
CFD-Simulation der partiellen Oxidation von Methan an Rhodium in einem Modell-Reformer mit Abgasrückführung



Fakultät für Chemie
und Biowissenschaften

Diplomarbeit

**CFD-Simulation der partiellen Oxidation
von Methan an Rhodium in einem
Modell-Reformer mit Abgasrückführung**

Melanie Müller

21. November 2011

Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

angefertigt am

**Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**

Autor

Melanie Müller

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Karlsruhe, den 21.11.2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Grundlagen	15
2.1	Wasserstoffherstellung	15
2.2	Brennstoffzellen	17
2.3	Grundlagen der Strömungssimulation	18
2.4	Numerische Lösung der Differentialgleichungen	19
2.4.1	FLUENT	20
2.4.2	DETCHEM	22
2.4.3	Kopplung zwischen FLUENT und DETCHEM	24
3	Modellierung und Simulation	26
3.1	Entkoppelte Berechnung eines Einzelkanals mit DETCHEM	28
3.1.1	Gleichgewichtszusammensetzung des Gasgemisches	28
3.1.2	Variation der Wandtemperatur	29
3.1.3	Variation der Einströmtemperatur	32
3.2	Einzelnes Kernrohr mit direktem Kontakt zum Außenrohr	34
3.2.1	Gleichstrom	35
3.2.2	Gegenstrom	37
3.2.3	Vergleich von Gleich- und Gegenstrombetrieb	39
3.2.4	Einfluss des Rechengitters	41
3.3	Einzelnes Kernrohr mit Wand zum Außenrohr	49
3.4	Simulation des Reformers mit einem Monolithen im Kernrohr	54
3.4.1	Berechnung eines Kanals des Monolithen mit Cordierit als Wandmaterial	56
3.4.2	Berechnung aller Einzelkanäle im Monolithen mit Cordierit als Wandmaterial	57
3.4.3	Berechnung aller Einzelkanäle im Monolithen mit Washcoat als Wandmaterial	59
3.4.4	Verkürzung des Katalysators	60
4	Zusammenfassung	64

Tabellenverzeichnis

2.1	Oberflächenmechanismus der partiellen Oxidation und der autothermen Reformierung von Methan auf Rhodium [26]	16
3.1	Einstellungen in FLUENT	27
3.2	Gleichgewichtszusammensetzung für $C/O = 1$	28
3.3	Übersicht der Gitterzellen	41
3.4	Materialwerte	49

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einteilung des Rohres in Zellen und Bänder	24
2.2	Schematische Darstellung der Kopplung von FLUENT und DETCHEM	25
3.1	Skizze des Aufbaus	26
3.2	Gleichgewichtszusammensetzung des Gasgemisches in Abhängigkeit von der Temperatur	29
3.3	Temperaturverlauf der Mischung bei verschiedenen Wandtemperaturen	29
3.4	Molenbruch von Methan bei verschiedenen Wandtemperaturen	30
3.5	Molenbruch von Wasserstoff bei verschiedenen Wandtemperaturen	31
3.6	Temperaturverlauf der Mischung bei verschiedenen Einlasstemperaturen	32
3.7	Molenbruch von Methan bei verschiedenen Einlasstemperaturen	33
3.8	Molenbruch von Wasserstoff bei verschiedenen Einlasstemperaturen	33
3.9	Das Mantelrohr mit hexagonalem Gitter	34
3.10	Einströmungsrichtung im Gleichstrombetrieb	35
3.11	Temperaturverlauf im Gleichstrombetrieb	35
3.12	Temperaturverteilung bei hexagonalem Gitter im Gleichstrombetrieb	36
3.13	Einströmungsrichtung im Gegenstrombetrieb	37
3.14	Temperaturverlauf bei einem Wärmetauscher im Gegenstrombetrieb bei gleichen Wärmekapazitätsströmen beider Profile	37
3.15	Temperaturverteilung bei hexagonalem Gitter	38
3.16	Temperaturverteilung im Mantelrohr bei hexagonalem Gitter im Gegen- und Gleichstrombetrieb	39
3.17	Temperatur- und Molenbruchverlauf im Gegen- und Gleichstrombetrieb	39
3.18	Temperaturverteilung bei hexagonal-feinem Gitter	41
3.19	Gegenüberstellung des hexagonalen und des hexagonal-feinen Gitters	42
3.20	Temperatur- und Molenbruchverlauf im hexagonalen und hexagonal-feinen Gitter	42
3.21	Gegenüberstellung der Rechnung mit 25 und 50 Bändern	43
3.22	Temperatur- und Molenbruchverlauf im hexagonalen Gitter mit 25 und 50 Bändern in DETCHEM	44
3.23	Gegenüberstellung des hexagonalen Gitters und des hexagonal-feinen Gitters (beide mit 50 Bändern)	44

3.24	Temperatur- und Molenbruchverlauf mit 50 Bändern in DETCHEM	45
3.25	Das Mantelrohr mit tetragonalem Gitter	46
3.26	Temperaturverteilung in tetragonalem Gitter	47
3.27	Gegenüberstellung der Temperaturverteilung bei hexagonalem und tetragonalem Gitter	47
3.28	Temperatur- und Molenbruchverlauf im hexagonalen und tetragonalen Gitter . .	48
3.29	Gitter mit eingebauter Wand	49
3.30	Temperaturverlauf im Mantelfluid und in der Wand bei verschiedenen Wandmaterialien	50
3.31	Temperatur- und Molenbruchverlauf bei Verwendung der Materialwerte von Luft, Holz und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	51
3.32	Temperaturverteilung bei Verwendung einer Rohrwand aus Cordierit	52
3.33	Temperatur- und Molenbruchverlauf bei Verwendung einer Rohrwand aus Cordierit	53
3.34	Strukturaufbau mit Monolith	54
3.35	Gitter mit eingebautem Monolithen	55
3.36	Temperatur- und Molenbruchverlauf bei eingebautem Monolithen	56
3.37	Temperatur- und Molenbruchverlauf bei eingebautem Monolithen aus Cordierit .	57
3.38	Temperatur- und Molenbruchverlauf in Washcoatumgebung	59
3.39	Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 1 cm langer Katalysatorzone ab $z = 4$ cm	60
3.40	Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 1 cm langer Katalysatorzone ab $z = 2$ cm	61
3.41	Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 1 cm langer Katalysatorzone ab $z = 1$ cm	62
3.42	Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 6 mm langer Katalysatorzone ab $z = 1$ cm	63

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
A	-	präexponentieller Faktor
A_i	-	Spezies
c_j	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration
c_p	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
d	m	charakteristische Länge
$D_{i,m}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Massendiffusionskoeffizient der Spezies i
$D_{T,i}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Wärmediffusionskoeffizient
E_a	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
g	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	Vektor der Fallbeschleunigung
h	$\text{J} \cdot \text{M}^{-1}$	spezifische Enthalpie
k	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$k_{f,r}$	(mol, m, s)	Geschwindigkeitskonstante
K_c	(mol, m ⁻³)	Gleichgewichtskonstante
M_i	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse der Spezies i
n	mol	Stoffmenge
p	Pa	Druck
P	Pa	Schubspannungstensor
R	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
\dot{s}_i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
v	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
X_i	-	Molenbruch der Spezies i
Y_i	-	Massenbruch

β	-	Temperaturexponent
θ_i	-	Bedeckungsgrad
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
μ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität
ν	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
ν_i	-	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte
σ_{ij}	m	Kollisionsdurchmesser
τ_{ij}	Pa	Reibungstensor
ω_i	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Umwandlungsgeschwindigkeit

1 Einleitung

Die Begrenztheit der Ressourcen und die CO₂-Problematik sowie immer strengere gesetzgeberische Anforderungen (vgl. [1, 2, 3]) erfordern in steigendem Maße nicht nur die weitergehende Nutzbarmachung der erneuerbaren Energien, sondern auch den effizienteren Einsatz fossiler Energien.

