen production from natural gas, biogas or bioalcohols. The applied and developed folded-sheet concept is especially suitable for the reforming at atmospheric pressure in small- to medium-scale devices of 1 to 50kW.

The present developments focused on the process conditions as well as on aspects of design and manufacturing of the apparatus. The further development of this concept into a market value product should be performed in direct cooperation with industry. An automatic production of the folded-sheet apparatus seems to be promising due to the simple basic construction elements. However, long-term experiments on the stability of the catalysts, the materials of the apparatus, and the weldings under changing operating conditions are still required. In particular, weakening of the material structure through metal corrosion of the stainless steel at temperatures below 600°C in a CO/H_2 -atmosphere (metal dusting) has to be investigated.

Zusammenfassung

Großtechnische endotherme Hochtemperatur-Synthesen sind im Hinblick auf ihren Betrieb in einem Verbund von Chemieanlagen optimiert und durch die Integration und den Export der fühlbaren Prozesswärme wirtschaftlich betreibbar. Das gilt insbesondere für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen. Hier erfordert die Lage des chemischen Gleichgewichts so hohe Temperaturen, dass die Reaktionskinetik sehr schnell wird und die Reaktion hauptsächlich durch die erforderliche Wärmezufuhr limitiert ist. Großtechnische endotherme Synthesen sind daher trotz der schnellen Kinetik durch große Reaktorvolumina und durch komplexe Wärmetauschernetzwerke zur Rückgewinnung und Nutzbarmachung der Prozesswärme gekennzeichnet.

Industrielle Konzepte eignen sich daher nur eingeschränkt zur dezentralen Wasserstoffbereitstellung für Brennstoffzellenanwendungen. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren eine ganze Reihe von neuen Konzepten zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen für Brennstoffzellensysteme entwickelt. Sie sind durch eine Parallelkanalbauweise, häufig nach Art von Plattenwärmetauschern, gekennzeichnet, wobei der Reformierkatalysator auf der Kanalwand aufgebracht sein kann (katalytischer Wandreaktor) und die benötigte Wärme durch eine Verbrennungsreaktion in den Nachbarkanälen bereitgestellt wird. Insbesondere zeichnen sich auf diesem Konzept beruhende Mikroreaktoren mit Kanalabmessungen im Millimeter oder Submillimeterbereich durch sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeuten aus. Allerdings wird damit nur das Problem der effizienten Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion, nicht jedoch die effiziente Rückgewinnung der in den heißen Ablaufströmen enthaltenen Prozesswärme gelöst.

Ziel dieser Arbeit ist die Experiment- und Simulations-gestützte Entwicklung und die experimentelle Erprobung eines neuen Kompaktreformer-Prototyps zur Herstellung von Synthesegas am Beispiel der Wasserdampfreformierung von Methan. Dabei soll die Reformierungsreaktion durch eine katalytische Verbrennung mit Wärme versorgt werden, während die fühlbare Wärme der heißen Prozessgase zur Vorwärmung der kalten Einsatzstoffe in Gegenstromwärmetauschern dient. Auf diese Weise kann die Verbrennungswärme nahezu vollständig zur Synthesegaserzeugung genutzt und so der Brennstoffverbrauch minimiert werden. Für die apparative Umsetzung des Reformers und der Wärmetauscher wurde das sogenannte Faltapparatekonzept mit engen,

parallelen Kanälen und eingelegten, wellenförmig profilierten Spacern herangezogen und in dieser Arbeit weiterentwickelt.

Wärmeversorgung und Energieintegration in Faltreaktoren

Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen werden drei Strömungskonfigurationen der Wärmetauscher-Reaktoren analysiert und hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile bewertet. Dazu wurde zum einen das Betriebsverhalten eines Gegenstromreaktors mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas und zum anderen die Wärmeversorgung der Synthesereaktion in einem separaten Gegen- oder Gleichstromreaktor mit einer entkoppelten Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas in zwei separaten Gegenstromwärmetauschern im Detail betrachtet.

Zunächst wurde in systematischen Parameteranalysen das stationäre Betriebsverhalten der Reaktionsstufe der drei Konzepte bei Gleich- und Gegenstromführung der Prozessgase untersucht und bewertet. Durch die Vorgabe von Designspezifikationen und Variation der gewählten Designparameter wurden die Betriebszustände mit hoher Reformierleistung in Abhängigkeit von der Verteilung und Zusammensetzung des Brennstoffs identifiziert.

Das Reaktorverhalten der Gegenstromkonzepte ist durch hohe Übertemperaturen auf der Brenngasseite und eine eingeschränkte Nutzung des Katalysatorvolumens charakterisiert. Ursache dafür ist die nahezu quasi-adiabate Verbrennung am Eintritt in den Reaktionsbereich und die damit verbundene unzureichende Überlagerung der Reaktionszonen von Reformierung und Verbrennung. Lediglich eine Verteilung des Brennstoffs über der Verbrennungszone mittels mehrerer Nacheinspeisungen und eine starke Vorwärmung des Methan-Wasserdampf-Gemischs ermöglichen die Begrenzung der Maximaltemperatur und einen nahezu linearen Umsatzverlauf der Reformierungsreaktion.

Demgegenüber können die Übertemperaturen auf der Brenngasseite des Gleichstromreaktors signifikant reduziert werden. Die energieeffiziente und kontrollierte Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion im angestrebten Leistungsbereich mit einer maximalen Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ erfordert eine Gleichstrom-Reaktionsstufe mit einer zusätzlichen Brennstoffnacheinspeisung und Wärmerückgewinnung der Reformiergas- und Brenngasseite in zwei separaten Gegenstromwärmetauschern. Das Temperaturniveau im Reaktionsbereich kann für einen großen Lastbereich über die Verteilung des Brennstoffs auf den Zulauf und eine Nacheinspeisung eingestellt werden.

Die anschließenden Sensitivitätsanalysen und Parameterstudien für das Gleichstromkonzept mit einer Brennstoffnacheinspeisung haben gezeigt, dass die brenngasseitigen Bedingungen sorgfältig gewählt werden müssen, um die Übertemperaturen im Reaktionsbereich auf technisch beherrschbare Werte zu begrenzen. Dabei hat sich eine nahezu gleichmäßige Verteilung der gesamten Brenngasmenge auf Zulauf und Nacheinspeisung sowie eine ausreichende Verdünnung der lokalen Methankonzentration auf unter 4% als vorteilhaft erwiesen.

Der Wärmekontakt zwischen den Katalysatorstrukturen und der Faltblechwand spielt

eine wichtige Rolle bei der Limitierung der brenngasseitigen Übertemperaturen. Nur durch den ausgezeichneten Wand-Wärmekontakt der Katalysatorstrukturen des Gleichstrom-Faltapparats kann eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei moderaten Maximaltemperaturen von etwa 950°C erreicht werden.

Der theoretische Vergleich der beiden Gegenstromvarianten und des Gleichstromkonzepts mit je einer Nacheinspeisung bei autothermer Fahrweise bestätigt nochmals die Vorteile der Gleichstromführung und verdeutlicht gleichzeitig die Übertragbarkeit der Ergebnisse der vorausgegangenen Analyse des reinen Reaktionsbereichs auf die Konzepte mit Wärmerückgewinnung.

Experimentelle Untersuchungen in Modellreaktoren

Die Entwicklung eines Prototyp-Reformers erfolgt in dieser Arbeit durch die Kombination der Simulationsstudien mit gezielten Experimenten. Die experimentellen Untersuchungen in Modellreaktoren zur Wasserdampfreformierung von Methan, zur Kontrolle der Verbrennung von Methan und Wasserstoff sowie zur Kopplung der beiden Reaktionen bei Gleichstromführung gaben Aufschluss über die notwendigen Prozessbedingungen. Das chemische Gleichgewicht der Reformierungsreaktion stellt sich in den Kinetikmessungen unter isothermen Bedingungen für Temperaturen von über 650°C sehr schnell am Katalysator ein. Für eine Temperatur von mehr als 750°C und einem Druck von 1bar wird das Methan nahezu vollständig umgesetzt.

Die kontrollierte Bereitstellung der Wärme durch Verbrennung von Methan und Wasserstoff auf dem hohen Temperaturniveau der Reformierung wurde in einem Einkanalreaktor experimentell untersucht. Bereits kleine Mengen an Wasserstoff im Brennstoff führen zu einem unkontrollierten Zünden der Verbrennung in der Gasphase unter Ausbildung extremer Temperaturspitzen. Demgegenüber kann die katalytische Methanverbrennung bei ausreichender Verdünnung des Brennstoffs auf unter 6% auf einem Temperaturniveau von über 1000°C mit einer maximalen Wärmestromdichte von etwa 20 W/cm² über einer Länge von 30-40mm ohne Zünden der Homogenreaktion durchgeführt werden. Die Ausdehnung der Verbrennungszone über 100-140mm erfordert allerdings die Zugabe von CO₂ oder eine verteilte Zuführung des Brennstoffs. Die Leistungsfähigkeit des Gleichstromreaktors wurde durch Kopplung der beiden Reaktionen in einem Dreikanalreaktor, der dieselben geometrischen Merkmale wie der Faltapparat besitzt, mit elektrisch vorgewärmten Einsatzstoffen untersucht. Dabei erfolgt eine Überlagerung der Reaktionszonen von Verbrennung und Reformierung wobei die Kühlung der endothermen Reaktion am Eintritt des gemeinsamen Reaktionsbereichs eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei technisch beherrschbaren Übertemperaturen und guter thermischer Effizienz ermöglicht. Die optimierte Temperaturführung im Reaktionsbereich in Abhängigkeit von der reformiergasseitigen Last und die Kontrolle der Maximaltemperaturen konnten in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen bei hohen Lasten durch eine Verteilung des Brennstoffs erreicht werden.

Die Validierung des Berechnungsmodells anhand der gewonnenen Daten aus den experimentellen Untersuchungen zeigte eine gute Übereinstimmung von Simulation und

Experiment im technisch relevanten Betriebsbereich, wodurch eine zuverlässige, modellbasierte Auslegung und Optimierung des Prototyps des autothermen Gleichstromreformers möglich war.

Der Prototyp des autothermen Gleichstromreformers

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten sollte die Funktions- und Leistungsfähigkeit des wärmeintegrierten Gleichstromkonzepts anhand eines Prototyps mit einer Brennstoffnacheinspeisung und der Wärmerückgewinnung in zwei separaten Gegenstromwärmetauschern demonstriert werden. Dazu wurde der Prototyp für eine Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ausgelegt, aufgebaut und erprobt.

Der Prototyp kann manuell innerhalb von 35 Minuten von Raumtemperatur bis auf $2/3$ der maximalen Wasserstoffproduktion angefahren werden. Die reformiergasseitige Last des autothermen Gleichstromreformers lässt sich durch die flexible Anpassung der Brennstoffmenge stufenlos zwischen 0 und 100% der maximalen Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einstellen. Dabei zeichnet sich das Konzept durch einen Reformiergasumsatz von 98-99% bei vollständiger Verbrennung und gemessenen Maximaltemperaturen von etwa 900°C aus. Gegenüber konventionellen Reformertechnologien wird eine ausgezeichnete, volumenspezifische Wasserstoffproduktion von $7,1 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{l}$ erzielt. Das robuste Betriebsverhalten und das schnelle Lastfolgevermögen bei hoher Energieeffizienz kennzeichnen den Prototyp-Reformer. Der Reaktorwirkungsgrad stellt sich in Abhängigkeit von der Last zwischen 80 und 90% ein. Die sprungförmige Veränderung der reformiergasseitigen Last zwischen 27 und 100% der maximalen Leistung führt bei proportionaler Anpassung der Brennstoff- und Luftmenge zu einer nahezu verzögerungsfreien Einstellung der vorgegebenen Leistung. Während der etwa 80 Betriebsstunden war keine nennenswerte Reduzierung der Reaktorleistung erkennbar. Der reformiergasseitige Druckverlust über Reformierstufe und Wärmetauscher beträgt bei maximaler Last etwa 50 mbar und auf der Brenngasseite etwa 70 mbar .

Simulationen zum Betriebsverhalten des autothermen Reformers

In weiterführenden theoretischen Studien sollte das Betriebsverhalten des Prototyps weiter optimiert und eine Regelungsstrategie für den Kaltstart und den Lastwechsel entwickelt werden. Darüber hinaus sollten Fragen einer Alterung der Katalysatoren von Verbrennung und Reformierung sowie zur Integration einer Hochtemperatur-Shiftstufe in den reformiergasseitigen Wärmetauscher geklärt werden.

Die modellbasierte Optimierung der Verteilung und Verdünnung des Brennstoffs führte auf eine Steigerung der maximalen Wasserstoffproduktion um 50% auf $7,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ mit einer Begrenzung der maximalen Übertemperatur auf 950°C in der Reaktionsstufe. Um eine thermische Schädigung des Verbrennungskatalysators zu vermeiden, muss der Brennstoff gleichmäßig auf Zulauf und Nacheinspeisung verteilt und die lokale Brennstoffkonzentration auf 3% eingestellt werden.

Die Abnahme der Wasserstoffproduktion durch eine eventuelle Desaktivierung des Reformierungskatalysators kann durch Anheben des Temperaturniveaus im Reaktionsbereich über zusätzlichen Brennstoff kompensiert werden. Die Temperaturen in Zu- und Ablauf des Reaktors und die Temperatur im Bereich der Nacheinspeisung sind geeignete Regeleingangsgrößen zur Einstellung einer gewünschten Wasserstoffproduktion. Demgegenüber zeigt ein Aktivitätsverlust auf der Brenngasseite erst bei etwa 50% der ursprünglichen Aktivität drastische Auswirkungen auf die Reformierleistung, was allerdings ein frühzeitiges Erkennen der Desaktivierung des Verbrennungskatalysators erschwert.

Die dynamischen Simulationen zum Kaltstart des autothermen Reformers haben verdeutlicht, dass durch eine automatisierte Anfahrprozedur die Kaltstartphase gegenüber der im Experiment manuell praktizierten Fahrweise auf 13min mehr als halbiert werden kann. Der stationäre Zustand wird durch das träge Aufheizverhalten der beiden Wärmetauscher allerdings erst nach etwa 30min erreicht.

Das gemessene, nahezu verzögerungsfreie Lastfolgevermögen des autothermen Prototyp-Reformers bei Lastwechsel wurde durch die dynamischen Simulationen bestätigt. Die Simulationsrechnungen zeigen, dass dabei keine vorübergehenden Temperaturspitzen im transienten Übergang von einem auf den nächsten stationären Zustand auftreten.

Das sehr robuste und gutmütige Betriebsverhalten des Gleichstromreformers sollte ein recht einfaches Regelungskonzept über eine Kennliniensteuerung kombiniert mit einer PID-Regelung der reformiergasseitigen Ablauftemperatur ermöglichen.

Die theoretischen Studien zur Integration einer Hochtemperatur-Shiftstufe in den reformiergasseitigen Wärmetauscher haben verdeutlicht, dass die Verweilzeit bei den sich einstellenden Temperaturen und den vorliegenden Abmessungen für einen ausreichenden CO -Umsatz zu kurz sind. Daher sollte die Reduzierung des CO -Anteils im Reformiergas in einer externen, adiabaten Shiftstufe erfolgen.

Ausblick

Die erfolgreiche experimentelle Erprobung des entwickelten Prototyps am Beispiel der Dampfreformierung von Methan zeigt, dass der Einsatz des wärmeintegrierten Gleichstromreformers für die stationäre, dezentrale Wasserstoffbereitstellung aus Erdgas, Biogas oder Bioalkoholen äußerst attraktiv ist. Das Faltapparatekonzept eignet sich insbesondere für die drucklose Reformierung in kleinen bis mittleren Anlagen von 1 bis 50kW.

Die bisherigen Entwicklungen haben sich auf die prozess- und auslegungstechnischen sowie auf die konstruktiven und fertigungstechnischen Aspekte der Apparate konzentriert. Eine Weiterentwicklung des Konzepts zur Serienreife muss mit einem geeigneten Industriepartner erfolgen. In diesem Zusammenhang erscheint eine automatisierte Herstellung der Faltapparate durch die verhältnismäßig einfache Grundkonstruktion aussichtsreich. Darüber hinaus werden Langzeituntersuchungen zur Standzeit der Katalysatoren, der Apparatematerialien und der Schweißverbindungen unter wechseln-

den Betriebsbedingungen erforderlich sein. Dabei sollte auch geprüft werden, wieweit Gefügeveränderungen der eingesetzten Werkstoffe bzw. Metallkorrosion der austenitischen Stähle bei Temperaturen unterhalb von 600°C in einer CO/H_2 -Atmosphäre auftreten können.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Endotherme Hochtemperatursynthesen

Stark endotherme Synthesereaktionen stehen am Anfang der Prozesskette und gehören zu den energieintensivsten Verfahren der chemischen und petrochemischen Industrie. Neben der Dehydrierung von Ethan, Propan und Butan zu Olefinen, zählen die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol, die Synthesegasherstellung durch Wasserdampfreformierung gasförmiger und flüssiger Kraftstoffe sowie die Blausäuresynthese aus Ammoniak und Methan zu dieser wichtigen Prozessklasse. Die Reaktionen sind unter technischen Bedingungen durch eine maximale adiabate Temperaturabsenkung von $200K$ bis über $1000K$ gekennzeichnet. Der massive Wärmebedarf und Betriebstemperaturen im Bereich von $500 - 1300^{\circ}C$ erfordern eine leistungsstarke Wärmezufuhr und eine optimierte Prozessführung. Die meist heterogen katalysierten Synthesereaktionen werden großtechnisch in *adiabaten*, *rekuperativen*, *regenerativen* oder *autothermen* Festbettreaktoren durchgeführt.

Die *adiabate Fahrweise* erfordert mehrere Reaktionsstufen mit Vorwärmung des Reaktionsgemischs zwischen den Stufen und ist daher nur für Synthesereaktionen mit moderatem Wärmebedarf, bspw. die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol, wirtschaftlich und praktikabel.

Stark endotherme Synthesereaktionen, wie bspw. die Synthesegasherstellung oder die Blausäuresynthese, werden oftmals in befeuerten Rohrbündel-Festbettreaktoren durch Brenner *rekuperativ* mit Wärme versorgt. Die schüttungsgefüllten Reaktionsrohre sind in einem Prozessofen installiert und werden überwiegend durch Strahlung und teilweise konvektiv beheizt. Die Verbrennungswärme wird in der Regel zur Versorgung der endothermen Reaktion und zur Vorwärmung des Reaktionsgemischs genutzt. Der große Energiebedarf der Synthesereaktion und die vorherrschenden Wärmetransportlimitierungen vom beheizten Reaktionsrohr in das katalytische Festbett führen trotz hoher Übertemperaturen auf der Heizgasseite zu einer unzureichenden Wärmeversorgung, was in einer geringen Raum-Zeit-Ausbeute resultiert. Typischerweise werden nur etwa 50% der Verbrennungswärme von der endothermen

Synthesereaktion aufgenommen. Die im Prozessgas und im Abgas der Verbrennung enthaltene überschüssige Wärme wird zur Vorwärmung der Einsatzstoffe und zur Produktion von Exportdampf genutzt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist der Betrieb einer solchen Syntheseanlage daher nur in einem größeren Anlagenverbund mit Bedarf an Exportdampf gerechtfertigt. Dies erschwert eine vom Verbund unabhängige Prozessoptimierung. Darüber hinaus erfordern die hohen Übertemperaturen auf der Heizgasseite teure Reaktormaterialien und kostenintensive Hochtemperaturwärmetauscher.

Bei der *regenerativen Fahrweise* wird das Festbett zyklisch als Wärmespeicher zur Versorgung der endothermen Synthesereaktion genutzt. Zunächst wird das Festbett durch heißes Gas oder durch katalytische Verbrennung aufgeheizt und in der folgenden Periode wird der endotherme Prozess unter Abkühlung des Festbetts betrieben. Der periodische Prozess mit wechselnden Zyklen zwischen Produktion und thermischer Regeneration erfordert für einen quasi-kontinuierlichen Betrieb mindestens zwei Festbetten, die über Ventile miteinander verschalten werden. Das Festbett kann sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom betrieben werden. Die regenerative Wärmeübertragung zeichnet sich gegenüber der rekuperativen durch sehr geringe Wärmetransportwiderstände zwischen Gas und Festbett aus. Nachteilig ist allerdings der instationäre Betrieb der Mehrbetтанlage und die Notwendigkeit von zusätzlichen Spülzyklen, um eine Kontaminierung des Produkts zu vermeiden. Die regenerativen Verfahren finden bspw. bei der großtechnischen Dehydrierung von Propan oder Butan zu den korrespondierenden Olefinen Anwendung (Weissermel, 1998).

Bei Zugabe von Sauerstoff im Zulauf der Synthese kann ein Teil des Einsatzstoffs oder der Produkte der Synthese verbrannt und zur direkten Wärmeversorgung der endothermen Reaktion genutzt werden. Bei dem sogenannten *simultan-autothermen* Prozess findet die exotherme Verbrennung und die endotherme Synthese in einem einfachen, adiabaten Festbettreaktor am selben Katalysator simultan oder in enger Abfolge statt. Um den Stickstoffballast aus der Luft in den nachfolgenden Aufbereitungsverfahren zu vermeiden (Baugröße, Abtrennung) wird meist eine Luftzerlegungsanlage zur Versorgung der autothermen Synthese mit reinem Sauerstoff benötigt. Das autotherme Verfahren wird großtechnisch zur Herstellung von Synthesegas oder Blausäure eingesetzt (Stitt, 2004; Weissermel, 1998).

Da insbesondere kleinere dezentrale aber auch teilweise großtechnische Produktionsstandorte keinen oder nur einen unzureichenden Bedarf an Exportdampf haben, können konventionelle Syntheseanlagen den zukünftigen Nachfragezuwachs nicht immer wirtschaftlich abdecken. Dies trifft insbesondere für die weltweit fortschreitende Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie und dem damit verbundenen Bedarf an hochreinem Wasserstoff aus Synthesegas zu. Kleinere mobile und dezentrale Polymer-Elektrolyt-Membran-(PEM)-Brennstoffzellen-Anlagen zur Stromerzeugung aus Wasserstoff stehen zur Zeit im Fokus der Automobil- und Energieindustrie.

Diese Triebkräfte führten zu zahlreichen Aktivitäten auf dem Gebiet der multifunk-

tionalen, wärmeintegrierten Reaktorkonzepte zur autarken und effizienten Führung endothermer Hochtemperatursynthesen. Eine optimierte Prozessführung in multifunktionalen Reaktoren ermöglicht einerseits die Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute und die Verbesserung der thermischen Effizienz durch Integration und Rückführung der Reaktions- und Latentwärme und andererseits die gezielte Erfüllung spezifischer Prozessanforderungen, bspw. durch Integration mehrerer Prozessstufen bei optimierter Temperaturführung in einem Apparat. Darüber hinaus kann die selektive Entfernung eines Produkts zur gezielten Verschiebung des chemischen Gleichgewichts sinnvoll sein.

1.2 Ziele und Inhalt dieser Arbeit

Die bedarfsgerechte, dezentrale Bereitstellung von hochreinem Wasserstoff zur Strom- und Wärmeerzeugung in mobilen oder stationären Brennstoffzellensystemen erfordert einen hohen Grad an stofflicher und energetischer Integration der einzelnen Apparate. Für eine wirtschaftliche Synthesegaserzeugung durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist ein thermisch effizienter Reformier mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute unerlässlich.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und experimentelle Realisierung eines wärmeintegrierten Kompaktreformers für die energieeffiziente Synthesegaserzeugung durch Wasserdampfreformierung von Erdgas zur dezentralen Wasserstofferzeugung, bspw. für die dezentrale Hausenergieversorgung mittels Brennstoffzellen. Dabei wird die endotherme Reformierung in einem Reaktor mit engen, parallelen Strömungskanälen rekuperativ durch Verbrennung eines heizwertreichen Abgases oder eines leicht verfügbaren Brennstoffs mit Wärme versorgt und die überschüssige Wärme der heißen Prozessgase zur Vorwärmung der kalten Zulaufströme genutzt. In diesem Zusammenhang werden unterschiedliche Konzeptvarianten von autothermen Wärmetauscher-Reaktoren anhand von systematischen Simulationsstudien untersucht, durch gezielte Experimente untermauert und das Leistungsvermögen der Konzepte beurteilt.

In Kapitel 2 wird zunächst ein Überblick zum Stand der Technik und der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Reaktorkonzepte zur Wärmeversorgung stark endothermer Hochtemperaturreaktionen gegeben. Anschließend werden die reaktionstechnischen Grundlagen der katalytischen Wasserdampfreformierung von Methan und die der katalytischen und homogenen Verbrennung von Methan und Wasserstoff gelegt. Das entwickelte Berechnungsmodell der autothermen Wärmetauscher-Reaktoren wird in Kapitel 3 beschrieben. Das Leistungsvermögen der unterschiedlichen Konzeptvarianten und die Stabilität der Betriebszustände werden durch systematische Parameter- und Sensitivitätsanalysen in Kapitel 4 untersucht. Daraus wird ein optimiertes Konzept abgeleitet.

Kapitel 5 enthält die experimentellen Voruntersuchungen zur Kinetik der Wasserdampfreformierung von Methan, zur Kontrolle der Verbrennung von Wasserstoff und/oder Methan in den Brenngaskanälen des Faltreaktors sowie erste Untersuchungen zur Kopplung von Reformierung und Verbrennung in benachbarten Kanälen. Die

Ergebnisse dienen zur Validierung der Reaktormodelle und als Basis für die Auslegung des Prototyps des autothermen Gleichstromreformers für eine Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

In Kapitel 6 wird der Aufbau des Gleichstromreformers und der beiden Gegenstromwärmetauscher beschrieben und anhand der experimentellen Ergebnisse zum stationären und dynamischen Lastwechselverhalten die Leistungsfähigkeit des Konzepts unter Beweis gestellt. Eine modellbasierte Optimierung der Betriebsbedingungen und der Anfahrstrategie zur Steigerung der maximalen Raum-Zeit-Ausbeute und zur Verkürzung der Kaltstartphase des autothermen Erdgasreformers wird in Kapitel 7 vorgenommen. Anschließend werden die Auswirkungen einer Alterung der Katalysatoren von Reformierung und Verbrennung untersucht und Möglichkeiten zur Kompensierung der Desaktivierung aufgezeigt. Basierend auf den dynamischen und stationären Simulationsstudien werden potenzielle Eingangs- und Stellgrößen eines einfachen Reglers und sicherheitstechnische Aspekte diskutiert. Darüber hinaus wird das Potenzial einer Weiterentwicklung des Prototypen durch Integration einer Hochtemperatur-Shift-Stufe in das autotherme Reformerkonzept anhand von Simulationsstudien bewertet. Abschließend werden in einem Ausblick Anregungen für weiterführende Untersuchungen gegeben.

Kapitel 2

Wärmeintegrierte Reaktoren und Wärmerückgewinnung

Zu der Klasse der endothermen Hochtemperatursynthesen in der chemischen Industrie gehören eine Vielzahl von Prozessen mit einer Weltjahresproduktion von mehreren Millionen Tonnen und einem steigenden Bedarf. Dazu zählen die Styrolsynthese, die Propen- und Synthesegasherstellung sowie die Blausäuresynthese. In etablierten, großtechnischen Verfahren werden diese endothermen Festbettprozesse im Anlagenverbund erfolgreich durchgeführt. Dabei kommt der Wärmeversorgung und der Temperaturführung der endothermen Synthese sowie der Wärmeintegration eine besondere Bedeutung zu.

In diesem Kapitel wird zunächst ein Literaturüberblick zu den wichtigsten Aktivitäten auf dem Gebiet der wärmeintegrierten Reaktorkonzepte zur Kopplung von endothermen Synthesereaktionen mit einer exothermen Verbrennungsreaktion durch simultan autotherme, regenerative oder rekuperative Wärmeeinkopplung gegeben. Bevor die in dieser Arbeit weiterentwickelten Wärmetauscher-Reaktoren zur energieeffizienten Wärmeversorgung der Wasserdampfreformierung von Methan vorgestellt werden, werden die Grundlagen der Synthesegasherstellung und die Besonderheiten der Wärmeversorgung durch Verbrennung von Methan oder Wasserstoff behandelt. Anschließend werden die notwendigen Bedingungen für eine effiziente Wärmerückgewinnung in einem Gegenstromwärmetauscher abgeleitet. Schließlich wird das sogenannte Faltapparateprinzip zur technischen Realisierung der autothermen Wärmetauscher-Reaktoren vorgestellt.

2.1 Literaturüberblick

Multifunktionale Reaktoren eröffnen neue Möglichkeiten der Prozessintensivierung durch eine geschickte Kombination und Integration von mehreren Grundoperationen, wie Reaktion, Wärmemanagement, selektive Abtrennung oder Zuführung einer Komponente mit dem Ziel prozessspezifische Anforderungen zu erfüllen und Synergien auszuschöpfen. Dies kann zu einer Optimierung der Selektivität, der Raum-Zeit-

Ausbeute und/oder der Energieeffizienz und somit zur Reduzierung der Investitions- und Betriebskosten sowie zur Verbesserung der Produktqualität und zum schonenderen Einsatz der Rohstoffe beitragen.

Eine signifikante Verbesserung der Produktivität und der thermischen Effizienz gegenüber konventionellen Technologien für endotherme Hochtemperatursynthesen kann durch eine gezielte Reaktions- und Temperaturführung mittels einer optimierten Integration von Reaktion, Wärmeversorgung und Wärmerückgewinnung in sogenannten wärmeintegrierten Reaktoren erfolgen. In (Zanfir and Gavriilidis, 2003), (Deshmukh and Vlachos, 2005a), (Kolios et al., 2005a) und (Kolios et al., 2005b) wird ein Überblick zum Stand der Technik der wärmeintegrierten Reaktorkonzepte für endotherme Hochtemperatursynthesen gegeben.

2.1.1 Simultan-autothermer Prozess – adiabater Reaktor

Die simultan-autotherme Prozessführung endothermer Synthesereaktionen ist die einfachste Möglichkeit der Wärmebereitstellung. Sie erfolgt durch Zugabe von Sauerstoff und partielle Oxidation des eingesetzten Kohlenwasserstoffs oder durch Verbrennung gebildeter Koppel- oder Nebenprodukte der Synthesereaktion im gleichen Reaktionsraum wie die endotherme Synthese. In einem konventionellen Festbettreaktor laufen die endotherme Synthese und Verbrennung simultan oder in enger, sequentieller Abfolge am selben Katalysator ab. Über den Sauerstoffanteil im Reaktionsgemisch wird der Wärmehaushalt so eingestellt, dass ein insgesamt schwach exothermes Reaktionssystem vorliegt. Das Konzept bietet ideale Voraussetzungen für eine direkte, widerstandslose Wärmeeinkopplung und liefert hohe Raum-Zeit-Ausbeuten mit einer schnellen Anfahr- und Lastwechseldynamik. Nachteilig ist die meist sequentielle Abfolge von exothermer und endothermer Reaktion, wodurch hohe Maximaltemperaturen am Eintritt in das Festbett auftreten und die Verbrennungswärme durch Konvektion und Wärmeleitung im Festbett verteilt werden muss. Der Einsatz von Luft als Sauerstoffquelle führt in der Regel zu einer unerwünschten Stickstoffverdünnung. Der Inertballast verursacht zusätzliche Betriebskosten für die Komprimierung bei Druckfahrweise sowie erhöhte Investitionskosten für größere Apparate und eine aufwendigere Produktaufarbeitung. Aus diesen Gründen werden oftmals Luftzerlegungsanlagen zur Bereitstellung von reinem Sauerstoff vorgeschaltet.

Autotherme Reaktoren werden großtechnisch erfolgreich zur Synthesegaserzeugung (Stitt, 2004) und zur Blausäureherstellung nach dem Andrussow-Verfahren (Weissermel, 1998) eingesetzt. Bei der Synthesegaserzeugung wird zunächst ein Teil des eingesetzten Kraftstoffs meist in der Gasphase verbrannt. In dem nachfolgenden katalytischen Festbett findet die endotherme Dampfreformierung des Kraftstoffs statt. Dieses Prinzip wurde in zahlreichen Forschungsaktivitäten zur Wasserstoffbereitstellung für PEM-Brennstoffzellen durch autotherme Reformierung von Methanol oder Benzin aufgegriffen und weiterentwickelt (Schuessler et al., 2003; Edwards et al., 1998; Krumpelt et al., 2002; Tosca, 2003; Chintawar et al., 2003;

Ahmed et al., 2003; Springmann et al., 2004; Kolb et al., 2005). Die wesentlichen Anforderungen an mobile Wasserstofferzeugungssysteme sind kompakte Apparate mit hoher Energieeffizienz und schnellem Kaltstartverhalten und einem sehr guten Lastfolgevermögen. Die eingesetzten Plattenapparate oder Monolithreaktoren haben Kanalabmessungen im Millimeter- und Mikrometerbereich und das Bauvolumen der autothermen Reformier liegt häufig unter 1 *Liter*. Die Prototypen erreichen volumenspezifische Leistungen von 2,4 - 4,3 $Nm^3/h/l$ Wasserstoff bei einer thermischen Effizienz von 70 - 80%. Für den Kaltstart werden zwischen 1 und 10 *min* benötigt und der Lastwechsel erfolgt innerhalb von wenigen Sekunden. Die Reformiereinheiten sind meist mit Wärmetauschern und Gasreinigungseinheiten, wie Shift-Stufen und gekühlte Reaktoren zur selektiven *CO*-Feinreinigung kombiniert und ermöglichen so eine energieeffiziente Erzeugung von nahezu *CO*-freiem Wasserstoff für mobile Brennstoffzellen. Bei hoher Last der autothermen Benzinreformer können allerdings am Eintritt in den Reaktionsbereich extreme Maximaltemperaturen auftreten, die zu einer thermischen Schädigung des Katalysators im Dauerbetrieb führen würden (Springmann et al., 2004). Da ein Teil des Kraftstoffs zur Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion genutzt wird, bleibt das in einem Brennstoffzellensystem anfallende wasserstoffhaltige Abgas ungenutzt, wodurch die maximale Wasserstoffausbeute reduziert wird. Durch die Stickstoffverdünnung liegen im Synthesegas einer autothermen Benzinreformierung nur etwa 35-40% Wasserstoff vor.

2.1.2 Regenerativer Prozess – Strömungsumkehrreaktor

Bei der regenerativen Prozessführung endothermer Synthesen wird die gespeicherte Wärme eines vorgewärmten, katalytischen Festbetts zur Wärmeversorgung der endothermen Reaktion genutzt. Bevor der Wärmespeicher erschöpft ist, erfolgt die Regenerierung des Festbetts durch Heißgas oder katalytische Verbrennung. Der instationäre Prozess erfordert daher für eine quasi-kontinuierliche Fahrweise einen periodischen Wechsel zwischen Produktion, Regeneration und Spülen von in der Regel drei Festbetten. Durch die zeitliche Trennung von endothermer Synthese und exothermer Verbrennung auf dem selben katalytischen Festbett wird im Gegensatz zur simultan-autothermen Fahrweise das Produkt nicht durch Stickstoff aus der Luft kontaminiert. Die Durchströmung des Festbetts während der Regeneration und Produktion kann sowohl gleichsinnig (Gleichstrom) oder gegensinnig (Gegenstrom) erfolgen. Der sehr gute Wärmeaustausch zwischen Gas und Festbett ermöglicht eine hohe Wärmenutzung von über 90%. Die instationäre Fahrweise und die wechselnden Bedingungen zwischen Regeneration und Produktion stellen hohe Anforderungen an die Reaktormaterialien und den eingesetzten Katalysator. Ein eventueller Druckbetrieb der endothermen Synthese verursacht zusätzliche Betriebskosten durch Komprimierung des Luft-Brennstoff-Gemischs während der Regeneration oder durch periodische Komprimierung des Reaktorvolumens während der Produktion. Durch den relativ großen Platzbedarf und die instationäre Fahrweise der Mehrbetтанlagen konnte sich der regenerative Prozess bisher großtechnisch nur in endothermen Spezialsynthesen durchsetzen.

Dazu zählt der Houdry-Catofin-Prozess (ABB Lummus) zur Herstellung von C_3/C_4 -Monoolefine durch Dehydrierung der korrespondierenden Alkane (Weissermel, 1998). Die Besonderheit bei diesem Verfahren liegt in der Koksbildung während der Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs, die eine periodische Regenerierung des Katalysators erfordert. Die Synergie aus Koksabbrand und Aufheizung des Festbetts während der Regeneration des regenerativen Verfahrens ermöglicht eine energetisch vorteilhafte Olefinherstellung in der Mehrbettanlage.

In (van Sint Annaland and Nijssen, 2002; van Sint Annaland et al., 2002) wurde der Houdry-Catofin-Prozess am Beispiel der Dehydrierung von Propan zu Propen weiterentwickelt. In einem Festbettreaktor mit inerten Randzonen und einer zentralen katalytischen Schüttung wird das kalte Reaktionsgemisch zunächst auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, in der anschließenden katalytischen Zone findet die endotherme bzw. exotherme Reaktion statt und schließlich wird die überschüssige Prozesswärme regenerativ zurückgewonnen. Durch den periodischen Wechsel der Strömungsrichtung (Strömungsumkehrreaktor) und die regenerative Wärmerückgewinnung kann die Verbrennungswärme weitgehend verlustfrei der endothermen Synthese zugeführt werden. Zur Vermeidung von Übertemperaturen während der Regeneration des Festbetts muss der Brennstoff allerdings extrem verdünnt werden. Infolge einer unvollständigen Wärmerückgewinnung und der hohen Wärmeverluste des Versuchsreaktors konnten in der Laboranlage nur etwa 38% der Verbrennungswärme für die Dehydrierung genutzt werden.

Neben der Olefinherstellung wurden in zahlreichen Forschungsarbeiten die Styrolsynthese und die Synthesegasherstellung in Festbettreaktoren mit periodischer Strömungsumkehr im Gegenstrombetrieb und integrierter, regenerativer Wärmerückgewinnung untersucht (Kolios and Eigenberger, 1999; Blanks et al., 1990; Neumann et al., 2004; Haynes et al., 1992; Kulkarni and Dudukovic, 1998; Glöckler et al., 2003). Die Synthesegasherstellung kann durch partielle Oxidation, Dampfreformierung oder aber durch die simultane Kombination aus partieller Oxidation und Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen in periodisch betriebenen Festbettreaktoren erfolgen. Die Herausforderung liegt in der Kontrolle der Maximaltemperatur und einer effizienten Wärmerückgewinnung. Die partielle Oxidation und die simultan-autotherme Kopplung von endothermer und exothermer Reaktion in einem Festbettreaktor mit periodischer Strömungsumkehr, die sogenannte "symmetrische Fahrweise", bietet günstige Voraussetzungen für eine effiziente Wärmerückgewinnung (Neumann et al., 2004). Demgegenüber liegen bei zeitlich getrennter Kopplung von Dampfreformierung und Verbrennung in einem sogenannten "asymmetrischen Verfahren" ungünstige Bedingungen für die Überlagerung von endothermer und exothermer Reaktion sowie für die Wärmerückgewinnung vor. Die Nachteile der symmetrischen Verfahren liegen in der Stickstoffverdünnung, der Gefahr der Koksbildung und der Ausbildung extremer Temperaturspitzen, die zur irreversiblen Schädigung des Katalysators führen können. In (Glöckler et al., 2004) wurde die Funktionsfähigkeit eines wärmeintegrierten Festbettreaktors mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung zur Kopplung der Methan-Dampfreformierung und der Verbrennung von Wasserstoff experimentell

nachgewiesen. Der regenerative Prozess ist durch einen hohen Umsatz der Reformierung mit einer Wasserstoffproduktion von $1,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bzw. $1,3 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h/l}$ und einer für Reaktoren im Labormaßstab guten thermischen Effizienz von etwa 50% ausgezeichnet. Zur Vermeidung von Übertemperaturen während der Regeneration des Festbetts wurde die Luft dem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch über ein zentrales Rohr axial verteilt im Reaktionsbereich zugeführt und das $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch musste während der Produktion mit N_2 verdünnt werden. Der Wasserdampf im Zulauf während der Regenerierung war erforderlich, um die Wärmekapazität des Regenerationsgases zu erhöhen und die Bedingungen für eine effiziente Wärmerückgewinnung einzustellen. Trotz der Verteilung der Luft während der Regeneration traten zunächst lokale, materialschädigende Übertemperaturen durch ein vorzeitiges, homogenes Zünden der Wasserstoffverbrennung an den Einspeisstellen auf. Durch Verbesserungen bei der Einspeisung und der Wahl der Brenngaszusammensetzung konnten die lokalen Übertemperaturen auf etwa 1200°C bei unverdünntem Reformiergas begrenzt werden (Glöckler et al., 2006).

2.1.3 Rekuperativer Prozess – Wärmetauscher-Reaktor

Bei der rekuperativen Wärmeversorgung der endothermen Synthesereaktion durch indirekte Beheizung über Strahlung, Heißgas oder katalytische Verbrennung in einem Wärmetauscher-Reaktor liegt eine räumliche Trennung zwischen Wärmequelle und endothermer Reaktion vor. Dadurch entfällt die Kontaminierung des Produkts mit Stickstoff aus der Verbrennungsluft und eine Druckfahrweise der Synthesereaktion ist ohne zusätzliche Betriebskosten für die Komprimierung von Inertballast möglich. Ein weiterer Vorteil gegenüber den regenerativen Verfahren liegt in der einfachen, stationären Fahrweise. Nachteilig sind der gegenüber den einfachen Festbettreaktoren relativ komplexe Aufbau und der wesentlich höhere Wärmetransportwiderstand über die Trennwand des Wärmetauscher-Reaktors. Die effiziente Wärmeversorgung stark endothermer Synthesereaktionen in Wärmetauscher-Reaktoren erfordern daher große, volumenspezifische Wärmeübertragungsflächen.

Der Boom der Brennstoffzellentechnologie hat zu zahlreichen Aktivitäten auf dem Gebiet der energieeffizienten Herstellung von wasserstoffhaltigem Synthesegas durch Reformierung von flüssigen und gasförmigen Kraftstoffen in Wärmetauscher-Reaktoren geführt. Der endotherme Reformierprozess wird durch Verbrennung eines heizwertreichen Abgases aus dem Brennstoffzellensystem oder eines leicht verfügbaren Brennstoffs in einem Wärmetauscher-Reaktor mit Wärme versorgt. Die effiziente Integration von Reaktionswärmebedarf und Prozesswärmebereitstellung spielt insbesondere bei der Dampfreformierung von Erdgas, Benzin, Diesel oder Ethanol aufgrund der erforderlichen Temperaturen von $700\text{-}900^\circ\text{C}$ eine ganz entscheidende Rolle für die Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffherstellung. Ein thermisch effizienter Prozess erfordert eine möglichst vollständige Nutzung der Latentwärme aller Prozessströme zur Vorwärmung der kalten Edukte in Wärmetauschern, so dass der Brennstoffverbrauch minimiert werden kann.

Bei der Entwicklung der Apparatekonzepte haben sich in der Vergangenheit zwei

wesentliche Lösungsansätze etabliert, zum einen ein wärmeintegrierter Rohrreaktor mit konventionellem Schüttungskatalysator (Abb. 2.1 (a)) und zum anderen Parallelplattenapparate mit katalytischer Beschichtung der Trennwände und Kanaldurchmessern im Bereich von wenigen Millimetern bis hin zu Mikrometern (b). Die Rohrreaktor-Konzepte sind durch die konzentrische Anordnung zweier Rohre mit dem Reformierungskatalysator im konzentrischen Ringspalt und integrierter Vorwärmung des Reaktionsgemischs durch Wärmerücktausch im Gegenstrom mit dem heißen Prozessgas charakterisiert. Die Reaktionsrohre werden durch Brenner oder Heißgas von außen beheizt und weisen ähnliche Limitierungen in der Wärmeversorgung wie klassische industrielle Rohrbündel-Reformer auf. Die Wärmeintegration ermöglicht eine Steigerung der Wärmenutzung im Reformierprozess auf 70-80% gegenüber konventionellen Technologien. Dennoch führen die Wärmetransportwiderstände über das Reaktionsrohr auf den Schüttungskatalysator zu großvolumigen Apparaten mit unzureichender Raum-Zeit-Ausbeute. Aus diesem Grund werden diese wärmeintegrierten Rohrreaktor-Konzepte nahezu ausschließlich im großtechnischen Maßstab zur Synthesegasherstellung eingesetzt. Beispiele hierfür sind zum einen der ‘‘Gas-Heated Reformer‘‘ (GHR) oder der ‘‘Haldor Topsøe Convection Reformer‘‘ (HTCR) zur großtechnischen Herstellung von Synthesegas oder Wasserstoff. Der GHR geht auf eine Entwicklung der ICI-Gruppe (Imperial Chemical Industries) zurück. Er wird als

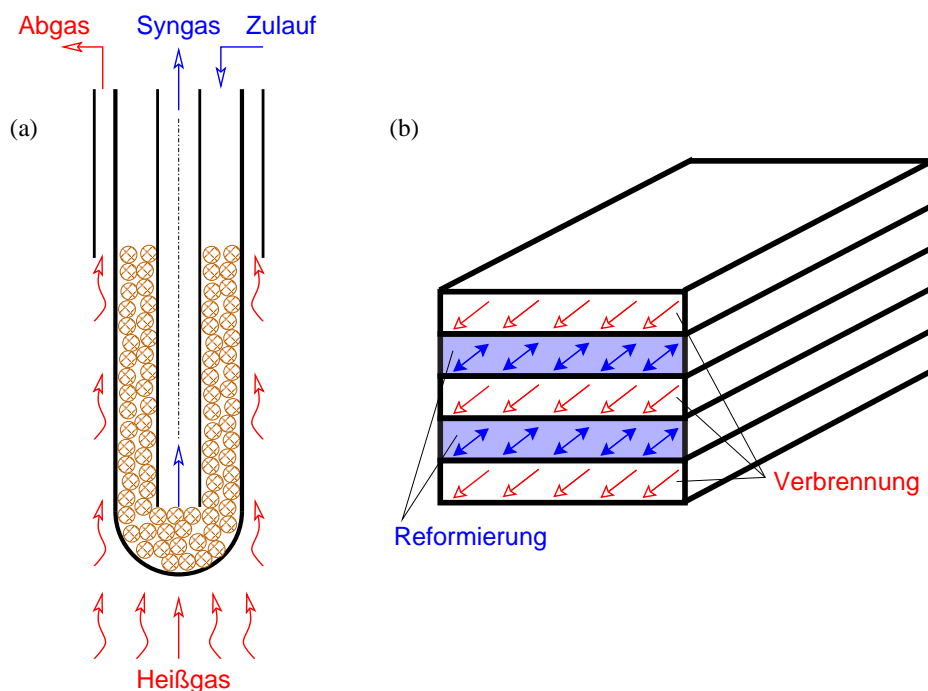


Abb. 2.1: Wärmetauscher-Reaktoren zur Wärmeversorgung der Wasserdampfreformierung von Kohlenwasserstoffen. (a) Wärmeintegrierter Rohrreaktor; (b) Parallelplattenapparat.

Primärreformer in einem zweistufigen Prozess mit einem konventionellen autothermen Sekundärreformer (ATR) kombiniert (Stitt, 2004). Das heiße Abgas des ATR wird zur Wärmeversorgung der partiellen Dampfreformierung des Kraftstoffs in dem GHR, einem wärmeintegrierten Rohrreaktor (Abb. 2.1 (a)), genutzt und der restliche Kraftstoff wird anschließend in dem ATR vollständig umgesetzt. Der industrielle, zweistufige Prozess ermöglicht eine signifikante Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute und der Wärmenutzung im Reformierprozess gegenüber konventionellen Technologien.

Im Gegensatz dazu bietet der HTCR von Haldor Topsøe die Möglichkeit, Synthesegas nur durch Dampfreformierung eines Kraftstoffs in einem Bündel wärmeintegrierter Reaktionsrohre nach Abb. 2.1 (a) herzustellen. Die Reaktionsrohre werden dazu in einem Ofen durch das Heißgas eines separaten Brenners mit Wärme versorgt, wobei eine Wärmenutzung von etwa 72% ohne Produktion von Exportdampf erreicht wird. Dennoch muss ein Teil des Brennstoffs zur Vorwärmung des Heizgases verwendet werden.

In (Schmid and Wüning, 2004) wird ein modular aufgebauter, wärmeintegrierter Rohrreformer mit effizienter Integration der Prozess- und Reaktionswärme vorgestellt. Dieses Konzept nutzt die flammenlose Verbrennung (FLOX) zur Einstellung einer sehr homogenen Temperaturverteilung in der Brennkammer. In integrierten Gegenstromwärmetauschern wird zum einen die Latentwärme der Brennerabgase zur Vorwärmung der Brennluft genutzt und zum anderen wird die Abwärme des Synthesegases und die der integrierten Hochtemperatur-Shiftstufe zur CO-Konvertierung für die Verdampfung des Wassers und zur Überhitzung des Methan/Wasserdampf-Gemischs eingesetzt. Die Wasserstoffproduktion liegt für Kompaktreformer bei etwa $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und die der aus mehreren Kompaktreformern aufgebauten modularen Konzepte zwischen $50\text{-}250 \text{ Nm}^3/\text{h}$ mit einer Wärmenutzung von über 80% und einer Lastspreizung von 20-100%. Allerdings beträgt das Bauvolumen für die Kompaktreformer aufgrund der Wärmetransportlimitierung über die Reformerrohre und in die Schüttung etwa 85 Liter (einschließlich Isolierung) für eine Wasserstoffproduktion von $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Die Wärmetransportlimitierungen der Rohrreaktorkonzepte können durch das Aufbringen der Katalysatoren für Verbrennung und Reformierung auf den gegenüberliegenden Seiten der Trennwand des Wärmetauscher-Reaktors (Wandreaktorkonzept) und Reduzierung des hydraulischen Durchmessers der Kanäle stark reduziert werden. Die engen Strömungskanäle der Parallelplattenapparate nach Abb. 2.1 (b) in Verbindung mit der direkten Beschichtung der einzelnen Platten ermöglicht einen sehr intensiven Wärmeaustausch zwischen Brenn- und Reformiergaskatalysator. Die Kanalabmessungen werden häufig im Bereich weniger Millimeter oder kleiner gewählt und die Länge der Reaktoren meist im Bereich weniger Zentimeter. Daher können solche Wärmetauscher-Reaktoren den Mikro-Reaktoren zugeordnet werden. Die Prozessgase können im Gleich-, Gegen- oder im Kreuzstrom zueinander geführt werden. Durch den guten Wärme- und Stofftransport und die große volumenspezifische Ober-

fläche für Reaktion und Wärmeübertragung werden sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt. Die reproduzierbare und mechanisch stabile, katalytische Beschichtung und die geringen Fertigungstoleranzen der Mikro-Reaktoren stellen allerdings sehr hohe Anforderungen an die eingesetzten Fertigungs- und Beschichtungsverfahren (Gavriilidis et al., 2002). Dabei können die einzelnen Platten entweder durch Laser- oder Diffusionsschweißverfahren sowie durch Lötverfahren miteinander zu einem Stapel verbunden werden. Der Katalysator wird entweder vor dem Schweißverfahren oder wegen der hohen Löttemperaturen nach dem Lötvorgang aufgebracht. Dies macht den Austausch eines im Betrieb gealterten Katalysators unmöglich, wodurch der gesamte Mikro-Reaktor ersetzt werden muss. Die einerseits vorteilhafte Reduzierung der Temperaturgradienten in den Reaktionszonen der Mikro-Reaktoren führt andererseits aufgrund der großen Wandwärmeleitung in den Wärmetauscherbereichen zu axial weitgehend ausgeglichenen Temperaturen, so dass sowohl der heiße wie der kalte Ablauf auf einer ähnlichen Mitteltemperatur liegen, was eine effiziente Wärmerückgewinnung verhindert. Darauf wird in Abschn. 2.3.2 näher eingegangen.

In (de Wild and Verhaak, 2000) und (Pan and Wang, 2006) wird die Dampfreformierung von Methanol in Mikro-Reaktoren experimentell untersucht. Während der Einsatz eines extern beheizten Wärmeträgeröls in (de Wild and Verhaak, 2000) eine sehr gleichmäßige Wärmeversorgung der Methanol-Reformierung unter nahezu isothermen Bedingungen ermöglicht, führt die indirekte Beheizung des reformiergasseitigen Schüttungskatalysators durch katalytische Verbrennung eines vorgemischten Wasserstoff-Luft-Gemischs in (Pan and Wang, 2006) zur unkontrollierten Wärmeerzeugung unter Ausbildung großer, brenngasseitiger Übertemperaturen am Eintritt in den Reaktionsbereich des Plattenapparats. Die Temperaturspitzen konnten durch eine Verteilung des Wasserstoffs in der Luft bei einer maximalen Wasserstoffproduktion von $0,33 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{l}$ vermindert werden. Der Kreuzstrom-Reaktor mit einem Bauvolumen von mehr als 9 Litern vereint Verdampfung und Überhitzung des Methanol-Wasser-Gemischs, Reformierung und Wärmerückgewinnung in einem Apparat.

(Robbins et al., 2003), (Zanfir and Gavriilidis, 2003; Zanfir and Gavriilidis, 2004), (Deshmukh and Vlachos, 2005b) und (Ramaswamy et al., 2006) stellen die Ergebnisse ihrer theoretischen Untersuchungen zur Kopplung einer endothermen Hochtemperaturreaktion mit einer Verbrennungsreaktion in Gleich- und Gegenstromreaktoren vor. In Übereinstimmung mit (Frauhammer, 2003) können die Reaktionsbereiche von Verbrennung und Reformierung bei Gegenstromführung der Prozessgase nicht zur ausreichenden Überlagerung gebracht werden. Dadurch treten trotz der vorteilhaften Bedingungen für eine effiziente Einkopplung der Verbrennungswärme in das Prozessgas durch große Wärmeübertragungsflächen und katalytischer Beschichtung der Trennwände extreme Übertemperaturen auf der Brenngasseite auf. Die Temperaturspitzen werden teilweise durch ein vorzeitiges und unkontrolliertes Zünden der Verbrennungsreaktion in der Gasphase verstärkt. Zur Kontrolle der Maximaltempera-

tur werden unterschiedliche Möglichkeiten vorgeschlagen. Die Verbrennungsreaktion kann in der Simulation bei Gegenstromführung der Prozessgase durch eine Verteilung des Brennstoffs über der Länge der exothermen Reaktionszone kontrolliert werden. Darüber hinaus zeigen die Simulationsstudien, dass die brenngasseitigen Übertemperaturen durch eine Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich, durch eine hohe axiale Wärmeleitfähigkeit der wärmeübertragenden Wand oder durch eine geeignete Wahl der Katalysatorbeladung wirkungsvoll begrenzt werden können.

(Ismagilov et al., 2001) und (Venkataraman et al., 2002) berichten über Experimente in wärmeintegrierten Gleich- und Gegenstrom-Rohrreaktoren mit katalytisch beschichteter Wand oder katalytisch beschichteten Einbauten zur Kopplung der Dampfreformierung von Methan oder der Dehydrierung von Ethan mit der katalytischen Verbrennung von Methan und Wasserstoff. Der Einfluss der Strömungsführung auf das Betriebsverhalten eines wärmeintegrierten Parallelplattenapparats mit katalytisch beschichteten Wänden zur Wärmeversorgung der Dampfreformierung von Methan oder Ethanol durch katalytische Verbrennung von Methan wurde in (Polman et al., 1999), (Venkataraman et al., 2003) und (Wanat et al., 2004) experimentell untersucht. In (Kirillov et al., 2003) wird ein Gleichstromreaktor mit parallelen Brenn- und Reformiergaskanälen und katalytischen Einbauten zur Wärmeversorgung der Dampfreformierung von Methan, Hexan oder Iso-Oktan durch Verbrennung von Wasserstoff vorgestellt. Der kompakte Apparat mit einem Bauvolumen von ca. 1 Liter erzielt eine volumenspezifische Leistung von etwa $1,4 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 / \text{h} / \text{l}$ durch Reformierung von Methan unter kontrollierten Bedingungen. Die Abwärme der heißen Prozessgase bleibt ungenutzt, wodurch die kalten Zulaufströme durch Verbrennung von Wasserstoff auf Reaktionsbedingungen vorgewärmt werden müssen und so nur etwa 26% der Verbrennungswärme zur Synthesegaserzeugung verwendet werden kann.

Die zahlreichen experimentellen Arbeiten bestätigen die Überlegenheit der Gleichstromführung der Prozessgase zur signifikanten Reduzierung der brenngasseitigen Übertemperaturen gegenüber den Gegenstromkonzepten. Die Vorteile der Parallelplattenapparate gegenüber den Rohrreaktoren sind die höhere Raum-Zeit-Ausbeute und die einfachere Skalierbarkeit. Die thermische Leistung der Versuchsreaktoren im Labormaßstab ist durch eine unzureichende Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen und durch hohe Wärmeverluste an die Umgebung begrenzt. Dadurch werden lediglich etwa 15-55% der Verbrennungswärme zur Wärmeversorgung der endothermen Reaktion genutzt und ca. 20-40% werden zur Vorwärmung der kalten Zulaufströme auf Reaktionsbedingungen benötigt.

Ein wärmeintegrierter Mikro-Reaktor zur Kopplung von Dampfreformierung und Verbrennung von Methan mit Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen durch Vorwärmung der kalten Zulaufströme in integrierten Wärmetauscherzonen wird in (Tonkovich et al., 2004) vorgestellt. Zur Begrenzung der Übertemperaturen auf der Brenngasseite werden die Prozessgase im gemeinsamen Reaktionsbereich im Gleichstrom geführt und zusätzlich wird der Brennstoff der Luft über der exothermen Reaktionszone verteilt zugeführt. Reformiergasseitig werden 89-93% des komprimier-

ten Methans und 95-98% des Brennstoffs bei einer mittleren Wärmestromdichte von 18 W/cm^2 umgesetzt. Die große Wandwärmeleitung des Mikro-Reaktors verhindert in den Wärmetauscherbereichen eine effiziente Wärmerückgewinnung aus dem heißen Abgas der Verbrennung. Dadurch gehen etwa 75% der Verbrennungswärme über die Abgasströme und über das Reaktorgehäuse an die Umgebung verloren.

Sämtliche relevanten Arbeiten basieren auf dem Konzept des Wandreaktors oder des Reaktors mit katalytisch beschichteten, strukturierten Einbauten. Die bisherigen Arbeiten demonstrieren, dass diese Konzepte eine kontrollierte Wärmeversorgung der endothermen Reaktion mit hoher Ausbeute und moderaten Temperaturen (auf dem Niveau der geforderten Gleichgewichtstemperatur) zulassen. Jedoch konnte bisher keine überzeugende thermische Effizienz erzielt werden. Die dafür erforderlichen Betriebsbedingungen ließen sich nicht mit einer stabilen und kontrollierten Verbrennungsreaktion vereinbaren.

2.2 Grundlagen der Synthesegasherstellung

Synthesegas, das im wesentlichen aus H_2 und CO besteht, wird klassisch in Festbettreaktoren durch Reformierung von Sekundärenergieträgern hergestellt. Zu den etablierten Reformierprozessen gehören die Wasserdampfreformierung, die partielle Oxidation und die simultan-autotherme Reformierung flüssiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe, wie Naphtha, Erdgas, etc. (Häussinger et al., 1998). Großtechnisch wird das Synthesegas primär durch den energieintensiven Dampfreformierungsprozess in Rohrbündelfestbettreaktoren erzeugt. Abhängig vom eingesetzten Kraftstoff und nachfolgenden Prozessen findet die Reformierung an einem Schüttungskatalysator bei Temperaturen von $600\text{-}900^\circ\text{C}$, einem Druck von $1\text{-}40\text{bar}$ und einem molaren Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff von $2\text{-}5$ statt. Im industriellen Prozess werden für die Dampfreformierung kostengünstige Nickel-Katalysatoren und im Bereich der Brennstoffzellentechnologie auch unterschiedliche Edelmetallkatalysatoren wie Palladium und Platin eingesetzt.

2.2.1 Wasserdampfreformierung von Methan

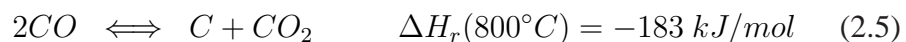
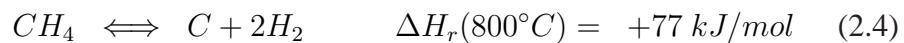
In (van Beurden, 2004) wird ein Überblick zur katalytischen Wasserdampfreformierung von Methan gegeben. Der Einfluss der Präparation der Katalysatoren und des Katalysatorträgermaterials auf die Aktivität wird zusammen mit phänomenologisch und mechanistisch motivierten Kinetikansätzen aus der Literatur diskutiert. Darüber hinaus werden die unterschiedlichen Mechanismen und Einflussfaktoren der Desaktivierung der Katalysatoren behandelt.

2.2.1.1 Reaktionssystem

Das Reaktionssystem der Wasserdampfreformierung von Methan besteht im wesentlichen aus der stark endothermen Reformierung des Methans mit Wasserdampf zu Synthesegas (H_2 , CO) nach Gl. 2.1, der endothermen Direktreformierung des Einsatzgemischs zu H_2 und CO_2 nach Gl. 2.2 und der schwach exothermen Wassergas-Shiftreaktion nach Gl. 2.3:



Während die beiden endothermen Reformierungsreaktionen durch hohe Temperaturen und wegen der Molzahlvermehrung durch geringe Drücke begünstigt werden, läuft die Wassergas-Shiftreaktion druckunabhängig bevorzugt bei reduzierten Temperaturen ab. Darüber hinaus können unerwünschte, koksbildende Nebenreaktionen auftreten:



Der endotherme Zerfall des Methans nach Gl. 2.4 spielt für Temperaturen unter $900^\circ C$ und Wasserstoff im Reformiergas eine untergeordnete Rolle und das stark exotherme Boudouard-Gleichgewicht zwischen CO und CO_2 nach Gl. 2.5 wird nur im unteren Temperaturbereich zwischen 400 und $500^\circ C$ durch das chemische Gleichgewicht begünstigt. Die exotherme Reduktion von CO (oder auch von CO_2) durch H_2 nach Gl. 2.6 und die Rußbildung nach Gl. 2.7 aus CH_4 und CO (oder CO_2) laufen bevorzugt bei moderaten Temperaturen und in Abwesenheit von Wasserdampf ab.

Die koksbildenden Nebenreaktionen können bei den vorliegenden kurzen Verweilzeiten an Edelmetallkatalysatoren und den erforderlichen hohen Temperaturen bei einem Überschuß an Wasserdampf und reinem Methan im Zulauf in Übereinstimmung mit eigenen Messungen (Abschn. 5.1) ausgeschlossen werden. Beim Einsatz von Erdgas müssten die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe durch eine Vorreformierung gesättigt werden, um den Zerfall der Kohlenwasserstoffe während der Vorwärmung des Gemischs auf Reaktionsbedingungen und die Verkokung des Katalysators während dem Reformierprozess zu vermeiden.

2.2.1.2 Chemisches Gleichgewicht

Hohe Temperaturen begünstigen sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch den Gleichgewichtsumsatz der Wasserdampfreformierung von Methan (Gl. 2.1 - 2.3).

Abb. 2.2 veranschaulicht die molare Gleichgewichtszusammensetzung y^{eq} (a) und den Gleichgewichtsumsatz des Methans X^{eq} (b) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für ein typisches, molares Verhältnis zwischen Wasserdampf und Methan von $S/C = 3$.

Im unteren Temperaturbereich wird das Methan und der Wasserdampf hauptsächlich zu CO_2 und H_2 umgesetzt. Mit zunehmender Temperatur wird das Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion zu CO und H_2O verschoben, wodurch mehr CO gebildet wird. Nach vollständigem Umsatz des Methans wird die maximale Wasserstoffausbeute erreicht und mit steigender Temperatur die Gleichgewichtszusammensetzung ausschließlich durch die Wassergas-Shiftreaktion bestimmt. Die molzahlkonstante Wassergas-Shiftreaktion ist druckunabhängig und daher hat der Druck nach vollständigem Verbrauch des Methans keinen Einfluss auf die Zusammensetzung im Gleichgewicht. Die Reformierung unter erhöhtem Druck erfordert eine Anhebung des Temperaturniveaus, um denselben Gleichgewichtsumsatz der molzahlvermehrenden Reformierungsreaktionen zu erzielen. Für einen weitgehend vollständigen Umsatz des eingesetzten Methans sind bei 1bar über $800^\circ C$ und bei 20bar über $1000^\circ C$ unter Gleichgewichtsbedingungen notwendig.

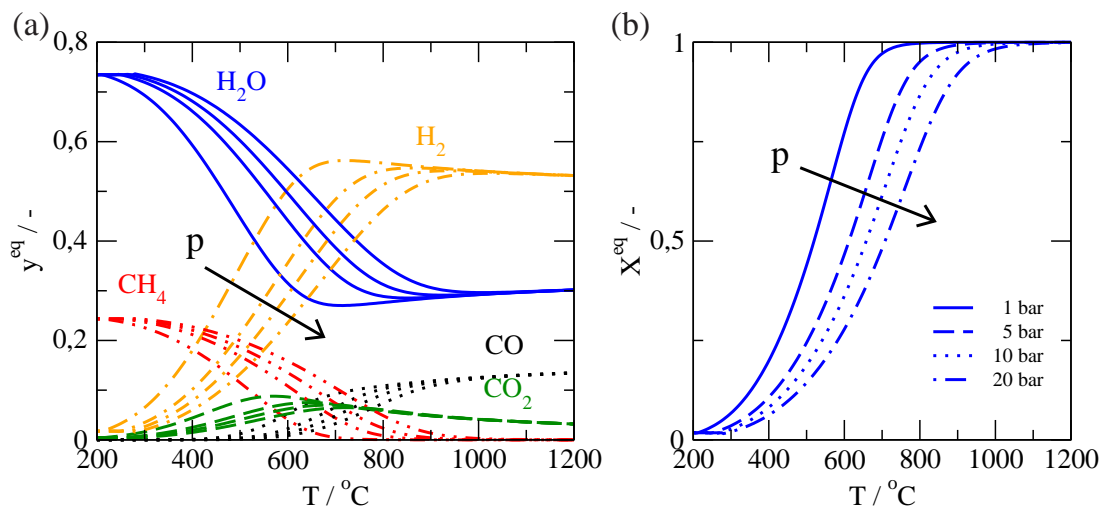


Abb. 2.2: Chemisches Gleichgewicht der Wasserdampfreformierung von Methan für ein molares S/C -Verhältnis von 3. Gleichgewichtszusammensetzung y^{eq} (a) und Gleichgewichtsumsatz X^{eq} (b) als Funktion von Temperatur und Druck.

2.2.2 Wärmeversorgung durch katalytische Verbrennung

In der vorliegenden Arbeit soll die Wärmeversorgung der endothermen Reformierung in einem Wärmetauscher-Reaktor durch die katalytische Verbrennung eines in einem Brennstoffzellensystem anfallenden, brennstoffhaltigen Abgases oder eines anderen verfügbaren Brennstoffs erfolgen. Das kann das wasserstoffhaltige Anodenabgas der

PEM-Brennstoffzelle, das wasserstoff- und methanhaltige Abgas einer Druckwechselladsorption zur Gasreinigung oder auch reines Erdgas sein.

2.2.2.1 Reaktionssystem und Katalysatoren

Die Hauptreaktionswege der Wasserstoff- und Methanverbrennung lassen sich durch die folgenden stöchiometrischen Gleichungen beschreiben:



In Abhängigkeit von der Luftzahl λ^1 können neben der vollständigen Methanverbrennung nach Gl. 2.9 partielle Oxidationsreaktionen des Methans auftreten.



Die partiellen Oxidationsreaktionen spielen erst für Luftzahlen von $\lambda \leq 1$ eine Rolle. Metalloxide oder Edelmetalle, wie Platin oder Palladium, werden bevorzugt zur vollständigen Verbrennung von Methan und Wasserstoff eingesetzt. Die aktive Komponente wird fein dispers auf einem porösen Washcoat, bspw. Al_2O_3 , verteilt und auf keramische oder metallische Trägermaterialien aufgebracht.

2.2.2.2 Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsregime

Die drucklose Wasserdampfreformierung von Methan erfordert ein Temperaturniveau von 700-800°C für einen nahezu vollständigen Umsatz des zugeführten Methans. Um einerseits die Übertemperaturen auf der Brenngasseite des Wärmetauscher-Reaktors bei der Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion zu begrenzen und um andererseits ausreichend hohe Raum-Zeit-Ausbeuten der Synthesereaktion zu erzielen, muss die Verbrennungswärme kontrolliert und bedarfsgerecht bereitgestellt werden. Zu diesem Zweck sollte die Verbrennungsreaktion weitestgehend katalytisch ablaufen und das Zünden der Verbrennung in der Gasphase (Homogenreaktion) vermieden werden. Wesentliche Einflussfaktoren auf das sich ausbildende Verbrennungsregime sind die Betriebsbedingungen, das Katalysatorsystem, der Wärme- und Stofftransport sowie die Wechselwirkungen zwischen Gasphase und katalytischer Oberfläche. So kann beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Temperatur von einem kontrolliert katalytischen Regime über ein stofftransportkontrolliertes Regime in ein rein homogenes Regime übergehen.

In (Morillo et al., 2004) und (Pan and Wang, 2006) wurde am Beispiel der Kopplung

¹Die Luftzahl λ ergibt sich aus dem Verhältnis der vorliegenden Sauerstoffmenge und dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf für eine vollständige Verbrennung des Brennstoffs.

von Methanol-Dampfreformierung mit der katalytischen Verbrennung von Wasserstoff in Wärmetauscher-Reaktoren aufgezeigt, dass die Wasserstoffverbrennung bei moderaten Temperaturen von 300-400°C sehr schnell (stofftransportkontrolliert) und irreversibel abläuft. Zur Kontrolle der brenngasseitigen Übertemperaturen musste der Wasserstoff der Brennluft verteilt im Reaktionsbereich zugeführt werden. Darüber hinaus führt die reine Wasserstoffverbrennung auf dem Temperaturniveau der Dampfreformierung von Methan durch vorzeitiges Zünden der homogenen Verbrennung zu hohen Übertemperaturen (Glöckler et al., 2004).

Die Verbrennung von Methan an konventionellen Oxidationskatalysatoren hingegen läuft unter mageren Bedingungen (großer Luftüberschuß) im unteren Temperaturbereich von 400-650°C weitestgehend kinetisch kontrolliert ab. Dabei zeigen Pd-basierte Katalysatoren in der Regel eine höhere Aktivität als Platin. Im relevanten Temperaturbereich der Reformierungsreaktion von 700-800°C wird die katalytische Methanverbrennung meist durch den Stofftransport kontrolliert. In Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und den Wechselwirkungen zwischen katalytischer Oberfläche und Gasphase kann die (homogene) Methanverbrennung in der Gasphase zwischen 800-1100°C zünden.

In (Pieck et al., 2002) wurde die Kinetik der Methanverbrennung unter mageren Bedingungen an Pd/Pt-Al₂O₃ Katalysatoren bis zu Temperaturen von 900°C experimentell untersucht. Der gemessene Methanumsatz konnte durch einen einfachen Potenzansatz gut beschrieben werden. Dabei ist in Übereinstimmung mit der Literatur die Reaktionsrate proportional zur lokalen Methankonzentration und die Sauerstoffkonzentration konnte bei dem hohen Überschuß vernachlässigt werden. Die Aktivierungsenergien der katalytischen Methanverbrennung liegen im Bereich von 40 – 100 kJ/mol (Ma et al., 1996) und die der homogenen Methanverbrennung zwischen 125 – 200 kJ/mol (Westbrook and Dryer, 1981).

In (Norton and Vlachos, 2003), (Miese et al., 2004) und (Drost et al., 1997) wurde der Einfluss der Wandtemperatur, des Wandmaterials, der Strömungsgeschwindigkeit und der Kanalabmessungen bei der homogenen Verbrennung von Methan und Propan in engen Strömungskanälen, wie sie in Wärmetauscher-Reaktoren typischerweise vorliegen, experimentell und theoretisch untersucht. Die homogene Verbrennung wird in engen Kanälen durch die verbesserte Wärmeabfuhr an die Reaktorwand und die Rekombination der Radikale aus der Gasphase an der Kanalwand (katalytische Wirkung) zu stabilen Molekülen gequenchet. Im Fall einer adiabaten Reaktorwand wird die Homogenreaktion für Abmessungen von 1-2mm wirkungsvoll unterdrückt (Norton and Vlachos, 2003). Bei einer gekühlten Reaktorwand (300-800K) hingegen wird die homogene Verbrennung eines stöchiometrischen Methan-Luft-Gemischs unabhängig vom Wandmaterial bereits für Kanalabmessungen von 2,5mm thermisch gequenchet. Im Gegensatz dazu werden die Wechselwirkungen zwischen Gasphase und einer beheizten Kanalwand (1000°C) durch die materialabhängige, katalysierte Rekombination der Radikale aus der Gasphase dominiert (Miese et al., 2004). Die

kritische Kanalabmessung, oberhalb welcher die homogene Verbrennung zündet, stellt sich in Abhängigkeit vom Wandmaterial ein: Edelstahl $1,8\text{mm}$ > Quarzglas $1,0\text{mm}$ > Aluminiumoxid $0,65\text{-}0,2\text{mm}$ > Cordierit $0,1\text{-}0,2\text{mm}$.

Eine Überlagerung dieser Effekte durch das Beschichten der Kanalwand mit einem Katalysator kann entweder zu einer Verstärkung der Rekombination der Gasphasenradikale oder aber zur Bildung zusätzlicher Radikale führen. (Mantzaras et al., 2000) diskutieren die Simulationsergebnisse zum Zündverhalten der homogenen Verbrennung eines mageren Methan/Luft-Gemischs (3,5-5,5% Methan) in einem Strömungskanal mit Pt-beschichteten Wänden unter isothermen Bedingungen. Die OH-Radikale adsorbieren bevorzugt an der katalytischen Oberfläche, wodurch die Homogenreaktion gehemmt abläuft. Die Aktivierungsenergie für die homogene Methanverbrennung fällt durch die Radikalsenke der katalytischen Wand höher aus als für unbeschichtete Wände. In (Veser, 2001) konnte die homogene Verbrennung von Wasserstoff in engen katalytisch beschichteten Kanälen für Kanalabmessungen von $\leq 200\mu\text{m}$ sicher unterdrückt werden. Das Quenchen der Homogenreaktion wurde anhand detaillierter CFD Simulationen in (Chattopadhyay and Veser, 2006) ebenfalls auf die Neutralisierung der Radikale aus der Gasphase zurückgeführt.

Als weitere Möglichkeit zur Inhibierung einer homogenen Verbrennung wurden in (Babushok and Tsang, 2000), (Linteris et al., 2000) und (Park et al., 2005) unter anderem die Zugabe von CO_2 und H_2O diskutiert. Die Hemmwirkung von CO_2 und H_2O beruht größtenteils auf thermophysikalischen Effekten durch Veränderung der spezifischen Wärmekapazität des Reaktionsgemischs und durch Verdünnung des Brennstoffs. Dadurch kommt es zu einer Reduzierung der adiabaten Temperaturerhöhung, zu einer Kühlung der Flamme sowie zur Reduzierung der Flammausbreitungsgeschwindigkeit. Chemische Effekte, die auf einer Desaktivierung der für die homogene Verbrennung erforderlichen, aktiven O-, OH- und H-Radikale beruhen, spielen bei CO_2 und H_2O eine untergeordnete Rolle.

2.3 Wärmetauscher-Reaktoren zur Synthesegasherstellung

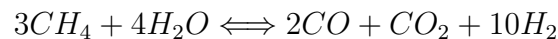
2.3.1 Stoff- und Energiebilanzen

Als Maß für die energetische Effizienz einer chemischen Umwandlung soll der Quotient des unteren Heizwerts (LHV) aller Zielprodukte (H_2 , CO) bezogen auf den unteren Heizwert aller Edukte definiert werden. Für die Dampfreformierung von Methan berechnet sich der so definierte Gesamtwirkungsgrad η_{LHV} dann gemäß:

$$\eta_{LHV} = \frac{\dot{N}_{\text{H}_2,endo} LHV_{\text{H}_2} + \dot{N}_{\text{CO},endo} LHV_{\text{CO}}}{\dot{N}_{\text{CH}_4,endo}^+ LHV_{\text{CH}_4} + \dot{N}_{\text{fuel,exo}}^+ LHV_{\text{fuel}}} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

Entsprechend der Definition des unteren Heizwerts wird dabei vorausgesetzt, dass die Reaktanden dampfförmig in den Reaktor eintreten und ihn auch dampfförmig verlassen. Die Verdampfungs- und Kondensationswärme des Wassers bleibt dabei also unberücksichtigt.

Die erforderlichen Wärme- und Stoffströme zur Herstellung einer Wasserstoffmenge mit einem unteren Heizwert von 10 kW durch thermoneutrale Kopplung der endothermen Methan-Reformierung und der exothermen Methan-Verbrennung bei 1 bar sind in Abb. 2.3 veranschaulicht. Dazu müssen $2,4\text{ kg/h}$ Wasser von 25°C auf 100°C vorgewärmt, verdampft und zusammen mit $16,65\text{ NI/min}$ Methan auf 800°C überhitzt und auf diesem Temperaturniveau in einer isothermen Gleichgewichtsstufe umgesetzt werden. Für Vorwärmung, Verdampfung, Überhitzung und Reformierung bei 800°C werden bei einem Gleichgewichtsumsatz von $99,8\%$ die angegebenen Energiemengen benötigt. Da im Reaktionsgleichgewicht bei 800°C und $S/C = 3\text{ CO}$ und CO_2 etwa im Verhältnis $2:1$ gebildet werden, kann die Stöchiometrie der Umsetzung näherungsweise durch die Gleichung



beschrieben werden. Die Daten in Abb. 2.3 wurden allerdings mit der genauen Gleichgewichtszusammensetzung bestimmt.

Unter Voraussetzung einer brenngasseitigen, molaren Methankonzentration von $3,9\%$ müssen zur Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion $109,5\text{ NI/min}$ Luft sowie der Brennstoff auf 800°C vorgewärmt und die $4,4\text{ NI/min}$ Methan vollständig ver-

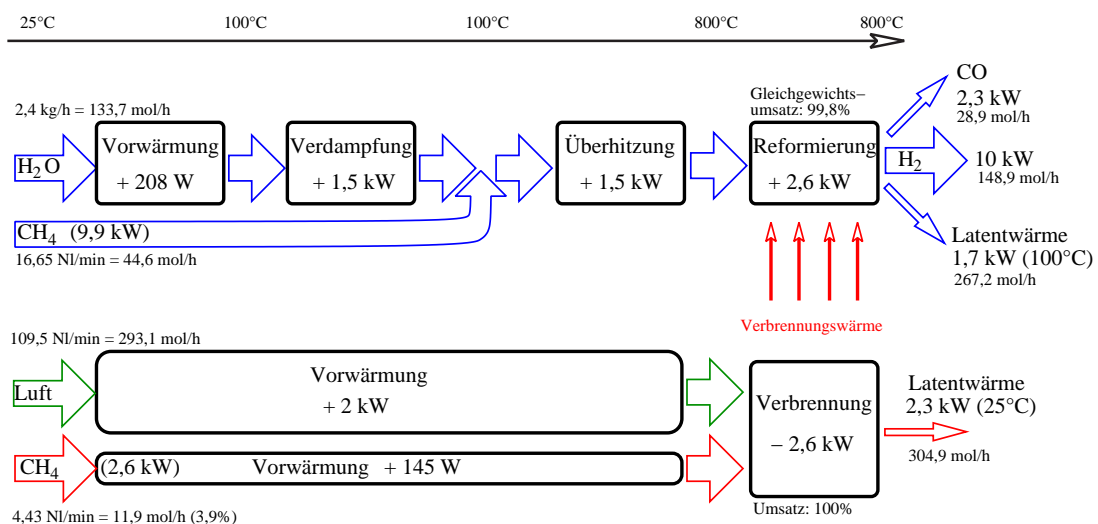


Abb. 2.3: Stoff- und Energieströme der Wasserdampfreformierung von Methan mit Wärmeversorgung der Reformierung durch Verbrennung von Methan unter adiabaten und thermoneutralen Bedingungen (Reformierung: $S/C = 3$, $X_{endo}^{eq} = 99,8\%$, H_2 -Produktion von 10 kW basierend auf LHV; Verbrennung: $y_{\text{CH}_4,exo}^+ = 3,9\%$, $X_{exo} = 100\%$; Untere Heizwerte: 242 kJ/mol H_2 , 283 kJ/mol CO , 802 kJ/mol CH_4).

brannt werden. Soll wie in Abb. 2.3 angedeutet, nur der Energiebedarf der Reformierungsreaktion durch Methan-Verbrennung gedeckt werden, so beträgt der Gesamtwirkungsgrad gemäß Gl. 2.12 und den Zahlenwerten in Abb. 2.3

$$\eta_{LHV} = \frac{10kW + 2,3kW}{9,9kW + 2,6kW} = 98,4\%.$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die für die Überhitzung des Reformierzulaufs und die Vorwärmung der Verbrennungsluft erforderlichen und in Abb. 2.3 aufgeführten Wärmemengen aus der Latentwärme der heißen Prozessgase aufgebracht werden.

Die Differenz zu 100% resultiert aus der Tatsache, dass $4kW$ ($1,7 + 2,3kW$) an Latentwärme zur Verfügung steht, aber nur $3,645kW$ ($1,5 + 2,145kW$) für Vorwärmung und Überhitzung benötigt werden. Bleibt hingegen zusätzlich die Latentwärme der heißen Prozessgase ungenutzt, so sinkt der maximal mögliche Gesamtwirkungsgrad auf

$$\eta_{LHV} = \frac{10kW + 2,3kW}{9,9kW + 2,6kW + 3,208kW + 2,145kW} = 68,9\%.$$

Durch eine effiziente Wärmeintegration kann somit der Wirkungsgrad von knapp 70% auf über 95% angehoben werden.

Es ist erkennbar, dass die Latentwärme der Verbrennungsabgase gerade zur Vorwärmung von Brennluft und Brenngas und die Latentwärme im Reformiergas für die Vorwärmung und die Überhitzung des Reformier-Zulaufs ausreicht. Demgegenüber kann die Verdampfungswärme des Wassers nicht gedeckt werden, da diese auch nicht zurückgewonnen werden kann. Je geringer der Wasserdampfüberschuß (S/C-Verhältnis), desto niedriger ist dieser Zusatzenergiebedarf und desto höher der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad. Vorhandene Wärmeverluste an die Umgebung vermindern den Wirkungsgrad zusätzlich. Daher spielt die Integration brennstoffhaltiger Abgase bspw. aus nachfolgenden Reinigungsstufen und die Nutzung der überschüssigen Latentwärme bei der Synthesegasherstellung durch Dampfreformierung von Methan eine entscheidende Rolle für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Wird für die Vorwärmung und Verdampfung des reformiergasseitig notwendigen Wassers ein heizwertreiches Abgas aus nachfolgenden Reinigungsschritten oder aus der PEM-Brennstoffzelle verwendet, so hängt der maximal erzielbare Wirkungsgrad der Synthesegaserzeugung lediglich von der Effizienz der Wärmeeinkopplung in den endothermen Reformierprozess, von der Effizienz der Integration der Latentwärme der heißen Ablaufströme zur Aufheizung der Zuläufe und von den Wärmeverlusten an die Umgebung ab. Wie die Daten von Abb. 2.3 zeigen, sollte zur Verringerung der erforderlichen Energie zur Vorwärmung der Brennluft und der überschüssigen Latentwärme des Abgasstroms der Verbrennung der Luftüberschuß reduziert werden. Dadurch kann die Effizienz der Integration der Latentwärme gesteigert werden. Allerdings ist eine ausreichende Verdünnung des Brennstoffs notwendig, um die lokale Wärmefreisetzung und somit die brenngasseitigen Übertemperaturen zu kontrollieren.

Nachteil des Wirkungsgrads nach Gl. 2.12 ist die geringe Empfindlichkeit gegenüber Änderungen in der Brennstoffmenge wie auch gegenüber Wärmeverluste durch den Bezug auf den Heizwert aller Zulaufströme. Demgegenüber ist das Verhältnis

zwischen verbrauchter Reformierungswärme und erzeugter Verbrennungswärme als Wärmenutzungsgrad ein geeignetes Maß für die thermische Effizienz des autothermen Verfahrens. Es kennzeichnet den zur Reformierung genutzten Anteil der bereitgestellten Verbrennungswärme.

2.3.2 Wärmerückgewinnung in einem Gegenstromwärmetauscher

Die Vorwärmung der Einsatzstoffe der Wasserdampfreformierung von Methan und der Verbrennungsreaktion soll in Wärmetauschern mittels der latenten Wärme der heißen Prozess- und Abgase erfolgen, so dass die Verbrennungswärme nahezu verlustfrei zur Synthesegaserzeugung genutzt werden kann. Die Effizienz der Wärmerückgewinnung hängt dabei entscheidend von der Wärmeübertragungsfläche und dem Wärmedurchgangskoeffizienten, von der Strömungsführung und dem Verhältnis der Wärmekapazitätsströme der im Austausch stehenden Gase und von dem Einfluss der Wärmeleitung in der Wand des Apparats gegenüber dem konvektiven Wärmetransport ab. Neben der reinen Gegen-, Gleich- und Kreuzstromführung der beiden Gase gibt es weitere Kombinationen der Strömungsführungen, bspw. einen Kreuz-Gegenstromwärmetausch. Unter identischen Bedingungen ist der Wirkungsgrad eines Gegenstromwärmetauschers besser als der eines Kreuzstromwärmetauschers ohne Quervermischung und der als eines Gleichstromwärmetauschers. Lediglich für einen sehr guten Wärmedurchgang und einer sehr großen Wärmeübertragungsfläche ist der Wirkungsgrad eines Wärmetauschers mit Gegenstrom- oder Kreuzstromführung ohne Quervermischung nahezu identisch. Vor diesem Hintergrund wurde in dieser Arbeit die Gegenstromführung gewählt.

Der konventionelle Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung in einem Gegenstromwärmetauscher ist durch das Verhältnis der übertragenen Wärme und der maximal übertragbaren Wärmemenge definiert (Baehr, 1996). Liegt das Wärmekapazitätsstromverhältnis $C = (\dot{M}_1 c_{p,1}) / (\dot{M}_2 c_{p,2})$ der beiden im Austausch stehenden Ströme fest, so ist der maximal übertragbare Wärmestrom dadurch limitiert, dass der kleinere Wärmekapazitätsstrom maximal auf die Zulauftemperatur des größeren Stromes aufgeheizt oder abgekühlt werden kann. Das führt zur konventionellen Definition des Wärmetauscherwirkungsgrads:

$$\eta_{WT}^{konv} = \frac{\dot{M}_2 c_{p,2} (T_2^+ - T_2^-)}{\dot{M}_1 c_{p,1} (T_2^+ - T_1^+)} = \frac{1}{C} \frac{(T_2^+ - T_2^-)}{(T_2^+ - T_1^+)} = \frac{(T_1^- - T_1^+)}{(T_2^+ - T_1^+)} \quad \text{für } C \leq 1$$

$$\eta_{WT}^{konv} = \frac{\dot{M}_1 c_{p,1} (T_1^- - T_1^+)}{\dot{M}_2 c_{p,2} (T_2^+ - T_1^+)} = C \frac{(T_1^- - T_1^+)}{(T_2^+ - T_1^+)} = \frac{(T_2^+ - T_2^-)}{(T_2^+ - T_1^+)} \quad \text{für } C > 1$$
(2.13)

Will man allerdings den Einfluss des Wärmekapazitätsstromverhältnisses auf die Effizienz der Wärmeübertragung erfassen, so ist es sinnvoll, die übertragene Wärme auf

den größeren Wärmekapazitätsstrom zu beziehen. Das führt auf die in dieser Arbeit zugrunde gelegte Definition des Wärmetauscherwirkungsgrads:

$$\eta_{WT} = \frac{1}{C} \frac{(T_2^+ - T_2^-)}{(T_2^+ - T_1^+)} = \frac{(T_1^- - T_1^+)}{(T_2^+ - T_1^+)} \quad \text{für } C > 1$$

$$\eta_{WT} = C \frac{(T_1^- - T_1^+)}{(T_2^+ - T_1^+)} = \frac{(T_2^+ - T_2^-)}{(T_2^+ - T_1^+)} \quad \text{für } C \leq 1$$
(2.14)

In Abb. 2.4 sind berechnete Temperaturverläufe über den Gegenstromwärmetauscher (links) sowie die Temperaturdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf am kalten und heißen Ende des Wärmetauschers (rechts oben) und der konventionelle und neu eingeführte Wirkungsgrad η_{WT} als Funktion des Wärmekapazitätsstromverhältnisses C dargestellt. Nach der konventionellen Definition liegt ein hoher Wirkungsgrad vor, wenn der kleinere Wärmekapazitätsstrom möglichst gut aufgeheizt ($C \leq 1$) bzw. abgekühlt ($C > 1$) wird. Demnach wird der Wirkungsgrad für $C \rightarrow 0$ und $C \rightarrow \infty$ maximal, obwohl die von bzw. auf den größeren Wärmekapazitätsstrom übertragene Wärme dabei sehr ungünstig ist. Im Grenzfall erfährt der größere Wärmekapazitätsstrom keine Temperaturänderung und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Gasen verschwindet am einen Ende des Wärmetauschers und am anderen Ende wird sie maximal (Abb. 2.4).

Im Gegensatz zur konventionellen Definition liegt für den Bezug der übertragenen Wärme auf den größeren Wärmekapazitätsstrom ein hoher Wirkungsgrad vor, wenn der größere Wärmekapazitätsstrom möglichst gut abgekühlt ($C \leq 1$) bzw. aufgeheizt ($C > 1$) wird. Nach dieser Definition wird die Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf der beiden Gase an den beiden Enden für $C = 1$ minimal und der Wirkungsgrad η_{WT} maximal. Allerdings führt eine Absenkung der Ablauftemperatur T_2^- des heißen Stroms durch Wärmeverluste gemäß der neuen Definition zu einer Verbesserung des Wirkungsgrads.

Die Diskussion zeigt, dass Wirkungsgraddefinitionen für Wärmetauscher stets im Zusammenhang mit einer konkreten Aufgabe gesehen werden müssen. In der vorliegenden Arbeit lautet diese Aufgabe, die übertragene Wärme zwischen einem heißen und einem kalten Strom zu maximieren. Das gelingt gemäß Abb. 2.4 am besten, wenn identische Wärmekapazitätsströme vorliegen.

Der Einfluss der Wärmeleitung des Wandmaterials und der geometrischen Abmessungen eines Gegenstromwärmetauschers mit parallelen Kanälen auf den Wirkungsgrad wurde anhand von Simulationsrechnungen untersucht. Abb. 2.5 veranschaulicht den resultierenden Wirkungsgrad η_{WT} für einen Milli- und einen Mikro-Wärmetauscher als Funktion der Wärmeleitung der Apparatewand λ^w für $C = 0,5$ und 1 . Die Wärmeübergangskoeffizienten wurden gemäß Abschn. 3.2.4 berechnet. Zur Berücksichtigung des Transportwiderstands über die Apparatewand in Abhängigkeit von der Wandstärke Δs wurde für die Berechnungen in Abb. 2.5

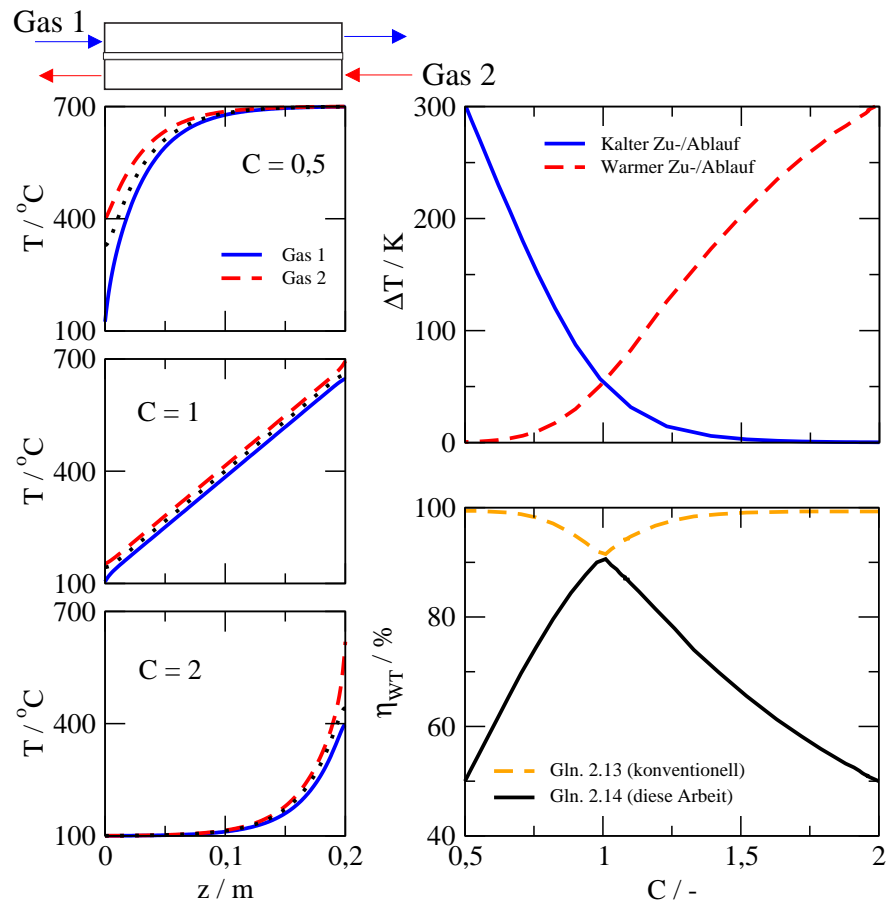


Abb. 2.4: Einfluss der Wärmekapazitätsströme auf die Temperaturverläufe (links), auf die Temperaturdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf (rechts oben) und auf die Effizienz der Wärmerückgewinnung (rechts unten) in einem Gegenstromwärmetauscher mit $\dot{V}_1^+ = 100 \text{ NI/min}$, $T_1^+ = 100^\circ\text{C}$, $c_{p,1} = 1,1 \text{ kJ/kg/K}$ und $\dot{V}_2^+ = 100 \text{ NI/min}$, $T_2^+ = 700^\circ\text{C}$, $c_{p,2} = 0,55\text{-}2,2 \text{ kJ/kg/K}$.

das eindimensionale Modell des Wärmetauschers nach Abschn. 3.2.2 durch den Fourier'schen Ansatz für die übertragene Wärme erweitert:

$$\dot{q}_s = -\lambda^w \frac{\Delta T}{\Delta s} \quad (2.15)$$

Der Wirkungsgrad η_{WT} durchläuft ein Maximum mit mehr oder weniger stark ausgeprägtem Plateau bei Variation der Wärmeleitung des Wandmaterials. Für sehr geringe Wärmeleitfähigkeiten der Apparatewand wirkt die Trennwand zunehmend als Isolierschicht, wodurch der Wirkungsgrad abnimmt. Mit stark zunehmender Wandwärmeleitung dominiert die axiale Wärmeleitung zunehmend über den Konvektionstransport. Das führt auch bei $C = 1$ zur Abflachung der Temperaturprofile mit der Konsequenz, dass sich beide Ablauftemperaturen zunehmend angleichen und der Wirkungsgrad auf bis zu 50% absinkt. Während somit gängige, technische Werkstoffe, wie Edelstahl und

auch Keramik für Wärmetauscher mit Kanalabmessungen im Millimeterbereich ($d_h = 1,4\text{mm}$, $L = 0,2\text{m}$) einen hohen Wirkungsgrad ermöglichen, dominiert die Wärmeleitung in der Wand des Mikro-Apparats mit Kanalabmessungen im Mikrometerbereich ($d_h = 100\mu\text{m}$, $L = 0,03\text{m}$) den Temperaturverlauf in der Gasphase und führt gegenüber dem Milli-Wärmetauscher aus Edelstahl zu der in Abb. 2.6 gezeigten Abflachung der Temperaturprofile und somit zu einer drastischen Reduzierung des Wirkungsgrads. Lediglich Werkstoffe mit einer sehr geringen Wärmeleitfähigkeit, bspw. Quarzglas, und einer sehr dünnen Wandstärke erlauben auch in Mikro-Wärmetauschern einen guten Wirkungsgrad. Dies schränkt einen sinnvollen Einsatz von Mikro-Wärmetauschern trotz ihrer großen, volumenspezifischen Wärmeübertragungsfläche zur Vorwärmung der Einsatzstoffe und Rückführung der überschüssigen Wärme der heißen Prozess- und Abgase sehr ein.