Der Strombedarf von Siedlungs- oder Industriegebieten kann prinzipiell aus erneuerbaren Energien, wie Wind- und Wasserkraft oder über Photovoltaik-Anlagen, bereitgestellt werden. Die ortsunabhängige Energieversorgung im mobilen Bereich oder bei Inselanwendungen stellt dagegen ein Problem dar. Das trifft auf Fahrzeuge, wie PKWs, LKWs, Flugzeuge, Schiffe oder auch Diesellokomotiven, zu. Hier ist es notwendig, andere Wege zu beschreiten, wie die Erzeugung von Strom durch die Verbrennung von Biomasse, Erdöl (bzw. Kraftstoffe) oder Erdgas.

Ein stetig steigender Strombedarf für PKWs ist abzusehen, da immer mehr Multimediafunktionen, wie z. B. DVD-Player, eingebaut werden und bisher mechanisch betriebene Komponenten durch elektrische Systeme ersetzt werden. In LKWs kommt ein erhöhter Strombedarf für Abnehmer wie Haushaltsgeräte und Fernseher, die in den Ruhepausen mit dem Motor im Leerlauf betrieben werden, hinzu [4, 5].

Es ist ein naheliegender Schritt, diesen Strombedarf mit dem bereits im Fahrzeug verfügbaren Treibstoff zu decken. Hierzu kann entweder der Motor und die Lichtmaschine oder eine Kombination aus einem Reformier und einer Brennstoffzelle verwendet werden. Derzeit wird der Strom mittels einer Kombination aus dem Motor im Leerlaufbetrieb und der sog. Lichtmaschine erzeugt. Der Gesamtwirkungsgrad dieser Kombination liegt aber bei weniger als 20 % [6]. Effizienter und auch emissionsärmer ist jedoch die Kombination aus einem Reformier und einer Brennstoffzelle als Stromerzeuger (Auxiliary Power Unit, kurz: APU) [7]. So wurden bei der Untersuchung von Prototypen schon Gesamtwirkungsgrade von ca. 70 % erreicht [8]. Der Reformier wandelt Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenmonoxid um. Abhängig vom Typ der Brennstoffzelle werden Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid oder nur Wasserstoff dann in der Brennstoffzelle mit Sauerstoff unter Energiegewinn umgesetzt.

Durch die kurzen Verweilzeiten bei der Reformierung ist ein hoher Durchsatz möglich. Das ermöglicht wiederum eine kompakte Bauweise, die für den Einsatz in Fahrzeugen vorteilhaft ist. Auch lassen sich die Reformier mit Sauerstoff bzw. Luft bei hohen Temperaturen autotherm betreiben [9].

Für die „on-board“ Reformierung ist u.a. der Einsatz von CPOx-Reformier (Catalytic Partial Oxi-

dation) geplant [10, 11].

Die Entwicklung derartiger Reformer für den langfristigen Betrieb unter realen Bedingungen in einem Fahrzeug stellt jedoch eine komplexe Problematik dar. Ein Problem bei der Reformierung besteht in der potentiellen Verkokung von Systemkomponenten durch im Reformer gebildete Olefine. Auch die Entwicklung der Katalysatoren selbst ist eine große Herausforderung. Sie sind teuer und können im Betrieb durch Agglomeration, Verkokung und Schwefelvergiftung deaktiviert werden [9].

Auch bei den Brennstoffzellen kann es durch Verunreinigungen zu Problemen kommen. Als Brennstoffzellen eignen sich sowohl SOFCs (Solide Oxide Fuel Cell) als auch PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).[10] In die SOFC kann das entstandene Gas ohne Vorbehandlung eingeleitet werden, während bei der PEMFC noch eine CO-Reinigung vorangestellt werden muss.[9]

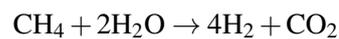
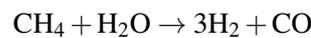
Hauptziel der Arbeit ist, einen Teil zur Klärung der Frage beizutragen, wie ein CPOx-Reformer ausgelegt werden muss, um als Systemkomponente einer APU eingesetzt werden zu können.

Da es sich bei diesem Reformer um ein Teil einer Gesamtkonstruktion handelt, sind die Massen- und Wärmeströme mit den anderen Komponenten, z.B. der Brennstoffzelle, gekoppelt. Ziel ist, durch Untersuchung der Struktur und des Wärmemanagements die Einflüsse verschiedener Parameter, wie die Fläche des Katalysators oder der Wärmeübertragung, näher zu beleuchten. Hierzu werden zwei verschiedene Berechnungswerkzeuge verwendet. Mit dem Programm DETCHEM [12] wird die chemische Reaktion simuliert, also die Umsetzung von Brennstoff in den einzelnen Kanälen eines wabenförmigen Katalysators. Als Brennstoff wird hierbei Methan verwendet. Mit dem CFD-Programm (Computational Fluid Dynamics = Numerische Strömungsmechanik) FLUENT [13] wird die Umströmung des Monolithen sowie die Wärmeleitung im Festkörper berechnet. Um eine Simulation, die das reale Verhalten widerspiegelt, zu ermöglichen, werden beide Programme miteinander gekoppelt. Ein weiterer Teilaspekt der Arbeit ist die Optimierung der Kopplung und auch deren Einsatz für komplexere Systeme als bisher vorgesehen.

2 Grundlagen

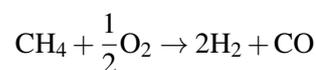
2.1 Wasserstoffherstellung

Wasserstoff kann auf verschiedene Arten aus Kohlenwasserstoffen gewonnen werden. So gibt es das Steam Reforming, also die Dampfreformierung, bei der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Erdgas mit Wasserdampf umgesetzt werden [16]:



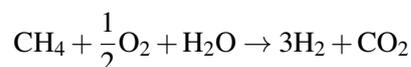
Dieser Prozess ist endotherm, weshalb eine Wärmequelle benötigt wird.

Wasserstoff kann auch mittels partieller Oxidation hergestellt werden [16, 17, 18]. Hier wird ein understöchiometrisches Brennstoff-Luft-Gemisch (C/O-Verhältnis = 1) in einem Reformer partiell oxidiert:



Wird dieser Vorgang durch einen Katalysator unterstützt, spricht man von katalytischer partieller Oxidation (catalytic partial oxidation = CPOx). Man arbeitet bei einer Temperatur von 800 – 900 °C, wobei die Edukte nur einen geringen Schwefelgehalt haben dürfen, da sonst der Katalysator vergiftet wird [19]. Als Katalysator werden die Elemente der 8. Nebengruppe [20], besonders Rhodium [21, 22] verwendet.

Kombiniert man die beiden Methoden, spricht man von der autothermen Reformierung[16].



Es werden der Gewinn der Wärmeenergie der Oxidation und die höhere Wasserstoffausbeute der Dampfreformierung genutzt.[23]

Des Weiteren ist es auch möglich, Wasserstoff mit Hilfe von Enzymen zu gewinnen [24, 25].

Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der CPOx von Methan an Rhodium.

Hier wurde ein Oberflächenreaktionsmechanismus verwendet, um die Umsetzung des Brennstoffs

am Katalysator zu beschreiben [26]. Dieser setzt sich aus Absorptionsschritten, Oberflächenreaktionen und Desorptionsschritten zusammen, wobei die Oberflächenreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind. Im Folgenden sind die Elementarreaktionen der einzelnen Teilschritte aufgeführt, bei denen (s) für Oberflächenspezies steht.

Tabelle 2.1: Oberflächenmechanismus der partiellen Oxidation und der autothermen Reformierung von Methan auf Rhodium [26]

Reaktionen	A [mol, cm, s, K] ^a	S ₁ ⁰ [-]	E _A [kJ/mol]
Adsorptionsreaktionen:			
H ₂ + 2Rh(s) → 2H(s)		0,01	0,0
O ₂ + 2Rh(s) → 2O(s)		0,01	0,0
CH ₄ + Rh(s) → CH ₄ (s)		8,0 · 10 ⁻³	0,0
H ₂ O + Rh(s) → H ₂ O(s)		1,0 · 10 ⁻¹	0,0
CO ₂ + Rh(s) → CO ₂ (s)		1,0 · 10 ⁻⁵	0,0
CO + Rh(s) → CO(s)		5,0 · 10 ⁻¹	0,0
Desorptionsreaktionen:			
2H(s) → H ₂ + 2Rh(s)	3,0 · 10 ²¹		77,8
2O(s) → O ₂ + 2Rh(s)	1,3 · 10 ²²		355,2
H ₂ O(s) → H ₂ O + Rh(s)	6,0 · 10 ¹³		45,0
CO(s) → CO + Rh(s)	1,0 · 10 ¹³		133,4
\$ CO(s)		50,0	
CO ₂ (s) → CO ₂ + Rh(s)	1,0 · 10 ⁸		21,7
CH ₄ (s) → CH ₄ + Rh(s)	2,0 · 10 ¹⁴		25,1
Oberflächenreaktionen:			
H(s) + O(s) → OH(s) + Rh(s)	5,0 · 10 ²²		83,7
OH(s) + Rh(s) → H(s) + O(s)	3,0 · 10 ²⁰		37,7
H(s) + OH(s) → H ₂ O(s) + Rh(s)	3,0 · 10 ²⁰		33,5
H ₂ O(s) + Rh(s) → H(s) + OH(s)	5,0 · 10 ²²		106,4
OH(s) + OH(s) → H ₂ O(s) + O(s)	3,0 · 10 ²¹		100,8
H ₂ O(s) + O(s) → 2OH(s)	3,0 · 10 ²¹		224,2
C(s) + O(s) → CO(s) + Rh(s)	5,2 · 10 ²³		97,9
CO(s) + Rh(s) → C(s) + O(s)	2,5 · 10 ²¹		169,0
\$ CO(s)		50,0	
CO(s) + O(s) → CO ₂ (s) + Rh(s)	1,0 · 10 ²⁰		121,6
\$ CO(s)		50,0	
CO ₂ (s) + Rh(s) → CO(s) + O(s)	3,0 · 10 ²¹		115,3
CO(s) + H(s) → HCO(s) + Rh(s)	5,0 · 10 ¹⁹		108,9
HCO(s) + Rh(s) → CO(s) + H(s)	3,7 · 10 ²¹		

\$ CO(s)		-50,0	
HCO(s) + Rh(s) → CH(s) + O(s)	3,7 · 10 ²⁴		59,5
CH(s) + O(s) → HCO(s) + Rh(s)	3,7 · 10 ²¹		167,5
CH ₄ (s) + Rh(s) → CH ₃ (s) + H(s)	3,7 · 10 ²¹		61,0
CH ₃ (s) + H(s) → CH ₄ (s) + Rh(s)	3,7 · 10 ²¹		51,0
CH ₃ (s) + Rh(s) → CH ₂ (s) + H(s)	3,7 · 10 ²⁴		103,0
CH ₂ (s) + H(s) → CH ₃ (s) + Rh(s)	3,7 · 10 ²¹		44,0
CH ₂ (s) + Rh(s) → CH(s) + H(s)	3,7 · 10 ²⁴		100,0
CH(s) + H(s) → CH ₂ (s) + Rh(s)	3,7 · 10 ²⁴		68,0
CH(s) + Rh(s) → C(s) + H(s)	3,7 · 10 ²¹		21,0
C(s) + H(s) → CH(s) + Rh(s)	3,7 · 10 ²¹		172,8
CH ₄ (s) + O(s) → CH ₃ (s) + OH(s)	1,7 · 10 ²⁴		80,34
CH ₃ (s) + OH(s) → CH ₄ (s) + O(s)	3,7 · 10 ²¹		24,27
CH ₃ (s) + O(s) → CH ₂ (s) + OH(s)	3,7 · 10 ²⁴		120,31
CH ₂ (s) + OH(s) → CH ₃ (s) + O(s)	3,7 · 10 ²¹		15,06
CH ₂ (s) + O(s) → CH(s) + OH(s)	3,7 · 10 ²⁴		114,5
CH(s) + OH(s) → CH ₂ (s) + O(s)	3,7 · 10 ²¹		36,82
CH(s) + O(s) → C(s) + OH(s)	3,7 · 10 ²¹		30,13
C(s) + OH(s) → CH(s) + O(s)	3,7 · 10 ²¹		136,0
a = abhängig von der Reaktionsordnung			
\$ = zusätzliche Abhängigkeit der Bedeckung von E _A			

2.2 Brennstoffzellen

Wasserstoff wird u. a. benötigt, um Brennstoffzellen zu betreiben, die Strom erzeugen. Es gibt verschiedene Arten von Brennstoffzellen, die sich in ihren Elektrolyten und Betriebstemperaturen unterscheiden:

So gibt es die Alkalische Brennstoffzelle (AFC) als ältesten Brennstoffzellentyp, der früher in der Raumfahrt genutzt wurde. Hier werden reiner Sauerstoff und Wasserstoff und als Elektrolyt Kalilauge verwendet [15].