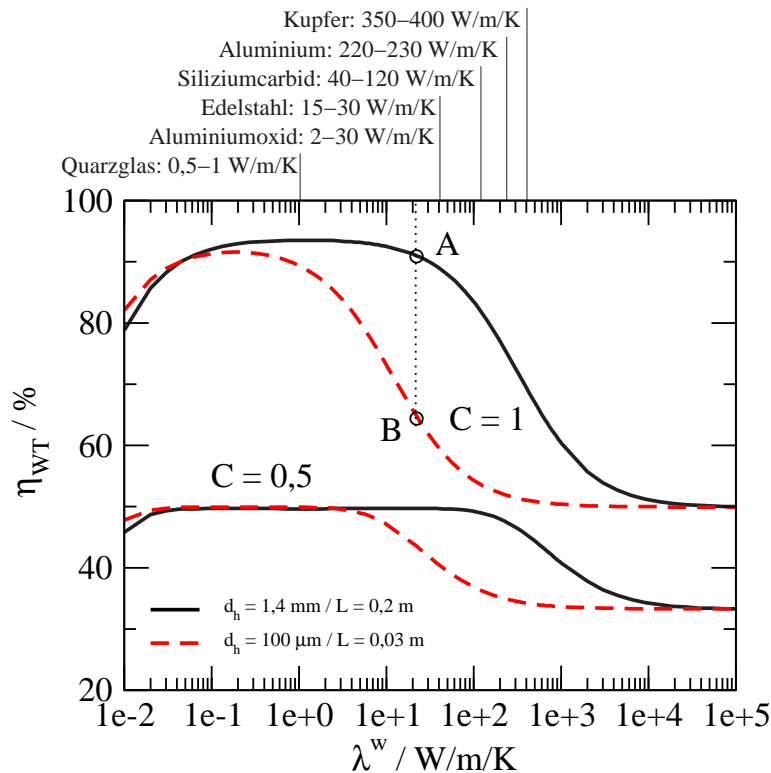


Abb. 2.5: Effizienz der Wärmerückführung η_{WT} als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials λ^w für ein Verhältnis der Wärmekapazitätsströme von $C = 1$ und $0,5$ in einem Gegenstromwärmetauscher mit parallelen Kanälen und einem hydraulischen Durchmesser von $1,4\text{mm}$ bzw. $100\mu\text{m}$, einer Wandstärke Δs von je $0,2\text{mm}$ und einer Länge von $0,2$ bzw. $0,03\text{m}$. Die für die Punkte A und B resultierenden Temperaturprofile sind in Abb. 2.6 gezeigt.

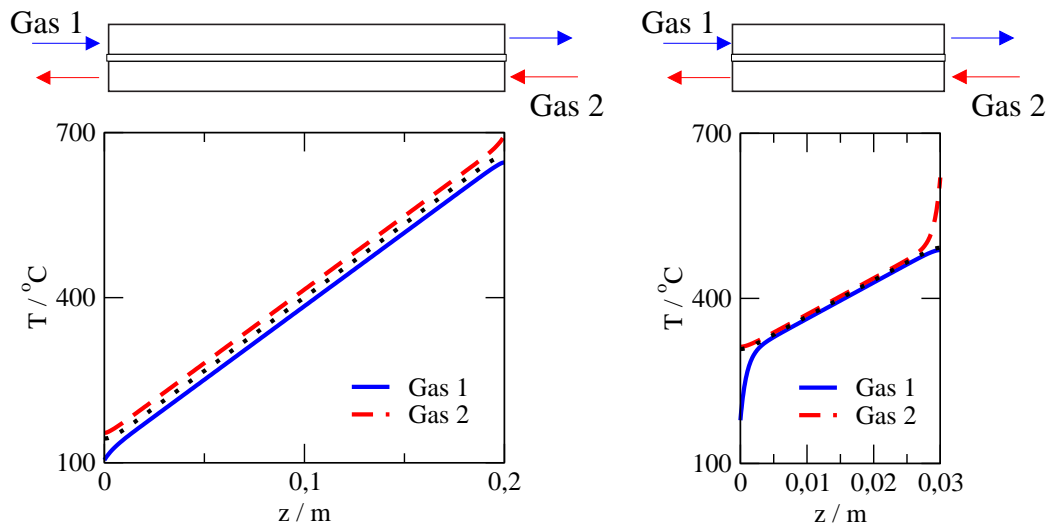


Abb. 2.6: Axiale Temperaturprofile in einem Gegenstromwärmetauscher aus Edelstahl mit Kanalabmessungen im Millimeter- (links Fall A) und Mikrometerbereich (rechts Fall B) für ein Wärmekapazitätsstromverhältnis von $C = 1$. Zulauftemperaturen $T_1^+ = 100^\circ\text{C}$ und $T_2^+ = 700^\circ\text{C}$ gemäß Abb. 2.5.

2.3.3 Funktionsprinzip und Strömungskonfigurationen

Eine wirtschaftliche Synthesegaserzeugung mit hoher Wasserstoffausbeute und guter thermischer Effizienz erfordert eine nahezu verlustfreie Einkopplung der Verbrennungswärme in den Reformierprozess. Eine naheliegende Umsetzung dieser Anforderungen führt auf das Konzept des Gegenstromreaktors mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas in Abb. 2.7 (a). Dabei werden die kalten Zulaufströme von Reformierung und Verbrennung von gegenüberliegenden Seiten dem Wärmetauscher-Reaktor zugeführt und durch die Latentwärme der heißen Ströme aus dem Reaktionsbereich auf Reaktionsbedingungen vorgewärmt. Im zentralen, katalytisch aktiven Bereich findet die thermische Kopplung von Reformierung und Verbrennung statt. In (Frauhammer, 2003) wird die Funktionsfähigkeit dieses Konzepts in einem keramischen Monolithreaktor im Labormaßstab am Beispiel der Kopplung von Methan-Dampfreformierung und Methan-Verbrennung experimentell nachgewiesen. Allerdings führt der Gegenstrombetrieb aufgrund einer Trennung der Reaktionsbereiche von endothermer und exothermer Reaktion und einem lokalen Durchgehen der homogenen Verbrennung zu extremen Übertemperaturen auf der Brenngasseite. Zur Kontrolle der Wärmeerzeugung wurde daher in theoretischen Studien eine verteilte Zufuhr des Brennstoffs über den Reaktionsbereich vorgeschlagen. Die energieeffiziente Wärmerückgewinnung in den beiden Wärmetauscherzonen erfordert nahezu identische Wärmekapazitätsströme zwischen Brenn- und Reformiergas (vgl. Abschn. 2.3.2), wodurch der Durchsatz von Verbrennung und Reformierung nicht unabhängig voneinander wählbar ist.

Um diese massive Einschränkung im Betriebsbereich zu vermeiden, wurden zwei alternative Wärmetauscher-Reaktorkonzepte entwickelt. In beiden Fällen tauscht jeweils der Brenngas- und Reformiergasstrom seine Wärme in separaten Wärmetauschern, so dass der Brenngas- und der Reformiergasdurchsatz unabhängig voneinander gewählt werden können. Der Unterschied zwischen den Varianten (b) und (c) von Abb. 2.7 liegt in der Strömungsführung im Reaktionsbereich, wobei sowohl bei Gleich- wie auch bei Gegenstromführung der Brennstoff verteilt zugeführt werden kann, um die Wärmeerzeugung an den lokalen Wärmebedarf der endothermen Reaktion anzupassen und das Temperaturniveau im Reaktionsbereich zu kontrollieren. Durch den modularen Aufbau ergeben sich mehr Eingriffsmöglichkeiten in den Prozess und eine bessere Verfügbarkeit der Apparate.

Die modellbasierte Analyse der erforderlichen Design- und Betriebsbedingungen sowie der Leistungsfähigkeit der drei, wärmeintegrierten Reaktorkonzepte in Abb. 2.7 ist Gegenstand von Kap. 4.

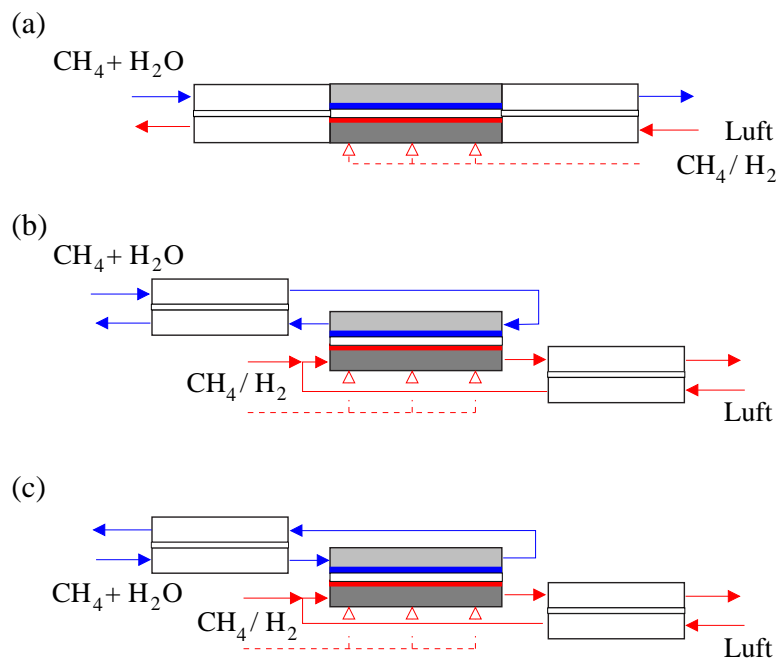


Abb. 2.7: Strömungskonfigurationen zur autothermen Führung der Dampfreformierung von Methan. (a) Gegenstromreaktor mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenngas- und Reformiergas, (b) Gegenstromreaktor und (c) Gleichstromreaktor mit entkoppelter Wärmerückgewinnung von Brenngas- und Reformiergas.

2.4 Der Faltapparat zur technischen Realisierung

Die energieeffiziente und kontrollierte Kopplung von katalytischer Reformierung und katalytischer Verbrennung in einem Wärmetauscher-Reaktor erfordert neben

einer großen, volumenspezifischen Wärmeübertragungsfläche einen gegenüber konventionellen Festbettreaktoren reduzierten Wärmetransportwiderstand. Ein reiner “scale-down“ von einem konventionellen, schüttungsgefüllten Reaktionsrohr führt trotz der vergrößerten, volumenspezifischen Oberfläche zu massiven Wärmetransportlimitierungen. So resultiert in einem isotherm beheizten Rohr mit einem Durchmesser von nur 8 mm bei einer Wandtemperatur von 780°C unter Reaktionsbedingungen der Methan-Dampfreformierung ein “cold spot“ mit einer Temperaturabsenkung von etwa 200 K (Kolios et al., 2005a).

Der Wärmetransportwiderstand kann entscheidend reduziert werden, wenn die Katalysatoren von Verbrennung und Reformierung auf den gegenüberliegenden Seiten der Trennwand des Wärmetauscher-Reaktors direkt aufgebracht werden (Wandreaktorkonzept). Eine Abschätzung der Wärmedurchgangskoeffizienten für ein beheiztes, schüttungsgefülltes Reaktionsrohr und für einen Wandreaktor ergibt für das Wandreaktorkonzept einen um 2-3 Größenordnungen geringeren Wärmetransportwiderstand als für einen Festbettreaktor. Die reproduzierbare und mechanisch stabile, katalytische Beschichtung der Wärmetauscher-Reaktoren mit Kanalabmessungen im Millimeter- oder Submillimeterbereich stellen hohe Anforderungen an die Katalysatorpräparation und Beschichtungsverfahren. Darüber hinaus ist der Austausch eines im Betrieb gealterten Katalysators unmöglich, wodurch der gesamte Reaktor ersetzt werden muss.

Für die apparative Umsetzung der wärmeintegrierten Reaktorkonzepte in Abb. 2.7 wurde daher das sogenannte Faltapparatekonzept mit katalytischen Einbauten herangezogen und weiterentwickelt (Friedrich et al., 2003). Abb. 2.8 veranschaulicht den prinzipiellen Aufbau des Faltapparats. Das Herzstück des Konzepts ist ein mäanderförmig, gefaltetes Metallband, das die beiden Gasräume voneinander räumlich trennt. Zur mechanischen Abstützung der Kanäle werden metallische, wellenförmig profilierte Spacer eingelegt. Durch den direkten Kontakt der Spacer mit dem Faltblech tragen diese wie Rippen zur Verbesserung des Wärmetransports zwischen benachbarten Kanälen bei. Die Spacer können unterschiedliche Form und Funktion haben. Neben der mechanischen Abstützung und der Rippenwirkung, können diese als Katalysatorträger oder als statische Mischer dienen. Die beiden Stirnseiten des Metallbandes werden abgedichtet und das Paket wird in ein Gehäuse eingebettet. Dadurch können die Gasströme sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom zueinander durch die alternierenden Kanäle geführt werden. Zusätzlich können bei Bedarf Teilströme an mehreren Stellen über der Länge des Apparats seitlich zugeführt und auch abgezogen werden, um den Prozessablauf gezielt zu steuern. Vor diesem Hintergrund ist der Faltapparat gegenüber konventionellen Rohr- und Plattenwärmetauscher-Reaktoren wesentlich flexibler in der Prozessgestaltung und den Designmöglichkeiten bei einfacher Grundkonstruktion und einfacher Fertigung des Apparats.

Der Faltapparat wurde bereits als reiner Gegenstromwärmetauscher, zur autothermen, katalytischen Abluftreinigung, zur autothermen Dampfreformierung von Methanol und zur katalytischen CO -Feinreinigung von Synthesegas durch präferenzielle

Oxidation (PrOx) von CO technisch erfolgreich eingesetzt ((Morillo et al., 2004), (López et al., 2006)).

Der wärmeintegrierte Falthereaktor zur Methanol-Dampfreformierung für eine Wasserstoffproduktion von 10kW (basierend auf dem unteren Heizwert) vereint Verdampfung und Überhitzung des Methanol-Wassergemischs, die Reformierung und Wassergas-Shiftreaktion sowie die Wärmerückgewinnung in einem Gegenstromapparat mit ortsverteilter Wärmezuführung durch Verbrennung von Anodenabgas (Morillo et al., 2004). Dabei wurde das Anodenabgas auf die einzelnen Kanäle über Kapillaren mit kleinen Austrittsbohrungen in der Kanaltiefe verteilt. Das Design der Verteilung des Brennstoffs erwies sich allerdings als recht komplex und technisch aufwendig.

Der PrOx-Falthereaktor zur katalytischen CO -Feinreinigung von Synthesegas aus einer Methanol-Dampfreformierung erlaubt durch die gestufte Luftzufuhr und durch eine Gegenstrom-Wasserkühlung die Einstellung von nahezu isothermen Bedingungen (López et al., 2006).

Eine Anwendung des Falthereakorkonzepts zur Wärmeversorgung der Reformierung von Methan durch eine katalytische Verbrennungsreaktion in separaten Gegen- oder Gleichstromreaktoren mit entkoppelter Wärmerückgewinnung von Brenn- und Reformiergas (Abb. 2.7 (b) und (c)) erforderte eine Weiterentwicklung der hochtemperaturbeständigen Abdichtung an den heißen Enden der Wärmetauscher und des Reaktors.

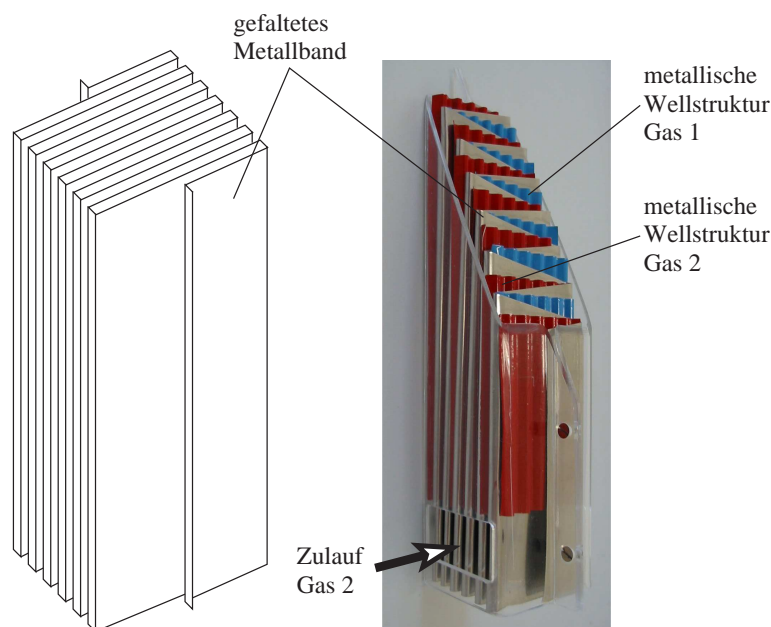


Abb. 2.8: Falthereakorkonzept: Schema des gefalteten Metallbandes das die beiden Gasseiten voneinander räumlich trennt (links) und Modell des Apparats mit in die Faltung eingelegten Wellstrukturen als Abstandhalter (rechts).

Kapitel 3

Das Modell des Faltreaktors und der Wärmetauscher

Die Effizienz der Kopplung von Dampfreformierung und Verbrennung von Methan in einem Faltreaktor wird maßgeblich durch die Temperaturprofile über der Reaktorlänge bestimmt. Die Wechselwirkungen zwischen der Wärmetönung der ablaufenden Reaktionen und dem Wärmetransport zwischen den Reaktionsräumen von Verbrennung und Reformierung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Strömungsführung im Reaktionsbereich sind verantwortlich für die Entwicklung der Temperaturprofile. Zur Analyse der Wärme- und Stofftransportvorgänge wurden mathematische Modelle der eingesetzten Reaktoren und Wärmetauscher entwickelt. Die stationäre Leistung der unterschiedlichen Strömungskonfigurationen wurde mit Hilfe von Simulationsrechnungen gegenübergestellt und anhand charakteristischer Kenngrößen bewertet. Basierend auf experimentelle Detailuntersuchungen zur Wasserdampfreformierung und zur Verbrennung von Methan (Kap. 5) wurden die Modelle validiert und zur systematischen Analyse des stationären und dynamischen Betriebsverhaltens der optimierten Reaktorkonfiguration herangezogen (Kap. 7).

3.1 Herleitung der Bilanzgleichungen

Die im Folgenden abgeleiteten Bilanzgleichungen sind sowohl für den Faltreaktor als auch für die Faltwärmetauscher anwendbar. Die Herleitung der quasihomogenen, eindimensionalen Modellgleichungen erfolgt auf Basis der Bilanzierung der Masse und Energie an dem differentiellen Volumenelement $A\Delta z$ des Faltparats in Abb. 3.1. Dabei werden folgende Bilanzterme berücksichtigt:

- Akkumulationsterme für die im Bilanzvolumen $A\Delta z$ gespeicherten Größen,
- Transportterme für die über die Stirnflächen $\varepsilon A|_z$ ein- und $\varepsilon A|_{z+\Delta z}$ austretenden Ströme,
- Transportterme für den Austausch mit der Nachbarphase p ,

- Quellterme für den Verbrauch bzw. die Erzeugung der Bilanzgröße im Element.

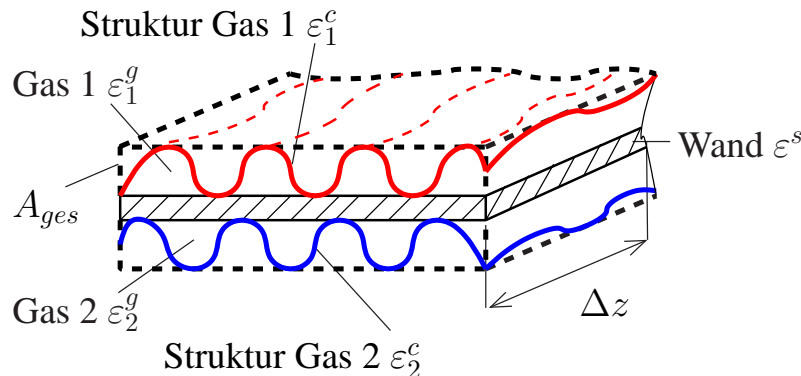


Abb. 3.1: Differentielles Bilanzvolumenelement des Faltapparats.

Zur Ableitung der Bilanzgleichungen wurden folgende vereinfachende Annahmen und Voraussetzungen getroffen:

- Änderungen der Zustandsgrößen werden lediglich in axialer Strömungsrichtung berücksichtigt (örtlich eindimensional). Die Rechtfertigung dieser Annahme geht aus einer Abschätzung der Transportzeit der Komponenten für die radiale Diffusion von der Bulkphase an die Feststoffoberfläche hervor. Der Vergleich der Transportzeit der radialen Diffusion mit der Transportzeit der axialen Konvektion für typische Betriebsbedingungen in den Reaktoren zeigt, dass die radiale Diffusion in den engen Kanälen des Faltapparats um einen Faktor 5 - 10 schneller ist als der konvektive Transport in Strömungsrichtung.
- Es werden fünf quasihomogene Phasen betrachtet, die über Austauschterme gekoppelt sind, und zwar die Gas- und Strukturphasen der beiden Gaskompartments sowie die Faltenblechwand. Jede Phase wird entsprechend ihrem Phasenanteil und der spezifischen Austauschfläche berücksichtigt.
- In der Gasphase wird der Stofftransport in Strömungsrichtung durch Konvektion und Dispersion beschrieben. In den Feststoffphasen wird als einziger Transport axiale Wärmeleitung berücksichtigt.
- Die Feststoffeigenschaften seien lokal und zeitlich konstant.
- Die Gasphase verhalte sich ideal.
- Der Druck im Reaktor wird als quasistationär angenommen und der Druckabfall in den Kanälen wird vernachlässigt.
- Der Wärme- und Stoffaustausch zwischen den Phasen wird durch lineare Triebkraftansätze beschrieben. Dabei wird die Anwendbarkeit der Analogie zwischen

Wärme- und Stofftransport (ideales Gas: $Pr \approx Sc$) vorausgesetzt. Die Rippenwirkung der Strukturen wird durch einen linearen Triebkraftansatz mit konstanten Werten für Kontaktwärmeübergangskoeffizient und Kontaktfläche berücksichtigt.

- Die Wärmeverluste an die Umgebung werden über einen linearen Triebkraftansatz mit konstantem Wärmedurchgangskoeffizienten modelliert und dem Falblech zugeordnet.
- Wärmestrahlung wird vernachlässigt.

Zusätzlich gelten folgende Annahmen und Voraussetzungen für den Faltreaktor zur Kopplung der Wasserdampfreformierung und Verbrennung von Methan:

- Die katalytisch beschichtete Trägerfolie wird als eine homogene Katalysatorphase berücksichtigt.
- Die Materialbilanzen der Katalysatorphasen im Reaktor werden als quasistationär betrachtet.
- Die Enthalpieänderung durch Stoffaustausch zwischen den Gas- und den Katalysatorphasen werden in den Energiebilanzen vernachlässigt.
- Die katalytische und homogene Verbrennung von Methan und Wasserstoff im Reaktor werden durch Reaktionsgeschwindigkeitsansätze 1. Ordnung bezüglich der Brennstoffkonzentration berücksichtigt.
- Die Kinetik der Methan-Dampfreformierung wird durch einen vereinfachten Reaktionsgeschwindigkeitsansatz mit Gleichgewichtshemmung beschrieben.
- Längs der Strömungsrichtung können dem Hauptstrom Seitenströme zugemischt werden. Die eingespeisten Seitenströme sollen sich verzögerungsfrei mit dem Hauptstrom vermischen und werden daher über Material- und Energiebilanzen am Ort der Einspeisung durch Danckwerts-Randbedingungen modelliert (Rückwirkungsfreiheit in der Gasphase vorausgesetzt).

3.1.1 Materialbilanz

Die allgemeine Komponentenmaterialbilanz lautet [kg_j/s]:

$$\underbrace{\frac{\partial(\varepsilon A \Delta z \rho w_j)}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = - \underbrace{\frac{\partial(\varepsilon A \dot{m}_j)}{\partial z} \Delta z}_{z\text{-Transport}} - \underbrace{\sum_{p=1}^P a_p^v \dot{m}_{Apj} A \Delta z}_{\text{Austausch mit Phase } p} + \underbrace{\varepsilon A \Delta z MW_j \sum_{i=1}^I \nu_{ij} r_i}_{\text{Reaktion}} \quad (3.1)$$

Mit $\dot{m}_j = \dot{m} w_j - D_{ax} \rho \frac{\partial w_j}{\partial z}$ als Transportansatz für die Bulkphase und orts- und zeitkonstantem Phasenanteil $\varepsilon = konst.$ folgt für die Komponentenmaterialbilanz [$kg_j/m_{ges}^3/s$]:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial w_j}{\partial t} = -\varepsilon \dot{m} \frac{\partial w_j}{\partial z} + \varepsilon \rho D_{ax} \frac{\partial^2 w_j}{\partial z^2} - \sum_{p=1}^P a_p^v \dot{m}_{Apj} + \varepsilon MW_j \sum_{i=1}^I \nu_{ij} r_i \quad (3.2)$$

Für den Stoffaustausch mit den Nachbarphasen p wird ein linearer Triebkraftansatz angesetzt:

$$\dot{m}_{Apj} = \rho\beta_j\Delta w_j \quad (3.3)$$

3.1.2 Energiebilanz

Die allgemeine Energiebilanz lautet $[kJ/m_{ges}^3/s]$:

$$\underbrace{\varepsilon\rho\frac{\partial h}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} + \underbrace{\varepsilon\dot{m}\frac{\partial h}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} = -\underbrace{\frac{\partial(\varepsilon\dot{q}_z)}{\partial z}}_{\text{Leitung}} + \underbrace{\sum_{i=1}^I(-\Delta h_R)_i r_i}_{\text{Reaktion}} - \underbrace{\sum_{p=1}^P a_v^p \left(\sum_{j=1}^J \dot{q}_{Ap} \right)}_{\text{Austausch mit Phase } p} \quad (3.4)$$

Aus dem vollständigen Differenzial für die massenspezifische Enthalpie h folgt:

$$dh = c_p dT \quad (3.5)$$

Damit lautet die Energiebilanz:

$$\varepsilon\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon\dot{m}c_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\varepsilon\frac{\partial(\dot{q}_z)}{\partial z} + \sum_{i=1}^I(-\Delta h_R)_i r_i - \sum_{p=1}^P a_v^p \left(\sum_{j=1}^J \dot{q}_{Ap} \right) \quad (3.6)$$

Die axiale Wärmeleitung wird durch einen Fourier'schen Ansatz beschrieben:

$$\dot{q}_z = -\lambda_{ax} \frac{dT}{dz} \quad (3.7)$$

Für den Wärmeaustausch mit den Nachbarphasen p gilt:

$$\dot{q}_{Ap} = -\alpha_p \Delta T \quad (3.8)$$

3.2 Das Modell des Faltapparats

3.2.1 Strömungskonfigurationen und Strukturierung

Die in Abschn. 2.3.3 vorgestellten, autothermen Wärmetauscher-Reaktoren können durch eine Reaktionsstufe und zwei Gegenstromwärmetauscher, die über Zu- und Ablaufströme miteinander gekoppelt sind, mathematisch abgebildet werden. Für den Fall einer verteilten Brennstoffzuführung wird der Reaktionsbereich nochmals in weitere Module mit Reaktions- und inerten Mischzonen unterteilt. Abb. 3.2 veranschaulicht das mathematische Modell exemplarisch für die Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich und entkoppelter Wärmerückführung von Brenn- und Reformiergas in separaten Gegenstromwärmetauschern. In diesem Fall befindet sich zwischen zwei Reaktionszonen eine inerte Mischzone zur Einmischung des nachdosierten Brennstoffs auf der Brenngasseite. Durch den modularen Aufbau ist eine sehr flexible, axiale Strukturierung und Verschaltung der Faltapparate möglich.

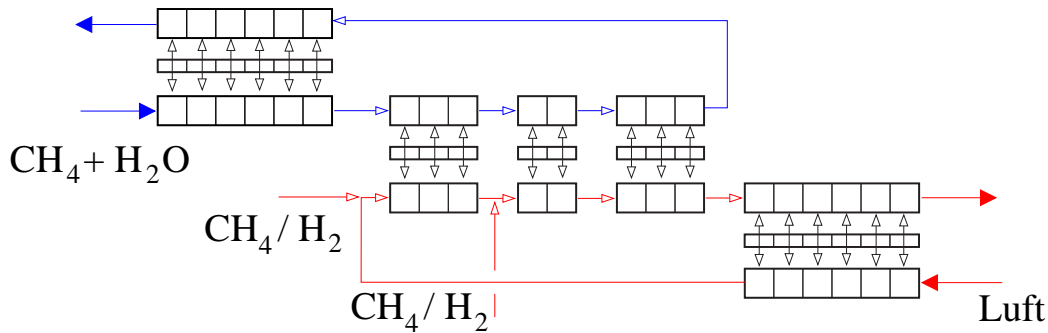


Abb. 3.2: Strukturierung des mathematischen Modells am Beispiel des Gleichstromreaktors mit einer Brennstoffneinspeisung und Wärmerückgewinnung in separaten Gegenstromwärmetauschern.

3.2.2 Modellgleichungen

Die Energiebilanzen werden für den Faltreaktor zur Kopplung von endothermer und exothermer Reaktion (Reaktionszonen) und für die Gegenstromwärmetauscher (Wärmerückgewinnungszonen) formuliert. Zusätzlich werden in der Reaktionsstufe die Komponentenmaterialbilanzen für die Schlüsselkomponenten und die stöchiometrischen Beziehungen der linear abhängigen Komponenten gelöst. Die Massenstromdichte der beiden Gasphasen wird dabei auf den Gesamtquerschnitt A_{ges} des Faltapparats bezogen; die Massenstromdichte auf der Brenngasseite kann sich durch Einspeisung eines Seitenstroms in Strömungsrichtung verändern. Die jeweilige Strömungsrichtung eines Gasstroms wird durch das Vorzeichen des Massenstroms in den Bilanzgleichungen in Verbindung mit den jeweiligen Randbedingungen berücksichtigt.

Energiebilanz der Gasphasen $[kJ/m^3_{ges}/s]$

Die Energiebilanz der beiden Gasphasen k folgt aus den Gleichungen 3.6 - 3.8 unter Berücksichtigung von Wärmeaustausch mit der Struktur (Index c) und der Faltblechwand (Index s) sowie der Wärmetönung einer möglichen Gasphasenreaktion wie der homogenen Verbrennung in der Reaktionsstufe.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_k^g \cdot \varrho_k^g \cdot c_{p,k}^g \cdot \frac{\partial T_k^g}{\partial t} &= \mp \dot{m}_k \cdot c_{p,k}^g \cdot \frac{\partial T_k^g}{\partial z} + \varepsilon_k^g \cdot \lambda_{ax}^g \cdot \frac{\partial^2 T_k^g}{\partial z^2} \\
 &+ a_{v,k}^{g,c} \cdot \alpha_k^{g,c} \cdot (T_k^c - T_k^g) + a_{v,k}^{g,s} \cdot \alpha_k^{g,s} \cdot (T^s - T_k^g) \\
 &+ \sum_i (-\Delta h_R)_i \cdot r_{i,k}^g
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Zur numerischen Lösung der Gleichungen werden Anfangs- und Randbedingungen benötigt. Ein System 2. Ordnung erfordert 2 Randbedingungen. Sie werden in Form der Danckwerts-Randbedingungen formuliert. Damit lauten die Randbedingungen in

Abhängigkeit von der Strömungsrichtung an den Enden der Faltapparate ($z = 0, L$):

$$\dot{m}_k c_{p,k}^g (T_k^+ - T_k^g(z = 0/L)) = -\varepsilon_k^g \lambda_{ax}^g \left. \frac{\partial T_k^g}{\partial z} \right|_{z=0/L} \quad (3.10)$$

$$\left. \frac{\partial T_k^g}{\partial z} \right|_{z=L/0} = 0 \quad (3.11)$$

Am Ort der i . Nacheinspeisung ($z = z_i$) werden die Randbedingungen analog zu den Enden der Apparate formuliert:

$$\dot{m}_k c_{p,k}^g (T_k^g(z = z_i) - T_k^g(z = z_i^+)) = -\varepsilon_k^g \lambda_{ax}^g \left. \frac{\partial T_k^g}{\partial z} \right|_{z=z_i^+} \quad (3.12)$$

$$\left. \frac{\partial T_k^g}{\partial z} \right|_{z=z_i^-} = 0 \quad (3.13)$$

Dadurch wird die Wärmerückleitung in der Gasphase, die im betrachteten System eine untergeordnete Rolle spielt, am Ort der Nacheinspeisung zugunsten einer einfacheren numerischen Berechnung der Lösungen vernachlässigt. Die Massenstromdichte und die Temperatur hinter der Einmischung werden gemäß Gln. 3.38 und 3.40 bestimmt. Anfangsbedingung:

$$T_k^g(t = 0, z) = T_k^{g,0} \quad (3.14)$$

Energiebilanz der Strukturen $[kJ/m_{ges}^3/s]$

Die Energie der beiden Strukturphasen k ändert sich durch Wärmeleitung, durch den Wärmeaustausch mit der jeweiligen Gasphase und der Faltblechwand sowie in der Reaktionsstufe durch katalytische Reaktion. Dabei wird die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Reaktion auf die geometrische Strukturfläche bezogen.

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^c \cdot \varrho_k^c \cdot c_k^c \cdot \frac{\partial T_k^c}{\partial t} &= \varepsilon_k^c \cdot \lambda_k^c \cdot \frac{\partial^2 T_k^c}{\partial z^2} + a_{v,k}^{g,c} \cdot \sum_i (-\Delta h_{R,i}) \cdot r_{i,k}^c \\ &+ a_{v,k}^{g,c} \cdot \alpha_k^{g,c} \cdot (T_k^g - T_k^c) + a_{v,k}^{c,s} \cdot \alpha_k^{c,s} \cdot (T^s - T_k^c) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Für die Formulierung der Randbedingungen werden die Ränder der Strukturphasen an den Apparateenden und im Bereich der Nacheinspeisungen als adiabat betrachtet:

$$\left. \frac{\partial T_k^c}{\partial z} \right|_{z=0/L} = 0; \quad \left. \frac{\partial T_k^c}{\partial z} \right|_{z=z_i^-/z_i^+} = 0 \quad (3.16)$$

Anfangsbedingung:

$$T_k^c(t = 0, z) = T_k^{c,0} \quad (3.17)$$

Energiebilanz der Faltblechwand $[kJ/m_{ges}^3/s]$

Die Energie der Faltblechwand ändert sich durch axiale Wärmeleitung, Wärmeaustausch mit beiden benachbarten Gas- und Strukturphasen sowie durch Wärmeverluste an die Umgebung.

$$\begin{aligned} \varepsilon^s \cdot \varrho^s \cdot c^s \cdot \frac{\partial T^s}{\partial t} &= \varepsilon^s \cdot \lambda^s \cdot \frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2} \\ &+ \sum_k \left(a_{v,k}^{g,s} \cdot \alpha_k^{g,s} \cdot (T_k^g - T_k^s) + a_{v,k}^{c,s} \cdot \alpha_k^{c,s} \cdot (T_k^c - T_k^s) \right) \\ &+ a_v^{s,u} \cdot \alpha^{s,u} \cdot (T^u - T^s) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Randbedingungen: An den Enden der Faltapparate ($z = 0, L$) werden adiabate Bedingungen vorausgesetzt. Zwischen den Reaktionsstufen am Ort der i . Nacheinspeisung ($z = z_i$) wird die Stetigkeit der Temperaturen und der Wärmeflüsse gefordert.

$$\left. \frac{\partial T^s}{\partial z} \right|_{z=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial T^s}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.19)$$

$$\lambda^s \cdot \left. \frac{\partial T^s}{\partial z} \right|_{z=z_i^-} = \lambda^s \cdot \left. \frac{\partial T^s}{\partial z} \right|_{z=z_i^+}; \quad T^s(z_i^-) = T^s(z_i^+) \quad (3.20)$$

Anfangsbedingung:

$$T^s(t = 0, z) = T^{s,0} \quad (3.21)$$

Der Wärmetransport in den Wärmetauschern wird durch die Energiebilanzen vollständig beschrieben. Zur Berechnung der orts- und zeitabhängigen Temperatur- und Konzentrationsprofile im Faltreaktor werden neben den Energiebilanzen die Komponentenmaterialbilanzen benötigt.

Komponentenmaterialbilanz der Gasphasen $[kg_j/m_{ges}^3/s]$

Die Menge der Komponente j in den beiden Gasphasen k ändert sich durch Konvektion, Dispersion, homogene Reaktion und Stoffaustausch mit der Katalysatorphase im Faltreaktor.

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^g \cdot \varrho_k^g \cdot \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial t} &= \mp \dot{m}_k \cdot \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} + \varepsilon_k^g \cdot \varrho_k^g \cdot D_{ax}^g \cdot \frac{\partial^2 w_{j,k}^g}{\partial z^2} \\ &+ MW_j \cdot \sum_i \nu_{i,j} \cdot r_{i,k}^g \\ &+ a_{v,k}^{g,c} \cdot \varrho_k^g \cdot \beta_k \cdot (w_{j,k}^c - w_{j,k}^g) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Randbedingungen in Abhängigkeit von der Strömungsrichtung:

$$\dot{m}_k \cdot (w_{j,k}^+ - w_{j,k}^g(z = 0/L)) = -\varepsilon_k^g \cdot \varrho_k^g \cdot D_{ax}^g \cdot \left. \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} \right|_{z=0/L} \quad (3.23)$$

$$\left. \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} \right|_{z=L/0} = 0 \quad (3.24)$$

Am Ort der i . Nacheinspeisung ($z = z_i$) werden die Randbedingungen analog zu den Enden der Apparate formuliert:

$$\dot{m}_k \cdot (w_{j,k}(z = z_i) - w_{j,k}^g(z = z_i^+)) = -\varepsilon_k^g \cdot \varrho_k^g \cdot D_{ax}^g \cdot \left. \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} \right|_{z=z_i^+} \quad (3.25)$$

$$\left. \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} \right|_{z=z_i^-} = 0 \quad (3.26)$$

Die Massenstromdichte und die Zusammensetzung hinter der Einmischung werden gemäß Gln. 3.38 und 3.39 bestimmt.

Anfangsbedingung:

$$w_{j,k}^g(t = 0, z) = w_{j,k}^{g,0} \quad (3.27)$$

Die reformiergasseitigen, zeit- und ortsabhängigen Massenanteile der Schlüsselkomponenten CH_4 und CO werden aus der Komponentenmaterialbilanz nach Gleichung 3.22 berechnet und die verbleibenden Massenanteile werden aus den stöchiometrischen Gleichungen in Abhängigkeit der Schlüsselkomponenten bestimmt.

$$w_{H_2O,endo}^g(z) = w_{H_2O,endo}^+ + 2 \frac{MW_{H_2O}}{MW_{CH_4}} (w_{CH_4,endo}^g(z) - w_{CH_4,endo}^+) \quad (3.28)$$

$$+ \frac{MW_{H_2O}}{MW_{CO}} w_{CO,endo}^g(z)$$

$$w_{H_2,endo}^g(z) = w_{H_2,endo}^+ - 4 \frac{MW_{H_2}}{MW_{CH_4}} (w_{CH_4,endo}^g(z) - w_{CH_4,endo}^+) \quad (3.29)$$

$$- \frac{MW_{H_2}}{MW_{CO}} w_{CO,endo}^g(z)$$

$$w_{CO_2,endo}^g(z) = w_{CO_2,endo}^+ - \frac{MW_{CO_2}}{MW_{CH_4}} (w_{CH_4,endo}^g(z) - w_{CH_4,endo}^+) \quad (3.30)$$

$$- \frac{MW_{CO_2}}{MW_{CO}} w_{CO,endo}^g(z)$$

Unter der Voraussetzung, dass auf der exothermen Seite nur die vollständige Verbrennung von Methan und Wasserstoff auftritt, werden lediglich zwei Komponentenmaterialbilanzen für CH_4 und H_2 benötigt. Die verbleibenden Komponenten N_2 , O_2 , CO_2 und H_2O können aus der linearen Abhängigkeit der Reaktionen unter Berücksichtigung der Änderung des Massenstroms durch Seiteneinspeisung und der Schließbedingung bestimmt werden.

$$\frac{1}{MW_{O_2}} (\dot{M}_{exo}(z) w_{O_2,exo}^g(z) - \dot{M}_{exo}^+ w_{O_2,exo}^+) = 2\Delta \dot{N}_{CH_4} + \frac{1}{2} \Delta \dot{N}_{H_2} \quad (3.31)$$

$$\frac{1}{MW_{CO_2}} \left(\dot{M}_{exo}(z) w_{CO_2,exo}^g(z) - \dot{M}_{exo}^+ w_{CO_2,exo}^+ - \dot{M}_{exo}^{zu} w_{CO_2,exo}^{zu} \right) = -\Delta \dot{N}_{CH_4} \quad (3.32)$$

$$\frac{1}{MW_{H_2O}} \left(\dot{M}_{exo}(z) w_{H_2O,exo}^g(z) - \dot{M}_{exo}^+ w_{H_2O,exo}^+ \right) = -2\Delta \dot{N}_{CH_4} - \Delta \dot{N}_{H_2} \quad (3.33)$$

mit

$$\Delta \dot{N}_{CH_4} = \frac{1}{MW_{CH_4}} \left(\dot{M}_{exo}(z) w_{CH_4,exo}^g(z) - \dot{M}_{exo}^+ w_{CH_4,exo}^+ - \dot{M}_{exo}^{zu} w_{CH_4,exo}^{g,zu} \right) \quad (3.34)$$

$$\Delta \dot{N}_{H_2} = \frac{1}{MW_{H_2}} \left(\dot{M}_{exo}(z) w_{H_2,exo}^g(z) - \dot{M}_{exo}^+ w_{H_2,exo}^+ - \dot{M}_{exo}^{zu} w_{H_2,exo}^{zu} \right) \quad (3.35)$$

Der Massenanteil der Inertkomponente N_2 ergibt sich aus der Schließbedingung aller Komponenten.

Komponentenmaterialbilanzen der Katalysatorphasen $[kg_j/m_{ges}^3/s]$

Für die beiden Katalysatorphasen k wird die quasistationäre Komponentenmaterialbilanz unter Berücksichtigung der katalytischen Reaktion und des Stoffaustauschs mit der jeweiligen Gasphase formuliert.

$$0 = MW_j \cdot a_{v,k}^{g,c} \cdot \sum_i \nu_{i,j} \cdot r_{i,k}^c - a_{v,k}^{g,c} \cdot \varrho_k^g \cdot \beta_k \cdot (w_{j,k}^c - w_{j,k}^g) \quad (3.36)$$

Anfangsbedingung:

$$w_{j,k}^c(t=0, z) = w_{j,k}^{c,0} \quad (3.37)$$

Material- und Energiebilanz am Ort der Brennstoffzuführung

Der brenngasseitige Massenstrom und die Brenngaszusammensetzung sowie die Temperatur kann sich durch Einspeisung eines Seitenstroms verändern. Daher werden am Ort der Einspeisung $z = z_i$ die quasistationären Massen- und Energiebilanzen unter Vernachlässigung der Mischungsenthalpie formuliert, um die Zustandsgrößen hinter dem Mischpunkt zu berechnen.

$$\dot{M}_{exo}(z_i) = \dot{M}_{exo}^+ + \dot{M}_{exo}^{zu} \quad (3.38)$$

$$w_{j,exo}^g(z_i) \dot{M}_{exo}(z_i) = w_{j,exo}^+ \dot{M}_{exo}^+ + w_{j,exo}^{zu} \dot{M}_{exo}^{zu} \quad (3.39)$$

$$\dot{M}_{exo}(z_i) c_{p,exo}^g(z_i) T_{exo}^g(z_i) = \dot{M}_{exo}^+ c_{p,exo}^+ T_{exo}^+ + \dot{M}_{exo}^{zu} c_{p,exo}^{zu} T_{exo}^{zu} \quad (3.40)$$

Die erforderliche spezifische Wärmekapazität $c_{p,exo}^g(z_i)$ hinter der Einmischung wird aus der lokalen Zusammensetzung und den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der Komponenten nach Gln. B.10 und B.11 bestimmt.

3.2.3 Reaktionsgeschwindigkeitsansätze

3.2.3.1 Wasserdampfreformierung von Methan

Die Wasserdampfreformierung kann unter Vernachlässigung von koksbildenden Nebenreaktionen über die reversiblen Hauptreaktionsgleichungen 2.1 - 2.3 mit einer Limitierung durch das chemische Gleichgewicht mathematisch beschrieben werden (Xu and Froment, 1989). Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein phänomenologisch motivierter Ansatz für die Kinetik der Wasserdampfreformierung von Methan abgeleitet und anhand der Kinetikmessungen unter isothermen Bedingungen parametrisiert werden. Wie sich in Messungen zur Wassergas-Shiftreaktion und zur Wasserdampfreformierung von Methan herausgestellt hatte (Abschn. 5.1), wird für Temperaturen von 550°C das chemische Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion und für Temperaturen von mehr als 650°C das Reaktionsgleichgewicht der Reformierungsreaktionen sehr schnell erreicht. Da lediglich die Kinetik der relevanten Hinreaktionen zur Bildung von H_2 , CO und CO_2 vermessen wurde, wurde die Reaktionsrate der Wasserdampfreformierung von Methan durch einen vereinfachten Potenzansatz unter Berücksichtigung des limitierenden Methanpartialdrucks und einem Gleichgewichtshemmterm $(1 - \alpha)$ modelliert. Die gleichgewichtskontrollierte Wassergas-Shiftreaktion wurde lediglich über das Simultangleichgewicht im Hemmterm der Kinetikansätze der Synthesereaktion zu CO und der Direktreformierung zu CO_2 und H_2 berücksichtigt. Der Parameter α ist als Verhältnis von relativem Methanumsatz und Gleichgewichtsumsatz definiert und wird zu eins bei Erreichen des Reaktionsgleichgewichts, wodurch die Reaktion zum Erliegen kommt. Die Kinetikansätze der reversiblen Dampfreformierung von Methan lauten für die Hinreaktion ($\alpha \leq 1$):

$$r_{CO,endo}^c = k_{CO,endo}^c(T) \cdot p_{CH_4}^c \cdot (1 - \alpha) \quad (3.41)$$

$$r_{CO_2,endo}^c = k_{CO_2,endo}^c(T) \cdot p_{CH_4}^c \cdot (1 - \alpha) \quad (3.42)$$

$$k_{i,endo}^c(T) = k_{i,endo}^{c,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{i,endo}^c}{\mathcal{R}T_{endo}^c}\right) \quad (3.43)$$

$$\alpha = \frac{X_{CH_4}}{X_{CH_4}^{eq}} \quad (3.44)$$

Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_{i,endo}^c(T)$ wird durch einen Arrhenius-Ansatz mit Stoßfaktor $k_{i,endo}^{c,0}$ und Aktivierungsenergie $E_{i,endo}^c$ der beiden Reformierungsreaktionen formuliert. Der zustandsabhängige Gleichgewichtsumsatz X^{eq} wird über einen Exponentialansatz, der für ein S/C-Verhältnis von 3 an thermodynamische Daten angepasst wurde, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur nach Gl. B.22 im Anhang berechnet.

Unter gleichgewichtskontrollierten Bedingungen der Wasserdampfreformierung von Methan ($\alpha = 1$) muss die Zusammensetzung der Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen. Die Rückreaktionen (Methanisierung für $\alpha > 1$) werden analog zur Hin-

reaktion über zwei Kinetikansätze unter Berücksichtigung der Partialdrücke von CO und CO_2 beschrieben:

$$r_{-CO,endo}^c = k_{-CO,endo}^c(T) \cdot p_{CO}^c \cdot (1 - \alpha) \quad (3.45)$$

$$r_{-CO_2,endo}^c = k_{-CO_2,endo}^c(T) \cdot p_{CO_2}^c \cdot (1 - \alpha) \quad (3.46)$$

$$k_{-i,endo}^c(T) = k_{-i,endo}^{c,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{-i,endo}^c}{\mathcal{R}T_{endo}^c}\right) \quad (3.47)$$

Die Reaktionsraten $r_{\pm i,endo}^c$ sind auf die geometrische Oberfläche der Katalysatorstrukturen bezogen und besitzen daher die Einheit $[kmol_j/m^2/s]$. Als Modellparameter werden demnach vier Stoßfaktoren und vier Aktivierungsenergien benötigt. Die Parameter der Synthesereaktion und der Direktreformierung wurden aus unabhängigen Messungen in Abschn. 5.1.3 bestimmt. Die Parameter der Methanisierungsreaktionen (Rückreaktionen Gln. 3.45 - 3.47) wurden geschätzt und eine Größenordnung schneller als die der Reformierungsreaktionen angenommen, da die Rückreaktionen bei den betrachteten Bedingungen kaum eine Rolle spielten. Die resultierenden Parameter der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze der Dampfreformierung sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Hinreaktion ($\alpha \leq 1$) ¹			
$k_{CO,endo}^{c,0}$	$E_{CO,endo}^c$	$k_{CO_2,endo}^{c,0}$	$E_{CO_2,endo}^c$
$kmol_j/m^2/s/bar$	kJ/mol	$kmol_j/m^2/s/bar$	kJ/mol
$4,9433 \cdot 10^5$	160,54	417,89	105,42

Rückreaktion ($\alpha > 1$) ²			
$k_{-CO,endo}^{c,0}$	$E_{-CO,endo}^c$	$k_{-CO_2,endo}^{c,0}$	$E_{-CO_2,endo}^c$
$kmol_j/m^2/s/bar$	kJ/mol	$kmol_j/m^2/s/bar$	kJ/mol
$4,9433 \cdot 10^6$	160,54	4178,9	105,42

Tab. 3.1: Modellparameter der Reaktionskinetik der Dampfreformierung von Methan

¹Parameter aus kinetischen Messungen in Abschn. 5.1.3

²Die Stoßfaktoren der Rückreaktionen sind um einen Faktor 10 größer als die der Hinreaktion, so dass die Rückreaktionen im relevanten Betriebsbereich sehr schnell das Gleichgewicht einstellen.

3.2.3.2 Verbrennung von Methan und Wasserstoff

Die katalytischen Verbrennungen von Methan und Wasserstoff laufen bei den vorliegenden hohen Temperaturen im Reformier überwiegend stofftransportlimitiert und irreversibel ab. Der Luftsauerstoff liegt dabei meist stark überstöchiometrisch vor ($\lambda > 1$). Das rechtfertigt die Vernachlässigung der partiellen Methanverbrennung zu CO und H_2O . In Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. Abschn. 2.2.2.2) kann für die Reaktionsrate der vollständigen Methanverbrennung eine lineare Abhängigkeit vom Methanpartialdruck (Reaktionsordnung 1) vorausgesetzt und die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck vernachlässigt werden (Reaktionsordnung 0). Daher werden für die beiden katalytischen Verbrennungsreaktionen einfache Kinetikansätze erster Ordnung unter Berücksichtigung des limitierenden Brennstoffpartialdrucks verwendet.

Eine zuverlässige Modellierung der homogenen Verbrennungsreaktionen würde einen detaillierten Ansatz für die ablaufenden Elementarreaktionen erfordern. Um den Rechenaufwand zu begrenzen und die Zündtemperatur der Homogenreaktionen abbilden zu können, wurden ebenfalls Ansätze erster Ordnung in den Brennstoffpartialdrücken im Modell berücksichtigt. Die Kinetikansätze der katalytischen (Index c) und der homogenen (Index g) Verbrennung von Methan und Wasserstoff lauten:

$$r_{CH_4,exo}^c = k_{CH_4,exo}^c(T) \cdot p_{CH_4}^c; \quad r_{H_2,exo}^c = k_{H_2,exo}^c(T) \cdot p_{H_2}^c \quad (3.48)$$

$$k_{i,exo}^c(T) = k_{i,exo}^{c,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{i,exo}^c}{\mathcal{R}T_{exo}^c}\right) \quad (3.49)$$

$$r_{CH_4,exo}^g = k_{CH_4,exo}^g(T) \cdot p_{CH_4}^g; \quad r_{H_2,exo}^g = k_{H_2,exo}^g(T) \cdot p_{H_2}^g \quad (3.50)$$

$$k_{i,exo}^g(T) = k_{i,exo}^{g,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{i,exo}^g}{\mathcal{R}T_{exo}^g}\right) \quad (3.51)$$

Die Reaktionsraten der katalytischen Verbrennungen $r_{i,exo}^c$ sind auf die geometrische Oberfläche der Katalysatorstrukturen bezogen und besitzen daher die Einheit $[kmol_j/m^2/s]$. Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_{i,exo}^{c/g}(T)$ wird durch einen Arrhenius-Ansatz mit Stoßfaktor $k_{i,exo}^{c/g,0}$ und Aktivierungsenergie $E_{i,exo}^{c/g}$ jeweils für die katalytische und die homogene Verbrennungsreaktion berücksichtigt. Die Modellparameter sind je ein Stoßfaktor und je eine Aktivierungsenergie der vier Verbrennungsreaktionen. Während die Aktivierungsenergien der Literatur entnommen wurden, werden die Stoßfaktoren anhand der Messungen in Abschn. 5.2 zur Verbrennung von Wasserstoff und Methan angepasst und in Abschn. 5.3.5 auf Basis der Messungen zur Kopplung von Verbrennung und Reformierung in einem Modellreaktor verifiziert. In Tabelle 3.2 sind die daraus resultierenden Modellparameter zusammengefasst.

		katalytisch		homogen	
	$k_{i,exo}^{c,0}$	$E_{i,exo}^c$	$k_{i,exo}^g$	$E_{i,exo}^g$	
	$kmol_j/m^2/s/bar$	kJ/mol	$kmol_j/m^3/s/bar$	kJ/mol	
CH_4	20	74	$1 \cdot 10^8$	200	
H_2	130	41,57	$2 \cdot 10^{10}$	166,3	

Tab. 3.2: Reaktionskinetikparameter der katalytischen und homogenen Verbrennung von Methan und Wasserstoff

3.2.4 Modellparameter

3.2.4.1 Geometriegrößen

Die zeit- und ortskonstanten spezifischen Oberflächen a_v und Volumenanteile ε der fünf Phasen werden für die Geometrie der Faltapparate berechnet. Die Bestimmungsgleichungen wurden anhand der Faltapparategeometrie in Abb. B.1 abgeleitet und sind in Abschn. B.1 im Anhang zusammengestellt. In Tabelle 3.3 ist eine Übersicht der Standardgeometrieparameter und in Tabelle 3.4 sind die daraus resultierenden Volumenanteile und Oberflächen der Reaktionsstufe (RS) und der Wärmetauscher (WT) gegeben.

3.2.4.2 Stoffwerte der Gase und der Feststoffmaterialien

Die Gasdichten ρ_k^g , die Molmassen MW , die spezifischen Wärmekapazitäten $c_{p,k}^g$ und die Reaktionsenthalpien $\Delta h_{r,i}$ sind zustandsabhängig und können aus den Bestimmungsgleichungen in Abschn. B.2 im Anhang berechnet werden. Während die Stoffwerte im Reaktionsbereich auf der Brenngasseite durch die starke Stickstoffverdünnung nahezu konstant bleiben, kann in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt der Reformierung eine signifikante Änderung der reformiergasseitigen Stoffgrößen auftreten. Die stark nichtlinearen Abhängigkeiten der kalorischen und thermodynamischen Stoffgrößen der Gasphasen von den Zustandsgrößen erschweren die effiziente numerische Lösung der Modellgleichungen. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse für zustandsabhängige und über Zu- und Ablauf gemittelte, örtlich konstante Stoffgrößen der Gasphasen zeigte keine nennenswerten Unterschiede im Reaktorverhalten. Aus diesem Grund wurden die Stoffgrößen der Gasphasen in den Berechnungen durch örtlich konstante Mittelwerte zwischen Zu- und Ablauf berücksichtigt. Die zunächst unbekanntes Ablaufgrößen werden nach Initialisierung iterativ berechnet. Dadurch kann die erforderliche CPU-Zeit zur Berechnung der stationären Lösung um mindestens eine Größenordnung reduziert werden. Diese Vereinfachung ermöglicht eine sehr effiziente Analyse des Reaktorverhaltens (Kolios et al., 2004).

	RS	WT	
Länge L	0,2	0,2	m
Faltblechdicke s_f	0,18	0,18	mm
Anzahl der Kanäle $n_{ch,1}/n_{ch,2}$	9/10	11/12	
Kanalbreite b	50	50	mm
Kanalhöhe h	2,3	2,0	mm
Anzahl der Strukturen pro Kanal	je 2	je 1	
Strukturhöhe h_{sp}	1,15	2,0	mm
Wandstärke der Struktur	50	180	μm
Schichtdicke des Katalysators	75	–	μm
Kontaktbreite x_{sp}	0,3	0,6	mm
Mantelblechdicke s_w	1,0	1,0	mm

Tab. 3.3: Standardgeometrieparameter der Wärmetauscher (WT) und der Reaktionsstufe (RS)

Die Stoffwerte der Feststoffmaterialien der Apparate werden orts- und zeitkonstant angenommen und sind der Literatur (Outokumpu, 2004) entnommen. Die Apparateschale und das Faltblech bestehen aus dem verzunderungsbeständigen Edelstahl 1.4835. Die Katalysatorstrukturen, bestehend aus Trägerfolie aus Edelstahl und Washcoat-Beschichtung, wurden als eine homogene Feststoffphase berücksichtigt und durch Stoffwerte für Edelstahl approximiert. Für die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität des Edelstahls wurden Mittelwerte für 500°C angesetzt. Der zugrundegelegte Edelstahl 1.4835 besitzt eine Dichte von 7800 kg/m^3 , eine spezifische Wärmekapazität von $0,58 \text{ kJ/kg/K}$ und eine Wärmeleitfähigkeit von 22 W/m/K .

3.2.4.3 Radiale und axiale Transportparameter

Die radialen und axialen Transportparameter werden als konstant und die Strömung wird als ausgebildete, laminare Strömung vorausgesetzt. Die Transportkoeffizienten werden für eine typische, mittlere Temperatur und Zusammensetzung zwischen Zu- und Ablauf der jeweiligen Gasphase in Abhängigkeit von den apparatespezifischen Geometriegrößen und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit berechnet. Die notwendigen Bestimmungsgleichungen sind im Anhang B.3 zusammengestellt und erläutert.

	Fläche m^2		Phasenanteile m^3/m_{ges}^3			
	A_{ges}	ε^s	ε_{endo}^g	ε_{exo}^g	ε_{endo}^c	ε_{endo}^c
RS	$2,56 \cdot 10^{-3}$	0,148	0,293	0,326	0,11	0,123
WT	$2,73 \cdot 10^{-3}$	0,158	0,346	0,377	0,057	0,062

	Spezifische Oberflächen m^2/m_{ges}^3						
	$a_v^{s,u}$	$a_{v,endo}^{g,c}$	$a_{v,exo}^{g,c}$	$a_{v,endo}^{g,s}$	$a_{v,exo}^{g,s}$	$a_{v,endo}^{c,s}$	$a_{v,exo}^{c,s}$
RS	95	1012	1124	322	357	46	51
WT	92	573	625	359	409	60	66

Tab. 3.4: Querschnittsflächen A_{ges} , Volumenanteile ε und spezifische Oberflächen a_v der Wärmetauscher (WT) und der Reaktionsstufe (RS)

Der Wärmeübergang $\alpha_k^{g,s}$ und $\alpha_k^{g,c}$ zwischen der jeweiligen Gasphase und der Faltblechwand sowie den Strukturen wird über eine konstante Nusselt-Zahl, mit der Wärmeleitung des Gasgemischs und dem hydraulischen Durchmesser abgeschätzt. Der direkte Wärmetransport zwischen Struktur und Faltblechwand aufgrund des lokalen Kontakts wird ebenfalls durch einen linearen Triebkraftansatz mit Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_k^{c,s}$ und zugehöriger Übertragungsfläche modelliert. Der Transportkoeffizient nach Gl. B.34 kann über eine stationäre Energiebilanz an der Grenzfläche von Struktur und Faltblechwand abgeschätzt werden (Baehr, 1996). Für die Wärmeverluste an die Umgebung wurde für die vorliegenden Bedingungen der Transportwiderstand über die Wärmedämmung als dominierend identifiziert und der Wärmedurchgangskoeffizient $\alpha^{s,u}$ aus der Dicke der Isolationsschicht abgeschätzt.

Für den Stofftransport werden aus den in Abschn. B.3 diskutierten Gründen einheitliche Stoffübergangskoeffizienten β_k aller Komponenten der jeweiligen Gasphasen aus der Analogie von Wärme- und Stofftransport über eine konstante Sherwood-Zahl, mit den Diffusionskoeffizienten der Komponente j im Gasgemisch und dem hydraulischen Durchmesser bestimmt.

Die axialen Dispersionskoeffizienten von Wärme λ_{ax}^g und Stoff D_{ax}^g werden aus vereinfachten Korrelationen unter den vorliegenden Bedingungen berechnet. Die Abschätzung der Bodenstein-Zahl belegt den dominierenden Konvektionseinfluss gegenüber der Dispersion.

3.3 Numerische Lösung

Zur Lösung des gekoppelten Reaktions-Konvektions-Diffusionssystems werden effiziente numerische Verfahren eingesetzt. Das vorliegende partielle Differential-Algebra-Gleichungssystem (PDAE) wird zunächst anhand einer Ortsdiskretisierung nach dem „Method of Lines“-Verfahren durch Approximation der Differentialquotienten durch Differenzenquotienten in ein gewöhnliches Differential-Algebra-System (ODAE) überführt. Die 1. und 2. Ableitung im Ort wird durch Ableitung von Lagrangepolynomen 2. Ordnung berechnet. Die allgemeine Form des PDAE-Systems lautet:

$$\bar{B} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\bar{C} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{D} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} \right) + \vec{Q} \quad (3.52)$$

Darin ist t die Zeit, z die Ortskoordinate und \vec{u} der Zustandsvektor. In den Matrizen \bar{B} , \bar{C} und \bar{D} und dem Vektor \vec{Q} sind die Koeffizienten der Gleichungen enthalten. \bar{B} beinhaltet die Speicherterme, \bar{C} die Konvektionskoeffizienten, \bar{D} die Diffusionskoeffizienten und \vec{Q} die Quellen und Senken.

Dynamische Simulation: Das PDAE-System wird für den Fall der dynamischen Simulation mit dem Code PDEXPACK (Nowak et al., 1996) in ein Anfangswertproblem überführt und das ODAE-System mit dem semi-impliziten Einschrittverfahren LIMEX (Deuffhard et al., 1987) in PDEXPACK mit adaptiver Schrittweitensteuerung in Zeit und Ort integriert. Der adaptive Lösungsalgorithmus passt das Zeit- und Ortsgitter so an den Lösungsverlauf an, dass die Diskretisierungsfehler minimiert werden. Die Rückführungen gemäß Abb. 2.7 (b) und (c) führen bei den Bandlösern in PDEXPACK zu Verkopplungen der Zustandsgrößen außerhalb des Bandes. Diese Verkopplungen würden bei der Lösung des Gleichungssystems unberücksichtigt bleiben. Um die spezielle Struktur der Verschaltung gemäß Abb. 2.7 (b) und (c) mit PDEXPACK dennoch zu berechnen, hat sich eine Vorgehensweise bewährt, die in Abb. 3.3 am Beispiel der Verschaltung von Abb. 2.7 (c) erläutert wird. Damit die Ablaufgrößen der Reformierung am Rücklaufeingang des entsprechenden Wärmetauschers zur Verfügung stehen, werden sie als ortskonstante Hilfszustandsgrößen über der gesamten Länge des Reaktionsbereichs definiert. Dies wird in Abb. 3.3 durch Punkte symbolisiert. In gleicher Weise werden die linken Ablaufgrößen des Brenngaswärmetauschers über Hilfszustandsgrößen (Kreuze) dem linken Zulauf des Reaktionsbereichs verfügbar gemacht.

Stationäre Lösung, Reaktoranalyse und Reaktordesign: Für den Fall der Berechnung der stationären Lösung resultiert aus Gl. 3.52 ein System von n gekoppelten, nichtlinearen Gleichungen (NLE). Das NLE-System $f(\vec{u}(1..n)) = 0$ wird mit dem auf einem Newton-Algorithmus basierenden Löser NLEQ1S mit Dämpfungsstrategie für stark nichtlineare Systeme simultan gelöst (Nowak and Weimann, 1990).

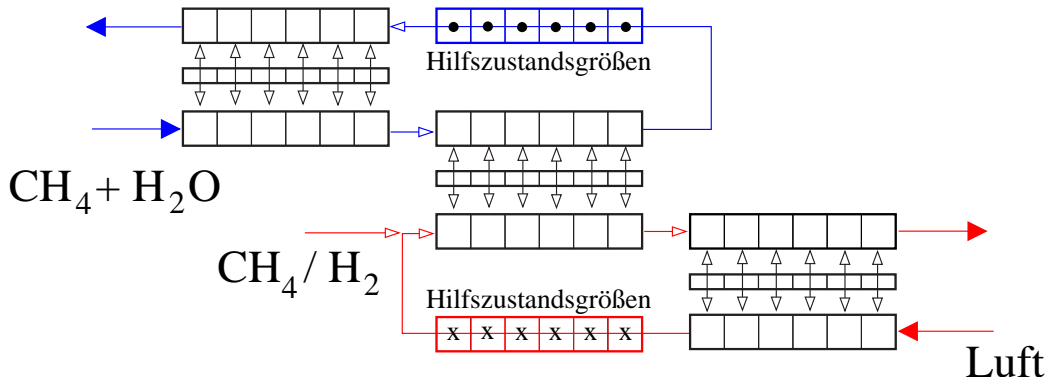


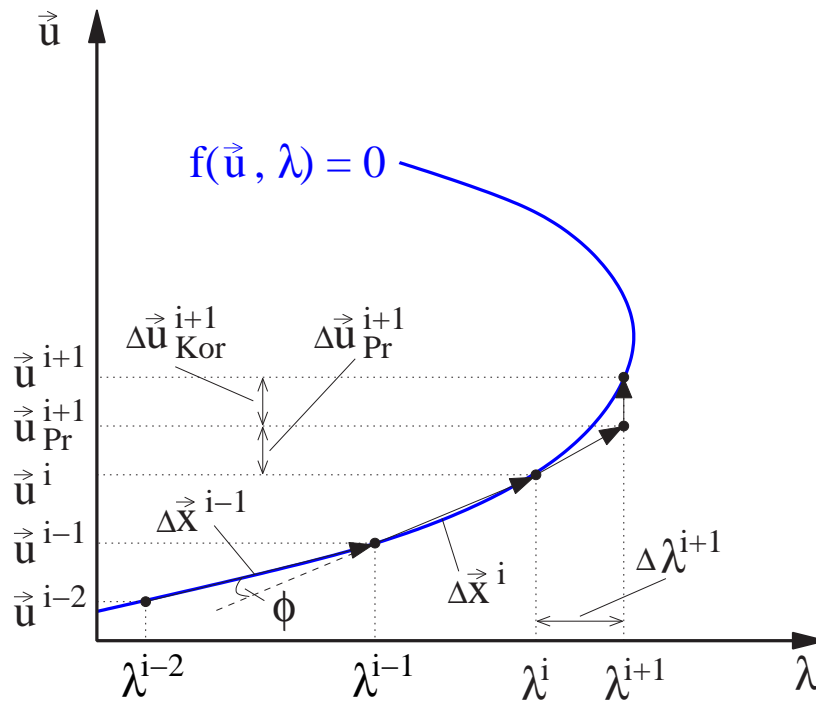
Abb. 3.3: Lösungsschema der Reaktorschaltung von Abb. 2.7 (c) in PDEXPACK. Die Zustandsgrößen vom Ablauf der Reformierungskanäle werden dem linken Wärmetauscher über Hilfszustandsgrößen (Punkte) zur Verfügung gestellt, in gleicher Weise wie der linke Ablauf des rechten Wärmetauschers dem Zulauf des Brenngaskanals (Kreuz).

Ergänzend zu den Modellgleichungen kann das NLE-System durch Nebenbedingungen zur Formulierung von Designspezifikationen auf $n + m$ Gleichungen erweitert werden. Für die m Nebenbedingungen werden m Modellparameter p zu variablen Designparametern umgewandelt und aus dem nichtlinearen Gleichungssystem $f(\vec{u}(1..n + m), p_{1..m}) = 0$ simultan berechnet. Mit diesen Design-Spezifikationen können die stationären Betriebszustände mit technischer Relevanz identifiziert werden.

Zur systematischen Parametervariation wird ein Pfadverfolgungsverfahren eingesetzt. Dazu wird ein ausgesuchter Parameter λ , bspw. die Brennstoffmenge auf der Brenngasseite, in einem vorgegebenen Bereich $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$ systematisch variiert und zu jedem Wert λ^i der Lösungsvektor \vec{u}^i bestimmt. Um in jedem Schritt $\Delta\lambda = \lambda^i - \lambda^{i-1}$ eine sicher konvergierende Lösung zu erhalten und den Lösungspfad sicher zu verfolgen, wird das in Abb. 3.4 veranschaulichte Verfahren eingesetzt (Seydel and Hlavacek, 1987). Ausgehend von einer Startlösung $\vec{x}^i = (\vec{u}^i, \lambda^i)$ wird eine neue Lösung $\vec{x}_{Pr}^{i+1} = (\vec{u}_{Pr}^{i+1}, \lambda^{i+1})$ durch Fortsetzung der Startlösung anhand der vorherigen Lösungen $\vec{x}^{i-2} = (\vec{u}^{i-2}, \lambda^{i-2})$ und $\vec{x}^{i-1} = (\vec{u}^{i-1}, \lambda^{i-1})$ durch einen Prediktor vorgeschlagen. Anschließend erfolgt die iterative Newton-Korrektur der Näherungslösung für die Zustandsgrößen \vec{u}_{Pr}^{i+1} mit Hilfe des nichtlinearen Löser NLEQ1s. Wie im folgenden näher beschrieben, wird die Schrittweite $\Delta\lambda^{i+1}$ des Fortsetzungsparameters dabei sowohl durch die Änderung des Winkels Φ wie durch die Bogenlänge r^i zwischen aufeinanderfolgenden Lösungspunkten bestimmt. Für den Prediktor-Schritt folgt:

$$\hat{u}_{Pr}^{i+1} = \hat{u}^i + s^i \cdot (\hat{u}^i - \hat{u}^{i-1}) = \hat{u}^i + \Delta\hat{u}_{Pr}^i \quad (3.53)$$

$$\hat{\lambda}^{i+1} = \hat{\lambda}^i + s^i \cdot (\hat{\lambda}^i - \hat{\lambda}^{i-1}) = \hat{\lambda}^i + \Delta\hat{\lambda}^i \quad (3.54)$$

Abb. 3.4: Verfahren zur Fortsetzung des Parameters λ .

Die normierten Größen \hat{u} und $\hat{\lambda}$ werden auf den jeweiligen Skalierungsfaktor bezogen; s^i ist die Schrittweite der Fortsetzung. Die Schrittweite entscheidet über die Konvergenz und Effizienz der Fortsetzung. Aus diesem Grund wird die in (Kolios et al., 2004) vorgeschlagene, adaptive Schrittweitensteuerung in einer vereinfachten Form verwendet. Dazu wird der Winkel Φ , der von der lokalen Sensitivität des Parameters λ abhängt, zur Anpassung der Schrittweite genutzt. Der Winkel Φ zwischen den beiden Sekanten der aktuellen und der vorherigen beiden Lösungen auf dem Fortsetzungspfad berechnet sich aus dem Verhältnis des Skalarprodukts der normierten Vektoren und dem Produkt der euklidischen Norm der Sekanten (Bronstein, 1987):

$$\cos(\Phi) = \frac{\langle \Delta \hat{x}^i, \Delta \hat{x}^{i-1} \rangle}{\|\Delta \hat{x}^i\| \cdot \|\Delta \hat{x}^{i-1}\|} \quad \text{für } 0 \leq \Phi \leq 180^\circ \quad (3.55)$$

Der Cosinus des Winkels Φ bewegt sich im Intervall von $0-90^\circ$ zwischen 1 und 0, d.h. liegt eine lineare Abhängigkeit zwischen den Zustandsgrößen und dem Fortsetzungsparameter vor, wird $\cos(\Phi)$ mit 1 maximal und für Bereiche mit hoher lokaler Sensitivität des Parameters λ geht der $\cos(\Phi)$ gegen sehr kleine Werte. Damit ist der Winkel Φ ein geeignetes Maß für die Steuerung der Schrittweite des Prediktors. Die in (Deuffhard and Bornemann, 2002) vorgeschlagene unstetige Bedingung für die Schrittweitensteuerung wird durch folgenden Zusammenhang in ein stetiges Kriterium der Schrittweite s^i in Abhängigkeit von der lokalen Sensitivität des Parameters überführt:

$$s^i = \sqrt{2} \cdot \cos(\Phi) \quad (3.56)$$

Durch den Faktor $\sqrt{2}$ wird eine schwache Verstärkung der Schrittweite gewählt, um eine Vergrößerung der Schrittweite bei nahezu linearer Abhängigkeit ($\cos(\Phi) \rightarrow 1$) einzustellen und gleichzeitig ein stabiles Konvergenzverhalten der Fortsetzung zu gewährleisten. Zusätzlich gelten für die Steuerung der Schrittweite die folgenden Nebenbedingungen zur Begrenzung der Parametervariation im vorgegebenen Intervall des Fortsetzungsparameters $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$:

$$s^i = \begin{cases} \frac{\lambda_{max} - \lambda^i}{\lambda^{i+1} - \lambda^i} & : \lambda^{i+1} < \lambda_{min} \\ \text{Gl. 3.56} & : \lambda_{min} \leq \lambda^{i+1} \leq \lambda_{max} \\ \frac{\lambda_{min} - \lambda^i}{\lambda^{i+1} - \lambda^i} & : \lambda^{i+1} > \lambda_{max} \end{cases} \quad (3.57)$$

Um eine ausreichend dichte Verfolgung des Lösungsverlaufs sicherzustellen, wird auch die Bogenlänge r^i zwischen aufeinanderfolgenden Lösungsschritten kontrolliert. Dazu wird das unterbestimmte Gleichungssystem $f(\vec{u}, \lambda) = 0$ durch die folgende Bedingung erweitert:

$$g(\vec{u}, \lambda) = |\hat{\lambda}^{i+1} - \hat{\lambda}^i| - r^i = 0 \quad (3.58)$$

Die aktuelle Bogenlänge r^i berechnet sich aus dem Produkt der Bogenlänge des vorherigen Prediktor-Schritts r^{i-1} und der aktuellen Schrittweite s^i . Die Schrittweite wird somit zusätzlich zu den Nebenbedingungen nach Gl. 3.57 durch die vorgegebenen Grenzwerte der Bogenlänge $r_{min} = 0,001$ und $r_{max} = 0,05$ nach oben und unten beschränkt:

$$s^i = \begin{cases} \frac{r_{min}}{|r^{i-1}|} & : r^i < r_{min} \\ \text{Gl. 3.56} & : r_{min} \leq r^i \leq r_{max} \\ \frac{r_{max}}{|r^{i-1}|} & : r^i > r_{max} \end{cases} \quad (3.59)$$

Dieses Verfahren geht davon aus, dass bei einer gut funktionierenden Schrittweitensteuerung der neue Fortsetzungsparameter λ^{i+1} durch Gl. 3.54 gut getroffen wird, so dass in der Newton-Korrektur nur der neue Lösungsvektor der Zustandsgrößen \vec{u}^{i+1} iterativ bestimmt werden muss. Falls sich herausstellt, dass r^i nicht im vorgegebenen Bereich (r_{min}, r_{max}) liegt, erfolgt eine erneute Berechnung mit den gemäß Gl. 3.54 und 3.59 berechneten, korrigierten Wert λ^{i+1} .

Die notwendigen Parameter der Fortsetzung werden wie folgt initialisiert:

$$\lambda^{i=1} = \lambda^0 \quad (3.60)$$

$$\Delta \hat{u}^0 = \frac{\Delta \lambda^0}{\lambda_{max}} \quad (3.61)$$

$$r^{i=1} = \frac{\Delta \lambda^0}{\lambda_{max}} \quad (3.62)$$

$$s^{i=1} = 1,0 \quad (3.63)$$

Der Startvektor \vec{u}^0 und die Startwerte $\lambda^0, \Delta\lambda^0$ werden zusammen mit den Grenzwerten $[\lambda_{max}, \lambda_{min}]$ und $[s_{max}, s_{min}]$ vorgegeben. Bei Fehlschlägen des Prediktor-Schritts wird die Schrittweite des Prediktors und die Bogenlänge des Korrektors halbiert.

Zur Identifizierung der parametrischen Empfindlichkeit der Modellparameter kann eine vereinfachte Sensitivitätsanalyse des Reaktormodells herangezogen werden. Die normierte Sensitivität $S(y, p)$ der Variable y gegenüber Störungen des Parameters p ist nach (Varma et al., 1999) definiert als:

$$S(y, p) = \frac{p}{y} \cdot \frac{\partial y}{\partial p} = \frac{p}{y} \cdot s(y, p) \quad (3.64)$$

Für kleine Störungen des Parameters $\Delta p \rightarrow 0$ kann die lokale Sensitivität $s(y, p)$ vereinfacht durch Differenzen approximiert werden. Damit folgt:

$$S(y, p) = \frac{p}{y} \cdot \frac{\Delta y}{\Delta p} = \frac{p}{y(p)} \cdot \frac{(y(p + \Delta p) - y(p))}{\Delta p} \quad (3.65)$$

In Abschn. 4.1.4 werden nach Gl. 3.65 die Sensitivitäten der Betriebsparameter und der Wärme- und Stofftransportkoeffizienten auf die charakteristischen Kenngrößen zur Beurteilung der Reaktorleistung durch Auslenkung der Parameter um $\pm 10\%$ untersucht und bewertet.

Kapitel 4

Wärmeversorgung und Energieintegration in Faltreaktoren

Zur Steigerung der Produktivität und der thermischen Effizienz der Synthesegasherstellung durch Wasserdampfreformierung von Methan gegenüber konventionellen Reformertechnologien muss der Brennstoffverbrauch durch Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen minimiert werden, wobei die Übertemperaturen auf der Brenngasseite begrenzt werden müssen. Die autotherme Führung der endothermen Hochtemperatursynthese kann dabei in einem wärmeintegrierten Gegenstromreaktor mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas, oder in einem Reaktor mit Gleich- oder Gegenstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich und entkoppelter Wärmerückgewinnung in separaten Gegenstromwärmetauschern erfolgen (Abb. 2.7).

Das Faltapparateprinzip mit parallelen Strömungskanälen im Millimeterbereich und großen Wärmeübertragungsflächen bietet sehr günstige Voraussetzungen für die effiziente, thermische Kopplung von Reformierung und Verbrennung und ermöglicht darüber hinaus die Kontrolle der Reaktionsbedingungen über eine verteilte Brennstoffzufuhr.

In diesem Kapitel soll die Leistungsfähigkeit der drei autothermen Strömungskonzepte in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen, den Designparametern und der Verteilung und Zusammensetzung des Brennstoffs untersucht und bewertet werden. In systematischen Simulationsstudien wird zunächst das Verhalten der Reaktionsstufe bei Gegen- und Gleichstromführung der Prozessgase analysiert. Anschließend werden daraus optimierte Designoptionen abgeleitet. Sensitivitätsanalysen und Parameterstudien sollen Aufschluss über die parametrische Empfindlichkeit der Reaktorleistung geben. Ein erster Funktionsnachweis der autothermen Konzepte mit Wärmerückgewinnung soll mit Hilfe von Simulationen zum stationären Lastwechselverhalten erbracht und das Leistungsvermögen untersucht werden. Der Vergleich der Konzepte und die Bewertung anhand der Reaktorleistung ermöglicht die Entwicklung eines optimierten Reformerkonzepts zur anschließenden, technischen Realisierung.

Die im vorausgegangenen Kapitel eingeführten Modellgleichungen und Modellparameter bilden die Grundlage für die Simulationsstudien in diesem Kapitel.

4.1 Gleich- und Gegenstromführung der Prozessgase

Eine kontrollierte Wärmeversorgung der endothermen Reformierungsreaktion erfordert eine signifikante Überlagerung der Reaktionszonen von Reformierung und Verbrennung im Reaktionsbereich. Die überschüssige Latentwärme der heißen Prozessgase wird zur Vorwärmung der kalten Zulaufströme in Gegenstromwärmetauschern genutzt, damit die erzeugte Verbrennungswärme weitgehend verlustfrei der Reformierungsreaktion zugeführt und der Brennstoffverbrauch minimiert werden kann.

Als Varianten sollen die Gegenstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas (Abb. 2.7 (a)), sowie die Rückgewinnung der Latentwärme von Brenn- und Reformiergas unabhängig voneinander in separaten Gegenstromwärmetauschern bei Gegen- (b) oder Gleichstromführung (c) in der Reaktionsstufe verglichen werden. Unabhängig von der Konzeptvariante zeichnet sich der angestrebte Betriebszustand durch folgende Merkmale aus:

- (a) Hohe Raum-Zeit-Ausbeute und hoher Umsatz der Reformierungs- und Verbrennungsreaktion,
- (b) Minimierung des Brennstoffverbrauchs gegenüber dem Bedarf der Reformierungsreaktion,
- (c) Begrenzung der brenngasseitigen Übertemperaturen auf dem Niveau der erforderlichen Temperatur für den angestrebten Gleichgewichtsumsatz der Reformierung,
- (e) weitgehend gleiche Wärmekapazitätsströme und eine kleine, treibende Temperaturdifferenz zwischen den im Austausch stehenden Gasen in den Wärmetauschern.

Zunächst soll der gemeinsame Reaktionsbereich einer systematischen Analyse unterzogen werden. Dazu wird in diesem Abschnitt vorausgesetzt, dass sich am heißen Ende der Wärmetauscher eine vorgegebene Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf einstellt, so dass die Latentwärme des Ablaufstroms prinzipiell zur Aufheizung des Zulaufstroms auf die angenommene Zulauftemperatur ausreicht. Dann kann das Betriebsverhalten der Reaktionsstufe unabhängig von der Wärmerückgewinnung analysiert werden. Die Reaktorleistung wird anhand des brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatzes X_{endo} und X_{exo} , der Maximaltemperatur T_{max} im Reaktionsbereich und anhand des Reaktorwirkungsgrads η_{LHV} nach Gl. 2.12 bewertet.

Im Hinblick auf die Integration der autothermen Reformerkonzepte in eine dezentrale

Wasserstoff-Produktionsanlage zur Versorgung von Brennstoffzellen ist die Wärmeversorgung der endothermen Reformierung durch ein anfallendes, heizwertreiches Abgas attraktiv, bspw. durch das Abgas einer Druckwechseladsorption oder das Anodenabgas der PEM-Brennstoffzelle. Diese Abgase enthalten entweder Mischungen aus Wasserstoff und Methan oder reinen Wasserstoff. Vor diesem Hintergrund wird sowohl der Einfluss der Brennstoffverteilung wie der der Zusammensetzung auf das Betriebsverhalten der Reaktorkonzepte untersucht.

4.1.1 Gegenstromreaktor mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas

Das Betriebsverhalten des Gegenstromreaktors mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas (Abb. 2.7 (a)) wurde in (Frauhammer, 2003) am Beispiel der Kopplung von Dampfreformierung und Verbrennung von Methan in einem keramischen Monolithreaktor in Simulationsrechnungen analysiert und optimiert. Ein großer brenngasseitiger Durchsatz ermöglicht die Stabilisierung eines stationären Zustands mit hoher Reformierleistung. Die stark unterschiedlichen Wärmekapazitätsströme von Brenn- und Reformiergas in den adiabaten Wärmetauscherzonen lassen allerdings nur eine maximale Nutzung der Verbrennungswärme zur Synthesegaserzeugung von 75% zu. Trotzdem treten im Reaktionsbereich extreme Temperaturspitzen mit einer Maximaltemperatur von etwa 1500°C auf. Als Ursache hat Frauhammer festgestellt, dass bei Gegenstromführung eine intrinsische Tendenz der räumlichen Trennung von endothermer und exothermer Reaktion besteht. Die Temperaturspitzen werden durch das vorzeitige (homogene) Zünden der Verbrennungsreaktion in der Gasphase verstärkt.

Zur Kontrolle der Verbrennungsreaktion wird eine gleichmäßige, örtliche Verteilung eines Brennstoffes mit geringer katalytischer Zündtemperatur über eine Membran vorgeschlagen. Dadurch kann die Maximaltemperatur auf 1000°C bei nahezu linearem, reformiergasseitigem Umsatzverlauf und hoher Reformierleistung in den Simulationsrechnungen begrenzt werden. Zur experimentellen Realisierung wurde die gleichmäßige, örtliche Brennstoffverteilung durch vier diskrete Brennstoffnachdosierungen in einem Gegenstrom-Faltreaktor approximiert. Trotzdem musste das Reformiergas sehr stark verdünnt werden, um die Maximaltemperatur bei dem vorliegenden geringen brenn- und reformiergasseitigen Durchsatz zu begrenzen. Darüber hinaus wurden die Betriebszustände durch die Wärmeverluste an die Umgebung dominiert, so dass hohe lokale Brennstoffkonzentrationen vorlagen und nur etwa 10-20% der Verbrennungswärme zur Synthesegaserzeugung genutzt werden konnte. Die Ausbildung extremer Temperaturspitzen wurde durch eine unzureichende Verteilung des Brennstoffs in der Kanaltiefe und über dem Reaktionsbereich verstärkt.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Verteilung und der Zusammensetzung des Brennstoffs auf die Wärmeversorgung der endothermen Reformierung im

Reaktionsabschnitt eines Gegenstrom-Faltreaktors verdeutlicht werden. Abb. 4.1 zeigt das stationäre Betriebsverhalten des Faltreaktors bei Gegenstrombetrieb und Variation der Brennstoffverteilung und Zusammensetzung anhand der berechneten Temperatur- und Umsatzprofile für die in Tab. 4.1 zusammengefassten Betriebsbedingungen bei Einhaltung der nachfolgend beschriebenen Designspezifikationen. Die Brenngaszulaufkonzentrationen $y_{j,exo}^+$ werden dabei so gewählt, dass sich geeignete Temperaturverläufe einstellen.

	Reformiergas					Brenngas				C^0	C^L
	\dot{V}_{endo}^+	S/C	T_{endo}^+	\dot{V}_{exo}^+	$y_{j,exo}^+$	$\dot{V}_{j,exo,1}^+$	$\dot{V}_{j,exo,2}^+$	T_{exo}^+			
	Nl/min		°C	Nl/min	%	Nl/min	Nl/min	°C			
					CH ₄	CH ₄	H ₂	H ₂	x=0	x=L	
(a)	67,6	3	315,1	165,4	2,4	-	-	-	1074,6	0,67	0,5
(b)	67,6	3	132,7	110,5	2,6	3,29	-	-	1038,1	1,0	0,74
(c)	67,6	3	300,0	122,1	1,4	-	2,44	6,30	970,3	0,9	0,67

Tab. 4.1: Betriebsbedingungen der Gegenstromreaktoren; die aufgeführten Werte für T_{exo}^+ , T_{endo}^+ und \dot{V}_{exo}^+ folgen aus den in Tab. 4.2 aufgeführten Designspezifikationen ebenso wie die jeweiligen Werte für das Wärmekapazitätsstromverhältnis $C = (\dot{M}_{endo} \cdot c_{p,endo}) / (\dot{M}_{exo} \cdot c_{p,exo})$ an den Stellen $x = 0$ und $x = L$.

Im Fall (a) wird das brenngasseitige Methan ausschließlich mit der Brennluft zusammen über den stirnseitigen Zulauf zugeführt. Im Gegensatz dazu wird in der Anordnung (b) zusätzlich Brennstoff über eine seitliche Nacheinspeisung und in der Anordnung (c) über zwei Nacheinspeisungen verteilt zugeführt. In der Konfiguration (c) wird im Reaktorzulauf Methan und an den beiden Nacheinspeisungen Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt. Wasserstoff wird für die beiden Nachdosierungen gewählt, weil damit auch bei niedriger Temperatur ein sicheres Zünden der Verbrennungsreaktion gewährleistet werden kann, während mit Methan ein vorzeitiges homogenes Zünden vor Eintritt in die Reaktionszone verhindert wird. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, werden der Umsatz der endothermen Reformierung X_{endo} und die treibenden Temperaturdifferenzen für die Wärmetauscherabschnitte ΔT in Form von Designspezifikationen vorgegeben. Es gilt:

$$X_{endo}^x = 1 - \frac{w_{CH_4,endo}^g(x)}{w_{CH_4,endo}^+} \quad (4.1)$$

$$\Delta T^0 = T_{endo}^g(x=0) - T_{exo}^+ \quad (4.2)$$

$$\Delta T^L = T_{exo}^g(x=L) - T_{endo}^+ \quad (4.3)$$

	Spezifikationen						Designparameter
	$\Delta T^0/K$	$\Delta T^L/K$	X_{endo}^-	$X_{endo}^{0,09}$	$X_{endo}^{0,12}$	T_{endo}^+	
(a)	70	70	0,98	-	-	-	$T_{endo}^+, T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+$
(b)	70	70	0,98	0,40	-	-	$T_{endo}^+, T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+, \dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$
(c)	70	70	0,98	-	0,30	300	$T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+, \dot{V}_{H_2,exo,1}^+, \dot{V}_{H_2,exo,2}^+$

Tab. 4.2: Spezifikationen und Designparameter der Gegenstrom-Konzepte (a)-(c)

Die algebraischen Gleichungen 4.1-4.3 werden als Nebenbedingungen simultan mit den Modellgleichungen des Reaktors gelöst. Neben den treibenden Temperaturdifferenzen zwischen Ab- und Zulauf von Brenn- und Reformiergas von $70K$, die für die Wärmerückgewinnung in den Wärmetauscherzonen zur Verfügung stehen, wird ein reformiergasseitiger Methanumsatz von 98% am Reaktorablauf für alle Konfigurationen gefordert. Entsprechend der Anzahl der Nebenbedingungen wird die gleiche Anzahl an zu bestimmenden Designparametern ausgewählt (Tab. 4.2). Für die Konfiguration (a) sind dies die Zulauftemperaturen von Brenn- und Reformiergas $T_{endo/exo}^+$ und der stirnseitig zugeführte Brenngasvolumenstrom \dot{V}_{exo}^+ , bestehend aus Brennluft und Brennstoff, bei vorgegebener Brennstoffkonzentration am brenngasseitigen Reaktoreintritt. Um die Brennstoffverteilung als Designparameter für die Konfigurationen (b) und (c) vorgeben zu können, werden weitere Nebenbedingungen benötigt. Dazu wird der reformiergasseitige Umsatz für die Konfiguration (b) am Eintritt in die zweite Verbrennungszone ($x = 0,09m$) auf 40% und für die Konfiguration (c) am Ort der zweiten Nacheinspeisung ($x = 0,12m$) auf 30% festgelegt. Außerdem wird im Fall (c) die reformiergasseitige Zulauftemperatur in die Reaktionszone mit $300^\circ C$ konstant gehalten.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich der Zulaufstrom der Brenngasseite \dot{V}_{exo}^+ sowie die Ströme der Seiteneinspeisungen $\dot{V}_{j,exo,i}^+$ jetzt aus der Lösung des Designspezifikationsproblems ergeben. Dadurch kann sich das Verhältnis C der Wärmekapazitätsströme von endo- zu exothermer Seite aufgrund des vorgegebenen Durchsatzes der endothermen Seite verändern. Es kann dabei deutlich von $C = 1$ abweichende Werte annehmen, wie sie für einen optimalen Gegenstromwärmeaustausch gemäß Abschn. 2.3.2 erforderlich wären (vgl. Tab. 4.1).

Abb. 4.1 (a) verdeutlicht für den Fall der Gegenstromführung ohne Brennstoffnacheinspeisung in einem Reaktionsabschnitt mit einer Länge von $0,1m$, das in (Frauhammer, 2003) diskutierte Betriebsverhalten mit hoher Reformierleistung und nahezu quasi-adiabater Methanverbrennung am brenngasseitigen Eintritt. Die exotherme Reaktion geht aufgrund der zu geringen Überlagerung der Reaktionszonen von Verbrennung und Reformierung durch und läuft dabei überwiegend homogen in der Gasphase ab. Daraus resultiert eine extreme Temperaturspitze mit einer

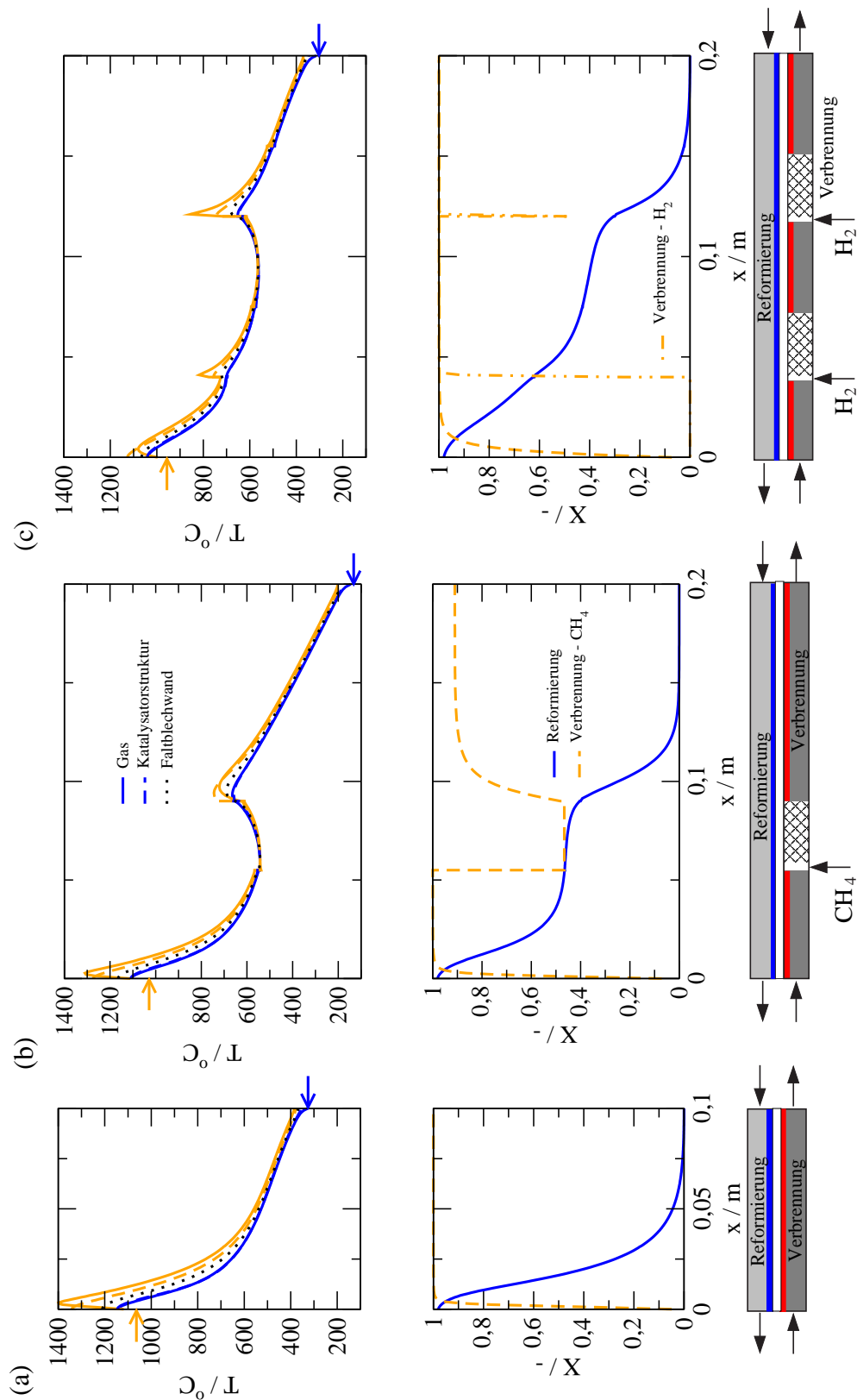


Abb. 4.1: Einfluss der Brennstoffverteilung auf die stationären Temperatur- und Umsatzprofile bei Gegenstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich für die Bedingungen nach Tab. 4.1 ($\dot{V}_{\text{endo}}^+ = 67,6 \text{ Nl/min}$). Die jeweiligen Zulauftemperaturen sind durch Pfeile hervorgehoben.

Maximaltemperatur von 1400°C am brenngasseitigen Eintritt in den Reaktor. Das Designproblem führt gemäß Tab. 4.1 auf ein Verhältnis der Wärmekapazitätsströme von $C^0 = 0,67$ und $C^L = 0,5$. Der große brenngasseitige Durchsatz verhindert ein vollständiges Zurückzünden der Homogenreaktion an den linken Rand.

Eine Verdopplung der Reaktorlänge bei konstantem, reformiergasseitigem Durchsatz und einer Brennstoffnacheinspeisung führt zu dem in Abb. 4.1 (b) gezeigten Verhalten mit hoher Reformierleistung und etwas moderateren Maximaltemperaturen von 1300°C . Dennoch kommt es trotz der reduzierten Brennstoffmenge im brenngasseitigen Zulauf zum Durchgehen der Verbrennungsreaktion. In der zweiten Verbrennungszone ist das Temperaturniveau bei der vorliegenden Verweilzeit am Katalysator nicht mehr ausreichend, wodurch das brenngasseitig zugeführte Methan nur noch zu 91% umgesetzt wird und die thermische Effizienz des Konzepts signifikant reduziert wird. Die energieeffiziente Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion in einem Gegenstromreaktor mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas und verteilter Brennstoffzuführung erfordert somit einen Brennstoff mit geringer Zündtemperatur der katalytischen Verbrennung. Mehr als ein Viertel des Reaktionsbereichs dient bei dem vorliegenden, reformiergasseitigen Durchsatz ausschließlich der Wärmerückgewinnung ($x = 0,14-0,2m$). Zur besseren Ausnutzung des Reaktionsvolumens und zur Reduzierung der Maximaltemperatur ist daher eine weitere Brennstoffnachdosierung notwendig.

Abb. 4.1 (c) veranschaulicht den stationären Betrieb für Methan im brenngasseitigen Zulauf und mit seitlicher Zufuhr von Wasserstoff über zwei Nacheinspeisungen. Bei der vorliegenden Verdünnung des Methans auf 1,4% im brenngasseitigen Zulaufstrom kann die homogene Methanverbrennung unterdrückt werden. Der zugeführte Wasserstoff verbrennt ausschließlich in der Gasphase am Ort der beiden Einspeisungen. Die Verteilung des Brennstoffs und der Einsatz von Wasserstoff ermöglicht eine kontrollierte Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion mit gleichmäßig zunehmendem, reformiergasseitigem Methanumsatz und hoher Reformierleistung sowie vollständiger Verbrennung. Die Maximaltemperatur kann auf etwa 1100°C begrenzt werden. Eine weitere Erhöhung der Anzahl der Einspeisungen würde eine zusätzliche Absenkung der Maximaltemperatur ermöglichen und einen nahezu linearen Temperaturverlauf mit ebenfalls linearem, reformiergasseitigen Umsatzverlauf zur Folge haben. Allerdings ist die seitliche Einmischung des Brennstoffs mit einem erhöhten technischen Aufwand verbunden. Durch den Einsatz von Wasserstoff kann die Länge der in Strömungsrichtung folgenden Misch- und Reaktionszonen stark verkürzt werden. Der Katalysator dient dabei ausschließlich zur Zündung der homogenen Wasserstoffverbrennung während der Kaltstartphase.

Im Hinblick auf eine mögliche Katalysatorvergiftung ist es als kritisch zu bewerten, dass der Umsatz der Reformierungsreaktion in den Konfigurationen (a) und (b) erst unmittelbar vor Ende der Reaktionszone steil auf den geforderten Endumsatz ansteigt.

Die technische Umsetzung des Gegenstromkonzepts mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas in einem Faltapparat setzt mehrere Brennstoffnacheinspeisungen voraus, um die Übertemperaturen auf der Brenngasseite im angestrebten Lastbereich auf unter 1000°C zu begrenzen. Darüber hinaus erfordert die kontrollierte und energieeffiziente Wärmeversorgung der endothermen Reformierungsreaktion den Einsatz von mindestens zwei Brennstoffen mit stark unterschiedlichen Zündtemperaturen der Verbrennungsreaktionen. Dabei wird im Bereich der hohen Temperaturen ein Brennstoff mit hoher Zündtemperatur der Homogenreaktion, bspw. Methan und im unteren Temperaturbereich ein Brennstoff mit geringer katalytischer oder homogener Zündtemperatur, bspw. Propan oder Wasserstoff benötigt.

Die Stabilisierung der stationären Zustände mit hoher Reformierleistung kann in Übereinstimmung mit (Frauhammer, 2003) nur durch einen großen brenngasseitigen Durchsatz erfolgen. Dadurch liegen in den Wärmetauscherzonen stark unterschiedliche Wärmekapazitätsströme von Brenn- und Reformiergas vor. Dies führt zu ungünstigen Bedingungen für eine effiziente Wärmerückgewinnung (vgl. Abschn. 2.3.2), wodurch die thermische Effizienz des Konzepts stark limitiert wird.

4.1.2 Separater Gegenstromreaktor mit entkoppelter Wärmerückgewinnung

Der Gegenstromreaktor mit Wärmerückgewinnung in zwei separaten Gegenstromwärmetauschern (Abb. 2.7 (b)) soll es ermöglichen, den brenn- und reformiergasseitigen Durchsatz unabhängig voneinander zu wählen und trotzdem eine hohe Energieeffizienz sicherzustellen. Dies wird dadurch erreicht, dass jeder Prozessstrom im Wärmeaustausch mit seinem kalten Zulauf steht und somit ein günstiges Verhältnis C der Wärmekapazitätsströme in den beiden Wärmetauschern vorliegt.

Zunächst wird erneut nur der Reaktionsbereich des Gegenstromkonzepts in Abhängigkeit von der Verteilung und Verdünnung des Brennstoffs (Abb. 4.2) anhand von Simulationsstudien zum stationären Betriebsverhalten analysiert und bewertet. Um erneut aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden wiederum die folgenden Designspezifikationsgleichungen (Gl. 4.4- 4.6) und die zugehörigen Spezifikationen und Designparameter nach Tab. 4.3 für alle drei Konfigurationen festgelegt.

$$X_{endo}^x = 1 - \frac{w_{CH_4,endo}^g(x)}{w_{CH_4,endo}^+} \quad (4.4)$$

$$\Delta T_{endo} = T_{endo}^g(x=0) - T_{endo}^+ \quad (4.5)$$

$$\Delta T_{exo} = T_{exo}^g(x=L) - T_{exo}^+ \quad (4.6)$$

	Spezifikationen						Designparameter
	$\Delta T_{endo}/K$	$\Delta T_{exo}/K$	X_{endo}^-	$X_{endo}^{0,075}$	$X_{endo}^{0,12}$	$X_{endo}^{0,155}$	
(a)	70	70	0,98	-	-	-	$T_{endo}^+, T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+$
(b)	70	70	0,98	-	0,80	-	$T_{endo}^+, T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+, \dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$
(c)	70	70	0,98	0,80	-	0,60	$T_{endo}^+, T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+, \dot{V}_{CH_4,exo,1}^+, \dot{V}_{CH_4,exo,2}^+$

Tab. 4.3: Spezifikationen und Designparameter der Gegenstrom-Faltreaktoren

Der wesentliche Unterschied des Gegenstromreaktors mit entkoppelter Wärmerückgewinnung gegenüber dem im vorherigen Abschnitt diskutierten Gegenstromkonzept liegt in der Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen. Die Wärmerückgewinnung in separaten Wärmetauschern erfordert jeweils für Brenn- und Reformiergas eine voneinander unabhängige, treibende Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf der Prozessgase gemäß Gl. 4.5 und 4.6. Diese Temperaturdifferenzen werden auf $70K$ festgelegt. Zudem wird eine konstante Reformierleistung von $X_{endo}^- = 98\%$ gefordert. Damit bleiben die relativen, reformiergasseitigen Abgasverluste unabhängig vom Reformiergasdurchsatz konstant. Die brenngasseitigen Abgasverluste nehmen ab, wenn der Brenngasdurchsatz im Vergleich zum Reformiergasdurchsatz sinkt, wie es beim Übergang von (a) nach (b) und (c) der Fall ist (Tab. 4.4). Prinzipiell nehmen die brenngasseitigen Abgasverluste auch zu, wenn relativ mehr Brenngas über die Seiteneinspeisung zugeführt wird, weil dieses nicht am Wärmeaustausch teilnimmt. Da diese Mengen aber stets klein sind im Vergleich zum Hauptstrom, kann dieser Einfluss vernachlässigt werden.

Die Verteilung des Brennstoffs für die Konfigurationen (b) und (c) ergibt sich aus der Spezifizierung des reformiergasseitigen Methanumsatzes am Eintritt in die jeweilige Verbrennungszone hinter der Brennstoffeinspeisung. Dabei wird im Gegensatz zu Tab. 4.1 davon ausgegangen, dass auch im Fall (c) jeweils Methan und nicht Wasserstoff für die Nacheinspeisungen genutzt wird.

Abb. 4.2 zeigt die berechneten Temperatur- und Umsatzprofile im stationären Zustand in Abhängigkeit von der Verteilung und Verdünnung des Brennstoffs für einen reformiergasseitigen Durchsatz von $67,6 \text{ } \text{Nm}^3/\text{min}$, ein konstantes S/C-Verhältnis von 3 und die in Tab. 4.4 angegebenen Betriebsbedingungen. Im Gegensatz zur Gegenstromführung nach Abschn. 4.1.1 führt dieselbe geforderte Reformierleistung zu einer viel stärkeren Vorwärmung des reformiergasseitigen Zulaufstroms und einer wesentlich geringeren Vorwärmung des Brenngasstroms. Trotz der zunächst sinnvoll erscheinenden Designspezifikationen von Tab. 4.3 führen die in Abb. 4.2 gezeigten Ergebnisse zu wenig sinnvollen Temperaturverläufen. Um den spezifizierten hohen Reformiergasumsatz zu erreichen, muss die Austrittstemperatur

Reformiergas				Brenngas			T_{exo}^+ °C	C^0	C^L	
\dot{V}_{endo}^+ Nl/min	S/C	T_{endo}^+ °C	\dot{V}_{exo}^+ Nl/min	$y_{j,exo}^+$ %	$\dot{V}_{j,exo,1}^+$ Nl/min	$\dot{V}_{j,exo,2}^+$ Nl/min				
				CH_4	CH_4	CH_4				
							x=0	x=L		
(a)	67,6	3	990,5	147,5	4,0	-	-	563,0	0,69	0,71
(b)	67,6	3	905,1	100,8	3,0	3,67	-	553,9	1,0	1,0
(c)	67,6	3	948,8	88,5	3,2	0,96	1,52	598,0	1,14	1,16

Tab. 4.4: Betriebsbedingungen der Gegenstromreaktoren

des Reformiergases bei ca. 1000°C liegen. Da jetzt das austretende Reformiergas das eintretende Reformiergas aufheizt, liegt auch die Eintrittstemperatur des Reformiergases sehr hoch. Demgegenüber tritt das Brenngas jetzt recht kalt ein und reagiert in einer schmalen Reaktionszone am brenngasseitigen Eintritt ab. Dabei erlaubt die niedrige Zulauftemperatur eine hohe Brenngaszulaufkonzentration von bis zu 4% ohne Durchgehen der homogenen Verbrennung, was die Absenkung des Brenngasstroms und der brenngasseitigen Übertemperaturen im Vergleich zur Gegenstromführung im vorherigen Abschnitt (Abb. 4.1 und Tab. 4.1) gestattet. In der Folge überträgt das Brenngas seine Latentwärme auf das Reformiergas, was zu einem steilen Temperaturabfall im Brenngas und gleichzeitig aber nur zu einem mäßigen Umsatzzanstieg des gegenströmenden Reformiergases führt. Um den notwendigen Vorumsatz des Reformiergases zu gewährleisten, muss die reformiergasseitige Eintrittstemperatur so hoch sein, dass die Latentwärme des Reformiergases für diesen Vorumsatz ausreicht, wobei zusätzlich Wärme vom Reformiergas auf das abströmende Brenngas übertragen wird. Das führt zu dem reaktionstechnisch unsinnigen rechtsseitigen Temperaturverlauf in allen drei Varianten (a) bis (c) von Abb. 4.2.

Die Verteilung des Brennstoffs über eine Nacheinspeisung in einem Gegenstromreaktor mit doppelter Reaktorlänge (Abb. 4.2 (b)) ermöglicht die Reduzierung des stirnseitig zugeführten Brenngasstroms und der Brennstoffkonzentration, wodurch die Übertemperaturen auf der Brenngasseite um etwa 180K reduziert werden können. Dabei werden etwa 45% des Brennstoffs stirnseitig und der Rest über die Nacheinspeisung zugeführt. Aus der Verteilung resultieren nahezu identische Maximaltemperaturen am Eintritt in die beiden Verbrennungszonen bei vollständiger Verbrennung. Gleichzeitig kann wegen der gleichmäßigeren Verteilung der Wärme-freisetzung der Gesamtdurchsatz des Brenngases von 147,5 Nl/min auf 104,5 Nl/min reduziert werden (Tab. 4.4), wodurch bei gleicher, treibender Temperatur-differenz von 70K die relativen Abgasverluste brenngasseitig um etwa 30% abnehmen. Dennoch werden im Bereich der zweiten Verbrennungszone durch die Vorgabe bereits 80% des reformiergasseitig zugeführten Methans umgesetzt und etwa 50%

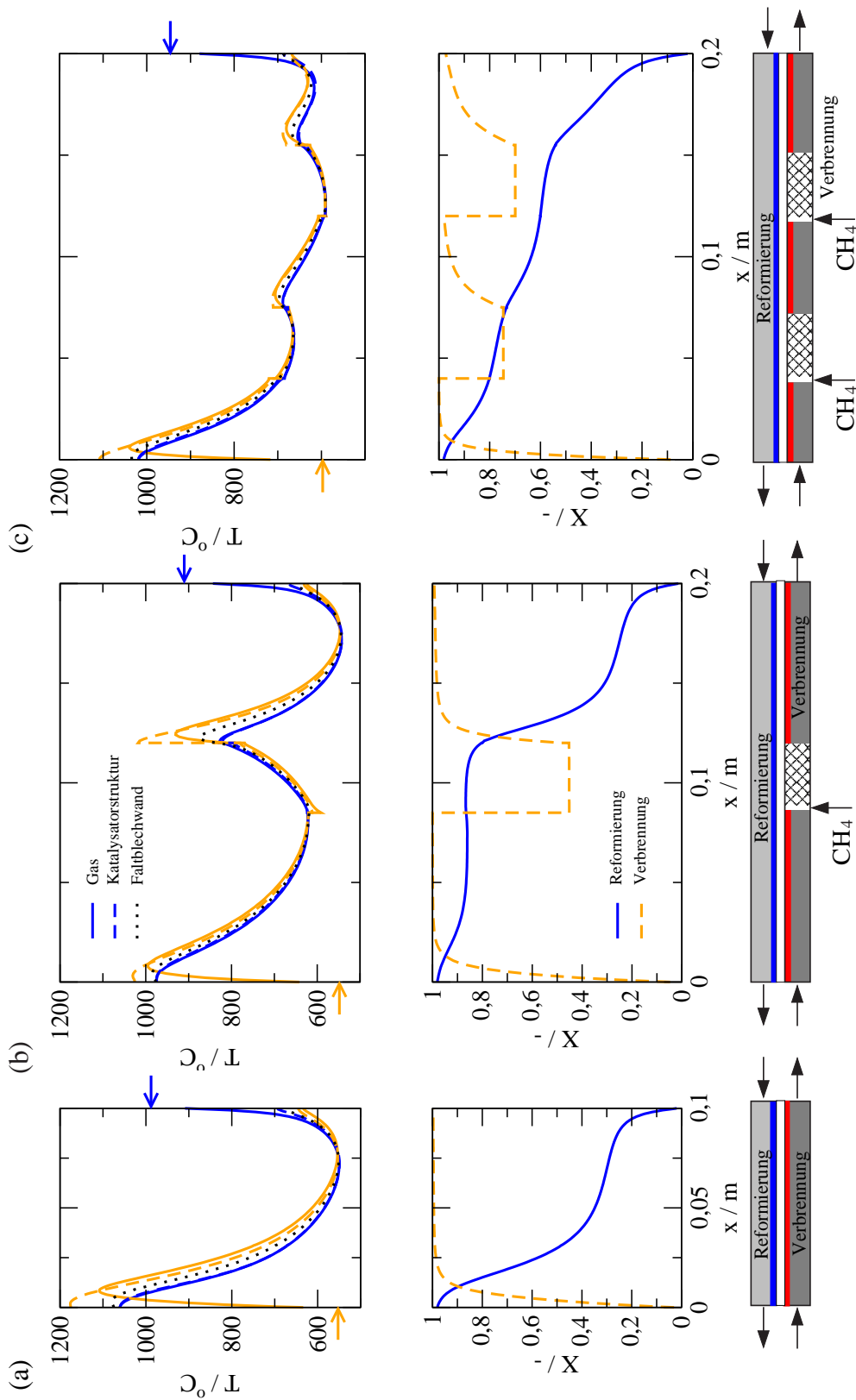


Abb. 4.2: Einfluss der Brennstoffverteilung auf die stationären Temperatur- und Umsatzprofile im Reaktionsbereich bei Gegenstromführung der Prozessgase unter den Bedingungen in Tab. 4.4 ($\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ Nl/min}$).

des Reformierkatalysators werden kaum genutzt. Eine gleichmäßigere Belastung des Reformierkatalysators durch angepasste Verteilung des Brennstoffs würde zu größeren Übertemperaturen auf der Brenngasseite und unvollständiger Methanverbrennung in der zweiten Verbrennungszone führen.

Die Verteilung des brenngasseitig, zugeführten Brennstoffs auf zwei Nacheinspeisungen führt zu einer Vergleichmäßigung der Wärmefreisetzung mit ebenfalls gleichmäßigerem, reformiergasseitigen Umsatzverlauf und hohem Endumsatz sowie zu einer weiteren deutlichen Absenkung des brenngasseitigen Gesamtdurchsatzes auf $91 \text{ NI}/\text{min}$ bei moderaten Brennstoffkonzentrationen am Eintritt in die Verbrennungszone (Abb. 4.2 (c)). Wie schon bei der Gegenstromführung im vorherigen Abschnitt, stellt sich der Einsatz von Methan als Brennstoff im Bereich der Nacheinspeisung aufgrund des moderaten Temperaturniveaus und der Kühlwirkung der endothermen Reaktion als problematisch heraus. Insbesondere in der dritten Verbrennungszone, in der der Wärmebedarf der Reformierungsreaktion sehr groß ist, kann es zur unvollständigen Methanverbrennung kommen.

Zusammenfassend kann somit weder durch die direkte Gegenstromführung gemäß Abb. 2.7 (a) und Abb. 4.1 noch durch die Gegenstromführung mit getrenntem Wärmerücktausch gemäß Abb. 2.7 (b) und Abb. 4.2 ein befriedigendes Reaktionsverhalten sichergestellt werden.

4.1.3 Separater Gleichstromreaktor mit entkoppelter Wärmerückgewinnung

Das Gleichstromkonzept mit Wärmerückgewinnung in zwei separaten Wärmetauschern nach Abb. 2.7 (c) sollte durch die Gleichstromführung von Brenn- und Reformiergas im Reaktionsbereich eine Überlagerung der Reaktionszonen begünstigen und somit eine kontrollierte und energieeffiziente Wärmeversorgung der endothermen Reaktion ermöglichen. Die Leistungsfähigkeit und der Einfluss der Verteilung und der Zusammensetzung des Brennstoffs auf das stationäre Betriebsverhalten des Gleichstrom-Faltreaktors soll nachfolgend wie bei der Gegenstromführung anhand von Simulationsstudien analysiert werden. Dazu werden die Designparameter mit den zugehörigen Spezifikationen in Tab. 4.5 und den Designspezifikationsgleichungen 4.7 - 4.9 festgelegt. Die Besonderheit besteht in der Forderung nach gleichen Zulauftemperaturen und einer treibenden Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf des Reformiergases von 70K , so dass sich für beide Prozessgase in der Reaktionszone dieselben Zu- und Ablauftemperaturen einstellen.

$$X_{endo}^x = 1 - \frac{w_{CH_4,endo}^g(x)}{w_{CH_4,endo}^+} \quad (4.7)$$

$$\Delta T_{endo} = T_{endo}^g(x=L) - T_{endo}^+ \quad (4.8)$$

$$T_{endo}^+ = T_{exo}^+ \quad (4.9)$$

	Spezifikationen					Designparameter
	$\Delta T_{endo}/K$	X_{endo}^-	$X_{endo}^{0,12}$	$X_{endo}^{0,085}$	$X_{endo}^{0,04}$	
(a)	70	0,98	-	-	-	$T_{endo}^+ = T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+$
(b)	70	0,98	-	0,80	-	$T_{endo}^+ = T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+, \dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$
(c)	70	0,98	0,90	-	0,60	$T_{endo}^+ = T_{exo}^+, \dot{V}_{exo}^+, \dot{V}_{CH_4,exo,1}^+, \dot{V}_{CH_4,exo,2}^+$

Tab. 4.5: Spezifikationen und Designparameter der Gleichstrom-Faltreaktoren

Neben den Zulauftemperaturen dienen die stirnseitig zugeführte Brenngasmenge \dot{V}_{exo}^+ und für die Konfigurationen mit verteilter Brennstoffzuführung ergänzend die Brennstoffseiteneinspeisungen als Designparameter zur Einhaltung des lokalen, reformiergasseitigen Methanumsatzes am Reaktorablauf und am Ort der Brennstoffnacheinspeisungen. Abb. 4.3 verdeutlicht den Einfluss der Verteilung und Zusammensetzung des Brennstoffs auf das stationäre Betriebsverhalten für eine Wasserstoffproduktion von $3,3 \text{ Nm}^3/h$ und den in Tab. 4.6 gegebenen Bedingungen. Das Betriebsverhalten des Gleichstrom-Faltreaktors ohne Nacheinspeisung ist bei den vorliegenden Bedingungen aufgrund einer effizienten Überlagerung von endothermer und exothermer Reaktionszone im Vergleich zu den Gegenstromkonzepten durch eine signifikante Reduzierung der Übertemperaturen auf der Brenngasseite auf etwa 1000°C charakterisiert. Wie gefordert werden 98% des reformiergasseitig zugeführten Methans katalytisch umgesetzt und die Verbrennung erfolgt vollständig. Dazu werden die Zulaufströme auf 757°C vorgewärmt und der Brennstoff wird auf 3,5% im stirnseitig zugeführten Brenngasstrom verdünnt. Die Ablauftemperatur liegt mehr als $100K$ über der erforderlichen Gleichgewichtstemperatur von 715°C für einen Umsatz von 98%. Die vorliegende kurze Verweilzeit am Reformierkatalysator führt demnach zu einer kinetisch gehemmten Reformierungsreaktion. Durch die Gleichstromführung kann der endotherme Prozess sehr effizient und kontrolliert mit Wärme versorgt

Reformiergas			Brenngas							
\dot{V}_{endo}^+	S/C	T_{endo}^+	\dot{V}_{exo}^+	$y_{j,exo}^+$	$\dot{V}_{j,exo,1}^+$	$\dot{V}_{j,exo,2}^+$	T_{exo}^+	C^0	C^L	
<i>Nl/min</i>		$^\circ\text{C}$	<i>Nl/min</i>	%	<i>Nl/min</i>	<i>Nl/min</i>	$^\circ\text{C}$			
				CH_4	CH_4	CH_4				
							x=0	x=L		
(a)	67,6	3	757,1	151,9	3,5	-	-	757,1	0,64	0,71
(b)	67,6	3	760,5	91,1	3,0	2,57	-	760,5	1,07	1,16
(c)	67,6	3	789,9	55,4	3,0	2,28	1,37	789,9	1,75	1,87

Tab. 4.6: Betriebsbedingungen des Gleichstromkonzepts in Abhängigkeit von der Verteilung und Verdünnung des Brennstoffs

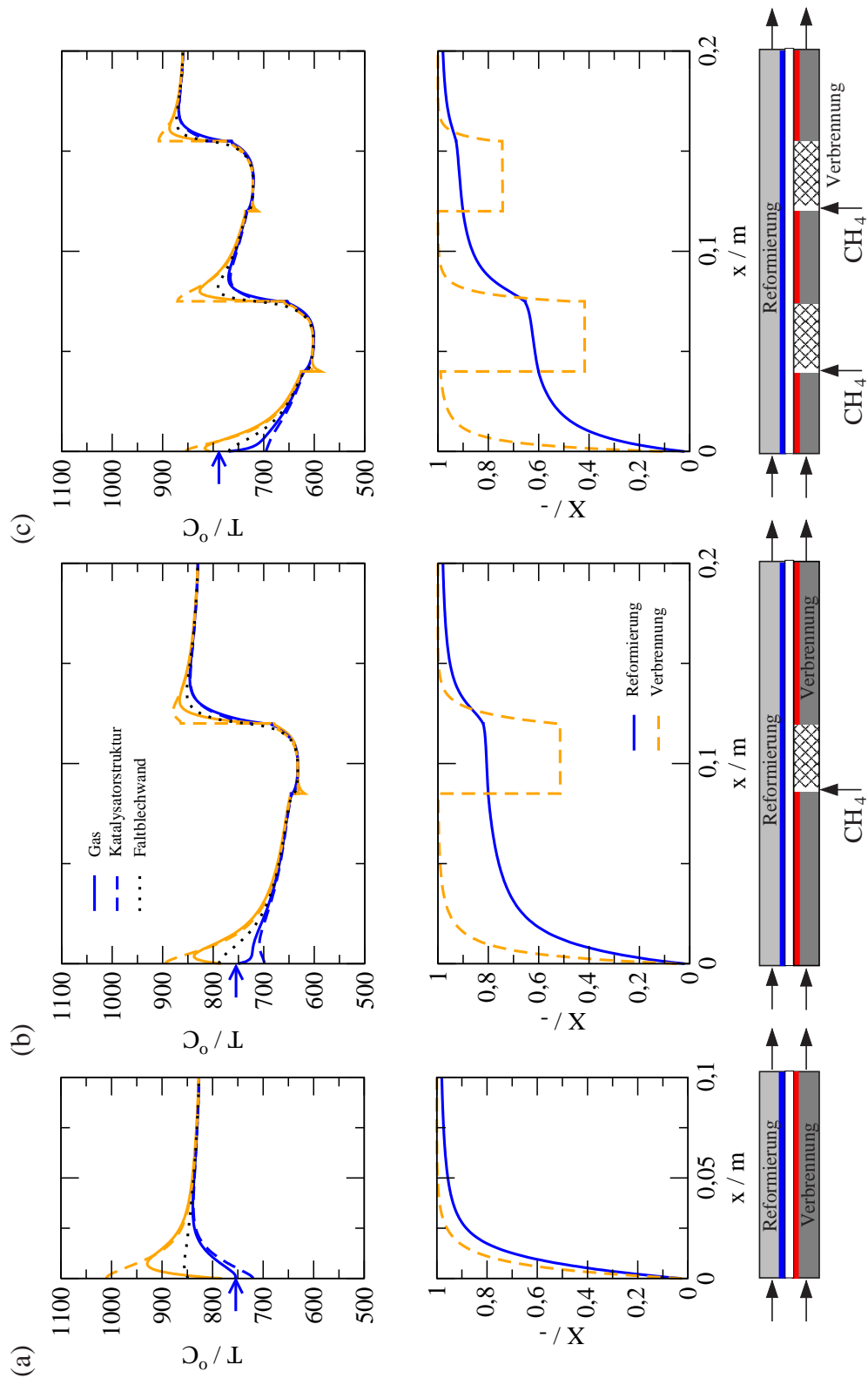


Abb. 4.3: Stationäre Temperatur- und Umsatzprofile im Reaktionsbereich in Abhängigkeit von der Verteilung und Zusammensetzung des Brennstoffs bei Gleichstromführung der Prozessgase unter Bedingungen nach Tab. 4.6 ($\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ Nl/min}$).

werden. Allerdings tritt die Maximaltemperatur auf dem Verbrennungskatalysator dabei nahe dem Reaktorzulauf auf. Der sich in Strömungsrichtung anschließende tendenzielle Temperaturabfall ist im Hinblick auf einen hohen Reformiergasumsatz ungünstig. Hier bietet eine örtlich verteilte Brennstoffnachdosierung sowohl die Möglichkeit einen in Strömungsrichtung tendenziell steigenden Temperaturverlauf zu realisieren wie die Maximaltemperatur am Zulauf zu senken.

Bereits durch eine Nacheinspeisung und doppelte Reaktorlänge (Abb. 4.3 (b)) kann die Maximaltemperatur bei identischer Reformierleistung und vollständiger Verbrennung auf 900°C begrenzt werden. Durch die Kühlwirkung der endothermen Reaktion wird das Temperaturniveau im Bereich der ersten Verbrennungszone unter die Zulauftemperatur abgesenkt. Durch die Nacheinspeisung kommt es zu dem gewünschten Temperaturhub in der zweiten Verbrennungszone und die Ablauftemperatur befindet sich auf dem Niveau der Maximaltemperatur. Entsprechend den Spezifikationen nach Tab. 4.5 werden bereits 80% des reformiergasseitig zugeführten Methans bis zur Nacheinspeisung umgesetzt. Die über die Nacheinspeisung zugeführte Verbrennungswärme dient einerseits zur Einstellung der Reformierleistung von 98% und zur notwendigen Anhebung der Ablauftemperatur um 70K über die Zulauftemperatur. Außerdem kann der Brenngasdurchsatz \dot{V}_{exo}^{+} mit zunehmender Anzahl der Seiteneinspeisungen deutlich abgesenkt werden (Tab. 4.6), was die brenngasseitigen Abgasverluste wiederum signifikant reduziert. Damit ist eine Steigerung der Wärmenutzung und des Reaktorwirkungsgrades verbunden.

Zusätzliche Brennstoffnacheinspeisungen führen bei der gewählten Verteilung zu einer weiteren Anhebung der Zulauftemperaturen von Brenn- und Reformiergas und zu einem sehr gleichmäßigen Umsatzverlauf der endothermen Reaktion (Abb. 4.3 (c)). Die Maximaltemperatur stellt sich dabei am Eintritt in die dritte Verbrennungszone auf dem selben Niveau wie in Konfiguration (b) ein. Bis zur ersten Nacheinspeisung werden 60% und bis zur zweiten bereits 90% des reformiergasseitigen Methans umgesetzt und die Verbrennung bleibt weiterhin unter den vorliegenden Bedingungen vollständig. Die signifikante Reduzierung der Brennstoffmenge im stirnseitigen Brenngaszulauf führt zu einer weiteren Absenkung des Temperaturniveaus auf etwa $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$ in der ersten Verbrennungszone. Bei einer weiteren Verringerung der zur Verfügung gestellten Wärmemenge am Reaktoreintritt besteht die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung in der ersten Verbrennungszone, so dass der akkumulierte Brennstoff zu einer verstärkten Wärmetönung in den nachfolgenden Verbrennungszonen führt oder die Verbrennungsreaktion durch die Kühlwirkung der Reformierung stark gequenchet wird, was zu einem Verlöschen des Reaktors führen kann.

Der Einsatz von wasserstoffhaltigen Abgasen als Brenngas zur Wärmeversorgung der endothermen Reformierung stellt eine attraktive Brennstoffalternative zu reinem Methan dar. Daher wurde in Analogie zu den Gegenstromkonzepten

der Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf das Leistungsvermögen des Gleichstromkonzepts untersucht. Abb. 4.4 zeigt die berechneten Temperatur- und Umsatzprofile im stationären Zustand eines Gleichstrom-Faltreaktors mit einer Brennstoffnacheinspeisungen für den Brennstoff Methan (a), Methan-Wasserstoff (b) und reiner Wasserstoff (c) für die Bedingungen in Tab. 4.7. Die zugehörigen Designparameter und Spezifikationen können der Tab. 4.5 (b) entnommen werden. Für die drei unterschiedlichen Brennstoffzusammensetzungen stellt sich der geforderte reformiergasseitige Methanumsatz von 98% ein und der zugeführte Brennstoff wird vollständig verbrannt. Der zunehmende Anteil des Wasserstoffs im Brennstoff erfordert eine leichte Absenkung der Zulauftemperaturen in den Reaktor und ein signifikante Erhöhung des stirnseitig zugeführten Brenngasstroms, um die Reformierungsreaktion am Eintritt in den Reaktor weiterhin ausreichend mit Wärme zu versorgen und die geforderten Spezifikationen einzuhalten. Darüber hinaus ist die Verdünnung der lokalen Wasserstoffkonzentration am Ort der Einspeisung eine wichtige Voraussetzung für die Begrenzung der brenngasseitigen Übertemperaturen. Das Gleichstromkonzept mit einer Nacheinspeisung ermöglicht selbst für den Fall einer Brennstoffmischung aus Methan und Wasserstoff mit dem Verhältnis von 1:2 (b) eine effiziente und kontrollierte Wärmeversorgung der endothermen Reformierung. Dabei bilden sich drei Brennzonen aus. Während der stirnseitig und seitlich zugeführte Wasserstoff ausschließlich in der Gasphase am Ort der Einspeisung verbrennt, wird das Methan weiterhin kontrolliert am Katalysator umgesetzt. Die Maximaltemperatur stellt sich in der Gasphase ein und bleibt auf dem Niveau der reinen Methanverbrennung. Durch die Nacheinspeisung des Methan-Wasserstoff-Gemischs kann die Reformierungsreaktion auch im Bereich der Mischzone mit Wärme versorgt werden, wodurch sich ein tendenziell ansteigender Temperaturverlauf ergibt, der zu einem sehr gleichmäßigen, reformiergasseitigen Umsatzverlauf führt. Die Einstellung der Temperaturdifferenz von $70K$ erfordert aufgrund des größeren Brenngasstroms im Reaktorzulauf mehr Brennstoff gegenüber der reinen Methanverbrennung. Dadurch

Reformiergas				Brenngas				T_{exo}^+	C^0	C^L	
\dot{V}_{endo}^+	S/C	T_{endo}^+	\dot{V}_{exo}^+	$y_{j,exo}^+$	$\dot{V}_{j,exo,1}^+$	T_{exo}^+	C^0				C^L
<i>Nl/min</i>		°C	<i>Nl/min</i>	%	<i>Nl/min</i>	°C					
				CH_4	H_2	CH_4	H_2		x=0	x=L	
(a)	67,6	3	760,5	91,1	3,0	-	2,57	-	760,5	1,07	1,16
(b)	67,6	3	755,1	112,4	1,5	3,0	1,92	3,84	755,1	0,86	0,94
(c)	67,6	3	731,3	180,1	-	5,0	-	10,1	731,3	0,53	0,56

Tab. 4.7: Betriebsbedingungen des Gleichstromkonzepts mit einer Brennstoffnacheinspeisung in Abhängigkeit von der Brennstoffzusammensetzung

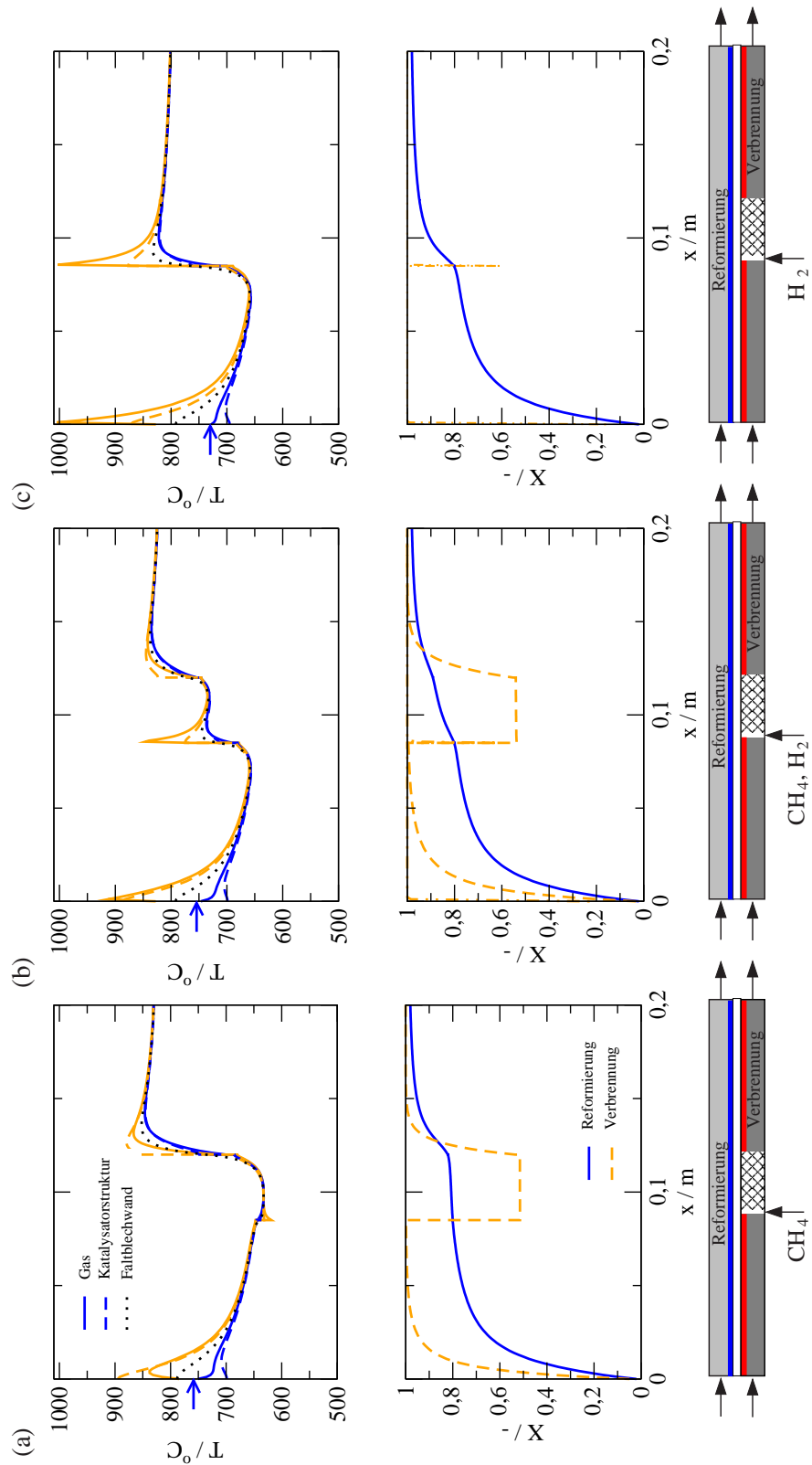


Abb. 4.4: Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die stationären Temperatur- und Umsatzprofile in einem Gleichstrom-Faltreaktor mit einer Brennstoffnacheinspeisung für die Bedingungen in Tab. 4.7 ($\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ Nl}/\text{min}$).

wird mit zunehmendem Wasserstoffanteil im eingesetzten Brennstoff der Wärmenutzungsgrad und der Reaktorwirkungsgrad reduziert. Für die Konfiguration (a) werden 82%, für die Konfiguration (b) noch 79,5% und für den reinen Wasserstoff (c) nur noch 74% der Verbrennungswärme zur Synthesegaserzeugung genutzt. Dieser Trend fällt für den Reaktorwirkungsgrad erwartungsgemäß geringer aus, so dass dieser unter den vorliegenden Bedingungen mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Brennstoff von 94 auf nur 92% sinkt.

4.1.4 Sensitivitätsanalysen und Parameterstudien

Nachdem sich in den vorausgegangenen Abschnitten der Gleichstrom-Faltreaktor mit einer Methan-Brennstoffnacheinspeisung gemäß Abb. 4.3 (b) und Tab. 4.6 (b) als die günstigste Konzeptvariante erwiesen hat, soll dieser den folgenden Untersuchungen zugrundegelegt werden. Dazu soll zunächst die parametrische Empfindlichkeit der charakteristischen Kenngrößen gegenüber den Modellparametern anhand vereinfachter Sensitivitäts- und Parameteranalysen untersucht werden. Zu diesem Zweck wird die normierte Sensitivität $S(y, p)$ der charakteristischen Größen Methanumsatz X von Verbrennung und Reformierung, Maximaltemperatur T_{max} und Reaktorwirkungsgrades η_{LHV} bezüglich der Betriebsbedingungen und der Wärme- und Stofftransportkoeffizienten nach Gl. 3.65 für eine Auslenkung der ausgewählten Parameter um $\pm 10\%$ analysiert. Nach Gl. 3.65 führt eine positive/negative Auslenkung des Parameters zu einer Erhöhung/Reduzierung der charakteristischen Kenngröße für eine positive, normierte Sensitivität. Ein signifikanter Unterschied in der normierten Sensitivität für eine positive und eine negative Auslenkung des Parameters um 10% deutet auf eine starke nichtlineare Abhängigkeit der Kenngröße von dem ausgewählten Parameter hin.

Das Betriebsverhalten des Gleichstromkonzepts wird anschließend durch systematische Variation der so identifizierten Parameter hoher Empfindlichkeit im technisch relevanten Bereich mit dem in Abschn. 3.3 beschriebenen Fortsetzungsverfahren untersucht und bewertet. Dabei werden die Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen von den in Tab. 4.6 (b) gegebenen Bedingungen (mit vollständiger Methanverbrennung und einem reformiergasseitigen Umsatz von 98% sowie identischen Zulauftemperaturen von Brenn- und Reformiergas und eine Temperaturdifferenz von 70K zwischen Ab- und Zulauf) durchgeführt. Wie Untersuchungen in einem weiten Bereich der Betriebsparameter zeigten, bleiben die für den gewählten Betriebszustand berechneten Sensitivitäten der untersuchten Modellparameter im technisch relevanten Betriebsbereich prinzipiell erhalten. Daher werden die Sensitivitäten der Modellparameter nur für den ausgewählten Betriebszustand dargestellt und diskutiert.

4.1.4.1 Betriebsbedingungen

Sensitivität der Betriebsbedingungen: In Abb. 4.5 sind die normierten Sensitivitäten der Kenngrößen bezüglich der Betriebsparameter für eine Variation der Parameter um $\pm 10\%$ aufgetragen. Die Diagramme sind wie folgt zu lesen: Als erstes ist die

Sensitivität des Reformiergasumsatzes X_{endo} bezüglich der in der Legende markierten Parameter T^+ bis $y_{CH_4,exo}^+$ angegeben. Dabei kennzeichnen die beiden identisch markierten Balken jeweils die Sensitivität bei Änderung des Parameters um +10% und -10%. So bezeichnet das erste Balkenpaar die Änderung von X_{endo} bei einer Auslenkung von T^+ um +10% sowie um -10%. Da die Änderungen im Umsatz der Verbrennungsreaktion X_{exo} sehr gering sind, sind sie in einem eigenen Fenster mit stark gespreiztem Maßstab eingefügt. Die größten Sensitivitäten der charakteristischen Größen treten gegenüber den Zulauftemperaturen T^+ von Brenn- und Reformiergas und dem reformiergasseitigen Durchsatz \dot{V}_{endo}^+ auf. Zulauftemperatur und Durchsatz haben erwartungsgemäß nicht nur einen signifikanten Einfluss auf die brenngasseitige Übertemperatur, sondern auch auf den reformiergasseitigen Umsatz und den Wirkungsgrad. Darüber hinaus werden die Übertemperaturen auf dem Verbrennungskatalysator am Reaktoreintritt durch die lokale Brennstoffkonzentration bestimmt.

Jede Maßnahme zur Steigerung des Energieeintrags, bspw. durch Erhöhung der Zulauftemperaturen T^+ oder der Brennstoffmenge (\dot{V}_{exo}^+ , $\dot{V}_{CH_4,exo}^+$, $y_{CH_4,exo}^+$) führt bei weiterhin nahezu vollständiger Verbrennung zu einer Verbesserung des reformiergasseitigen Umsatzes. Dies ist mit einer Verbesserung des Reaktorwirkungsgrades η_{LHV} verbunden, solange noch kein Vollumsatz der Reformierungsreaktion erreicht ist. Daher sind die normierten Sensitivitäten von X_{endo} und η_{LHV} in Abb. 4.5 nahezu identisch. Sobald die Reformierungsreaktion allerdings vollständig abläuft, resultiert aus einem weiteren Energieeintrag eine signifikante Verschlechterung des Reaktorwirkungsgrades η_{LHV} durch zunehmende Wärmeverluste.

Umgekehrt führt eine Anhebung des Reformiergasdurchsatzes zu einem Sinken des

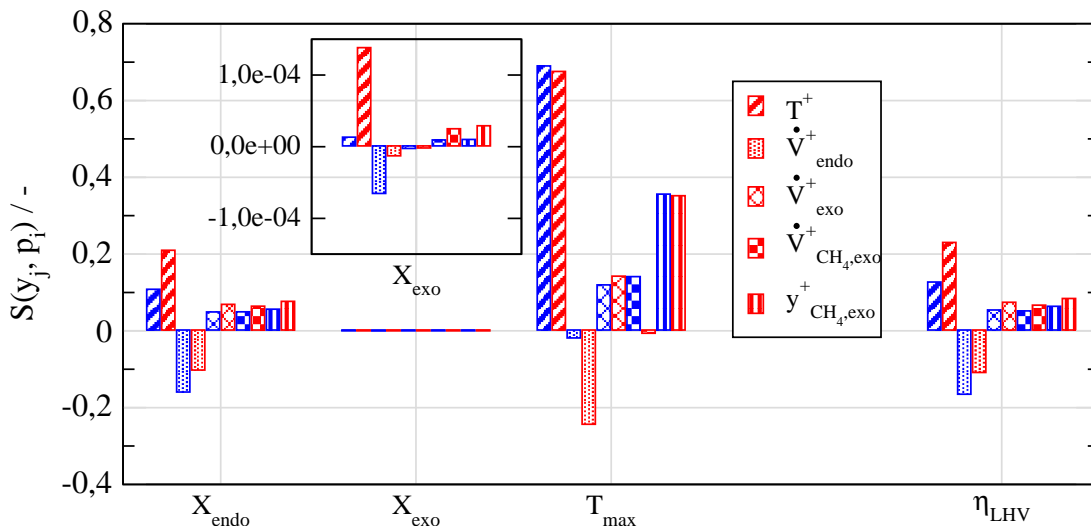


Abb. 4.5: Normierte Sensitivitäten der charakteristischen Kenngrößen y_j bezüglich der Betriebsbedingungen p_i in einem Gleichstrom-Faltreaktor mit einer Methannach-einspeisung für eine Auslenkung der Parameter von $\pm 10\%$ unter den Bedingungen von Tab. 4.6 (b). 1. Balken von links: +10% und 2. Balken: -10%.

Temperaturniveaus, zu niedrigeren Methanumsätzen und damit zu einem fallenden Wirkungsgrad. Bei mäßig erhöhtem Reformiergasdurchsatz wird auf einem etwas geringeren Temperaturniveau gemäß Gln. 2.2 und 2.3 insgesamt mehr Wasserstoff erzeugt und somit weniger Wärme durch die Reformierungsreaktion verbraucht, wodurch der Reaktorwirkungsgrad trotz höherer Wasserstoffproduktion fällt.

Einfluss der Verdünnung und der Verteilung des Brenngases: Ausgehend von den für Abb. 4.3 (b) zugrunde gelegten Bedingungen (Tab. 4.5 (b) und 4.6 (b)) soll nachfolgend untersucht werden, wie sich eine Änderung des Brenngaszulaufstroms \dot{V}_{exo}^+ auf das Reaktorverhalten auswirkt, wenn ein reformiergasseitiger Methanumsatz von 98%, eine Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf von $70K$ und identische Zulauftemperaturen von $T^+ = 760,5^\circ C$ für Brenn- und Reformiergas sowie ein konstanter, reformiergasseitiger Durchsatz von $\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ } \dot{N}l/min$ vorgegeben werden. Im Gegensatz zu Tab. 4.5 (b) werden jetzt die Zulauftemperaturen festgehalten und die Forderung nach 80% Reformierungsumsatz im vorderen Reaktionsbereich wird aufgehoben.

Abb. 4.6 zeigt die resultierenden Verläufe der Designparameter $y_{CH_4,exo}^+$, $\dot{V}_{CH_4,exo}^+$ zusammen mit den charakteristischen Größen X_{endo} , X_{exo} , T_{max} , η_{LHV} als Funktion des brenngasseitigen Durchsatzes \dot{V}_{exo}^+ zwischen 56 und $200 \text{ } \dot{N}l/min$ (Luftzahl $\lambda = 1,1 - 3,9$). Ausgehend von den in Abb. 4.3 (b) gezeigten Standardbedingungen mit $\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ } \dot{N}l/min$ und $\dot{V}_{exo}^+ = 91,1 \text{ } \dot{N}l/min$ (Tab. 4.6 (b)) führt eine Erhöhung des Brenngasdurchsatzes \dot{V}_{exo}^+ zu einer nahezu proportionalen Erniedrigung der erforderlichen Brenngaszulaufkonzentration $y_{CH_4,exo}^+$ und, wegen der resultierenden Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit und Verweilzeit auf der Brenngasseite, zu einem mäßigen Abfall der Maximaltemperatur. Bei $\dot{V}_{exo}^+ > 150 \text{ } \dot{N}l/min$ reichen Reaktionsgeschwindigkeit und Verweilzeit nicht mehr für eine vollständige Verbrennung aus. Die Methan-Nachdosierung $\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$ geht mit steigendem Brenngasdurchsatz \dot{V}_{exo}^+ zurück, weil das Temperaturminimum zwischen den beiden Brennzonen weniger tief ausfällt. Der Gesamtwirkungsgrad η_{LHV} sinkt mit steigendem \dot{V}_{exo}^+ , da bei gleicher Temperaturdifferenz von $70K$ zwischen Ab- und Zulauf mehr Wärme mit dem Brenngasstrom ausgetragen wird.

Wird der Brenngasdurchsatz \dot{V}_{exo}^+ ausgehend von dem Standardwert von $91,1 \text{ } \dot{N}l/min$ reduziert, so würden die Ablauftemperaturen infolge von Wärmeverlusten unter den vorgegebenen Wert sinken, wenn nicht die Brenngasnacheinspeisung deutlich erhöht würde. Das führt mit weiter sinkendem \dot{V}_{exo}^+ zu einer Verlagerung der Hauptreaktion von der ersten in die zweite Verbrennungszone, verbunden mit einem starken Anstieg der Maximaltemperatur am Eintritt in die zweite Verbrennungszone hinter der Nacheinspeisung. Dabei steigt die Methanmenge an der Brennstoffnachdosierung auf maximal $4,6 \text{ } \dot{N}l/min$ an, wodurch am Eintritt in die zweite Verbrennungszone ein nahezu stöchiometrisches Methan-Luft-Gemisch vorliegt ($\lambda = 1,1$). Gleichzeitig nimmt die Brenngaszulaufkonzentration $y_{CH_4,exo}^+$ stark ab, da sie sich nicht auf die Ablauf-

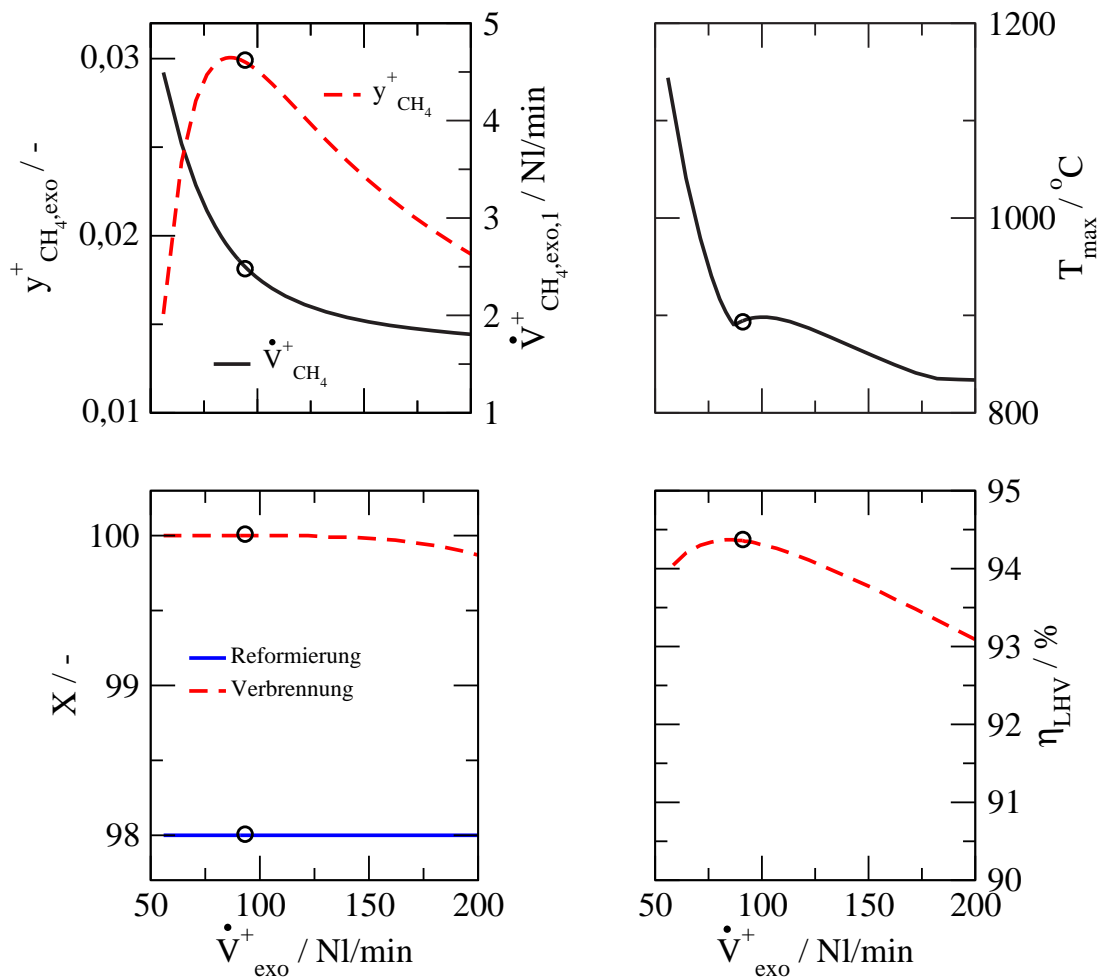


Abb. 4.6: Einfluss der Verteilung und Verdünnung des Brennstoffs (links oben) auf den brenn- und reformiergaseitigen Umsatz (links unten), die Maximaltemperatur (rechts oben) sowie auf den Gesamtwirkungsgrad (rechts unten) der Reaktionsstufe bei Gleichstromführung der Prozessgase und den im Text angegebenen Bedingungen. Die Referenzbedingungen von Abb. 4.3 (b) mit $\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ Nl/min}$ und $\dot{V}_{exo}^+ = 91,1 \text{ Nl/min}$ sind durch Kreise gekennzeichnet.

temperatur auswirkt. Obwohl die Ablaufverluste mit sinkendem Brenngasdurchsatz abnehmen fällt der Gesamtwirkungsgrad η_{LHV} mit sinkendem \dot{V}_{exo}^+ leicht ab, weil infolge der hohen Maximaltemperatur die Wärmeverluste in der Reaktionszone an die Umgebung zunehmen.

Die Ergebnisse zur Verdünnung und Verteilung des Brennstoffs bei konstanter Reformierleistung verdeutlichen die große Flexibilität des Gleichstromkonzepts mit einer Brennstoffnacheinspeisung. Während die Verteilung und Verdünnung des Brennstoffs über einen weiten Betriebsbereich nur einen geringen Einfluss auf den

Reaktorwirkungsgrad haben, müssen die brenngasseitigen Betriebsbedingungen sorgfältig gewählt werden, um die Übertemperaturen im Reaktionsbereich sinnvoll zu begrenzen. Dabei hat sich eine nahezu gleichmäßige Verteilung der gesamten Methanmenge auf Zulauf und Nacheinspeisung als vorteilhaft erwiesen.

Einfluss der Vorwärmung der Zulaufströme: Die brenn- und reformiergasseitigen Zulauftemperaturen wurden als Betriebsgrößen mit hoher parametrischer Empfindlichkeit identifiziert. Die zu erreichenden Zulauftemperaturen beeinflussen zudem die Auslegung der beiden Gegenstromwärmetauscher des autothermen Gleichstromkonzepts. Aus diesem Grund wurden Zulauftemperaturen zwischen 270 und 830°C ($T_{endo}^+ = T_{exo}^+$) für einen reformiergasseitigen Durchsatz von $\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ Nl/min}$, einem konstanten S/C-Verhältnis von 3 und einem brenngasseitigen Durchsatz von $\dot{V}_{exo}^+ = 91,1 \text{ Nl/min}$ variiert. Dabei wurde die insgesamt zugeführte Brennstoffmenge über die Methankonzentration $y_{CH_4,exo}^+$ im Reaktorzulauf und die Methanmenge an der Nacheinspeisung (Designparameter) so angepasst, dass sich gemäß der geforderten Designspezifikationen am Ort der Nacheinspeisung ein reformiergasseitiger Methanumsatz von $X_{endo}^{0,085} = 80\%$ und am Ablauf von $X_{endo}^- = 98\%$ einstellt.

Der Einfluss der Zulauftemperaturen der beiden Prozessgase auf die Reaktorleistung ist in Abb. 4.7 anhand der Designparameter (links oben), der Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf (links unten), der Maximaltemperatur (rechts oben) und des Reaktorwirkungsgrades (rechts unten) veranschaulicht. Im Vergleich zu dem in Abb. 4.3 (b) gezeigten Referenzfall mit $T^+ = 760,5^\circ\text{C}$ wird im Folgenden hauptsächlich das Verhalten bei niedrigeren Zulauftemperaturen, d.h. kleineren Wärmetauschern untersucht.

Im betrachteten Betriebsbereich läuft die Verbrennung stets vollständig ab. Durch die Spezifikationen stellt sich mit zunehmender Zulauftemperatur im Bereich der ersten Verbrennungszone ein geringerer und in der zweiten Verbrennungszone ein nahezu konstanter Wärmebedarf der Reformierungsreaktion ein. Dies führt zu einer proportionalen Anpassung der Brennstoffmenge und -konzentration im Reaktorzulauf und nahezu konstanter Methanmenge an der Nacheinspeisung. Je geringer die Brennstoffverdünnung am Reaktoreintritt, desto größer fallen die Übertemperaturen im Reaktionsbereich aus. Für Zulauftemperaturen von 270°C ist eine Methankonzentration von über 7% notwendig, um das Verlöschen des Reaktors zu verhindern und die endotherme Reaktion ausreichend mit Wärme zu versorgen. Dabei stellt sich eine maximale Übertemperatur am Brenngaskatalysator von nahezu 1000°C ein. Der geforderte reformiergasseitige Methanumsatz von 98% am Reaktorablauf führt zu einer konstanten Ablauftemperatur von 830°C der Prozessgase, wodurch sich ein linearer Verlauf der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Ab- und Zulauf ergibt.

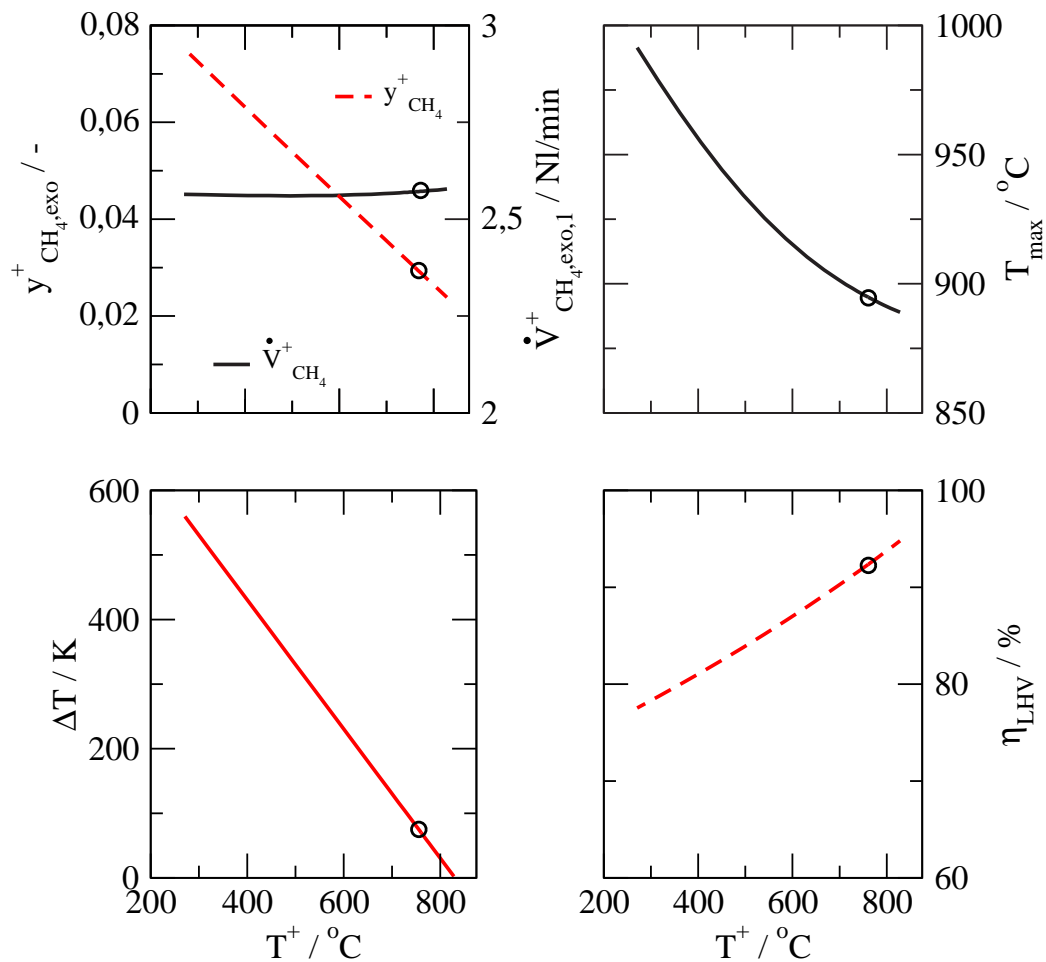


Abb. 4.7: Abhängigkeit der Designparameter (links oben) und der Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf (links unten) sowie der Reaktorleistung (rechts) von der Vorwärmung von Brenn- und Reformiergas ($\dot{V}_{\text{endo}}^+ = 67,6 \text{ NI}/\text{min}$, $\dot{V}_{\text{exo}}^+ = 91,1 \text{ NI}/\text{min}$). Die Referenzbedingungen von Abb. 4.3 (b) mit $T^+ = 760,5^\circ\text{C}$ und $\Delta T = 70\text{K}$ sind durch Kreise gekennzeichnet.

Eine stärkere Vorwärmung der Zulaufströme über die Wärmetauscher, reduziert den Brennstoffverbrauch signifikant. Dadurch kommt es zu einer verbesserten Wärmenutzung und zu einem höheren Reaktorwirkungsgrad. Demgegenüber stellt sich für eine Vorwärmung der Prozessgase auf 270°C ein Reaktorwirkungsgrad von nur noch 78% ein. Die starke Abhängigkeit des Gesamtwirkungsgrads η_{LHV} von der Zulauftemperatur unterstreicht die große Bedeutung eines effizienten Wärmetauschs zwischen Zu- und Ablauf. Dies betrifft sowohl die erreichbare Zulauftemperatur wie die treibende Temperaturdifferenz ΔT zwischen Ab- und Zulauf des Reaktionsabschnitts.

In der Praxis sind in Abhängigkeit von der Last Temperaturdifferenzen ΔT in den Wärmetauschern zwischen 50-100K zu erwarten, wodurch die Zulauftemperaturen von Brenn- und Reformiergas auf 700-800°C festgelegt sind und der Reaktorwirkungsgrad typischerweise bei 90% und teilweise darüber liegt. Wie in Abschn. 2.3.1 ausgeführt setzt das allerdings voraus, dass die Verdampfungsenthalpie des zugeführten Wassers anderweitig, bspw. durch Verbrennung von Anodenabgas der Brennstoffzelle oder Abgas einer Druckwechseladsorption zur Gasreinigung, aufgebracht wird.

4.1.4.2 Wärme- und Stofftransportparameter

Die örtlichen Temperaturprofile im Reaktor werden durch das Wechselspiel zwischen endothermer und exothermer Reaktion bestimmt. Dieses Wechselspiel wird entscheidend von dem direkten Wärmetransport von der Brenngas- auf die Reformiergasseite, von der Wärmeleitung in der Faltblechwand sowie von den Wärmeverlusten an die Umgebung bestimmt. Bei den typischerweise vorliegenden hohen Temperaturen im Reaktionsbereich verläuft die Verbrennungsreaktion am Katalysator meist stofftransportkontrolliert ab. Daher wurden zunächst die Sensitivitäten der charakteristischen Kenngrößen bezüglich der Wärme- und Stofftransportkoeffizienten betrachtet. Abb. 4.8 (a) zeigt die normierten Sensitivitäten gegenüber dem Wärmedurchgang über das Isoliervlies an die Umgebung $\alpha^{s,u}$, der axialen Wärmeleitung in der Faltblechwand und der Katalysatorstrukturen $\lambda^{c,s}$ sowie der axialen Wärme- und Stoffdispersion in den Gasphasen λ_{ax} und D_{ax} . Das Diagramm (b) veranschaulicht die Sensitivitäten bezüglich der Wärmeübergangskoeffizienten zwischen den beiden Gasphasen und der Feststoffphasen $\alpha_{endo}^{g,s}$ und $\alpha_{exo}^{g,s}$ sowie den Einfluss der Rippenwirkung der metallischen Strukturen $\alpha^{c,s}$ und der brenn- und reformiergasseitigen Stoffübergangskoeffizienten von Methan $\beta_{CH_4,endo}$ und $\beta_{CH_4,exo}$. Wie in Abb. 4.5 gelten die Sensitivitäten gegenüber den Betriebsbedingungen in Tab. 4.6 (b) mit einer Auslenkung des jeweiligen Parameters um $\pm 10\%$. Die normierten Sensitivitäten bezüglich der Dispersionskoeffizienten von Wärme λ_{ax} und Stoff D_{ax} in den Gasphasen und des Wärmedurchgangskoeffizienten $\alpha^{s,u}$ sind etwa um zwei Größenordnungen geringer als die der Betriebsbedingungen (Abb. 4.5) und spielen daher eine untergeordnete Rolle. Stärker ausgeprägt ist der Einfluss der Wärmeleitung in der Faltblechwand und den Strukturen $\lambda^{c,s}$ auf die Maximaltemperatur. Unter Bedingungen mit ausgeprägten Temperaturspitzen kann die Erhöhung der Wärmeleitung der Wand zu einer Glättung des Temperaturprofils und damit zur Absenkung der brenngasseitigen Übertemperaturen führen (Becker, 2002). Hingegen ist der Einfluss der Wandwärmeleitung auf die Reaktorleistung gering, wie Simulationsergebnisse mit einer Wandwärmeleitung zwischen 0,0022 und 0,22 kW/m/K gezeigt haben.

Bei der Analyse der Abhängigkeiten der Kenngrößen von den radialen Wärme- und Stofftransportkoeffizienten haben sich zwei Modellparameter als signifikant erwiesen. Das ist zum einen der Wärmeübergang zwischen der Katalysatorstruktur

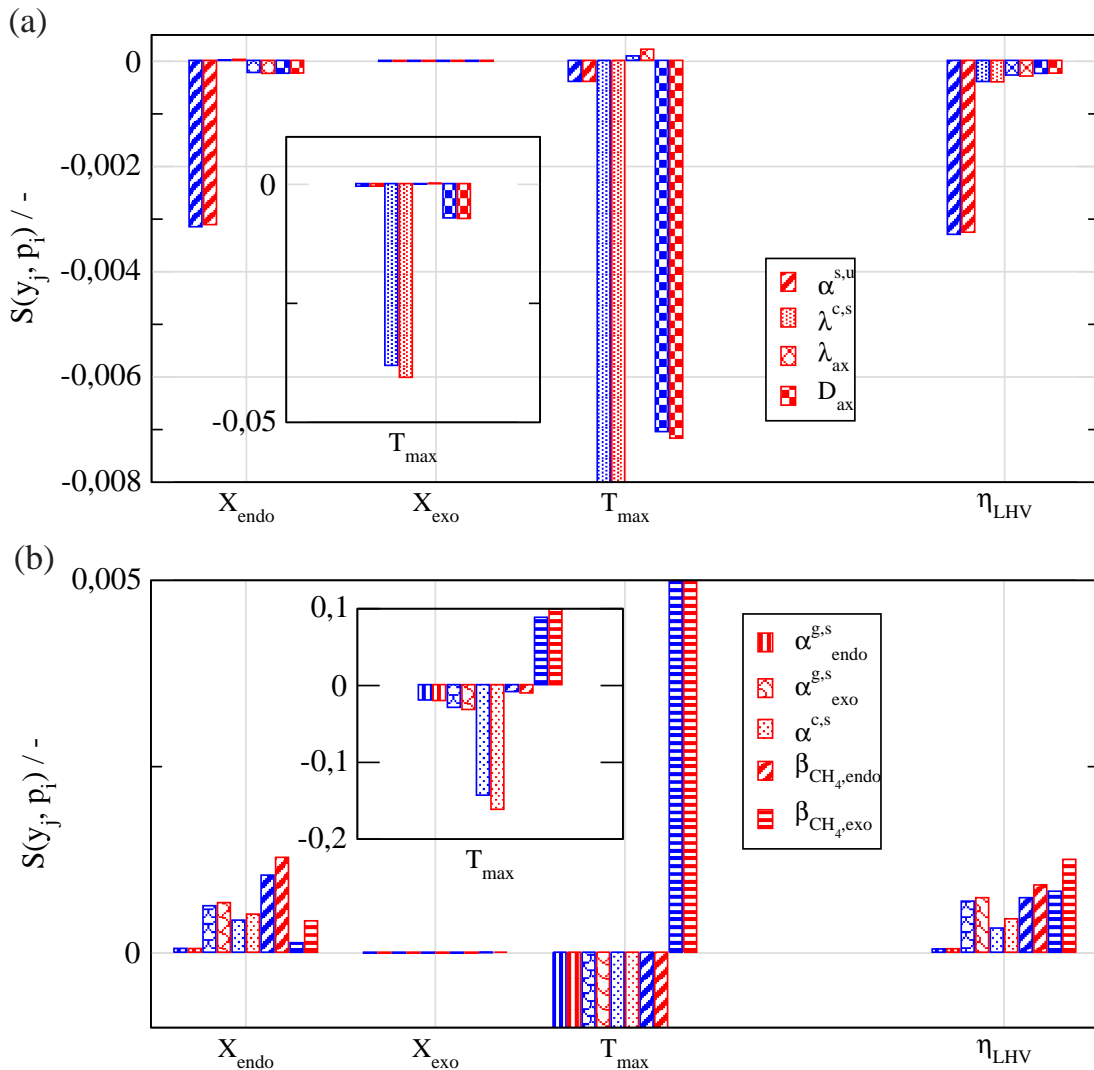


Abb. 4.8: Normierte Sensitivitäten der charakteristischen Kenngrößen y_j bezüglich der Wärme- und Stofftransportkoeffizienten p_i in einem Gleichstrom-Faltreaktor mit einer Methannacheinspeisung für eine Auslenkung der Parameter von $\pm 10\%$ unter den Bedingungen in Tab. 4.6 (b). 1. Balken von links: $+10\%$ und 2. Balken: -10% .

und der Faltblechwand $\alpha^{c,s}$ (Rippenwirkung) und zum anderen der Stofftransport des Methans von der Gasphase an den Verbrennungskatalysator $\beta_{\text{CH}_4,\text{exo}}$. Die beiden Modellparameter haben einen entgegengesetzten Einfluss auf die Maximaltemperatur des Verbrennungskatalysators. Die Verbesserung des Wärmekontakts zwischen Katalysatorstruktur und Faltblechwand führt zu einer Reduzierung der Übertemperaturen durch eine effizientere Kopplung der beiden Reaktionen. Im Gegensatz dazu vermindert die Erhöhung des Stofftransports des Methans von der Gasphase an den Verbrennungskatalysator die brenngasseitige Stofftransportlimitierung und führt zu einer erhöhten, lokalen Wärmefreisetzung. Allerdings ist der Einfluss auf den

brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatz und auf den Reaktorwirkungsgrad wiederum gering. Dies ist eine sehr positive Eigenschaft der Gleichstromführung gegenüber dem Gegenstrombetrieb, der im allgemeinen wesentlich sensitiver auf kleinere Auslenkungen der Modellparameter reagiert.

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Struktur und Faltblechwand, der durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird, kann nicht zuverlässig aus unabhängigen Messungen bestimmt werden. Er wurde bisher nach Gl. B.34 im Anhang für die vorliegenden Wandstärken und der Wärmeleitfähigkeit der Struktur und Faltblechwand abgeschätzt und für die bisherigen Rechnungen im Sinne einer "worst-case"-Abschätzung um eine Größenordnung auf $\alpha^{c,s} = 10 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ reduziert. Der Einfluss des Kontaktwiderstands wurde daher anhand einer Variation des reformiergasseitigen Durchsatzes für die Betriebsbedingungen in Tab. 4.6 (b) sowie für die Spezifikationen und Designparameter in Tab. 4.5 (b) für den Referenz- und zwei Grenzfälle untersucht.

Abb. 4.9 zeigt die resultierenden Simulationsergebnisse anhand der Designparameter (links) und der Reaktorleistung (rechts) für einen Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha^{c,s} = 0, 10$ und $100 \text{ kW/m}^2/\text{K}$. Generell erfordert der steigende Wärmebedarf der Reformierungsreaktion mit zunehmendem Reformiergasdurchsatz die Anhebung der Zulauftemperaturen T^+ der Prozessgase, die Erhöhung der Brenngasmenge \dot{V}_{exo}^+ bei konstanter Brennstoffkonzentration im Reaktorzulauf und die Erhöhung der Methanmenge $\dot{V}_{CH_4,exo}^+$ an der Nacheinspeisung zur Einhaltung der Designspezifikationen. Dadurch nehmen die Übertemperaturen im Reaktionsbereich zu und der Reaktorwirkungsgrad bleibt über weite Bereiche nahezu konstant. Lediglich im unteren reformiergasseitigen Durchsatzbereich dominieren die Wärmeverluste zunehmend den Energiehaushalt des Reaktionsabschnitts, wodurch der Reaktorwirkungsgrad fällt. In Übereinstimmung mit der Sensitivitätsanalyse für den Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Struktur und Faltblech treten die größten Unterschiede im Verlauf der Übertemperaturen auf der Brenngasseite auf. Während die Verbesserung des Wärmekontakts um einen Faktor 10 nur zu einer moderaten Absenkung der Maximaltemperatur führt, kommt es bei mangelhaftem Kontakt zu massiven Übertemperaturen auf der Brenngasseite. Die unzureichende thermische Kopplung von endothermer und exothermer Reaktion erfordert außerdem eine etwas stärkere Vorwärmung der Zulaufströme und höhere Ablauftemperaturen, um den geforderten reformiergasseitigen Umsatz am Ort der Nacheinspeisung und am Reaktorablauf zu gewährleisten, während der Brenngasumsatz mit schlechterem Wärmekontakt tendenziell ansteigt. Gleichzeitig wird für große reformiergasseitige Durchsätze mehr Brennstoff für eine konstante Reformierleistung benötigt, um eine Temperaturdifferenz von 70K zwischen Ab- und Zulauf für den etwas größeren Brenngasstrom einzustellen und die etwas größeren Wärmeverluste an die Umgebung durch das höhere Temperaturniveau im Reaktionsbereich zu kompensieren. Dadurch fällt der Reaktorwirkungsgrad für große Reformiergasdurchsätze bei mangelhaftem Kontakt etwas geringer aus.

Das Betriebsverhalten des Gleichstrom-Faltapparats bei mangelhaftem Kontakt und ausgeprägten Übertemperaturen auf der Brenngasseite ist charakteristisch für die Kopplung von Reformierung und Verbrennung in parallelen, schüttungsgefüllten Kanälen. Dabei treten im betrachteten Betriebsbereich technisch unbeherrschbare Maximaltemperaturen auf.

Ein Wärmeübergangskoeffizient von $100 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ führt bereits zu einem Betriebsverhalten mit nahezu verschwindenden Temperaturdifferenzen zwischen Brenn- und Reformiergas. Die Maximaltemperaturen können auf dem Niveau der Ablauftempe-

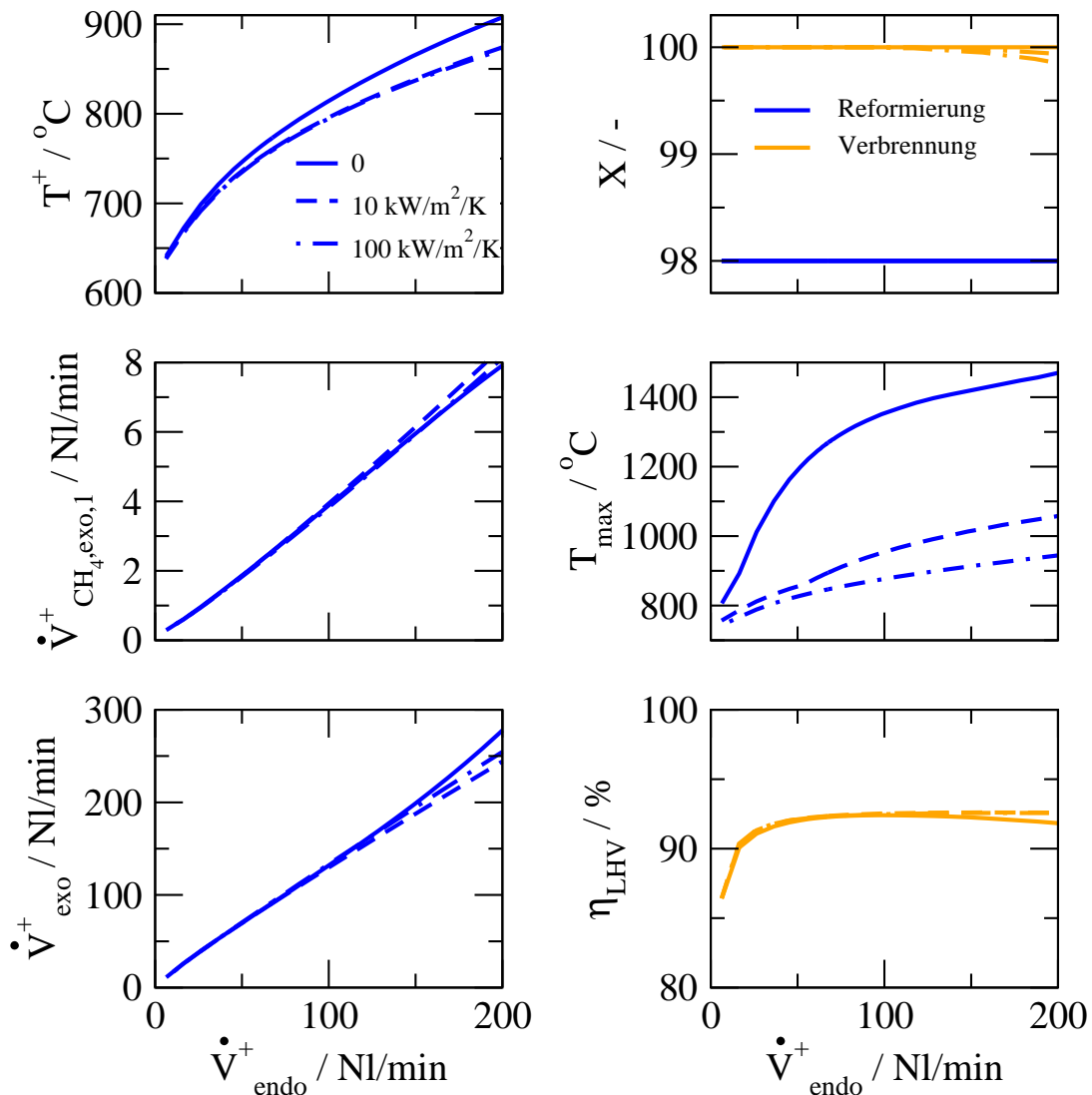


Abb. 4.9: Designparameter (links) und Kenngrößen (rechts) als Funktion des reformiergasseitigen Durchsatzes für den Gleichstrom-Faltreaktor mit einer Nacheinspeisung unter den Bedingungen in Tab. 4.6 (b) und den Spezifikationen in Tab. 4.5 (b) für die Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha^{c,s} = 0, 10$ und $100 \text{ kW/m}^2/\text{K}$.

ratur begrenzt werden. Die sehr gute thermische Kopplung der beiden Reaktionen wäre charakteristisch für einen Falтреaktor, dessen Faltblechwand auf den gegenüberliegenden Seiten direkt mit den Katalysatoren von Verbrennung und Reformierung beschichtet ist, einem sogenannten Wandreaktor. Den günstigen Voraussetzungen für eine effiziente Kopplung der beiden Reaktionen in einem Falтреaktor mit beschichtetem Faltblech stehen eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Der Katalysator des Wandkonzepts ist im Gegensatz zum Falтреaktor mit Katalysatorstrukturen nicht austauschbar. Darüber hinaus können im Betrieb thermisch induzierte Spannungen zur Ablösung des Katalysators von der Faltblechwand führen.

Ein guter Kontakt der Strukturen mit einem Wärmeübergangskoeffizient von $10 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ im konventionellen Falтреaktor ermöglicht eine effiziente Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion mit moderaten Übertemperaturen, die selbst bei großem, reformiergasseitigem Durchsatz maximal 100K über denen des Wandkonzepts liegen.

Neben dem Wärmeübergang zwischen Struktur und Faltblechwand wurde der Transport des Methans aus der Gasphase an den Verbrennungskatalysator als weiterer signifikanter Modellparameter identifiziert. Die Variation des Parameters $\beta_{\text{CH}_4, \text{exo}}$ zwischen $0,01$ und 2 m/s führt zu dem in Abb. 4.10 veranschaulichten Betriebsverhalten des Gleichstrom-Falтреaktors mit einer Nacheinspeisung für die Bedingungen in Tab. 4.6 (b). Für einen Stoffübergangskoeffizienten von mehr als $0,2 \text{ m/s}$ ist die Verbrennung vollständig und das reformiergasseitig zugeführte Methan wird zu etwa 98% katalytisch umgesetzt. Je größer der Stofftransport des Brennstoffs an den Katalysator, desto größer die lokale Wärmetönung der Verbrennung. Dies führt zu einer Zunahme der Maximaltemperatur mit steigendem Stofftransportkoeffizienten. Während zwischen $\beta_{\text{CH}_4, \text{exo}} = 0,03$ und $0,6 \text{ m/s}$ die Maximaltemperatur am Reaktorablauf und im Bereich der zweiten Verbrennungszone auftritt, stellt sich im verbleibenden Intervall die Übertemperatur am Reaktoreintritt auf dem Verbrennungskatalysator ein. Für einen Stoffübergangskoeffizienten von weniger als $0,2 \text{ m/s}$ wird die Verbrennung zunehmend unvollständig und schließlich bricht der brenn- und reformiergasseitige Methanumsatz stark ein. Unter diesen Bedingungen ist die Diffusionszeit von der Gasphase an den Verbrennungskatalysator größer als die Verweilzeit des Brenngases in den beiden Verbrennungszonen. Der brenngasseitige Umsatz nimmt stärker als der reformiergasseitige ab, da die endotherme Reformierung mit abnehmendem Stoffübergangskoeffizienten zunehmend mehr Latentwärme der beiden Prozessgase zur Wärmeversorgung nutzt. Dadurch fällt das Temperaturniveau am Ablauf für kleine Stoffübergangskoeffizienten unter das Niveau im Zulauf ab ($\Delta T < 0$ in Abb. 4.10). Der Reaktorwirkungsgrad korreliert mit dem brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatz. Der zunehmend unvollständige Umsatz von Verbrennung und Reformierung ergibt einen sinkenden Verlauf des Reaktorwirkungsgrades mit schlechterem Stoffübergang.

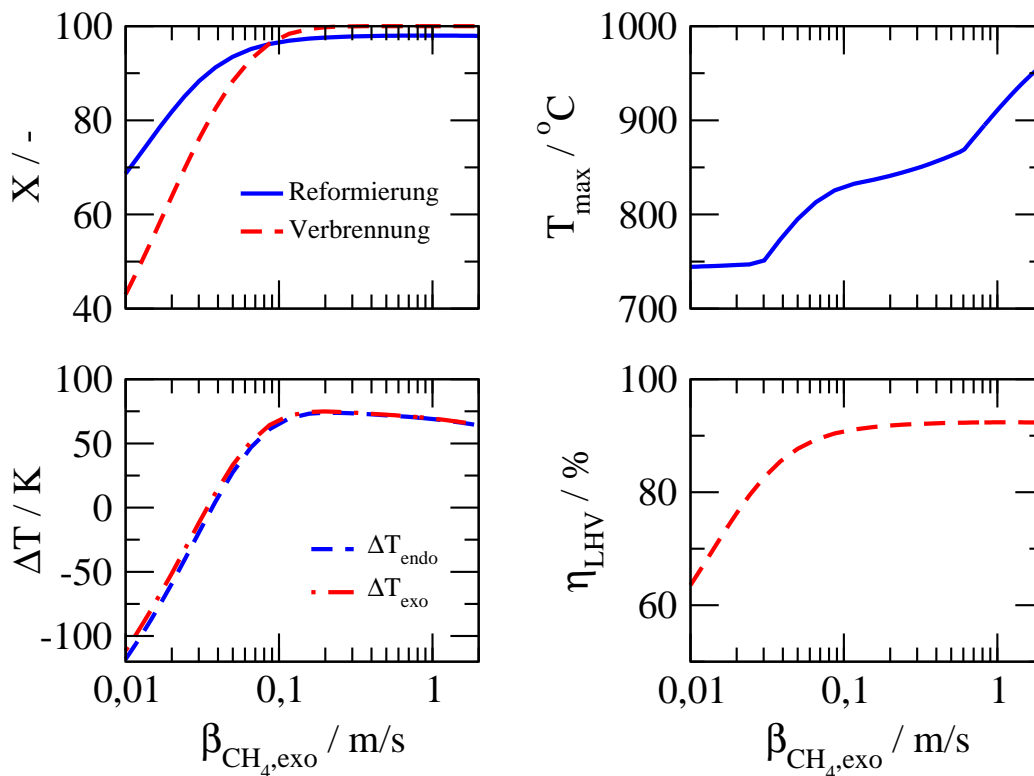


Abb. 4.10: Einfluss des Stoffübergangskoeffizienten des Brennstoffs Methan auf die Reaktorleistung des Gleichstromkonzepts für die Bedingungen in Tab. 4.6 (b)

4.2 Der autotherme Faltreaktor mit einer Brennstoffnacheinspeisung

Die systematische Analyse der Faltreaktoren in Abschn. 4.1 hat die Leistungsfähigkeit und die Grenzen der Konzepte bei Gleich- und Gegenstromführung der Prozessgase in Abhängigkeit von der Verteilung und Zusammensetzung des Brennstoffs aufgezeigt. Die Vorzüge der Gleichstromführung gegenüber dem Gegenstrombetrieb liegen in der energieeffizienten Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion bei moderaten Übertemperaturen auf der Brenngasseite. Die Gleich- und Gegenstromkonzepte mit entkoppelter Wärmerückführung von Brenn- und Reformiergas erfordern eine Brennstoffnacheinspeisung zur Reduzierung der Übertemperaturen und zur flexiblen Lastspreizung.

Bei den bisherigen Simulationsrechnungen wurde unabhängig von dem brenn- und reformiergasseitigen Durchsatz eine konstante Temperaturdifferenz von 70K für die Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen vorgegeben. Bei der autothermen Prozessführung in den Faltreaktoren mit Wärmerückgewinnung werden sich die Zu- und Ablauftemperaturen in und aus dem Reaktionsbereich dagegen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Dimensionierung der Wärmetauscher ein-

stellen. Daher soll die Übertragbarkeit der vereinfachten Analyse der Faltreaktoren aus dem vorherigen Abschnitt auf das Verhalten der autothermen Konzepte (mit Wärmerückgewinnung) überprüft werden. Dazu wird der Faltreaktor mit einer Nacheinspeisung um zwei Gegenstromwärmetauscher ergänzt und das stationäre Betriebs- und Lastwechselverhalten für die drei Strömungskonfigurationen nach Abb. 2.7 untersucht und bewertet. Die wesentlichen Abmessungen der Faltreaktoren und der Wärmetauscher sind fest vorgegeben und können der Tab. 3.3 entnommen werden.