Die Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC) verwendet hoch konzentrierte Phosphorsäure als Katalysator, die in eine Gelmatrix eingebunden ist, und wird vor allem in Blockheizkraftwerken genutzt.

Von PEM-Brennstoffzellen (Proton Exchange Membran) existieren 2 Arten: Es gibt eine Niedertemperaturzelle, die bis ca. 90 °C betrieben wird und auf Kohlenstoffmonoxid empfindlich reagiert, weswegen sehr reiner Wasserstoff verwendet werden muss, und eine Hochtemperaturzelle, die bis ca. 180 °C betrieben wird. Es wird eine protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Feststoff-Membran verwendet. Dieser Brennstoffzellentyp wird als Antrieb oder zur Hilfsstromversorgung

in Fahrzeugen genutzt.

Bei einer SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) können Kohlenwasserstofftreibstoffe und relativ billige Katalysatoren verwendet werden, jedoch muss sie bei höheren Temperaturen (ca. 700 °C) betrieben werden [14]. Sie kann sowohl stationär (für Häuser) oder mobil, z.B. als Fahrzeugbatterie, verwendet werden.

Bei der DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) kann direkt Methanol als Energiequelle eingesetzt werden. Als Elektrolyt wird eine protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membran (vgl. PEM) eingesetzt. Sie ist als Ersatz für Akkus konzipiert.

Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) eignen sich für die Kraft-Wärme-Kopplung in industriellen Anwendungen, wo hohe Temperaturen benötigt werden.

2.3 Grundlagen der Strömungssimulation

Die Beschreibung der Dynamik von Fluiden erfolgt mathematisch durch Erhaltungsgleichungen. Hierbei wird die zeitliche Änderung einer extensiven Größe beschrieben. Diese kann prinzipiell durch drei Prozesse, nämlich Flüsse, Produktion/Verbrauch und Fernwirkung stattfinden. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden die Erhaltungsgleichungen von Masse, Impuls und Energie als Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet, obwohl es sich streng genommen nur bei der Gleichung, die die Impulserhaltung beschreibt, um die Navier-Stokes-Gleichung handelt. Sie sind die allgemeinsten Bewegungsgleichungen einer isotropen, zähen Flüssigkeit und bilden ein gekoppeltes nichtlineares Differentialgleichungssystem.

Mit der Kontinuitätsgleichung wird die Massenbilanz ausgedrückt [30]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.1)$$

mit ρ = Dichte, t = Zeit und \vec{v} = Geschwindigkeitsvektor.

Die Erhaltungsgleichung für eine Spezies ist:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{j}_i = \dot{\omega}_c \cdot M_i \left[\frac{\text{kg}_i}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.2)$$

mit

$$\vec{j}_i = \underbrace{\vec{j}_i^d}_{\text{binäre äquimolare Diffusion}} + \underbrace{\vec{j}_i^T}_{\text{Thermodiffusion}} + \underbrace{\vec{j}_i^p}_{\text{Druckdiffusion}} \left[\frac{\text{kg}_i}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.3)$$

i steht hier für die Spezies mit der molaren Masse M_i und $\dot{\omega}_i$ ist die Umwandlungsgeschwindigkeit. [31]

Die Multikomponentendiffusion wird oftmals vereinfachend durch das für binäre äquimolare Diffusion geltende Fick'sche Gesetz angenähert:

$$\vec{j}_{i,x}^d = -\rho \cdot D \cdot \operatorname{grad}(X_i). \quad (2.4)$$

Die Bewegungsgleichung beschreibt den Impulstransport[32]:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) = -\text{div} \bar{\bar{P}} + \rho\vec{g} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.5)$$

mit dem Schubspannungstensor

$$\bar{\bar{P}} = \tau_{ij} + p\delta_{ij}. \quad (2.6)$$

Dieser kann in einen Druckanteil ($p\delta_{ij}$) und einen Reibungsanteil (τ_{ij}) aufgeteilt werden. Der Reibungsanteil lässt sich, wie folgt, darstellen:

$$\tau_{ij} = -\eta \left(\text{grad}(\vec{v}) + \text{grad}((\vec{v}))^T - \frac{2}{3} \text{div}\vec{v} \cdot I \right). \quad (2.7)$$

I ist die Einheitsmatrix.

Die Energieerhaltung kann wie folgt formuliert werden[31]:

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho h)}{\partial t}}_{\text{zeitl. Änderung}} + \underbrace{\text{div}(\rho\vec{v}h)}_{\text{Konvektionsterm}} + \underbrace{\text{div}\vec{j}_q}_{\text{Diffusionsterm}} - \underbrace{\frac{\partial p}{\partial t} + \bar{\bar{P}} : \text{grad}\vec{v} - \text{div}(\rho\vec{v})}_{\text{Druck- und Reibungskräfte}} = q_r. \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.8)$$

Mit dem Diffusionsterm in Gleichung 2.8 wird die Diffusion von Enthalpie beschrieben. Der Enthalpiefluss setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\vec{j}_q = \underbrace{\vec{j}_q^c}_{\text{Wärmeleitung}} + \underbrace{\vec{j}_q^d}_{\text{Enthalpiestrom durch Speziesdiffusion}} + \underbrace{\vec{j}_q^D}_{\text{Diffusionthermoeffekt}}. \quad (2.9)$$

Die Wärmeleitung (Konduktion) kann mit dem Fourier'schen Gesetz dargestellt werden:

$$j_{q,x}^c = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2.10)$$

2.4 Numerische Lösung der Differentialgleichungen

Obige Gleichungssysteme sind lediglich für Spezialfälle (z. B. die Überströmung einer ebenen Platte) analytisch lösbar. Bei komplexeren Systemen muss daher auf eine numerische Behandlung zurückgegriffen werden. Dies erfordert eine räumliche und zeitliche Diskretisierung, die jedoch immer einen gewissen Diskretisierungsfehler nach sich zieht.

Es gibt verschiedene Diskretisierungsmethoden, von denen die Finite-Differenzen-, die Finite-Volumen- und die Finite-Elemente-Methoden am häufigsten verwendet werden. Bei der Finite-Volumen-Methode wird das Lösungsgebiet in eine finite Anzahl sich nicht überlappender Kontrollvolumina unterteilt, auf die jeweils die Erhaltungsgleichungen in der Integralform angewandt werden. Die Integrale werden durch Summen ersetzt und die Variablen werden im Schwerpunkt der Kontrollvolumina berechnet [27, 28].

2.4.1 FLUENT

FLUENT ist ein kommerzielles CFD-Programm zur Lösung der Navier-Stokes- und weiteren Erhaltungsgleichungen. Es beruht auf der Finite-Volumen-Methode und ermöglicht die Simulation von Strömungen in geometrisch beliebigen Gebieten. Die Funktionalität des Programms lässt sich durch benutzerdefinierte Unterprogramme (User Defined Functions, abgekürzt UDFs) erweitern [33].