Abb. 4.11 unten zeigt den schematischen Aufbau und die Strömungsführung der drei autothermen Faltreaktorvarianten mit einer Brennstoffnacheinspeisung zur Wärmeversorgung der endothermen Reformierungsreaktion. Die Besonderheit des Gegenstromreaktors mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas (a) liegt in der Integration der Wärmerückführung und Wärmeversorgung der Reformierung in einem Faltapparat. Durch die Wärmeintegration wird der Hochtemperaturbereich auf das Innere des Apparats begrenzt und das Temperaturniveau an den beiden Enden liegt auf dem Niveau der Zulauftemperaturen. Dies ermöglicht eine sehr einfache stirnseitige Abdichtung des Faltapparats. Im Gegensatz dazu bestehen die beiden Konzepte mit entkoppelter Wärmerückführung von Brenn- und Reformiergas aus einer Reaktionsstufe und zwei separate Gegenstromwärmetauscher. Aufgrund der Umlenkung der heißen Prozessgase zwischen Austritt der Reaktionsstufe und Zulauf des Wärmetauschers werden daher drei Hochtemperatur-Apparate benötigt. Die Prozessgase werden im Reaktionsbereich im Gegen- (b) oder im Gleichstrom (c) geführt.

Die stationären Temperatur- und Umsatzprofile der autothermen Faltreaktorvarianten sind in Abb. 4.11 und 4.12 für eine Wasserstoffproduktion von $3,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und für die Bedingungen in Tab. 4.8 dargestellt. Der Brenngasstrom \dot{V}_{exo}^+ und die nachgespeiste Methanmenge $\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$ wurden als Designparameter freigegeben, um die in Tab. 4.9 geforderten Spezifikationen zu erfüllen. Zum einen wurde der

	Reformiergas			Brenngas				
	\dot{V}_{endo}^+	S/C	T_{endo}^+	\dot{V}_{exo}^+	$y_{j,exo}^+$	$\dot{V}_{j,exo,1}^+$	T_{exo}^+	η_{LHV}
	<i>Nl/min</i>		°C	<i>Nl/min</i>	%	<i>Nl/min</i>	°C	%
				CH_4	CH_4			
(a)	67,6	3	160,0	98,4	2,2	3,06	25,0	94
(b)	67,6	3	160,0	87,5	3,0	2,47	25,0	95
(c)	67,6	3	160,0	80,9	3,0	2,67	25,0	95

Tab. 4.8: Betriebsbedingungen der autothermen Reaktorvarianten von Abb. 4.11.

	Spezifikationen				Designparameter
	X_{endo}^-	$X_{endo}^{0,32}$	$X_{endo}^{0,285}$	$X_{endo}^{0,27}$	
(a)	0,98	-	-	0,60	\dot{V}_{exo}^+ , $\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$
(b)	0,98	-	0,80	-	\dot{V}_{exo}^+ , $\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$
(c)	0,98	0,80	-	-	\dot{V}_{exo}^+ , $\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$

Tab. 4.9: Spezifikationen und Designparameter

reformiergasseitige Endumsatz auf 98% festgelegt und darüber hinaus wurde in Abhängigkeit vom Konzept ein lokaler Methanumsatz auf der Reformiergasseite am Ort der Brennstoffnacheinspeisung oder am Eintritt in die zweite Verbrennungszone gefordert. Wegen der speziellen Strömungsführung in den Varianten (b) und (c) sind die resultierenden Temperaturprofile in Abb. 4.12 vergrößert dargestellt. Die Temperatursprünge am Zulauf von Brenngas und Reformiergas in die Reaktionszone (Abb. 4.12) folgen aus den Danckwerts-Randbedingungen (Gl. 3.11).

Unabhängig von der Konzeptvariante kann ein autothermer Betrieb mit ausreichender Wärmeversorgung und hoher Reformierleistung etabliert werden. Die Berechnungsergebnisse zum stationären Betriebsverhalten der drei autothermen Faltreaktorkonzepte stimmen prinzipiell mit dem analysierten Verhalten des zuvor diskutierten Faltreaktors (Abschn. 4.1) überein. Im Fall des Gegenstromkonzepts (a) geht die Verbrennungsreaktion trotz der starken Brennstoffverdünnung auf 2,2% Methan am Eintritt in die erste Verbrennungszone in der Gasphase durch und es stellt sich eine Maximaltemperatur von etwa 1200°C ein. Das geringe Temperaturniveau in der zweiten Verbrennungszone führt bei dem vorliegenden brenngasseitigen Durchsatz zur unvollständigen Methanverbrennung. In Abschn. 4.1.1 wurde gezeigt, dass die verteilte Zufuhr von Wasserstoff über zwei Nacheinspeisungen eine vollständige Verbrennung des Wasserstoffs bei hoher Reformierleistung ermöglichen würde. Der Reaktionsbereich und die Wärmetauscherzonen sind für das Gegenstromkonzept so dimensioniert, dass die Brennluft von Raumtemperatur auf das notwendige Temperaturniveau von mehr als 950°C am Eintritt in den Reaktionsbereich vorgewärmt werden kann und die Reformierung nach Eintritt in die endotherme Reaktionszone moderat einsetzt. Zwischen Brenngaszulauf und Prozessgasablauf stellt sich eine Temperaturdifferenz von 102K und zwischen Reformiergaszulauf und Abgas der Verbrennung eine Differenz von 43K ein. Die nahezu linearen Temperaturverläufe in der linken Wärmetauscherzone resultieren aus einem mittleren Verhältnis der Wärmekapazitätsströme von Brennluft zu Prozessgas von $C = 0,96$. Im Gegensatz dazu ergeben die stärker unterschiedlichen Wärmekapazitätsströme von reformiergasseitigem Zulauf und Abgas der Verbrennung ($C = 0,76$) einen gekrümmten Verlauf der Temperaturprofile in der rechten Wärmetauscherzone. Durch die effiziente Wärmeintegration und die

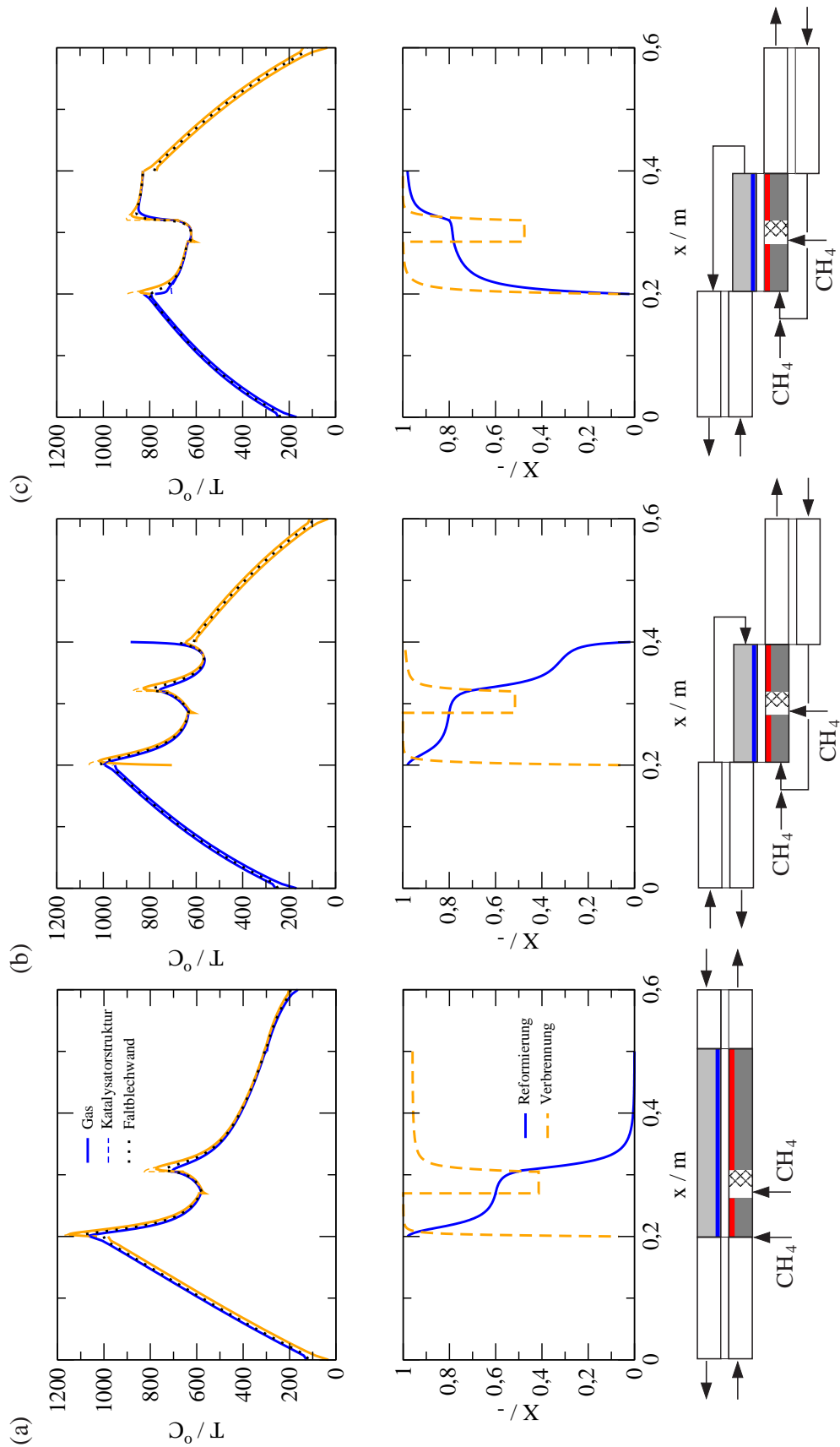


Abb. 4.11: Stationäre Temperatur- und Umsatzprofile der autothermen Faltreaktorkonzepte (a)-(c) für die Betriebsbedingungen nach Tab. 4.8 und die Spezifikationen und Designparameter entsprechend Tab. 4.9 ($\dot{V}_{endo}^+ = 67,6 \text{ Nl}/\text{min}$).

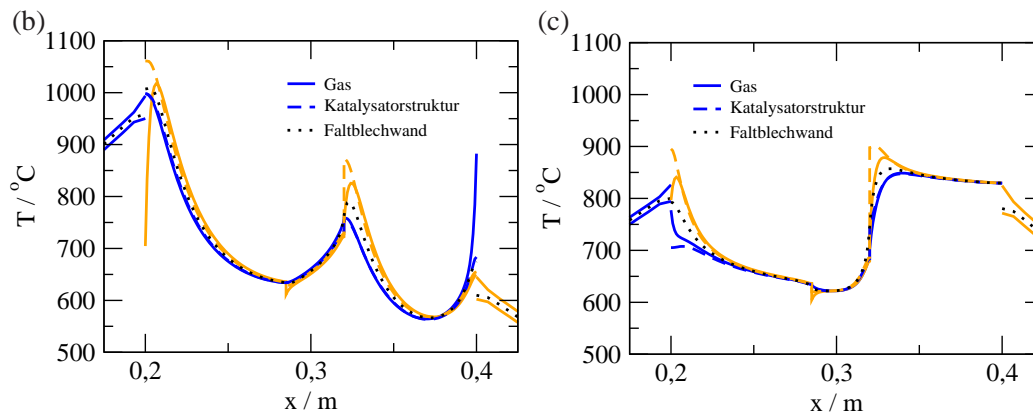


Abb. 4.12: Vergrößerte Darstellung der Temperaturprofile im Reaktionsabschnitt der Konfigurationen (b) und (c) von Abb. 4.11. Schwarz: Reformierung, grau: Verbrennung

verteilte Brennstoffzuführung stellt sich trotz der unvollständigen Methanverbrennung ein Reaktorwirkungsgrad von 94% ein. Dennoch würde die technische Umsetzung des autothermen Gegenstrom-Faltreaktors an den hohen Übertemperaturen scheitern. Zur besseren Verfolgung der Temperaturverläufe im Reaktionsbereich bei Entkopplung der Wärmerückgewinnung in den Konfigurationen (b) und (c) sind diese in Abb. 4.12 vergrößert dargestellt.

Die Entkopplung der Wärmerückgewinnung im Fall (b) ermöglicht einerseits die unabhängige Wahl der brenn- und reformiergasseitigen Last und andererseits die flexible Einstellung der Zulauftemperaturen der Prozessgase. Aus der Absenkung der brenngasseitigen Zulauftemperatur in die Reaktionsstufe auf etwa 600°C und der höheren Brennstoffkonzentration von 3% im Reaktorzulauf resultiert eine signifikante Reduzierung der brenngasseitigen Übertemperatur auf 1060°C bei konstant hoher Reformierleistung und starker Vorwärmung des Methan/Wasserdampf-Gemischs gegenüber dem Gegenstromkonzept (a). Trotz der starken Kühlung durch die endotherme Reaktion im Bereich der zweiten Verbrennungszone lässt das vorliegende Temperaturniveau einen brenngasseitigen Umsatz von 99,3% zu. Das Reformiergas verlässt den Wärmetauscher 99K über der Zulauftemperatur und am Ablauf des brenngasseitigen Wärmetauschers stellt sich eine Temperaturdifferenz von 86K ein. Dabei liegen nahezu identische Verhältnisse der Wärmekapazitätsströme in den beiden Wärmetauschern von $C_{endo} = 0,9$ und $C_{exo} = 0,92$ vor. Der Reaktorwirkungsgrad von 95% liegt etwas höher als der Wirkungsgrad des Gegenstromreaktors mit Wärmerückgewinnung zwischen Brenn- und Reformiergas (a). Allerdings stellt in diesem Fall die notwendige extreme Vorheizung des Reformiergaszulaufs auf 950°C vor Eintritt in die Reaktionszone keine reaktionstechnisch überzeugende Lösung dar. Dieses Verhalten wurde bereits in Abschn. 4.1.2 kritisch diskutiert.

In Übereinstimmung mit der vorausgegangenen Analyse der Faltreaktoren bietet der autotherme Gleichstromreaktor mit einer Nacheinspeisung (c) die besten Voraussetzungen für eine energieeffiziente Wärmeversorgung der endothermen Reformierung bei hoher Reformierleistung und moderaten Übertemperaturen von 900°C auf der Brenngasseite. Die Überlagerung der Reaktionsbereiche von Reformierung und Verbrennung ermöglicht eine vollständige und kontrollierte katalytische Methanverbrennung. Die kalten Zulaufströme werden über die beiden Gegenstromwärmetauscher reformiergasseitig auf 794 und brenngasseitig auf 772°C im Zulauf der Reaktionsstufe vorgewärmt. Die Wärmerückführung ergibt eine Temperaturdifferenz an den kalten Enden der Wärmetauscher von 86K auf der Reformiergasseite und von 115K auf der Brenngasseite. Der Unterschied in der Temperaturdifferenz ergibt sich einerseits aus den unterschiedlichen Durchsätzen von Brenn- und Reformiergas und andererseits aus dem vorliegenden Verhältnis der Wärmekapazitätsströme in den Wärmetauschern von $C_{endo} = 0,88$ und $C_{exo} = 0,91$. Der Reaktorwirkungsgrad beträgt unter den vorliegenden Bedingungen 95%. Die überschüssige Wärme wird zur Aufrechterhaltung der treibenden Temperaturdifferenz in den Wärmetauschern und zur Kompensation der Wärmeverluste verbraucht.

Ausgehend von den Bedingungen in Tab. 4.8 wurde die Leistungsfähigkeit der autothermen Konzepte unter Einhaltung der Spezifikationen in Tab. 4.9 bei Variation des Reformiergasdurchsatzes und Anpassung der zugehörigen Designparameter \dot{V}_{exo}^+ und $\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$ untersucht. Die stirnseitig zugeführte Brenngasmenge \dot{V}_{exo}^+ und die Methanmenge an der Nacheinspeisung $\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$ sowie der vorgegebene Reformiergasumsatz X_{endo} sind zusammen mit der Reaktorleistung in Form des brenngasseitigen Methanumsatzes X_{exo} , der Maximaltemperatur T_{max} und des Reaktorwirkungsgrads η_{LHV} als Funktion des reformiergasseitigen Durchsatzes \dot{V}_{endo}^+ in Abb. 4.13 dargestellt.

Mit zunehmendem Reformiergasdurchsatz wird die erforderliche Brennstoffmenge bei konstanter Methankonzentration am Eintritt in den Reaktionsbereich über den stirnseitig zugeführten Brenngasstrom und über die Nacheinspeisung an den steigenden Wärmebedarf der Reformierungsreaktion angepasst. Während der brenngasseitige Methanumsatz für die beiden Gegenstromkonzepte (a) und (b) mit zunehmendem reformier- und brenngasseitigen Durchsatz signifikant fällt, bleibt die Verbrennung bei Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsabschnitt (c) über den betrachteten Betriebsbereich stets vollständig. Setzt man für die technische Umsetzung des autothermen Faltreaktors eine maximale Temperatur von 950°C auf dem Verbrennungskatalysator voraus, so ist nur der Gleichstromreaktor in der Lage diese Voraussetzung über einen weiten Betriebsbereich von $\dot{V}_{endo}^+ = 0 - 100 \text{ Nm}^3/\text{min}$ mit einer maximalen Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ zu erfüllen. Damit bestätigen die Untersuchungen zum stationären Lastwechselverhalten die Überlegenheit des autothermen Gleichstromkonzepts.

Im unteren Durchsatzbereich des Reformiergases fällt der Reaktorwirkungsgrad aller drei Konzepte bedingt durch die zunehmend dominierenden Wärmeverluste an die Umgebung auf 80% ab. Oberhalb von $\dot{V}_{endo}^+ = 50 \text{ NI/min}$ stellt sich über einen weiten Betriebsbereich ein nahezu konstant hoher Reaktorwirkungsgrad von etwa 93% ein. Die unvollständige Methanverbrennung der beiden Gegenstromkonzepte führt zu einem tendenziell geringeren Wirkungsgrad im Vergleich zum autothermen Gleichstrom-Faltreaktor.

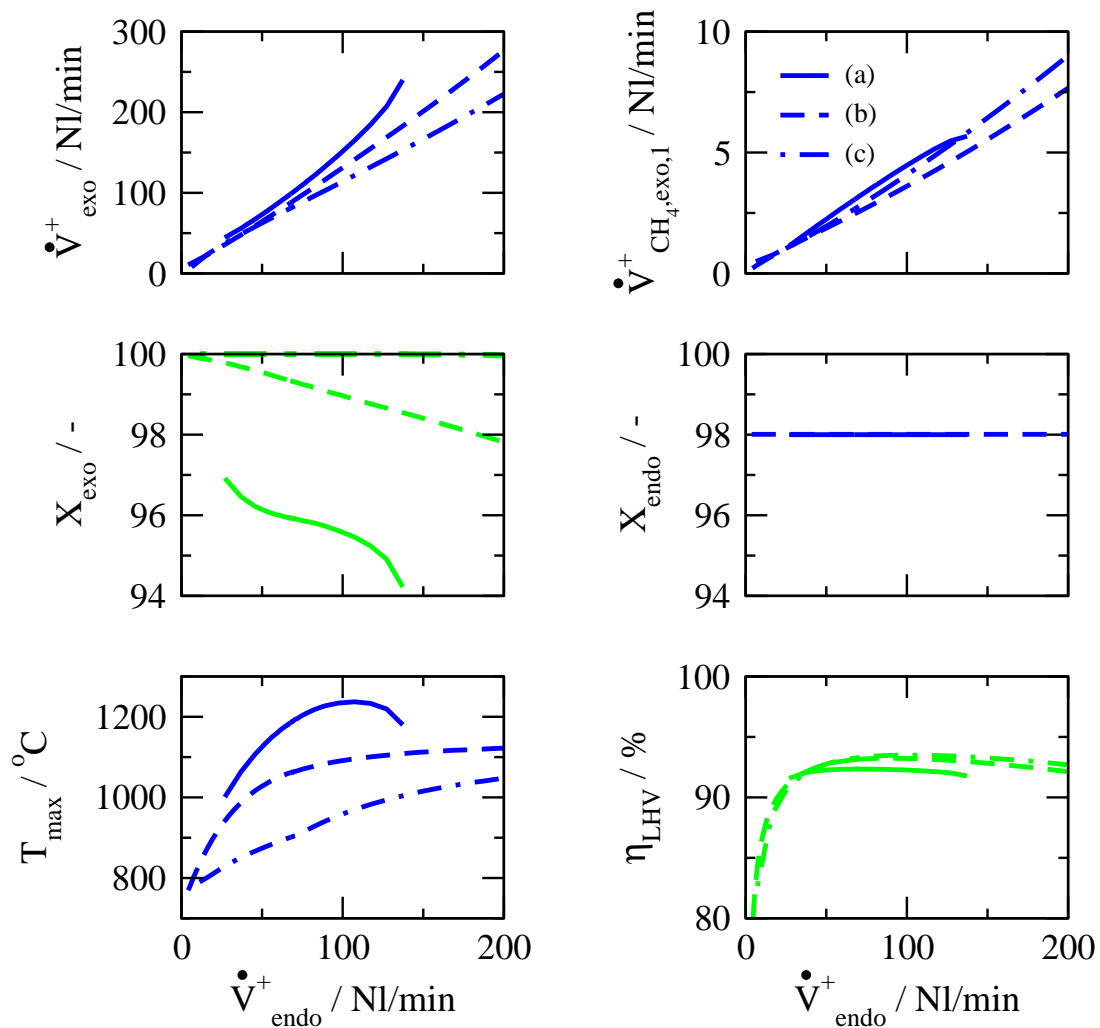


Abb. 4.13: Vergleich der Leistungsfähigkeit der autothermen Faltreaktorkonzepte (a)-(c) für eine Variation des Reformiergasdurchsatzes mit angepassten Designparametern zur Einhaltung der Spezifikationen in Tab. 4.9 für die Bedingungen in Tab. 4.8.

4.3 Zusammenfassung

Zunächst wurde das stationäre Reaktorverhalten bei Gleich- und Gegenstromführung in Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung und der Verteilung des Brennstoffs anhand von Simulationsstudien analysiert. Die systematischen Untersuchungen der stationären Betriebszustände mit hoher Reformierleistung bei moderaten Übertemperaturen auf der Brenngasseite haben die Vorzüge der Gleichstromführung gegenüber der Gegenstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich deutlich aufgezeigt. Die Übertemperaturen der Gegenstromkonzepte sind bei identischer Reformierleistung und gleicher Anzahl von Brennstoffnacheinspeisungen signifikant höher als bei Gleichstrombetrieb. Die energieeffiziente und kontrollierte Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion im angestrebten Leistungsbereich mit einer maximalen Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ erfordert eine Gleichstrom-Reaktionsstufe mit einer zusätzlichen Brennstoffnacheinspeisung und Wärmerückgewinnung durch zwei separate Gegenstromwärmetauscher.

Durch Sensitivitätsanalysen und Parameterstudien wurde die Abhängigkeit der Leistung des Gleichstromreaktors mit einer Brennstoffnacheinspeisung von den Modellparametern identifiziert und bewertet. Neben der Verdünnung und Verteilung des Brennstoffs spielt die Vorwärmung der Zulaufströme in den Wärmetauschern eine entscheidende Rolle bei der Begrenzung der Übertemperaturen auf technisch beherrschbare Werte. Eine energieeffiziente Wärmeversorgung erfordert die ausreichende Verdünnung der lokalen Brennstoffkonzentrationen und eine gleichmäßige Verteilung des Brennstoffs auf Zulauf und Nacheinspeisung. Zur nahezu verlustfreien Nutzung der Verbrennungswärme für die Synthesegasherstellung ist eine Vorwärmung der kalten Zulaufströme auf $700\text{-}800^\circ\text{C}$ in den Gegenstromwärmetauschern notwendig.

Der Wärmekontakt zwischen den Katalysatorstrukturen und der Faltblechwand hat einen entscheidenden Einfluss auf die brenngasseitigen Übertemperaturen. Simulationsstudien (Kolios et al., 2005a) haben gezeigt, dass parallele, schüttungsgefüllte Reaktionskanäle zu massiven Übertemperaturen von über 1500°C führen würden und somit eine technische Realisierung unmöglich machen. Nur durch den ausgezeichneten Wand-Wärmekontakt der Katalysatorstrukturen des Faltapparats kann eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei moderaten Übertemperaturen von 950°C erzielt werden. Einer direkten Beschichtung der Faltblechwand (Wandreaktor) zur weiteren Reduzierung der Übertemperaturen steht die Austauschbarkeit der Katalysatorstrukturen des Faltblechkonzepts gegenüber.

Der Konzeptvergleich der beiden Gegenstromvarianten und des Gleichstromkonzepts mit je einer Nacheinspeisung unter Einschluss der jeweiligen Wärmetauscher bestätigt nochmals die Attraktivität der Gleichstromführung und verdeutlicht gleichzeitig die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus der Analyse der Reaktionsstufe mit entsprechenden Randbedingungen für die Wärmerückgewinnung in Abschn. 4.1.

Kapitel 5

Experimentelle Untersuchungen in Modellreaktoren

Die vorausgegangenen theoretischen Untersuchungen zur Kopplung der Wasserdampfreformierung von Methan mit einer katalytischen Verbrennungsreaktion in einem autothermen Wärmetauscherreaktor haben gezeigt, dass die Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich für die kontrollierte und energieeffiziente Prozessführung optimal ist. Neben dem Reaktionsverlauf und dem lokalen Wärmebedarf der Reformierung unter technischen Bedingungen spielt die Kontrolle der Verbrennungsreaktion auf dem erforderlich hohen Temperaturniveau sowie das Zusammenspiel der endothermen und exothermen Reaktion eine ganz entscheidende Rolle bei der technischen Realisierung der vorgestellten Konzepte nach dem Falтреaktorprinzip.

Zur Identifizierung der notwendigen prozesstechnischen Randbedingungen und zur Bestimmung kinetischer Parameter der beteiligten Reaktionen wurden zunächst detaillierte, experimentelle Untersuchungen zur Wasserdampfreformierung von Methan und zur Verbrennung von Wasserstoff und Methan in Modellreaktoren, die einen einzelnen Strömungskanal des Falтреaktors nachbilden, durchgeführt. Anschließend wurde die Existenz und Stabilität der Betriebszustände mit hoher reformiergasseitiger Raum-Zeit-Ausbeute und geringen Übertemperaturen auf der Brenngasseite in einem Modellreaktor, der aus einem zentralen Brenngas- und zwei Reformiergaskanälen besteht, bei Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert.

5.1 Kinetikmessungen zur Wasserdampfreformierung von Methan

Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik der Wasserdampfreformierung von Methan sollten Aufschluss über die erforderlichen Prozessbedingungen zur Realisierung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten und dem damit verbundenen lokalen Wärmebedarf der endothermen Reaktion geben. Dabei kommt der Fragestellung, ab welchen Bedingungen bzgl. Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung und Verweilzeit die Reformierungsreaktion weitgehend gleichgewichtskontrolliert abläuft, eine besondere Bedeutung zu. Die gewonnenen Messdaten dienen der Parametrisierung der in Abschn. 3.2.3.1 eingeführten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze.

5.1.1 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Messungen zur Kinetik der Wasserdampfreformierung von Methan wurde eine am Institut entwickelte Versuchsanlage eingesetzt. Details der Anlagenperipherie und der Anlagensteuerung können der Arbeit (Springmann, 2003) entnommen werden. Abb. 5.1 zeigt das Fließbild der Versuchsanlage.

Gas- und Wasserdampfbereitstellung: Die Dosierung der Gase erfolgt durch Massendurchflussregler (*Bronkhorst*). Zur Erzeugung des Wasserdampfs wird vakuumtrockenes, bidestilliertes Wasser aus dem druckbeaufschlagten Vorlagebehälter mit einem Füllvolumen von 10l und einem Vordruck von 5bar über einen Flüssigkeitsdurchflussregler (*Bronkhorst*) einem elektrisch beheizten Kapillarverdampfer (Friedrich et al., 2004) zugeführt, verdampft und auf 250°C überhitzt. Die vorgewärmten Gase und der überhitzte Wasserdampf werden bei 220°C am Reaktoreintritt zusammengeführt und dem Reaktor zudosiert. Die Massen- und der Flüssigkeitsdurchflussregler werden vor Versuchsbeginn kalibriert. Der auf den Sollwert bezogene relative Fehler der Gasdosierung liegt bei maximal $\pm 2\%$ und der relative Fehler der Wasserdosierung bei maximal $\pm 3,5\%$. Die Messwerterfassung und -verarbeitung sowie die Steuerung und Überwachung der Anlage erfolgt über einen Computer mit der Software LabView (*National Instruments*).

Reaktoraufbau und Strukturierung: Der eingesetzte Integralreaktor ist als Flachbettreaktor ausgeführt und ermöglicht über Seitenabzüge die Aufnahme axialer Konzentrationsprofile und über Heizelemente oberhalb und unterhalb des Reaktors die Wärmeversorgung der endothermen Reformierung und die Einstellung isothermer Bedingungen. Der Reaktor besteht aus einer tiefgezogenen Edelstahlschale und einem flachen Edelstahlblech, die den engen Strömungskanal bilden. Abb. 5.2 zeigt eine Prinzipskizze und ein Foto des Flachbettreaktors. Die zugehörige Konstruktionszeichnung mit den wesentlichen Abmessungen ist in Abb. A.3 im Anhang aufgeführt. In den Strömungskanal mit einer Höhe von 1,3mm sind in Strömungsrichtung

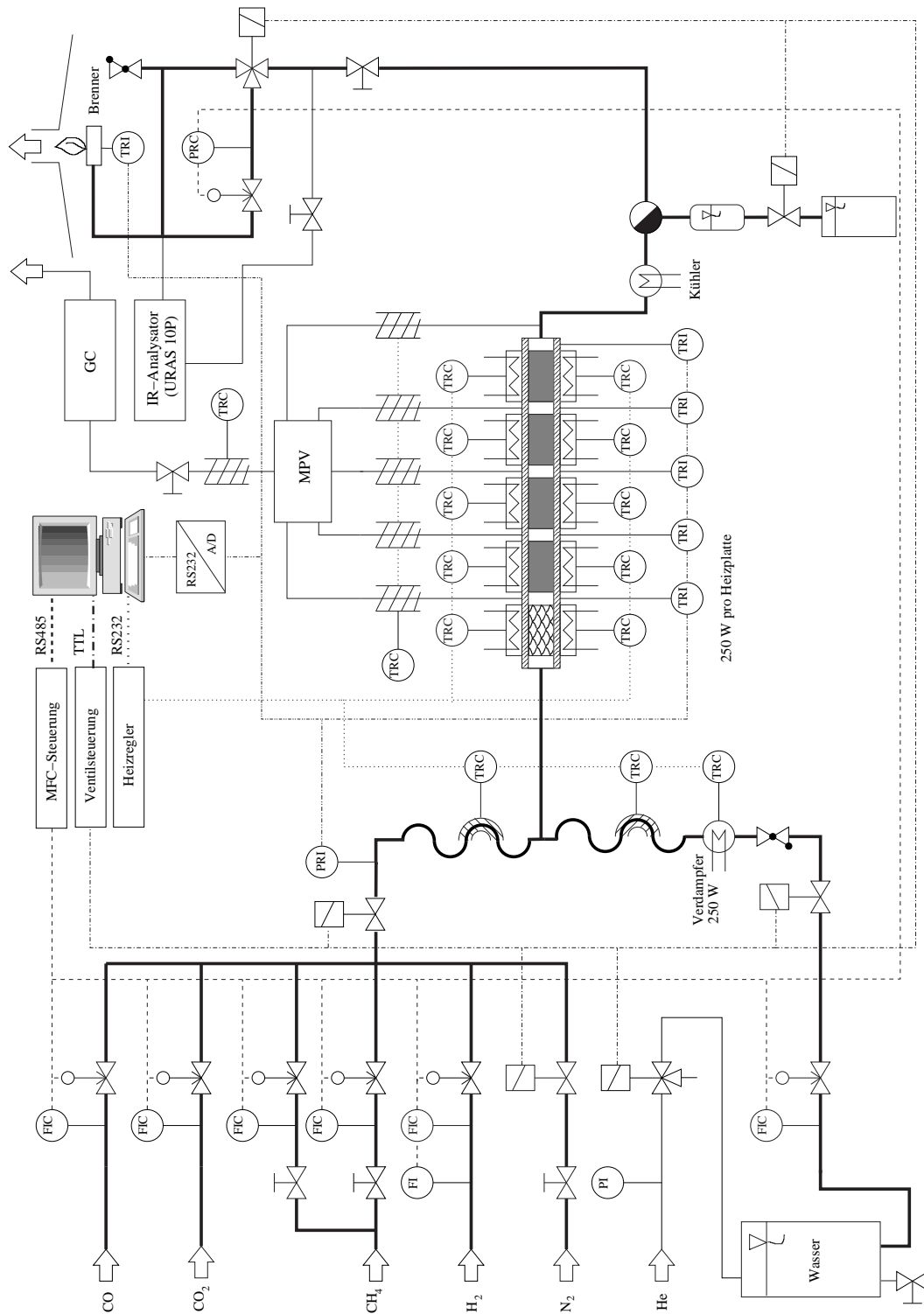


Abb. 5.1: Fließbild der Versuchsanlage zur Vermessung der Kinetik der Wasserdampfreformierung von Methan in einem isothermen Integralreaktor.

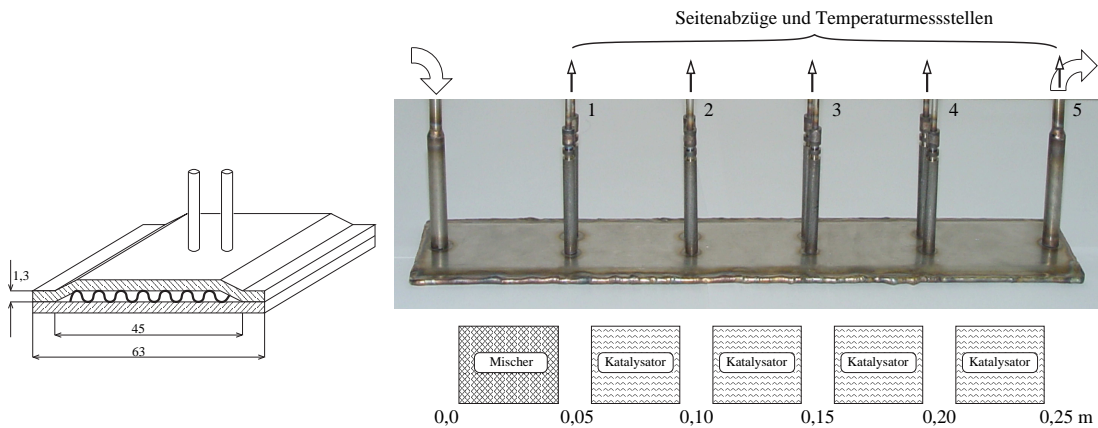


Abb. 5.2: Prinzipskizze (links) und Foto des Flachbettreaktors (rechts) mit der Belegung in Strömungsrichtung.

ein statischer Mischer und vier identische, katalytisch beschichtete, metallische Trägerstrukturen mit derselben Höhe eingebettet. Der statische Mischer aus dem Werkstoff 1.4835 (Outokumpu, 2004) dient zur homogenen Vermischung der Edukte, zur gleichmäßigen Verteilung des Zustroms auf den Strömungsquerschnitt und zur Aufheizung des Reaktionsgemischs auf die gewünschte Betriebstemperatur bis zum Eintritt in den Reaktionsbereich. Die folgenden vier Reaktionsabschnitte sind mit je einer Katalysatorstruktur bestückt. Die Zelldichte der verwendeten Katalysatorstrukturen beträgt 400 cpsi . Die metallische Trägerfolie ist mit einem hochporösen Al_2O_3 -Washcoat beschichtet und die aktive Hauptkomponente Platin sowie weitere Edelmetalle sind feindispers auf dem Washcoat verteilt. In Tab. 5.1 sind die wesentlichen, geometrischen Merkmale der eingesetzten Katalysatorstrukturen der ehemaligen *OM-Group Inc.* zusammengefasst.

Länge	Breite	Höhe	Trägerfolie	Washcoat	Zelldichte	ε^g	a_v
<i>mm</i>	<i>mm</i>	<i>mm</i>	μm	μm	<i>cpsi</i>		m^2/m^3
50	45	1,3	50	50 - 75	400	0,7	2186

Tab. 5.1: Abmessungen und geometrische Merkmale der Katalysatorstrukturen

Durch elektrisch beheizte Seitenabzüge an der oberen Reaktorschale wird ein Teilstrom des Reaktionsgemischs zwischen den Modulen abgezogen. Über einen Gaschromatographen wird die Zusammensetzung und über ein Thermoelement (*Thermocoax*, Typ K, $\varnothing 0,5\text{ mm}$) an jedem Seitenabzug wird die zugehörige Gastemperatur im Reaktionsraum gemessen. Die Reaktorschalen mit einer Wandstärke von 1 mm aus dem verzunderungs- und hochtemperaturbeständigen Edelstahl 1.4835 sind an den seitlichen Enden in Längsrichtung und an den Stirnseiten miteinander gasdicht

verschweißt. Damit bildet der Flachbettreaktor einen einzelnen Kanal des Falтреaktors mit denselben geometrischen Merkmalen nach und ermöglicht so die Übertragung der Ergebnisse auf den technischen Maßstab.

Zur Lagerung, zur Aufnahme und zur Temperierung des Reaktors wird eine aufwendige Konstruktion verwendet (Abb. A.4). Abb. 5.3 zeigt ein Foto des Aufbaus (ohne Wärmedämmung). Der Reaktor wird durch fünf Spannzangen, die axial beweglich auf einer Welle gelagert sind, fixiert. Diese Art der Lagerung dient zur Reaktoraufnahme, zur mechanischen Abstützung des Reaktors bei Überdruckbetrieb und zur Kompensation der Wärmeausdehnung beim Anfahren und Temperaturwechsel. Um einerseits die endotherme Wasserdampfreformierung von Methan mit Wärme zu versorgen und andererseits die Bestimmung kinetischer Parameter aus den Messungen zu vereinfachen, wird der Reaktionsraum durch je fünf Heizplatten aus dem Werkstoff 1.4835 mit Widerstandsheizpatronen (*Türk & Hillinger*) mit einer Leistung von je 250W und je einer Temperaturmessstelle (Thermoelemente vom Typ K, $\varnothing 1\text{mm}$) zur Regelung oberhalb und unterhalb des Flachbettreaktors beheizt. Wärmetransportlimitierungen, wie sie typisch für beheizte, schüttungsgefüllte Reaktionsrohre zur Führung endothermer Synthesereaktionen sind (Becker, 2002; Kolios et al., 2005b), können durch die geringe Kanalhöhe, den kleinen hydraulischen Durchmesser (verbesserter Gas-Feststoff-Wärmeübergang) und die Rippenwirkung der Katalysatorstrukturen (guter Wand-Struktur-Wärmekontakt) trotz der starken Endothermie der Reformierungsreaktion selbst bei hohen Temperaturen und hohen Reaktionsraten in der Flachbettapparatur vermieden werden. Die Heizelemente besitzen eine ausreichende Flächenheizleistung von je 11 W/cm^2 , wobei jeder Reaktionsabschnitt von zwei Heizplatten mit Wärme versorgt wird und so der Reaktor

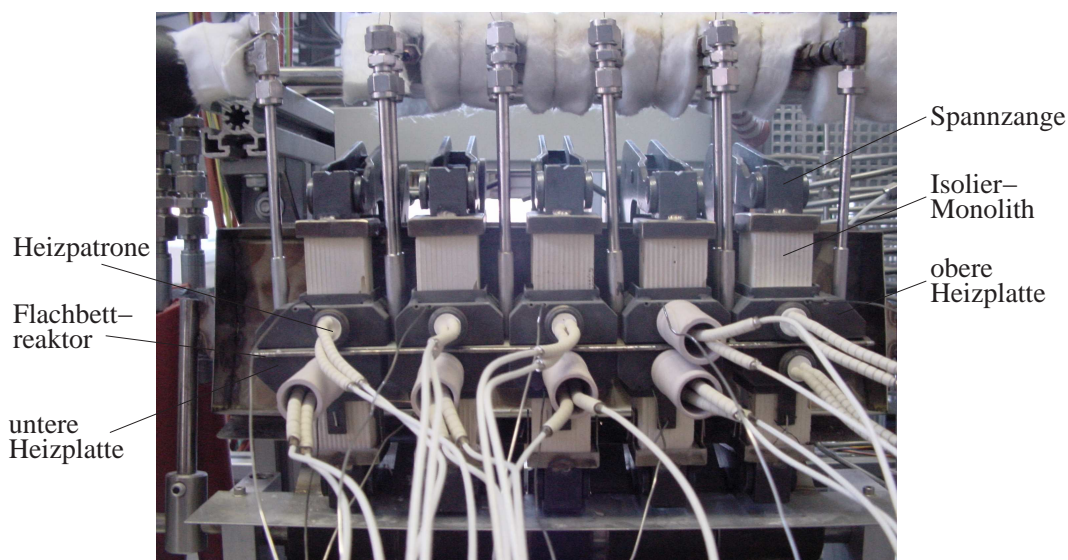


Abb. 5.3: Foto der Halterungen und Temperierung des isothermen Flachbettreaktors

bei Temperaturen bis zu 800°C über der gesamten Länge bis auf $\pm 3K$ isotherm gehalten werden kann. Cordierit-Monolithe dienen zur Wärmeisolierung zwischen den Heizplatten und den Spannzangen. Der Reaktor und die Heizelemente werden mit Keramikvlies ausreichend gedämmt, um die Wärmeverluste an die Umgebung zu reduzieren.

Der aufwendige Aufbau ermöglicht einen Betrieb des Reaktors bei 800°C und einem maximalen Betriebsdruck von 5bar. Der Systemdruck wird über einen zusätzlichen Drucksensor (*Haenni*, ED 505) am Eintritt des Reaktors aufgenommen und über ein separates Druckhalteventil (*Bronkhorst*, P-702C) am Austritt des Flachbettreaktors geregelt. Der Drucksensor wird vor Versuchsbeginn mit einem Präzisionsdrucksensor (*National Instruments*, MKS 127AA-10000B-S Baratron) kalibriert und wiederkehrend überprüft.

Gasanalytik und Prozessgasnachbehandlung: Die über die temperierten Seitenabzüge entnommenen Gasproben (10 ml/min) werden über ein beheiztes Multipositionsventil einem kalibrierten Gaschromatographen (*Hewlett Packard*, GC HP 5890) zur Bestimmung der Gaszusammensetzung zugeführt. Der Gaschromatograph ermöglicht eine vollständige Auftrennung des anfallenden Gasgemischs in seine Einzelkomponenten. Ergänzend wurde ein Infrarot(IR)-Messgerät (*Hartmann & Braun*, Uras 10P) zur Onlinemessung der Trockengasmolanteile der Komponenten CH_4 , CO und CO_2 am Ablauf des Flachbettreaktors eingesetzt. Die Details der Analyseverfahren und die Genauigkeiten der Messungen können dem Abschn. A.3 im Anhang entnommen werden.

Zur Eliminierung der brennbaren und giftigen Gasbestandteile aus dem anfallenden Prozessgas wird dieses zunächst über einen Luftkühler auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges Wasser durch einen Kondensatabscheider abgetrennt. Anschließend wird das Prozessgas in einem atmosphärischen Porenbrenner verbrannt und über eine Absaugung nach außen geleitet.

Versuchsdurchführung und -auswertung: Das Anfahren der Anlage erfolgt bei kontinuierlicher Durchströmung des Reaktors mit einem inerten Stickstoffvolumenstrom von 1 Nl/min und aktiver Reaktor- und Verdampfertemperaturierung sowie aller Begleitheizungen. Nach Erreichen der vorgegebenen Betriebstemperatur wird das Reaktionsgemisch dem Reaktor zugeführt. Im stationären Zustand werden die Temperaturen im Reaktionsraum, die lokale Zusammensetzung des Reaktionsgemischs mit dem GC und der Systemdruck erfasst. Die Reproduzierbarkeit und Stationarität während einer Messung wird durch Wiederholungsmessungen hinter dem statischen Mischer (1. Seitenabzug) und am Reaktorablauf (5. Seitenabzug) mit dem GC überprüft. Zusätzlich können durch die Onlinemessung mit dem IR-Messgerät am Reaktorablauf kleinste Veränderungen in der Gaszusammensetzung sofort erkannt werden.

Zur Auswertung der Messungen und zur Anpassung der kinetischen Parameter an die Messungen wurden ausschließlich die Messdaten des Gaschromatographen verwendet. Aufgrund der sehr geringen Temperaturunterschiede über der Reaktorlänge wurde von einer mittleren Temperatur im Reaktionsraum ausgegangen. Neben dem gemessenen Konzentrationsprofil dient der relative Methanumsatz zur Charakterisierung der Betriebszustände:

$$X_{CH_4} = \frac{\Delta \dot{N}_{CH_4}}{\dot{N}_{CH_4}^+} = 1 - \frac{MW^+ y_{CH_4}}{MW y_{CH_4}^+} \quad \text{mit } MW = \sum_{j=1}^J y_j MW_j \quad (5.1)$$

Der relative Methanumsatz kann nach Gl. 5.1 unter Berücksichtigung der Molzahlvermehrung der Wasserdampfreformierung aus den gemessenen Molanteilen aller Komponenten berechnet werden. Darüber hinaus wurde zur Kontrolle der Güte der Messungen die Schließbedingung und die relativen Abweichungen der elementaren C-, H- und O-Bilanzen herangezogen. Dabei werden die Bilanzen auf die Sollwerte der zugeführten Stoffmengen bezogen, so dass die relative Abweichung den Gesamtfehler bestehend aus Schwankungen und Störungen in der Anlage (Dosierung, Druck, Kondensation, usw.) und der überlagerten Messgenauigkeit der Analytik beschreibt. Der maximale relative Fehler betrug bei den durchgeführten Messreihen zur Kinetik der Wasserdampfreformierung von Methan $\pm 5\%$.

5.1.2 Vorversuche

In Voruntersuchungen wurde einerseits die Blindaktivität des Reaktormaterials gegenüber der Reformierungsreaktionen und der Wassergas-Shiftreaktion in einem leeren Flachbettreaktor untersucht und andererseits sollte das Einfahrverhalten der frischen Katalysatorstrukturen unter Reaktionsbedingungen der Wasserdampfreformierung untersucht werden, um eventuelle Alterungseffekte aufzudecken und um eine konstante und stabile Aktivität des Katalysators während der Kinetikmessungen sicherzustellen.

Die Untersuchungen zur Blindaktivität wurden in einem leeren Flachbettreaktor, der lediglich mit einem Mischelement im Zulauf bestückt war, durchgeführt. Dabei wurde sowohl die Wasserdampfreformierung von Methan wie die Wassergas-Shiftreaktion betrachtet. Tab. 5.2 fasst die Betriebsbedingungen der durchgeführten Messungen im Leerrohrreaktor zusammen. Die Gasverweilzeit im leeren Flachbettreaktor ist um einen Faktor 1-4 größer als die typischen Verweilzeit bei den anschließenden Kinetikmessungen. Bei den Messungen zur Blindaktivität gegenüber der Reformierungsreaktion wurde ein reines Methan/Wasserdampf-Gemisch im Zulauf vorgelegt. Im betrachteten Betriebsparameterbereich konnte weder ein Umsatz der Edukte noch die Bildung der Hauptprodukte CO , CO_2 , H_2 oder andere Nebenprodukte durch die GC-Analytik nachgewiesen werden. Damit kann ein Reaktionsbeitrag durch Blindaktivität des Reaktormaterials zur katalytischen Reformierung im Zulaufbereich und insbesondere in der Misch- und Vorwärmzone (hohe CH_4 - und H_2O -Konzentrationen) ausgeschlossen werden.

	T	p	\dot{V}^+	v^+	S / C
	°C	bar	Nl/min	m/s @ STP	
DR	400 - 755	1,5 + 3	0,95 + 1,89	0,41 + 0,82	2 + 3
WGS	400 - 750	1,5	1,89	0,5	2,7

Tab. 5.2: Versuchsbedingungen zur Dampfreformierung (DR) von Methan und zur Wassergas-Shiftreaktion (WGS) in einem leeren Reaktor.

Zusätzlich zur Reformierung wurde eine mögliche Blindaktivität der Wassergas-Shiftreaktion untersucht. Dazu wird dem Reaktor ein Gasgemisch aus 10% CO und 27% H_2O in N_2 verdünnt zugeführt. Das vorgelegte H_2O/CO -Verhältnis von 2,7 und die absoluten Molanteile von CO und H_2O orientieren sich an einer typischen Zusammensetzung eines Reformats der Dampfreformierung von Methan mit einem H_2O/CH_4 -Verhältnis von 3 im Zulauf und vollständigem Methanumsatz. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur WGS-Reaktion sind in Abb. 5.4 anhand der gemessenen CO - und CO_2 -Molanteile am Ablauf des Reaktors sowie die Molanteile im chemischen Gleichgewicht als Funktion der Temperatur dargestellt. Bereits für Temperaturen oberhalb von $450^\circ C$ kann ein Umsatz von CO detektiert werden. Mit steigender Temperatur nimmt der CO -Umsatz und die Bildung von CO_2 zu. Bei $750^\circ C$ steigt der CO -Umsatz am Reaktorablauf bereits auf etwa 13% an.

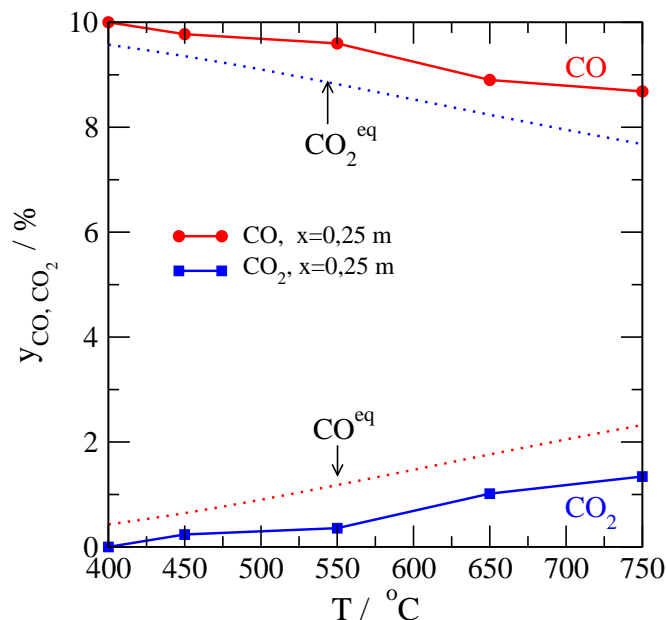


Abb. 5.4: Temperaturabhängigkeit der CO - und CO_2 -Molanteile während der Versuche zur WGS-Reaktion im leeren Reaktor.

Da die WGS-Reaktion in der Gasphase erst ab Temperaturen von etwa 1000°C nennenswert abläuft, ist die hier beobachtete Blindaktivität primär auf die katalytische Aktivität der Reaktorschale und insbesondere des Edelmischers mit seiner großen spezifischen Oberfläche zurückzuführen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Aktivität des Reaktormaterials bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten einen nennenswerten Beitrag zur katalytischen Aktivität leisten kann. Dennoch verläuft die WGS-Reaktion unter technischen Bedingungen der Reformierungsreaktion an einem Edelmetallkatalysator sehr schnell ins chemische Gleichgewicht (Springmann, 2003). Daher wird die Blindaktivität des Reaktormaterials insbesondere bei verkürzten Verweilzeiten nur eine untergeordnete Rolle spielen.

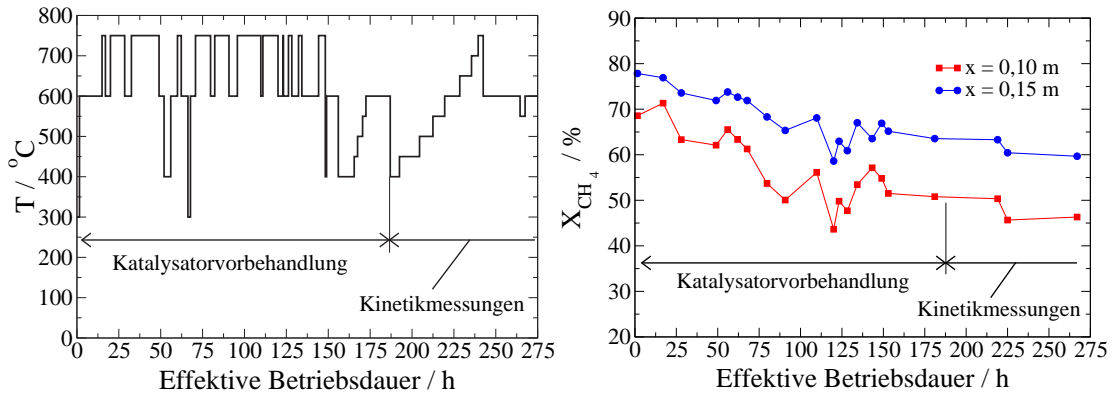
In Abschn. 2.2.1.1 wurde auf die Möglichkeit einer Alterung der Edelmetallkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen der Wasserdampfreformierung durch Sinter- und Oxidationsvorgänge sowie auf eine Blockierung der aktiven Zentren durch Ruß eingegangen. Um einerseits eventuelle Alterungsvorgänge zu identifizieren und andererseits eine konstante Aktivität der Katalysatoren über die Versuchsdauer zu gewährleisten, wurde der frische Katalysator vorbehandelt und unter Reaktionsbedingungen der Wasserdampfreformierung von Methan eingefahren. Dazu wird der frische Katalysator in der Flachbettapparatur zunächst mit 5% H_2 in N_2 bei einer Temperatur von 300°C und einem Druck von 1,5bar 90 Minuten lang überströmt. Die Bedingungen dienen der vollständigen Reduzierung der aktiven Komponente Pt. Die Alterung des Katalysators kann durch hohe Temperaturen und durch die Anwesenheit der Einsatzstoffe und der Produkte der Wasserdampfreformierung beschleunigt werden. Aus diesem Grund wurde der Katalysator unter den in Tab. 5.3 angegebenen Referenzbedingungen und dem in Abb. 5.5 links dargestellten Temperaturverlauf künstlich gealtert. In unregelmäßigen Zeitabständen wird die Temperatur auf 600°C bei sonst unveränderten Betriebsbedingungen abgesenkt und im stationären Zustand die lokalen Gaszusammensetzungen gemessen.

Der Verlauf der Alterung ist in Abb. 5.5 rechts anhand der zeitlichen Methanumsatzprofile hinter dem ersten und zweiten Reaktionsabschnitt ($x = 0,10$ und $0,15m$) unter Referenzbedingungen veranschaulicht. Die Verläufe zeigen eine leicht abnehmende Aktivität des Katalysators mit fortschreitender Versuchsdauer. Sintervorgänge und der mechanische Austrag von Katalysatorabrieb führen zu einem irreversiblen Verlust in der Aktivität. Dagegen sind eine eventuelle Reoxidation der aktiven Komponente und die Bildung von Ruß während der Reformierung teilweise reversible Vorgänge.

Daher sollte der Katalysator während der künstlichen Alterung durch geeignete Maßnahmen regeneriert werden. Die Regenerierung erfolgte einerseits durch Reduzierung mit reinem Wasserstoff bei Temperaturen von 400 - 750°C und andererseits durch Oxidation eventueller Rußablagerungen mit H_2O -Dampf oder Sauerstoff bei Temperaturen von 600 - 750°C. Nach etwa 175 Stunden erreicht der Katalysator ein nahezu konstantes Aktivitätsniveau. Die in Abb. 5.5 rechts erkennbaren Schwankungen im Methanumsatz konnten dennoch keinem der Regenerationsschritte und keinem bestimmten Alterungseffekt zugeordnet werden. Bei der Oxidation mit O_2

p	\dot{V}^+	v^+	S / C
bar	Nl/min	m/s @ STP	
1,5	2,54	1,1	3

Tab. 5.3: Referenzbedingungen zur Untersuchung der Methan-Dampfreformierung

Abb. 5.5: Temperatur während der künstlichen Alterung und Methanumsatz bei Referenzbedingungen (600°C) in Abhängigkeit von der effektiven Betriebsdauer (ohne Stillstandszeiten).

oder H_2O -Dampf konnte kein CO_2 oder CO am Ablauf des Reaktors nachgewiesen werden, so dass die Bildung von Ruß unter den vorgegebenen Betriebsbedingungen ausgeschlossen werden konnte. Dies wurde durch Öffnen des Versuchsreaktors nach Abschluss der Messungen bestätigt. Der Abfall des Methanumsatzes hinter dem ersten Reaktionsabschnitt ($x = 0,1 \text{ m}$) von ursprünglich etwa 70% auf ca. 50% ist wohl primär auf eine reduzierte aktive Oberfläche durch thermisches Sintern der aktiven Zentren zurückzuführen. Die kinetischen Messungen zur Wasserdampfreformierung von Methan wurden nach 187 Stunden begonnen. Während der Kinetikmessungen wurde der zuvor festgelegte Referenzzustand bei 600°C wiederkehrend angefahren, um die Stabilität der Katalysatoraktivität zu überprüfen.

5.1.3 Kinetikmessungen

Aus den Betrachtungen zum chemischen Gleichgewicht der Wasserdampfreformierung von Methan in Abschn. 2.2.1.2 ist bekannt, dass zur Erzielung hoher Reformierleistungen bei 1 bar und einem S/C-Verhältnis von 3 Temperaturen von mehr als 750°C notwendig sind. Der Wasserdampfüberschuß ist erforderlich, um einerseits die Wasserstoffausbeute durch Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zu erhöhen und andererseits die Bildung von Ruß wirkungsvoll zu verhindern.

Kinetikmessungen zur Wasserdampfreformierung von Methan in einem isothermen

Flachbettreaktor sollten Aufschluss über Limitierungen in der Raum-Zeit-Ausbeute durch die Reaktionskinetik, das chemische Gleichgewicht oder den Stofftransport in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen geben. Im Hinblick auf die Kopplung von katalytischer Reformierung und katalytischer Verbrennung in einem Faltreaktor kommt der Fragestellung des lokalen Wärmebedarfs der endothermen Reaktion eine besondere Bedeutung zu. Ausgehend von dem zuvor definierten Referenzzustand wurden Temperatur, Druck, Verweilzeit und das molare S/C-Verhältnis im Zulauf einzeln variiert. Tab. 5.4 fasst den variierten Betriebsbereich der einzelnen Betriebsparameter zusammen.

	T	p	\dot{V}^+	v^+	S / C
	°C	bar	Nl/min	m/s @ STP	
Referenz	600	1,5	2,54	1,1	3
Variation	400 - 750	1,5 - 5	1,27 - 3,82	0,55 - 1,65	2 - 4

Tab. 5.4: Referenzbedingungen und variiertes Parameterbereich zur Kinetik der Methan-Dampfreformierung

Abb. 5.6 zeigt den stationären Reaktionsverlauf der katalytischen Wasserdampfreformierung von Methan am Edelmetallkatalysator unter Referenzbedingungen anhand der in Strömungsrichtung gemessenen Konzentrationsprofile der einzelnen Komponenten. Die Eduktkonzentrationen nehmen mit zunehmender Verweilzeit am Katalysator erwartungsgemäß ab und die Produkte H_2 , CO und CO_2 werden gebildet. Der eingesetzte Edelmetallkatalysator ist sehr aktiv, so dass bei den vorliegenden Betriebsbedingungen mehr als 50% des zugeführten Methans bereits auf den ersten 50mm umgesetzt wird. Der asymptotische Konzentrationsverlauf aller Komponenten ist in der Limitierung durch das chemische Gleichgewicht begründet. Unter Referenzbedingungen wird das chemische Gleichgewicht bereits bei $x = 0,2m$ erreicht. Der anschließende erneute Anstieg der Eduktkonzentrationen, korrespondierend zu einem leichten Abfall der Produktkonzentrationen zwischen $x = 0,2$ und $0,25m$, hat seine Ursache in einer gewissen Rückreaktion aufgrund eines Temperaturabfalls am Reaktorablauf.

Temperatureinfluss: Abb. 5.7 veranschaulicht den temperaturabhängigen Reaktionsverlauf der Methanreformierung im Temperaturintervall von 400 - 750°C. Wie erwartet steigt der Methanumsatz mit zunehmender Temperatur an und die Reaktionsfront wandert in Richtung Reaktorzulauf in Folge der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierungsreaktionen und der WGS-Reaktion. Im unteren Temperaturbereich sind die Reformierungsreaktionen stark kinetisch gehemmt während die WGS-Reaktion bereits in nennenswertem Umfang abläuft, so dass bis zu Temperaturen von 550°C ein großer Teil des durch Reformierung gebildeten CO mit

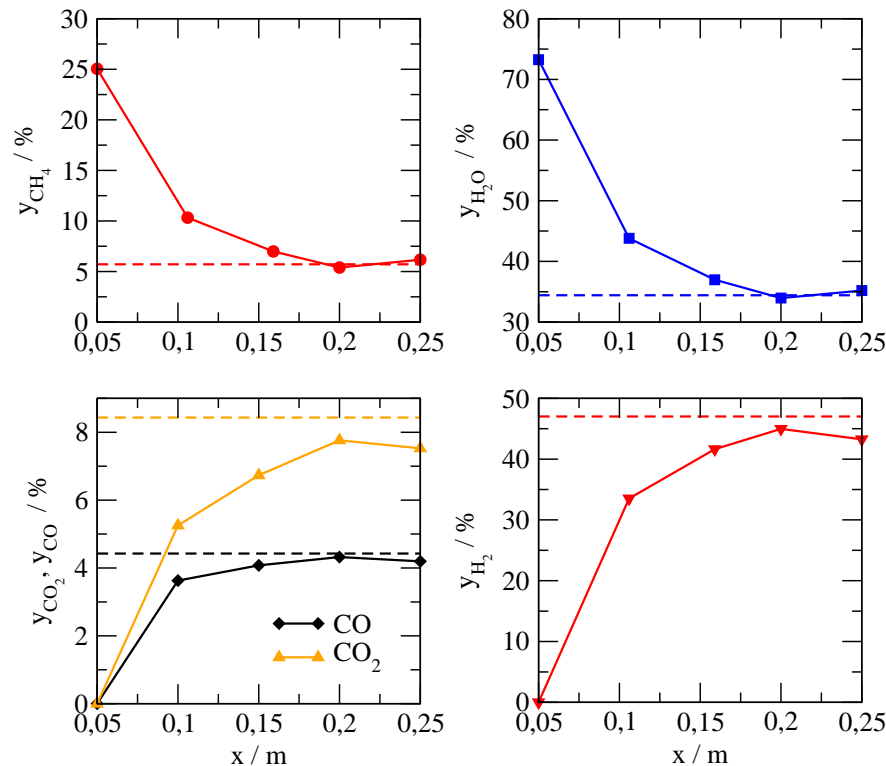


Abb. 5.6: Axiale Konzentrationsprofile zur Dampfreformierung von Methan bei Referenzbedingungen und erreichbare Gleichgewichtszusammensetzung

H_2O - Dampf zu CO_2 und H_2 umgesetzt wird. Daraus resultiert in diesem Temperaturintervall ein Synthesegas mit geringem CO - Molanteil ($\leq 2\%$) und bereits bis zu 6,5% CO_2 sowie maximal 33% H_2 . Erneut stellen sich bei erhöhten Temperaturen asymptotische Konzentrationsprofile aufgrund der Limitierung durch das chemische Gleichgewicht ein. Zwischen 600 und 750°C zeichnet sich ein signifikanter Einfluss der gleichgewichtskontrollierten WGS-Reaktion ab. Ab einer Temperatur von 600°C wird die Bildung von CO_2 thermodynamisch begrenzt und bei weiterem Anstieg der Temperatur kommt es in Übereinstimmung mit der Thermodynamik (Abschn. 2.2.1.2) zu einer Umkehrung der WGS-Reaktion, so dass die CO_2 - Konzentration wieder abnimmt. Allerdings steigt der H_2 - Molanteil infolge der Methan-Reformierung weiter an und der H_2O - Molanteil sinkt mit zunehmender Temperatur ab. Dadurch wird die Bildung von CO und H_2O durch die WGS-Rückreaktion thermodynamisch begünstigt. Ab einer Temperatur von 700°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierungsreaktionen so schnell, dass das zugeführte Methan nahezu vollständig im ersten Reaktionsabschnitt katalytisch umgesetzt wird.

Die maximal benötigte Wärmemenge der endothermen Reformierung beträgt bei vollständigem Methanumsatz 102W. Dies entspricht einer Wärmestromdichte im ersten Reaktionsabschnitt von etwa $4,5 \text{ W/cm}^2$. Eine effiziente und kontrollierte Wärmeversorgung der endothermen Reformierungsreaktion mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute

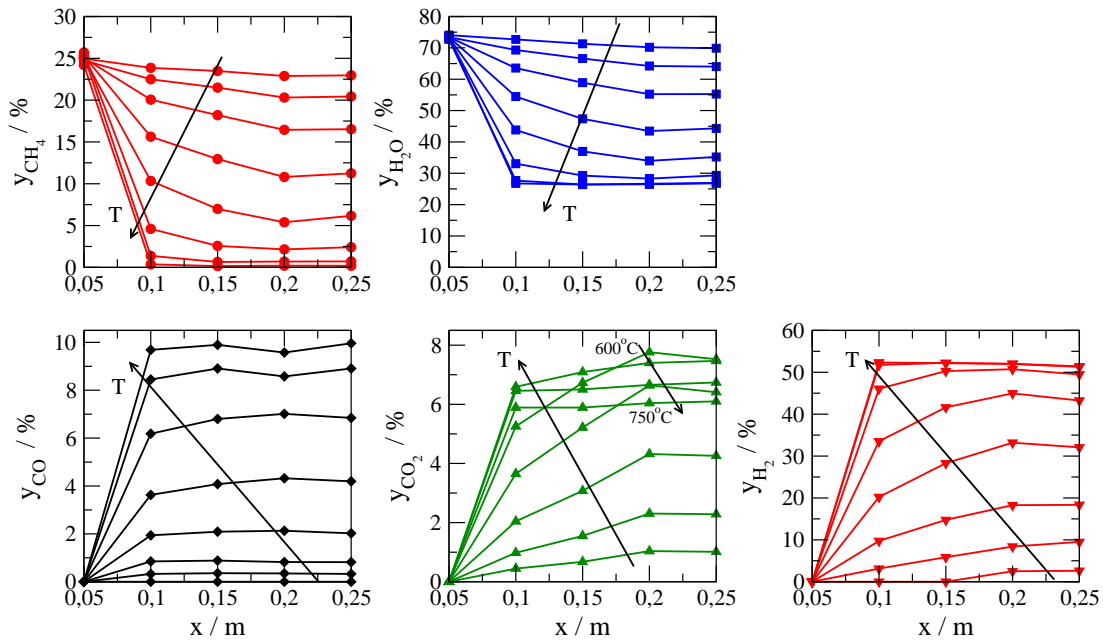


Abb. 5.7: Einfluss der Temperatur im Intervall von 400 bis 750°C ($\Delta T = 50K$) auf die stationären Konzentrationsprofile unter Referenzbedingungen.

erfordert daher Wärmetauscher-Reaktoren mit einer großen Wärmeaustauschfläche und geringem Wärmetransportwiderstand zwischen den Katalysatoren von Verbrennung und Reformierung, um die notwendige Wärmestromdichte zu realisieren.

In Abb. 5.8 sind die Molanteile der Komponenten normiert auf ihren jeweiligen Gleichgewichtswert als Funktion von Temperatur und Verweilzeit am Katalysator (Ort im Reaktor) dargestellt. Die Kurvenverläufe geben Aufschluss über die Begrenzung der Raum-Zeit-Ausbeute der Wasserdampfreformierung von Methan durch Kinetik und Gleichgewicht. Die Tatsache, dass Methan für Temperaturen über 600°C scheinbar bis unter die Gleichgewichtskonzentration umgesetzt wird, beruht darauf, dass der relative Messfehler für Methankonzentrationen nahe null recht groß wird. Im Temperaturbereich unterhalb von 600°C ist die maximale Raum-Zeit-Ausbeute durch die Reaktionskinetik begrenzt. Ab einer Temperatur von 600°C stellt sich das chemische Gleichgewicht am Ablauf des Reaktors ein. Mit steigender Temperatur nähern sich die Molanteile aller Komponenten bereits bei kürzeren Verweilzeiten dem chemischen Gleichgewicht an, woraus der bekannte asymptotische Verlauf der normierten Molanteile resultiert. Für Temperaturen oberhalb von 650°C wird die Gleichgewichtszusammensetzung bereits nach dem ersten Reaktionsabschnitt erreicht.

Einfluss des Systemdrucks: Die Reformierung unter erhöhtem Druck erfordert einerseits aufgrund des chemischen Gleichgewichts höhere Temperaturen für einen wirtschaftlich attraktiven Umsatz. Andererseits resultieren aus der größeren Komprimierung der Gase eine Steigerung der volumenspezifischen Leistung und damit kompaktere

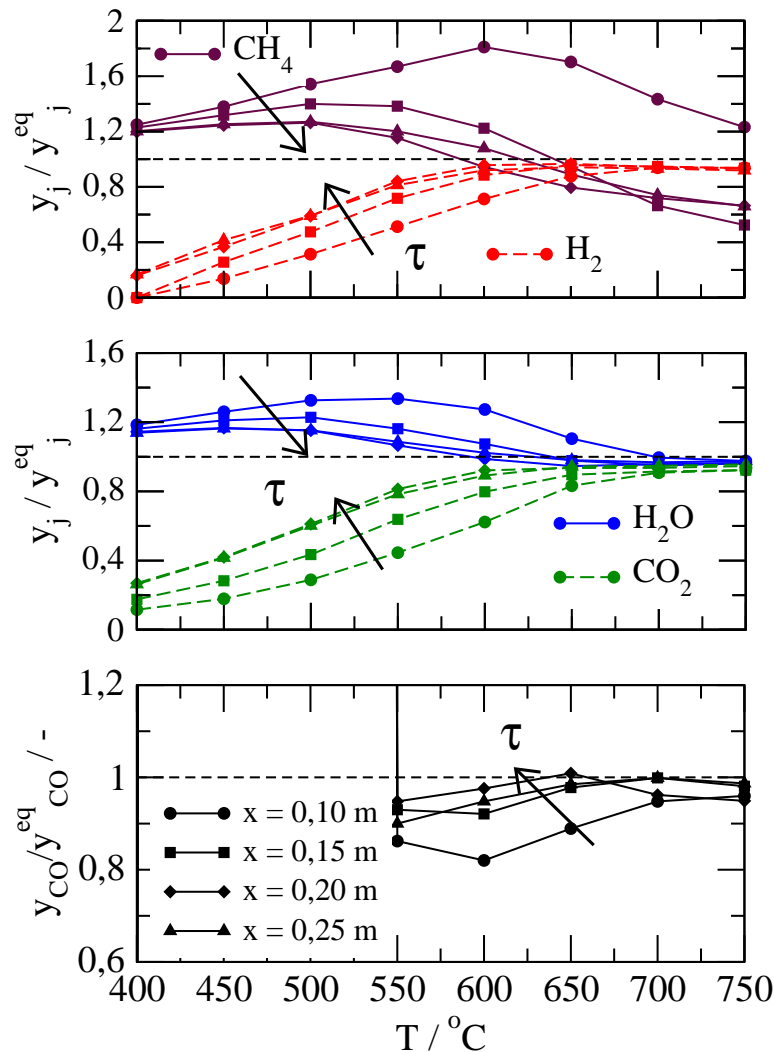


Abb. 5.8: Normierte Molanteile der Komponenten in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit τ (Ort).

tere Apparate. In (Springmann, 2003) wurde die Druckunabhängigkeit der Kinetik der molzahlkonstanten WGS-Reaktion im Temperaturbereich von 350 - 450°C und die Limitierung der Reaktion durch das chemische Gleichgewicht für Temperaturen oberhalb von 450°C bei vergleichbaren Verweilzeiten an Pt-beschichteten Katalysatorstrukturen experimentell nachgewiesen. Demgegenüber ist bei der Wasserdampfreformierung von Methan eine Druckabhängigkeit durch die molzahlvermehrenden Reformierungsreaktionen zu erwarten. Abb. 5.9 zeigt die gemessenen Konzentrationsprofile und die berechneten Gleichgewichtsmolanteile für einen Systemdruck von 1.5, 3 und 5 bar bei Referenzbedingungen. Mit einer Druckerhöhung bei konstantem Zulaufmolenstrom ist gleichzeitig eine proportionale Erhöhung der Verweilzeit der stärker komprimierten Gasphase an den Katalysatorstrukturen verbunden. Der Methanumsatz

nimmt, wie aus der Thermodynamik erwartet, mit steigendem Druck bei konstanter Temperatur ab. Der Methanumsatz am Reaktorablauf fällt von 66% bei 1,5bar auf 47% bei 5bar. Daraus resultiert die reduzierte Bildung der Produkte H_2 , CO und CO_2 . Das chemische Gleichgewicht wird durch die längere Verweilzeit des Reaktionsgemischs am Katalysator bei erhöhtem Druck früher erreicht.

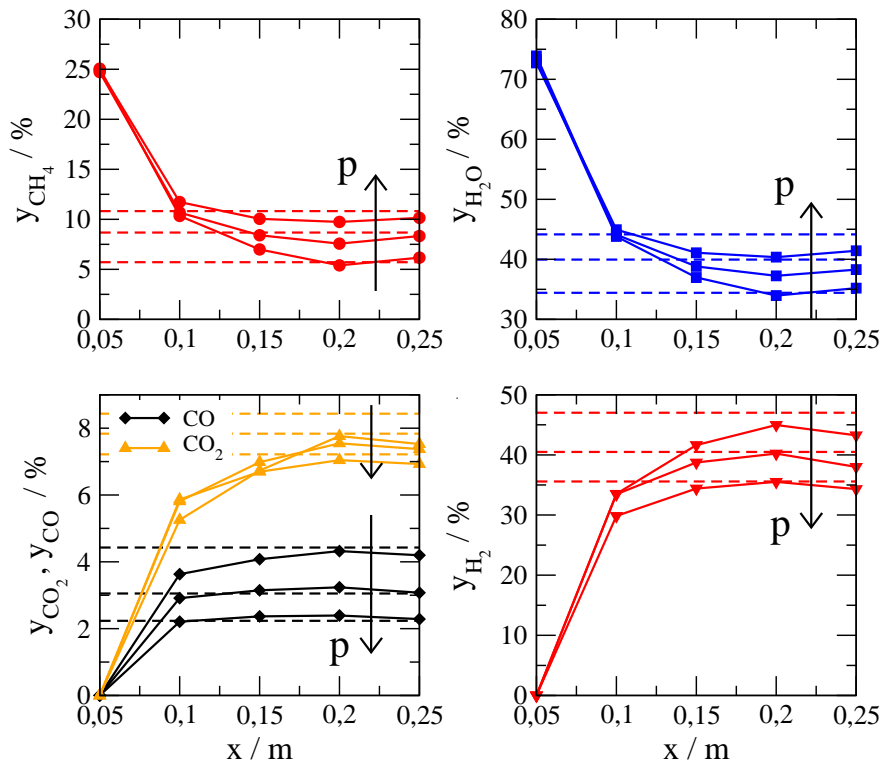


Abb. 5.9: Druckabhängigkeit der axialen Konzentrationsprofile zur Dampfreformierung von Methan ($p = 1,5; 3$ und 5bar) unter Referenzbedingungen (600°C) und erreichbare Gleichgewichtszusammensetzungen.

Variation des S/C-Verhältnisses: Der Einfluss einer Änderung in der Zulaufzusammensetzung auf die katalytische Reformierungsreaktionen ist in Abb. 5.10 für ein molares S/C-Verhältnis von 2, 3 und 4 bei Referenzbedingungen veranschaulicht. Neben den gemessenen Konzentrationsverläufen sind die berechneten Molanteile im Gleichgewicht dargestellt. Die Konzentrationsprofile der Edukte werden entsprechend dem im Zulauf vorgegebenen molaren Verhältnis von Wasserdampf und Methan nahezu parallel verschoben. Ein höherer H_2O -Überschuß führt zu einer entsprechenden Molanteilabsenkung des Methans und aller Produkte (Verdünnung). Der H_2 -Molanteil im Synthesegas wird durch die Verlagerung des Gleichgewichts der Reformierungsreaktionen und der WGS-Reaktion mit größerem H_2O -Überschuß gesteigert und durch die Verdünnung vermindert. In der Summe folgt eine nahezu

konstante H_2 -Konzentration, eine leichte Zunahme der CO_2 -Konzentration und eine signifikante Absenkung des CO - Molanteils im Synthesegas bei einer Änderung des molaren S/C-Verhältnis von 2 auf 4. Die geringe Verschiebung des y_{H_2} -Profils beim Übergang von S/C = 2 auf 3 im Vergleich zum Übergang von S/C = 3 auf 4 kann auf einen Fehler der H_2 -Messung mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor des Gaschromatographen beruhen. Das chemische Gleichgewicht wird im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig vom S/C-Verhältnis bei $x = 0,2m$ erreicht.

Selbst für ein S/C-Verhältnis von 2 gab es keine Anzeichen einer Rußbildung. Im Hinblick auf eine dezentrale Erzeugung von Synthesegas für die Bereitstellung von Wasserstoff in einem Brennstoffzellen-System sollte allerdings ein mittleres S/C-Verhältnis von 3 gewählt werden. Dadurch kommt es zu einer signifikanten Absenkung des CO - Molanteils im Synthesegas. Dies vereinfacht die nachfolgenden Gasreinigungsverfahren zur Gewinnung des CO -freien Wasserstoffs.

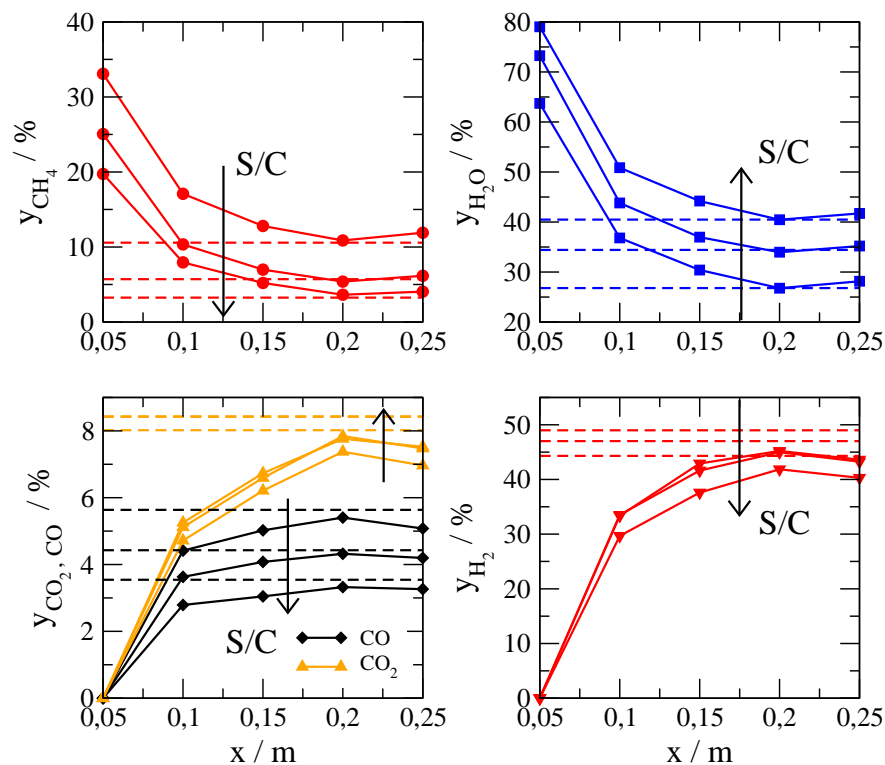


Abb. 5.10: Axiale Konzentrationsprofile zur Dampfreformierung von Methan für ein S/C-Verhältnis von 2, 3 und 4 unter Referenzbedingungen ($600^{\circ}C$) und erreichbare Gleichgewichtszusammensetzungen.

5.1.4 Anpassung der Reformierungskinetik

Die Anpassung der kinetischen Parameter (Aktivierungsenergien, Stoßfaktoren, Reaktionsordnungen) auf Basis der vorstehend diskutierten Messungen erfolgt durch Vergleich von Simulationsrechnungen und Experiment. Dazu wird das Reaktormodell als Client mit dem Optimierungsalgorithmus "Box-Simplex" als Master zur iterativen Verbesserung der Kinetikparameter gekoppelt, bis das Residuum den vorgegebenen Grenzwert unterschreitet. Das Verfahren der Parameteroptimierung ist in (Springmann, 2003) im Detail beschrieben.

Die stationären Materialbilanzen der fünf Komponenten in der Gasphase des isothermen Flachbettreaktors ergeben sich unter Vernachlässigung der axialen Dispersion aus Gl. 3.22 und die Materialbilanzen der Katalysatorphase aus Gl. 3.36. Das Residuum res wird als Doppelsumme der gewichteten quadratischen Abweichung über alle Komponenten $nkomp$ und alle Messungen $nmess$ berechnet (Springmann, 2003).

$$res = \sum_{m=1}^{nmess} \sum_{j=1}^{nkomp} \left[\left(1 - \frac{y_{m,j,Modell}}{y_{m,j,Experiment}} \right)^2 \cdot G_j \right] \quad (5.2)$$

Über den Gewichtungsfaktor G_j können Komponenten, die mit größeren Messgenauigkeiten behaftet sind, von der Anpassung ausgenommen werden. Bei der nachfolgenden Anpassung wurden lediglich die Messdaten der Komponenten CO , CO_2 und CH_4 berücksichtigt, da die Messgenauigkeit für die Komponenten H_2 und H_2O geringer ausfällt.

Zur Integration der Materialbilanzen der Gasphase wird der Integrator DIFFEX mit adaptiver Schrittweitensteuerung und zur iterativen Lösung der nichtlinearen Materialbilanzen der Katalysatorphase wird unterlagert der Newton-Algorithmus NLEQ eingesetzt.

Die Anpassung wurde anhand aller vorausgegangener Messdaten zur Wasserdampfreformierung von Methan bei einem Druck von 1,5bar und einem S/C-Verhältnis von 3 durchgeführt. Dabei wurden die zwei Aktivierungsenergien ($E_{CO,endo}^c$, $E_{CO_2,endo}^c$) und die zugehörigen Stoßfaktoren ($k_{CO,endo}^{c,0}$, $k_{CO_2,endo}^{c,0}$) der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze nach Gl. 3.41 und 3.42 angepasst. Die so ermittelten Parameter wurden bereits in Tab. 3.1 zusammengefasst. In Abb. 5.11 sind die Paritätsdiagramme für die ermittelten Kinetikparameter dargestellt. Die Messergebnisse zur Reformierungsreaktion können damit gut wiedergegeben werden. Selbst die nicht angepassten Komponenten H_2O und H_2 werden durch das Modell ausreichend genau abgebildet. Auffallend sind die etwas größeren Abweichungen der berechneten Molanteile für die Komponente Methan im unteren Konzentrationsbereich. Dies resultiert aus der etwas größeren Messgenauigkeit der Methankonzentration für Konzentrationen kleiner 1% in dem relevanten Messbereich von 0-25%.

Abb. 5.12 verdeutlicht die gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Konzentrationsprofile der Komponenten CH_4 , H_2O und H_2 für die Referenzbedingungen in Tab. 5.4 über den gesamten Temperaturbereich von 450-750°C. Gewisse

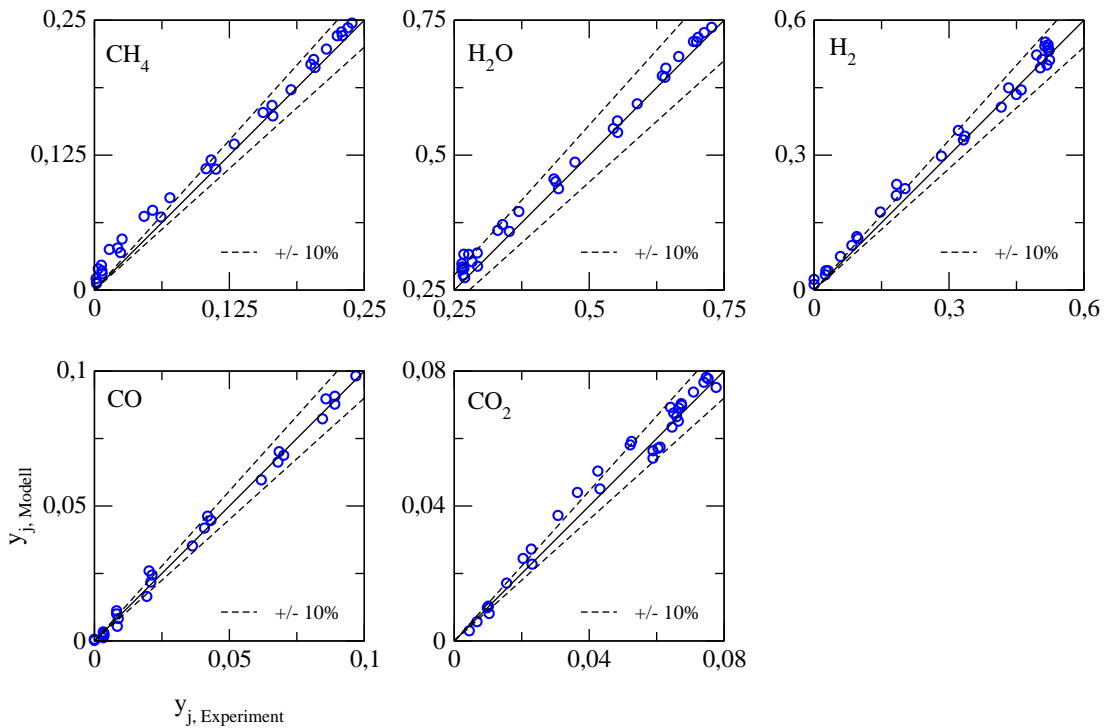


Abb. 5.11: Paritätsdiagramme der Wasserdampfreformierung von Methan für 32 Messungen mit einem Gesamtresiduum von $res = 1,236$ nach Anpassung der Komponenten CO , CO_2 und CH_4 .

Abweichungen treten zwar im Verlauf der CO - und CO_2 -Konzentrationen auf. Dennoch wird der Einfluss des chemischen Gleichgewichts der Wassergas-Shiftreaktion im oberen Temperaturbereich durch das Modell richtig abgebildet. Daher kann das Kinetikmodell der Wasserdampfreformierung mit den ermittelten Parametern zur Simulation herangezogen werden.

5.2 Kontrolle der Verbrennung von Wasserstoff und Methan

In Kap. 4 wurde die Kontrolle der Übertemperaturen auf der Brenngasseite als zentrale Herausforderung bei der technischen Realisierung eines autothermen Faltreaktorkonzepts identifiziert. In Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen, des Wand-Wärmekontakts der Katalysatorstrukturen und der Kinetik der homogenen und katalytischen Verbrennungsreaktion von Methan und Wasserstoff können sich selbst bei Gleichstromführung der Prozessgase extreme Temperaturspitzen im Reaktionsbereich ausbilden. Die Ursache dafür ist einerseits eine unzureichende thermische Kopplung der endothermen und exothermen Reaktionen und andererseits die Verstärkung

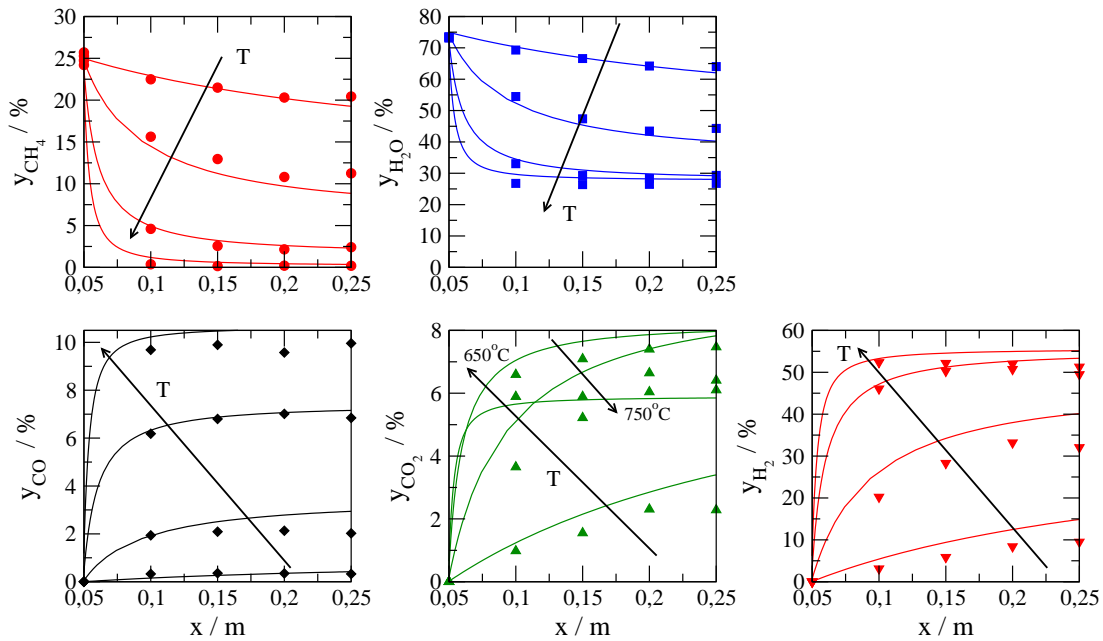


Abb. 5.12: Gegenüberstellung von Experiment und Simulation zur Wasserdampfpreformierung von Methan im isothermen Flachbettreaktor anhand der stationären Konzentrationsprofile für $p = 1,5\text{bar}$ und $S/C = 3$ ($T = 450\text{-}750^\circ\text{C}$, $\Delta T = 100\text{K}$).

der Übertemperaturen durch das vorzeitige Zünden der Verbrennung in der Gasphase. Diese homogene Zündung wird durch die erforderlichen hohen Temperaturen der Reformierungsreaktion stark begünstigt. Um ein Rückzünden der Verbrennungsreaktion in den brenngasseitigen Wärmetauscher zu vermeiden, darf eine Einmischung des Brennstoffs in die vorgewärmte Luft erst kurz vor Eintritt in den Reaktionsbereich erfolgen. Daher konzentrieren sich die experimentellen Untersuchungen in diesem Abschnitt auf die Brennstoffeinmischung und die Brennstoffverteilung sowie auf das Zündverhalten der Homogenreaktion und die Wärmefreisetzung in einem einzelnen Brenngaskanal unter realitätsnahen Bedingungen. Das Ziel dieser Untersuchungen ist die wirkungsvolle Unterdrückung der Homogenreaktion zur Vermeidung von Temperaturspitzen und das Ausloten der Stabilitätsgrenzen einer kontrollierten Verbrennung von Methan und Wasserstoff auf einem hohen Temperaturniveau von 800°C .

Im Folgenden wird zunächst auf den Aufbau des Einkanalreaktors und die Besonderheiten bei der Versuchsdurchführung eingegangen. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse der Oxidationsexperimente zum Einfluss der Brennstoffart und -menge sowie der Verweilzeit und der Gaszusammensetzung auf das Verbrennungsregime und die Wärmeverteilung diskutiert.

5.2.1 Reaktoraufbau und Strukturierung

Der entwickelte Flachbettreaktor besteht aus einem einzelnen rechteckförmigen Strömungskanal mit unterschiedlichen Einbauten und bildet einen Brenngaskanal des Faltreaktors nach. Abb. 5.13 zeigt eine Prinzipskizze der Flachbettapparatur und ein Foto des einseitig offenen Reaktors zur Veranschaulichung der Belegung des Kanals mit statischen Mixern und Katalysatorstrukturen im Einmisch- und Reaktionsbereich. Die wesentlichen Abmessungen können den Konstruktionszeichnungen in Abschn. A.2.2 im Anhang entnommen werden. Der Rechteckkanal des Reaktors wird durch einen dünnwandigen Edelstahlrahmen und eine Boden- und Deckelschale mit einer Wandstärke von je $0,5\text{ mm}$ aus dem Werkstoff 1.4835 gebildet. Der gesamte Reaktor ist durch ein Laserschweißverfahren hochtemperaturbeständig abgedichtet. Der Strömungskanal hat einen freien Querschnitt von $50 \times 2,3\text{ mm}$ und eine Gesamtlänge von 265 mm . Neben Stützen für die Brennstoffzuführung sind weitere Stützen zur Positionierung von Thermoelemente im Reaktionsraum in den Edelstahlrahmen eingeschweißt. Die vorgewärmte Luft wird dem Kanal stirnseitig zugeführt und über Gasverteiler mit 5 Durchtrittsbohrungen mit einem Durchmesser von je $0,5\text{ mm}$ gleichmäßig auf den Strömungsquerschnitt verteilt. In Strömungsrichtung sind drei Einspeisstellen für den Brennstoff vorgesehen. Durch diese Anordnung in Kombination mit der Bestückung des Flachbettreaktors mit Mischelementen und Katalysatorstrukturen kann die Wirksamkeit unterschiedlicher Mischer und der Einfluss einer ver-

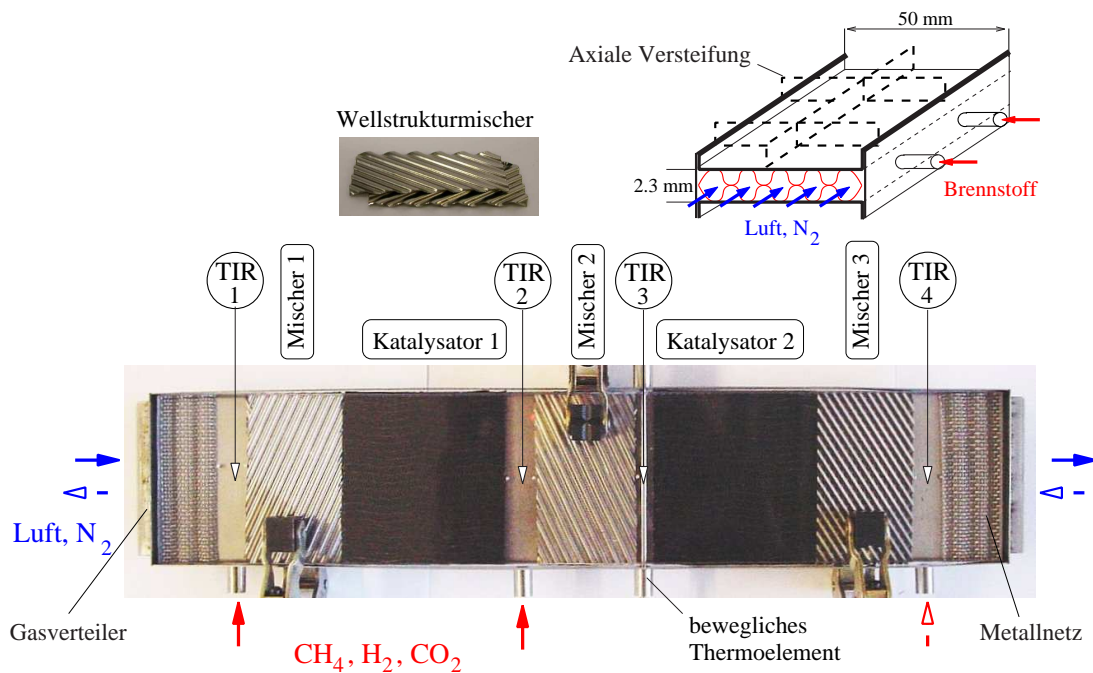


Abb. 5.13: Prinzipskizze (rechts oben) und Foto des Brenngaskanals ohne die obere Reaktorschale. Die Luftzufuhr erfolgt wahlweise von links oder von rechts. Der Brennstoff kann über drei seitliche Stützen zugeführt werden.

teilten Brennstoffzuführung auf die Kontrollierbarkeit der Verbrennung und auf die Gleichmäßigkeit der Wärmefreisetzung untersucht werden.