Für die Berechnung der einzelnen Terme der Erhaltungsgleichungen sowie der Stoffwerte stehen in FLUENT verschiedene Modelle bzw. Ansätze zur Verfügung. Die für die durchgeführten Rechnungen verwendeten werden im Folgenden aufgeführt [13]:

Diffusion

Für die Beschreibung eines Flusses einer Spezies berücksichtigt FLUENT nur die Massen- und die Thermodiffusion (Soret-Effekt).

$$\vec{j}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (2.11)$$

Hier ist $D_{i,m}$ der Massendiffusionskoeffizient der Spezies i in der Mischung und $D_{T,i}$ der Wärmediffusionskoeffizient. FLUENT behandelt den Transport unverdünnter Mischungen in laminarer Strömung als Multikomponentensystem. Der Massendiffusionskoeffizient $D_{i,m}$ wird mit

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j,j \neq i} \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad (2.12)$$

berechnet. Hierbei steht X_i für den Molenbruch der Spezies i und D_{ij} für den binären Massendiffusionskoeffizient einer Komponente i in einer Komponente j .

Wärmestrom

Für die Berechnung des Wärmestroms bei laminaren Strömungen wendet FLUENT das Fourier-Gesetz an der Wand für den Wärmeübergang an Wänden in der diskreten Form an:

$$q = j_{q,n}^c = k_f \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{\text{wall}} \quad (2.13)$$

mit n = Normalenvektor und k_f = Wärmeleitfähigkeit [13].

Dichte

Für die vorliegenden Rechnungen wurde die Dichte über das ideale Gasgesetz für ein inkompressibles Fluid berechnet.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T. \quad (2.14)$$

Durch Umformung erhält man die Dichte:

$$\rho = \frac{p_{\text{op}}}{\frac{R}{M_w} \cdot T}. \quad (2.15)$$

p_{op} ist der Betriebsdruck, R die universelle Gaskonstante und M_w das Molekulargewicht des Gases. Die Dichte hängt also nur von der Temperatur und dem Betriebsdruck ab. Für diesen wird der Standarddruck von 101325 Pa angenommen.

Viskosität

Beim Mischungsgesetz des idealen Gases (idealgas-mixing-law) basiert die Berechnung der Viskosität der Mischung auf der kinetischen Gastheorie:

$$\mu = \sum_i \frac{X_i \mu_i}{\sum_j X_j \phi_{ij}}. \quad (2.16)$$

mit

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{w,i}}{M_{w,j}} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_{w,i}}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}. \quad (2.17)$$

und X_i als Molenbruch der Spezies i .

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit berechnet sich dann folgendermaßen:

$$k = \sum_i \frac{X_i k_i}{\sum_j X_j \phi_{ij}}. \quad (2.18)$$

mit

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{w,j}}{M_{w,i}} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_{w,i}}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}. \quad (2.19)$$

Wärmekapazität

Die Wärmekapazität wird aus den Massenbrüchen und den Wärmekapazitäten der einzelnen Spezies berechnet:

$$c_p = \sum_i Y_i c_{p,i}. \quad (2.20)$$

Massendiffusion

Die Massendiffusion wird bei der Einstellung „kinetic theory“, also der kinetischen Gastheorie, mit einer Modifikation der Chapman–Enskog–Formel berechnet:

$$D_{ij} = 0,00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}{p_{\text{abs}} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \cdot \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (2.21)$$

Hier ist D_{ij} der Diffusionskoeffizient, T die Temperatur, p_{abs} der absolute Druck, σ_{ij} der mittlere Kollisionsdurchmesser und Ω_D das Diffusionskollisionsintegral, das als Maß für die Interaktionen zwischen den Molekülen dient.

2.4.2 DETCHEM

"Das Fundament von DETCHEM bilden die Routinen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen mittels detaillierter, aus Elementarreaktionen zusammengesetzter Mechanismen sowie Routinen zur Berechnung von Transportkoeffizienten. Das DETCHEM-Paket stellt Schnittstellen für detaillierte Transport- und Reaktionsmodelle zur Verfügung, die in übergeordnete Strömungssimulationsprogramme eingebunden werden können. Durch die DETCHEM-Library werden alle Spezies und Reaktionsmechanismen verwaltet." [29, 12]

DETCHEM^{PLUG} simuliert eindimensionale Strömungen, in denen sowohl Gasphasen- als auch Oberflächenreaktionen stattfinden. Es können auch Massen- und Wärmetransferkoeffizienten berücksichtigt, also die Diffusion und Wärmeleitung senkrecht zur Strömungsrichtung berechnet werden. Es ist eine Behandlung unter isothermen, nichtisothermen, adiabatischen und nichtadiabatischen Bedingungen möglich.

DETCHEM^{PLUG} löst eindimensionale Erhaltungsgleichungen. Zusätzlich zu den bereits genannten Größen werden die Erhaltungsgleichungen für die Spezies gelöst, weshalb im Folgenden auf die Berechnung der Umwandlungsgeschwindigkeit eingegangen wird.

Im Allgemeinen kann eine chemische Gleichgewichtsreaktion mit



beschrieben werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den Stoffkonzentrationen und der Temperatur ab:

$$\frac{dc_i}{dt} = v_i k_f \prod_{j \in S} c_j^{v'_j}. \quad (2.23)$$

k_f ist die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion und v'_j die Reaktionsordnungen der einzelnen Spezies. Analog ergibt sich für die Rückreaktion

$$\frac{dc_i}{dt} = -v_i k_r \prod_{j \in S} c_j^{v''_j}. \quad (2.24)$$

Die Geschwindigkeitskonstante wird mit einem erweiterten Arrheniusansatz beschrieben:

$$k = A \cdot T^\beta \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.25)$$

A ist ein präexponentieller Faktor, β ein Temperaturexponent, E_a die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante. Die Reaktion befindet sich im Gleichgewicht, wenn

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \prod_{j \in S} c_j^{v_j}. \quad (2.26)$$

ist. K_c ist die Gleichgewichtskonstante.

Es wird im Folgenden ausschließlich auf die Oberflächenreaktionen eingegangen.

Es wird die Mean-Field-Näherung angewandt. Diese Näherung beinhaltet die Annahme, dass Adsorbate zufällig auf der Oberfläche verteilt sind. Der Zustand der Katalysatoroberfläche wird über lokal gemittelte Bedeckungsgrade θ_i beschrieben, die von der Position im Reaktor abhängen [34]. Es können Interaktionen zwischen Adsorbaten und deren Einflüsse auf die Geschwindigkeitskonstante durch einen zusätzlichen Faktor im Arrheniusansatz (vgl. Gleichung 2.25) berücksichtigt werden:

$$k_k = A_k \cdot T^{\beta_k} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,k}}{RT}\right) \cdot f_k(\{\theta_i\}) \quad (2.27)$$

mit

$$f_k = \prod_{i \in S_s} \theta_i^{\mu_{ik}} \cdot \exp\left(\frac{\epsilon_{ik} \theta_i}{RT}\right). \quad (2.28)$$

Hier sind ϵ_{ik} und μ_{ik} zusätzliche Modellparameter.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der Oberflächenreaktionen sieht wie folgt aus:

$$\dot{s}_i = \sum_{k \in R_S} v_{ik} k_k \prod_{j \in S} c_j^{v'_j}. \quad (2.29)$$

Der Diffusionsstrom an der Wand ist linear abhängig von \dot{s}_i .

$$j_i = F_{\text{cat/geo}} \cdot \eta \cdot \dot{s}_i \cdot M_i. \quad (2.30)$$

2.4.3 Kopplung zwischen FLUENT und DETCHEM

Über UDFs (User Defined Functions) wurde die Kopplung von DETCHEM und FLUENT hergestellt. In DETCHEM wird der Reaktor in mehrere Bänder bzw. Zonen unterteilt, die hier gleich groß sind. FLUENT unterteilt das Rohr in Zellen. Es werden die Knotenpunkte der Zellen auf die Achse des Rohres projiziert und jeweils einem Band zugewiesen (vgl. Abb. 2.1).

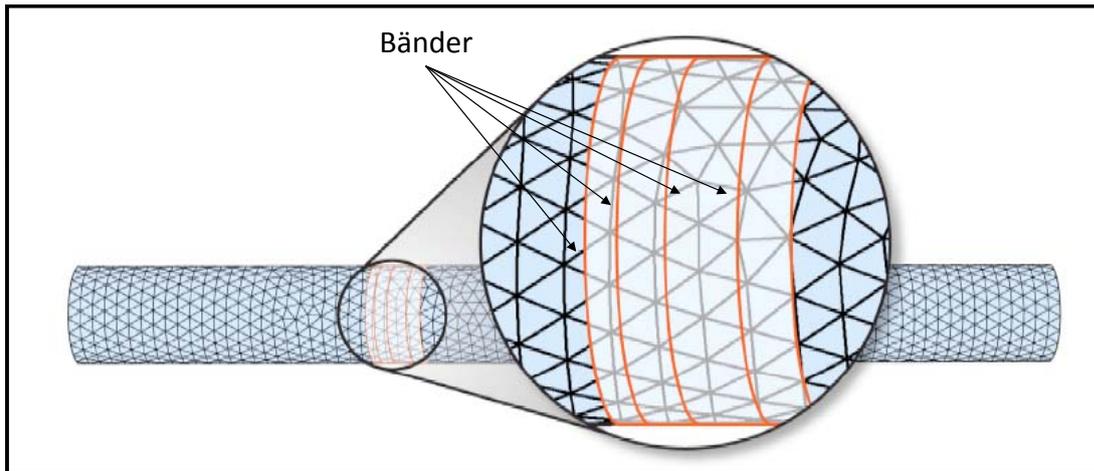


Abbildung 2.1: Einteilung des Rohres in Zellen und Bänder

Die Kopplung beider Programme erfolgt über zwei ASCII-Dateien, die nach jedem Zeitschritt neu geschrieben werden.

In der DETCHEM-Eingabedatei werden die Eingangstemperaturen definiert, mit denen DETCHEM rechnet. Es werden die Erhaltungsgleichungen bei konstanter Wandtemperatur gelöst. DETCHEM ordnet die berechneten Werte an den Stützstellen den Bändern zu. Der Wärmestrom jedes Bandes berechnet sich aus der Enthalpiedifferenz zwischen dem Beginn und dem Ende des Bandes:

$$q = \rho \cdot u \cdot A_c \cdot \frac{h^{in} - h^{out}}{A_s (z^{in} - z^{out})} \quad (2.31)$$

Hier ist q der Wärmestrom, A_c die Querschnittsfläche der durchströmten Kanäle, A_s die Oberfläche, z die axiale Koordinate und h die Enthalpie der Mischung. DETCHEM schreibt den berechneten Wärmestrom in eine Ausgabedatei.

FLUENT liest den Wärmestrom von der Ausgabedatei ein und weist die Werte der Bänder den entsprechenden Zellen zu. Es berechnet das Strömungsfeld und die Wandtemperaturen der einzelnen Zellen. Diese werden den Bändern zugeordnet und ein Durchschnittswert für jedes Band berechnet, der wiederum von DETCHEM zur Rechnung verwendet wird [35]. Die Kopplung ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

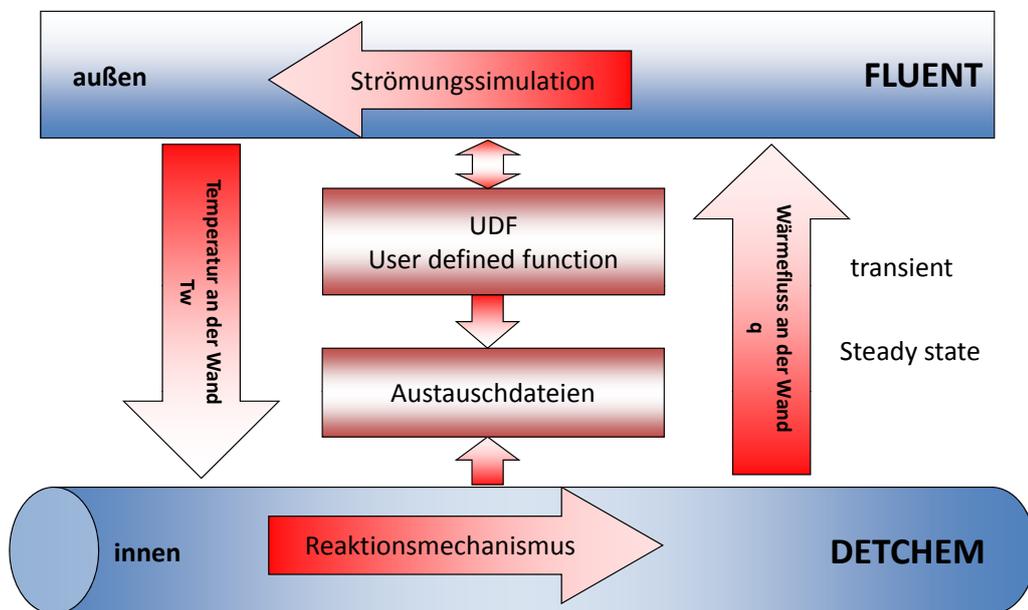


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Kopplung von FLUENT und DETCHEM