Der eingesetzte Katalysator ist ein kommerzieller Oxidationskatalysator der Fa. Engelhard mit Platin als aktive Komponente auf einem hochporösen Al_2O_3 -Washcoat und den bereits bekannten metallischen Strukturen als Träger. Tab. 5.5 enthält eine Zusammenstellung der geometrischen Merkmale der Katalysatorstrukturen.

Länge	Breite	Höhe	Trägerfolie	Washcoat	Zelldichte	ε^g	a_v
<i>mm</i>	<i>mm</i>	<i>mm</i>	μm	μm	<i>cp<i>si</i></i>		m^2/m^3
50	50	1,15	50	75 ¹	500	0,73	2600

Tab. 5.5: Abmessungen und geometrische Merkmale der Katalysatorstrukturen

Die beiden Reaktionszonen sind jeweils mit zwei übereinanderliegenden Katalysatorstrukturen, die durch eine $50\mu m$ -dicke, unbeschichtete Edelstahlfolie getrennt sind, bestückt. Der Brennstoff wird über die drei Seiteneinspeisungen kurz vor der Reaktionszone der vorgewärmten Luft zugeführt. Zur gleichmäßigen Verteilung des seitlich zugeführten Brennstoffs über der Kanaltiefe dienen statische Mischer mit einer Länge der Mischzone von je $30mm$. Dabei kommen zwei Arten von Mischelemente zum Einsatz, zum einen ein hochtemperaturbeständiges Mischgitter aus dem Werkstoff 1.4835 und zum anderen ein Wellstrukturmischer aus zwei übereinanderliegende, metallische Folien mit gegenläufiger Prägung (vgl. Abb. 5.13 oben). Die notwendigen Bedingungen und das Design der statischen Mischer zur Querverteilung des Brennstoffs in der Luft wurde in Voruntersuchungen durch Sichtbarmachung des Vermischungsverhaltens bei Raumtemperatur ermittelt. Die Details dieser Untersuchungen können dem Abschn. A.1.2 im Anhang entnommen werden. Die Untersuchungen zeigten, dass eine hohe Eintrittsgeschwindigkeiten des Seitenstroms in den Strömungskanal und ein nachfolgender statischer Mischer erforderlich sind, um eine gute Verteilung des Brennstoffs in der Luft zu erreichen. Daher erfolgte die Zudosierung über ein seitlich eingestecktes Kapillarröhrchen ($d_i = 0,65mm$) und die anschließende Vermischung über ein Mischgitter oder einen Wellstrukturmischer. Das Kapillarröhrchen konnte flexibel über den Strömungsquerschnitt positioniert werden und wurde standardmäßig in der Mitte des Kanals fixiert. Die Ergebnisse der Strömungssichtbarmachung zeigen eine gute Verteilung des Seitenstroms im erwarteten Betriebsbereich.

5.2.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Das vorrangige Ziel der Untersuchungen zur Verbrennung von Methan und Wasserstoff auf einem Temperaturniveau von $800^\circ C$ liegt in der Identifizierung der erforder-

¹Angenommene Schichtdicke, da keine Herstellerangaben verfügbar waren.

lichen Bedingungen für eine kontrollierte Wärmefreisetzung. Dazu wurden in systematischen Versuchsreihen der Durchsatz und die Zusammensetzung des Brenngases variiert.

Der Versuchsaufbau besteht aus dem Brenngaskanal (Abb. 5.13), der auf einem Cordierit-Monolith gelagert in ein Gehäuse mit Isoliervlies eingebettet wurde. Die links und rechts eintretende Luft wurde zuvor in einem elektrischen Lufterhitzer auf ca. 550°C vorgewärmt. Die in Abb. 5.13 angedeutete Versteifung der oberen Reaktorschale ist erforderlich, um das Aufblähen des Reaktors im Betrieb bei den hohen Temperaturen und leichtem Überdruck zu verhindern. Im Auslegungszustand des Reaktors beträgt die thermische Leistung 300W basierend auf dem LHV des Brennstoffs. Um in den Versuchen mit einem einzelnen Brenngaskanal die Wärmeabgabe an die Reformierungsreaktion näherungsweise zu berücksichtigen, wurde die obere Isolierung des Reaktors abgenommen.

Dadurch kann die Ausdehnung der Brennzone und das Regime der Verbrennung mit guter Genauigkeit über das Glühen der oberen Reaktorschale erfasst werden. Zur quantitativen Temperaturerfassung sind, wie in Abb. 5.13 angedeutet, vier Thermoelemente (TIR 1-4) mittig im Brenngaskanal positioniert. Ein bewegliches Thermoelement kann durch einen Zugdraht quer zur Strömungsrichtung verschoben werden, um die Temperaturverteilung über dem Strömungsquerschnitt zu erfassen. In Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass sich über die Kanalbreite eine nahezu symmetrische Temperaturverteilung mit einem Temperaturmaximum in der Kanalmitte einstellt. Die Temperaturdifferenzen über den Querschnitt betragen etwa 50K auf einem Temperaturniveau von 800°C unter Betriebsbedingungen der Methanverbrennung. Mittels eines Infrarot-Messgeräts (Abschn. A.3.3 im Anhang) wurden die Trockengasmolanteile der Komponenten CH_4 , CO und CO_2 am Ablauf des Reaktors gemessen. Die Versuchsbedingungen der durchgeführten Messungen und die wesentlichen Ergebnisse sind in den Tabellen in Abschn. A.4 im Anhang zusammengefasst.

5.2.3 Ergebnisse

5.2.3.1 Methanverbrennung

Methan als Brennstoff sollte bei ausreichender Verdünnung in der Luft selbst bei hoher Luftvorwärmung auf 650 - 700°C eine kontrollierte Verbrennung ermöglichen, wenn die Verweilzeit ausreichend kurz gewählt wird. Zur Identifizierung der stabilen Betriebsbereiche mit kontrollierter Verbrennung wurde in systematischen Messreihen der Einfluss der Zusammensetzung und der Verweilzeit des Methan/Luft-Gemischs untersucht. Dabei wurden die Methankonzentration von 2,5 bis 9% in reiner Luft (Luftzahl $\lambda = 4,1$ bis 1,1) und die Strömungsgeschwindigkeit hinter der Zumischung von 0,9 bis 1,8 m/s bei Normbedingungen (STP) variiert. Die Methanverbrennung an dem eingesetzten Pt-Katalysator erfordert unter den vorgegeben Versuchsbedingungen eine Vorwärmung der Katalysatoren auf etwa 550°C, um das Methan/Luft-Gemisch katalytisch zu zünden. Abb. 5.14 veranschaulicht den Einfluss der Brennstoffkonzentration und der Verweilzeit exemplarisch anhand zweier Betriebszustände.

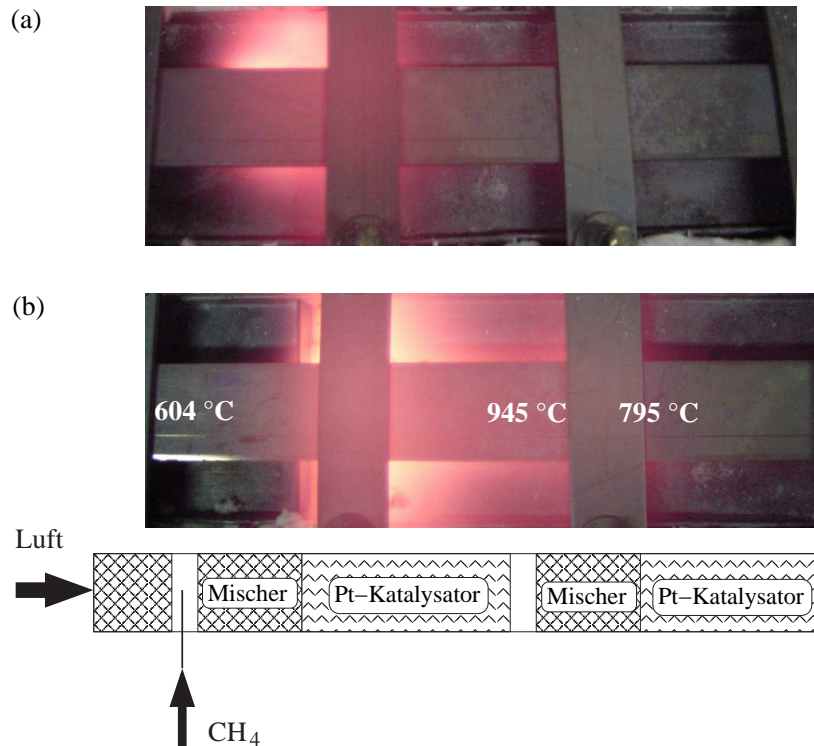


Abb. 5.14: Axiale Strukturierung (unten) und Fotos zur Ausdehnung der Brennzone bei der Methanverbrennung in Luft in Abhängigkeit von Brennstoffkonzentration und Verweilzeit. (a) Homogene Verbrennung ($y_{CH_4}^+ = 7\%$, $\lambda = 1,4$, $v^+ = 0,9 \text{ m/s}$ STP); (b) Katalytische Verbrennung ($y_{CH_4}^+ = 5\%$, $\lambda = 2$, $v^+ = 1,8 \text{ m/s}$ STP).

Für eine Brennstoffkonzentration von 7% Methan in Luft und eine moderate Strömungsgeschwindigkeit hinter der Einspeisung von $0,9 \text{ m/s}$ (bei Normbedingungen) zündet die homogene Verbrennungsreaktion bereits im Mischbereich (Abb. 5.14 (a)). Die thermische Leistung beträgt 208 W . Dabei wird der Brennstoff nahezu adiabatisch und vollständig umgesetzt; es kommt zur Ausbildung einer Temperaturspitze mit einer sehr ungleichmäßigen Wärmeverteilung. Die Wärmeabgabe der Reaktorwand an die Umgebung sowie die Wärmeleitung der Wand selbst verhindern die Ausbildung eines Temperaturhubs in der Größenordnung der adiabaten Temperaturerhöhung von etwa 1770 K . Dennoch kann sich im Bereich des statischen Mixers eine homogene Flamme stabilisieren.

Die Verdünnung des Methans auf 5% und die gleichzeitige Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionskanal führt zu einer überwiegend katalytischen Verbrennung im Bereich der ersten Reaktionszone (Abb. 5.14 (b)). Dabei wird die Wärme mit einer thermischen Leistung von 298 W relativ gleichmäßig über den Strömungsquerschnitt freigesetzt. Es stellt sich ein hohes Temperaturniveau von über 1000°C am Eintritt in den Reaktionsbereich ein. Dabei hat die Hauptbrennzone nur eine axiale Ausdehnung von etwa 30 mm . Dies ergibt eine mittlere Wärmestromdichte

von etwa 20 W/cm^2 im Bereich der Hauptbrennzone bezogen auf die Fläche der Hauptbrennzone. In diesem Temperaturbereich läuft die katalytische Verbrennungsreaktion vollständig stofftransportkontrolliert ab.

In weiterführenden Versuchsreihen sollten die Betriebsbereiche mit kontrollierter Methanverbrennung in Abhängigkeit von Brennstoffkonzentration und Verweilzeit identifiziert werden. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der wirkungsvollen Unterdrückung der Homogenreaktion. Abb. 5.15 zeigt stationäre Messpunkte bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionskanal und der Methankonzentration im Zulauf. Zur Begrenzung der Maximaltemperatur wurde die Brennstoffkonzentration lediglich bei kleinerem Brenngasdurchsatz ($v^+ = 0,9 \text{ m/s}$) bis auf 9% angehoben. Der Methanumsatz war bei den durchgeführten Messreihen stets vollständig. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass eine Verdünnung des Methans unter 6% ausreicht, um das Durchzünden der Homogenreaktion unter den vorliegenden Bedingungen wirkungsvoll zu unterdrücken. Die Verbrennungsreaktion läuft dann trotz der hohen Temperaturen weitgehend katalytisch ab und ist so schnell, dass das Methan bereits etwa $30\text{-}40\text{mm}$ nach Eintritt in den Reaktionsbereich nahezu vollständig umgesetzt ist und das Temperaturniveau in Strömungsrichtung hinter der Hauptbrennzone durch die Wärmeverluste an die Umgebung sehr schnell abnimmt.

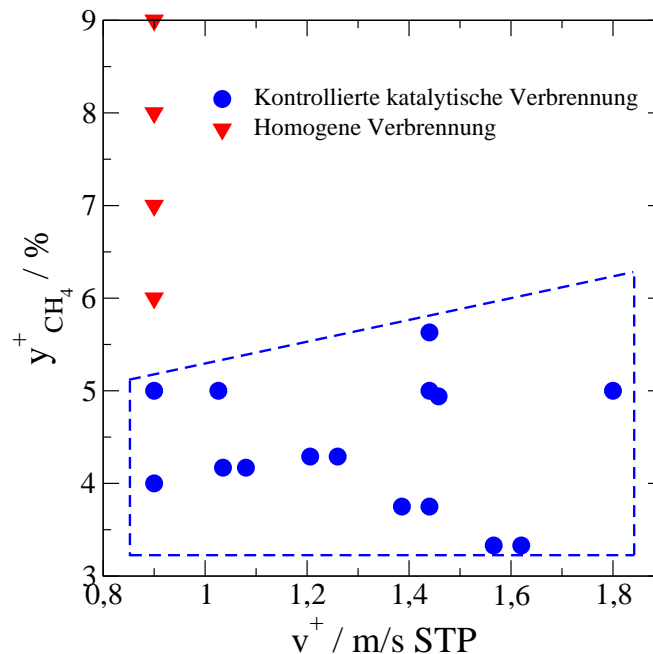


Abb. 5.15: Einfluss der Brennstoffverdünnung und der Gasverweilzeit auf das Regime der Methanverbrennung in Luft.

Für eine ausreichende Wärmeversorgung der endothermen Reformierung und eine flexible Lastspreizung in einem Faltapparat wird eine möglichst gleichmäßige, axial

ausgedehnte Wärmefreisetzung benötigt. Zur Streckung der Brennzone ist eine Brennstoffnachdosierung vorgesehen. Ein stationärer Betriebszustand der Methanverbrennung bei Verteilung des Methans auf zwei Einspeisungen ist in Abb. 5.16 dargestellt. Dabei werden 70% des Methans über die erste Einspeisung und 30% über die zweite zugeführt. Auf jedem der beiden Katalysatorabschnitte bildet sich je eine Brennzone aus und die Wärme von $298W$ wird kontrolliert freigesetzt. Dadurch ist es möglich, das angestrebte Temperaturniveau von über $800^{\circ}C$ auf eine Länge von mehr als $100mm$ zu strecken.

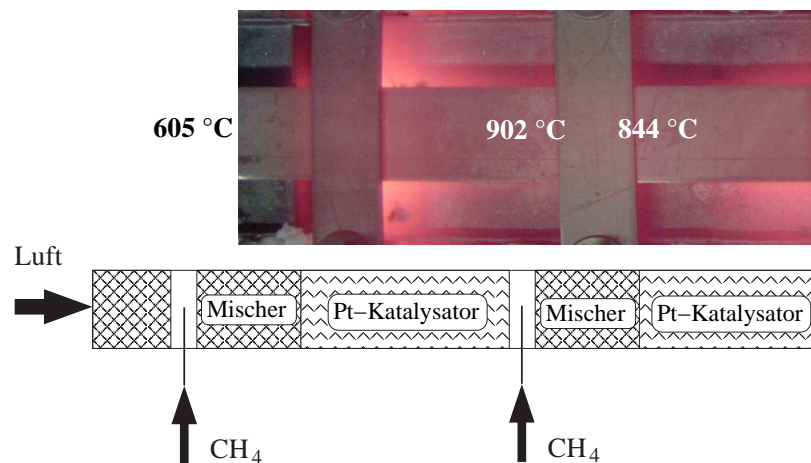


Abb. 5.16: Schema und Foto zur Ausdehnung der Brennzone bei der Methanverbrennung in Luft bei verteilter Brennstoffzuführung. (1. Einspeisung $\dot{V}_{CH_4}^+ = 0,35 \text{ Nl}/\text{min}$, 2. Einspeisung $\dot{V}_{CH_4}^+ = 0,15 \text{ Nl}/\text{min}$, $\lambda = 2$, $v^+ = 1,8 \text{ m}/\text{s}$ STP).

In Abschn. 2.2.2.2 wurde die Hemmwirkung von CO_2 oder H_2O auf die Ausbildung einer stabilen Methanflamme diskutiert. Dieser Effekt beruht primär auf den thermodynamischen Eigenschaften der beiden Komponenten. Durch Zugabe von CO_2 oder H_2O kommt es zu einer Absenkung der adiabaten Temperaturerhöhung und damit zur Kühlung der Flamme aufgrund der höheren Wärmekapazität des Brenngases und der Verdünnung des Brennstoffs sowie zu einer Reduzierung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme. Bei Zugabe einer kritischen Menge der beiden Komponenten kann die Homogenreaktion vollständig gequenchet werden. Eine chemische Inhibierung durch eine Beteiligung der beiden Komponenten am Reaktionsablauf durch Neutralisierung von OH-, H- und O-Radikale aus der Gasphase spielt lediglich eine untergeordnete Rolle (vgl. Abschn. 2.2.2.2). Die Hemmwirkung von CO_2 ist etwas größer als die von H_2O . Daher wurde der Einfluss von CO_2 im Zulauf auf die Methanverbrennung und das sich ausbildende Regime experimentell untersucht.

Abb. 5.17 stellt exemplarisch zwei stationäre Betriebszustände der Methanverbrennung unter Zugabe von CO_2 für stöchiometrische Bedingungen ($\lambda = 1$, Abb. (a)) und

für Methan in reiner Luft ($\lambda = 2$, Abb. (b)) dar. Bei vollständiger Umsetzung des zugeführten Methans beträgt die thermische Leistung $328W$. Durch die Verdünnung des seitlich zugeführten Methans in CO_2 kann auf eine Zudosierung des Seitenstroms über eine mittig positionierte, enge Kapillare in den vorgewärmten Hauptstrom verzichtet werden. Der größere Seitenstrom führt zu einer verbesserten Einmischung und Querverteilung in der Kanaltiefe. Durch die Zugabe von CO_2 wird das Durchgehen der homogenen Methanverbrennung auch auf einem sehr hohen Temperaturniveau von über $1000^\circ C$ und Methankonzentrationen von 5% sowohl unter stöchiometrischen als auch unter überstöchiometrischen Bedingungen wirkungsvoll vermieden. Dabei kommt es zur Ausbildung eines überwiegend katalytischen Verbrennungsregimes mit kontrollierter Wärmefreisetzung über einer Länge von etwa $140mm$. Unter stöchiometrischen Bedingungen wird der Brennstoff nur zu 96% umgesetzt und es wurde 1% CO im Abgas gemessen. Offensichtlich ist der Sauerstofftransport an die aktiven Zentren des Katalysators bei der vorgegebenen Gasverweilzeit limitiert. Eine Abschätzung der Diffusionszeit τ_D des Sauerstoffs bei laminarer Strömung von der Bulkphase an die Katalysatoroberfläche ergibt ($D_{O_2, Luft} = 2,7941 \text{ cm}^2/s$ bei $1000^\circ C$) für eine Kanalweite von $1mm$ einen Wert von $3,6ms$. Bei der vorge-

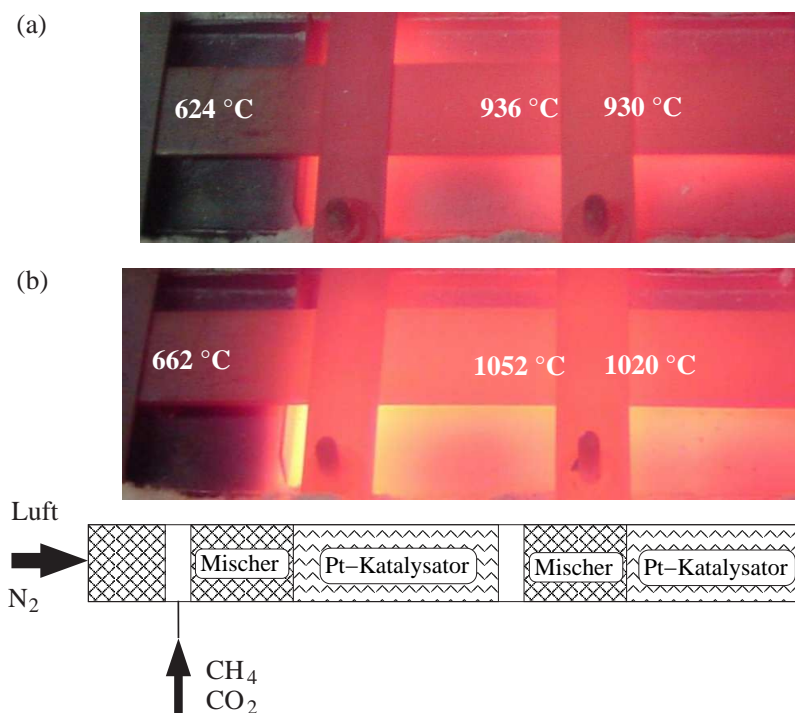


Abb. 5.17: Einfluss von CO_2 und N_2 im Zulauf auf die Ausdehnung der Brennzone bei der Methanverbrennung. (a) Methanverbrennung unter stöchiometrischen Bedingungen ($y_{CH_4}^+ = 5\%$, $y_{CH_4}^+/y_{CO_2}^+ = 1,22$, $\lambda = 1$, $v^+ = 2 \text{ m/s STP}$); (b) Methanverbrennung unter überstöchiometrischen Bedingungen ($y_{CH_4}^+ = 5\%$, $y_{CH_4}^+/y_{CO_2}^+ = 1,22$, $\lambda = 2$, $v^+ = 2 \text{ m/s STP}$).

gebenen Strömungsgeschwindigkeit im Zulauf ergibt sich im Reaktionsbereich eine Gasgeschwindigkeit von etwa $12,8 \text{ m/s}$ und eine Gasverweilzeit τ in den beiden Reaktionszonen mit je 50 mm Länge von insgesamt $7,8 \text{ ms}$. Da die Gasverweilzeit im katalytisch aktiven Bereich und die Diffusionszeit von der Bulkphase an die reaktive Oberfläche in ähnlichen Größenordnungen liegen, kann in Abhängigkeit von der Bulkkonzentration der Sauerstofftransport an die katalytische Oberfläche limitierend sein. Mit zunehmender Luftzahl steigt die treibende Konzentrationsdifferenz zwischen Bulkphase und Katalysatoroberfläche und damit verschwindet der CO -Molanteil im Abgas und die Verbrennung verläuft zunehmend vollständig. Die Verbrennung von 5% Methan in reiner Luft unter Zugabe von CO_2 ermöglicht eine kontrollierte und vollständige Verbrennung zu CO_2 und H_2O unter relativ gleichmäßiger Freisetzung von 328 W auf einer Länge von 140 mm mit lokalen Temperaturen von weit über 1000°C (Abb. 5.17 (b)).

Ausgehend von dem in Abb. 5.17 (b) dargestellten stationären Zustand wurde die CO_2 -Dosierung abgeschaltet, wodurch es zu einem spontanen Umschlag des überwiegend katalytischen Regimes in eine nahezu rein homogene Verbrennung mit Rückzündung der Brennzonen in den ersten und zweiten statischen Mischern und ausgeprägten, lokalen Temperaturspitzen in diesem Bereich kommt. Die Zündung der Homogenreaktion wurde durch das sehr hohe Temperaturniveau verursacht.

5.2.3.2 Wasserstoffhaltige Brennstoffe

In einem Brennstoffzellensystem fällt bei der Reformiergasreinigung durch eine Druckwechseladsorption wasserstoff- und methanhaltiges Abgas (ca. 30% H_2 und nicht umgesetzte CH_4) sowie an der Anode der PEM-Brennstoffzelle wasserstoffhaltiges Abgas (ca. 15% H_2) an. Dieses kann zur Wärmeversorgung der endothermen Reformierung als Brennstoff in einem autothermen Reformiergasgenerator genutzt werden. Daher wurde zunächst das Zündverhalten der H_2 -Verbrennung in vorgewärmter Luft im Konzentrationsbereich von 0,5 - 4,8% und Strömungsgeschwindigkeiten hinter der Zumischung von 0,9 und $1,8 \text{ m/s}$ bei Normbedingungen (STP) und einer Luftvorwärmung im Zulauf von $450 - 500^\circ\text{C}$ untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass es selbst für eine extreme Brennstoffverdünnung auf 0,5% bei kurzen Verweilzeiten im Reaktionsbereich ($v^+ = 1,8 \text{ m/s}$ STP) bereits auf einem Temperaturniveau von $450 - 550^\circ\text{C}$ zu einem Zünden der Verbrennung in der Gasphase kommt und die Flamme an den Ort der Brennstoffeinspeisung zurückschlägt. Die gemessenen Temperaturen bestätigen das beobachtete Verhalten mit Ausbildung der Maximaltemperatur am Ort der Brennstoffeinspeisung und stetig abnehmenden Temperaturen in Strömungsrichtung (Tabelle in Abschn. A.4.2 im Anhang). Abb. 5.18 veranschaulicht das für ein Methan/Wasserstoff-Gasgemisch resultierende sehr extreme Betriebsverhalten. Das Brennstoffgemisch wird primär in der Gasphase am Ort der Einspeisung und im ersten Mischelement umgesetzt. Selbst für geringere Mengen an Wasserstoff wurde das vorzeitige Zünden der Homogenreaktion mit Ausbildung der Hauptbrennzonen im Bereich der Einspeisung und des Mischers beobachtet. Die Zugabe von CO_2 bei der

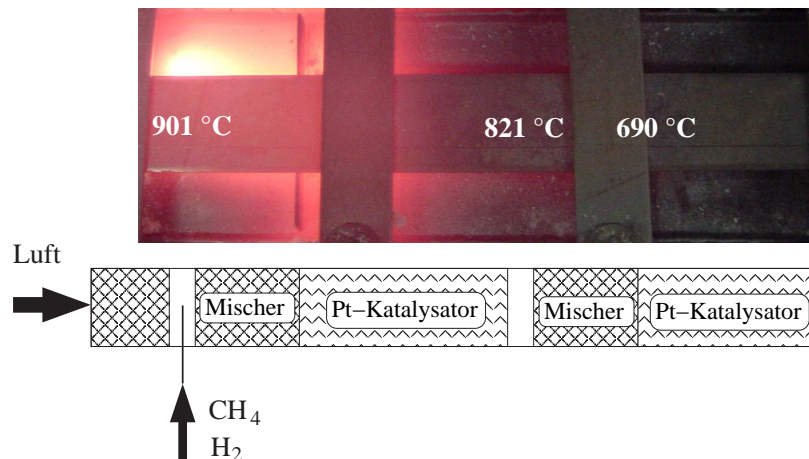


Abb. 5.18: Ausdehnung der Brennzone bei der homogenen Verbrennung eines Methan/Wasserstoff-Gemischs in Luft. ($y_{CH_4}^+ = 3,9\%$, $y_{CH_4}^+/y_{H_2}^+ = 1$, $\lambda = 2$, $v^+ = 1,8$ m/s STP).

Verbrennung von reinem Wasserstoff in Luft zeigt ebenfalls wie bereits bei Methan einen inhibierenden Effekt auf die Verbrennung in der Gasphase. Dadurch ist es möglich das Durchgehen der Homogenreaktion auch bei höheren H_2 -Konzentrationen auf einem Temperaturniveau von 650 - 700°C zu unterdrücken. Dennoch kann das angestrebte Temperaturniveau von 800°C selbst bei Zuführung des Brennstoffs über zwei Einspeisungen nicht ohne vorzeitiges Durchzünden der Homogenreaktion erreicht werden (vgl. Tabelle in Abschn. A.4.3 im Anhang). Allerdings kann eine verteilte Zufuhr des Brennstoffs über mehrere Einspeisstellen die Maximaltemperatur reduzieren, so dass wasserstoffhaltige Brennstoffe trotz homogener Zündung eingesetzt werden können.

Am Ende der Versuchsreihen wurde die Grenze der maximalen Wärmestromdichte am Beispiel der Methanverbrennung mit einer einzelnen Brennstoffeinspeisung in reiner Luft (ohne Verdünnung durch CO_2 oder N_2) und die Grenzen der thermischen Belastbarkeit des Reaktormaterials und der innenliegenden Strukturen ausgelotet. Dabei kam es bei einer Gesamtmethanmenge von 0,75 Nl/min und einer lokalen Methankonzentration von 7% entsprechend einer Wärmefreisetzung von 447W zur irreversiblen, thermischen Schädigung der innenliegenden Wellstrukturmischer und der Katalysatorstrukturen. Darüber hinaus führten die extremen, lokalen Temperaturen weit über 1100°C zur plastischen Verformung der Reaktorober- und -unterschale. Bei den durchgeführten Versuchsreihen im technisch relevanten Bereich konnten keine Unterschiede im Mischungsverhalten der Wellstrukturmischer und des Mischgitters aus dem Werkstoff 1.4835 festgestellt werden.

5.3 Kopplung von Reformierung und Verbrennung von Methan

Die Leistungsfähigkeit der Kopplung von endothermer Reformierung und katalytischer Verbrennung in den in Abschn. 2.3.3 vorgestellten rekuperativen Falreaktoren wird entscheidend durch die Effizienz der thermischen Kopplung in der Reaktionsstufe und die wirkungsvolle Unterdrückung der homogenen Verbrennungsreaktion bestimmt. Aus diesem Grund konzentrierten sich die weiterführenden Untersuchungen zur Kopplung der beiden Reaktionen auf die Reaktionsstufe des wärmeintegrierten Gleichstromkonzepts. Die vorausgegangenen experimentellen Untersuchungen zur Methanverbrennung haben gezeigt, dass eine kontrollierte Wärmeversorgung der endothermen Reformierung auf einem Temperaturniveau von mehr als 800°C möglich sein sollte. Dabei wurde die erzeugte Verbrennungswärme über die durch freie Konvektion gekühlte Reaktoroberfläche nahezu vollständig an die Umgebung abgegeben. In diesem Abschnitt soll die Kopplung von Verbrennung und Reformierung untersucht werden. In Abhängigkeit von der Überlagerung der Reaktionsbereiche und dem Wärmedurchgang von Brenn- zu Reformierkatalysator sind dabei prinzipiell drei Betriebszustände denkbar.

- (1) Eine unzureichende Überlagerung der Reaktionsbereiche und große Wärmetransportwiderstände zwischen Brenn- und Reformiergaskatalysator können zu einer unkontrollierten, homogenen Verbrennung mit ausgeprägten Temperaturspitzen ('hot-spot') am Eintritt in den exothermen Reaktionsbereich führen.
- (2) Im Gegensatz dazu kann sich am Eintritt in den endothermen Reaktionsbereich insbesondere bei den typischen Zulufttemperaturen von mehr als 650°C ein 'cold-spot' ausbilden. Eine dominierende endotherme Reaktion am Eintritt in die Reaktionsstufe kann im Extremfall zu einem Verlöschen des Reaktors führen.
- (3) Eine geeignete Wahl der Betriebsbedingungen sollte bei Überlagerung der Reaktionsbereiche die Begrenzung der Maximaltemperatur und eine kontrollierte Wärmeversorgung der endothermen Reaktion auf dem geforderten hohen Temperaturniveau ermöglichen.

Zur Identifizierung stabiler Betriebszustände mit hoher Reformierleistung und moderaten Temperaturen bei Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich wurden Modellreaktoren, die den Reaktionsabschnitt einer Grundeinheit des Falreaktors nachbilden, entwickelt und eingesetzt. Dazu wurde der Brenngaskanal um zwei Reformiergaskanäle erweitert. Die Reaktoren wurden durch Auslegungsrechnungen mit den in Abschn. 3.2 beschriebenen eindimensionalen Modellen dimensioniert und strukturiert. In systematischen Versuchsreihen wurde das Betriebsverhalten der Kopplung von Dampfreformierung und Verbrennung von Methan bei Gleichstromführung untersucht und hinsichtlich der Stabilität der Zustände, der thermischen

Effizienz und der Raum-Zeit-Ausbeute der Reformierungsreaktion bewertet. Darüber hinaus wurde in weiterführenden Versuchen der Einfluss der Brennstoffverteilung bei Gleichstromführung der Prozessgase auf die Leistungsfähigkeit des Konzepts analysiert.

5.3.1 Reaktoraufbau und Strukturierung

Der Dreikanalreaktor, der in Abb. 5.19 schematisch dargestellt ist, besteht aus einem zentralen Brenngaskanal mit einem freien Strömungsquerschnitt von $50 \times 2,3\text{mm}$ und zwei übereinanderliegenden Katalysatorstrukturen und je einem Reformiergaskanal auf der Ober- und Unterseite des Brenngaskanals mit einem freien Strömungsquerschnitt von $49 \times 1,15\text{mm}$ mit je einer Katalysatorstruktur. Die Reaktionsräume von Verbrennung und Reformierung werden durch eine $0,5\text{mm}$ dicke Edelstahlschale voneinander räumlich getrennt. Das gesamte Sandwichpaket ist in einen dünnwandigen Edelstahlrahmen mit einer Wandstärke von $0,5\text{mm}$ eingefasst und an den Kanten umlaufend gasdicht verschweißt. Zudem wurden Stützen für die seitliche Brennstoffzuführung in den Rahmen eingeschweißt. Der entwickelte Versuchsreaktor weist dieselben geometrischen Merkmale und Strömungsverhältnisse wie der Falthereaktor auf. In Voruntersuchungen wurde zunächst ein Dreikanalreaktor mit der in Abb. 5.20 (a) gezeigten Belegung der Reformiergaskanäle und des Brenngaskanals mit nur einer Brennstoffeinspeisung sowie einer durchgängigen Reaktionszone mit einer Länge von 250mm eingesetzt, um den experimentellen Nachweis der Existenz stabiler Betriebszustände mit hoher thermischer Effizienz bei Gleichstromführung zu erbringen. In weiterführenden Messreihen wurde die maximale Raum-Zeit-Ausbeute in einem verkürzten Reaktionsbereich und anschließend bei verteilter Brennstoffzuführung über drei Reaktionsabschnitte bei Gleichstromführung der Prozessgase systematisch untersucht. Dazu wurde ein Dreikanalreaktor mit der in Abb. 5.20 (b) gezeigten Konfiguration aufgebaut. Er besteht aus drei Reaktionszonen und bietet die Möglichkeit, über Seitenabzüge zwischen den Reaktionszonen auf der Reformiergasseite das Reak-

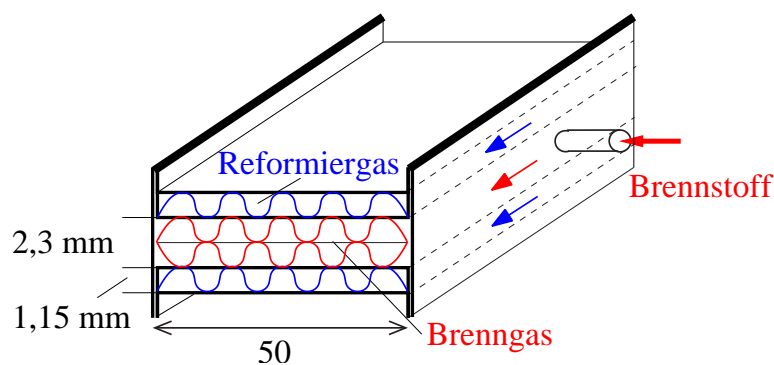


Abb. 5.19: Prinzipskizze des Dreikanalreaktors zur Kopplung von Dampfreformierung und Verbrennung von Methan.

tionsgemisch vollständig abzuziehen und dadurch die Gasverweilzeit des Reformats im katalytischen Bereich flexibel einzustellen. Dazu ist eine bedarfsgerechte, verteilte Zuführung des Brennstoffs auf der Brenngasseite über drei Seiteneinspeisungen notwendig. In beiden Konfigurationen werden die vorgewärmten Feedströme über Gasverteiler gleichmäßig auf den Strömungsquerschnitt des jeweiligen Kanals verteilt. Der Brennstoff wird kurz vor Eintritt in den Reaktionsbereich seitlich zugeführt und über ein Mischgitter aus dem Werkstoff 1.4835 gleichmäßig verteilt, um lokale Konzentrationsüberhöhungen zu vermeiden. Die brenn- und reformiergasseitigen Katalysatorstrukturen entsprechen den bereits in den Untersuchungen zur Methan- und Wasserstoffverbrennung eingesetzten kommerziellen Platinkatalysatoren. Die geometrischen Merkmale der Strukturen können der Tab. 5.5 entnommen werden.

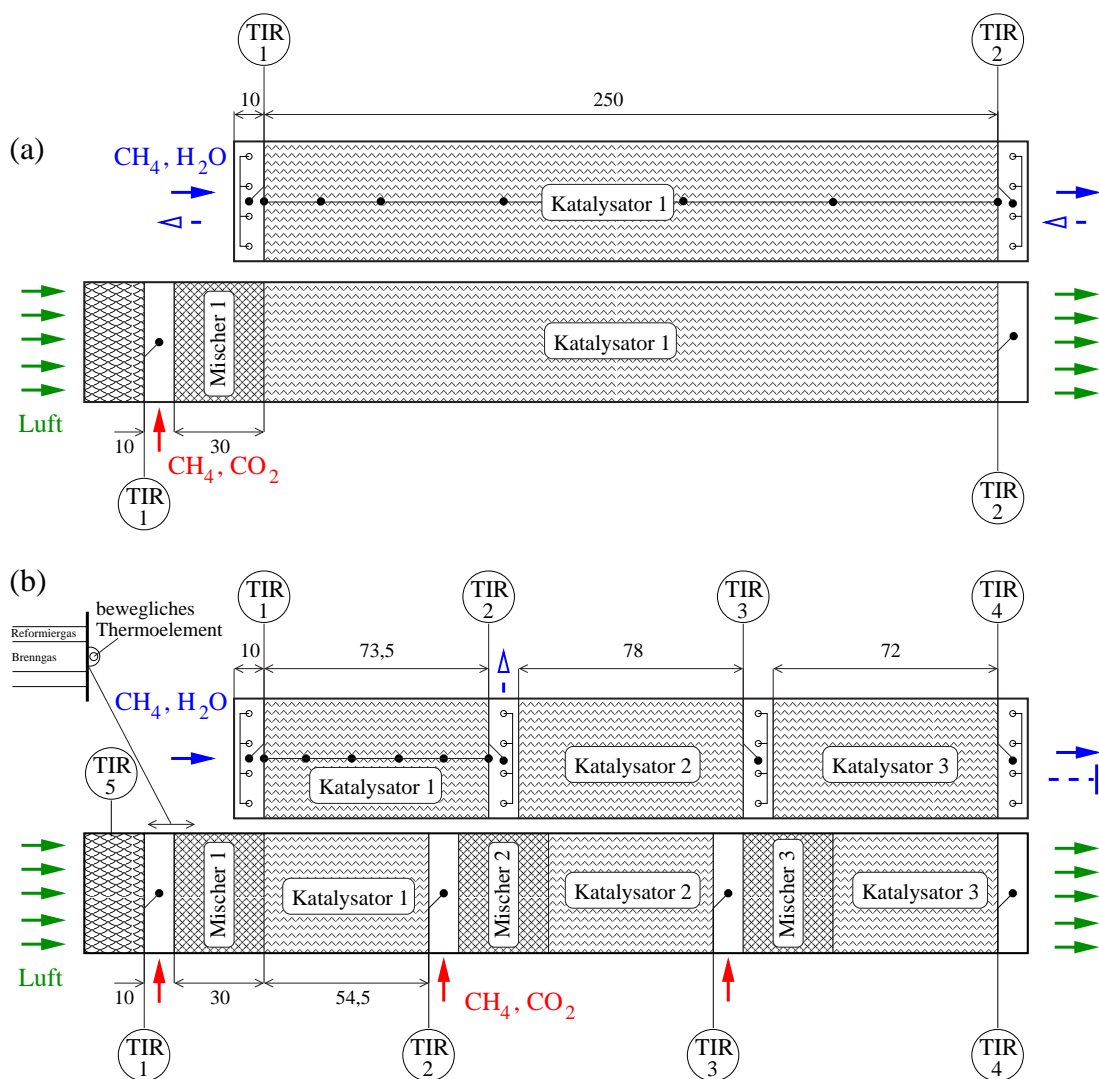


Abb. 5.20: Axiale Strukturierung des Brenngaskanals und der Reformiergaskanäle mit einer einzelnen Brennstoffeinspeisung (a) und mit drei Brennstoffeinspeisungen (b).

Zur Charakterisierung der Betriebszustände wurden Thermoelemente (*Temperature Products*, Typ K, $\emptyset 0,5\text{mm}$) im Zu- und Ablauf von Brenn- und Reformiergas sowie im Reaktionskanal am Ort der Brennstoffeinspeisungen auf der Brenngasseite und jeweils zwischen den Reaktionszonen auf der Reformiergasseite positioniert. Zusätzlich wurden zur qualitativen Erfassung des Temperaturverlaufs im Bereich der Reaktionszonen Temperaturmessstellen auf der Außenseite der Reaktoroberfläche vorgesehen. Im Fall des Dreikanalreaktors mit durchgängiger Reaktionszone nach Abb. 5.20 (a) wurden die zusätzlichen Thermoelemente auf der oberen Reaktorschale des Reformiergaskanals über der Reaktionszone bei 0 (Eintritt in den katalytisch aktiven Bereich), 25, 50, 100, 150 und 250mm fixiert. Bei der zweiten Reaktorkonfiguration mit drei Reaktionsmodule (Abb. 5.20 (b)) wurde zum einen der erste Reaktionsbereich mit zusätzlichen Temperaturmessstellen an der Außenseite der Reaktorschale des oberen Reformiergaskanals bei 0, 15, 30, 45, 60 und 73,5mm versehen und zum anderen wurde auf einer Seite des gemeinsamen Reaktorrahmens eine Führungshülse aufgeschweißt. Durch sie kann ein Thermoelement mit 1mm Durchmesser über einen Zugdraht verschoben werden, was eine qualitative Erfassung des Temperaturverlaufs im Reaktionsraum über der gesamten Länge des Reaktors ermöglicht.

5.3.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Einbindung des Dreikanalreaktors in die Anlagenperipherie ist in dem Fließbildschema in Abb. 5.21 exemplarisch für die Reaktorkonfiguration (b) bei Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich dargestellt. Die Dosierung der Eduktgase und des Wasserdampfs erfolgt über Massendurchflussregler (*MKS, National Instruments*) und einer Mikrozahnringpumpe (*HNP*). Das bidestillierte und entgaste Wasser wird in einem ölbeheizten Kapillarverdampfer verdampft und überhitzt. Da sich die Untersuchungen auf den Reaktionsabschnitt der wärmeintegrierten Reaktorkonzepte konzentrierten, wurden die kalten Feedströme durch elektrische Gaserhitzer auf die gewünschte Zulauftemperatur vorgewärmt und dem Reaktor zugeführt. Der Brennstoff kann über drei Einspeisungen in reiner Form oder in CO_2 verdünnt der vorgewärmten Luft zugeführt werden. Das Foto in Abb. 5.22 und die Konstruktionszeichnung in Abb. A.6 im Anhang zeigen den Aufbau der Anlage. Im Gegensatz zum Flachbettreaktor für die isothermen Kinetikmessungen gemäß Abb. 5.3 sollte sich im Dreikanalreaktor das aus der Kopplung von Reformierung und Verbrennung resultierende Temperaturprofil weitgehend frei einstellen. Allerdings müssen die aufgrund der hohen Temperaturen unvermeidlichen Wärmeverluste des Versuchsreaktors so weit wie möglich kompensiert werden. Das führt zu dem in Abb. 5.22 und in der Konstruktionszeichnung Abb. A.6 gezeigten Aufbau der Anlage. Der in der Mitte angeordnete Dreikanalreaktor wird von oben und unten durch Cordierit-Monolithe abgestützt und isoliert. Die elektrisch beheizten Heizplatten sitzen diesmal (im Gegensatz zu Abb. 5.3) auf der Außenseite der Monolithe und werden als Kompensationsheizung ($T_{max} = 800^\circ\text{C}$) genutzt und durch Spannzangen fixiert. Die Spannzangen, die axial beweglich auf einer Welle gelagert sind, fixieren den

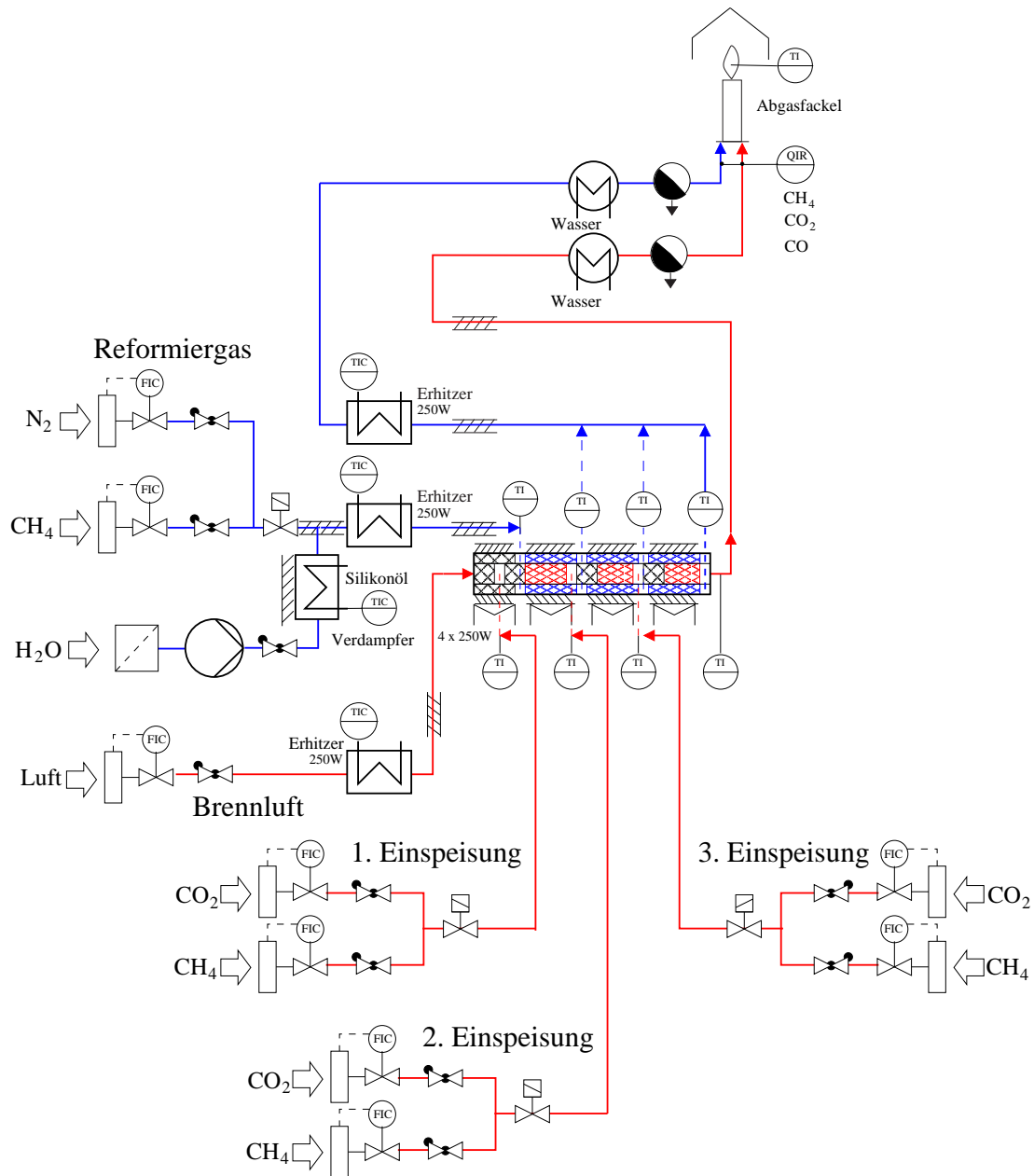


Abb. 5.21: Fließbild der Versuchsanlage für die Reaktorkonfiguration (b) aus Abb. 5.20.

gesamten Aufbau und nehmen eventuelle Druckkräfte im Betrieb auf und verhindern so das Aufblähen des Reaktors bei hohen Temperaturen. Im betriebsfähigen Zustand wird der gesamte Aufbau von Abb. 5.22 zusätzlich mit einer dicken Lage Isolierwolle umhüllt.

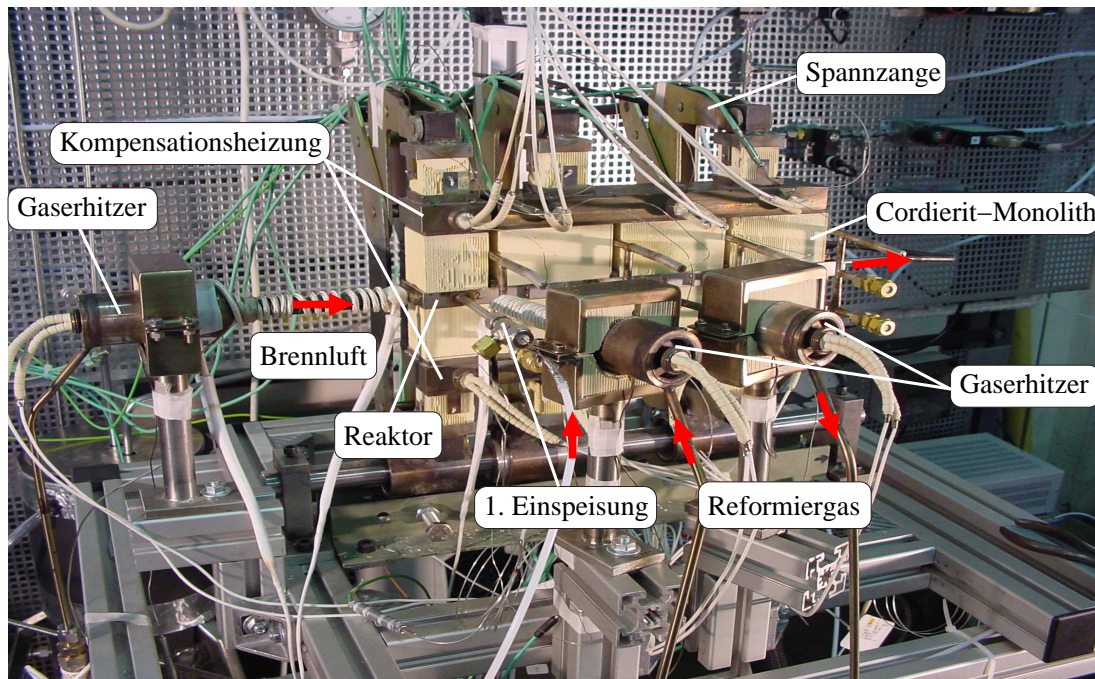


Abb. 5.22: Foto der Versuchsanlage für die Reaktorkonfiguration (b) aus Abb. 5.20.

Das Prozessgas und das Abgas der Verbrennung werden abgekühlt und das überschüssige Wasser über einen Kondensatabscheider abgetrennt. Die CH_4 -, CO - und CO_2 - Molanteile im wasserfreien Brenn- und Reformiergas (Taupunkt $5^\circ C$) werden über ein Infrarot-Messgerät (*Hartmann & Braun*, Uras 10P, Abschn. A.3.3 im Anhang) online analysiert. Die brennbaren Komponenten im Reformier- und Brenngas werden über einen atmosphärischen Porenbrenner verbrannt und das Abgas über eine Absaugung nach Außen geleitet.

Ein Prozessrechner mit LabView dient zur zentralen Messwerverfassung und Datenverarbeitung sowie zur Prozesssteuerung und -überwachung. Eine programmierbare Steuerung (*Siemens*, SPS) überwacht den sicheren Betrieb der Anlage und schaltet die einzelnen Anlagenkomponenten über Relais zu bzw. ab.

Während des Anfahrvorgangs werden die Feedströme über die Erhitzer vorgewärmt und der Versuchsreaktor bei aktiver Kompensationsheizung mit einem Stickstoffstrom von $1 \text{ NI}/\text{min}$ kontinuierlich durchströmt. Nach Überschreiten der Zündtemperatur des Methan/Luft-Gemischs wird brenngasseitig der gewünschte Luftvolumenstrom eingestellt und das Methan seitlich über die Einspeisungen der Luft zudosiert. Die Brennstoffmenge wird schrittweise erhöht wobei gleichzeitig zur Begrenzung der Maximaltemperatur das Methan/Wasser-Gemisch auf der Reformiergasseite zugeführt wird bis der angestrebten stationären Referenzzustand erreicht ist. Die Zusammensetzung der trockenen Prozessgase und die relevanten Temperaturen werden online (alle $5s$) vom Prozessrechner erfasst und protokolliert.

Zur Auswertung der Versuche werden charakteristische Kenngrößen aus den Messgrößen berechnet. Die Zusammensetzung und die Molenströme aller Komponenten am Reaktorablauf (vor Abtrennung des Wassers) können über die Schlüsselkomponenten CH_4 und CO der reduzierten Reaktionssysteme der Reformierung (Gln. 2.1 und 2.2) und der Verbrennung (Gln. 2.9 und 2.10) sowie die zugehörigen globalen Stoffbilanzen für den Versuchsreaktor und den Kondensatabscheider bestimmt werden. Daraus wird der brenn- und reformiergasseitige Methanumsatz X , die Raum-Zeit-Ausbeute RZA und der Reaktorwirkungsgrad η_{LHV} nach Gl. 2.12 berechnet. Da lediglich zwei Schlüsselkomponenten für jeweils zwei linear unabhängige Reaktionsgleichungen von Reformierung und Verbrennung erforderlich sind, kann die Messung des CO_2 - Molanteils im trockenen Prozessgas zur Abschätzung der Messgenauigkeit herangezogen werden. Die mittlere relative Abweichung des CO_2 -Messwerts vom theoretischen Wert beträgt für das Reformiergas $\pm 4\%$ und für das Brenngas $\pm 1\%$. Die höhere Abweichung im Fall des Reformiergases lässt sich damit erklären, dass ein Teil des CO_2 während dem Abkühlen der Prozessgase durch das Wasser ausgewaschen und anschließend über den Kondensatabscheider abgetrennt wird. Wegen des geringen Wassergehalts des Verbrennungsabgases ist der Messfehler erwartungsgemäß für die Verbrennung geringer als für die Reformierung.

5.3.3 Stationärer Gleichstrombetrieb

Die vorausgegangenen Simulationsstudien zur Kopplung von Wasserdampfreformierung und Verbrennung von Methan haben die Attraktivität der Gleichstromführung der Prozessgase im gemeinsamen Reaktionsbereich herausgestellt. Daher konzentrieren sich die experimentellen Detailuntersuchungen in den Dreikanalreaktoren auf diese Art der Strömungsführung. Zunächst wurde das Betriebsverhalten bei Gleichstromführung der Prozessgase in der Reaktorkonfiguration (a) von Abb. 5.20 untersucht. Ausgehend von einem Referenzzustand wurde in systematischen Versuchsreihen die Temperatur der Kompensationsheizung, die Zulauftemperaturen, die Menge und Zusammensetzung des Brennstoffs sowie die brenn- und reformiergasseitige Last variiert.

In weiterführenden Versuchsreihen wurde der Einfluss der Betriebsparameter auf die Effizienz der thermischen Kopplung der beiden Reaktionen bei Gleichstromführung der Prozessgase und auf die maximal erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute zum einen bei reduzierter Verweilzeit (Reaktionszone 1 der Konfiguration (b)) und zum anderen bei verteilter Brennstoffzuführung in der Reaktorkonfiguration (b) untersucht.

Die Ergebnisse der Reaktorkonfiguration (a) mit einer durchgängigen Reaktionszone (250mm Länge) und der Reaktorkonfiguration (b) mit stark verkürzter Verweilzeit (Reaktionszone 1 mit 74,5 bzw. 54,5mm Länge) werden in diesem Abschnitt diskutiert. Tab. 5.6 fasst die Versuchsbedingungen der Referenzzustände beider Konfigurationen zusammen. Es wurden 0,6 Nl/min Methan in CO_2 verdünnt ($CH_4:CO_2=1$) seitlich der Brennluft zugeführt. Bei vollständigem Umsatz des

	Reformiergas		Brenngas			Temperaturen		
	\dot{V}_{endo}^+	S/C	\dot{V}_{exo}^+	$y_{CH_4}^+$	$y_{CO_2}^+$	λ	T^+	T_H
	Nl/min		Nl/min	%	%		°C	°C
(a)	6,08	3	16,9	3,5	3,5	1	608	800
(b)	6,08	3	12,7	4,7	4,7	2	682	750

Tab. 5.6: Versuchsbedingungen der Referenzzustände für die Reaktorkonfigurationen (a) und (b). T_H ist die mittlere Temperatur der Begleitheizung.

reformier- und brenngasseitig zugeführten Methans werden etwa 250W durch Reformierung verbraucht und ca. 357W durch Verbrennung erzeugt. Für die Aufheizung beider Prozessströme um 100K zwischen Zu- und Ablauf werden etwa 70W benötigt. Die verbleibenden ca. 10% der Verbrennungswärme dienen zur Kompensation der Wärmeverluste an die Umgebung. Die Verweilzeit am Katalysator ist für die Konfiguration (a) auf der Reformier- und Brenngasseite etwa um einen Faktor 3,4 größer als für die Konfiguration (b). Die kurze, brenngasseitige Reaktionszone der Konfiguration (b) erfordert eine Erhöhung der Brennstoffkonzentration, um den Brennstoff bei den dann vorliegenden höheren Temperaturen vollständig umsetzen zu können. Darüber hinaus wurde für den Referenzfall (a) die Luft mit Stickstoff verdünnt, so dass eine stöchiometrische Methan/Sauerstoff-Mischung vorliegt.

Die wesentlichen Ergebnisse der beiden Referenzzustände sind in Abb. 5.23 anhand der stationären Temperaturverläufe über dem Ort und in Tab. 5.7 anhand der charakteristischen Kenngrößen dargestellt. Der Einfluss der Temperatur T_H der Kompensationsheizung auf den Temperaturverlauf ist exemplarisch für den Fall (a) veranschaulicht. Dargestellt sind die Temperaturverläufe, gemessen auf der Außenseite der oberen Reaktorschale sowie die Zu- und Ablauftemperaturen im Reaktionsraum. Die Zu- und Ablauftemperaturen auf der Reaktoroberfläche und im Reaktionsraum stimmen gut überein. Im Fall (a) werden trotz maximaler Begleitheizung ($T_H=800^\circ\text{C}$) etwa 27% der Verbrennungswärme zur Kompensation der Wärmeverluste verbraucht. Ohne Begleitheizung ($T_H=20^\circ\text{C}$) werden bereits etwa 62% der Verbrennungswärme an die Umgebung abgeführt und die Ablauftemperatur fällt unter das Niveau im Zulauf. Dadurch bricht der reformiergasseitige Umsatz auf 75% bei unverändertem brenngasseitigem Umsatz ein. Durch die Kompensationsheizung kommt es mit zunehmender Heizleistung im wesentlichen zu einer Anhebung des Temperaturniveaus und die Form des Temperaturprofils bleibt weitestgehend erhalten. Die Wärmeverluste an die Umgebung können durch die aktive Begleitheizung mit maximaler Heizleistung ($T_H=800^\circ\text{C}$) teilweise kompensiert werden, ohne den Betriebszustand nennenswert zu verfälschen.

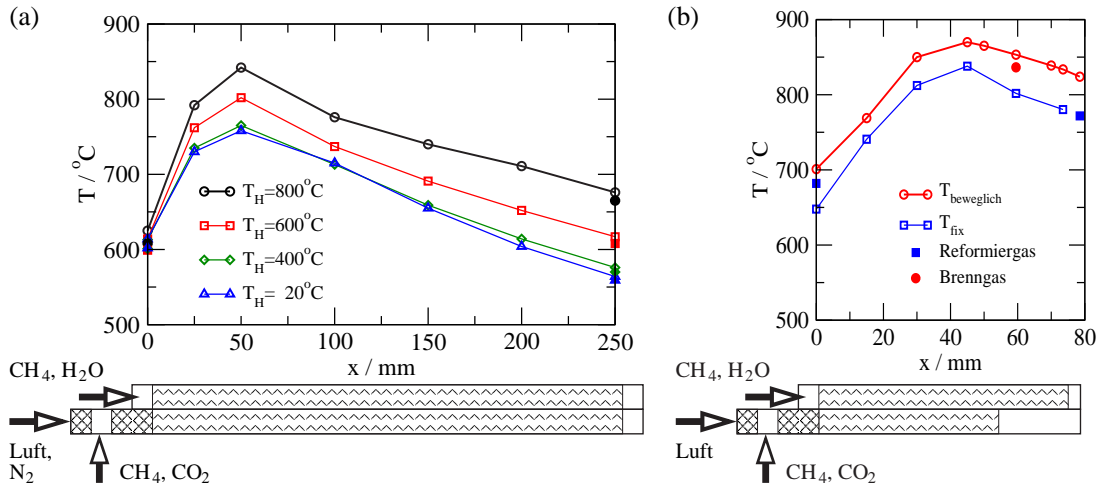


Abb. 5.23: Stationärer Temperaturverlauf bei Gleichstromführung für die Reaktorkonfigurationen (a) und (b) unter Referenzbedingungen und Einfluss der Temperatur T_H der Kompensationsheizung auf das Temperaturprofil der Konfiguration (a).

	Reformiergas			Brenngas	Effizienz	
	X_{endo}	RZA	H_2/CO	X_{exo}	ΔT	η_{LHV}
	%	$Nl H_2/min/l$		%	K	%
(a)	92,2	57,3	7,7	98,7	57	77
(b)	90,4	183,0	5,0	96,5	90	79

Tab. 5.7: Charakteristische Kenngrößen für die Reaktorkonfigurationen (a) und (b) unter Referenzbedingungen gemäß Tab. 5.6.

Im Fall des verkürzten Reaktionsbereichs (Konfiguration (b)) sind der Temperaturverlauf der fixen Thermoelemente auf der Außenseite der oberen Reaktorschale T_{fix} , das Profil des seitlich angeordneten, beweglichen Thermoelements $T_{beweglich}$ sowie die Temperaturen im Reaktionsraum am Zu- und Ablauf des Reformiergaskanals und am Ort der zweiten Einspeisung im Brenngaskanal dargestellt. Da das bewegliche Thermoelement die Seitentemperatur des Brenngaskanals misst, liegt der so gemessene Temperaturverlauf etwa $50K$ über dem auf der Reaktoraußenschale des oberen Reformiergaskanals. Die an verschiedenen Stellen gemessenen Zu- und Ablauftemperaturen stimmen wiederum gut überein. Das macht deutlich, dass der erwartete Temperaturverlauf in den Reaktionsräumen durch die Temperaturmessstellen auf der Außenseite des Reaktors qualitativ richtig wiedergegeben wird.

In beiden Fällen konnte ein stabiler Betrieb mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute und guter thermischer Effizienz etabliert werden. In Übereinstimmung mit den Simulations-

studien zur Gleichstromführung der Prozessgase kommt es durch die Überlagerung der endothermen und exothermen Reaktionsbereiche mit der Kühlwirkung der Reformierungsreaktion zu einem kontrollierten Wärmeeintrag in das Prozessgas, wodurch die gemessene Maximaltemperatur in beiden Konfigurationen auf unter 900°C begrenzt werden kann. Am Eintritt in den Reaktionsbereich bestimmt die Wärmetönung der Verbrennungsreaktion den ansteigenden Temperaturverlauf. Nach etwa $40\text{-}50\text{mm}$ stellt sich das Temperaturmaximum ein und im weiteren Verlauf sinkt das Temperaturniveau durch die Endothermie der Reformierungsreaktion und die Wärmeverluste an die Umgebung. Der Hauptumsatz des brenngasseitig zugeführten Methans findet offensichtlich in beiden Konfigurationen auf den ersten 50mm nach Eintritt in den katalytisch aktiven Bereich statt. In der stark verkürzten Reaktionszone der Konfiguration (b) kann der Brennstoff trotz der Erhöhung der Brennstoffkonzentration und der Zulauftemperatur bei gleichzeitiger Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit gegenüber der Konfiguration (a) nur noch zu $96,5\%$ katalytisch umgesetzt werden. Dies stimmt mit den Beobachtungen zur Methanverbrennung in einem Einkanalreaktor in Abschn. 5.2.3.1 überein.

Demgegenüber ist in der Konfiguration (a) sowohl brenngas- wie reformiergasseitig die Reaktion in der Reaktormitte abgeschlossen bzw. im Gleichgewicht. Da das Temperaturprofil durch Wärmeverluste weiter abfällt, sinkt auch der Reformierungsumsatz infolge der einsetzenden Rückreaktion auf ca. 92% ab. Gleichzeitig verschiebt sich das chemische Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion, wodurch das molare Verhältnis von H_2 und CO auf $7,7$ gesteigert werden kann. Dabei stellt sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von $57\text{ Nl H}_2/\text{min}/\text{l}$ ein. Die Konfiguration (b) bietet unter den gewählten Referenzbedingungen einen sehr günstigen Temperaturverlauf mit hoher Austrittstemperatur am Ende der endothermen Reaktionszone. Allerdings wird die Reaktionskinetik der Reformierung durch die stark verkürzte Verweilzeit limitiert, so dass nur 90% des reformiergasseitig zugeführten Methans katalytisch umgesetzt wird (Gleichgewichtsumsatz $> 99\%$). Die Raum-Zeit-Ausbeute von $183\text{ Nl H}_2/\text{min}/\text{l}$ kann gegenüber der Konfiguration (a) auf das $3,2$ -fache gesteigert werden. Gleichzeitig stellt sich durch das hohe Temperaturniveau und die reduzierte Verweilzeit ein molares Verhältnis zwischen H_2 und CO von 5 ein.

In beiden Fällen verbleibt für die Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen eine ausreichende treibende Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf, die in den Wärmetauschern des wärmeintegrierten Konzepts zur Verfügung stehen würde. Der Reaktorwirkungsgrad beträgt ca. $\eta_{LHV} = 80\%$. Die überschüssige Wärme dient zur Anhebung des Temperaturniveaus zwischen Zu- und Ablauf um 57K bzw. 90K und zur Kompensation der Wärmeverluste an die Umgebung von etwa $20\text{-}30\%$ der Verbrennungswärme.

5.3.3.1 Einfluss der Zusammensetzung und Verweilzeit des Brenngases

Im weiteren Verlauf sollte die Stabilität der Betriebszustände und die Leistungsfähigkeit der Gleichstromführung untersucht werden. Dazu wurde ausgehend von den

Referenzbedingungen der beiden Konfigurationen zunächst die zugeführte Brennstoffmenge variiert. Im Fall (a) wurde die Methanmenge von 0,2 bis 0,95 Nl/min bei einem konstanten Gesamtvolumenstrom auf der Brenngasseite von 16,9 Nl/min variiert. Dies entspricht einer Änderung der Brennstoffkonzentration $y_{CH_4}^+$ von etwa 1 bis 5,5%. Aufgrund der relativ niedrigen Zulauftemperatur von 608°C und die stets ausreichende Verweilzeit auf der Brenngasseite springt die Verbrennung schneller an als die Reformierungsreaktion, so dass sich stets ein Temperaturprofil mit Maximum am Reaktoreintritt und anschließendem Temperaturabfall einstellt (vgl. Abb. 5.23 (a)). Dieser Temperaturabfall ist umso stärker, je niedriger die Brennstoffzulaufkonzentration ist. Dadurch kann die für einen nachfolgenden Wärmeaustausch zwischen Ab- und Zulauf verfügbare Temperaturdifferenz ΔT negativ werden (Abb. 5.24 (a)). Gleichzeitig geht der Brenngasumsatz zurück. Noch stärker nimmt allerdings der Reformiergasumsatz ab, da die endotherme Reaktion noch temperaturempfindlicher ist. Erst oberhalb von $y_{CH_4}^+ = 4\%$ ist das Temperaturniveau hoch genug für ausreichende Umsätze in Brenn- und Reformiergas.

Im Fall (b) wurde die Methanmenge von 0,45 bis 0,7 Nl/min bei einem konstanten Luftvolumenstrom von 11,5 Nl/min variiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Abb. 5.24 (b) und 5.25 aufgeführt. Dabei ist bemerkenswert, dass sich das Temperaturprofil mit Erhöhung der Brennstoffzulaufkonzentration $y_{CH_4}^+$ drastisch verändert. Im Gegensatz zu Fall (a) ist die Zulauftemperatur aufgrund der stark reduzierten Verweilzeit im Reaktionsabschnitt jetzt auf 682°C angehoben (Tab. 5.6). Dadurch springt auch die Reformierungsreaktion am Reaktoreintritt sehr schnell an. Ist die Brenngaskonzentration $y_{CH_4}^+$ niedrig, so sinkt die Reaktortemperatur aufgrund des starken Wärmeentzugs am Reaktorzulauf ab (Abb. 5.25). Das resultierende niedrige Temperaturniveau lässt den Reformiergasumsatz und den Umsatz der Verbrennung im ersten Katalysatorabschnitt einbrechen. Eine weitere Absenkung der Brennstoffzulaufkonzentration unter 3,5% würde zu einem vollständigen Quenchen und Verlöschen beider Reaktionen führen. Erst oberhalb von $y_{CH_4}^+ = 4,5\%$ stellt sich ein Temperaturniveau ein, das für ausreichende Umsätze von Verbrennung und Reformierung genügt. Gleichzeitig stellt sich die für einen guten Wärmerückgewinn erforderliche Temperaturdifferenz ΔT zwischen Ab- und Zulauf ein. In diesem Betriebsbereich besitzt die Variante (b) eine deutlich höhere volumenspezifische Leistung und durch die (volumenbedingt) niedrigeren Wärmeverluste den besseren Wirkungsgrad η_{LHV} .

Als Fazit des Vergleichs der Konfigurationen (a) und (b) lässt sich festhalten: Der Versuchsreaktor mit einer Länge der Reaktionszone von 250mm (Konfiguration (a)) ermöglicht einen sehr stabilen Betrieb bei Gleichstromführung. Offensichtlich ist die Verweilzeit im Reaktionsbereich selbst bei geringen Brennstoffmengen auf einem niedrigen Temperaturniveau immer noch ausreichend für einen stabilen Betrieb ohne Verlöschen des Reaktors. Für eine Brennstoffkonzentration von weniger als 3% ist bedingt durch das geringe Temperaturniveau im Reaktionsbereich der brenngasseitige Umsatz zunehmend unvollständig und der Methanumsatz der Reformierungsreaktion fällt aufgrund kinetischer Limitierung der Reformierung signifikant ab. Der minimale brenngasseitige Methanumsatz beträgt 89% und der der Reformierung nur noch 54%

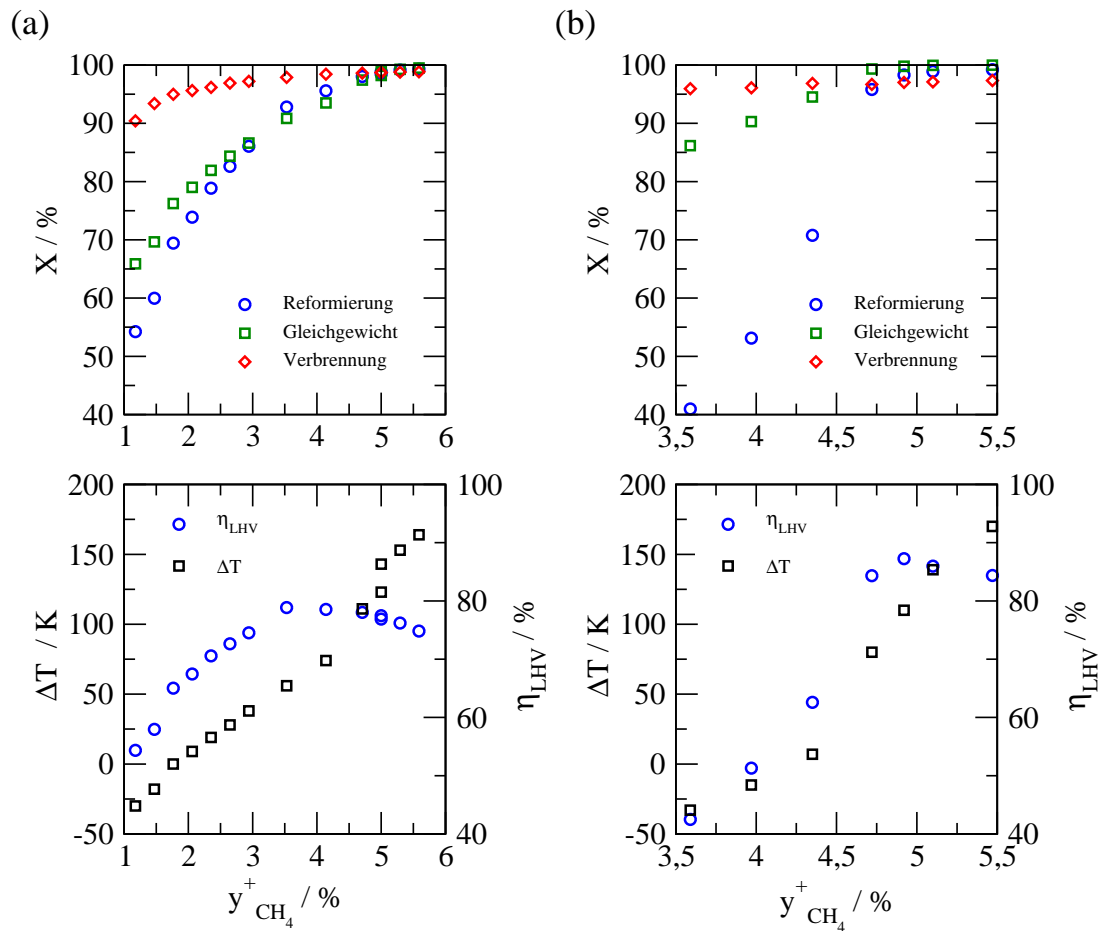


Abb. 5.24: Einfluss der Brennstoffkonzentration auf das stationäre Reaktorverhalten bei Gleichstromführung für die Konfigurationen (a) und (b). Relativer Methanumsatz X und Gleichgewichtsumsatz bei Reaktorablauf­temperatur (oben) sowie Temperatur­differenz zwischen Ab- und Zulauf ΔT und Reaktorwirkungsgrad η_{LHV} (unten) als Funktion der Brennstoffkonzentration im Zulauf.

für 0,2 Nl/min Methan im Brenngaszulauf (entsprechend $y_{CH_4}^+ = 1,2\%$).

Da in der Reaktorkonfiguration (b) lediglich das Reformiergas nach dem ersten Reaktionsabschnitt vollständig abgezogen wird und das Brenngas alle drei Reaktionsbereiche bis an das Ende des Reaktors durchströmt, ist der brenngasseitige Umsatz stets größer als 95%. Unter 4,5% Methan im Zulauf wird der Brennstoff hauptsächlich im zweiten und dritten Reaktionsabschnitt katalytisch umgesetzt und steht nicht für die Reformierung im ersten Reaktionsabschnitt zur Verfügung. Erst ab einer Brennstoffkonzentration von 4,7% Methan zündet die Verbrennungsreaktion im ersten Reaktionsabschnitt und das Temperaturniveau nimmt stark zu (Abb. 5.25).

Der signifikante Unterschied der beiden Konfigurationen in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Brennstoffmenge wurde auch bei einer Variation der

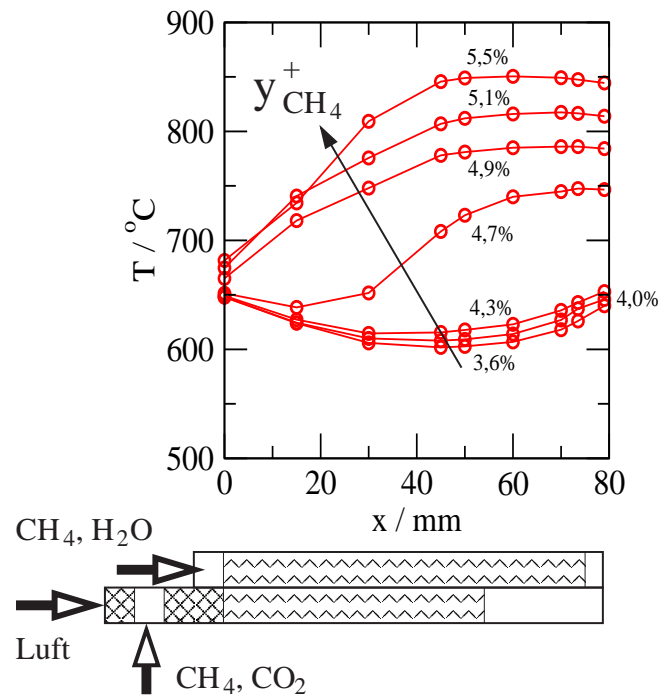


Abb. 5.25: Stationäre Temperaturprofile als Funktion der Brennstoffmenge (0,45 - 0,7 Nl/min Methan entsprechend $y_{\text{CH}_4}^+ = 3,6 - 5,5\%$) für die Reaktorkonfiguration (b).

Zulauf­temperatur beobachtet. Während die Zulauf­temperatur ausgehend von den Referenzbedingungen in der Reaktorkonfiguration (a) bis auf 275°C ohne Verlö­schen der Reaktionen abgesenkt werden konnte, kommt es in der Konfiguration (b) aufgrund der stark reduzierten Verweilzeit bei einer Absenkung der Zulauf­temperatur auf 625°C zu einem Abfall der Reformierleistung auf unter 80% und gleichzeitig zu einem stark reduzierten Reaktorwirkungsgrad.

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen zur Methanverbrennung in einem einzelnen Reaktionskanal (Abschn. 5.2.3.1) wird unter stöchiometrischen Bedingungen (Konfiguration (a)) ein kleiner Teil des Brennstoffs nur zu CO oxidiert ($y_{\text{CO}} \leq 1,0\%$). Eine Erhöhung der Luftzahl auf $\lambda = 1,2$ ist bereits ausreichend, um den zugeführten Brennstoff vollständig zu CO_2 und H_2O umzusetzen. Durch die stärkere Wärmetönung der vollständigen Verbrennung steigt die Temperatur am Reaktorablauf um etwa 20K an.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Brennstoffmenge und der Zulauf­temperaturen verdeutlichen die Leistungsfähigkeit des Faltreaktorkonzepts bei Gleichstromführung der Prozessgase und gleichzeitig die Sensitivität gegenüber Störungen in den Betriebsbedingungen bei sehr kurzen Verweilzeiten im Reaktionsabschnitt. Auch für Brennstoffkonzentrationen unter 6% ist bei Gleichstromführung eine kontrollierte Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion und die effiziente thermische Kopplung im Reaktionsbereich möglich.

Die Herausforderungen bei der Auslegung eines wärmeintegrierten Faltapparats für einen weiten Lastbereich werden daher in der Dimensionierung der Reaktionszonen und der Anordnung von eventuellen Nacheinspeisungen liegen.

5.3.3.2 Stationäre Lastvariation

Die Grenzen der volumenspezifischen Leistung des Gleichstromkonzepts wurde für die beiden Konfigurationen durch eine Variation der reformiergasseitigen Last untersucht. Dadurch sollte die Lastobergrenze und die maximale Wärmestromdichte zwischen Brenn- und Prozessgas unter technisch beherrschbaren Bedingungen bestimmt werden. In der Reaktorkonfiguration (a) von Abb. 5.23 wurde dazu zunächst der reformiergasseitige Volumenstrom im Zulauf bei konstantem S/C-Verhältnis und konstanter Brennstoffmenge kontinuierlich erhöht und anschließend bei hoher Last die Brennstoffmenge angepasst. Im Gegensatz dazu wurde die reformiergasseitige Last in der Konfiguration (b) bei gleichzeitiger Anpassung der Brennstoffmenge und konstanter CO_2 -Menge im Seitenstrom variiert. Die Ergebnisse der Lastvariationen für die beiden Konfigurationen sind in Abb. 5.26 anhand der charakteristischen Kenngrößen und der Temperaturprofile über den Reaktionsbereich dargestellt.

Aus der Absenkung der reformiergasseitigen Last von $\dot{V}_{endo}^+ = 6,08$ auf $2,4 \text{ NI}/\text{min}$ in der Konfiguration (a) resultiert ein starker Anstieg des Temperaturniveaus im Reaktionsbereich durch den geringeren Wärmeverbrauch der Reformierungsreaktion bei nahezu unverändertem Wärmeeintrag in das Prozessgas. Das brenn- und reformiergasseitig zugeführte Methan wird nahezu vollständig katalytisch umgesetzt und die Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf steigt auf etwa 100 K an. Die erhöhten Wärmeverluste über das Isoliervlies an die Umgebung und über die heißen Ablaufströme lassen nur noch einen Reaktorwirkungsgrad von 59% zu. Aufgrund der gestiegenen Maximaltemperatur nimmt der CO -Anteil im Reformiergas durch die Verschiebung der Gleichgewichtslage der Wassergas-Shiftreaktion bei kleiner Last zu. Eine Verdopplung der reformiergasseitigen Last von $6,08$ auf $12,15 \text{ NI}/\text{min}$ bei konstanter Brennstoffmenge führt in der Konfiguration (a) zu einer Absenkung des Temperaturniveaus im Reaktionsbereich durch den größeren Wärmebedarf der Reformierungsreaktion (Abb. 5.26 (a)). Die Ablauftemperatur fällt auf das Niveau der Zulauftemperatur ab, wodurch die treibende Temperaturdifferenz für die Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen nahezu verschwindet (Tab. 5.8). Die Reformierungsreaktion ist bedingt durch die reduzierte Verweilzeit und das geringere Temperaturniveau stark kinetisch gehemmt und erreicht nur noch einen relativen Umsatz von 61%. Trotz der größeren Verweilzeit im Brenngasbereich waren erste Anzeichen einer unvollständigen Verbrennung zu beobachten ($X_{exo} = 97\%$). Bei maximaler Last fällt der Reaktorwirkungsgrad auf unter 60% ab. Zwar nehmen die Wärmeverluste an die Umgebung und die Abgasverluste ab, aber der Reformiergasumsatz bricht bei hoher Last massiv ein.

Durch die Anpassung der Brennstoffzulaufkonzentration von 3,5 auf 4,7% kann das notwendige Temperaturniveau wiederhergestellt werden. Wie der Vergleich der

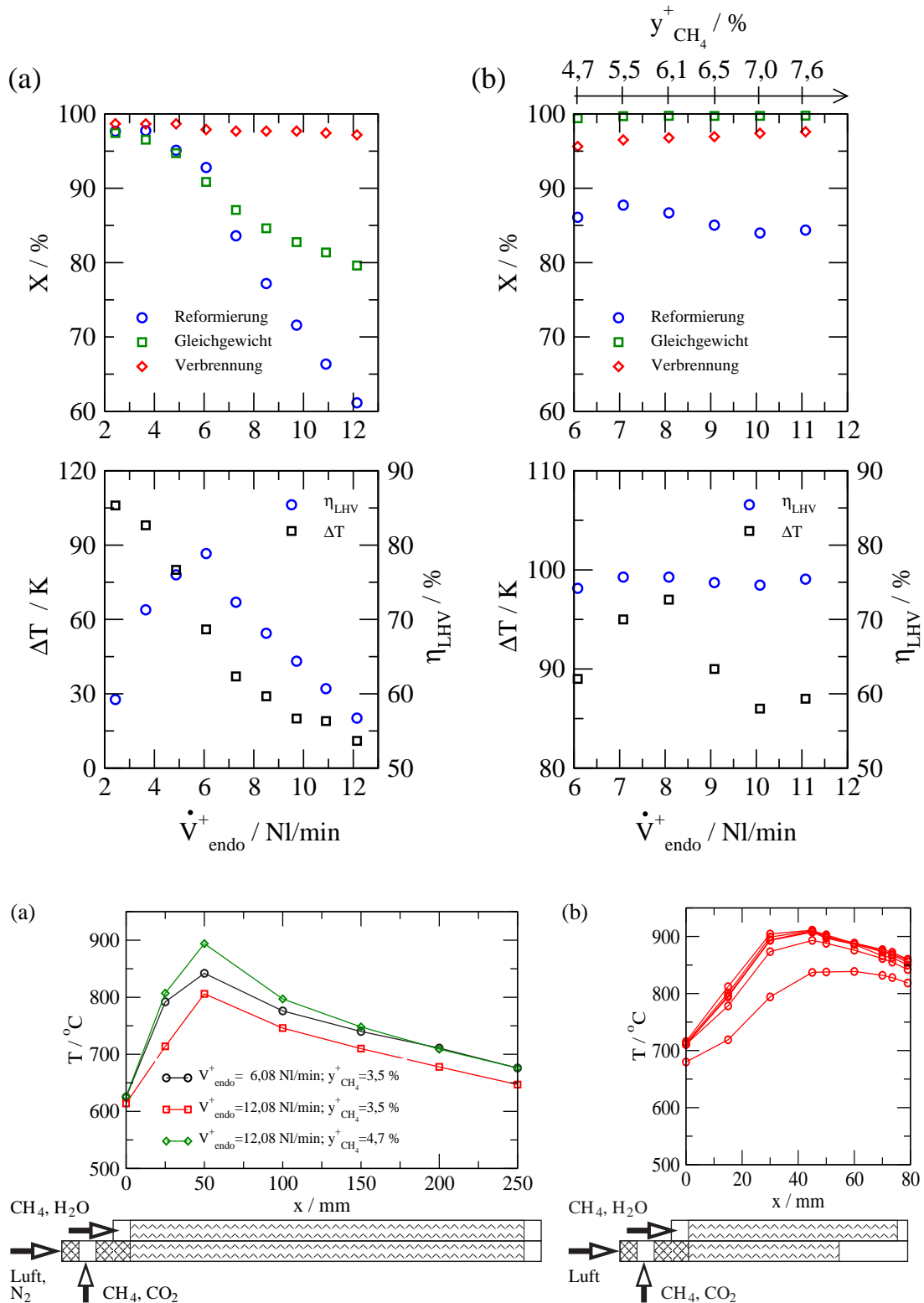


Abb. 5.26: Relativer Methanumsatz X und Gleichgewichtsumsatz bei Reaktorablauf-temperatur (oben) sowie Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf ΔT und Reaktorwirkungsgrad η_{LHV} (Mitte) und Temperaturprofile (unten) als Funktion der reformiergasseitigen Last für die Konfigurationen (a) und (b). In Konfiguration (a) wurde zunächst \dot{V}_{endo}^+ verändert ohne das Brenngas anzupassen. In Konfiguration (b) wurde die Brenngaszulaufkonzentration $y_{CH_4,exo}^+$ proportional zu \dot{V}_{endo}^+ angepasst.

Reformiergas		Brenngas		Effizienz	
\dot{V}_{endo}^+	X_{endo}	$y_{CH_4}^+$	X_{exo}	ΔT	η_{LHV}
<i>Nl/min</i>	%	%	%	<i>K</i>	%
6,08	92,2	3,5	98,7	57	77
12,15	61,1	3,5	97,2	11	57
12,15	84,6	4,7	99,0	50	77

Tab. 5.8: Gegenüber Tab. 5.6 geänderte Versuchsbedingungen und resultierende charakteristische Kenngrößen für die Reaktorkonfiguration (a) bei Variation von \dot{V}_{endo}^+ ohne und mit angepasster Brenngaszulaufrkonzentration gemäß den stationären Temperaturprofilen in Abb. 5.26 links unten.

Temperaturprofile in Abb. 5.26 (a) und die charakteristischen Kenngrößen in Tab. 5.8 zeigen, führt die erhöhte Brennstoffkonzentration zur vollständigen Verbrennung des Methans und zur Ausbildung einer höheren Maximaltemperatur 50mm nach Eintritt in den Reaktionsbereich. Der reformiergasseitige Methanumsatz steigt von 61% auf 85%. Die Reformierungsreaktion ist bei der vorliegenden Verweilzeit und dem erhöhten Temperaturniveau im Reaktionsbereich weiterhin durch die Reaktionskinetik limitiert. Für die Rückgewinnung der Latentwärme aus den Prozessgasen in einem wärmeintegrierten Konzept verbleibt eine ausreichende treibende Temperaturdifferenz von etwa 50K . Dennoch ist die Länge der Reaktionszonen der Konfiguration (a) weiterhin überdimensioniert, so dass das Temperaturniveau im hinteren Reaktionsabschnitt stark abfällt. Eine weitere Lasterhöhung unter kontrollierten Reaktionsbedingungen ist nur durch eine verteilte Brennstoffzuführung realisierbar. Gegenüber der Konfiguration (a) kann die volumenspezifische Leistung der Konfiguration (b) aufgrund der kürzeren Reaktionszone wesentlich gesteigert werden (Abb. 5.26 (b)). Dabei wurde die Brennstoffmenge für eine Erhöhung des Reformiergasdurchsatzes auf $\dot{V}_{endo} = 7,08 \text{ Nl/min}$ an den Wärmebedarf der endothermen Reaktion angepasst. Anschließend wurde bei allen weiteren Laststeigerungen die zugeführte Brennstoffmenge so limitiert, dass die (gemessene) Maximaltemperatur von etwa 900°C nicht überschritten wurde. Auffallend ist, dass unter diesen Bedingungen bereits eine deutliche Abnahme der Aktivität der Brenngas- und Reformiergaskatalysatoren stattgefunden haben muss. Das zeigt ein Vergleich der erzielten Umsätze in Abb. 5.26 (b) und 5.24 (b) bzw. Tab. 5.7. Die offensichtliche thermische Desaktivierung der Katalysatoren ist erwartungsgemäß bei kurzen Verweilzeiten in der Reaktorkonfiguration (b) früher erkennbar, während bei ausreichender Verweilzeit in der Konfiguration (a) kein wesentlicher Aktivitätsverlust zu beobachten war. Dies verdeutlicht nochmals die größere Sensitivität bei kurzen Verweilzeiten. Dennoch kann der Methanumsatz selbst bei sehr hoher reformiergasseitiger Last auf einem

nahezu konstanten Niveau von 85% stabilisiert werden. Die Verbrennung verläuft bei hoher Last und hohen Brennstoffkonzentrationen nahezu vollständig ab. Im betrachteten Lastbereich stellte sich ein guter Reaktorwirkungsgrad von 74-76% ein. Die Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zulauf ist mit 88-95K ausreichend für eine effiziente Rückgewinnung der Latentwärme der heißen Prozessgase. Die Ergebnisse der Konfiguration (b) machen deutlich, dass eine effiziente und kontrollierte, thermische Kopplung selbst bei sehr hohen Brennstoffkonzentrationen von maximal 7,6% Methan und hoher Raum-Zeit-Ausbeute möglich ist. Dadurch kann die Reformierungsreaktion mit einer adiabaten Temperaturabsenkung von ca. 920K ausreichend mit Wärme versorgt und die Verbrennungsreaktion mit einer adiabaten Temperaturerhöhung von etwa 1475K auf einem Temperaturniveau von unter 900°C stabilisiert werden. Die übertragene, mittlere Wärmestromdichte beträgt bei maximaler Last 15,5 W/cm². Die Raum-Zeit-Ausbeute kann von 183 unter Referenzbedingungen auf 317 *Nl/min/l* Wasserstoff gesteigert werden. Dies entspricht einer mehr als 3-fachen volumenspezifischen Leistung in der Reaktorkonfiguration (b) gegenüber (a) bei maximaler Last und einem reformiergasseitigen Methanumsatz von etwa 85%.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Lastwechselverhalten bestätigen die jeweiligen Vor- und Nachteile der Varianten (a) und (b). Die Variante (a) zeichnet sich durch ein robustes Betriebsverhalten in einem weiten Lastbereich bei mäßiger volumenspezifischer Leistung aus. Ihr Nachteil ist der ausgeprägte Temperaturabfall zum Reaktorende, der den Reformiergasumsatz und die Wärmerückgewinnung beeinträchtigen kann.