3 Modellierung und Simulation

Als Grundstruktur für den Reformer wurde ein 10 cm langes Doppelrohr gewählt. Das innere Rohr hat einen Durchmesser von 1 cm und begrenzt den Teil, in dem die Reaktion stattfindet. Das äußere Rohr hat einen Durchmesser von 2 cm und dient der Erwärmung des inneren Rohres, also des eigentlichen Reaktors. Dies wird durch Durchströmung mit den 800 °C heißen Produktgasen der Brennstoffzelle realisiert. Dieser Wärmestrom kann im Gleich- oder Gegenstrom geführt werden. Im innenliegenden Rohr befindet sich eine mit Katalysator (Rhodium) bedeckte Washcoat-

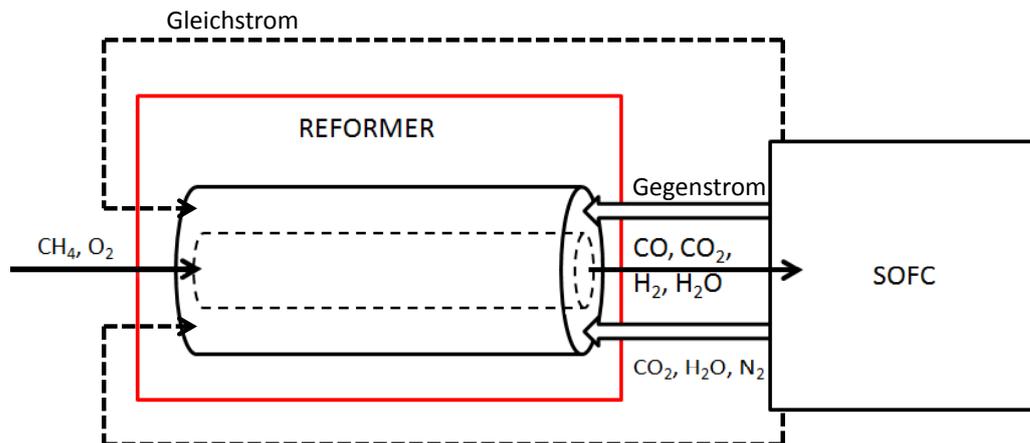
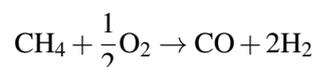


Abbildung 3.1: Skizze des Aufbaus

Schicht, die im Folgenden unterschiedlich behandelt wird. Die katalytische Fläche ist größer als die geometrische Fläche. Hierzu wird die Größe $F_{cat/geo}$ verwendet, die das Verhältnis der von Katalysator bedeckten Fläche zur geometrischen Fläche des Rohres beschreibt.

Es wird die Umsetzung von Methan an Rhodium betrachtet:



Die Reaktionsmischung strömt bei 25 °C in den Reaktor ein und wird mit den 800 °C-warmen Produktgasen der Brennstoffzelle beheizt.

Die Strömung im äußeren Rohr und die Wärmeleitung im Festkörper werden mit FLUENT berechnet und die Strömung und der Wärmetransport im Innenrohr inklusive der chemischen Reaktionen werden mit DETCHEM simuliert.

Es werden Simulationen mit einem Methan–Luft–Gemisch durchgeführt. Es wird von einem Volumenstrom der Reaktionsmischung von 1 slpm ausgegangen, woraus sich unter Annahme vollständiger Umsetzung ein Volumenstrom von 3,5 slpm im Außenrohr ergibt. Der Gesamtmassenstrom beträgt $5,15 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. Damit ergibt sich für das im Außenrohr strömende, abreagierte Gemisch, das von der Brennstoffzelle kommt, ein Massenstrom für Wasser von $6,38 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ und ein Massenstrom für Kohlenstoffdioxid von $7,80 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. Für die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit wurde in FLUENT das „ideal-gas-mixing-law“ gewählt. Für die Massendiffusion wird die Einstellung „kinetic theory“ gewählt.

Die folgende Tabelle (Tab.: 3.1) gibt einen Überblick über die gewählten Randbedingungen und Modelle.

Tabelle 3.1: Einstellungen in FLUENT

mass flux inlet	$\text{mass flux } 5,153 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 6,3775 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ $\dot{m}_{\text{CO}_2} = 7,795 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ flux normal to boundary $T = 1073 \text{ K}$
Density	ideal-gas
Thermal Conductivity	ideal-gas-mixing-law
Viscosity	ideal-gas-mixing-law
Mass Diffusivity	kinetic theory

Im DETCHEM^{PLUG} werden eine Temperatur von 298 K, eine Geschwindigkeit von $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und Molenbrüche von 0,1476 für Sauerstoff und 0,2952 für Methan vorgegeben, damit ein C/O–Verhältnis von 1 gegeben ist. Des Weiteren wurden nur Oberflächenreaktionen zugelassen, da bei den vorliegenden Bedingungen Gasphasenreaktionen vernachlässigbar sind [36].

Bei den numerischen Rechnungen wurde stufenweise vorgegangen. Die Einteilung der folgenden Kapitel orientiert sich an den Geometrievarianten. In Kapitel 3.1 wurde nur das Verhalten der Reaktion in einem Kanal ohne Kopplung an das Außenrohr untersucht. Anschließend (Kapitel 3.2) wurde ein einzelnes Innenrohr mit dem Außenrohr gekoppelt und im Gleich- und Gegenstrombetrieb betrachtet. Um die Auswirkung einer Zwischenwand auf die Wärmeleitung zu sehen, wurde dieser Aufbau mit verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten gerechnet (Kapitel 3.3). Schließlich wurde in Kapitel 3.4 ein die Geometrie eines Wabenkörpers, wie er im Experiment verwendet wird, im Innenrohr berücksichtigt.

3.1 Entkoppelte Berechnung eines Einzelkanals mit DETCHEM

Um die Bedingungen, bei denen die Reaktion am besten abläuft, besser abschätzen zu können, wurden einzelne Rechnungen mit DETCHEM^{PLUG} ohne eine Kopplung zu FLUENT durchgeführt. Es wurde ein Kanaldurchmesser von $600\ \mu\text{m}$ als typische Größe eines einzelnen Kanals eines monolithischen Wabenkörpers und ein $F_{\text{cat/geo}}$ von 10 gewählt. Mit einer Geschwindigkeit von $v = 0,2\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, einer Dichte von $\rho = 1,2\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, einer charakteristischen Länge von $d = 600\ \mu\text{m}$ und einer dynamischen Viskosität von $45,5 \cdot 10^{-6}\ \text{Pa} \cdot \text{s}$ ergibt sich eine Reynoldszahl von

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} = 3,2. \quad (3.1)$$

Mit der Reynoldszahl kann angegeben werden, ob es sich um eine laminare oder eine turbulente Strömung handelt. Bis zu einem Wert von 2300 liegt laminare Strömung vor. Somit ist die Strömung laminar.