Demgegenüber zeichnet sich die Variante (b) aufgrund des höheren, volumenspezifischen Durchsatzes durch ein für den Reformierprozess günstigeres Temperaturprofil aus. Allerdings reagiert der Umsatz durch die verkürzte Verweilzeit von Brenn- und Reformiergas viel empfindlicher auf Änderungen der Betriebsbedingungen und insbesondere auf eine Katalysatordeaktivierung.

Durch eine verteilte Brennstoffzufuhr könnten die jeweiligen Vorteile beider Varianten vereint werden. Das soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

5.3.4 Temperaturführung und Lastspreizung durch Verteilung des Brennstoffs

Nach dem erfolgreichen Nachweis der Leistungsfähigkeit des Faltreaktorprinzips mit Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich wurde das Reaktorverhalten bei verteilter Zuführung des Brennstoffs über drei Einspeisungen untersucht. Dadurch soll eine kontrollierte Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion über den vollen Lastbereich ermöglicht werden. In Tab. 5.9 sind die Versuchsbedingungen der Reaktorkonfiguration (a) mit einer einzelnen Brennstoffeinspeisung und der Konfiguration (b) mit Zuführung des Brennstoffs über drei Einspeisungen gemäß Abb. 5.20 gegenübergestellt. Die verteilte Wärmezufuhr soll ein kontinuierlich

	Reformiergas			Brenngas			Temperaturen		
	\dot{V}_{endo}^+	S/C	\dot{V}_{exo}^+	$\dot{V}_{CH_4}^+$	1/2/3	$\dot{V}_{CO_2}^+$	1/2/3	T^+	T_H
	Nl/min		Nl/min	Nl/min	%	Nl/min	%	°C	°C
(a)	12,15	3	16,9	0,8	–	0,8	–	612	800
(b)	12,15	3	16,9	1,26	84,2/7,9/7,9	1,79	8,4/41,3/50,3	699	800

Tab. 5.9: Versuchsbedingungen für die Reaktorkonfiguration (a) mit einer einzelnen Brennstoffeinspeisung und für die Konfiguration (b) mit drei Einspeisungen.

ansteigendes Temperaturprofil mit Maximaltemperatur am Ende der endothermen Reaktionszone ermöglichen. Ein solches Temperaturprofil ist sowohl hinsichtlich eines hohen Reformiergasumsatzes wie einer guten Wärmerückgewinnung optimal. Die Verteilung des Brennstoffs ergibt sich zum einen aus dem lokalen Wärmebedarf der Reformierungsreaktion in den drei Reaktionszonen und zum anderen aus der Forderung nach einem moderaten Temperaturverlauf. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass der mit dem Zulauf zugeführte Brennstoff zu Beginn der Reaktionszone abreagiert und eine Akkumulation des Brennstoffs in den stromabwärts folgenden Reaktionszonen vermieden wird. Andernfalls könnte ein spontanes Abreagieren des akkumulierten Brennstoffs zur Ausbildung extremer Temperaturspitzen führen.

Setzt man im ersten Reaktionsabschnitt isotherme Bedingungen und eine gleichgewichtskontrollierte Reformierungsreaktion voraus, so ergibt sich auf einem Temperaturniveau von 600 - 700°C ein Gleichgewichtsumsatz von 77 - 97% mit einem entsprechenden Wärmebedarf. Aus diesem Grund wurde zur Vermeidung einer starken Temperaturabsenkung am Eintritt in die erste Reaktionszone bereits 84% des gesamten Brennstoffs an der ersten Einspeisung zudosiert (lokale Methankonzentration von 7%). Der verbleibende Brennstoff wird gleichmäßig auf die beiden Nacheinspeisungen verteilt. Die erhöhte CO_2 -Zudosierung in die Seitenströme dient im wesentlichen der besseren Einmischung der geringen Methanmengen in den Hauptstrom. Insgesamt werden bei verteilter Brennstoffzuführung brenngasseitig 57,5% mehr Methan eingesetzt und die Zulaufströme werden stärker vorgewärmt als in der Reaktorkonfiguration (a) mit nur einer einzigen Brennstoffeinspeisung. Dadurch wird eine ausreichend hohe Ablauftemperatur und ein entsprechend hoher Reformiergasumsatz sichergestellt.

Abb. 5.27 zeigt den stationären Temperaturverlauf der Konfiguration (a) mit nur einer Brennstoffzuführung und den Verlauf der Konfiguration (b) mit drei Einspeisungen. In Tab. 5.10 sind die Leistungsdaten der beiden Konfigurationen zusammengefasst. Bei verteilter Brennstoffzufuhr stellt sich ein sehr günstiger Temperaturverlauf mit moderaten Maximaltemperaturen auf dem Niveau der Austrittstemperatur ein. Zwischen Ab- und Zulauf verbleibt eine ausreichende Temperaturdifferenz von 95K für eine

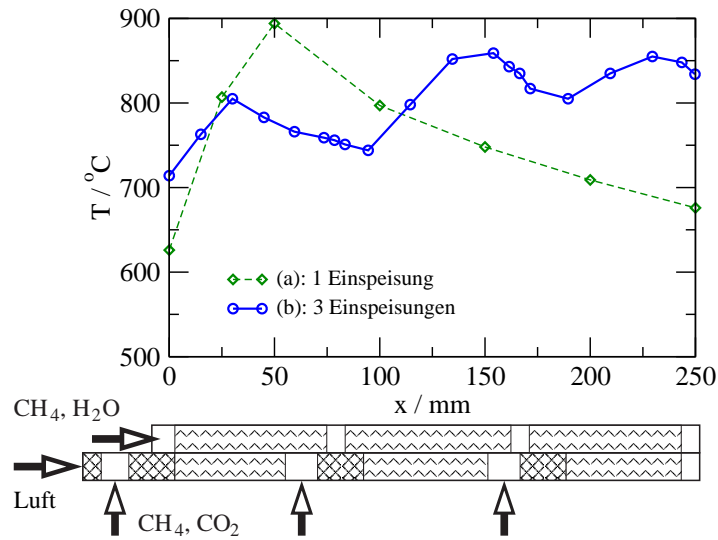


Abb. 5.27: Einfluss der Brennstoffverteilung auf das stationäre Temperaturprofil bei Gleichstromführung in der Reaktorkonfiguration (b) im Vergleich zur Konfiguration (a) mit nur einer Einspeisung.

effiziente Wärmeintegration. Aus der verteilten Zuführung des Brennstoffs resultiert eine signifikante Verbesserung des reformiergasseitigen Umsatzes auf 96%, wodurch der Wirkungsgrad des Reaktors auf 84% ansteigt. Das chemische Gleichgewicht wird trotz der höheren Temperaturen bei der vorgegebenen Verweilzeit nicht erreicht.

Die volumenspezifische Wasserstoffproduktion (RZA) ist nahezu identisch für die beiden Konfigurationen. Dies ist eine Folge der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Wassergas-Shift-Reaktion zu CO in (b) bedingt durch die höhere Ablauftemperatur im Vergleich zu (a).

Allerdings hatte sich die kurze Verweilzeit des stark verdünnten Methan/Luft-Gemischs im zweiten und dritten Reaktionsabschnitt ($y_{CH_4} \leq 1\%$) in Verbindung mit dem moderaten Temperaturniveau als problematisch erwiesen. Bei verteilter

	Reformiergas			Brenngas	Effizienz	
	X_{endo}	RZA	H_2/CO	X_{exo}	ΔT	η_{LHV}
	%	$Nl H_2/min/l$		%	K	%
(a)	84,6	102,7	7,4	99,0	50	77
(b)	96,5	106,2	4,8	86,7	95	84

Tab. 5.10: Leistungsdaten für die Reaktorkonfiguration (a) mit einer und für die Konfiguration (b) mit drei Brennstoffeinspeisungen.

Brennstoffzuführung kommt es in den kurzen Reaktionsabschnitten der Konfiguration (b) nur zu einem brenngasseitigen Methanumsatz von 87%.

Abschließend wurde das Lastspreizungsverhalten des Gleichstromkonzepts mit verteilter Brennstoffzuführung in der Reaktorkonfiguration (b) untersucht. Die Versuchsbedingungen der Lastvariation sind in Tab. 5.11 zusammengefasst und die zugehörigen Leistungsdaten und stationären Temperaturprofile sind in Abb. 5.28 dargestellt. Zur Ergänzung sind die Temperaturen am Reformiergasablauf gespreizt dargestellt.

Die lokalen Brennstoffkonzentrationen betragen in Abhängigkeit von der reformiergasseitigen Last \dot{V}_{endo}^+ an der ersten Einspeisung 6,3-7,1% und an den beiden Nacheinspeisungen 0,5-2,2% Methan. Das CO_2 im Seitenstrom dient erneut im wesentlichen der Erhöhung des Seitenstroms zur besseren Einmischung der geringen Methanmengen in den Hauptstrom. Der reformiergasseitige Methanumsatz nimmt mit zunehmender Last von 98,6 auf 96,5% ab. Der brenngasseitige Methanumsatz bleibt mit 84-89% im betrachteten Lastbereich durch das moderate Temperaturniveau und die kurze Verweilzeit im exothermen Reaktionsbereich unvollständig. Die Temperaturdifferenz zwischen den Messstellen im Reaktionsraum und dem seitlichen Thermoelement auf der Außenschale beträgt am Reaktorablauf etwa 25-75K. Diese Temperaturdifferenz kann offensichtlich auf die unvollständige Verbrennung zurückgeführt werden. Zwischen Ab- und Zulauf stellt sich eine Temperaturdifferenz von 118-125K ein. Der Reaktorwirkungsgrad liegt unabhängig von der Last bei etwa 85%. Die Limitierung des Brenngasumsatzes kann einerseits durch eine Anhebung des Temperaturniveaus im Reaktionsbereich, d.h. eine stärkere Vorwärmung der Zulaufströme und andererseits durch eine größere Verweilzeit am Brenngaskatalysator, d.h. zusätzliches Katalysatorvolumen kompensiert werden.

Reformiergas				Brenngas			Temperaturen	
\dot{V}_{endo}^+	S/C	\dot{V}_{exo}^+	$\dot{V}_{CH_4}^+$	1/2/3	$\dot{V}_{CO_2}^+$	1/2/3	T^+	T_H
Nl/min		Nl/min	Nl/min	%	Nl/min	%	°C	°C
7,95	3	14,65	0,96	79,2/10,4/10,4	1,89	13,2/39,2/47,6	692	800
9,20	3	14,70	1,10	76,4/14,2/9,4	1,84	10,9/40,2/48,9	697	800
12,15	3	16,90	1,26	84,2/7,9/7,9	1,79	8,4/41,3/50,3	699	800
14,00	3	17,00	1,46	72,6/20,6/6,8	1,64	0/45,1/54,9	695	800

Tab. 5.11: Betriebsbedingungen der Lastwechselversuche in der Reaktorkonfiguration (b) mit verteilter Brennstoffzuführung.

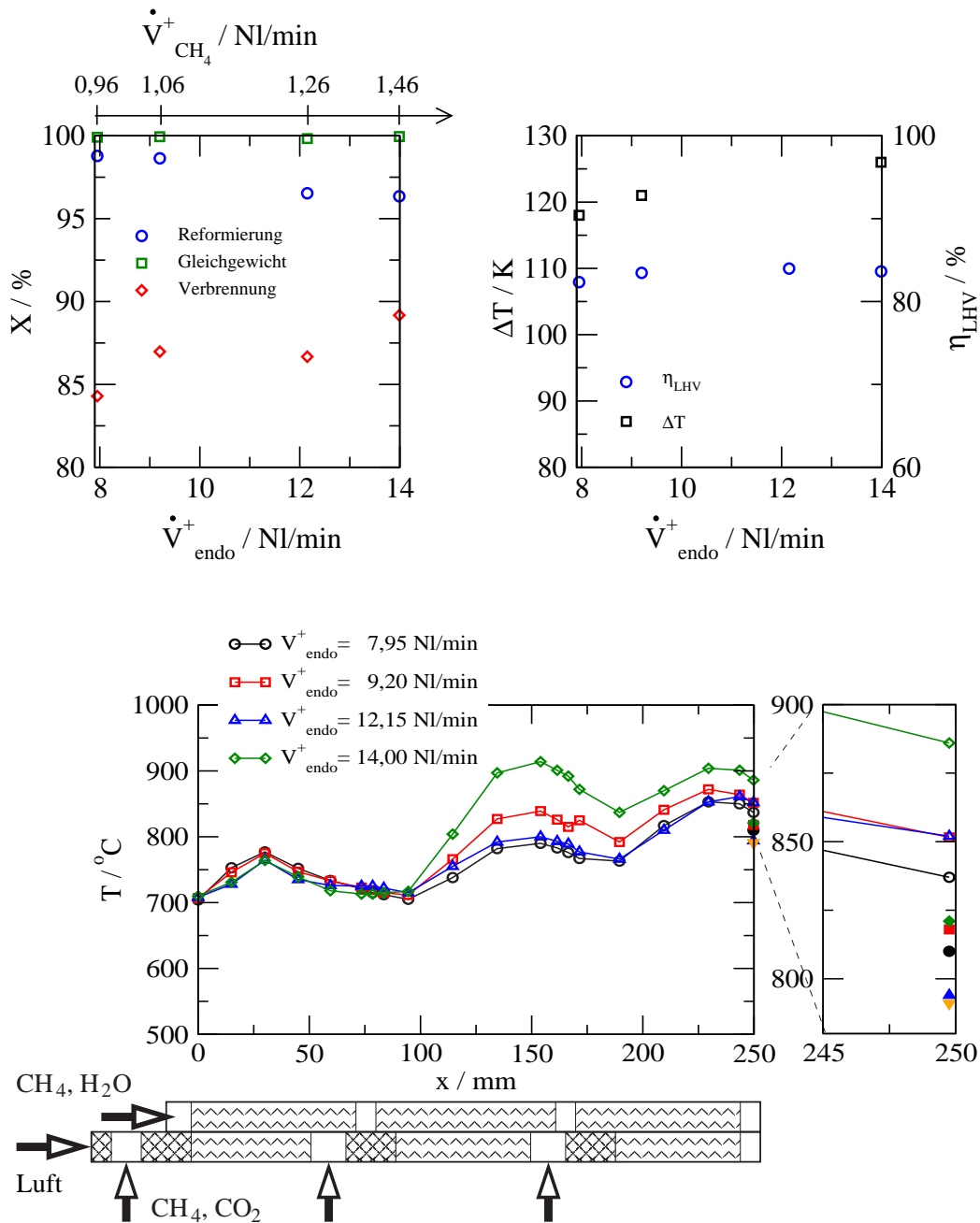


Abb. 5.28: Charakteristische Größen (oben) und stationäre Temperaturprofile (unten) in Abhängigkeit von der reformiergasseitigen Last bei Gleichstromführung in der Reaktorkonfiguration (b) mit verteilter Brennstoffzuführung. Die Reaktorablauftemperaturen, gemessen mit dem seitlich angebrachten verschiebbaren Thermoelement (offene Symbole) und gemessen mit dem festen Thermoelement im Reformiergasablaufkanal (geschlossene Symbole) sind rechts unten gespreizt dargestellt.

5.3.5 Verifikation des Reaktormodells

In Abschn. 5.1 wurde die Kinetik der Methan-Dampfreformierung unter isothermen Bedingungen vermessen und die relevanten Kinetikparameter durch Anpassung bestimmt. Demgegenüber erfolgte die Untersuchung der homogenen und katalytischen Verbrennung von Methan und Wasserstoff weitgehend qualitativ. Da diese Versuche zeigten, dass die Methanverbrennung im technisch relevanten Parameterbereich ($y_{CH_4}^+ < 6\%$) stets katalytisch abläuft, muss zur Modellierung der vorstehenden Versuche zur Kopplung der beiden Reaktionen nur die Kinetik der katalytischen Methanverbrennung für den eingesetzten Katalysator parametrisiert werden. Diese Parametrisierung erfolgt für den Ansatz nach Gl. 3.48 und 3.49 durch Vorgabe der Aktivierungsenergie $E_{CH_4,exo}^c = 74 \text{ kJ/mol}$ und Anpassung des Stoßfaktors an die Versuchsergebnisse mit der Reaktorkonfiguration (a) aus Abschn. 5.3.3.1. Die Anpassung ergab einen Wert von $k_{CH_4,exo}^c = 20 \text{ kmol/m}^2/\text{s}/\text{bar}$. Abb. 5.29 veranschaulicht die dadurch erzielte gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment im technisch relevanten Bereich für Brennstoffkonzentrationen von mehr als 3,5%. Im kinetisch kontrollierten Bereich von Reformierung und Verbrennung treten dagegen nennenswerte Abweichungen zwischen Messungen und Berechnungen auf. Die Ablauftemperatur und der reformiergasseitige Umsatz werden durch das Modell etwas unterschätzt. Dennoch gibt das Berechnungsmodell die Messergebnisse im relevanten Betriebsbereich sehr gut wieder, so dass eine zuverlässige Auslegung des wärmeintegrierten Faltreaktors möglich erscheint.

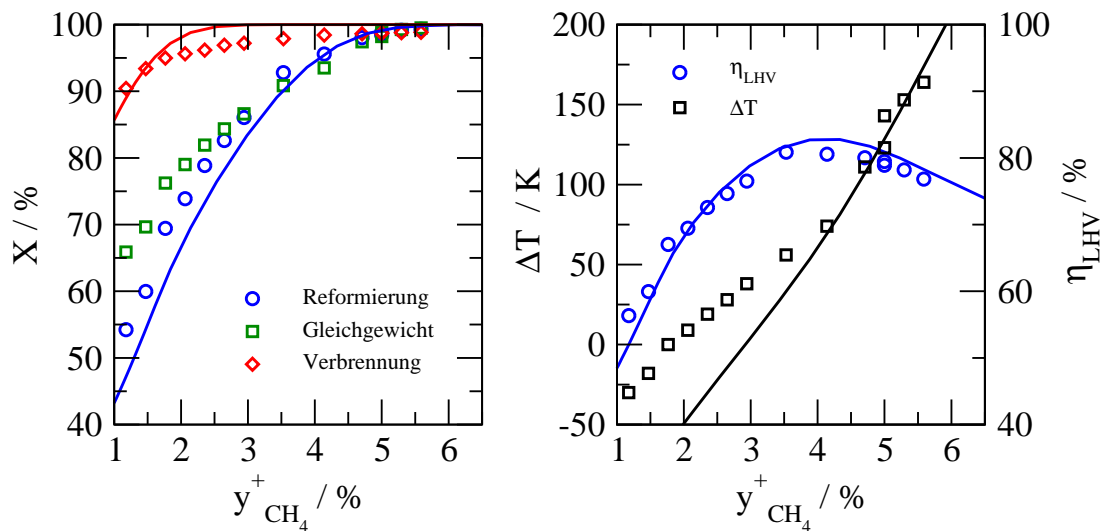


Abb. 5.29: Gegenüberstellung von Experiment (Symbole) und Simulation (Linien) zur Kopplung von Reformierung und Verbrennung von Methan in der Reaktorkonfiguration (a) bei Gleichstromführung der Prozessgase nach Abschn. 5.3.3.1 (Abb. 5.24) anhand der charakteristischen Kenngrößen als Funktion der Brennstoffmenge und Brennstoffverdünnung im stationären Zustand.

Aus den experimentellen Untersuchungen zur Verbrennung von Methan und Wasserstoff sowie zur Kopplung von Reformierung und Verbrennung lassen sich darüber hinaus die folgenden Erkenntnisse ableiten: Die katalytische Wasserstoffverbrennung zündet bei Raumtemperatur und läuft bereits für Temperaturen von 300°C stofftransportkontrolliert ab. Im relevanten Betriebsbereich zündet die homogene Wasserstoffverbrennung für Temperaturen von mehr als 500°C bereits für sehr kleine Konzentrationen und die homogene Methanverbrennung für Temperaturen über 1000°C für Konzentrationen oberhalb von 6%. Basierend auf diesen semi-quantitativen Erkenntnissen wurden die Stoßfaktoren der katalytischen und homogenen Wasserstoffverbrennung sowie der homogenen Methanverbrennung für die Ansätze in Abschn. 3.2.3.2 festgelegt. In Tabelle 3.2 sind die daraus resultierenden Modellparameter zusammengefasst.

5.4 Zusammenfassung

Die experimentellen Untersuchungen in Modellreaktoren zur Wasserdampfreformierung von Methan, zur Kontrolle der Verbrennung von Methan und Wasserstoff sowie zur Kopplung der beiden Reaktionen bei Gleichstromführung haben Aufschluss über die notwendigen Prozessbedingungen gegeben.

Die Raum-Zeit-Ausbeute der Wasserdampfreformierung von Methan ist für Temperaturen unter 600°C durch die Reaktionskinetik und ab 700°C durch das chemische Gleichgewicht begrenzt. Der spezifische Wärmebedarf für die geforderte Reformierleistung beträgt $4,5 \text{ W/cm}^2$ unter gleichgewichtskontrollierten Bedingungen. Die Bereitstellung der Wärme auf einem Temperaturniveau von mindestens 750°C setzt eine große spezifische Wärmeübertragungsfläche und einen sehr guten Wärmedurchgang zwischen Brenngas- und Reformiergaskatalysator voraus.

Die energieeffiziente Wärmeversorgung der Reformierungsreaktion erfordert darüber hinaus eine kontrollierte Temperaturführung im Reaktionsbereich. Die Untersuchungen zur Kontrolle der Verbrennungsreaktion in einem Einkanalreaktor haben die bessere Eignung des Brennstoffs Methan gegenüber Wasserstoff aufgezeigt. Während bereits kleine Mengen an Wasserstoff im Brennstoff zu einem unkontrollierten, vorzeitigen Zünden der Verbrennung in der Gasphase unter Ausbildung extremer Temperaturspitzen führen, kann die Methanverbrennung im technisch relevanten Betriebsbereich für Konzentrationen unter 6% und in einem Temperaturbereich bis 1000°C mit einer maximalen Wärmestromdichte von etwa 20 W/cm^2 katalytisch kontrolliert durchgeführt werden. Dennoch ist die exotherme Reaktion unter diesen Bedingungen bereits nach etwa $30\text{-}40\text{mm}$ nach Eintritt in den Reaktionsbereich nahezu vollständig abgeschlossen. Durch die Zugabe von CO_2 kann die Hochtemperaturzone über 140mm sehr gleichmäßig ausgedehnt werden. Alternativ führt eine Verteilung des Brennstoffs auf zwei Einspeisungen zu einer Streckung des Hochtemperaturbereichs auf einem Niveau von mehr als 800°C über 100mm .

Die Experimente zur Kopplung der beiden Reaktionen in einem Gleichstrom-Dreikanalreaktor haben die Vorzüge des Gleichstrombetriebs gegenüber einer Gegen-

stromführung bestätigt. Die Überlagerung der Reaktionszonen von Verbrennung und Reformierung und die Kühlung am Eintritt in den Reaktionsabschnitt ermöglichen eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei technisch beherrschbaren Maximaltemperaturen und guter thermischer Effizienz. Die übertragene Wärmestromdichte beträgt bei maximaler Last $15,5 \text{ W/cm}^2$. Für die Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen verbleibt eine ausreichende Temperaturdifferenz. Durch eine Verteilung des Brennstoffs auf mehrere Seiteneinspeisungen konnte eine optimierte Temperaturführung im Reaktionsbereich in Abhängigkeit von der reformiergasseitigen Last eingestellt werden, was zu einer sicheren Begrenzung der Übertemperaturen auf der Brenngasseite bei hohen Lasten führte. Dabei werden zwischen 72 und 84% der insgesamt eingesetzten Brennstoffmenge dem Reaktor stirnseitig mit der Luft zugeführt, um den Wärmebedarf der endothermen Reformierung bei den vorliegenden hohen Eintrittstemperaturen zu decken.

Die gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment im technisch relevanten Betriebsbereich sollte eine zuverlässige modellbasierte Dimensionierung und Optimierung des Faltreaktors ermöglichen.

Kapitel 6

Der Prototyp des autothermen Gleichstromreformers

Die vorausgegangenen theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Kopplung der Wasserdampfreformierung von Methan mit einer katalytischen Verbrennungsreaktion in einem autothermen Wärmetauscher-Reaktor haben die Vorteile der Gleichstromführung der Prozessgase im Reaktionsbereich aufgezeigt.

Basierend auf den experimentellen Voruntersuchungen wurde mit Hilfe von Simulationsrechnungen ein Prototyp des autothermen Gleichstromreformers für eine Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ entworfen, gefertigt und getestet. Die Untersuchungen sollen die Übertragbarkeit der bisherigen Ergebnisse aus Simulation und Experiment sowie die Funktionsfähigkeit des Konzepts unter Beweis stellen.

Im Folgenden werden der Aufbau des Gleichstromreformers und der beiden Gegenstromwärmetauscher sowie konstruktive und fertigungstechnische Aspekte erläutert. Darüber hinaus wird auf die wesentlichen Elemente der Versuchsanlage eingegangen. Nachdem die Leistungsfähigkeit der Wärmetauscher ermittelt und bewertet ist, werden sowohl das stationäre als auch das Kaltstart- und Lastwechselverhalten des autothermen Gleichstromreformers vorgestellt und diskutiert.

6.1 Aufbau des Reformers und der Wärmetauscher

Kernstücke der Versuchsanlage sind ein Gleichstromreformer zur thermischen Kopplung von Reformierung und Verbrennung verbunden mit zwei separaten Gegenstromwärmetauschern zur Rückgewinnung der Latentwärme aus den heißen Prozessgasen. Sowohl der Reformer als auch die beiden Gegenstromwärmetauscher sind nach dem in Abschnitt 2.4 vorgestellten Faltapparateprinzip aufgebaut. Detaillierte Konstruktionszeichnungen der Apparate sind in Anhang A.2.4 zusammengestellt.

Abb. 6.1 veranschaulicht den Aufbau des Gleichstromreformers zur Wärmeversorgung der endothermen Wasserdampfreformierung von Methan. Das mäanderförmig gefaltete Edelstahlband trennt das Reaktorvolumen in zwei Gasräume und bildet 9 Reformiergas- und 10 Brenngaskanäle mit einer Spalthöhe von je $2,3\text{mm}$ und eine Taschentiefe von 50mm . Mit einer effektiven Länge des Faltblechs von $266,5\text{mm}$ nimmt der Gleichstromreformer ein Bauvolumen von $0,68\text{ Liter}$ ein und stellt eine Wärmeübertragungsfläche von $0,24\text{m}^2$ bereit. Nur etwa 15% des Gesamtvolumens werden durch das Faltblech und das Reaktorgehäuse und etwa 23% durch die Katalysatorstrukturen eingenommen. Durch das seitliche Ein- und Ausströmen der heißen Gase muss das Faltblech stirnseitig durch eine hochtemperaturbeständige Schweißverbindung abgedichtet sein. Die Zu- und Abströme werden durch metallische Strukturen auf die einzelnen Kanäle und über die Taschentiefe gleichmäßig verteilt. Die Gestaltung der Ein- und Ausströmbereiche sowie die Geometrie der Strukturen zur Umleitung und zur gleichmäßigen Verteilung der seitlichen Zulaufströme auf die Strömungskanäle des Faltreaktors wurde in Voruntersuchungen durch Sichtbarmachung der lokalen Strömungsverhältnisse im Zulauf bei Raumtemperatur ermittelt (Anhang A.1.1). Zur Vermeidung von Temperaturspitzen am Eintritt in den Reaktionsbereich und zur Kontrolle des Temperaturniveaus am Austritt des Reformers sowie zur Spreizung des Lastbereichs wird nur ein Teil (ca. 50 bis 65%)

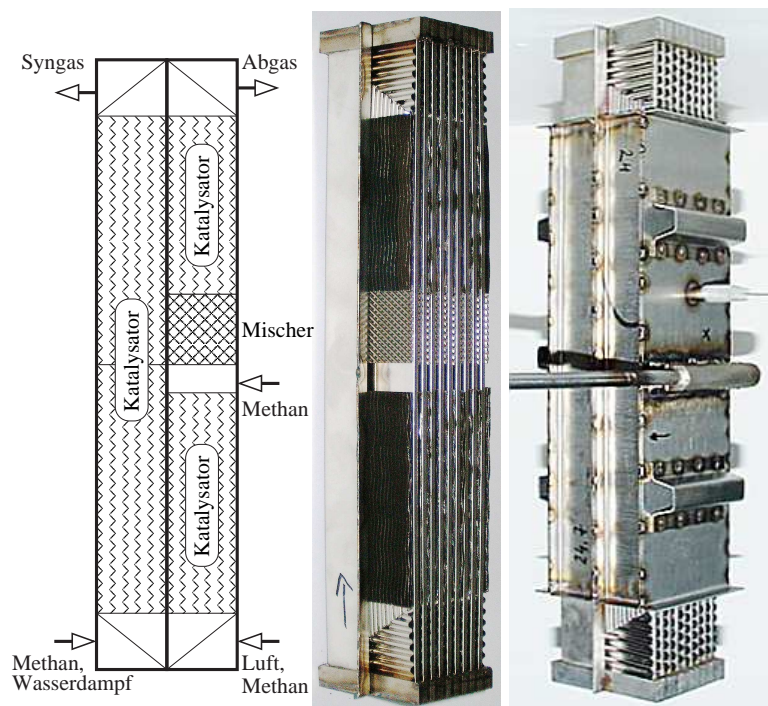


Abb. 6.1: Aufbau des Gleichstromfaltreaktors zur Kopplung von Reformierung und Verbrennung. Schemaskizze (links) und Foto des Prototyp-Reformers mit Blick auf die Brenngasse ohne (Mitte) und mit Reaktorteilgehäuse (rechts).

des Brennstoffs Methan kurz vor Eintritt in den Reaktor der Brennluft zugeführt. Der Rest des Methans wird in der Mitte des Reaktors über eine Nacheinspeisung mit Hilfe eines Brenngasverteilers in den Hauptstrom eingemischt. Dazu ist der Reformer, wie in Abb. 6.1 dargestellt, mit Katalysatorstrukturen, statischen Mischern und im Zu- und Ablauf mit Ein- und Auslaufstrukturen bestückt. Der Brenngasverteiler im Zulauf (Abschn. A.2.5 im Anhang) des Reformers besteht aus einem einseitig verschlossenen Edelstahlrohr mit je 5 Auslassbohrungen von $0,28\text{mm}$ Bohrungsdurchmesser. Die Bohrungen sind jeweils im Winkel von 45° zur Hauptströmungsrichtung angeordnet. Das Rohr ist seitlich in den Zulaufstutzen der Brenngasseite eingebaut. Die Brenngasverteilerleiste in der Mitte der Reformerstufe enthält 11 Auslassbohrungen mit einem Durchmesser von $0,28\text{mm}$ durch die eine gleichmäßige Verteilung des Brennstoffs auf die 11 Brenngaskanäle erfolgt (Abschn. A.2.5 im Anhang). Die Längen der Reaktionszonen von Verbrennung und Reformierung können der Abb. A.7 im Anhang und die Abmessungen der Katalysatorstrukturen können der Tab. 5.5 entnommen werden.

Im Gegensatz zu dem in den Voruntersuchungen (Kap. 5) eingesetzten Pt-Katalysator wurde für den Prototyp-Reformer sowohl auf der Brenngas- wie auf der Reformiergasseite ein kommerziell erhältlicher Oxidationskatalysator der Firma Engelhard mit Palladium als aktiver Komponente eingesetzt. Er ist auf der gleichen profilierten Blechstruktur wie der Pt-Katalysator der Voruntersuchungen aufgebracht. Vorausgegangene Aktivitätsmessungen zur Verbrennung und zur Wasserdampfreformierung von Methan in einem Einkanalreaktor haben eine mit den bisher eingesetzten Pt-beschichteten Katalysatorstrukturen vergleichbare, gute Aktivität der Pd-Katalysatoren gezeigt.

Im Zuge der Fertigung des Gleichstromfaltreaktors erwies sich zunächst die stirnseitige Schweißverbindung als kritisch. Dabei kam es zu Spannungsrissen im Faltblech unterhalb der eingeschweißten Stege an den Enden des Reaktors und somit zur irreversiblen Schädigung des Bauteils. Die Risse wurden offensichtlich durch thermisch induzierte Spannungen während dem Schweißvorgang an den Stirnseiten hervorgerufen. Durch eine modifizierte Abfolge der Fertigungsschritte und insbesondere einem Schweißvorgang mit gezielten Unterbrechungen zur Abkühlung des Bauteils konnte die gasdichte Schweißverbindung der Reaktorenden erfolgreich realisiert werden. Das die Faltung (Abb. 6.1, Mitte) umfassende Reaktorgehäuse besteht aus einem Mittelteil (Abb. 6.1, rechts) und den beiden Endteilen mit den vier Zulauf- und Ablaufstutzen, die mit den Reaktorenden verschweißt sind. Nach Auftrennen der Schweißnähte können die beiden Gehäusemittelstücke, die die Faltung abdecken, entfernt werden. Dadurch wird ein Austausch der Katalysatorstrukturen auf der Brenngas- oder/und Reformiergasseite möglich.

Der Aufbau der beiden baugleichen Wärmetauscher ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die zugehörigen Konstruktionszeichnungen mit den wesentlichen Abmessungen sind in Abb. A.8 im Anhang enthalten. Die alternierend angeordneten Kanäle haben eine

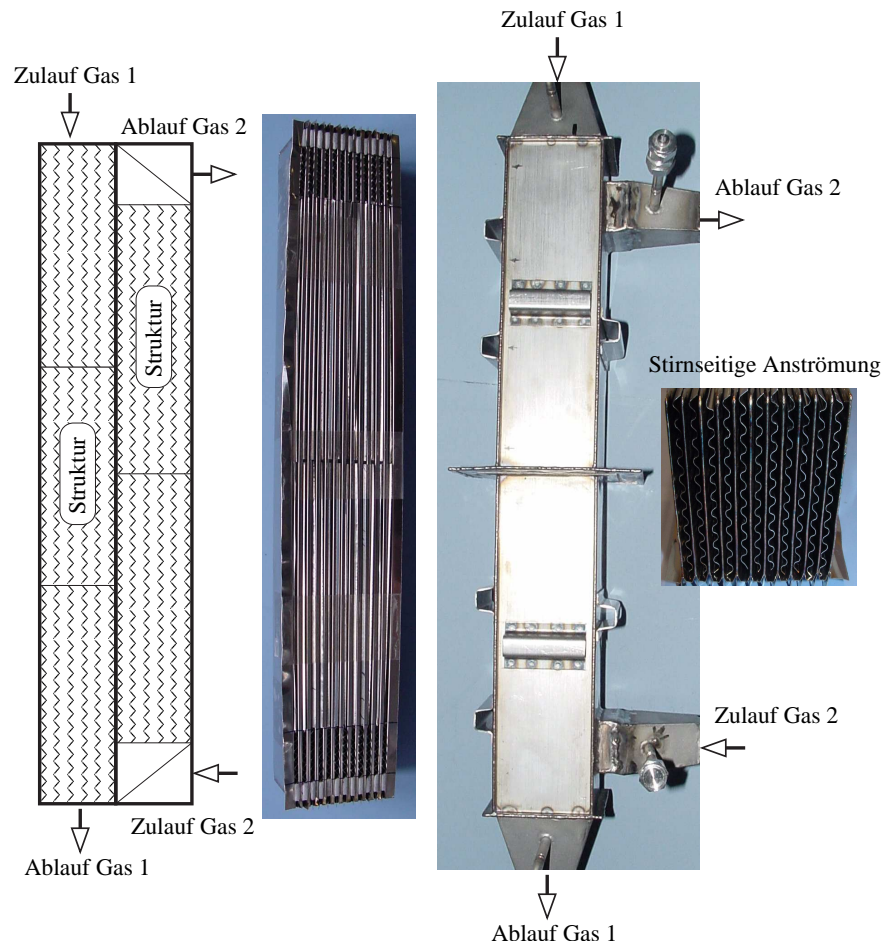


Abb. 6.2: Schemaskizze und Fotos der Gegenstromwärmetauscher zur Wärmerückgewinnung

Höhe von je 2mm und eine Taschentiefe von 50mm . Jeder zweite Kanal wird an den Stirnseiten gasdicht verschweißt, so dass das kalte Gas stirnseitig einströmt und auf 11 Kanäle verteilt wird. Das heiße Gas wird am anderen Ende des Apparats seitlich zugeführt und auf 12 Kanäle gleichmäßig verteilt. Zur mechanischen Abstützung der Kanäle und zur Verbesserung des Wärmetransports zwischen heißem und kaltem Gas sind die Kanäle mit unbeschichteten, metallischen Wellstrukturen bestückt. Zur Kompensation der beim An- und Abfahren sowie bei größeren Lastsprüngen erwarteten unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen von Kaltblech und Gehäuse besitzt jeder Wärmetauscher den in Abb. 6.2 und 6.3 erkennbaren Dehnungsbalg in der Gehäusemitte. Zur Verhinderung von Verformungen wurden die großen Gehäuseflächen der Wärmetauscher und des Reformers durch die in Abb. 6.1 und 6.2 erkennbaren Querrippen versteift.

Der Wärmetauscher hat ein Bauvolumen von $0,98\text{ Liter}$ (ohne Stützen) und bietet eine Fläche von $0,4\text{m}^2$ zur Wärmeübertragung. Etwa 28% des Bauvolumens werden

durch die Wellstrukturen, das Faltblech und das Apparategehäuse eingenommen. Das Gehäuse und das Faltblech der Wärmetauscher und des Reformers sind aus dem temperatur- und verzunderungsbeständigen Edelstahl 1.4835 (Outokumpu, 2004).

Der Gesamtaufbau des autothermen Prototyp-Reformers zur Synthesegaserzeugung durch Dampfreformierung von Methan ist in Abb. 6.3 abgebildet. Die Verschaltung der Apparate ermöglicht eine effiziente Wärmerückgewinnung aus den heißen Prozessgasen von Verbrennung und Reformierung. Dabei lag die Herausforderung in einer möglichst kurzen Verbindung zwischen den heißen Zu- und Abläufen der Wärmetauscher und des Reformers, um die Wärmeverluste an die Umgebung zu minimieren. Während die Wärmeverluste am Übergang zwischen dem heißen Ablauf der Wärmetauscher und dem Zulauf des Reformers durch zusätzliche Brennstoffzufuhr im Reformer kompensiert werden können, ist eine Kompensation der Wärmeverluste

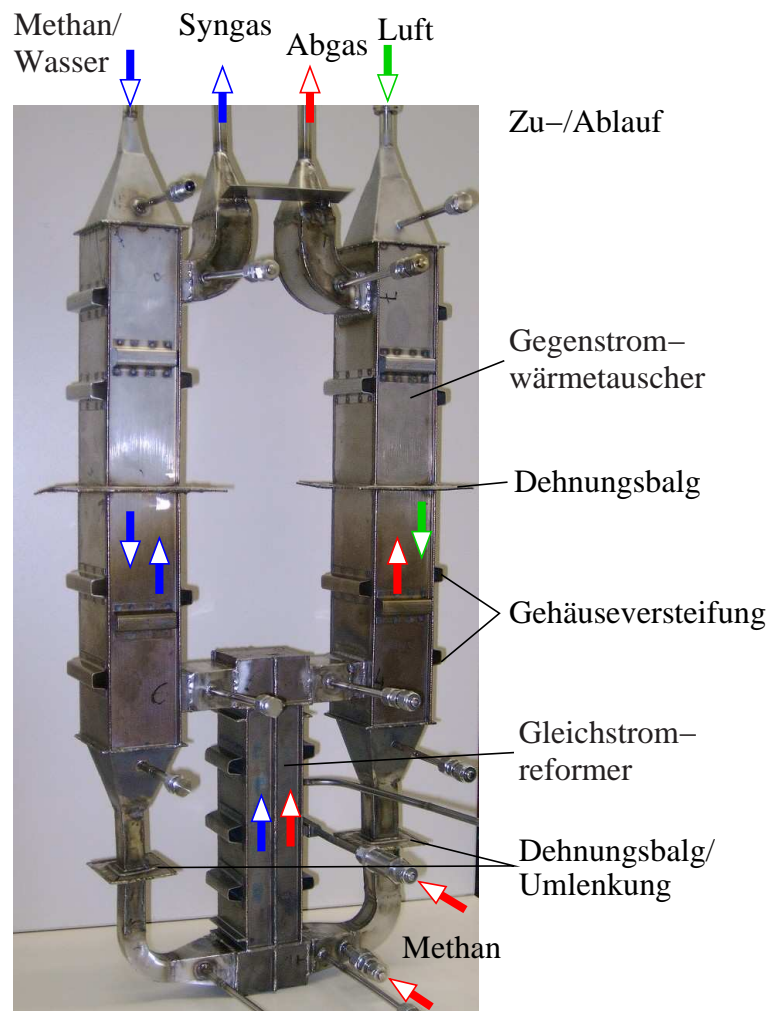


Abb. 6.3: Foto der Gesamtanlage des autothermen Reformers

am Übergang zwischen Reformerablauf und Zulauf des Wärmetauschers nicht möglich. Daher wird der Reformerablauf wie in Abb. 6.3 zu erkennen über kurze Stutzen mit den Wärmetauschern verbunden, während in den Verbindungsstutzen zwischen Wärmetauscher und Reformierzulauf je ein Dehnungsbalg Differenzen in der thermischen Ausdehnung der Bauteile kompensieren kann.

6.2 Versuchsanlage

In diesem Abschnitt wird die Einbindung des Reaktoraufbaus in die Versuchsanlage und die zugehörige Anlagenperipherie und Anlagensteuerung sowie die eingesetzte Messtechnik beschrieben. Abb. 6.4 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage in einem Fließbild. Die Dosierung der gasförmigen Einsatzstoffe, Methan, Stickstoff, Luft und Wasserstoff erfolgt mit Massendurchflussreglern. Zur Bereitstellung des reformier-

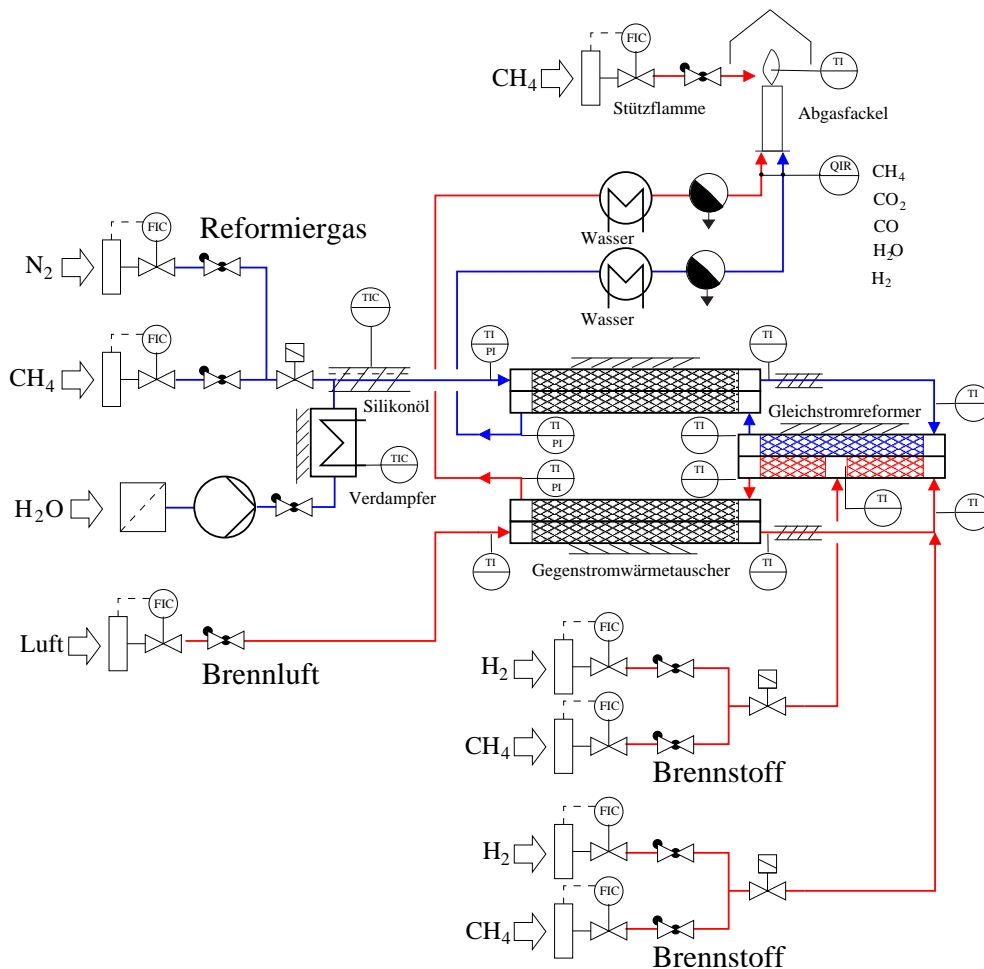


Abb. 6.4: Fließbild der Versuchsanlage zur Synthesegasherstellung durch Dampfreformierung von Methan in einem autothermen Gleichstromfaltreaktor.

gasseitigen Wasserdampfs kommt eine HPLC-Pumpe (*Shimadzu, LC-8A*) und ein am Institut entwickelter, ölbeheizter Kapillarverdampfer (Friedrich et al., 2004) für eine maximale Wassermenge von 5 kg/h zum Einsatz. Das synthetische Silikonöl wird über zwei Thermostatheizungen mit einer elektrischen Leistung von 2,15 und 3,15 kW auf 200°C temperiert und mit einer Tauchpumpe (*Brinkmann*) durch den Außenraum des Kapillarverdampfers gefördert. Das Methan wird dem stark überhitzten Wasserdampf zugeführt und mit Hilfe eines statischen Flügelmischers gleichmäßig verteilt. Der kurze Übergang zwischen Verdampferaustritt und Wärmetauscherzulauf wird während des Anfahrvorgangs zur Vermeidung von Kondensation durch eine elektrische Heizschnur temperiert. Die öl- und wasserfreie Druckluft wird dem brenngasseitigen Wärmetauscher über einen Massendurchflussregler direkt zugeführt. Der Brennstoff wird der Brennluft erst kurz vor Eintritt in den Reformer und in der Mitte des Reaktors über separate Massendurchflussregler zudosiert. Für die Aufheizung des kalten Reaktors auf die Zündtemperatur der Methanverbrennung wird Wasserstoff mit einer Konzentration von ca. 3-4% im Zulauf der beiden Verbrennungszonen als Brenngas eingesetzt und über je einen separaten Massendurchflussregler dosiert. Sobald im Reformer ein Temperaturniveau von etwa 350°C überschritten wird, wird der Wasserstoff durch Methan als Brenngas ersetzt. Im Störfall kann die Dosierung der brennbaren Gase über elektrisch ansteuerbare Magnetabsperrentile unterbunden werden. Zudem verhindern Rückschlagventile in allen Zuleitungen das Rückströmen der Edukte.

Der autotherme Reformer aus Abb. 6.3 wurde horizontal, in Isoliervlies gebettet und auf Keramikmonolithen in einem Bosch-Profil gelagert betrieben. Zum Ausgleich der axialen Wärmeausdehnung ist der gesamte Reaktoraufbau lediglich auf der Zu- und Ablaufseite (kaltes Ende) fixiert. Zur Erfassung der Gastemperaturen unter Reaktionsbedingungen sind sämtliche Zu- und Abläufe mit Thermoelemente vom Typ K ($\varnothing 1\text{mm}$, *Temperature Products*) versehen. Nachdem in den Simulationsstudien die Temperatur am Eintritt in die zweite Verbrennungszone als wichtige Messgröße zur Charakterisierung des Reaktorverhaltens identifiziert wurde, wurde ein weiteres Thermoelement ($\varnothing 0,5\text{mm}$) zwischen statischem Mischer und zweiter Verbrennungszone im mittleren Brenngaskanal positioniert. Zur Bestimmung des brenn- und reformiergasseitigen Druckverlusts über die Anlage werden analoge Manometer (Messbereich 0 - $2,5\text{bar}$, *Haenni*) im Zu- und Ablauf der Wärmetauscher (kaltes Ende) eingesetzt.

Die Zusammensetzung der Gase am brenn- und reformiergasseitigen Ablauf der Wärmetauscher wird zum einen mit einem Massenspektrometer (Airsense Compact der Fa. *V&F Analyse- und Messtechnik GmbH*, kalibriert für CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , N_2) und zum anderen in einem NIR-Analysator (URAS 10 der Fa. *Hartmann & Braun*, kalibriert für CH_4 , CO , CO_2 (Trockengase)) bestimmt. Details der Analytik können dem Abschn. A.3 im Anhang entnommen werden.

Die Prozessgase von Reformierung und Verbrennung werden in einem wassergekühlten Gegenstromwärmetauscher gekühlt, wobei der Wasserdampf weitgehend auskondensiert. Für die Eliminierung giftiger und brennbarer Komponenten (CO , H_2 , CH_4) in den Abgasen ist eine Fackel mit einer nachgeschalteten Abgaskühlung und Abgasabsaugung vorgesehen. Der sichere Betrieb der Nachverbrennung ist durch eine wassergekühlte, poröse Sinterplatte (Flamm Sperre) im Zulauf der Fackel, eine mit Methan betriebene Stützflamme und einer Überwachung der Brenntemperatur gewährleistet. Die Nachverbrennung ist für eine maximale, thermische Leistung von 15kW ausreichend dimensioniert.

Ein Prozessrechner mit LabView (*National Instruments*) dient zur zentralen Visualisierung, zur Messdatenerfassung, -verarbeitung und zur Prozesssteuerung und -überwachung. Eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS, *Siemens*) überwacht zusätzlich den sicheren Betrieb der Anlage und schaltet die einzelnen Anlagenkomponenten über Relais zu bzw. ab.

Vor der ersten Inbetriebnahme der Versuchsanlage wurden die Dosiergeräte und Analysengeräte kalibriert und die Anlagenkomponenten Wasserdosierung, Verdampfer und Nachverbrennung einer Funktionsüberprüfung unterzogen und während der Messreihen wiederkehrend kontrolliert.

6.3 Effizienz der Gegenstromwärmetauscher

Zunächst wurden in Voruntersuchungen die Funktions- und Leistungsfähigkeit der Wärmetauscher experimentell überprüft und quantifiziert. Dazu wurden Leistungsmessungen mit dem in Abb. 6.5 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt. Um die treibende Temperaturdifferenz zwischen den im Austausch stehenden Gasen einzustellen, wird ein katalytischer Brenner eingesetzt. Dieser besteht aus einem monolithischen Autoabgaskatalysator, der in ein Rohr in Isoliervlies eingebettet wurde. Der Wärmetauscher wird mit Luft betrieben, die nach Aufheizung im Wärmetauscher umgelenkt, im Brenner weiter erhitzt und schließlich wieder in den Wärmetauscher zurückgeführt wird. Durch diesen Aufbau kann der Wärmetauscher mit Wasserstoff ohne Zusatzheizung angefahren und anschließend mit Methan das gewünschte Temperaturniveau am heißen Ende des Wärmetauschers eingestellt werden. Da die Effizienz der Wärmerückführung ganz entscheidend durch das Verhältnis C der Wärmekapazitätsströme der im Austausch stehenden Gase beeinflusst wird, erfolgt die Einstellung der Wärmekapazität und des Massenstroms des umgelenkten, heißen Luftstroms durch Verdünnung mit zusätzlichem Stickstoff. Im Betrieb des autothermen Gleichstromreformers wird bei vollständigem Umsatz des brenn- und reformiergasseitig zugeführten Methans ein mittleres Verhältnis der Wärmekapazitätsströme von $C_{endo} = 0,88$ für den Reformiergaswärmetauscher und $C_{exo} = 0,91$ für den brenngasseitigen Wärmetauscher erwartet. Die stärkere Abweichung der Wärmekapazitätsströme auf der Re-

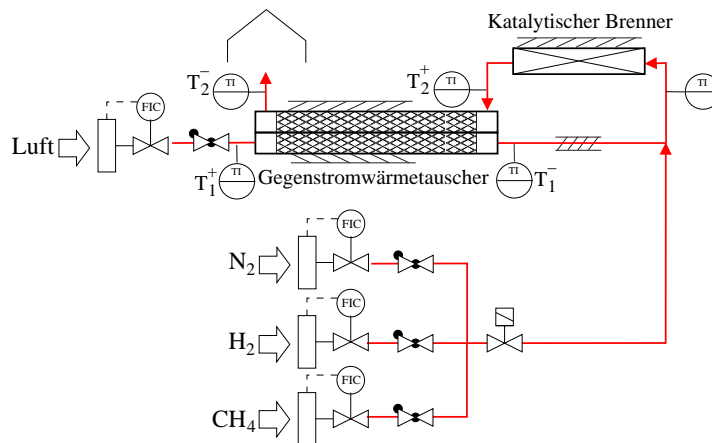


Abb. 6.5: Versuchsaufbau zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit und zur Vermessung der Leistung der Gegenstromwärmetauscher

formiergasseite vom Idealwert $C = 1$ resultiert aus der stark molzahlvermehrenden Wasserdampfreformierung und der stärkeren Änderung der Zusammensetzung durch Reaktion. Tab. 6.1 fasst die experimentellen Ergebnisse der stationären Leistungsmessungen für die beiden Gegenstromwärmetauscher als Funktion des zugeführten Luftvolumenstroms und dem eingestellten Verhältnis der Wärmekapazitätsströme zusammen. Der Luftvolumenstrom ist durch den angestrebten Lastbereich des autothermen Reformers für eine maximale Wasserstoffproduktion mit einem Heizwert von 15 kW festgelegt. Bei maximaler Last beträgt der brenngasseitige Zulaufvolumenstrom 150 Nl/min und der reformiergasseitige Zulaufvolumenstrom $101,4\text{ Nl/min}$. Der Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung η_{WT} berechnet sich dabei aus dem Verhältnis der tatsächlichen Abkühlung des heißen Gasstroms $\Delta T_2 = T_2^+ - T_2^-$ und der maximal möglichen Abkühlung $\Delta T_{max} = T_2^+ - T_1^+$ (vgl. Abschn. 2.3.2). Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Wärmetauscher ausreichend dimensioniert sind, um die kal-

$\dot{V}_{1,Luft}^+$	C	T_1^+	T_1^-	ΔT_1	T_2^+	T_2^-	ΔT_2	ΔT_{12}^+	ΔT_{12}^-	η_{WT}
Nl/min		°C	°C	K	°C	°C	K	K	K	%
53,9	0,88	26	685	659	759	77	682	51	74	93
107,8	0,89	26	724	698	800	122	678	96	76	88
161,7	0,87	26	736	710	817	148	669	122	81	85
161,7	0,96	26	710	684	812	116	696	90	102	89

Tab. 6.1: Ergebnisse der stationären Leistungsmessungen für die Gegenstromwärmetauscher (Index 1: kalter Zustrom, Index 2: heißer Zustrom).

te Luft bei maximaler Last bis auf Temperaturen von mehr als 730°C vorzuwärmen. Zudem demonstrieren die gemessenen Leistungsdaten die Funktionsfähigkeit und den sicheren Betrieb bis zu einer Maximaltemperatur von über 800°C . Erwartungsgemäß besitzen die Wärmetauscher bei geringer Last den größten Wirkungsgrad. Dieser korreliert mit der sich einstellenden Temperaturdifferenz zwischen ein- und ausströmendem Gas an den Enden des Wärmetauschers. Wenn die Wärmekapazitätsströme der beiden Gase bis auf $C = 0,96$ angeglichen werden, reduzieren sich die Wärmeverluste über die Ablaufströme und die Energieeffizienz steigt von 85 auf 89%. Die Leistungsdaten bestätigen die aus der Simulation erwarteten Austrittstemperaturen mit einem sehr guten thermischen Wirkungsgrad von 85 bis über 90%.

6.4 Inbetriebnahme und Kaltstartverhalten des Prototyp-Reformers

Nach dem erfolgreichen Test der beiden Gegenstromwärmetauscher wurden diese entsprechend Abb. 6.3 mit dem Gleichstromreaktor verbunden und in die Anlage nach Abb. 6.4 integriert. Die Inbetriebnahme der Anlage erfolgte nach der im Vorfeld durch dynamische Simulationen entwickelten Anfahrstrategie (Abschn. 7.2.1). Dabei werden die Durchflussregler von Hand eingestellt und manuell nachgeregelt.

Das Kaltstartverhalten des autothermen Reformers ist in Abb. 6.6 anhand der Zeitverläufe der Zulaufströme (Sollwerte), der Zu- und Ablauftemperaturen der Wärmetauscher und des Gleichstromreformers sowie dem brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatz und der Reformiergaszusammensetzung am Ablauf veranschaulicht.

Der sehr aktive Pd-Katalysator ermöglicht das Anfahren der Anlage von Raumtemperatur mit einem Luft/ H_2 -Gemisch auf der Brenngasseite und einem inerten N_2 -Strom auf der Reformiergasseite. Der Stickstoffstrom tritt bereits durch die Heizschnur zwischen Verdampferaustritt und Wärmetauscherzulauf vorgewärmt mit einer Temperatur von etwa 125°C in den Wärmetauscher ein. Nach Zugabe des Wasserstoffs über beide Brennstoffeinspeisungen ($t = 3\text{min}$) springt die Wasserstoffverbrennung mit einer kurzen Zeitverzögerung an, so dass die Temperaturen in der Reformierstufe sehr schnell ansteigen. Die steigenden Reformierablauftemperaturen von Verbrennung und Reformierung ziehen durch die Wärmeintegration und die thermische Rückkopplung die Wärmetauschertemperaturen und damit die Zulauftemperaturen des Reformers nach sich. Dabei treten zeitweise Temperaturdifferenzen zwischen Reformierein- und -austritt von über 500K auf der Reformiergasseite auf. Zur Begrenzung der gemessenen Maximaltemperatur auf etwa 900°C und der Temperaturgradienten und der damit verbundenen thermischen Spannungen in der Reformierstufe wird der Wärmeeintrag durch die Verbrennungsreaktion primär durch Reduzierung der nachgespeisten Brennstoffmenge bei konstantem Luftvolumenstrom nachgeregelt.

Nach etwa 10 Minuten ist das brenngasseitige Temperaturniveau im Bereich der 2. Verbrennungszone des Reformers mit ca. 350°C ausreichend hoch, um den brenngas-

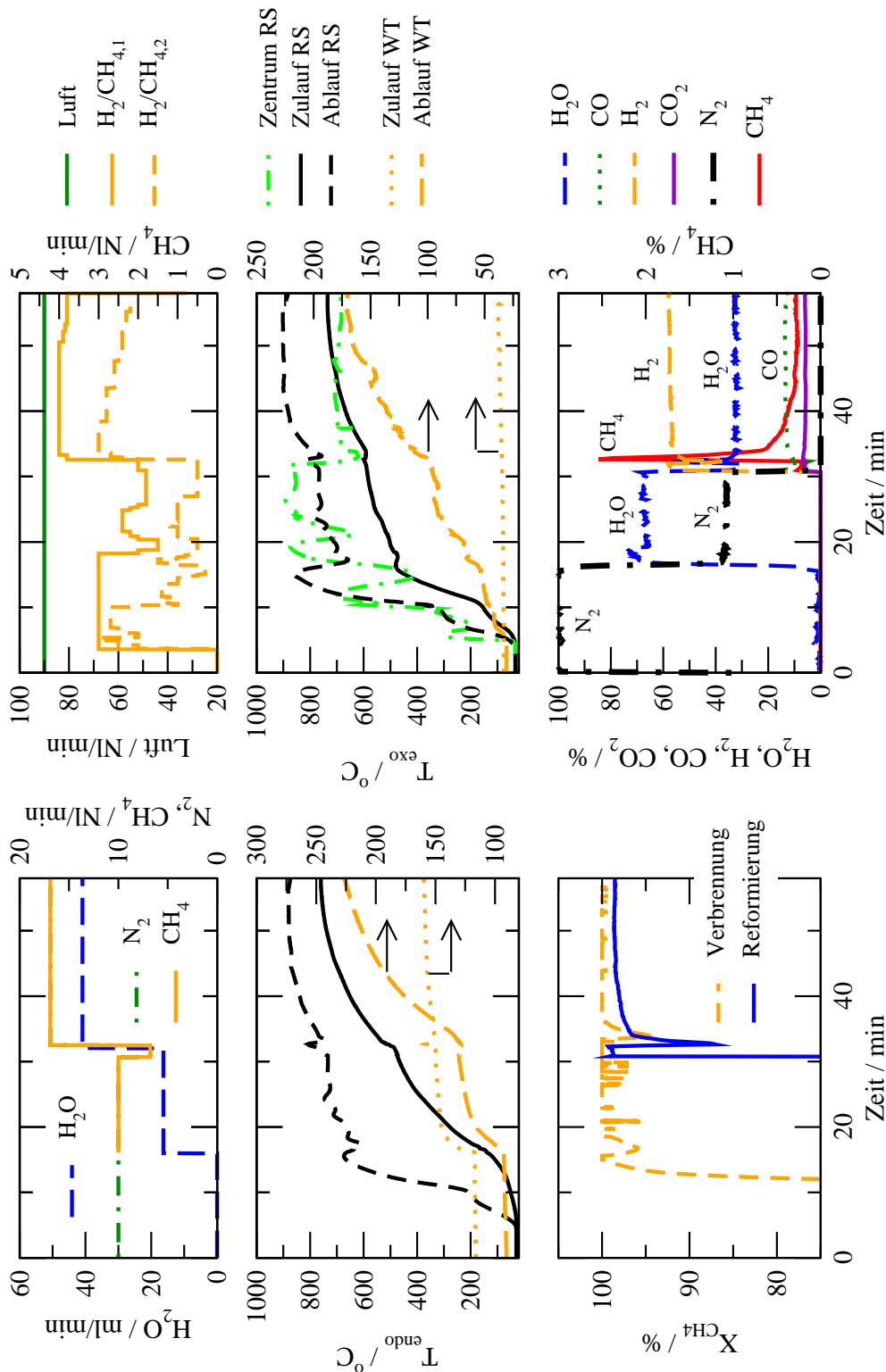


Abb. 6.6: Gemessene Zeitverläufe während eines Kaltstarts des Prototyp-Reformers. Oben: Sollwerte der Zulaufströme von Reformierung (links) und Verbrennung (rechts); Mitte: Zu- und Ablauftemperaturen von Reformiergas (links) und Brenngas (rechts) für Reformierstufe (RS) und Wärmetauscher (WT) sowie brenngasseitige Temperatur am Eintritt in die 2. Verbrennungszone (rechts); Unten: Brenn- und reformiergasseitiger Methanumsatz (links) und Ablaufzusammensetzung des Reformiergases (rechts).

seitigen Wasserstoff durch Methan zu ersetzen. Dadurch kommt es zu einem spontanen Anstieg der Reformierablauftemperaturen. Zur Begrenzung der Maximaltemperatur wird erneut die Brennstoffmenge manuell nachgeregelt. Während die brenngasseitige Reformierzulauftemperatur durch die thermische Rückkopplung der Ablauftemperatur schnell folgen kann, steigt die reformiergasseitige Zulauftemperatur nur sehr moderat an. Dies liegt primär an dem wesentlich kleineren reformiergasseitigen Volumenstrom, wodurch der reformiergasseitige Wärmetauscher nur sehr langsam aufgeheizt wird und die Wärmeverluste an die Umgebung insbesondere im Bereich der Umlenkung des vorgewärmten Stickstoffstroms durch die größere Verweilzeit stärker zum Tragen kommen. Durch das immer noch moderate Temperaturniveau in der Reformierstufe und die starke lokale Brennstoffverdünnung auf etwa 2 - 3% Methan ist der brenngasseitige Methanumsatz zeitweise unvollständig. Dies kann künftig durch eine automatisierte Anpassung der zugeführten Brennluftmenge optimiert werden.

Nach 16 Minuten ist das Temperaturniveau in der gesamten Anlage ausreichend hoch, um dem reformiergasseitig zugeführten Stickstoffstrom überhitzten Wasserdampf zuzugeben ($y_{H_2O}^+ : y_{N_2}^+ = 2:1$). Durch die Erhöhung des reformiergasseitigen Volumenstroms und damit des Wärmekapazitätsstroms steigt die Reformiergaszulauftemperatur schneller an. Gleichzeitig nimmt die Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf an den kalten Enden der beiden Wärmetauscher zu.

Um ein Verlöschen des Reaktors durch Zuschalten des reformiergasseitigen Methans zu verhindern, muss ein ausreichend hohes Temperaturniveau am Reformiereintritt vorliegen. Nach 30 Minuten ist dieses mit etwa 500°C so hoch, dass der Reformierprozess gestartet werden kann. Dazu wird der Stickstoff durch 6,8 *Nl/min* Methan ersetzt und nach wenigen Minuten wird der Methanvolumenstrom auf 16,9 *Nl/min* erhöht. Gleichzeitig wird der Wärmeeintrag durch zusätzlichen Brennstoff angepasst. Durch die manuelle Fahrweise tritt kurzzeitig eine Methanspitze von 2,5% im Reformiergas auf und es kommt durch die Kühlwirkung der endothermen Reaktion zu einem signifikanten Absinken des Temperaturniveaus in der Mitte des Reformers. Wie aus den Simulationsstudien erwartet, stellt sich die Temperatur in der Mitte des Reformers auf dem Niveau des Zulaufs ein. Die vorgegebene Leistung von 3,3 *Nm³/h* Wasserstoff (2/3 der Nennleistung) ist bereits nach etwa 4 Minuten nach Zuschalten des reformiergasseitigen Methans verfügbar. Dabei stellt sich neben einem vollständigen brenngasseitigen Methanumsatz auf der Reformiergasseite ein Umsatz von über 97% und eine nahezu konstante Reformiergaszusammensetzung ein.

Am Ende des manuellen Anfahrvorgangs (60 Minuten) liegt am Ablauf des Reformers bei einer Temperatur von 876°C ein Prozessgas mit etwa 53% H_2 , 29% H_2O , 12% CO , 5,5% CO_2 vor und der Methananteil ist unter 0,5% abgesunken. Die Reformierungsreaktion ist unter den vorliegenden Bedingungen durch die Reaktionskinetik limitiert. Während des gesamten Anfahrvorgangs wird zur Kontrolle der brenngasseitigen Übertemperaturen die Brennstoffmenge manuell nachgeregelt, wobei die lokale Methankonzentration am Eintritt in die beiden Verbrennungszonen auf maximale 4,2% begrenzt wird.

In Tab. 6.2 sind die gemessenen Zu- und Ablauftemperaturen der Wärmetauscher und der Reformierstufe am Ende des Anfahrvorgangs zusammengefasst. Durch die Umlenkung der heißen Prozessgase aus den Wärmetauschern treten Wärmeverluste an die Umgebung auf. Die daraus resultierende Absenkung des Temperaturniveaus am Eintritt des Reformers beträgt auf der Brenngasseite $65K$ und auf der Reformiergasseite lediglich $27K$ bei der vorliegenden Last. Diese Verluste werden durch zusätzlichen Brennstoff im Reformer kompensiert, so dass sich zwischen Ab- und Zulauf der Reformierstufe eine ausreichende Temperaturdifferenz von reformiergasseitig $116K$ und brenngasseitig $151K$ ergibt und eine effiziente Rückgewinnung der fühlbaren Wärme der heißen Prozessgase in den Gegenstromwärmetauschern möglich ist. Die reformier- und brenngasseitigen Temperaturdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf der beiden Wärmetauscher ergeben sich zu $89K$ bzw. $86K$ am heißen Ende und $65K$ bzw. $132K$ am kalten Ende. Gemäß Abschn. 2.3.2 resultiert daraus ein sehr guter Wirkungsgrad des reformiergasseitigen Wärmetauschers von 91% und des brenngasseitigen Wärmetauschers von 84%. Der Reaktorwirkungsgrad des Prototyp-Reformers nach Gl. 2.12 beträgt am Ende des Anfahrvorgangs etwa 89%.

Der Kaltstart des Reformers bis auf 2/3 der maximalen Last innerhalb von etwa 35 Minuten stellt eine sehr gute Basis für die Optimierung der Anfahrstrategie durch eine automatisierte Fahrweise dar. Unter optimierten Bedingungen erscheint eine Halbierung der Anfahrzeit realistisch (vgl. Abschn. 7.2.1).

T / °C	T_{WT}^+	T_{WT}^-	T_{RS}^+	T_M	T_{RS}^-	T_{WT}^-
Reformierung	160	787	760	—	876	225
Verbrennung	38 ¹	800	735	686	886	170

Tab. 6.2: Temperaturen am Ende des Anfahrvorgangs (60 Minuten)

6.5 Stationäres und dynamisches Betriebsverhalten des Prototyp-Reformers

6.5.1 Untersuchungen zur Lastspreizung

Die Inbetriebnahme und das zuvor diskutierte Kaltstartverhalten haben die Funktionsfähigkeit des Konzepts und die gute Anfahrndynamik bis auf 2/3 der angestrebten Nennleistung von $5 Nm^3/h$ Wasserstoff unter Beweis gestellt. In weiteren Untersuchungen sollte das Betriebsverhalten des wärmeintegrierten Gleichstromreformers in

¹Die gemessene Zulauftemperatur liegt über der Raumtemperatur, da aufgrund von Wärmeübertragung durch das Apparategehäuse und das Isoliervlies eine geringe Vorwärmung der Luft vorliegt.

einem weiten Lastbereich durch Variation des reformiergasseitigen Durchsatzes und gleichzeitiger Anpassung der zugeführten Verbrennungswärme untersucht werden. Abb. 6.7 veranschaulicht das stationäre Lastwechselverhalten des autothermen Konzepts für ein konstantes S/C-Verhältnis von 3 und eine nahezu proportionale Anpassung der brenngasseitigen Luft- und Methanmenge (oben). Dabei wurden die Zustände mit leicht veränderter Zusammensetzung auf der Brenngasseite teilweise mehrfach angefahren. Im Brenngaszulauf des Gleichstromreformers (Einspeisung 1) wurden zwischen 50 und 60% der gesamten Methanmenge zudosiert. Die zugeführte Luftmenge wurde einerseits durch die mit steigendem Durchsatz zunehmenden Wärmeverluste am Ablauf des brenngasseitigen Wärmetauschers und durch den

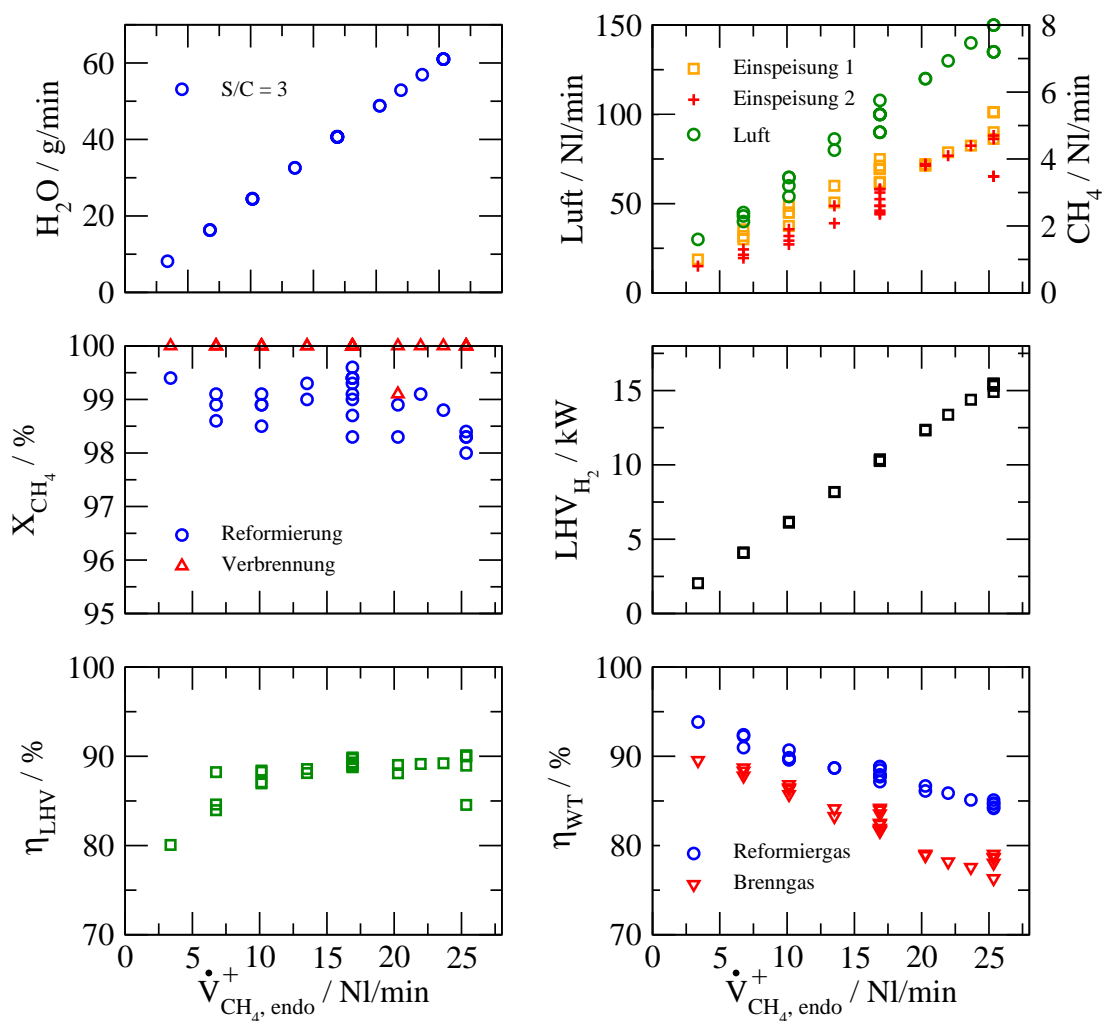


Abb. 6.7: Stationäre Leistungsdaten des autothermen Gleichstromreformers bei Variation der reformiergasseitigen Last. Zulaufströme von Reformierung und Verbrennung (oben); Methanumsatz und unterer Heizwert des Wasserstoffs im Synthesegas (Mitte); Effizienz des Reformers und der Wärmetauscher (unten).

steigenden Druckverlust nach oben begrenzt und andererseits durch eine maximale, lokale Brennstoffkonzentration am Eintritt in die beiden Verbrennungszonen nach unten limitiert. Die lokale Brennstoffkonzentration am Ort der Einspeisungen wurde auf $y_{CH_4}^+ \leq 4\%$ festgelegt, um eine kontrollierte Wärmeversorgung zu gewährleisten.

Für eine Variation der reformiergasseitigen Methanmenge von 3,4 - 25,4 Nl/min und angepasster brenngasseitiger Luft- und Methanmenge werden 98 - 99,5% ($X_{CH_4}^{eq} \geq 99,7\%$) des reformiergasseitig zugeführten Methans katalytisch umgesetzt und die Verbrennung verläuft vollständig. Dabei wird ein Synthesegas mit einem mittleren, molaren H_2/CO - Verhältnis von 4,5 und maximal 5 Nm^3/h Wasserstoff mit einem unteren Heizwert von etwa 15 kW auf einem Temperaturniveau am Reformeraustritt von 800 - 900°C erzeugt. Die auf das Bauvolumen der Reformierstufe bezogene maximale Wasserstoffproduktion beträgt 7,1 $Nm^3/h/l$. Für eine reformiergasseitige Methanmenge von mehr als 20 Nl/min ist der Reformierprozess trotz der hohen Temperaturen im Reaktionsbereich zunehmend durch die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Die maximale Last wird einerseits durch die Reaktionskinetik bei der vorliegenden Verweilzeit im Reaktionsabschnitt und andererseits durch die vorgegebene Temperaturgrenze von 900°C am Reformierablauf begrenzt. Der autotherme Prozess zeichnet sich durch einen hervorragenden Reaktorwirkungsgrad von $\eta_{LHV} = 80$ bis 90% über den gesamten Lastbereich aus. Im Gegensatz zu kommerziellen Reformertechnologien, deren Lastspreizung selten mehr als 20-100% beträgt, ermöglicht das vorliegende Konzept durch eine flexible Anpassung der Brennstoffverteilung einen Betrieb zwischen 0 und 100% der Nennleistung. Im unteren Lastbereich wird der Wirkungsgrad des Reformers durch die Wärmeverluste an die Umgebung dominiert, so dass bei einer reformiergasseitigen Last von 3,4 Nl/min Methan ca. 50% der Verbrennungswärme teilweise über die Prozessgase am Ablauf der Wärmetauscher und primär durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung verloren gehen. Erwartungsgemäß besitzen die beiden Wärmetauscher bei geringer Last ihren größten Wirkungsgrad. Dabei liegt der brenngasseitige Wärmerückführungsgrad bedingt durch den größeren Brenngasdurchsatz etwa 5 - 7% unter dem des reformiergasseitigen Wärmetauschers. Die Latentwärme der heißen Prozessgase kann auf der Brenngasseite zu 75 - 90% und auf der Reformiergasseite zu 85 - 95% zur Aufheizung der kalten Feedströme genutzt werden. Bei maximaler Last werden brenngasseitig 2,7 kW und reformiergasseitig 2 kW durch die Wärmetauscher zurückgewonnen. Durch die effiziente Wärmerückführung werden bei maximaler Last bis zu 75% der im System erzeugten Verbrennungswärme zur Synthesegaserzeugung genutzt.

Aufgrund des größeren Durchsatzes auf der Brenngasseite gegenüber der Reformiergasseite beträgt der reformiergasseitige Druckverlust über Wärmetauscher und Reformierstufe etwa 50 $mbar$ und der brenngasseitige etwa 70 $mbar$ bei maximaler Last. Während der Versuchsreihen über insgesamt etwa 80 Betriebsstunden konnte keine nennenswerte Veränderung in der Leistung des autothermen Gleichstromreformers festgestellt werden.

6.5.2 Dynamisches Lastwechselverhalten

Für die Anwendung des entwickelten Gleichstromreformers zur Bereitstellung von Wasserstoff in einem PEM-Brennstoffzellensystem für die dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung ist ein sicherer und schneller dynamischer Übergang in einen neuen stationären Zustand während eines Lastwechsels von großer Bedeutung. In diesem Abschnitt wird das transiente Verhalten des Gleichstromreformers bei Änderung der Last anhand experimenteller Ergebnisse diskutiert. Abb. 6.8 veranschaulicht das Lastwechselverhalten der Anlage bei sprungförmiger Variation der reformiergasseitigen Last und konstantem S/C-Verhältnis von 3. Dabei wird der Wärmeeintrag durch Anpassung der Brennluft und Brennstoffmenge nahezu proportional zum Wärmebedarf der endothermen Reformierung von Hand so eingestellt, dass die Reformerablauftemperaturen innerhalb des Zielkorridors von 800 - 900°C liegen.

Bemerkenswert ist die nahezu konstante Zusammensetzung des Reformiergases und die Begrenzung der gemessenen Maximaltemperatur auf etwa 900°C über den gesamten Lastbereich. Damit ist die geforderte Leistung sofort nach Laständerung am Reformeraustritt verfügbar. Lediglich ein sehr extremer Lastsprung von 4 auf 12 kW ($t = 61 \text{ min}$) verursacht kurzzeitig eine Methanspitze von 1,25% am Reformiergasablauf und eine unvollständige Verbrennung mit einem Umsatz von 93,5%. Im verbleibenden, untersuchten Lastwechselbereich stellt sich im Rahmen der Messgenauigkeit Vollumsatz des Brennstoffs ein und mehr als 97% des reformiergasseitig zugeführten Methans werden katalytisch umgesetzt.

Die stufenweise Anhebung der Last von 4 auf 10 kW führt zu einem Anstieg des Temperaturniveaus in Zu- und Ablauf der Reformerstufe. Gleichzeitig steigt die Temperatur am kalten Ablauf des brenn- und reformiergasseitigen Wärmetauschers mit zunehmender Last stark an, wodurch die Wärmeverluste über die Ablaufströme zunehmen. Zusammenfassend erlaubt die thermische Rückkopplung des Systems einen sehr robusten Betrieb über den gesamten Lastbereich und eine einfache Regelung über wenige Temperaturmessstellen mit einem Stelleingriff über die beiden Brennstoffzudosierungen (vgl. Abschn. 7.2.3).

6.5.3 Einfluss der Menge, der Verdünnung und Verteilung des Brennstoffs

Untersuchungen zum Einfluss der Brennluftmenge bei einer konstanten Brennstoffmenge von 3,8 (1. Einspeisung) und 2,2 Nl/min Methan (2. Einspeisung) und bei konstanter reformiergasseitiger Last mit der Nennleistung von 10 kW (Methanmenge im Zulauf von 16,9 Nl/min) haben gezeigt, dass der brenn- und reformiergasseitige Methanumsatz von einer Erhöhung des Luftvolumenstroms von 90 auf 100 Nl/min unbeeinflusst bleibt. Durch die Wärmerückkopplung über den brenngasseitigen Wärmetauscher kommt es lediglich zu einer leichten Absenkung des Temperaturniveaus im Reformer. Eine weitere Erhöhung auf 110 Nl/min führt aufgrund der stärkeren Brennstoffverdünnung und der kürzeren Verweilzeit zu einer

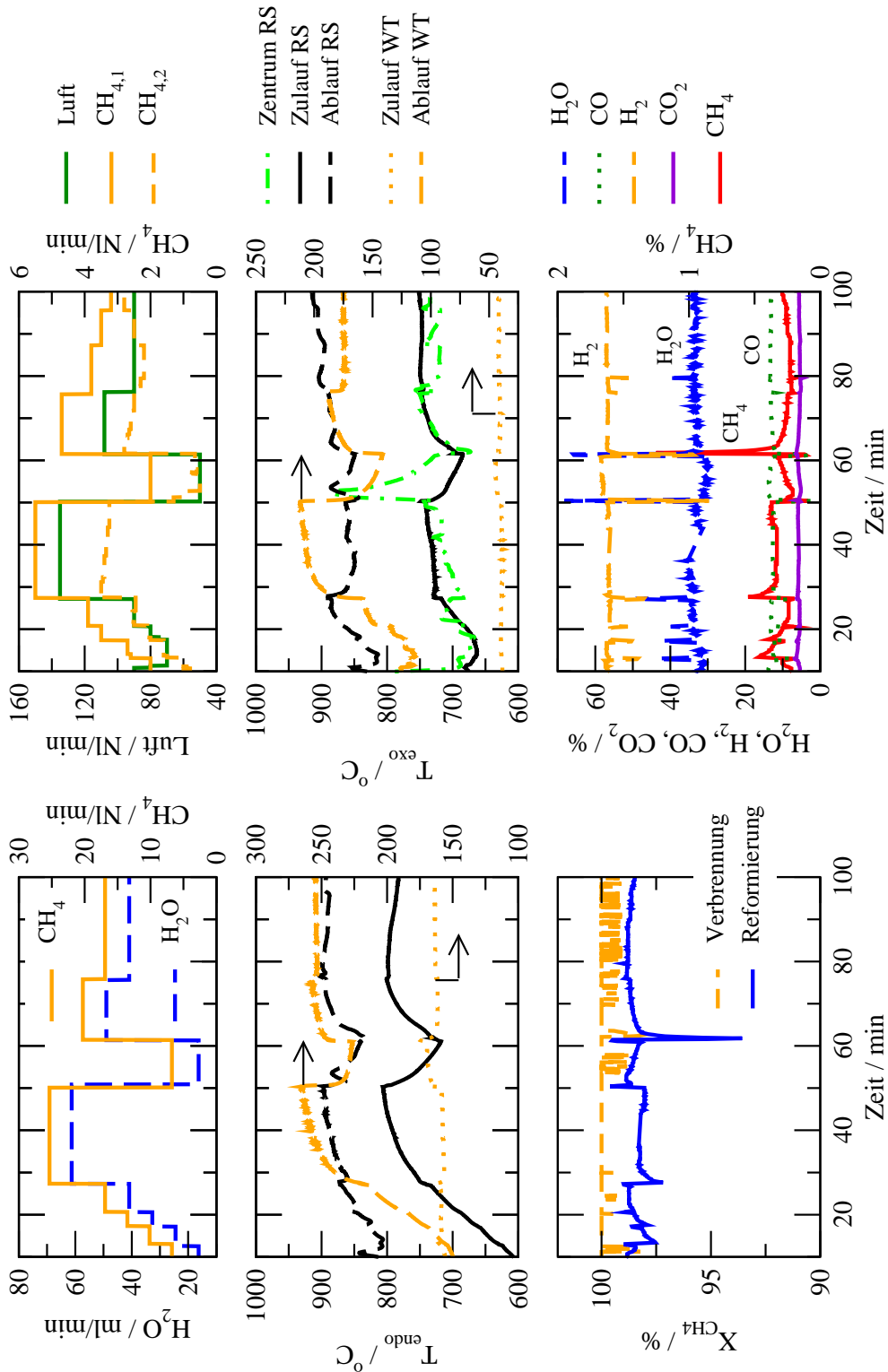


Abb. 6.8: Dynamik des autothermen Reformers bei sprungförmigem Wechsel der reformiergasseitigen Last zwischen 4 und 15 kW. Oben: Sollwerte der Zulaufströme von Reformierung (links) und Verbrennung (rechts); Mitte: Zu- und Ablauftemperaturen von Reformiergas (links) und Brenngas (rechts) für Reformierstufe (RS) und Wärmetauscher (WT) sowie brenngasseitige Temperatur am Eintritt in die 2. Verbrennungszone (rechts); Unten: Brenn- und reformiergasseitiger Methanumsatz (links) und Ablaufzusammensetzung des Reformiergases (rechts).

unvollständigen Verbrennung, wodurch das Temperaturniveau im Reaktionsabschnitt sinkt und der reformiergasseitige Umsatz leicht abnimmt. Dabei läuft insbesondere die Verbrennung nach der zweiten Brennstoffeinspeisung unvollständig ab ($X_{exo} = 99\%$), wodurch das Temperaturniveau am Reformierablauf um $80K$ auf $800^{\circ}C$ abfällt. Darüber hinaus konnte für eine Nennleistung von $10kW$ im untersuchten Betriebsbereich die Brennstoffverteilung auf den Reformierzulauf und die Nacheinspeisung in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen sehr flexibel zwischen 2:1 und 1:1 gewählt werden, ohne die Leistung des Konzepts nennenswert zu beeinflussen. Dennoch haben die Simulationsstudien gezeigt, dass durch eine Gleichverteilung des Brennstoffs die brenngasseitigen Übertemperaturen signifikant reduziert werden können. Dies ist insbesondere im oberen Lastbereich eine wichtige Voraussetzung zur Vermeidung der thermischen Schädigung des Verbrennungskatalysators.

Die Stabilität der Betriebszustände wurden anhand einer Variation der Brennstoffmenge für eine reformiergasseitige Last von $16,9$ und $25,4 \text{ } \text{Nm}^3/\text{min}$ Methan und einem konstanten S/C-Verhältnis von 3 untersucht. Der Einfluss der Brennstoffmenge bei konstanter Brennluftmenge auf das transiente Verhalten der brenn- und reformiergasseitigen Zu- und Ablauftemperaturen des Reformers und des Methanumsatzes der beiden Reaktionen ist in Abb. 6.9 für $2/3$ der Nennleistung (a) und bei maximaler Last (b) veranschaulicht. Für einen reformiergasseitigen Durchsatz von $16,9 \text{ } \text{Nm}^3/\text{min}$ Methan wurde die brenngasseitige Methanmenge im Reformierzulauf variiert (Abb. 6.9 (a)). Demgegenüber wurde bei der maximalen reformiergasseitigen Last von $25,4 \text{ } \text{Nm}^3/\text{min}$ Methan nur die nachgespeiste Methanmenge auf der Brenngasseite verändert. In beiden Fällen kommt es durch die Reduzierung der Brennstoffmenge zur signifikanten Absenkung des Temperaturniveaus in der Reformierstufe. Daraus resultiert zunächst eine leicht abnehmende Reformierleistung bei weiterhin vollständiger Verbrennung. Nach Erreichen eines Temperaturniveaus im brenngasseitigen Zulauf des Reformers von etwa $720^{\circ}C$ wird die Verbrennungsreaktion bei der vorliegenden Verweilzeit in den beiden Brennzonen unvollständig, wodurch das Temperaturniveau und der reformiergasseitige Umsatz stark einbrechen.

Ein wesentlicher Unterschied der beiden Lasteinstellungen liegt in der Stabilität und Sensitivität der Betriebszustände gegenüber Störungen in der Brennstoffmenge. Bei maximaler Last führt bereits eine sehr kleine Änderung der nachdosierten Brennstoffmenge von $3,2$ auf $3,0 \text{ } \text{Nm}^3/\text{min}$ Methan zu einem kontinuierlichen Abfall der Temperaturen und der Effizienz der Verbrennung und der Reformierung. In diesem Zustand der unvollständigen Wärmezufuhr wird ein schnelles Verlöschen des Reaktors zwar durch die Wärmerückkopplung verhindert. Allerdings kann der Umsatz- und Temperatureinbruch durch eine erneute Erhöhung der Brennstoffmenge auf den ursprünglichen Wert (hier bei 120min) nicht mehr stabilisiert werden, weil die Wärmetauscher bereits zu stark abgekühlt sind. Bei einer weiteren Absenkung der Brennstoffmenge auf $2,8 \text{ } \text{Nm}^3/\text{min}$ Methan deutet sich ein schnelles Verlöschen der Reaktion an. Am Ende des Versuchs werden nur noch 88% des reformiergasseitig und 94% des brenngasseitig zugeführten Methans katalytisch umgesetzt. Offensichtlich ist bei einer reformiergasseitigen Last von $25,4 \text{ } \text{Nm}^3/\text{min}$ Methan und einem S/C-Verhältnis von 3 die Grenze der Belastbarkeit erreicht.

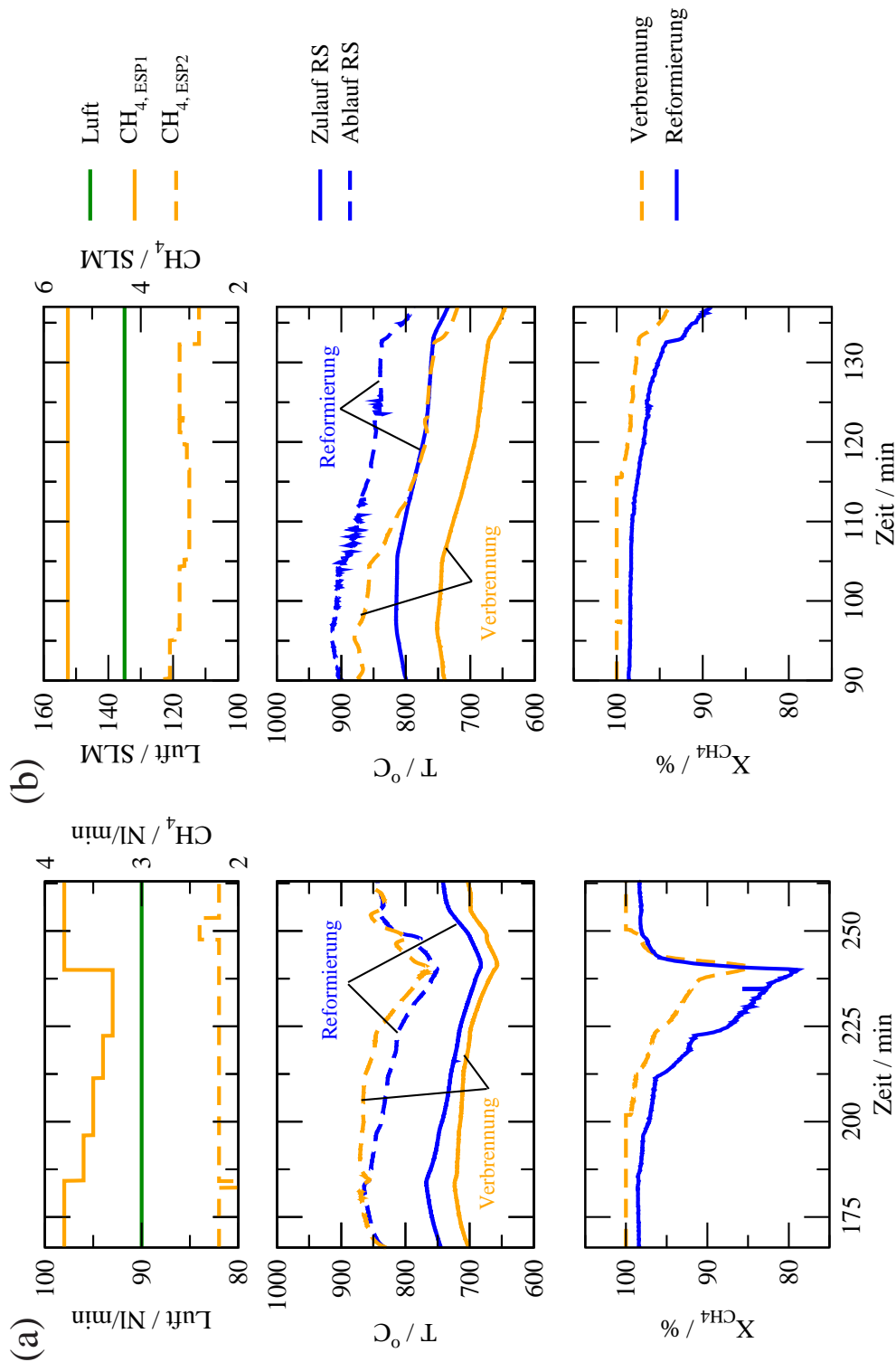


Abb. 6.9: Einfluss der Brennstoffmenge auf das dynamische Betriebsverhalten des autothermen Gleichstromreformers für eine reformiergasseitige Last von 16,9 (a) und 25,4 Nl/min Methan (b). Oben: Zulaufbedingungen auf der Brenngasseite; Mitte: Zu- und Abflautemperaturen von Reformier- und Brenngas für die Reformierstufe (RS) sowie brenngasseitige Temperatur am Eintritt in die 2. Verbrennungszone; Unten: Brenn- und reformiergasseitiger Methanumsatz.

Weitaus stabilere Bedingungen stellen sich bei 2/3 der Nennleistung ein. Dabei kann der Brennstoff von 3,8 auf 3,4 Nl/min Methan reduziert werden, wodurch der Methanumsatz auf der Reformiergasseite unter 80% und auf der Brenngasseite auf 85% abfällt. Durch eine Erhöhung der Brennstoffmenge auf die ursprünglichen 3,8 Nl/min kann dem Umsatz- und Temperatureinbruch innerhalb weniger Minuten effektiv entgegengewirkt und der ursprüngliche Zustand mit hoher Reformierleistung und hohem Temperaturniveau wiederhergestellt werden.

6.5.4 Regelbarkeit des Prototyp-Reformers

Die Untersuchungen zur Stabilität der Betriebszustände und den Grenzen der Belastbarkeit des Konzepts am Beispiel der Brenngaszusammensetzung und Brennstoffverteilung haben den robusten Betrieb und die effiziente Kontrollierbarkeit des autothermen Gleichstromreformers über die zugeführte Menge und Verteilung des Brennstoffs verdeutlicht. Dabei konnte die Nennleistung von 5 Nm^3/h Wasserstoff für einen reformiergasseitigen Durchsatz von 25,4 Nl/min Methan und einem S/C-Verhältnis von 3 als obere Lastgrenze identifiziert werden. Im Hinblick auf eine Regelungsstrategie sollten die beiden Brennstoffzuführungen und die zugeführte Luftmenge als Stellgrößen für den Regler dienen. Die Untersuchungen zur Lastspreizung und zum dynamischen Lastwechselverhalten des Konzepts in Abschn. 6.5.2 haben die einfache, nahezu proportionale Anpassung von Brennstoffmenge und Brennluft bei Variation der reformiergasseitigen Last aufgezeigt. Darüber hinaus wurde für die Ablauftemperaturen des Reformers ein Zielkorridor von 800 - 900 °C definiert, um im Lastbereich von 0 - 100 % der Nennleistung einen reformiergasseitigen Methanumsatz von mehr als 97 % und vollständiger Verbrennung zu garantieren. Daher wird die reformiergasseitige Reformerablauftemperatur als einzige Eingangsgröße für einen konventionellen PID-Regler ausreichend sein, um den Gleichstromreformer robust und sicher zu betreiben. Dabei ist vorausgesetzt, dass das Luft-Brennstoffverhältnis und die Brennstoffverteilung auf die beiden Einspeisungen konstant bleiben und die benötigte Brennstoffmenge proportional zur geforderten Last verändert wird. In Abschn. 7.2 wird auf das dynamische Betriebsverhalten und auf weitere regelungstechnische Aspekte anhand von Simulationsergebnissen eingegangen.

Der Wärmeeintrag in das Prozessgas und damit der reformiergasseitige Umsatz kann über die beiden Brennstoffeinspeisungen und die Luftmenge sehr einfach kontrolliert werden. Das zeigt Abb. 6.10 für einen konstanten, reformiergasseitigen Durchsatz von 16,9 Nl/min Methan in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffmenge. Dabei wurde die nachgespeiste Methanmenge konstant gehalten und die stirnseitig zugeführte Brennstoffmenge und die Luftmenge schrittweise erhöht. Dadurch steigt der reformiergasseitige Methanumsatz zunächst von 97,5 auf 99,4% bei vollständiger Methanverbrennung. Die zunehmende brenngasseitige Last führt dabei zu einer leichten Reduzierung der Effizienz der Wärmerückgewinnung aus dem heißen Abgas der Verbrennung. Der Anstieg der Reformierleistung und die leichte

Zunahme der Abgasverluste ergeben in der Summe einen weitgehend konstanten Reaktorwirkungsgrad von $\eta_{LHV} = 90\%$.

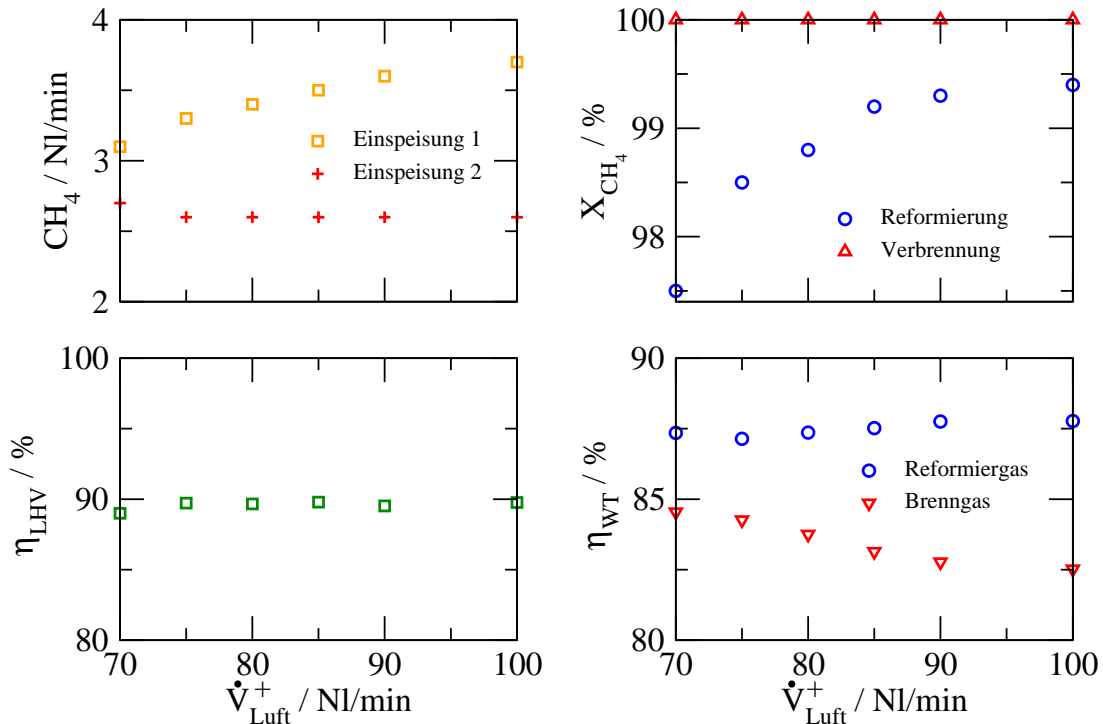


Abb. 6.10: Einfluss der Menge und Verdünnung des Brennstoffs auf das stationäre Betriebsverhalten des autothermen Gleichstromreformers für einen reformiergasseitigen Durchsatz von $16,9 \text{ NI/min}$ Methan.

6.5.5 S/C - Variation

Das molare Verhältnis von Wasserdampf und Methan im Zulauf des Reformers bestimmt in Übereinstimmung mit der Thermodynamik und den Kinetikmessungen zur Wasserdampfreformierung von Methan in Abschn. 5.1.3 maßgeblich die Zusammensetzung des erzeugten Synthesegases und die erzielbare Wasserstoffausbeute. Die Wasserstoffbereitstellung durch Dampfreformierung von Methan in einem Brennstoffzellensystem erfordert einerseits eine Maximierung der Wasserstoffausbeute und andererseits eine Minimierung des CO -Molanteils im Synthesegas, um nachfolgende Reinigungsschritte zur Gewinnung des hochreinen Wasserstoffs zu vereinfachen und das Bauvolumen der Apparate zu reduzieren. Gleichzeitig sollte der Wasserdampfüberschuß im Reformiergaszulauf zur Reduzierung des Bauvolumens des Reformers und zur Minimierung der Verdampfungsenergie auf die stöchiometrisch notwendige Menge ($\text{S/C} = 2$) begrenzt werden. Abb. 6.11 zeigt die Konzentrationsprofile am Reformierablauf über der Zeit bei Variation der reformiergasseitigen Zusammensetzung (a) und

den Methanumsatz von Verbrennung und Reformierung sowie das molare H_2/CO -Verhältnis zu ausgesuchten Zeitpunkten in Abhängigkeit vom H_2O -Überschuß (b). Die Zu- und Ablauftemperaturen des Reformers und der beiden Wärmetauscher bewegen sich in einem Intervall von $\pm 25K$ während der gesamten Versuchsreihe. Das molare Verhältnis von Wasserdampf und Methan wurde im technisch relevanten Bereich von $S/C = 2 - 4$ bei konstanter, reformiergasseitig zugeführter Methanmenge von $16,9 \text{ Nl/min}$ variiert. Mit zunehmendem H_2O -Überschuß im Zulauf wird die Verweilzeit im Reaktionsabschnitt reduziert. Im betrachteten Betriebsbereich stellt sich trotzdem ein nahezu konstanter, reformiergasseitiger Methanumsatz von ca. 98% und eine vollständige Verbrennung ein. Die Reformierungsreaktion ist unter den vorliegenden Bedingungen durch die Reaktionskinetik limitiert. Mit zunehmendem Wasserdampfanteil im Reformiergaszulauf werden die Partialdrücke der anderen Komponenten durch das überschüssige Wasser abgesenkt und das molare H_2/CO -Verhältnis steigt von 3,5 auf maximal 5,3 an. Ein höherer Wasserdampfanteil im Zulauf des Reformers begünstigt die Reformierungsreaktionen und ein Teil des erzeugten CO wird mit H_2O zu CO_2 und H_2 umgesetzt. Für ein S/C -Verhältnis von 4 kann der CO -Molanteil im Synthesegas auf 9,5% reduziert und der H_2 -Molanteil auf etwa 50% eingestellt werden. Im Gegensatz dazu stellt sich für ein S/C -Verhältnis von 2 am Reformierablauf eine Gaszusammensetzung aus 19,5% CO und ca. 68% H_2 ein.

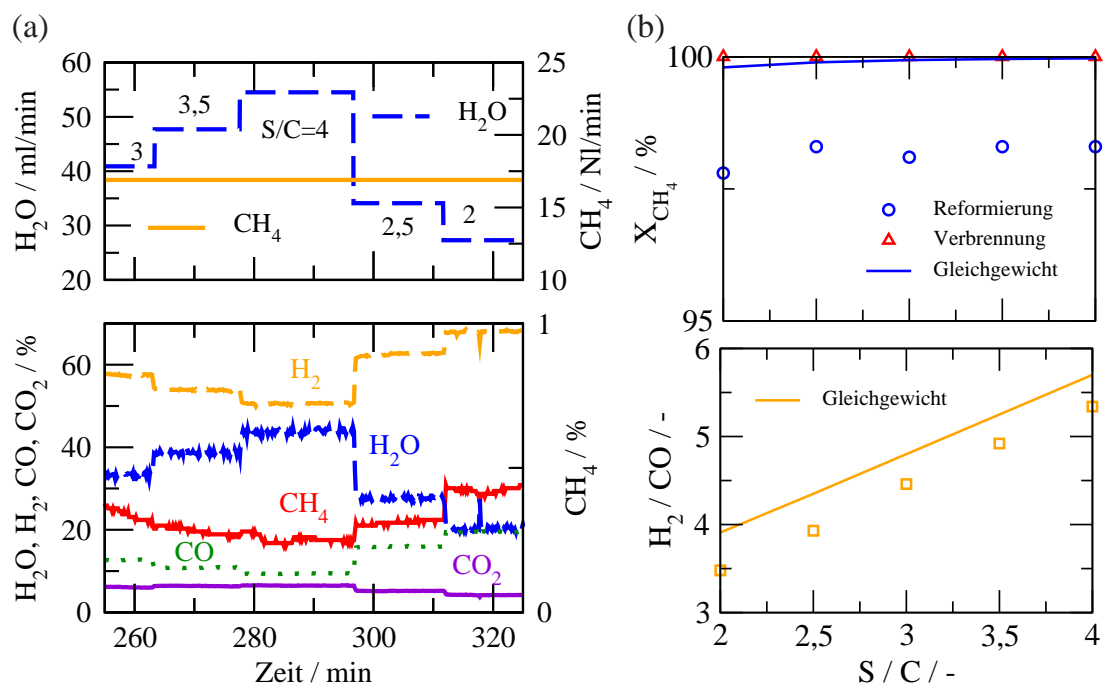


Abb. 6.11: Variation des H_2O -Überschusses im Reformiergaszulauf für eine konstante, reformiergasseitige Methanmenge von $16,9 \text{ Nl/min}$. Zulaufbedingungen auf der Reformiergasseite und Synthesegaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (a). Relativer Methanumsatz und molares Verhältnis von H_2 und CO im Synthesegas als Funktion des S/C -Verhältnisses (b).

Um den Energieaufwand zur Bereitstellung des Wasserdampfs in einem vertretbaren Rahmen zu halten und die volumenspezifische Wasserstoffproduktion des Reformers zu maximieren, wird daher ein S/C-Verhältnis von 2,5 - 3 empfohlen.

6.6 Zusammenfassung

Basierend auf den vorausgegangenen Simulationsstudien und experimentellen Untersuchungen in den Modellreaktoren wurde der Prototyp eines wärmeintegrierten Gleichstromreformers für eine Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ dimensioniert, aufgebaut und erprobt.

Im Vorfeld der Inbetriebnahme des autothermen Gleichstromreformers konnte zunächst die Funktions- und Leistungsfähigkeit der Gegenstromwärmetauscher nachgewiesen werden. In Abhängigkeit von der Last und der Wärmekapazitätsströme beträgt die Effizienz der Wärmerückführung in den Wärmetauschern im angestrebten Betriebsbereich 85 bis über 90%.

Der Wärmetauscher-Reaktor ermöglicht eine weite Lastspreizung und eine flexible Wärmeversorgung der endothermen Reformierung. Der autotherme Reformer kann innerhalb von 35 Minuten bis auf 2/3 der maximalen Wasserstoffproduktion von Raumtemperatur angefahren werden. Bei sprungförmiger Variation der reformiergasseitigen Last zwischen 27 und 100% der maximalen Wasserstoffproduktion und weitgehend proportionaler Anpassung der Brennstoff- und Luftmenge stellt sich die vorgegebene Leistung nahezu verzögerungsfrei ein. Dabei liegt der reformiergasseitige Methanumsatz über 97% bei vollständiger Verbrennung und gemessenen Maximaltemperaturen von etwa 900°C . Die reformiergasseitige Last lässt sich durch die flexible Anpassung der Brennstoffmenge stufenlos zwischen 0 und 100% der maximalen Wasserstoffproduktion von $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ einstellen. Die maximale, volumenspezifische Wasserstoffproduktion beträgt $7,1 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{l}$. Der autotherme Prozess zeichnet sich durch ein sehr robustes Betriebsverhalten und ein schnelles Lastwechselverhalten bei hoher Energieeffizienz aus. Der Reaktorwirkungsgrad erreicht in Abhängigkeit von der Last 80 bis zu 90% und 50 - 75% der Verbrennungswärme wird zur Synthesegaserzeugung genutzt. Die überschüssige Wärme der heißen Prozessgase wird durch die beiden Gegenstromwärmetauscher zu 75 - 95% zur Vorwärmung der kalten Zulaufströme genutzt. Der reformiergasseitige Druckverlust über Reformierstufe und Wärmetauscher beträgt bei maximaler Last etwa 50 mbar und auf der Brenngasseite etwa 70 mbar . Ein reformiergasseitiger Wasserdampfüberschuß zwischen 67 - 80% (entsprechend einem S/C-Verhältnis von 2-4) resultiert in einem H_2/CO -Verhältnis von 3,5 - 5,3 ohne Verkokung der Katalysatoroberfläche.

Kapitel 7

Simulationen zum Betriebsverhalten des autothermen Gleichstromreformers

Die systematische numerische und experimentelle Analyse der Reaktorkonzepte und die experimentelle Validierung eines Prototyps des autothermen Gleichstromreformers mit einer Brennstoffnacheinspeisung haben die Tragfähigkeit der Konzepte bewiesen. Gleichwohl ist es sinnvoll, das für die Auslegung des Prototypen benutzte Modell an das experimentell erfasste Reaktorverhalten anzupassen, zumal die Auslegungsrechnungen von einem Pt-Katalysator anstelle des tatsächlich eingesetzten Pd-Katalysators ausgingen.

Ein so angepasstes Modell ermöglicht die Bestimmung der im Prototyp messtechnisch kaum zugänglichen Temperatur- und Konzentrationsprofile und ihrer dynamischen Veränderung bei Kaltstart, Lastwechsel und einer möglichen Katalysatordeaktivierung. Auf dieser Basis kann zum einen das Betriebsverhalten weiter optimiert und eine effiziente Regelungsstrategie für den Kaltstart und den Lastwechsel entwickelt werden. Weiterhin können Fragen zum Einfluss einer Alterung der Katalysatoren von Verbrennung und Reformierung sowie zur Integration einer Hochtemperatur-Shift-Stufe in den reformiergasseitigen Wärmetauscher zur Steigerung der Wasserstoffausbeute geklärt werden.

7.1 Stationäres Betriebsverhalten

Zunächst erfolgt die Verifikation des Berechnungsmodells des autothermen Gleichstromreformers anhand experimenteller Daten zum stationären Betrieb. Anschließend werden die Betriebsgrenzen des Konzepts identifiziert und die Brennstoffverteilung optimiert. Der Einfluss der Desaktivierung der brenn- und reformiergasseitigen Katalysatoren auf das stationäre Leistungsvermögen wird für Verbrennung und Reformierung getrennt untersucht und diskutiert.

7.1.1 Verifikation des Modells

Zur Verifikation des Berechnungsmodells anhand der gemessenen Temperaturen und des brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatzes wurden die Geometrieparameter der Reformerstufe und der beiden Gegenstromwärmetauscher an die Daten des Prototypen angepasst. Ein erster Vergleich von Simulation und Messungen zeigte, dass einerseits die Wärmeverluste der Wärmetauscher an die Umgebung stark unterschätzt und andererseits die Verbesserung des Wärmeübergangs in den Wärmetauschern zwischen benachbarten Kanälen durch die eingelegten Wellstrukturen stark überschätzt wurde.

Die erhöhten Wärmeverluste wurden bisher modellmäßig dadurch erfasst, dass zum einen die spezifische Oberfläche $a_v^{s,u}$ der Wärmetauscher um 20% erhöht wurde. Damit wird die vergrößerte Oberfläche infolge der Zu- und Ablaufstutzen, der Messstutzen, der Versteifungsrippen und des Dehnungsbalgs pauschal berücksichtigt. Zum zweiten wurde mit einem temperaturabhängigen Wärmedurchgangskoeffizienten $\alpha^{s,u}(T)$ gerechnet, der die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Isolationsmaterials enthält und berücksichtigt, dass das eingesetzte Isolationsmaterial bei hoher Temperatur an der heißen Oberfläche verglast und in seiner Isolationswirkung nachläßt. Bisher wurde $\alpha^{s,u}(T)$ jeweils für eine mittlere Temperatur der Wärmetauscher und der Reformerstufe berechnet und als konstant für den jeweiligen Apparat vorausgesetzt. Diese Vereinfachung stellte sich insbesondere für die Wärmetauscher mit großen Temperaturänderungen über den Apparat als unzureichend heraus, so dass $\alpha^{s,u}(T)$ in Abhängigkeit von einer über der Länge des Apparats veränderlichen mittleren Temperatur des Isoliermaterials berücksichtigt wurde. Der ermittelte empirische Ansatz für $\alpha^{s,u}(T)$ ist im Anhang B.3.1 abgeleitet und begründet.

Die Gründe für die fehlende Verbesserung des Wärmeübergangs durch die eingelegten Wellstrukturen in den Wärmetauschern konnten nicht eindeutig ausgemacht werden. Zu den möglichen Ursachen zählen ein geringerer Anpressdruck zwischen den Strukturen und der Faltblechwand oder eine ungünstige Verteilung der Zulaufströme auf die einzelnen Strömungskanäle, so dass die effektiv nutzbare Wärmeübertragungsfläche geringer ausfällt. Modellmäßig wurde dieser Einfluss dadurch berücksichtigt, dass die Wärme zwischen benachbarten Kanälen ausschließlich durch den Wärmeübergang zwischen Gas und Faltblechwand anstatt zusätzlich durch die Rippenwirkung der Wellstrukturen übertragen wird.

Eine weitere Anpassung der Kinetikparameter der katalytischen Reformierung und Verbrennung durch den Wechsel von den verwendeten Pt-Katalysatoren in den Modellreaktoren zu den Pd-Katalysatoren in dem Prototyp-Reformer war nicht erforderlich. Messungen an den Pd-Katalysatoren zur Dampfreformierung von Methan in einem isothermen Flachbettreaktor zeigten im relevanten Temperaturbereich eine vergleichbar gute Aktivität wie die Pt-Katalysatoren. Demgegenüber zündet der Pd-Katalysator unter Bedingungen der Methanverbrennung bereits früher als der Pt-Katalysator. Im technisch relevanten Betriebsbereich des Prototyp-Reformers jedoch sind die Temperaturen im Reaktionsbereich so hoch, dass die Verbrennungsreaktion

sowohl an Pt als auch an Pd stofftransportkontrolliert abläuft und somit die Kinetik eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Anwendbarkeit des Modells zur Vorausberechnung der Betriebszustände des autothermen Gleichstromreformers für Methan wurde anhand der gemessenen Temperaturen an den Zu- und Abläufen der Apparate und dem gemessenen Methanumsatz am Ablauf von Brenn- und Reformiergas für drei Lastbereiche untersucht. Abb. 7.1 zeigt die berechneten Temperatur- und Umsatzprofile sowie die zugehörigen Messdaten für die Betriebsbedingungen in Tab. 7.1 mit einer maximalen Wasserstoffproduktion von 2 (a), 3,3 (b) und 5 Nm^3/h (c).

	Reformiergas			Brenngas			
	\dot{V}_{endo}^+ <i>Nl/min</i>	S/C	T_{endo}^+ °C	\dot{V}_{exo}^+ <i>Nl/min</i>	$y_{CH_4,exo}^+$ %	$\dot{V}_{CH_4,exo,1}^+$ <i>Nl/min</i>	T_{exo}^+ °C
(a)	40,5	3	164,0	62,0	3,23	1,9	39,0
(b)	67,6	3	163,0	93,8	4,05	2,2	39,0
(c)	101,4	3	157,0	154,6	2,98	4,6	37,0

Tab. 7.1: Betriebsbedingungen zur Verifikation des Modells

Die experimentell ermittelten Wärmeverluste an den Übergängen zwischen Austritt des vorgewärmten Reaktionsgemischs und Eintritt in den Gleichstromreformer wurden im Berechnungsmodell dadurch berücksichtigt, dass die gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen Aus- und Eintritt über die Randbedingungen der Einzelmodule vorgegeben wurden. Der Vergleich von Simulation und Experiment verdeutlicht die gute Übereinstimmung der Zu- und Ablauftemperaturen der Faltapparate und der Temperatur am Eintritt in die zweite Verbrennungszone sowie des brenn- und reformiergasseitigen Umsatzes im betrachteten Lastbereich. Lediglich die Ablauftemperaturen am kalten und heißen Ende der beiden Wärmetauscher zeigen kleinere Abweichungen. Das Berechnungsmodell kann daher zur Vorhersage des stationären Betriebsverhaltens und der Leistungsfähigkeit des Konzepts herangezogen werden.

Während für die reformiergasseitigen Durchsätze von 40,5 (a) und 101,4 *Nl/min* (c) der Brennstoff weitgehend gleichmäßig auf Reaktorzulauf und Nacheinspeisung verteilt wurde, wurden bei der mittleren reformiergasseitigen Last (b) 63% des Brennstoffs über den Reaktorzulauf zugeführt. Daraus resultiert ein signifikanter Unterschied in den Übertemperaturen auf dem Verbrennungskatalysator am Reaktoreintritt. Für die ungünstige Brennstoffverteilung bei der mittleren Last (b) springt die Verbrennungsreaktion am Reaktoreintritt stark an und es stellt sich eine Maximaltemperatur von 986°C auf dem Verbrennungskatalysator ein. Demgegenüber kann die brenngasseitige Übertemperatur auf 971°C bei maximaler Last (c) trotz höherer Vorwärmung der Brennluft begrenzt werden. Aus diesem Grund sollte die Verteilung und Verdünnung des Brennstoffs mittels Simulationen weiter untersucht und optimiert werden.

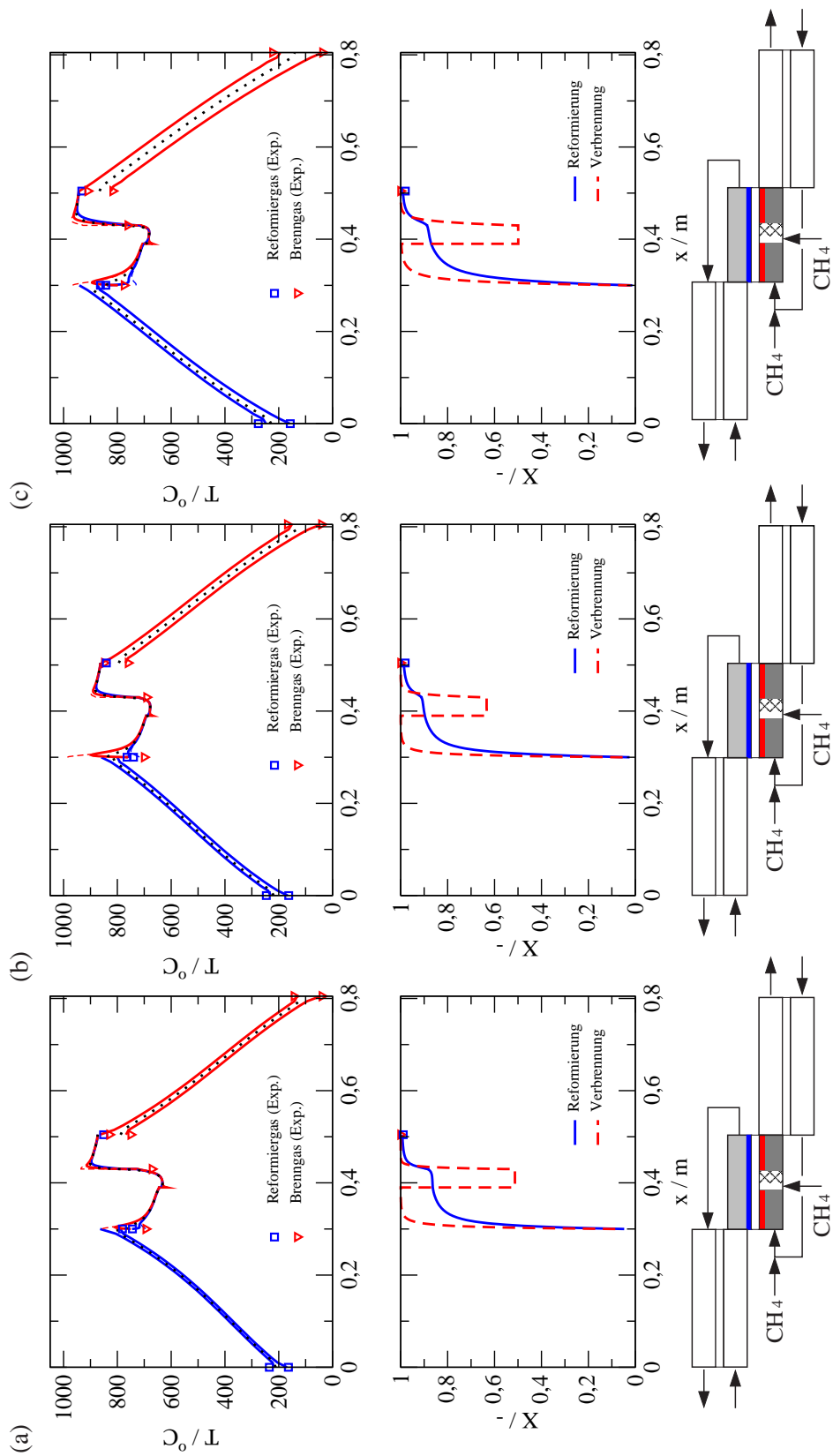


Abb. 7.1: Vergleich von Simulation und Experiment anhand der berechneten Temperatur- und Umsatzprofile und der gemessenen Temperaturen in Zu- und Ablauf sowie des brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatzes am Reformierablauf für eine reformiergasseitige Last von 40,5 (a), 67,6 (b) und 101,4 Nl/min (c).

7.1.2 Lastspreizung in Abhängigkeit von der Verdünnung und Verteilung des Brennstoffs

Ausgehend von den in Tab. 7.2 definierten Referenzbedingungen mit einer lokalen Brennstoffkonzentration von 3,5% im brenngasseitigen Zulauf des Reformers und gleichmäßiger Brennstoffverteilung zwischen Zulauf und Nacheinspeisung wurde zunächst der Einfluss der Verteilung und der Verdünnung des Brennstoffs auf das stationäre Betriebsverhalten des Prototyp-Reaktors untersucht.

Die Wärmeverluste des vorgewärmten Reaktionsgemischs in den Umlenkungen zwischen Ablauf der Wärmetauscher und Zulauf des Reformers werden durch eine konstante, mittlere Temperaturabsenkung von 22K für das Reformiergas und 50K für das Brenngas in den Randbedingungen berücksichtigt.

Reformiergas			Brenngas			
\dot{V}_{endo}^+	S/C	T_{endo}^+	\dot{V}_{exo}^+	$y_{CH_4,exo}^+$	$CH_4^+:CH_4^1$	T_{exo}^+
Nl/min		°C	Nl/min	%		°C
67,6	3	160	82,6	3,5	1:1	25

Tab. 7.2: Referenzbedingungen

Ähnlich wie in Kap. 4 wurde der Reformiergasdurchsatz zwischen 0 und 200 Nl/min variiert. Dabei wurde die Brennstoffverteilung auf Reaktorzulauf und Nacheinspeisung variiert von einer Gleichverteilung (1:1) über 3:2 zu 7:3 bei konstanter Methankonzentration im Reaktorzulauf von 3,5%. Durch die Forderung eines Reformiergasumsatzes von 98% stellt sich der Brenngasstrom \dot{V}_{exo}^+ in Abhängigkeit von der reformiergasseitigen Last \dot{V}_{endo}^+ ein. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 7.2 dargestellt.

Zum zweiten wurde bei vorgegebener Gleichverteilung des Brennstoffs die Brennstoffkonzentration im Reaktorzulauf zwischen 2,5 und 3,5% Methan variiert. Die resultierenden Ergebnisse zeigt Abb. 7.3.

Wie die Maximaltemperaturen in Abb. 7.2 in Abhängigkeit vom Reformiergasdurchsatz für 3,5% Methan im Brenngaszulauf verdeutlichen, führt die Brennstoffverteilung von 7:3 sowohl bei hohem Reformiergasdurchsatz wie auch bei niedrigem zu etwas geringeren Maximaltemperaturen gegenüber einer Gleichverteilung des Brennstoffs auf Zulauf und Nacheinspeisung. Bei hohem Reformiergasdurchsatz erfordert die Verteilung von 7:3 einen wesentlich größeren Brenngasdurchsatz als die Gleichverteilung, so dass im Fall 7:3 die Brennluft im Wärmetauscher auf wesentlich geringere Reaktorzulauftemperaturen vorgewärmt wird und dadurch die brenngasseitigen Übertemperaturen am Reaktoreintritt gegenüber der Gleichverteilung etwas geringer ausfallen.

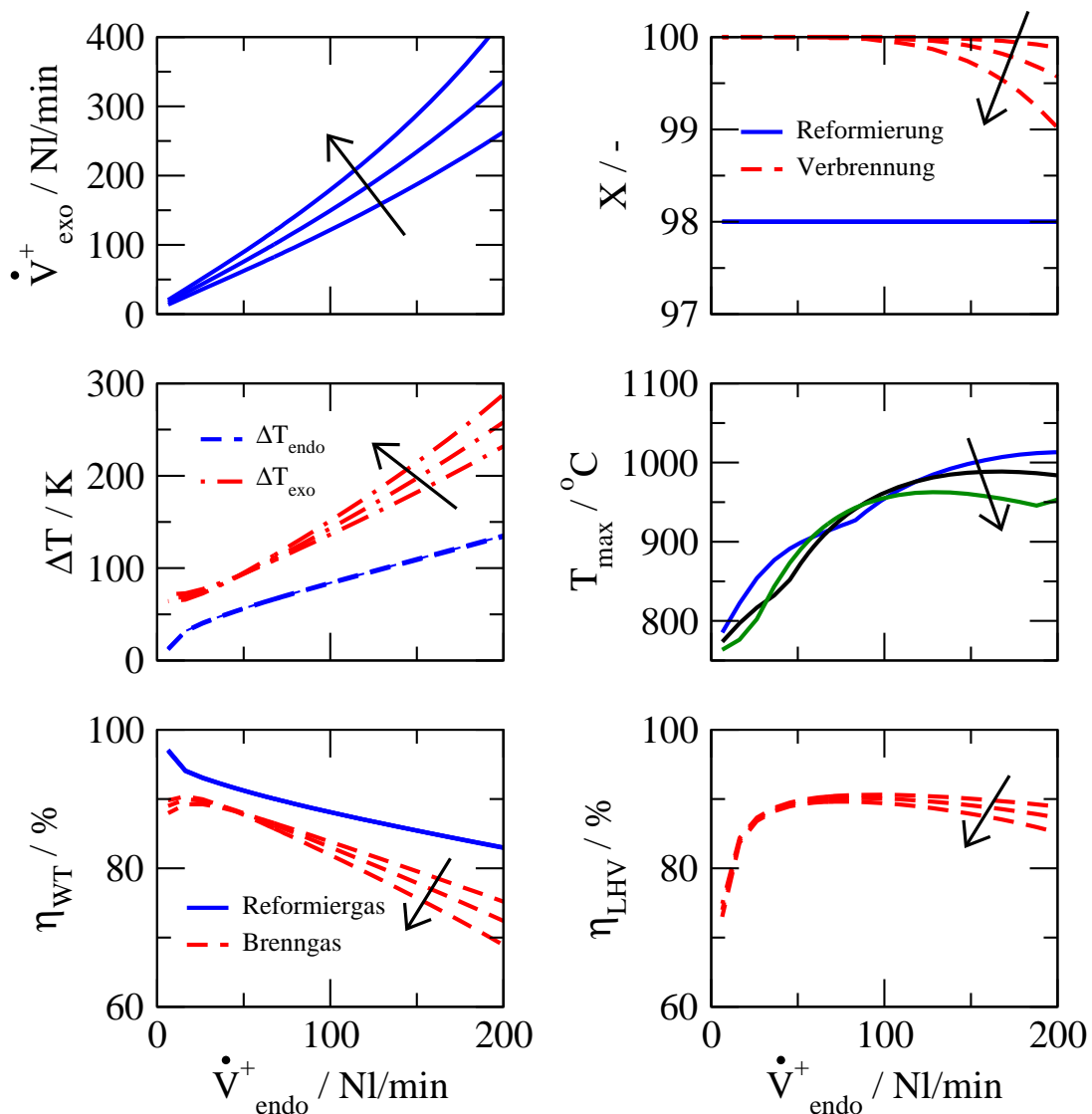


Abb. 7.2: Einfluss der Brennstoffverteilung auf den Designparameter \dot{V}_{exo}^+ und die Reaktorkenngrößen bei Lastvariation für eine Reformierleistung von 98%. Brennstoffverteilung zwischen Zulauf und Nacheinspeisung von 1:1, 3:2 und 7:3 vorgegeben (Reihenfolge durch Pfeilrichtung angedeutet).

Demgegenüber tritt für einen Reformiergasdurchsatz unter $\dot{V}_{endo}^+ = 80 \text{ NI/min}$ und Gleichverteilung des Brennstoffs die Maximaltemperatur am Eintritt in die zweite Verbrennungszone auf, wodurch die Übertemperaturen leicht über den Werten einer Verteilung von 7:3 liegt.

Geht man davon aus, dass aus Gründen der Katalysatorstabilität eine Maximaltemperatur von 900°C nicht wesentlich überschritten werden soll, so führen die beiden Variationen zu folgenden Ergebnissen:

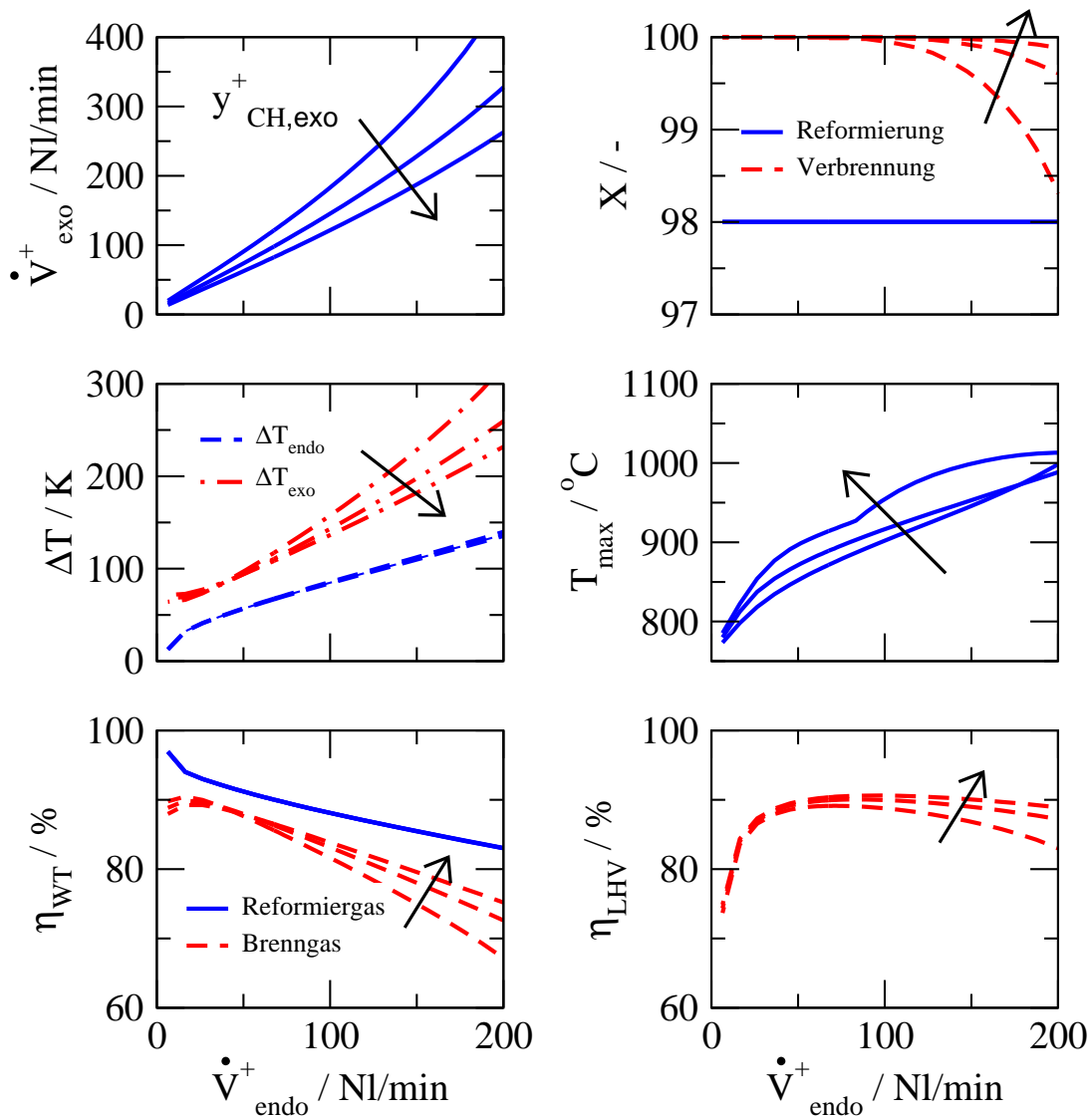


Abb. 7.3: Einfluss der Brennstoffkonzentration auf den Designparameter \dot{V}_{exo}^+ und die Reaktorkenngrößen bei Lastvariation für eine Reformierleistung von 98% und eine Brennstoffverteilung von 1:1 ($y_{CH_4,exo}^+ = 2,5; 3; 3,5\%$ in Pfeilrichtung).

- (1) Zur Begrenzung der Maximaltemperatur muss der maximale Brenngasdurchsatz bei einer Brenngaskonzentration von 3% auf ca. 150 Nl/min begrenzt werden. Das deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen (Abb. 7.1 (c)).
- (2) Bei einer Brenngaskonzentration von 3,5% besitzt die Gleichverteilung des Brennstoffs auf Zulauf und Nacheinspeisung gegenüber einer stärkeren Versorgung des Reaktorzulaufs leichte Vorteile. Insbesondere erfordert sie den niedrigsten Brenngasdurchsatz bzw. die geringste Brennstoffmenge und erlaubt einen vollständigen Brennstoffumsatz, was sich in einem etwas besseren Wir-

kungsgrad auswirkt. Allerdings muss der Reformiergasdurchsatz auf $\dot{V}_{endo}^+ < 100 \text{ Nl}/\text{min}$ beschränkt werden, wenn die Maximaltemperatur nicht über 950°C ansteigen soll.

- (3) Eine stärkere Brennstoffversorgung der Nacheinspeisung gegenüber dem Reaktorzulauf ist auf keinen Fall sinnvoll, weil dann die Gefahr besteht, dass die Verbrennungsreaktion durch den hohen Wärmebedarf der Reformierung gequenchet wird und beide Reaktionen verzögert anspringen (vgl. Abb. 5.25 mit zu geringer Brennstoffkonzentration).
- (4) Gegenüber einer Brennstoffkonzentration von 3,5% Methan führt eine Verdünnung auf 3% zu deutlich niedrigeren Maximaltemperaturen (Abb. 7.3). Da die Verdünnung aufgrund einer Erhöhung der Brennluftmenge durch zusätzlichen Brennstoff kompensiert werden muss und die Abgasverluste durch den höheren Brenngasdurchsatz leicht zunehmen, sinkt der Reaktorwirkungsgrad η_{LHV} etwas ab. Insgesamt erlaubt aber die Verdünnung auf 3% eine Anhebung des Reformiergasdurchsatzes um 50% über den experimentell ermittelten Maximalwert von $\dot{V}_{endo}^+ = 100 \text{ Nl}/\text{min}$, bei vergleichbarer Maximaltemperatur wie im Referenzfall.
- (5) Eine darüber hinausgehende Steigerung der reformiergasseitigen Last oder eine weitere Absenkung der Brenngaskonzentration auf 2,5% Methan erscheint dagegen nicht sinnvoll, weil in beiden Fällen der Brenngasumsatz aufgrund der zu kurzen Verweilzeit im Reaktionsbereich einbricht.

Die Ergebnisse zeigen, dass maximale Reformerleistungen eine sorgfältige Anpassung von Brenngasdurchsatz und Brennstoffverteilung erfordern. Demgegenüber existiert für kleine bis mittlere Leistungen ein breiter Betriebsbereich, in welchem der Prototyp-Reformer sehr unempfindlich auf Änderungen der Betriebsbedingungen reagiert und mit hohem Wirkungsgrad betrieben werden kann.

7.1.3 Katalysatoralterung

Während dem Betrieb des autothermen Gleichstromreformers über insgesamt etwa 80 Stunden konnten keine Anzeichen einer Desaktivierung der Katalysatoren von Verbrennung und Reformierung identifiziert werden. Dennoch ist unter den wechselnden Lastbedingungen über längere Betriebszeiten eine Abnahme der Aktivität der Katalysatoren zu erwarten. Diese wird primär durch thermische Sintervorgänge der aktiven Zentren hervorgerufen. Darüber hinaus können beim Einsatz von Erdgas Verunreinigungen zur Vergiftung der Katalysatoren führen. Um einerseits den Einfluss einer Desaktivierung der Katalysatoren von Verbrennung und Reformierung auf die Reaktorleistung zu untersuchen und andererseits geeignete Größen zur frühzeitigen Erkennung einer einsetzenden Desaktivierung zu identifizieren, wurden Simulationsstudien mit reduzierter Aktivität der Verbrennung und Reformierung von Methan durchgeführt. Dabei wird die jeweilige Reaktionsrate mit der Aktivität a multipliziert, die zwischen 0 und 1 variiert werden kann.

Die Rechnungen werden wiederum für die Referenzbedingungen von Tab. 7.2 und eine Variation des Reformiergasdurchsatzes von $\dot{V}_{endo}^+ = 20\text{-}200 \text{ NI/min}$ durchgeführt. Dabei wird die Brennstoffmenge bei Gleichverteilung auf Zulauf und Nacheinspeisung so angepasst, dass stets ein Reformiergasumsatz von 98% erreicht wird. Unter diesen Voraussetzungen ist es offensichtlich, dass eine reformiergasseitige Desaktivierung nur durch eine deutliche Anhebung des mittleren Temperaturniveaus und damit auch der Maximaltemperatur kompensiert werden kann (Abb. 7.4). Bemerkenswerterweise lässt sich dies bei konstanter Brennstoffkonzentration mit einer nur geringfügigen Steigerung des Brenngasdurchsatzes und der nachgespeisten

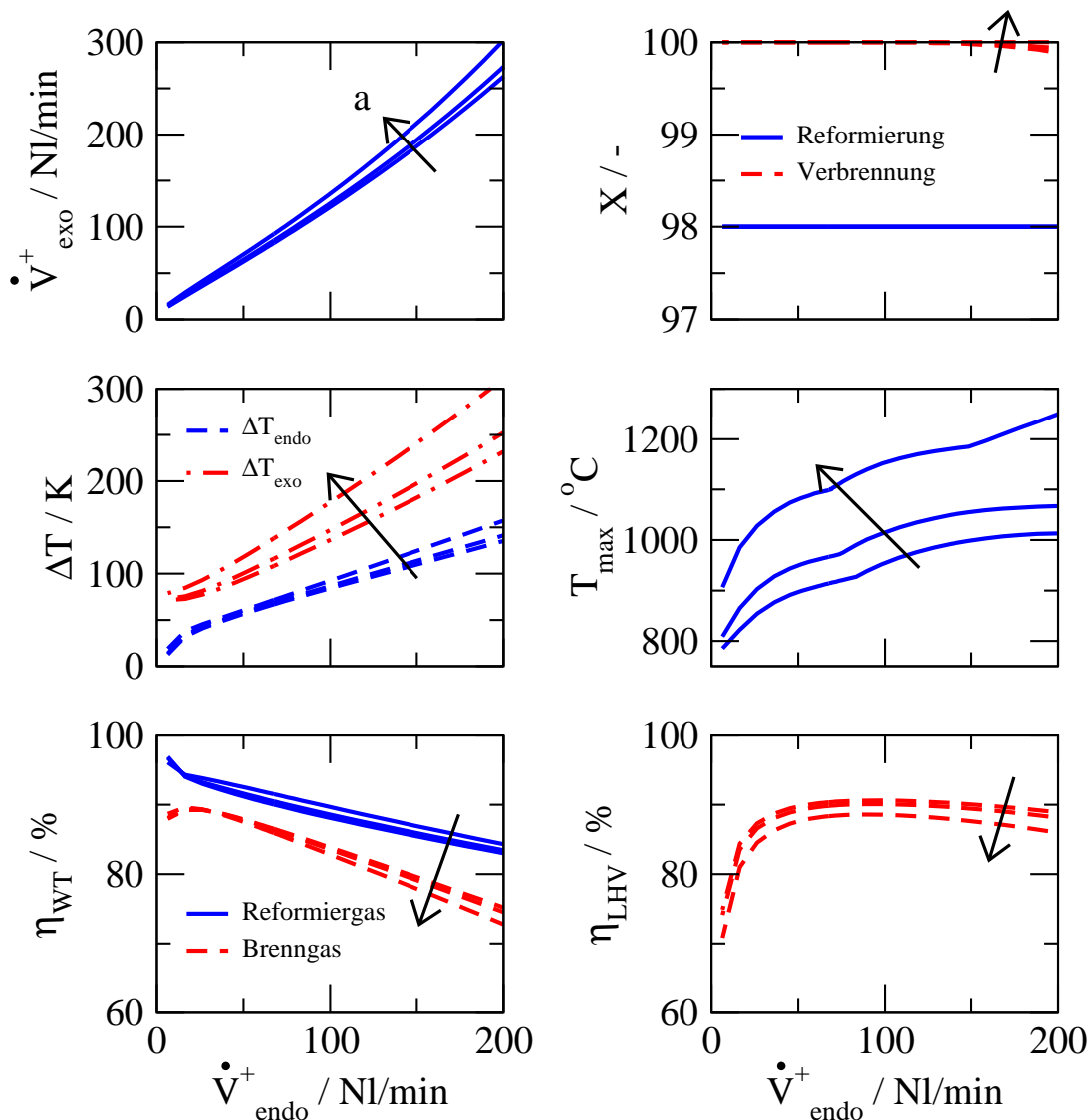


Abb. 7.4: Einfluss der Alterung des Reformierkatalysators auf die Lastspeizung unter Referenzbedingungen. Aktivität $a = 1; 0,5; 0,1$ (in Pfeilrichtung).

Methanmenge erreichen, was auf die effiziente Wärmerückgewinnung hinweist. Darf eine Temperaturobergrenze nicht überschritten werden, so lässt sich eine Desaktivierung des Reformierkatalysators nur über eine Durchsatzreduzierung beherrschen.

Ein erstes Anzeichen für eine einsetzende Desaktivierung des Reformierkatalysators in einem geregelten, autothermen Gleichstromreformer ist offensichtlich der steigende Brennstoffbedarf und die höheren Zu- und Ablauftemperaturen der Reaktorstufe für die selbe Reformierleistung. Je größer die reformiergasseitige Last, um so signifikanter der Unterschied.

Deutlich anders wirkt sich eine brenngasseitige Desaktivierung aus. Abgesehen von der Maximaltemperatur bleiben die Kenngrößen des Reaktors für eine Desaktivierung des Verbrennungskatalysators bis auf 50% der ursprünglichen Aktivität nahezu konstant (Abb. 7.5). Die Maximaltemperatur nimmt in diesem Bereich durch eine Streckung der Verbrennungszone und größerer Überlagerung von endothermem und exothermem Reaktionsbereich sogar leicht ab. Ein weiterer Aktivitätsverlust unter 50% der Aktivität unter Referenzbedingungen führt zu einem Einbruch des brenngasseitigen Umsatzes. Zur Kompensation der geringeren Verbrennungswärme muss nun deutlich mehr Brennstoff über den größeren Brenngasstrom und über die Nacheinspeisung zugeführt werden. Die starke lokale Wärmetönung führt zu einem signifikanten Anstieg der brenngasseitigen Übertemperaturen, die den Alterungsvorgang weiter beschleunigen würden.

Im Ergebnis erweist sich der Prototyp-Reformer somit als recht unempfindlich gegenüber einer anfänglichen Desaktivierung des Brenngaskatalysators. Das erschwert auch das rechtzeitige Erkennen einer fortschreitenden Desaktivierung. Sobald allerdings der Brenngasumsatz aufgrund der Desaktivierung einbricht, beginnt ein 'circulus viciosus' aus höherem Brenngasdurchsatz, kürzerer Gasverweilzeit mit sinkendem Umsatz und stark steigender Maximaltemperatur, der einen Katalysatorwechsel erforderlich macht.

7.2 Dynamisches Betriebsverhalten

Für ein sicheres Betriebsverhalten des Prototyp-Reformers ist es von zentraler Bedeutung, die Wärmefreisetzung der exothermen Verbrennungsreaktion so auf den Wärmebedarf der Reformierung abzustimmen, dass unzulässige Übertemperaturen genauso vermieden werden wie ein Quenchen beider Reaktionen durch einen zu starken Wärmeentzug. Wie die vorausgegangenen Abschnitte gezeigt haben, gelingt das im stationären Betrieb bei geeigneter Brenngasverteilung mit einer einfachen Fahrstrategie.

Bei Lastwechsel und insbesondere bei Kaltstart liegen aufgrund der großen thermischen Trägheit insbesondere der Wärmetauscher wesentlich komplexere Verhältnisse vor. Daher soll auch das dynamische Betriebsverhalten des Prototypen modellmäßig

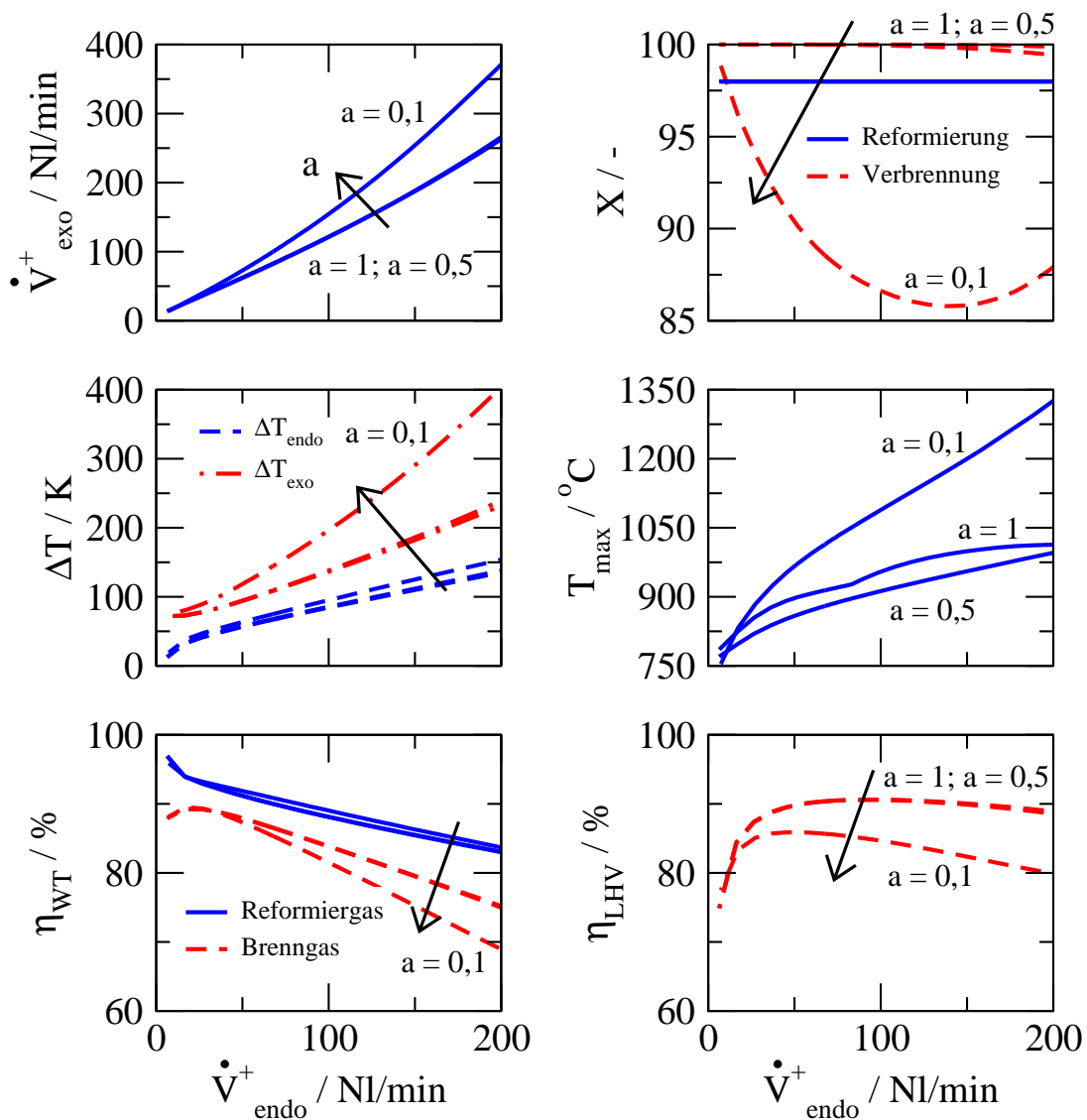


Abb. 7.5: Einfluss der Alterung des Verbrennungskatalysators auf die Lastspreizung unter Referenzbedingungen. Aktivität $a = 1; 0,5; 0,1$ (in Pfeilrichtung).

erfasst und analysiert werden. Auf diese Weise sollen mögliche, im Experiment nicht erfasste kritische Übertemperaturen im Übergangsbereich identifiziert und geeignete Gegenmaßnahmen erprobt werden. Außerdem kann das dynamische Modell für die Entwicklung einer automatisierten Anfahrstrategie herangezogen werden.

Im Folgenden soll in Analogie zum experimentellen Kaltstart, das Anfahrverhalten des Prototypen und eine Lastwechselfolge simuliert werden. Dazu wird der Prototyp-Reformer von Raumtemperatur auf $2/3$ der Nennleistung angefahren (Abschn. 7.2.1). Anschließend wird die Last ausgehend von den Referenzbedingungen

auf Vollast erhöht und dann auf 1/3 der Nennleistung abgesenkt (Abschn. 7.2.2). Die für die einzelnen Laststufen maßgebenden Betriebsbedingungen sind in Tab. 7.3 enthalten.

Last	Reformiergas			Brenngas			T_{exo}^+ °C
	\dot{V}_{endo}^+ Nl/min	S/C	T_{endo}^+ °C	\dot{V}_{exo}^+ Nl/min	$y_{CH_4,exo}^+$ %	$CH_4^+ : CH_4^1$	
2/3	67,6	3	160	98,04	3,0	1:1	25
1	101,4	3	160	147,60	3,0	1:1	25
1/3	33,8	3	160	52,23	3,0	1:1	25

Tab. 7.3: Referenz- und Lastwechselbedingungen

7.2.1 Anfahrstrategie und Kaltstartverhalten

Der aktive Edelmetallkatalysator auf der Brenngasseite ermöglicht ein katalytisches Anfahren des autothermen Gleichstrom-Faltreaktors mit Wasserstoff von Raumtemperatur. Dies setzt voraus, dass das Brennstoffzellensystem mit einem Wasserstoffspeicher ausgestattet ist. Alternativ könnte Heißgas, das in einem externen Erdgasbrenner erzeugt wird, im Reformierzulauf eingespeist und der Apparat auf Reaktionsbedingungen der Methanverbrennung vorgewärmt werden. Der Brenner würde zusätzliche Kosten verursachen und eine eigenständige Regelung erfordern.

In den experimentellen Untersuchungen wurde der Kaltstart mit Wasserstoff erfolgreich erprobt. Die im Folgenden numerisch simulierte Anfahrstrategie in Tab. 7.4 sieht in Phase (1) zunächst das katalytische Vorwärmen des Reformers und der beiden Wärmetauscher mit Wasserstoff von Raumtemperatur auf Reaktionsbedingungen der Methanverbrennung vor. Dabei wird die Reformiergasseite mit einem Inertgasstrom durchströmt (H_2O /Luft-Gemisch), wodurch der reformiergasseitige Wärmetauscher aufgeheizt werden kann. Für die Anfahrprozedur wurde vorausgesetzt, dass von Beginn an Wasserdampf über einen externen Verdampfer verfügbar und der Reformierkatalysator unempfindlich gegenüber oxidierenden Bedingungen (Luftatmosphäre) ist. Nachdem der Reformierkatalysator in Phase (2) durch die Methanverbrennung auf ein ausreichend hohes Temperaturniveau vorgewärmt ist, wird in Phase (3) und (4) das Methan/Wasserdampf-Gemisch im reformiergasseitigen Zulauf zugegeben und die Brennstoffmenge an den Wärmebedarf der endothermen Reaktion in zwei Stufen angepasst bis der stationäre Zustand erreicht ist.

Abb. 7.6 veranschaulicht die Entwicklung der lokalen Temperatur- und Umsatzprofile und Abb. 7.7 zeigt den zugehörigen Umsatz von Reformierung und Verbrennung, die

		(1): 0-720s	(2): 720-760s	(3): 760-1000s	(4): 1000s-∞
\dot{V}_{endo}^+	Nl/min	20,0	20,0	67,6	67,6
$y_{CH_4,endo}$	%	–	–	25	25
$y_{H_2O,endo}$	%	75	75	75	75
$y_{Luft,endo}$	%	25	25	–	–
T_{endo}^+	°C	160	160	160	160
\dot{V}_{exo}^+	Nl/min	50,0	70,0	98,04	98,04
$y_{H_2,exo}^+$	%	6	–	–	–
$y_{CH_4,exo}^+$	%	–	4,86	4	3
Verteilung		1:1	1:1	1:1	1:1
T_{exo}^+	°C	25	25	25	25

Tab. 7.4: Bedingungen während des Kaltstarts

Maximaltemperatur und die Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf an den kalten Enden der beiden Wärmetauscher während den vier Phasen des Kaltstarts zu ausgesuchten Zeitpunkten. Für die katalytische Vorwärmung des Gleichstromreformers mit Wasserstoff auf Reaktionsbedingungen der Methanverbrennung von etwa 500°C im Reaktionsbereich werden unter den vorliegenden Bedingungen 12min benötigt. Durch die reformiergasseitige Zulauftemperatur von 160°C stellt sich im Wärmetauscher des Reformiergases vorübergehend ein Minimum im Temperaturverlauf ein.

In den anschließenden 4s der zweiten Phase wird der Reformer durch die katalytische Methanverbrennung sehr schnell auf ein hohes Temperaturniveau mit zwei ausgeprägten Temperaturspitzen am Eintritt in die beiden Verbrennungszonen und einer Maximaltemperatur von 965°C aufgeheizt. Dabei stellt sich innerhalb von wenigen Sekunden eine vollständige Methanverbrennung ein. In dieser Phase kann es in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Dauer der Phase zu extremen Übertemperaturen aufgrund der hohen lokalen Brennstoffkonzentrationen im Reaktionsbereich kommen. Eine moderatere Aufheizrate kann über eine reduzierte Brennstoffmenge realisiert werden. Damit ist jedoch eine längere Kaltstartphase verbunden wie der experimentelle Kaltstart des Reformers verdeutlicht hat.

In der dritten Phase für $t > 760s$ wird der reformiergasseitige Durchsatz des Methan/Wasserdampf-Gemischs auf 2/3 der Nennleistung eingestellt und die Brennstoffmenge bei gleichmäßiger Verteilung auf Zulauf und Nacheinspeisung so angepasst, dass ein signifikanter Wärmeüberschuss zur weiteren Aufheizung der Apparate verbleibt. Wenige Sekunden nach Zufuhr des reformiergasseitigen Reaktionsgemischs werden bei vollständiger Verbrennung bereits mehr als 97% des Methans am Refor-

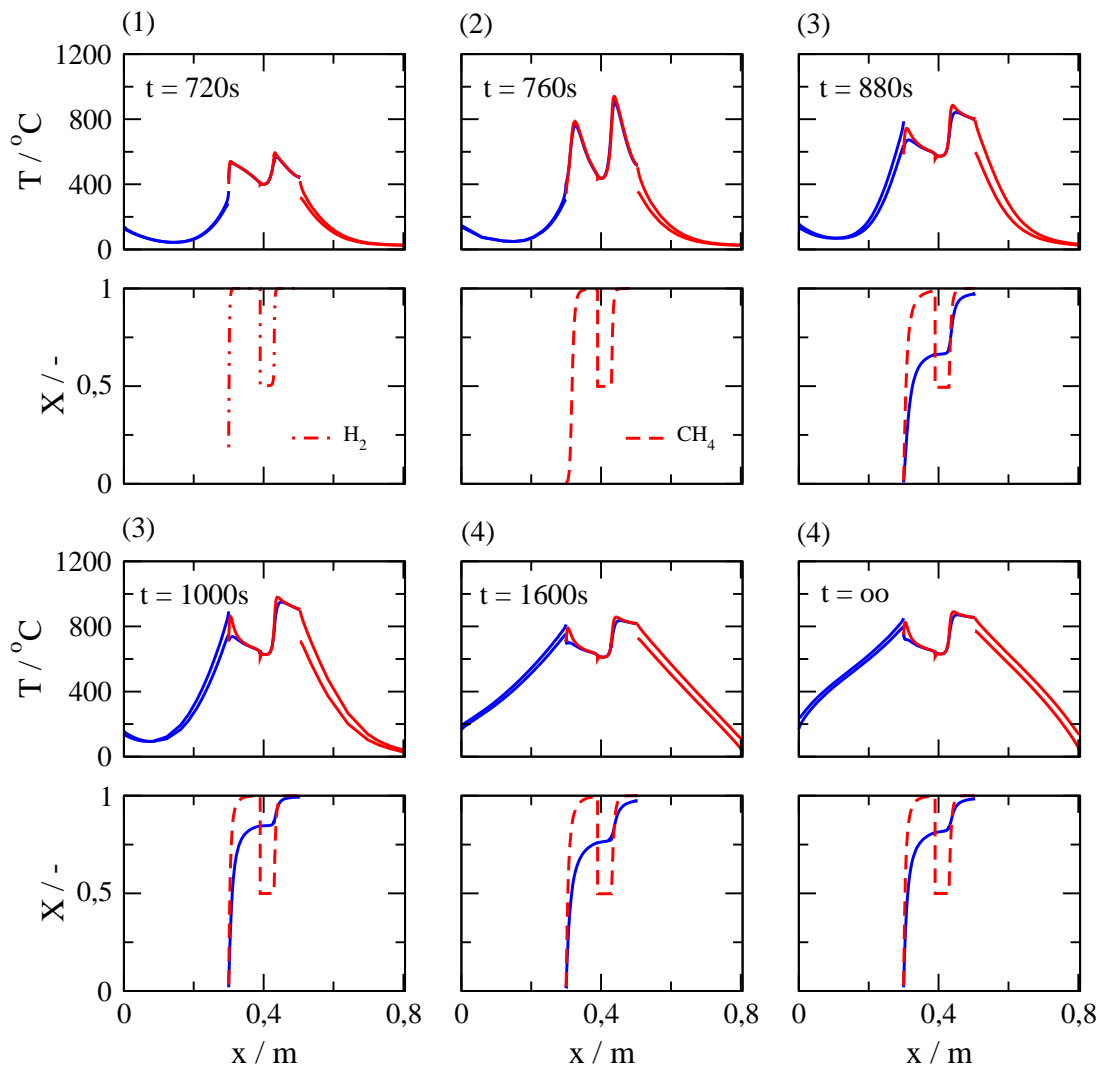


Abb. 7.6: Entwicklung der Temperatur- und Umsatzprofile während einem Kaltstart des Prototyp-Reformers für die Bedingungen in Tab. 7.4.

mierkatalysator umgesetzt. Dabei stellt sich ein moderates Temperaturniveau mit Maximaltemperaturen von etwa 900°C in der Reaktionsstufe ein. Der Wärmeüberschuß führt zu einem Anstieg des Temperaturniveaus im Reformier und zu einem maximalen, reformiergasseitigen Methanumsatz von $99,4\%$ bei einer maximalen Übertemperatur von 1003°C nach über 16min (1000s).

In der letzten Phase wird die Brennstoffmenge an den Wärmebedarf der endothermen Reaktion im stationären Zustand angepasst. Durch die Absenkung der Brennstoffmenge nehmen das Temperaturniveau im Reformier und der reformiergasseitige Methanumsatz leicht ab (Abb. 7.7). Die Reformierleistung verbleibt dennoch stets über $97,5\%$. Die Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf an den kalten Enden der beiden Wärmetauscher nimmt mit fortschreitender Zeit zu. Während die angestrebten $2/3$ der

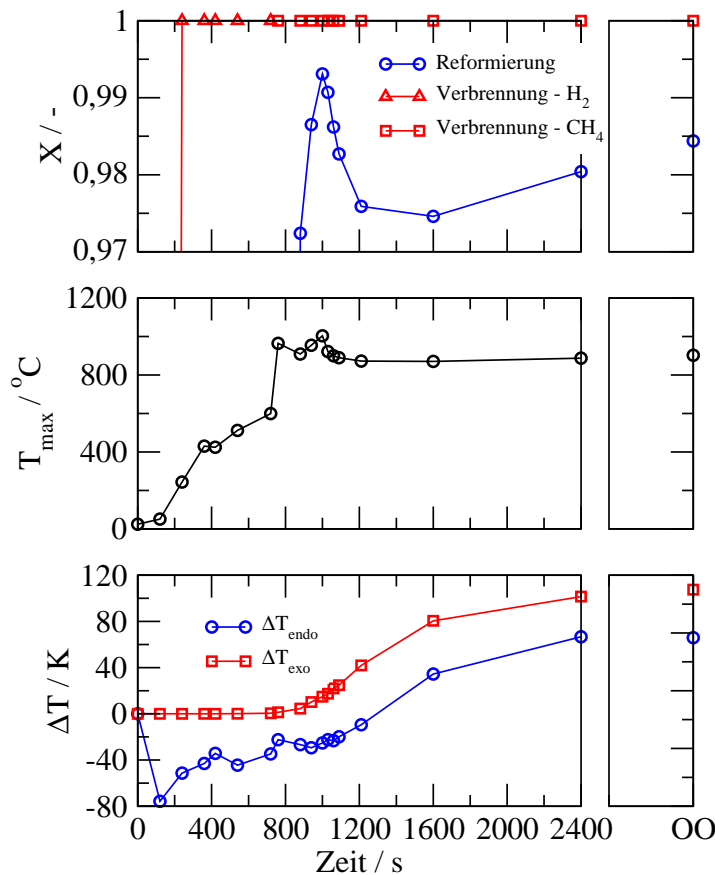


Abb. 7.7: Transienter Verlauf des brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatzes (oben), der Maximaltemperatur (Mitte) und der Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf an den kalten Ende der Wärmetauscher (unten) während des Kaltstarts.

Nennleistung bereits nach 13 *min* verfügbar ist, werden zur Einstellung des stationären Zustands mehr als 30 *min* benötigt. Dies resultiert aus der trägen Aufheizung der beiden Wärmetauscher durch Konvektion und Wärmeleitung.

7.2.2 Lastwechsel

Die experimentellen Untersuchungen zum transienten Verhalten des autothermen Gleichstromreformers bei Variation der reformiergasseitigen Last zwischen 20 und 100% der Nennleistung haben die sofortige Verfügbarkeit der Leistung bei Änderung des reformiergasseitigen Zulaufs demonstriert. Mit Hilfe dynamischer Simulationen soll überprüft werden, ob dabei unerkannte, kritische Betriebszustände mit hohen Maximaltemperaturen im Lastübergang auftreten können. Dazu wurde ausgehend von den Referenzbedingungen in Tab. 7.3 der reformiergasseitige Zulaufstrom sprungförmig auf Vollast angehoben und nach Erreichen eines neuen stationären Zustands auf 1/3 der Nennleistung abgesenkt. Dabei wird die Brenngasmenge bei

konstanter Brennstoffkonzentration im Reformierzulauf und gleichmäßiger Brennstoffverteilung nahezu proportional an den Wärmebedarf der Reformierungsreaktion angepasst.

Abb. 7.8 und 7.9 veranschaulichen die stationären Temperatur- und Umsatzprofile im Reaktionsbereich zu Beginn und am Ende des sprungförmigen Lastwechsels (a) sowie die zugehörigen Profile des brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatzes (b), der Maximaltemperatur (c) und der Temperaturdifferenz am kalten Ende der beiden Wärmetauscher (d) über der Zeit bei Lastvariation.

Für einen sprungförmigen Lastwechsel von 2/3 der Nennleistung auf Vollast dominiert die Endothermie der Reformierungsreaktion in den ersten 60s das Temperaturniveau im Reformier, wodurch der reformiergasseitige Umsatz auf etwa 97,5% leicht absinkt (Abb. 7.8). Im weiteren Verlauf nimmt mit ansteigendem Temperaturniveau und Maximaltemperatur die Reformierleistung kontinuierlich zu. Nach 5min liegt der Umsatz wieder über 98% bei stets vollständiger Methanverbrennung. In Übereinstimmung mit den Experimenten ist die Reformierleistung innerhalb weniger Sekunden nach Änderung der reformiergasseitigen Last verfügbar. Zur vollständigen Einstellung des neuen stationären Zustands dagegen vergehen etwa 30min. Dies resultiert einerseits aus der starken thermischen Kopplung von Brenn- und Reformiergas im Reformier

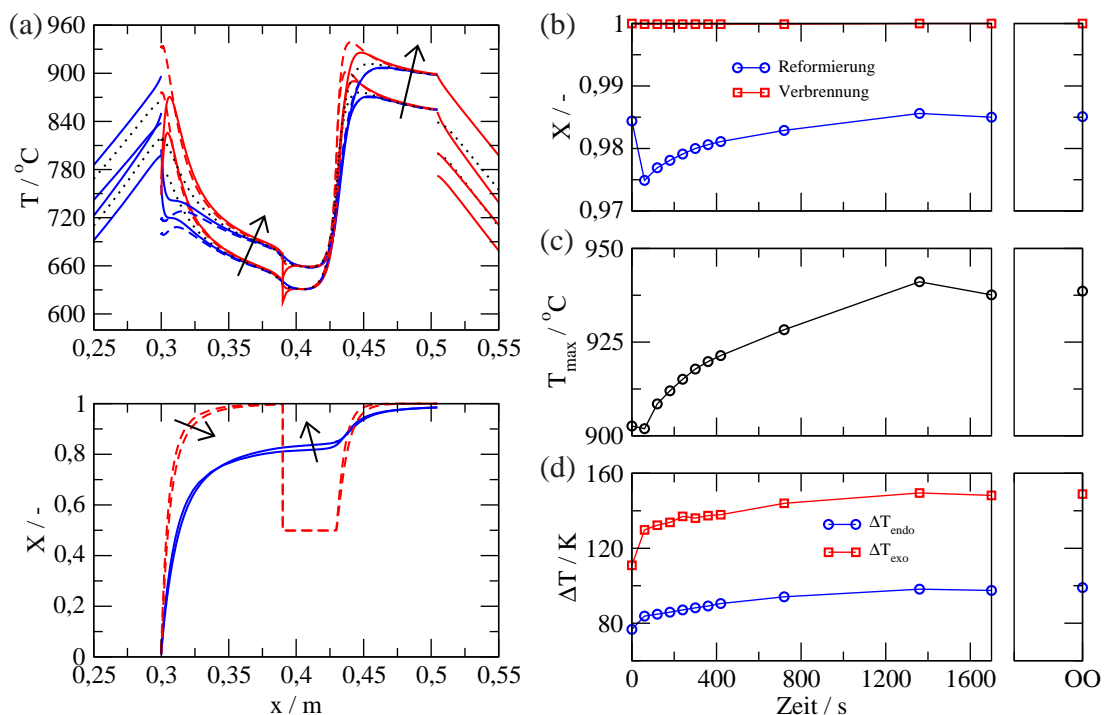


Abb. 7.8: Stationäre Temperatur- und Umsatzprofile zu Beginn und am Ende des Lastsprungs von 2/3 der Nennleistung auf Vollast (a). Transienter Verlauf des brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatzes (b), der Maximaltemperatur (c) und der Temperaturdifferenz am kalten Ende der Wärmetauscher (d) für diesen Lastsprung.

und andererseits aus der Wärmerückkopplung durch die beiden Gegenstromwärmetauscher. Bei Vollast stellt sich ein höheres Temperaturniveau im Reformier und den beiden Wärmetauschern bei gleichem brenn- und reformiergasseitigen Umsatz ein. Dabei wird während des gesamten dynamischen Übergangs die Maximaltemperatur des neuen stationären Zustands von etwa 938°C kaum überschritten. Die Temperaturdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf der Wärmetauscher nehmen mit fortschreitender Zeit erwartungsgemäß durch die ansteigende brenn- und reformiergasseitige Last kontinuierlich zu.

Die Absenkung der Last von Vollast auf $1/3$ der Nennleistung führt zu dem in Abb. 7.9 dargestellten transienten Verhalten des Gleichstromreformers. In den ersten 3min beginnt das Temperaturniveau im Reformier durch die thermische Rückkopplung und den geringeren Wärmebedarf der Reformierungsreaktion bei reduzierter Last leicht zu steigen. Dabei stellt sich kurzzeitig eine maximale Übertemperatur von 970°C und ein reformiergasseitiger Umsatz von mehr als $99,5\%$ bei stets vollständiger Methanverbrennung ein. Die Temperaturdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf an den kalten Enden der Wärmetauscher fällt bereits in den ersten 60s um $40\text{-}50\text{K}$ ab. Der weitere dynamische Übergang für $t > 3\text{min}$ bis in den neuen stationären Zustand

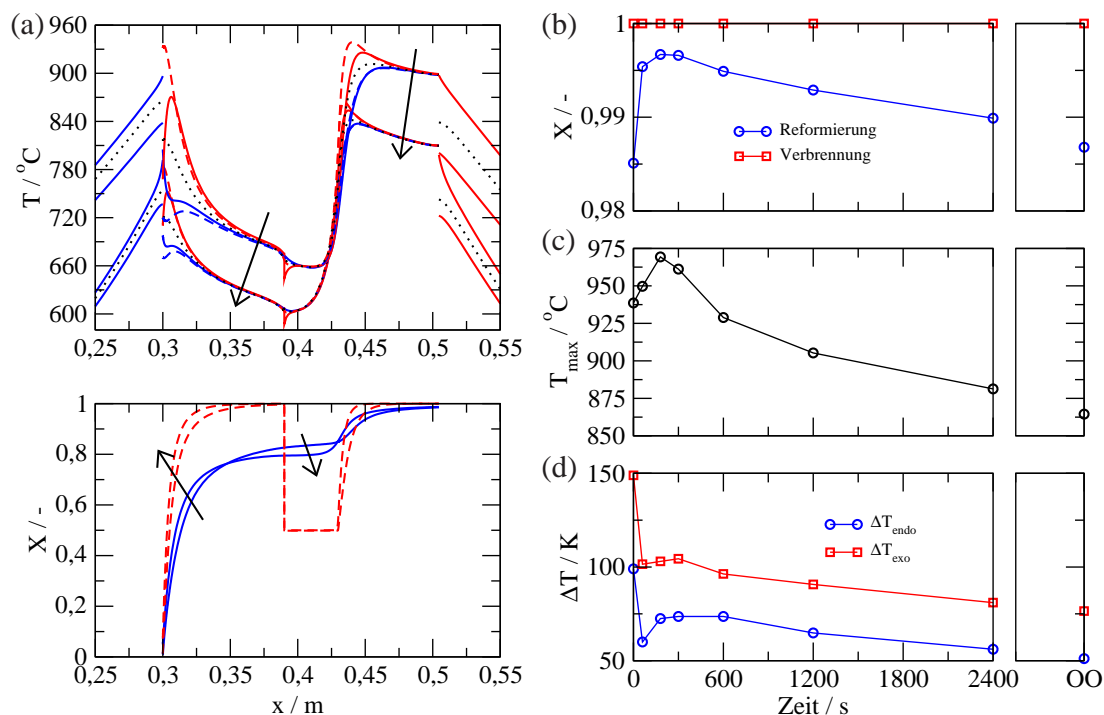


Abb. 7.9: Stationäre Temperatur- und Umsatzprofile zu Beginn und am Ende des Lastsprungs von Vollast auf $1/3$ der Nennleistung (a). Transienter Verlauf des brenn- und reformiergasseitigen Methanumsatzes (b), der Maximaltemperatur (c) und der Temperaturdifferenz am kalten Ende der Wärmetauscher (d) für diesen Lastsprung.

mit reduzierter Last ist durch ein kontinuierlich sinkenden, reformiergasseitigen Methanumsatz, eine reduzierte Übertemperatur auf der Brenngasseite und geringere Temperaturdifferenzen an den Enden der beiden Wärmetauscher bestimmt. Auch für die starke Absenkung der Last auf 1/3 der Nennleistung ist die Reformierleistung sofort nach Änderung der Betriebsbedingungen verfügbar und die maximale Übertemperatur liegt im transienten Übergang maximal $32K$ über der des stationären Ausgangszustandes.

7.2.3 Regelungsstrategie und sicherheitstechnische Aspekte

Die vorausgegangenen Analysen des stationären und dynamischen Betriebsverhaltens des autothermen Gleichstromreformers zeigen ein sehr gutmütiges Lastwechselverhalten. Abgesehen von der Anfahrprozedur sollte eine einfache Kennliniensteuerung mit linearer Abhängigkeit von der reformiergasseitigen Last basierend auf den Berechnungsergebnissen ausreichen, um die lastabhängige Brenngasmenge bei konstanter Brennstoffkonzentration und gleichmäßiger Verteilung auf Zulauf und Nacheinspeisung einzustellen. Eine eventuelle Feinabstimmung kann über einen konventionellen PID-Regler vorgenommen werden, der die Brenngasmenge in Abhängigkeit der Temperatur hinter der Nacheinspeisung oder der Reformiergastemperatur zwischen Reaktor und Wärmetauscher anpasst. Dadurch kann das Temperaturniveau im Reformer in einem vorgegebenen, lastabhängigen Zielkorridor gehalten werden.

Im Dauerbetrieb ist mit einer thermischen Alterung des brenngasseitigen Katalysators zu rechnen. Mit der Abnahme der Aktivität ist insbesondere bei hohen Lasten mit einer zunehmend unvollständigen Verbrennung zu rechnen (vgl. Abschn. 7.1.3). Zur Identifizierung des Fortschritts der Katalysatoralterung kann entweder ein einfacher Methansensor im brenngasseitigen Ablauf installiert werden oder ein katalytischer Nachbrenner im Abgasstrang des brenngasseitigen Wärmetauschers mit einer Temperaturmessung vor und hinter dem Nachbrenner. Der Nachbrenner muss ausreichend dimensioniert und im erforderlichen Temperaturfenster positioniert werden. Bei einem Durchbruch geringer Methanmengen sorgt der Nachbrenner für eine vollständige Eliminierung des Methans und für einen messbaren Temperaturhub. Das Konzept der Nachverbrennung ist nur für den Durchbruch geringer Schadstoffmengen bis zu 0,5% Methan geeignet (entspricht einem brenngasseitigen Umsatz im Reformer von etwa 90% bei den vorliegenden Bedingungen), da bei der Nachverbrennung dieser Methanmenge bereits eine adiabte Temperaturerhöhung von etwa $126K$ im Wärmetauscher auftritt. Dabei kann insbesondere die Kaltstartphase mit kurzzeitig stark unvollständiger Methanverbrennung beim Übergang von Wasserstoff auf Methan als Brennstoff zu kritischen Temperaturen im brenngasseitigen Wärmetauscher führen.

Für den sicheren Betrieb des Reformers muss im reformiergasseitigen Zulauf ein Strömungswächter installiert werden, um bei einem Ausfall der Dosierung eines der reformiergasseitigen Reaktionspartner die Brennstoffzufuhr auf der Brenngasseite sofort zu unterbinden.

Dynamische Simulationen zum Kaltstartverhalten haben gezeigt, dass während der

Vorwärmung des Reformers und der Wärmetauscher durch die katalytische Methanverbrennung kritische Temperaturen am Eintritt in die beiden Verbrennungszonen auftreten können. Diese werden durch die einfache Temperaturmessung in den Zu- und Abläufen nicht erfasst. Daher wird für den kontrollierten Kaltstart eine automatisierte Anfahrprozedur entsprechend Abschn. 7.2.1 vorgeschlagen. Ergänzend sollte zur Kontrolle die Differenz der gemessenen und berechneten Temperaturen herangezogen werden. Treten Abweichungen außerhalb vorgegebener Toleranzen auf, muss eine Notabschaltung erfolgen.

7.3 Autothermer Gleichstromreformer mit integrierter Hochtemperatur-Shiftstufe

Die Integration einer Hochtemperatur-Shiftstufe in den reformiergasseitigen Wärmetauscher zur Reduzierung des CO -Anteils im Prozessgas bietet sich durch das sinkende Temperaturniveau und das flexible Faltapparateprinzip an. Mit Hilfe der Simulation sollte das Potenzial dieser Weiterentwicklung und die notwendigen Voraussetzungen für eine optimierte Prozessführung des integrierten Gleichstromkonzepts mit Wärmerückgewinnung untersucht werden. In (Springmann, 2003) wurde die Kinetik der Wassergas-Shiftreaktion an Pt-beschichteten Katalysatorstrukturen im Temperaturintervall von $350 - 475^\circ\text{C}$ für einen Systemdruck von $3-5\text{bar}$ und typische Reformiergaszusammensetzungen und Verweilzeiten unter isothermen Bedingungen vermessen. Unter diesen Bedingungen stellte sich das chemische Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion für Temperaturen oberhalb von 450°C am Katalysator sehr schnell ein. Es konnte keine Druckabhängigkeit der Reaktion festgestellt werden. Die Methanisierungsreaktionen (Rückreaktionen der Dampfreformierung) setzen für Temperaturen über 500°C unter den vorliegenden Bedingungen ein. Das in Kap. 3 beschriebene Berechnungsmodell des autothermen Gleichstrom-Faltreaktors wurde durch die in (Springmann, 2003) veröffentlichte Kinetik der Wassergas-Shiftreaktion erweitert. Abb. 7.10 zeigt die stationären Temperatur- und Konzentrationsprofile für den autothermen Gleichstromreformer mit Brennstoffnacheinspeisung und integrierter Hochtemperatur-Shiftstufe im reformiergasseitigen Wärmetauscher ($x = 0-0,13\text{m}$) für die Referenzbedingungen in Tab. 7.3 bei $2/3$ der Nennleistung. Zur Vermeidung der stark exothermen und Wasserstoff-verbrauchenden Methanisierungsreaktionen wird der Shift-Katalysator im reformiergasseitigen Wärmetauscher so positioniert, dass das Prozessgas in den Reaktionsbereich erst mit 500°C eintritt. Erste Rechnungen mit der ursprünglichen Wärmetauscher-Geometrie zeigten, dass die Verweilzeit des Reformiergases in dem notwendigen Temperaturfenster von $350-500^\circ\text{C}$ zu gering ist, um eine nennenswerte Reduzierung des CO -Anteils und damit eine Steigerung der H_2 -Ausbeute zu erzielen. Deshalb wurde gegenüber der bisherigen Geometrie des reformiergasseitigen Wärmetauschers (Tab. 3.3) zum einen die Anzahl der Strömungskanäle verdoppelt und zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche die Kanäle mit je zwei

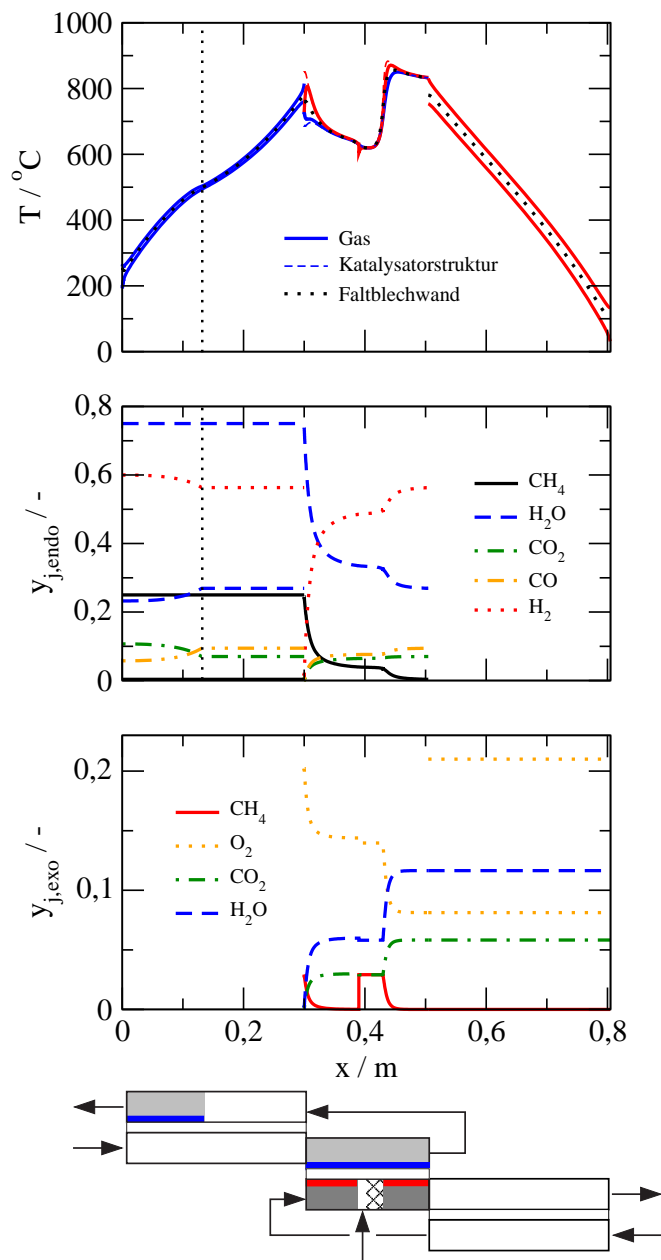


Abb. 7.10: Stationäre Temperatur- und Konzentrationsprofile für das autotherme Gleichstromkonzept mit integrierter Hochtemperatur-Shiftstufe im reformiergasseitigen Wärmetauscher zwischen $x = 0-0,13m$ unter den Bedingungen in Tab. 7.3 bei $2/3$ der Nennleistung. Temperaturprofile (oben) und lokaler Verlauf der Molanteile für das Reformiergas (Mitte) und das Brenngas (unten).

Strukturen mit einer Höhe von je $1,15mm$ bestückt. Durch diese Modifizierung kann der CO -Molanteil in der Hochtemperatur-Shiftstufe von $9,5\%$ auf etwa $5,75\%$ reduziert und der Molanteil des Wasserstoffs auf 60% angehoben werden. Gleichzeitig

nimmt der CO_2 -Molanteil zu und der H_2O -Molanteil ab. Die schwache Wärmetönung der Wassergas-Shiftreaktion führt zu einer Anhebung des Temperaturniveaus im Reaktionsbereich und der CO -Umsatz kommt ab einer Temperatur von etwa $320^\circ C$ nahezu zum Erliegen.

Durch das in Strömungsrichtung schnell sinkende Temperaturniveau läuft die Wassergas-Shiftreaktion zunehmend kinetisch gehemmt ab und erfordert für hohe Umsätze sehr große Reaktorvolumina. Zur Erhaltung der Kompaktheit des autothermen Konzepts wird daher eine alternative Verschaltung des reformiergasseitigen Wärmetauschers mit einer adiabaten Hochtemperatur-Shiftstufe vorgeschlagen. Dabei wird das Prozessgas auf einem Temperaturniveau von etwa $400^\circ C$ aus dem Wärmetauscher vollständig abgezogen, über eine externe, adiabate Hochtemperatur-Shiftstufe geleitet und wieder zurück in den Wärmetauscher geführt. Das Temperaturniveau am Austritt des reformiergasseitigen Wärmetauschers ist ausreichend hoch, um das verbleibende CO im Reformiergas in einer adiabaten Niedertemperatur-Shiftstufe und einer anschließenden CO -Feinreinigung zu entfernen.

7.4 Zusammenfassung

Auf Basis der gemessenen Temperaturen in den Zu- und Abläufen der Reformierstufe und der beiden Wärmetauscher sowie der gemessenen Methanumsätze konnte das Berechnungsmodell bei unterschiedlichen Lasten verifiziert werden. Das Modell ermöglicht nunmehr eine zuverlässige Vorhersage der Betriebszustände des autothermen Reformers im technisch relevanten Betriebsbereich.

Die lokalen Übertemperaturen auf der Brenngasseite erwiesen sich als stark abhängig von der lokalen Brennstoffkonzentration und der Verteilung des Brennstoffs. Entgegen den bisherigen Erkenntnissen aus Kap. 6 ist, bedingt durch die starke Vorwärmung der Zulaufströme, insbesondere bei hohen reformiergasseitigen Lasten eine gleichmäßige Verteilung des Brennstoffs auf die beiden Einspeisungen erforderlich, um eine thermische Schädigung des Verbrennungskatalysators durch hohe Übertemperaturen am Eintritt in den Reaktionsbereich zu vermeiden. Wie Optimierungsrechnungen mit unterschiedlicher Verdünnung des Brennstoffs im Zulauf und der Nacheinspeisung zeigen, sollte eine Reduktion der Brennstoffkonzentration von bisher 3,5 auf 3% Methan zu einer deutlichen Reduzierung der Maximaltemperatur führen. Dadurch sollte es möglich sein, die maximale Wasserstoffproduktion von 5 auf $7,5 \text{ Nm}^3/h$ zu steigern, ohne die bisherige Maximaltemperatur von $950^\circ C$ zu überschreiten. Allerdings zeigte sich dabei, dass die Sensitivität der Maximaltemperatur bei hoher Reaktorleistung stark zunimmt.

Simulationsstudien zum Einfluss der Desaktivierung der Katalysatoren von Reformierung und Verbrennung gaben Aufschluss über ihre Auswirkungen auf das Betriebsverhalten und Möglichkeiten der Kompensierung des Aktivitätsverlusts. Eine fortschreitende Desaktivierung des Reformierkatalysators hat eine Abnahme der Wasserstoffproduktion zur Folge, die durch Anheben des Temperaturniveaus im Reaktions-

bereich mittels zusätzlichem Brennstoff und/oder Reduktion des Reformiergasdurchsatzes kompensiert werden kann. Sowohl die Maximaltemperatur als auch die Temperaturen in Zu- und Ablauf des Reformers sind geeignete Regeleingangsgrößen zur Einstellung einer gewünschten Wasserstoffproduktion. Ein Aktivitätsverlust des Verbrennungskatalysators hingegeben zeigt erst bei 50% der ursprünglichen Aktivität nennenswerte Auswirkungen auf die Leistung des Reformers. Dies erschwert ein frühzeitiges Erkennen dieser Desaktivierung.

Die Simulation des Kaltstarts des autothermen Reformers bis auf 2/3 der Nennleistung hat gegenüber der im Experiment praktizierten manuellen Fahrweise die Möglichkeit einer deutlichen Reduzierung der Kaltstartphase auf 13min gezeigt. Dennoch wird der stationäre Zustand durch das relativ träge Aufheizverhalten der beiden Wärmetauscher erst nach etwa 30min erreicht. Simulationsstudien zum dynamischen Lastwechselverhalten haben das im Experiment beobachtete nahezu verzögerungsfreie Lastfolgevermögen des autothermen Reformers bestätigt. Sie zeigten auch, dass weder bei sprungförmiger Lasterhöhung noch -absenkung mit experimentell unentdeckten, vorübergehenden Temperaturspitzen zu rechnen ist.

Das sehr gutmütige und robuste Betriebsverhalten des Gleichstromreformers sollte ein recht einfaches Regelungskonzept über eine Kennliniensteuerung, kombiniert mit einer PID-Reglung der reformiergasseitige Ablauftemperatur (als charakteristische Größe für das Temperaturniveau im Reaktionsbereich) ermöglichen.

Die theoretischen Untersuchungen zur Integration einer Hochtemperatur-Shift-Stufe in den reformiergasseitigen Gegenstromwärmetauscher haben gezeigt, dass die Verweilzeit bei den vorliegenden Abmessungen für einen ausreichenden CO -Umsatz zu kurz ist. Aus diesem Grund sollte die Reduzierung des CO -Anteils in einer externen, adiabaten Shift-Stufe erfolgen.

Literaturverzeichnis

- Ahmed, S., Ahluwalia, R., and Lee, S. (2003). Quick-starting fuel processors – a feasibility study. *Progress Report for Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program. U.S. Department of Energy.*
- Babushok, V. and Tsang, W. (2000). Inhibitor rankings for alkane combustion. *Combustion and Flame*, 123:488–506.
- Baehr, H. D. und Stephan, K. (1996). *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin: Springer, 2. edition.
- Becker, C. (2002). *Katalytische Wandreaktorkonzepte für MSA-Synthese und Methanol-Dampfreformierung*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- Blanks, R. F., Wittrig, T. S., and Peterson, D. A. (1990). Bidirectional adiabatic synthesis gas generator. *Chemical Engineering Science*, 45(8):2407–2413.
- Bronstein, I.N. und Semendjajew, K. (1987). *Taschenbuch der Mathematik*. Thun; Frankfurt a. M.: Deutsch, 23. edition.
- Chattopadhyay, S. and Vesper, G. (2006). Heterogeneous-homogeneous interactions in catalytic microchannel reactors. *AIChE Journal*, 52(6):2217–2229.
- Chintawar, P., Bowers, B., O'Brien, C., Xue, Z., Cross, J., and Mitchell, W. (2003). Advanced high efficiency quick start fuel processor for transportation applications. *Progress Report for Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program. U.S. Department of Energy.*
- de Wild, P. and Verhaak, M. (2000). Catalytic production of hydrogen from methanol. *Catalysis Today*, 60:3–10.
- Deshmukh, S. and Vlachos, D. (2005a). CFD simulations of coupled countercurrent combustor/reformer microdevices for hydrogen production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(21):4982–4992.
- Deshmukh, S. and Vlachos, D. (2005b). Effect of flow configuration on the operation of coupled combustor/reformer microdevices for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 60(21):5718–5728.

- Deuffhard, P. and Bornemann, F. (2002). *Numerische Mathematik 1, Eine algorithmisch orientierte Einführung*. Gruyter.
- Deuffhard, P., Hairer, E., and Zugck, J. (1987). One step and extrapolation methods for differential-algebraic systems. *Numerische Mathematik*, 51:501–516.
- Drost, M., Call, C., Cuta, J., and Wegeng, R. (1997). Microchannel combustor/evaporator thermal processes. *Microscale Thermophysical Engineering*, 1:321–332.
- Edwards, N., Ellis, S., Frost, J., Golunski, S., van Keulen, A., Lindewald, N., and Reinkingh, J. (1998). On-board hydrogen generation for transport applications: the HOT SPOTTM methanol processor. *Journal of Power Sources*, 71:123–128.
- Frauhammer, J. (2003). *Ein neues Gegenstrom-Reaktorkonzept für endotherme Hochtemperaturreaktionen*. Dissertation, Universität Stuttgart, Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 3 Nr. 792. Düsseldorf: VDI-Verlag.
- Friedrich, G., Gaiser, G., Eigenberger, G., Opferkuch, F., and Kolios, G. (2003). *Kompakter Festbettreaktor für katalytische Reaktionen mit integriertem Wärmeaustausch*. Europäisches Patent EP 0 885 653 B1, Priorität 16.06.1997.
- Friedrich, G., Kolios, G., and Eigenberger, G. (2004). *Direktverdampfer für kleine Flüssigkeitsströme*. Deutsches Patent DE 197 23 680 B4: Priorität 26.08.2004.
- Gavriilidis, A., Angeli, P., Cao, E., Yeong, K., and Wan, Y. (2002). Technology and applications of microengineered reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 80(Part A):3–30.
- Glöckler, B., Gritsch, A., Morillo, A., Kolios, G., and Eigenberger, G. (2004). Autothermal reactor concepts for endothermic fixed-bed reactions. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A2: Special issue ISMR-3):148–159.
- Glöckler, B., Kolios, G., and Eigenberger, G. (2003). Analysis of a novel reverse-flow reactor concept for autothermal methane steam reforming. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6):593–601.
- Glöckler, B., Telleche, C., Dieter, H., Eigenberger, G., and Nieken, U. (2006). Propagating endothermic reaction fronts and reheating concepts for reverse-flow reformers. *Poster presentation at 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering in Potsdam - Germany*.
- Haynes, T. N., Georgakis, C., and Caram, H. S. (1992). The application of reverse flow reactors to endothermic reactions. *Chemical Engineering Science*, 47(9-11):2927–2932.

- Häussinger, P., Lohmüller, R., and Watson, A. (1998). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Hydrogen*, volume A 13. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 6 edition.
- Ismagilov, Z. R., Pushkarev, V. V., Podyacheva, O. Y., Koryabkina, N. A., and Veringa, H. (2001). A catalytic heat-exchanging tubular reactor for combining of high temperature exothermic and endothermic reactions. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3):355–360.
- Kirillov, V. A., Kuzin, N. A., Kulikov, A. V., Fadeev, S. I., Shigarov, A. B., and So-byanin, V. A. (2003). Thermally coupled catalytic reactor for steam reforming of methane and liquid hydrocarbons: Experiment and mathematical modeling. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 37(3):276–284.
- Kolb, G., Schürer, J., Tiemann, D., Tobias, B., and Ehwald, H. (16-17 Juni, 2005). *Wasserstoffherzeugung durch autothermes Reformieren von Iso-Oktan - Realisierung eines Komplettreformers mit mikrostrukturierten Reaktoren für eine Brennstoffzelle mit einer Leistung von 5000 W*. 93. Bunsen-Kolloquium in Schwerin, Deutschland.
- Kolios, G. and Eigenberger, G. (1999). Styrene synthesis in a reverse-flow reactor. *Chemical Engineering Science*, 54(13-14):2637–2646.
- Kolios, G., Glöckler, G., Gritsch, G., Morillo, A., and Eigenberger, G. (2005a). Heat-integrated reactor concepts for hydrogen production by methane steam reforming. *Fuel Cells*, 5(1):52–65.
- Kolios, G., Gritsch, A., Glöckler, B., and Eigenberger, G. (2005b). *Integrated Chemical Processes Synthesis, Operation, Analysis, and Control*, chapter Enhanced Productivity and Thermal Efficiency of High-Temperature endothermic Processes in Heat-Integrated Fixed-Bed Reactors, pages 3–43. Wiley-VCH, 1. edition.
- Kolios, G., Gritsch, A., Glöckler, B., Sorescu, G., and Frauhammer, J. (2004). Novel reactor concepts for thermally efficient methane steam reforming: Modeling and simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(16):4796–4808.
- Kottke, V. and Blenke, H. (1978). Meßmethoden konvektiver stoffübertragung. *Chemie Ingenieur Technik*, 50:81–90.
- Krumpelt, M., Krause, T., Carter, J., Kopasz, J., and Ahmed, S. (2002). Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. *Catalysis Today*, 77:3–16.
- Kulkarni, M. S. and Dudukovic, M. (1998). Periodic operation of asymmetric bidirectional fixed-bed reactors with temperature limitations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(3):770 – 781.

- Linteris, G., Rumminger, M., Babushok, V., and Tsang, W. (30 July-4 August, 2000). Flame inhibition by ferrocene, and blends of inerts and catalytic agents. In *Proceedings of 28th International Symposium on Combustion, Edingburgh, Scotland*.
- López, E., Kolios, G., and Eigenberger, G. (2006). Preferential oxidation of CO in a folded-plate reactor. *Poster presentation at 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering in Potsdam - Germany*.
- Ma, L., Trimm, D. L., and Jiang, C. (1996). The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. the kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 138(2):275–283.
- Mantzaras, J., Appel, C., and Benz, P. (2000). Catalytic combustion of methane/air mixtures over platinum: Homogeneous ignition distance in channel flow configurations. *Twenty-eight Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh*, 28:1349–1357.
- Miesse, C. M., Masel, R. I., Jensen, C. D., Shannon, M. A., and Short, M. (2004). Submillimeter-scale combustion. *AIChE Journal*, 50(12):3206 – 3214.
- Morillo, A., Freund, A., and Merten, C. (2004). Concept and design of a novel compact reactor for autothermal steam reforming with integrated evaporation and CO cleanup. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(1-2):4624–4634.
- Neumann, D., Kirchhoff, M., and Vesper, G. (2004). Towards an efficient process for small-scale, decentralized conversion of methane to synthesis gas: combined reactor engineering and catalyst synthesis. *Catalysis Today*, 98(4):565–574.
- Nieken, U. (2004). *Vorlesungsmanuskript: Chemische Reaktionstechnik I*. Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik.
- Norton, D. G. and Vlachos, D. G. (2003). Combustion characteristics and flame stability at the microscale: A CFD study of premixed methane/air mixtures. *Chemical Engineering Science*, 58(21):4871–4882.
- Nowak, U., Frauhammer, J., and Nieken, U. (1996). A fully adaptive algorithm for parabolic partial differential equations in one space dimension. *Computers & Chemical Engineering*, 20(5):547–561.
- Nowak, U. and Weimann, L. (December 1990). A family of newton codes for systems of highly nonlinear equations - algorithm, implementation, application. Technical Report TR 90-10, Konrad Zuse Zentrum für Informationstechnik.
- Outokumpu, editor (2004). *Steel Grades, Properties and Global Standards*. Outokumpu Stainless, Avesta Research Centre, Sweden.

- Pan, L. and Wang, S. (2006). A compact integrated fuel processing system for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(4):447–454.
- Park, J., Kim, K., Park, J., Kim, J., and Kim, S. (2005). A study on H₂-air counterflow flames in highly preheated air diluted with CO₂. *Energy & Fuels*, 19(6):2254–2260.
- Pieck, C. L., Vera, C. R., Peirotti, E. M., and Yori, J. C. (2002). Effect of water vapor on the activity of Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, 226(1-2):281–291.
- Polman, E. A., Der Kinderen, J. M., and Thuis, F. M. A. (1999). Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating. *Catalysis Today*, 47(1-4):347–351.
- Ramaswamy, R., Ramachandran, P., and Dudukovic, M. (2006). Recuperative coupling of exothermic and endothermic reactions. *Chemical Engineering Science*, 61(2):459–472.
- Reid, R., Prausnitz, J., and Poling, B. (1987). *The properties of gases & liquids*. New York: McGraw-Hill, 4. edition.
- Robbins, F. A., Zhu, H., and Jackson, G. S. (2003). Transient modeling of combined catalytic combustion/CH₄ steam reforming. *Catalysis Today*, 83(1-4):141–156.
- Schmid, H. and Wüning, J. (2004). FLOX steam reforming for PEM fuel cell systems. *Fuel Cells*, 4(4):256–263.
- Schuessler, M., Portscher, M., and Limbeck, U. (2003). Monolithic integrated fuel processor for the conversion of liquid methanol. *Catalysis Today*, 79-80:511–520.
- Seydel, R. and Hlavacek, V. (1987). Role of continuation in engineering analysis. *Chemical Engineering Science*, 42:1281–1295.
- Springmann, S. (2003). *Kinetische Grundlagen und dynamische Simulation der autothermen Kraftstoffreformierung*. Dissertation, Universität Stuttgart, Logos Verlag, Berlin.
- Springmann, S., Bohnet, M., Docter, A., Lamm, A., and Eigenberger, G. (2004). Cold start simulations of gasoline based fuel processor for mobile fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 128:13–24.
- Stitt, E. (2004). Multifunctional reactors? 'up to a point lord copper'. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A2):129–139.

- Tonkovich, A., Perry, S., Wang, Y., Qiu, D., LaPlante, T., and Rogers, W. (2004). Microchannel process technology for compact methane steam reforming. *Chemical Engineering Science*, 59(22-23):4819–4824.
- Tosca, M. (2003). Atmospheric fuel cell power system for transportation. *Progress Report for Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program*. U.S. Department of Energy.
- van Beurden, P. (2004). On the catalytic aspects of steam-methane reforming: a literature survey. Technical report, ECN-I-04-003, energy innovation.
- van Sint Annaland, M. and Nijssen, R. C. (2002). A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions: an experimental study. *Chemical Engineering Science*, 57(22-23):4967–4985.
- van Sint Annaland, M., Scholts, H. A. R., Kuipers, J. A. M., and van Swaaij, W. P. M. (2002). A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions: Part II: Sequential reactor configuration for reversible endothermic reactions. *Chemical Engineering Science*, 57(5):855–872.
- Varma, A., Morbidelli, M., and Wu, H., editors (1999). *Parametric Sensitivities in Chemical Systems*. Cambridge series in chemical engineering. Cambridge: Cambridge University Press.
- VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik Chemieingenieurwesen, ., editor (1994). *VDI - Wärmeatlas*. Berlin: Springer, 7. edition.
- Venkataraman, K., Redenius, J. M., and Schmidt, L. D. (2002). Millisecond catalytic wall reactors: dehydrogenation of ethane. *Chemical Engineering Science*, 57(13):2335–2343.
- Venkataraman, K., Wanat, E. C., and Schmidt, L. D. (2003). Steam reforming of methane and water-gas shift in catalytic wall reactors. *AIChE Journal*, 49(5):1277–1284.
- Veser, G. (2001). Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor. *Chemical Engineering Science*, 56(4):1265–1273.
- Wanat, E., Venkataraman, K., and Schmidt, L. (2004). Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Applied Catalysis A: General*, 276(1-2):155–162.
- Weissermel, Klaus und Arpe, H.-J., editor (1998). *Industrielle Organische Chemie*. Wiley-VCH, 5. edition.

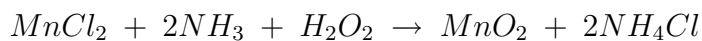
- Weiß, S., Berghof, W., Grahm, E., Gruhn, G., Güsewell, M., Plötner, W., Robel, H., and Schubert, M., editors (1986). *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden - Teil 7 Stoffwerte*. Weinheim: VCH, 1. edition.
- Westbrook, C. K. and Dryer, F. L. (1981). Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. *Combust. Sci. Technol.*, 27:31.
- Xu, J. and Froment, G. F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 35(1):88–96.
- Zanfir, M. and Gavriilidis, A. (2003). Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor. *Chemical Engineering Science*, 58(17):3947–3960.
- Zanfir, M. and Gavriilidis, A. (2004). Influence of flow arrangement in catalytic plate reactors for methane steam reforming. *Chemical Engineering Research Design*, 82(A2):252–258.

Anhang A

Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

A.1 Gestaltung der Ein- und Ausströmbereiche und der Brennstoffeinmischzone

Die Gestaltung der Ein- und Ausströmbereiche sowie die Geometrie der Strukturen zur Umleitung und zur gleichmäßigen Verteilung der seitlichen Zulaufströme auf die Strömungskanäle des Faltreaktors und das Design der statischen Mischer zur Querverteilung des Brennstoffs in der Luft im Bereich der Nacheinspeisung wurde in Voruntersuchungen durch Sichtbarmachung der lokalen Strömungsverhältnisse und des Vermischungsverhaltens bei Raumtemperatur ermittelt. Das eingesetzte, in (Kottke and Blenke, 1978) beschriebene Messprinzip basiert auf der folgenden Farbreaktion:



Die Kinetik dieser Reaktion ist so schnell, dass sie stoffübergangslimitiert abläuft. Ein Probenpapier, das die Kanalwand bedeckt, wird mit einer Lösung der Reaktionspartner $MnCl_2$ und H_2O_2 getränkt. Der Reaktionspartner NH_3 wird mit dem Luftzulauf- bzw. Luftseitenstrom impulsartig zugeführt. Das Reaktionsprodukt MnO_2 färbt das Probenpapier braun. Die Intensität der Braunfärbung ist ein Maß für die lokale Reaktionsgeschwindigkeit und damit für die Verteilung des Ammoniaks in dem Trägergas.

A.1.1 Ein- und Auslaufzonen der Faltapparate

Die seitlichen Zulaufströme in die beiden Wärmetauscher und in die Reformierstufe sollten durch metallische Leitstrukturen auf die einzelnen Kanäle und über die Taschentiefe gleichmäßig verteilt werden. Abb. A.1 zeigt den schematischen Versuchsaufbau zur Sichtbarmachung der Strömungsverhältnisse im Einströmbereich und dem folgenden Kanal in Strömungsrichtung. Dabei wird der seitlich zugeführten Luft vor Eintritt in den Strömungskanal ein kurzer Ammoniakimpuls aufgegeben und das

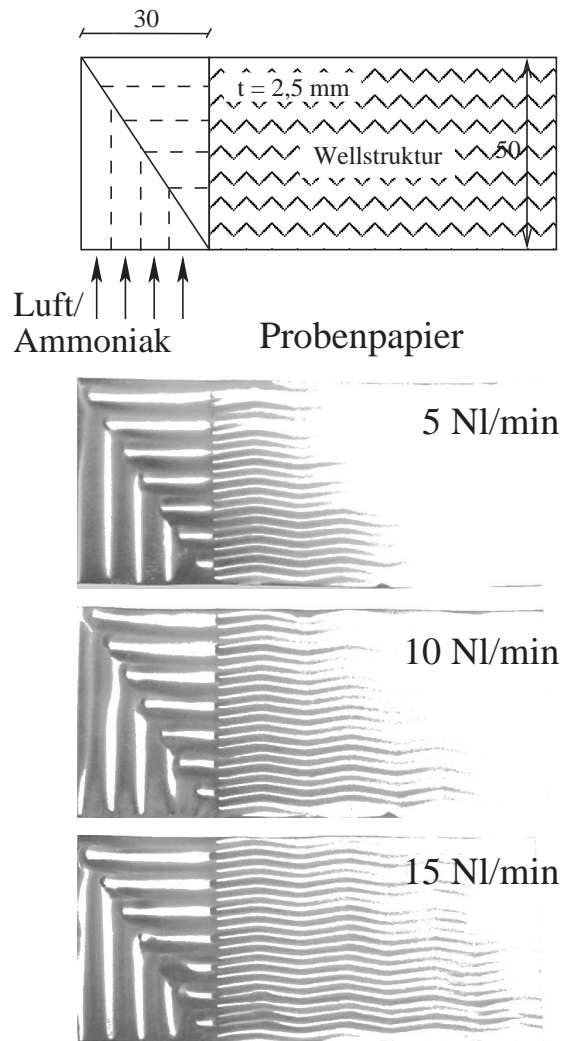


Abb. A.1: Sichtbarmachung der Verteilung des Zulaufstroms im seitlichen Einströmbereich in einem Flachkanal.

Reaktionsprodukt färbt das Probenpapier bei guter lokaler Verteilung braun. Die untersuchten Einlaufverteiler bestehen aus gewellten Blechen, die in der gezeigten Weise so im Winkel aneinander gesetzt sind, dass die eintretende Strömung an der Stoßkante um 90° umgelenkt werden. Die Umleitung und gleichmäßige Verteilung des Zulaufstroms hängt entscheidend von der lokalen Strömungsgeschwindigkeit, der Viskosität des Gases und der Geometrie der Einströmzone ab. Mit zunehmendem Volumenstrom steigt der Druckverlust, woraus eine gleichmäßigere Verteilung resultiert. Daher orientiert sich der gewählte Durchsatzbereich von 5 - 15 Nl/min an den Auslegungsdaten der Faltapparate im unteren Lastbereich zwischen 10 und 30% der Nennleistung. Die Ergebnisse in Abb. A.1 verdeutlichen die mit zunehmendem Zulaufvolumenstrom gleichmäßigere Verteilung des Gasstroms auf den Strömungsquerschnitt. Die metalli-

schen Strukturen zur Umlenkung und Verteilung des Gasstroms ermöglichen selbst im unteren Lastbereich eine zufriedenstellende Anströmung.

A.1.2 Brennstoffverteilung im Bereich der Nacheinspeisung

Die verschiedenen Konzeptvarianten zur Kopplung von Reformierung und Verbrennung in einem Falтреaktor erfordern die gleichmäßige Verteilung und Einmischung des Brennstoffes kurz vor der Reaktionszone über die volle Kanaltiefe. Im realen Prozess ist ein Volumenstromverhältnis von Seitenstrom (Brenngas) zu Trägergasstrom (Luft) von etwa 0,02 - 0,1 im Bereich der Nacheinspeisung zu erwarten. Die erforderlichen Bedingungen und notwendigen Einbauten zur Querverteilung des Brennstoffes in der Luft wurden durch Sichtbarmachung des Vermischungsverhaltens bei Raumtemperatur ermittelt. Wie in Abschn. 5.2.1 (Abb. 5.13) erläutert erfolgt die Brenngaszufuhr über seitliche Stutzen durch die das Gas über eine enge Bohrung oder einer Kapillare zugeführt werden kann.

Abb. A.2 zeigt die axiale Strukturierung des Strömungskanals, die wesentlichen Betriebsparameter sowie die Ergebnisse für zwei ausgesuchte Fälle. Im ersten Fall wurde der Seitenstrom in das Trägergas über ein gewelltes Metallnetz mit einer freien Fläche von 37% eingemischt (Abb. A.2, links). Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Strömungsimpuls in die Kanaltiefe zu gering ist und das Metallnetz kaum etwas zur Verteilung des Seitenstroms beiträgt. Selbst ein unrealistisch hoher Seitenstrom ermöglicht keine ausreichende Querverteilung in der Kanaltiefe. Aus diesen Untersuchungen gehen zwei wesentliche Anforderungen für eine verbesserte Einmischung des Seitenstroms in der Luft hervor: Es wird ein statischer Mischer und eine hohe Eintrittsgeschwindigkeit des Seitenstroms in den Kanal benötigt. Die Anforderungen wurden im dargestellten 2. Fall umgesetzt (Abb. A.2, rechts). Der Seitenstrom wurde über ein im Strömungskanal mittig positioniertes, stirnseitig offenes Kapillarröhrchen zudosiert und mittels eines Wellstrukturmischers über den Strömungsquerschnitt verteilt. Die Ergebnisse der Strömungssichtbarmachung zeigen für den modifizierten Aufbau eine gute Verteilung des Seitenstroms im angestrebten Betriebsbereich.

Im Prototyp-Reformer wurde anstelle von Kapillaren für jede Brenngastasche ein gemeinsamer Gasverteilerblock für alle Brenngastaschen entworfen. Dabei ragen die einzelnen Düsenmundstücke gemäß Abb. A.9 (b) etwas in jede Brenngastasche hinein. Hinter dem Gasverteilerblock angeordnete statische Mischer aus einem metallischen Gitter (Abb. 6.1) sorgen auch hier für eine weitgehende Quervermischung.

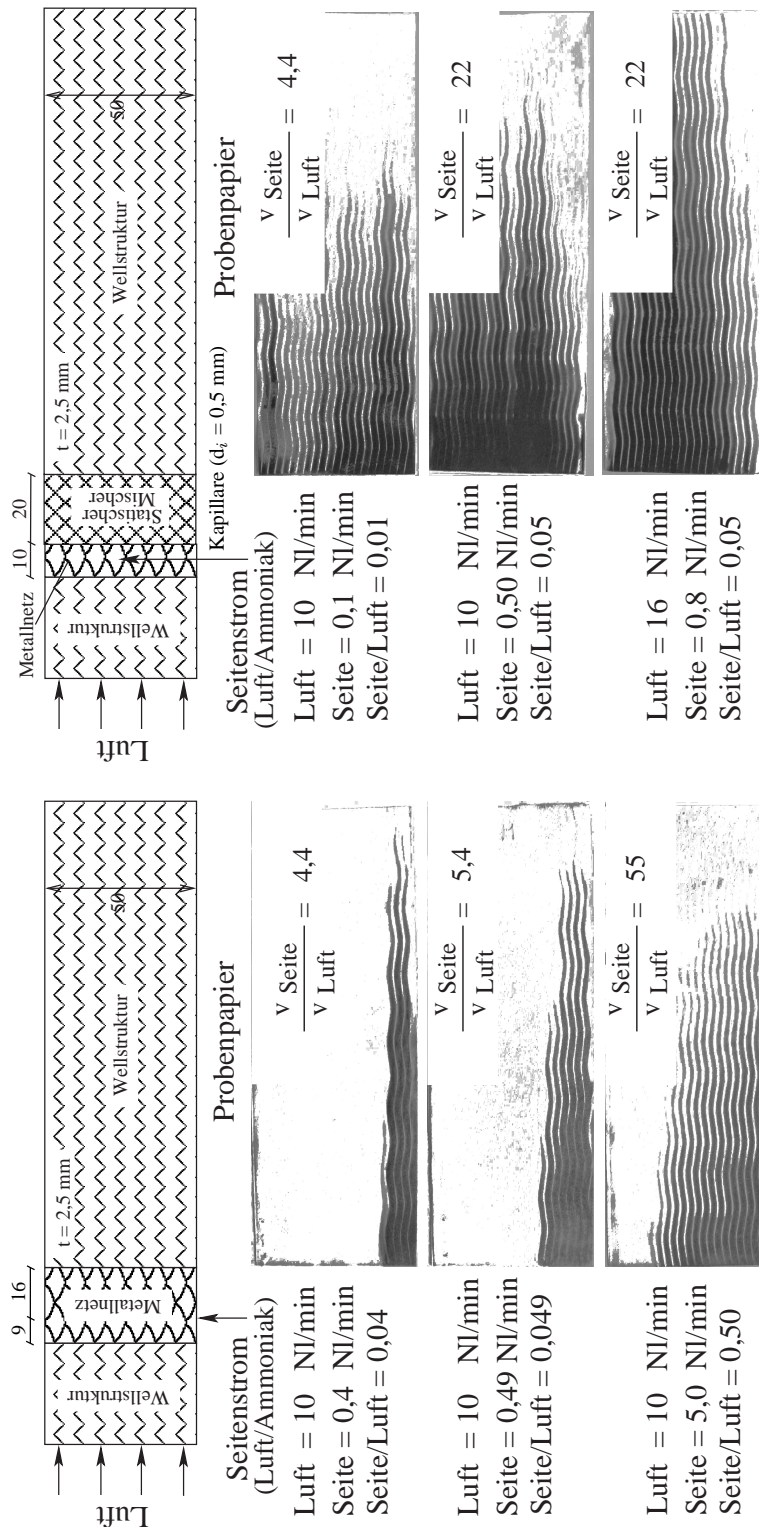


Abb. A.2: Sichtbarmachung der Verteilung eines Seitenstroms in den Hauptstrom entlang eines Flachkanals.

A.2 Konstruktionszeichnungen

A.2.1 Kinetikreaktor

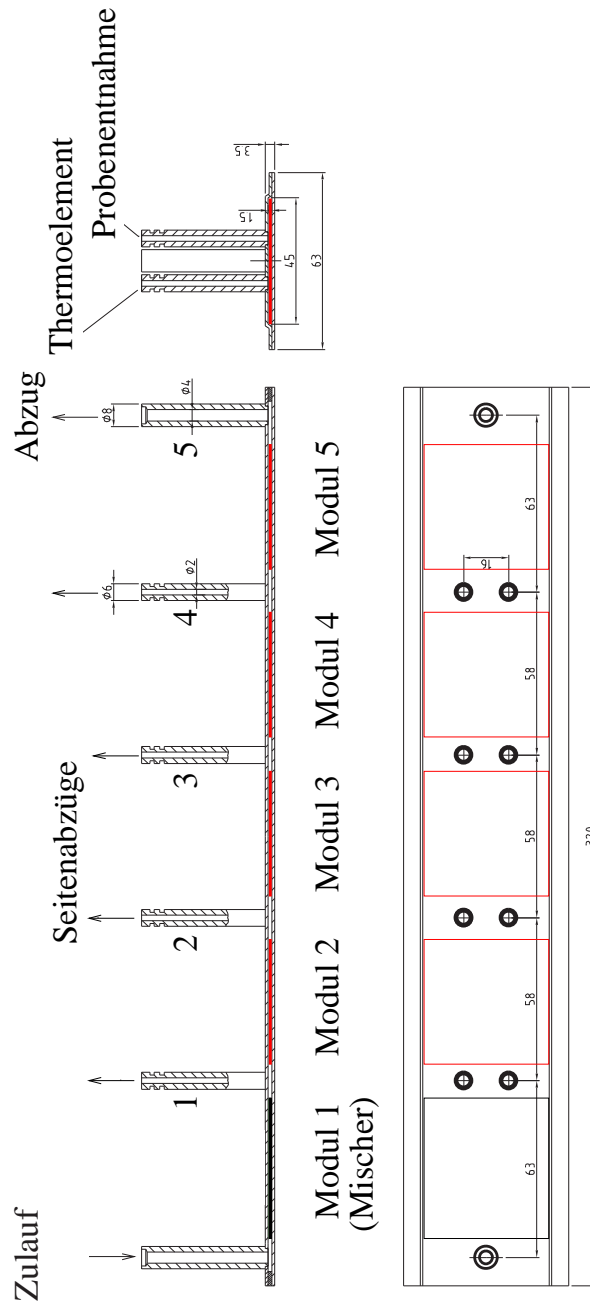


Abb. A.3: Konstruktionszeichnung des Flachbettreaktors zur Vermessung der Kinetik der Wasserdampfpreformierung von Methan.

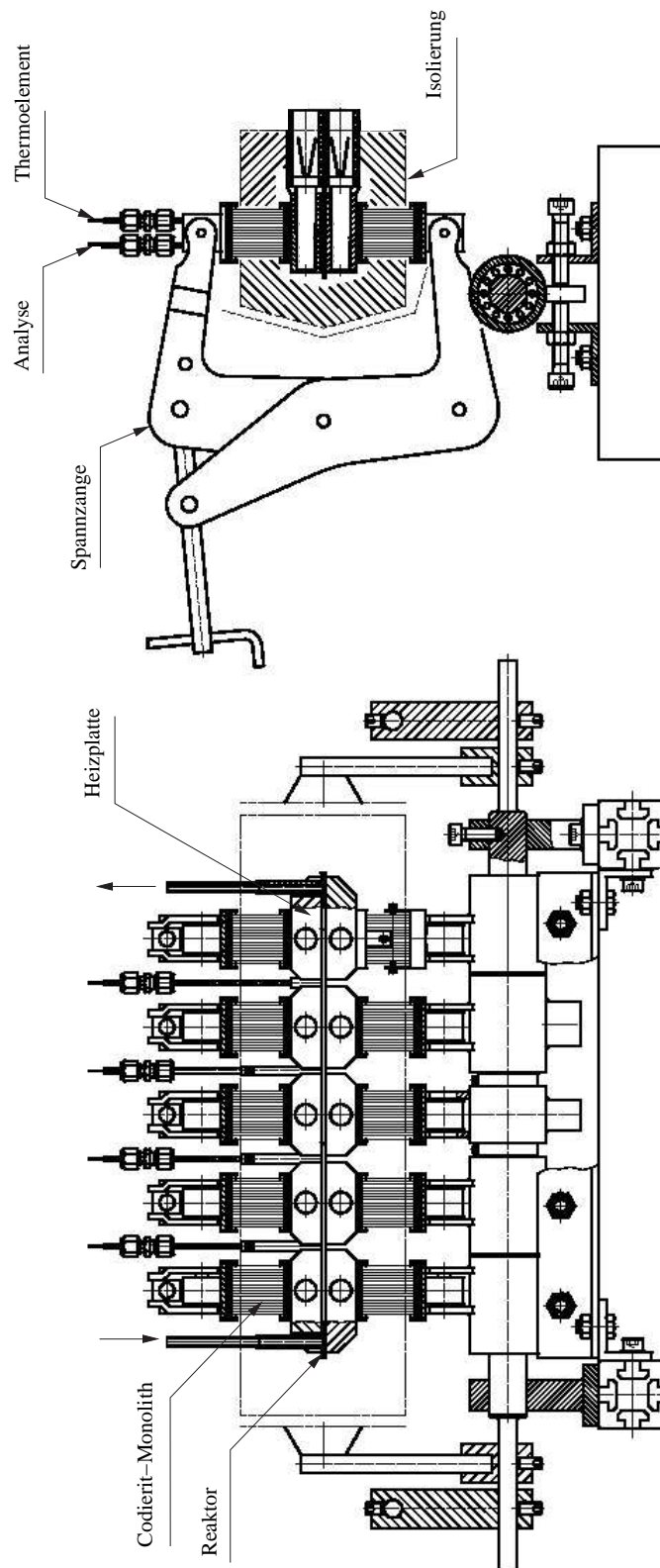


Abb. A.4: Aufbau des Flachbettreaktors zur Fixierung und Temperierung

A.2.2 Brenngaskanal

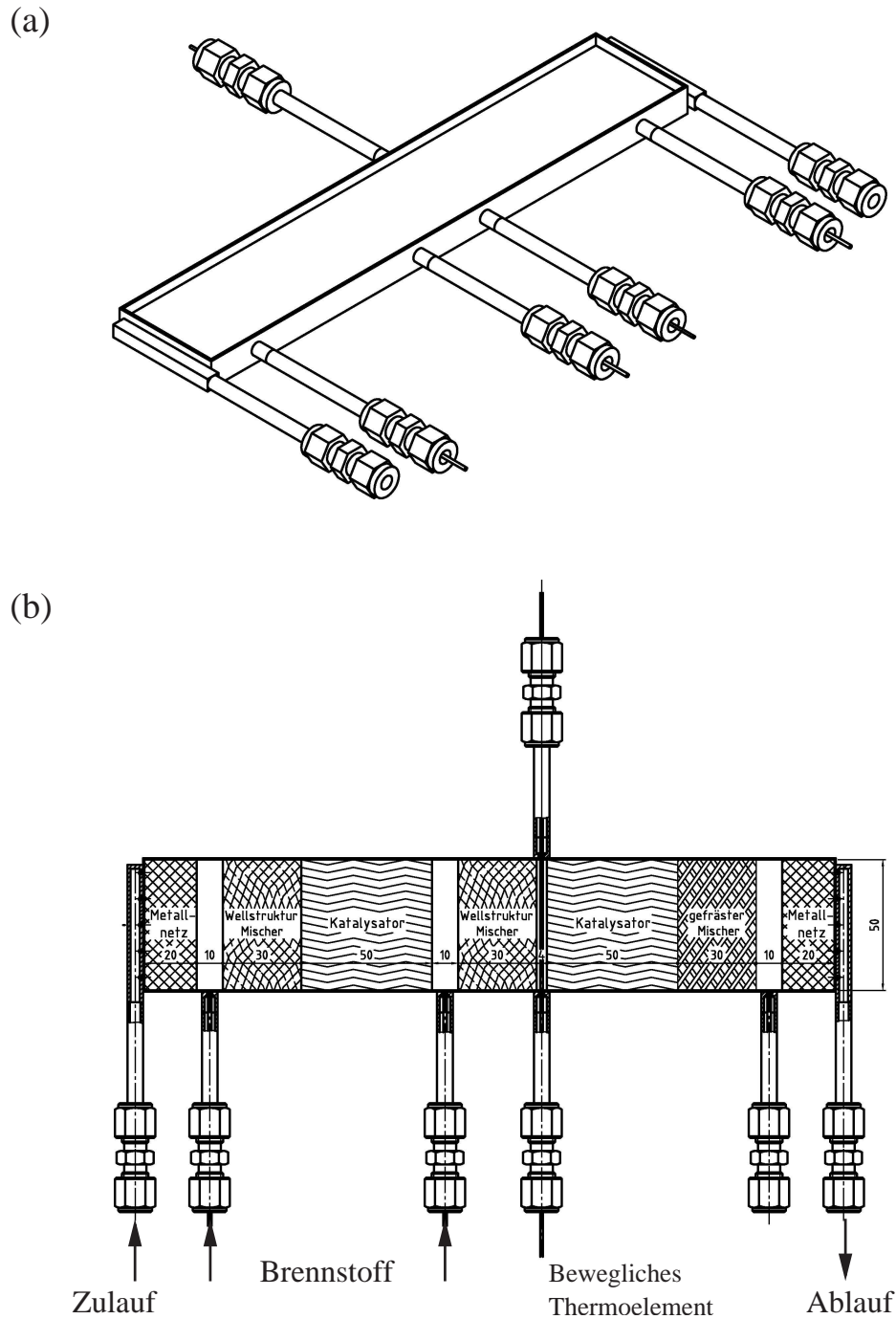


Abb. A.5: Aufbau des Brenngaskanals (a) und axiale Belegung (b) des Reaktors mit Katalysatoren und statische Mischer.

A.2.3 Dreikanalreaktor zur Kopplung von Reformierung und Verbrennung

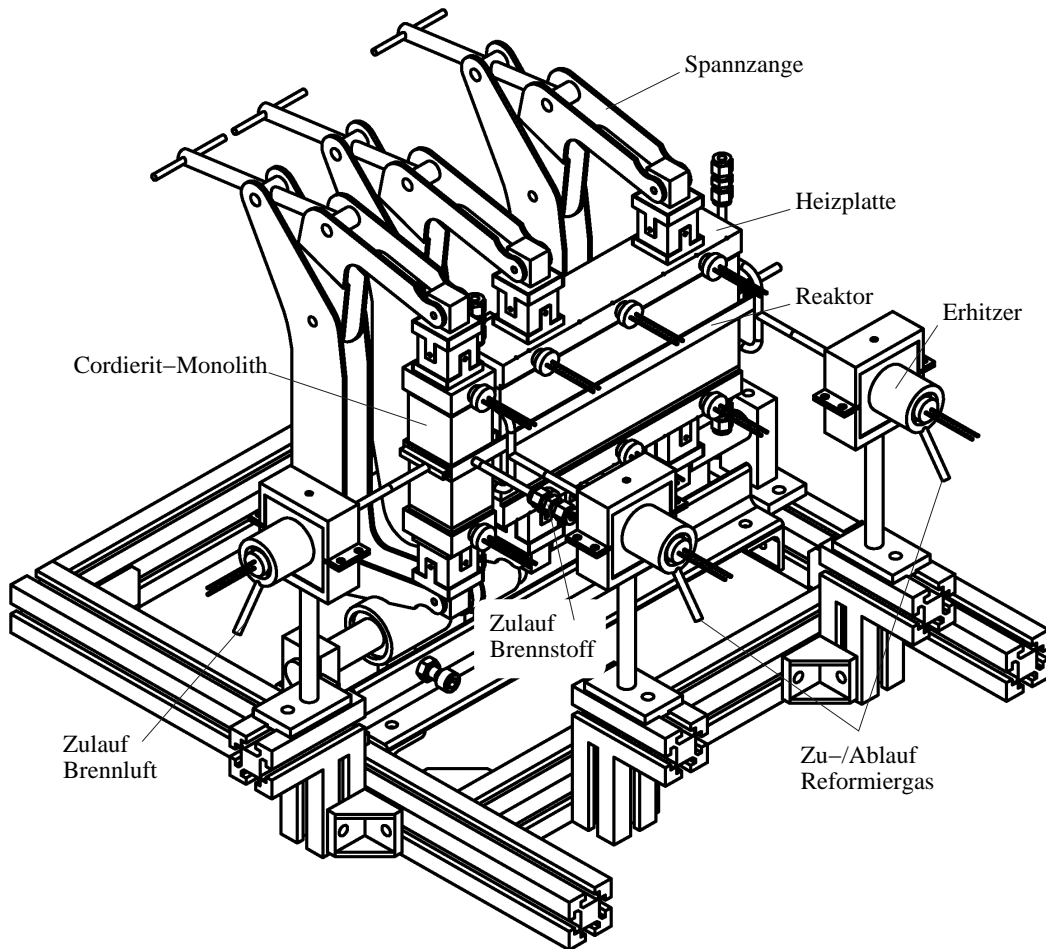


Abb. A.6: Aufbau des Dreikanalreaktors mit Lagerung und Kompensationsheizung.

A.2.4 Prototyp des autothermen Gleichstromreformers

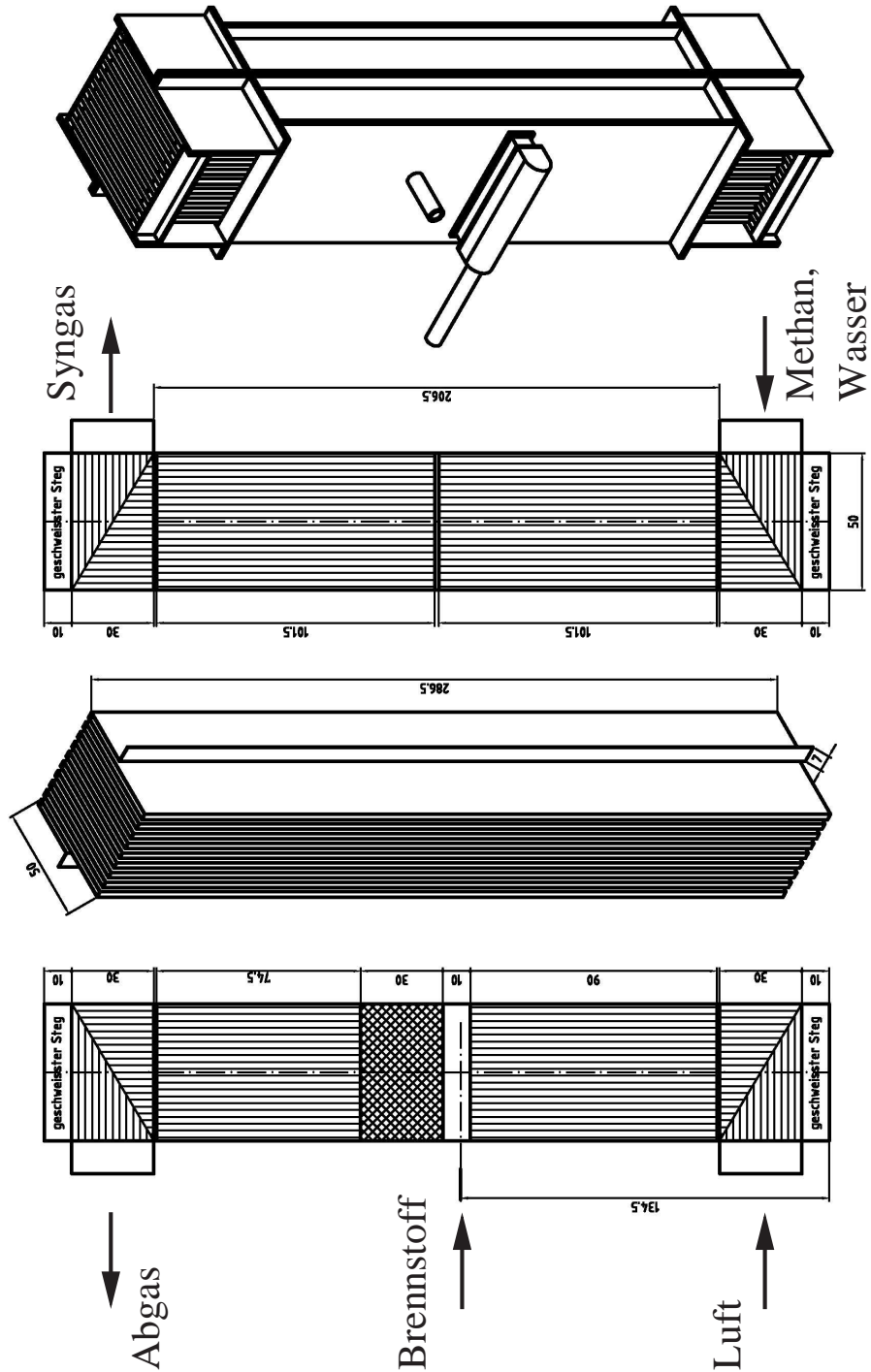


Abb. A.7: Aufbau und Belegung des Gleichstromreformers

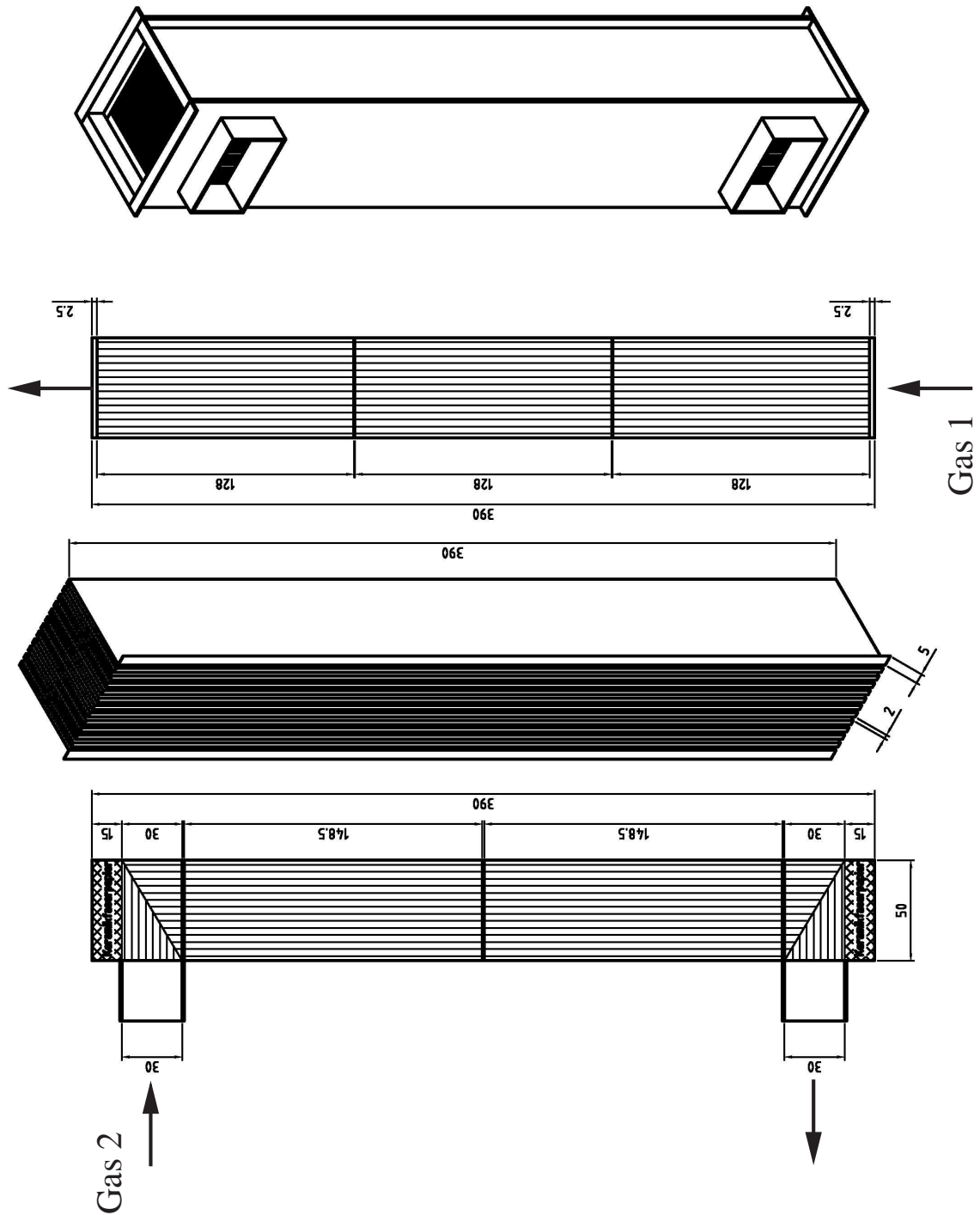
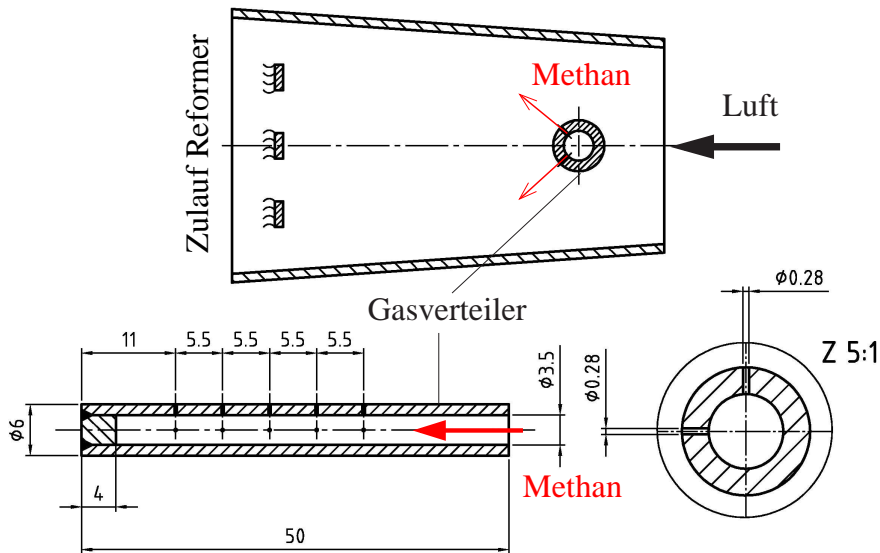


Abb. A.8: Aufbau und Belegung der Wärmetauscher

A.2.5 Brenngasverteilung im Zulauf und im Bereich der Nacheinspeisung

(a) Brenngasverteilung im Zulauf des Reformers



(b) Brenngasverteiler im Bereich der Nacheinspeisung

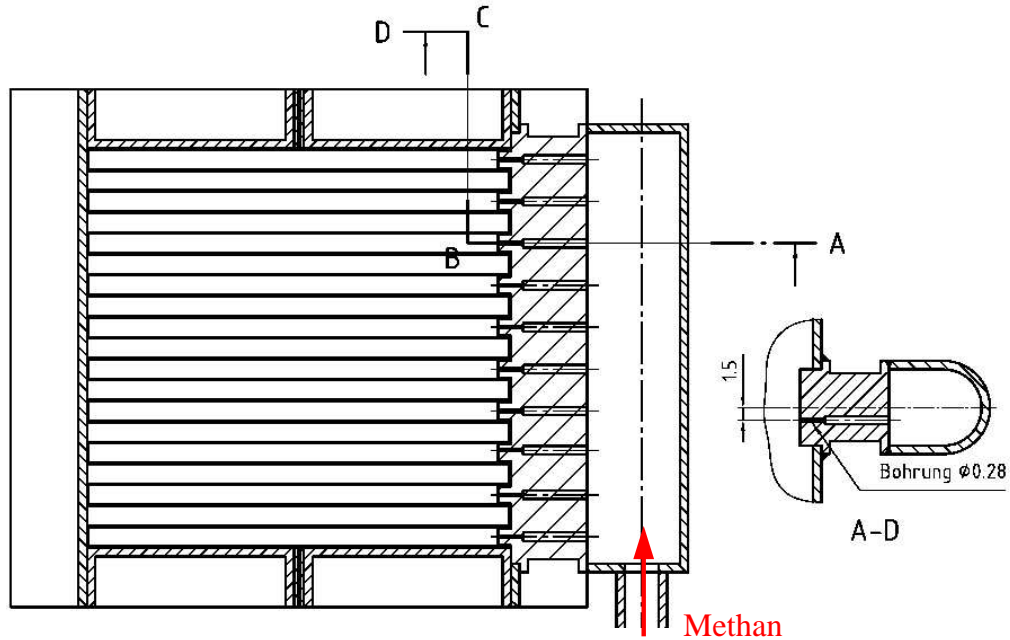


Abb. A.9: Brenngasverteilung im Reformierzulauf (a) und im Bereich der Nacheinspeisung (b). Siehe auch dazu Abschn. A.1.2.

A.3 Analytik

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung der entnommenen Proben stehen drei unabhängige Analyseverfahren zur Verfügung: Ein Gaschromatograph und ein Massenspektrometer zur vollständigen Auftrennung des Gasgemischs in seine Einzelkomponenten sowie ein IR-Sensor zur Onlinemessung von CH_4 , CO_2 und CO im trockenen Prozessgas.

A.3.1 Gaschromatograph

Die über die Seitenabzüge des Reaktors entnommenen Gasproben werden über ein Multipositionsventil (MPV) einem Gaschromatographen (GC) zugeführt. Um das Auskondensieren von Wasser in den Probenleitungen zum GC zu vermeiden, werden diese mit einer Heizschnur (300°C) und mit einem Ölbadthermostat (190°C) bis zum Eintritt in den GC beheizt. Ein Feinfilter ($2\mu\text{m}$ Maschenweite) in jeder Probenleitung verhindert einen eventuellen Eintrag von Feststoffpartikeln in die Trennsäulen des Chromatographen.

Zur Analyse des Probegemischs wird ein Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard (*GC HP5890*) eingesetzt. Die Trennwirkung des *GC HP5890* basiert auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit den stationären Phasen der beiden Trennsäulen. Der Gaschromatograph ist mit einem 10- und einem 6-Port Ventil ausgestattet, an die eine Probenschleife mit einem Volumen von $20\mu\text{m}$, zwei Trennsäulen, eine Restriktion und zwei Detektoren angeschlossen sind. Die Probenschleife wird kontinuierlich von der zu analysierenden Gasprobe mit einem konstanten Volumenstrom von 10 ml/min durchströmt. Mittels der pneumatischen 10- und 6-Port Ventile wird die Probe auf die beiden Trennsäulen und Detektoren geleitet. Zunächst wird die Gasprobe über das Trägergas Helium der Poraplot-Trennsäule (CHROMPACK CP-PoraPLOTQ) zugeführt. Die erste Trennsäule hält aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen CO_2 und H_2O zurück. Anschließend werden die verbleibenden Permanentgase (H_2 , CH_4 , CO) durch ein Molsieb (CHROMPACK CP Molsieve 5 \AA) aufgetrennt. Die Temperatur- und Ventilschaltprogramme sowie die Betriebsdaten des GC während einer Analyse können der Arbeit (Springmann, 2003) entnommen werden.

Nachdem die Stoffe die Trennsäulen verlassen, werden sie, abhängig von ihrer jeweiligen Retentionszeit, nacheinander auf den Wärmeleitdetektor (WLD) und anschließend auf den Flammenionisationsdetektor (FID) geleitet. Die Stoffmenge der detektierten Komponente im WLD ergibt sich aus der Änderung der Wärmeleitfähigkeit der Gasprobe im Vergleich zum reinen Trägergas (Helium). Das Messprinzip des FID beruht auf der Ionisation der Moleküle, die durch Verbrennung der Kohlenwasserstoffe in einer Wasserstoff-Luft-Flamme hervorgerufen wird. Der Ladungsstrom ist dabei proportional zur Stoffmenge in der Flamme. Die Methanmenge in der Probe kann daher über den WLD und den FID bestimmt werden.

Im Vorfeld der experimentellen Untersuchungen wird der GC mit Prüfgasen aus der

Flasche sowie durch Gasgemische, die mit Hilfe der MFCs zusammengestellt werden, kalibriert und überprüft. Die Kalibrierdaten werden auf den Standarddruck (760torr) umgerechnet und in einer Tabelle der GC-Software hinterlegt und wiederkehrend geprüft.

CO , CO_2 und CH_4 können mit dem GC mit einer relativen Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ vom Sollwert bestimmt werden. Aufgrund der ungenauen Kalibrierung des Wassers über den Flüssigkeitsdurchflussregler und der eventuell auftretenden Kondensation beträgt die Messgenauigkeit von Wasser etwa $\pm 3\%$. Da H_2 eine sehr ähnliche Wärmeleitfähigkeit wie das Trägermedium He besitzt, ist dessen Bestimmung durch den WLD erschwert. Daher kann H_2 erst ab einer Konzentration von 5% mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ bestimmt werden.

A.3.2 Massenspektrometer

Das Massenspektrometer Airsense Compact der Fa. V&F Analyse- und Messtechnik GmbH dient der quantitativen Bestimmung der Gaskonzentrationen der Komponenten CH_4 , H_2O , H_2 , CO_2 , CO und N_2 . Nach Ionisation der Moleküle werden die geladenen Ionen entsprechend ihrer ladungsspezifischen Masse in einem hochfrequenzüberlagerten Gleichfeld getrennt und über den Detektor die Masse und Häufigkeit der Moleküle registriert. Durch die sehr kurzen Analysezeiten kann diese Messmethode zur Online-Messung der Gaszusammensetzung genutzt werden. Dazu ist allerdings eine wiederkehrende Kalibrierung mit Prüfgasen erforderlich.

A.3.3 NIR-Sensor

Zur dynamischen Messung von CH_4 , CO_2 und CO im Prozessgas wird ein Infrarot-Sensor der Fa. Hartmann & Braun (URAS 10P) eingesetzt. Das Messprinzip des Infrarot-Sensors basiert auf einer stoffspezifischen Absorption eines bestimmten Wellenlängenbereichs der IR-Strahlung durch heteroatomige Gase. Die dabei gemessene Absorption ist proportional zur Konzentration der zu messenden Komponente. Der zulässige Messbereich der drei Komponenten liegt zwischen 0–20%. Ein Nachteil der Infrarot-Analyse ist zum einen die erforderliche Abtrennung des Wassers aus dem Probenmisch und zum anderen ist ein Mindestvolumenstrom zwischen 40–70 l/h des zu analysierenden Gasgemischs notwendig, um die Analyse reproduzierbar durchführen zu können.

A.4 Ergebnisse der Oxidationsexperimente

A.4.1 Methanverbrennung

Variation der CH ₄ -Konzentration																	
Hauptstrom		1. Einspeisung		2. Einspeisung		Reaktion ¹											
\dot{V}^+	y_{O_2}	\dot{V}^+ / SLM	$y_j / \%$	\dot{V}^+ / SLM	$y_j / \%$	\dot{V}^+ / SLM	$y_j / \%$	E1	M1	K1	E2	M2	K2	Messstellen nach Abb. 5.13			
		CH ₄		CH ₄		CH ₄								Temperatur in °C			
														1 2 3 4			
4,80	20,2	0,20	4,0	-	-	0 ²	0	+	+	0	0	0	0	398	652	531	388
4,75	20,0	0,25	5,0	-	-	0	0	+	+	0	0	0	0	402	726	608	-
4,70	19,7	0,30	6,0	-	-	0	0	+	+	0	0	0	0	430	745	626	462
4,70	19,7	0,30	6,0	-	-	0	0	+	+	0	0	0	0	430	745	626	462
4,65	19,5	0,35	7,0	-	-	0	0	+	+	0	0	0	0	576	784	686	513
4,65	19,5	0,35	7,0	-	-	0	0	+	+	+	+	+	0	440	893	716	488
4,60	19,3	0,40	8,0	-	-	0	0	+	+	+	0	0	0	459	719	710	-
4,55	19,1	0,45	9,0	-	-	+	+	+	+	+	0	+	0	564	855	942	577

Einfluss der Gasverweilzeit										
\dot{V}^+	y_{O_2}	\dot{V}^+ / SLM	$y_j / \%$	E1	M1	K1	E2	M2	K2	Temperatur in °C
4,75	20,0	0,25	5,0	-	0	0	+	0	0	520
5,75	20,1	0,25	4,2	-	0	0	+	0	0	402
5,70	20,0	0,30	5,0	-	0	0	+	0	0	421
6,70	20,1	0,30	4,3	-	0	0	+	0	0	407
7,70	20,2	0,30	3,8	-	0	0	+	0	0	414
7,60	20,0	0,40	5,0	-	0	0	+	0	0	496
7,55	19,8	0,45	5,6	-	0	0	+	0	0	442
7,70	20,0	0,40	4,9	-	0	0	+	0	0	433
8,70	20,3	0,30	3,3	-	0	0	+	0	0	393
9,75	20,0	0,25	2,5	-	0	0	+	0	0	422
9,50	20,0	0,50	5,0	-	0	0	+	0	0	604

Effekt einer verteilten Brennstoffzufdosierung										
\dot{V}^+	y_{O_2}	\dot{V}^+ / SLM	$y_j / \%$	E1	M1	K1	E2	M2	K2	Temperatur in °C
4,76	20,0	0,12	2,4	0,12	2,4	0	0	+	0	534
5,70	20,0	0,15	2,5	0,15	2,5	0	0	+	0	529
5,70	20,0	0,20	3,3	0,10	1,7	0	0	+	0	557
9,50	20,0	0,25	2,5	0,25	2,5	0	0	+	0	591
9,50	20,0	0,35	3,5	0,15	1,5	0	0	+	0	605

¹Reaktionsbereich: E1+2: Einspeisung 1+2; M1+2: Mischer 1+2; K1+2: Katalysator 1+2 (Abb. 5.13).

²0: Bereich ohne nennenswerte Reaktion, +: Bereich der Hauptreaktionszone.

A.4.2 Wasserstoffverbrennung

Hauptstrom		1. Einspeisung		Reaktion						Temperatur in °C					
\dot{V}^+ SLM	y_{O_2} %	\dot{V}^+/SLM	$y_j/\%$	CH_4	H_2	E1	M1	K1	E2	M2	K2	1	2	3	4
4,90	20,6	-	0,10	-	2,0	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-
4,85	20,4	-	0,15	-	3,0	+	0	0	0	0	0	685	377	333	263
4,80	20,2	-	0,20	-	4,0	+	0	0	0	0	0	453	427	369	279
4,80	20,0	-	0,25	-	5,0	+	0	0	0	0	0	695	438	379	282
4,70	19,7	-	0,30	-	6,0	+	0	0	0	0	0	635	369	307	240
4,58	18,3	-	0,42	-	8,4	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-
9,80	19,6	-	0,20	-	2,0	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-
9,90	19,6	-	0,10	-	1,0	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-
9,95	19,4	-	0,05	-	0,5	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-

H ₂ /CH ₄ -Verbrennung															
4,67	19,6	0,22	4,4	0,11	2,2	+	+	+	+	0	0	656	560	423	248
9,44	19,6	0,44	4,4	0,22	2,2	+	+	+	+	0	0	873	913	754	536
9,23	19,4	0,39	3,9	0,39	3,9	+	+	+	+	0	0	901	821	690	510

A.4.3 Einfluss der Inertkomponente CO₂

METHANVERBRENNUNG

Hauptstrom		1. Einspeisung \dot{V}^+/SLM $y_j/\%$			2. Einspeisung \dot{V}^+/SLM $y_j/\%$			Reaktion					Temperatur in °C Messstellen nach Abb. 5.13								
\dot{V}^+ SLM	y_{O_2} %	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	E1	MI	K1	E2	M2	K2	1	2	3	4				
10,0	9,1	0,50	4,6	-	-	-	0,50	4,6	-	-	-	-	-	0	0	0	0	610	912	873	721
10,0	10,0	0,55	5,0	-	-	-	0,45	4,1	-	-	-	-	-	0	0	0	0	624	936	930	770
10,0	11,1	0,55	5,0	-	-	-	0,45	4,1	-	-	-	-	-	0	0	0	0	631	954	949	789
10,0	13,0	0,55	5,0	-	-	-	0,45	4,1	-	-	-	-	-	0	0	0	0	641	970	990	805
10,0	15,0	0,55	5,0	-	-	-	0,45	4,1	-	-	-	-	-	0	0	0	0	648	991	1010	812
10,0	19,1	0,55	5,0	-	-	-	0,45	4,1	-	-	-	-	-	0	0	0	0	662	1052	1020	807
8,47	10,0	0,50	3,3	-	-	-	3,87	25,8	0,25	1,7	-	-	1,94	12,9	0	0	0	528	877	731	710
8,47	11,3	0,50	3,8	-	-	-	2,00	15,1	0,25	1,9	-	-	2,00	15,1	0	0	0	575	887	752	704
10,0	14,2	0,50	4,2	-	-	-	0,50	4,2	0,25	2,1	-	-	0,75	6,3	0	0	0	632	1000	885	744

Wasserstoffverbrennung

4,17	18,0	-	-	0,21	4,3	-	0,48	9,9	-	-	-	-	-	0	0	0	0	388	437	364	268
4,17	15,8	-	-	0,41	7,4	-	0,97	17,5	-	-	-	-	-	0	0	0	0	406	532	446	334
7,60	16,3	-	-	0,67	6,8	-	1,55	15,8	-	-	-	-	-	0	0	0	0	479	645	557	435
7,60	15,6	-	-	0,80	7,8	-	1,86	18,1	-	-	-	-	-	+	+	0	0	684	643	569	461
8,47	5,9	-	-	1,66	11,9	-	3,87	27,6	-	-	-	-	-	0	0	0	0	570	766	738	648
4,47	8,3	-	-	0,83	8,3	-	1,93	19,3	-	-	0,83	8,3	1,93	19,3	0	0	0	512	545	590	595
5,47	7,6	-	-	0,83	7,6	-	1,93	17,6	-	-	0,83	7,6	1,93	17,6	0	0	0	592	615	671	674
7,47	6,4	-	-	0,83	6,4	-	1,93	14,9	-	-	0,83	6,4	1,93	14,9	0	0	0	598	658	692	690
8,47	6,2	-	-	1,66	9,9	-	3,87	23,1	-	-	0,83	5,0	1,94	11,6	+	+	0	570	766	738	648

Anhang B

Geometriegrößen, Stoffwerte und Transportparameter

B.1 Geometriegrößen des Faltapparats

Abb. B.1 zeigt die Geometrie des Faltapparats und der innenliegenden Strukturen. Die Strukturen mit der Höhe h_{sp} und der Wandstärke s_{sp} werden über Halbkreiselemente approximiert und verfügen über eine Kontaktbreite x_{sp} , die die Fläche für den Kontaktwärmeeübergang zwischen Struktur und Faltblech bestimmt. Die Wandstärke der katalytisch beschichteten Struktur s_{sp} setzt sich aus der Wandstärke der Trägerfolie und der beidseitigen Washcoat-Beschichtung mit einer mittleren Schichtdicke zusammen. Die Kontaktbreite x_{sp} wurde als Mittelwert verschiedener Messungen an eingebauten Strukturen ermittelt.

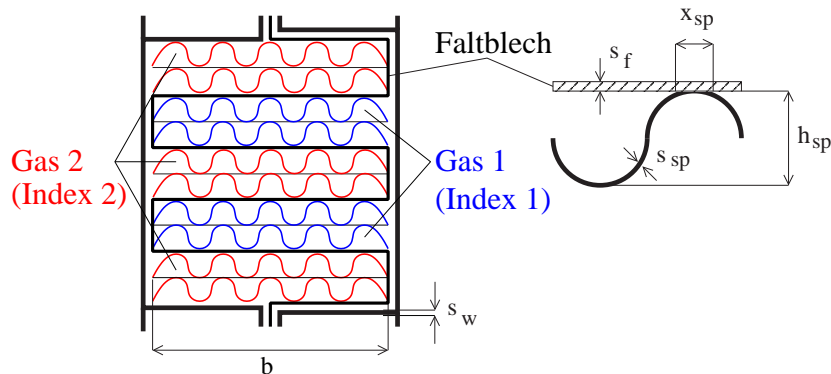


Abb. B.1: Geometrie des Faltapparats und der innenliegenden Strukturen am Beispiel der Reaktionsstufe.

Die Gesamtquerschnittsfläche des Reaktors A_{ges} ergibt sich aus:

$$A_{ges} = ((n_{sp,1} \cdot n_{ch,1} + n_{sp,2} \cdot n_{ch,2}) \cdot h_{sp} + (n_{ch,1} + n_{ch,2}) \cdot s_f + 2s_w) \cdot (b + s_f + 2s_w) \quad (\text{B.1})$$

Dabei bezeichnet $n_{sp,k}$ die Anzahl der Strukturen pro Faltschicht und $n_{ch,k}$ die Anzahl

der Kanäle der beiden Gasphasen. Da das Faltblech für den Gleichstromreformer an beiden Außenseiten mit Brenngaskanälen abschließt, ist die Zahl der Reformiergas-kanäle $n_{ch,1}$ stets um 1 größer als die Brenngaskanäle $n_{ch,2}$.

B.1.1 Phasenanteile

Die Volumenanteile der fünf quasihomogenen Phasen ε in $\left[\frac{m^3}{m_{ges}^3}\right]$ werden aus den folgenden Gleichungen bestimmt. Feststoffanteil des Faltblechs ε^f und des Reaktormantels ε^w :

$$\begin{aligned}\varepsilon^f &= \frac{((n_{sp,1} \cdot n_{ch,1} + n_{sp,2} \cdot n_{ch,2}) \cdot h_{sp} + (n_{ch,1} + n_{ch,2}) \cdot (b + s_f)) \cdot s_f}{A_{ges}} \\ \varepsilon^w &= \frac{2((n_{sp,1} \cdot n_{ch,1} + n_{sp,2} \cdot n_{ch,2}) \cdot h_{sp} + (n_{ch,1} + n_{ch,2}) \cdot s_f + 2s_w + b) \cdot s_w}{A_{ges}} \\ \varepsilon^s &= \varepsilon^f + \varepsilon^w\end{aligned}\quad (B.2)$$

Für das Reaktorgehäuse müsste eine separate Energiebilanz mit dem zugehörigen Feststoffanteil formuliert werden. Um die Komplexität des Modells zu begrenzen wurde die Wärmespeicherkapazität des Reaktormantels durch den Feststoffanteil der Reaktorschale ε^w dem Faltblechanteil zugeschlagen und in dem Feststoffanteil ε^s zusammengefasst. Die Phasenanteile des Faltblechs und der Reaktorschale für die Faltparate sind etwa identisch. Durch diese Vereinfachung wird lediglich das dynamische Verhalten der Faltparate und nicht das stationäre Verhalten beeinflusst. Feststoffanteil der Strukturen ε_k^c :

$$\varepsilon_k^c = \frac{0,5\pi \cdot h_{sp} \cdot s_{sp} \cdot \frac{b}{h_{sp}} \cdot n_{sp,k} \cdot n_{ch,k}}{A_{ges}} \quad k = 1, 2 \quad (B.3)$$

Anteil der Gasphasen ε_k^g :

$$\varepsilon_k^g = \frac{h_{sp} \cdot n_{sp,k} \cdot n_{ch,k} \cdot b}{A_{ges}} - \varepsilon_k^c \quad k = 1, 2 \quad (B.4)$$

B.1.2 Spezifische Oberflächen

Die für den Stoff- und Wärmeaustausch relevanten volumenspezifischen Austauschflächen a_v in $\left[\frac{m^2}{m_{ges}^3}\right]$ berechnen sich nach folgenden Beziehungen.

Äußere Oberfläche für den Wärmeaustausch mit der Umgebung:

$$a_v^{s,u} = \frac{2((n_{sp,1} \cdot n_{ch,1} + n_{sp,2} \cdot n_{ch,2}) \cdot h_{sp} + (n_{ch,1} + n_{ch,2} + 1) \cdot s_f + 4s_w + b)}{A_{ges}} \quad (B.5)$$

Spezifische Oberfläche zwischen Struktur und Faltblech im Kanal k :

$$a_{v,k}^{c,s} = \frac{\frac{b}{h_{sp}} \cdot n_{ch,k} \cdot x_{sp}}{A_{ges}} \quad k = 1, 2 \quad (\text{B.6})$$

Spezifische Oberfläche zwischen Gas und Struktur im Kanal k :

$$a_{v,k}^{g,c} = \frac{\pi \cdot h_{sp} \cdot \frac{b}{h_{sp}} \cdot n_{sp,k} \cdot n_{ch,k}}{A_{ges}} - n_{sp,k} \cdot a_{v,k}^{c,s} \quad k = 1, 2 \quad (\text{B.7})$$

Spezifische Oberfläche zwischen Gas und Faltblech im Kanal k :

$$a_{v,k}^{g,s} = \frac{2(b + n_{sp,k} \cdot h_{sp}) \cdot n_{ch,k}}{A_{ges}} - a_{v,k}^{c,s} \quad (\text{B.8})$$

B.2 Stoffwerte der Gase und des Reaktormaterials

B.2.1 Gasdichte und Molmasse

Für die Berechnung der Stoffwerte der Gaskomponenten und der Gasgemische für geringe Drücke kann das ideale Gasgesetz angewendet werden. Danach berechnet sich die zustandsabhängige Dichte und die Molmasse des Gemischs aus:

$$\rho^g = \frac{p}{RT} MW \quad MW = \frac{1}{\sum_j \frac{w_j^g}{MW_j}} \quad (\text{B.9})$$

Molmasse MW_j $\frac{g}{mol}$						
CH_4	CO	CO_2	H_2O	H_2	N_2	O_2
16	28	44	18	2	28	32

Tab. B.1: Molmassen der Komponenten

B.2.2 Spezifische Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie

Die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der Komponenten $c_{p,j}$ ist für geringe Drücke bis 5bar vernachlässigbar und die Temperaturabhängigkeit wird durch folgenden Polynomansatz berücksichtigt (Reid et al., 1987):

$$c_{p,j}(T) = a_j + b_j \cdot T + c_j \cdot T^2 + d_j \cdot T^3 \quad (\text{B.10})$$

Die darin enthaltenen Koeffizienten a_j , b_j , c_j und d_j sind in nachfolgender Tabelle vertafelt. Die massenspezifische Wärmekapazität des Gasgemischs wird über die Massenanteile und die Molmassen gewichtet:

$$c_p^g(T, w_j) = \sum_j \frac{w_j}{MW_j} \cdot c_{p,j} \quad (\text{B.11})$$

Die spezifischen Reinstoffenthalpien und -entropien werden druckunabhängig als Funktion der Temperatur berechnet.

$$h_j(T) = h_j^0 + \int_{T^0}^T c_{p,j}(T) dT \quad (\text{B.12})$$

$$s_j(T) = s_j^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,j}(T)}{T} dT \quad (\text{B.13})$$

	a_j [$\frac{J}{molK}$]	b_j [$\frac{J}{molK^2} \cdot 10^{-4}$]	c_j [$\frac{J}{molK^3} \cdot 10^{-5}$]	d_j [$\frac{J}{molK^4} \cdot 10^{-9}$]	h_j^0 [$\frac{J}{mol}$]	s_j^0 [$\frac{J}{molK}$]
CH_4	19,25	521,3	1,197	-11,32	-74800	186,2
CO	30,87	-128,5	2,789	-12,72	-110520	197,91
CO_2	19,80	734,4	-5,602	17,150	-393510	213,64
H_2O	32,24	19,24	1,055	-3,596	-241830	188,72
H_2	27,14	92,74	-1,381	7,645	0	130,6
O_2	28,11	-0,0368	1,746	-10,65	0	205,0
N_2	31,15	-135,7	2,680	-11,68	0	191,5

Tab. B.2: Koeffizienten zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten, Enthalpien und Entropien der Komponenten nach (Reid et al., 1987) für $T^0 = 298,15K$.

B.2.3 Chemisches Gleichgewicht

Die Gleichgewichtskonstante $K_i(T)$ errechnet sich aus der freien Reaktionsenthalpie der jeweiligen Reaktion i :

$$K_i(T) = \exp\left(\frac{-\Delta g_{R,i}^0(T)}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \quad (\text{B.14})$$

Mit der Beziehung für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta g_{R,i}^0$:

$$\Delta g_{R,i}^0(T) = \Delta h_{R,i}(T) - T \cdot \Delta s_{R,i}(T) \quad (\text{B.15})$$

Die erforderliche Reaktionsenthalpie und -entropie kann aus folgenden Gleichungen bei Standarddruck berechnet werden.

$$\Delta h_{R,i}(T) = \sum_j \nu_{i,j} \cdot h_j(T) \quad (\text{B.16})$$

$$\Delta s_{R,i}(T) = \sum_j \nu_{i,j} \cdot s_j(T) \quad (\text{B.17})$$

Die Zusammensetzung im Gleichgewicht berechnet sich bei gegebenem T , p und Ausgangszusammensetzung aus den folgenden Beziehungen:

$$K_{y,i} = \prod_j y_j^{\nu_{i,j}} = K_i(T) \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-\sum_j \nu_{i,j}} \quad (\text{B.18})$$

$$y_j = \frac{\dot{N}_j^+ + \nu_{i,j} \dot{\xi}_i}{\sum_j \dot{N}_j^+ + \dot{\xi}_i \sum_j \nu_{i,j}} \quad (\text{B.19})$$

Im Fall von mehreren Reaktionen ergibt sich meist ein nichtlineares Gleichungssystem, das numerisch gelöst werden muss.

Für den relativen Gleichgewichtsumsatz gilt folgender Zusammenhang:

$$X_j^{eq} = \frac{\dot{N}_j^+ - \dot{N}_j^{eq}}{\dot{N}_j^+} \quad (\text{B.20})$$

Da der Gleichgewichtsumsatz von Methan für das Kinetikmodell der Wasserdampfremierung von Methan benötigt wird, wurde für ein konstantes S/C-Verhältnis von 3 und einem Temperaturintervall von 200 - 1200°C sowie einem Druck von 1 - 20bar nachfolgender Formansatz an thermodynamische Daten angepasst.

$$\begin{aligned} X_{CH_4}^{eq}(p[\text{bar}], T[\text{K}]) &= \frac{e^z}{1 + e^z} & (\text{B.21}) \\ z &= a_1(T - a_0) + a_2(T - a_0)^2 + a_3(T - a_0)^3 \\ a_0 &= b_0 + b_1 \ln(p) & a_1 = b_2 + \frac{b_3}{p + b_4} \\ a_2 &= b_5 + \frac{b_6}{p + b_7} & a_3 = b_8 + \frac{b_9}{p + b_{10}} \end{aligned}$$

b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
785,667	63,7549	0,0089058	0,0241108	4,83092	7,30034e-06
b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	
7,22232e-05	4,04703	1,33076e-08	1,92559e-07	2,17759	

B.2.4 Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten

B.2.4.1 Dynamische Viskosität

Nach *Wilke* kann die dynamische Viskosität η $\left[\frac{\text{kg}}{\text{ms}}\right]$ des idealen Gasgemischs nach folgender Gleichung berechnet werden (Reid et al., 1987):

$$\eta = \sum_i \frac{y_i \eta_i(T)}{\sum_j y_j \Phi_{i,j}} \quad (\text{B.22})$$

$$\Phi_{i,j} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{1/2} \left(\frac{MW_j}{MW_i}\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{MW_i}{MW_j}\right)\right]^{1/2}} \quad (\text{B.23})$$

Hening und *Zipperer* approximieren $\Phi_{i,j}$ durch $(MW_j/MW_i)^{1/2}$. Damit erhält man folgende Bestimmungsgleichung für die dynamische Viskosität des Gasgemischs:

$$\eta = \sum_i \frac{y_i \sqrt{MW_i}}{\sum_j y_j \sqrt{MW_j}} \cdot \eta_i(T) \quad (\text{B.24})$$

Die Viskosität der Komponenten wird durch folgenden Zusammenhang für geringe Drücke berücksichtigt (Weiß et al., 1986)

$$\eta_i(T[K]) = \eta_i^0 \left(\frac{T}{293}\right)^{\frac{a_i}{T} + b_i} \quad (\text{B.25})$$

Die Viskosität η_i^0 bei 293 K und die erforderlichen Parameter a_i und b_i sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

	η_i^0 $\left[\frac{\text{kg}}{\text{ms}} \cdot 10^{-7}\right]$	a_i	b_i
CH_4	110,1	24,4	0,719
CO	174,5	20,41	0,666
CO_2	149,1	22,56	0,767
H_2O	106,9	-29,33	1,014
H_2	87,7	13,34	0,648
O_2	202,9	22,25	0,666
N_2	174,8	16,60	0,651

Tab. B.3: Koeffizienten zur Berechnung der temperaturabhängigen dynamischen Viskosität der Komponenten.

B.2.4.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda \left[\frac{W}{mK} \right]$ von Gasgemischen berechnet sich nach *Wassiljewa* (Reid et al., 1987) für geringe Drücke bis zu 5bar:

$$\lambda = \sum_i \frac{y_i \lambda_i}{\sum_j y_j A_{i,j}} \quad (\text{B.26})$$

Nach *Mason* und *Saxena* ergibt sich $A_{i,j}$ in Gleichung (B.26):

$$A_{i,j} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{1/2} \left(\frac{MW_i}{MW_j} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{MW_i}{MW_j} \right) \right]^{1/2}} = \Phi_{i,j} \quad (\text{B.27})$$

Daraus folgt in Analogie zur dynamischen Viskosität die folgende Beziehung für die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs:

$$\lambda = \sum_i \frac{y_i \sqrt{MW_i}}{\sum_j y_j \sqrt{MW_j}} \cdot \lambda_i(T) \quad (\text{B.28})$$

Die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit $\lambda_i \left[\frac{W}{mK} \right]$ der Komponenten wird nach *Miller* (Reid et al., 1987) erneut durch einen Polynomansatz berücksichtigt:

$$\lambda_i(T[K]) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 \quad (\text{B.29})$$

Die Koeffizienten a_i , b_i , c_i und d_i sind in Tabelle B.4 vertafelt.

	a_i	b_i	c_i	d_i
CH_4	$-1.869 \cdot 10^{-3}$	$8.727 \cdot 10^{-5}$	$1.179 \cdot 10^{-7}$	$-3.614 \cdot 10^{-11}$
CO	$5.067 \cdot 10^{-4}$	$9.125 \cdot 10^{-5}$	$-3.524 \cdot 10^{-8}$	$8.199 \cdot 10^{-12}$
CO_2	$-7.215 \cdot 10^{-3}$	$8.015 \cdot 10^{-5}$	$5.477 \cdot 10^{-9}$	$-1.053 \cdot 10^{-11}$
H_2O	$7.341 \cdot 10^{-3}$	$-1.013 \cdot 10^{-5}$	$1.801 \cdot 10^{-7}$	$-9.100 \cdot 10^{-11}$
H_2	$8.099 \cdot 10^{-3}$	$6.689 \cdot 10^{-4}$	$-4.158 \cdot 10^{-7}$	$1.562 \cdot 10^{-10}$
O_2	$-3.273 \cdot 10^{-4}$	$9.966 \cdot 10^{-5}$	$-3.743 \cdot 10^{-8}$	$9.732 \cdot 10^{-12}$
N_2	$3.919 \cdot 10^{-4}$	$9.816 \cdot 10^{-5}$	$-5.067 \cdot 10^{-8}$	$1.504 \cdot 10^{-11}$

Tab. B.4: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Komponenten.

B.2.4.3 Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient $D_{j,k}$ der Komponente j in einer homogenen Gasmischung k erhält man aus (Reid et al., 1987):

$$D_{j,k} = \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \frac{y_i}{D_{j,i}} \right)^{-1} \quad (\text{B.30})$$

Die binären Diffusionskoeffizienten $D_{j,i} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$ in Gleichung (B.30) berechnen sich nach *Fuller, Schettler* und *Giddings* (Reid et al., 1987):

$$D_{j,i}(T[K], p[\text{bar}]) = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} T^{1,75} \left(\frac{MW_j + MW_i}{MW_j \cdot MW_i} \right)^{1/2}}{2p \left[(\sum v_j)^{1/3} + (\sum v_i)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{B.31})$$

Das Diffusionsvolumen $v_{j/i}$ der Komponenten ist in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Diffusionsvolumen $\sum v_i$						
CH_4	CO	CO_2	H_2O	H_2	N_2	O_2
25,14	18,0	26,9	13,1	6,12	18,5	16,3

Tab. B.5: Diffusionsvolumen der Komponenten

B.3 Radiale und axiale Transportparameter

Neben der axialen Dispersion von Wärme und Stoff, werden die Modellparameter des radialen Wärme- und Stoffübergangs für die linearen Triebkraftansätze benötigt.

B.3.1 Wärme- und Stofftransportkoeffizienten

Wärmetransport: Der radiale Wärmetransport in den Faltapparaten setzt sich aus dem Austausch der Gasphase mit der Faltblechwand und mit der metallischen Struktur im Kanal sowie dem Wärmeübergang zwischen der Faltblechwand und der Struktur durch Kontakt zusammen. Die Wärmeübergangskoeffizienten werden als orts- und zeitkonstant vorausgesetzt und für eine über Zu- und Ablauf gemittelte, typische Zusammensetzung und Temperatur abgeschätzt. Der Wärmeübergang zwischen der jeweiligen Gasphase und den beiden Feststoffphasen sei identisch und berechnet sich für eine ausgebildete laminare Strömung aus folgender Nusselt-Beziehung (Baehr, 1996):

$$\alpha = Nu \cdot \frac{\lambda}{d_h} \quad (\text{B.32})$$

Für eine ausgebildete laminare Strömung erhält man in Abhängigkeit von der Kanalgeometrie eine konstante Nu-Zahl. Die vorliegenden Strömungskanäle werden durch eine mittlere Nu-Zahl für ein Kreisrohr und ein gleichseitiges Dreieck approximiert. Für eine konstante Wärmestromdichte an der Wand beträgt die mittlere Nu-Zahl 3,74. Die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs λ wird nach Gl. B.26 bestimmt. Der hydraulische Durchmesser d_h ergibt in Abhängigkeit vom durchströmten Querschnitt A und dessen Umfang U für die zugrundegelegte Kanal- und Strukturgeometrie (Abb. B.1) folgenden Zusammenhang:

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U} = \frac{4 \cdot \varepsilon_k^g \cdot A_{ges}}{(\pi + 2 - \frac{x_{sp}}{h_{sp}}) \cdot b \cdot n_{sp,k} \cdot n_{ch,k}} \quad (\text{B.33})$$

Neben dem Wärmetransport zwischen der Gasphase und den Feststoffphasen wird die Rippenwirkung der Spacer durch den direkten Kontakt mit dem Faltblech modelliert. Der Kontaktwärmeübergang wird insbesondere durch die Oberflächenrauigkeit der Kontaktflächen und den Anpressdruck beeinflusst. Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen den Feststoffphasen wird durch eine stationäre Energiebilanz an der Kontaktfläche abgeschätzt (Baehr, 1996):

$$\alpha_k^{c,s} = \frac{\lambda^s}{\Delta s} \quad \Delta s = 0,5 \cdot (s_f + s_{sp}) \quad (\text{B.34})$$

Für die Standardgeometrieparameter in Tab. 3.3 ergibt sich ein Kontaktwärmeübergang von $116 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ für die Reformierstufe und von $122 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ für die Wärmetauscher. Nach dieser „Best-Case“-Abschätzung ist der Kontaktwärmeübergang etwa 2-3 Größenordnungen besser als der zwischen den Gas- und Feststoffphasen. Dennoch beträgt die Kontaktfläche nur etwa 10-15% der Fläche zwischen Gas und Faltblechwand. Der Kontaktwärmeübergangskoeffizient wird zunächst auf $10 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ festgelegt und in Abschn. 4.1.4.2 wird der Einfluss der Wärmetransportparameter anhand von Simulationsergebnissen diskutiert.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung (Index u) erfolgt durch Wärmeleitung von der Reaktoraußenschale durch die Wärmedämmung aus Keramikvlies (Index iso) und über freie Konvektion von der Oberfläche der Isolierung an die Umgebung. Damit berechnet sich der Wärmedurchgangskoeffizient aus folgender Reihenschaltung der Wärmetransportwiderstände:

$$\alpha^{s,u} = \left(\frac{1}{\alpha^{iso,u}} + \frac{\Delta s^{iso}}{\lambda^{iso}} \right)^{-1} \quad (\text{B.35})$$

Die Schichtdicke der Wärmedämmung beträgt 50 mm und für die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Keramikvlieses wird der Mittelwert $\lambda^{iso} = 0,08 \text{ W/m/K}$ für 400°C aus (VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik Chemieingenieurwesen, 1994) entnommen. Eine Abschätzung der beiden Transportwiderstände ergibt einen vernachlässigbaren Widerstand über die Grenzschicht für den Wärmeübergang von der

Oberfläche der Wärmedämmung zur Umgebung durch freie Konvektion gegenüber dem Transportwiderstand über die Isolierschicht. Daraus erhält man aus der vereinfachten Gl. B.35 einen konstanten Wärmedurchgangskoeffizienten von $\alpha^{s,u} = 1,6 \text{ W/m}^2/\text{K}$. Während den Versuchen hat sich gezeigt, dass die oberflächennahe Isolierschicht im Bereich der heißen Temperaturen des Reaktors und der Wärmetauscher verglasen, wodurch nur noch eine reduzierte Isolierwirkung vorliegt. Daher wurde der Wärmedurchgangskoeffizient um einen Faktor 2 auf $\alpha^{s,u} = 3,2 \text{ W/m}^2/\text{K}$ festgelegt.

Diese Vereinfachung stellte sich in Abschn. 7.1.1 insbesondere für die Wärmetauscher des Prototypen mit großen Temperaturänderungen über den Apparat als unzureichend heraus, so dass $\alpha^{s,u}(T(x))$ in Abhängigkeit von einer über der Länge des Apparats veränderlichen mittleren Temperatur des Isoliermaterials berücksichtigt wurde. Die gemittelte Temperatur des Isoliermaterials ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der lokalen Gehäusewandtemperatur $T^s(x)$ und einer konstant vorausgesetzten Oberflächentemperatur der Isolierung von 50°C . Daraus resultiert der folgende empirische, lineare Ansatz für $\alpha^{s,u}$:

$$\alpha^{s,u}[\text{W/m}^2/\text{K}] = a \cdot \frac{(T^s[\text{K}] + 323,15)}{2} - b \quad (\text{B.36})$$

Der Ansatz setzt voraus, dass die Wärmeleitfähigkeit des Isoliermaterials linear mit zunehmender Temperatur zunimmt. Dies ist näherungsweise gemäß (VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik Chemieingenieurwesen, 1994) erfüllt. Aus der Anpassung der Wärmeverluste in den Simulationsrechnungen an die Messdaten des Prototyp-Reformers in Abschn. 7.1.1 ergeben sich die beiden Parameter zu $a = 0,01$ und $b = 1,1065$ für den linearen Zusammenhang in Gl. B.36 zwischen $\alpha^{s,u}(100^\circ\text{C}) = 2,6 \text{ W/m}^2/\text{K}$ und $\alpha^{s,u}(800^\circ\text{C}) = 9,6 \text{ W/m}^2/\text{K}$.

Stofftransport: Die Stoffübergangskoeffizienten der einzelnen Komponenten berechnen sich aus der Definitionsgleichung der Sherwood-Zahl (Baehr, 1996):

$$\beta_{j,k} = \frac{D_{j,k} \cdot Sh}{d_h} \quad (\text{B.37})$$

Der hydraulische Durchmesser d_h wird nach Gl. B.33 und der Diffusionskoeffizient der Komponente j in der Gasmischung k wird nach Gl. B.30 berechnet. Aus der Analogie von Wärme- und Stoffübergang ($Nu \approx Sh$) erhält man ein Sh-Zahl von 3,07 für eine konstante Konzentration an der Katalysatoroberfläche (Baehr, 1996). Die Annahme der konstanten Konzentration der Komponente j setzt voraus, dass die Reaktionen stofftransportkontrolliert ablaufen und somit die Konzentrationen der Edukte an der Katalysatoroberfläche verschwindend klein sind. Dies trifft auf der Brenngasseite überwiegend zu und stellt für die Reformiergasseite unter Bedingungen mit kinetischer Kontrolle eine Näherung dar.

In (Frauhammer, 2003) wird die Verletzung der Quasistationaritätsannahme für die

Materialbilanzen der Komponenten auf der Katalysatoroberfläche durch lineare Triebkraftansätze mit komponentenspezifischen Stoffübergangskoeffizienten nachgewiesen und diskutiert. Die linearen Triebkraftansätze mit komponentenabhängigen Transportkoeffizienten sind nur für große Verdünnung der Komponenten in einem Trägergas mit vernachlässigbarer Änderung der Gesamtmasse in der Grenzschicht zulässig. Für einheitliche Stoffübergangskoeffizienten aller Komponenten ist die Gesamtmassenbilanz an der Katalysatoroberfläche erfüllt. Aus diesem Grund werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit einheitliche Stoffübergangskoeffizienten β_k , die durch Mittelwertbildung der komponentenspezifischen Koeffizienten $\beta_{j,k}$ bestimmt werden, verwendet.

B.3.2 Axiale Wärme- und Stoffdispersion

Durch die axialen Dispersionskoeffizienten für Wärme und Stoff wird die Abweichung von einer reinen Profenströmung in den axialen Transportansätzen berücksichtigt. Die Koeffizienten für laminar durchströmte Kanäle können nach *Taylor* und *Aris* bei Überlagerung der Strömung mit molekularer Diffusion durch folgende Korrelationen abgeschätzt werden (Niesen, 2004):

$$D_{j,ax}^g = \left(D_{j,k} + \frac{v^2(0,5d_h)^2}{48D_{j,k}} \right) \quad (\text{B.38})$$

$$\lambda_{ax}^g = \lambda(1 + 0,5Re) \quad Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_h}{\eta} \quad (\text{B.39})$$

Die komponentenabhängigen Dispersionskoeffizienten $D_{j,ax}^g$ und die axiale Wärmedispersion λ_{ax}^g werden für die in der jeweiligen Gasphase relevanten Komponenten mit einer über Zu- und Ablauf gemittelten typischen Zusammensetzung und Temperatur berechnet und $D_{j,ax}^g$ wird über alle Komponenten gemittelt. Die Unterschiede zwischen den beiden Gasphasen sind sehr gering und die geometrischen Merkmale der Apparate sehr ähnlich, so dass für die Gasphasen einheitliche axiale Dispersionskoeffizienten von $D_{ax}^g \approx 0,002 \text{ m}^2/\text{s}$ und $\lambda_{ax}^g \approx 2 \text{ W/m/K}$ in Reformierstufe und Wärmetauscher berücksichtigt werden. Die Abschätzung der Bodenstein-Zahl ergibt einen Wert zwischen $Bo = 800\text{-}1400$ und verdeutlicht die stark dominierende Konvektion gegenüber der axialen Dispersion.