3.1.1 Gleichgewichtszusammensetzung des Gasgemisches

Zunächst wurde die Gleichgewichtszusammensetzung mit DETCHEM^{EQUIL} für gegebene Eingangsbedingungen bestimmt. In folgender Abbildung (3.2) sind die Molenbrüche der einzelnen Komponenten des Gasgemisches gegen die Temperatur aufgetragen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Produkte, also Wasserstoff und Kohlenmonoxid, zu. Die Edukte nehmen ab. Ein nahezu vollständiger Umsatz kann erst bei einer Temperatur von 1200 K erreicht werden. Bei dieser Temperatur liegen 40,4 % Wasserstoff und 0,02 % Methan vor. Ob dieser Gleichgewichtszustand in der Realität erreicht wird, hängt unter anderem von der Verweilzeit ab.

Tabelle 3.2: Gleichgewichtszusammensetzung für C/O = 1

T / K	X (H ₂)	X (CH ₄)
1073	39,0 %	1,0 %
1200	40,4 %	0,2 %

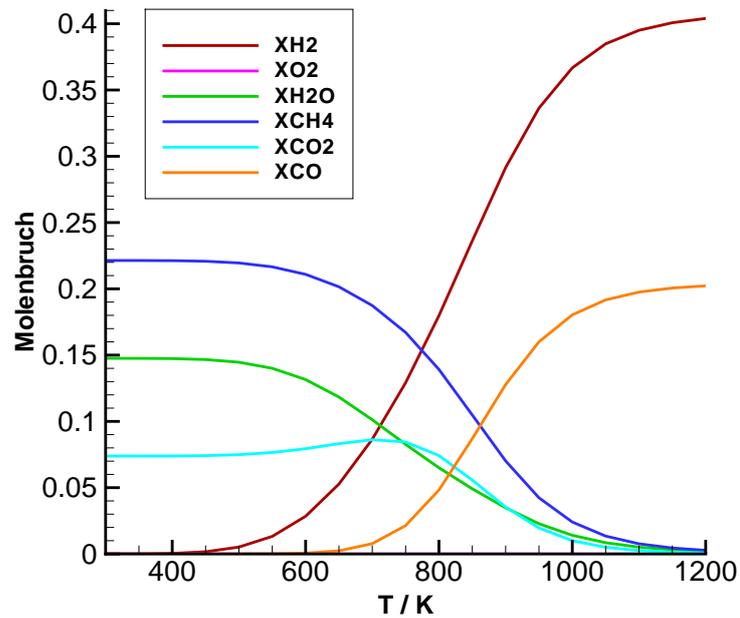


Abbildung 3.2: Gleichgewichtszusammensetzung des Gasmisches in Abhängigkeit von der Temperatur

3.1.2 Variation der Wandtemperatur

Nun wurde mit DETCHEM^{PLUG} gerechnet. Es wurde o. g. Reaktionsmischung bei 298 K Einströmungstemperatur und variierten Wandtemperaturen des Kanals betrachtet.

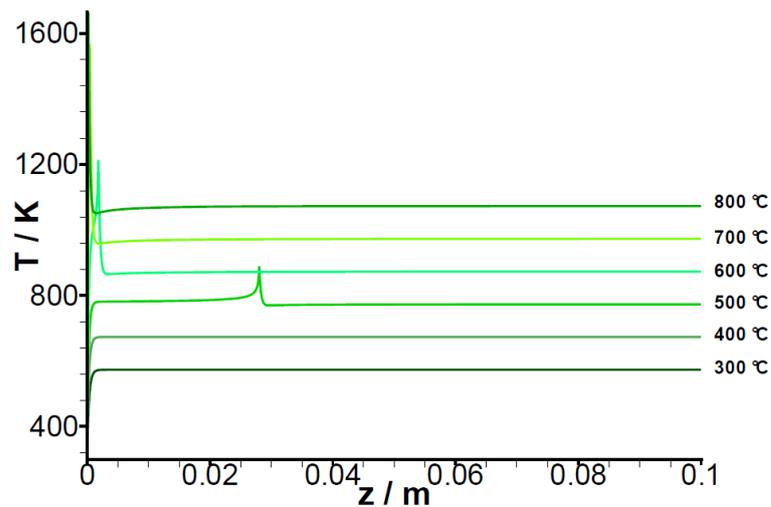


Abbildung 3.3: Temperaturverlauf der Mischung bei verschiedenen Wandtemperaturen

Es ist zu erkennen, dass die Reaktion bei einer Wandtemperatur von 500 °C startet. Bei dieser Temperatur ist erstmals eine Temperaturerhöhung in der Mischung festzustellen. Ab 700 °C ist das Gemisch schon am Rohranfang so stark aufgeheizt, dass es sofort zu reagieren beginnt. Die Temperatur ist, von einem schmalen Bereich mit großer Wärmefreisetzung abgesehen, konstant und entspricht der Wandtemperatur. Dies führt dazu, dass die Reaktion unter quasi-isothermen Bedingungen stattfindet. Weiterhin zeigt die in axialer Richtung relativ konstante Temperatur, dass der axiale Wärmetransport, der über Konvektion und Konduktion erfolgt, gegenüber dem radialen Wärmetransport vernachlässigbar klein ist.

Abbildungen 3.2, 3.4 und 3.5 zeigen, dass die Methanumsetzung und die Wasserstoffausbeute mit

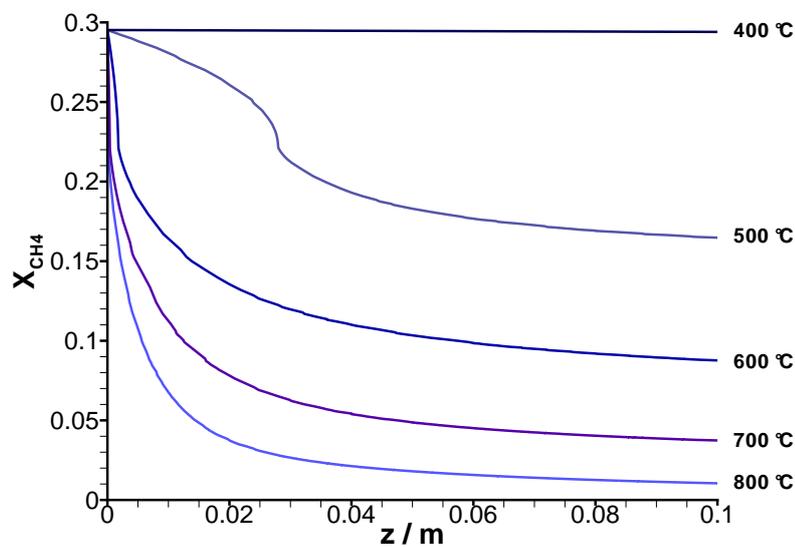


Abbildung 3.4: Molenbruch von Methan bei verschiedenen Wandtemperaturen

höheren Temperaturen steigen. Im unteren Temperaturbereich sind die Ausbeutesteigerungen signifikanter als im höheren Temperaturbereich. Bei 800 °C ist ein Methanumsatz von 97 % erreicht und die Gleichgewichtsmenge an Wasserstoff (39,0%), wie mit DETCHEM^{EQUIL} berechnet, entstanden.

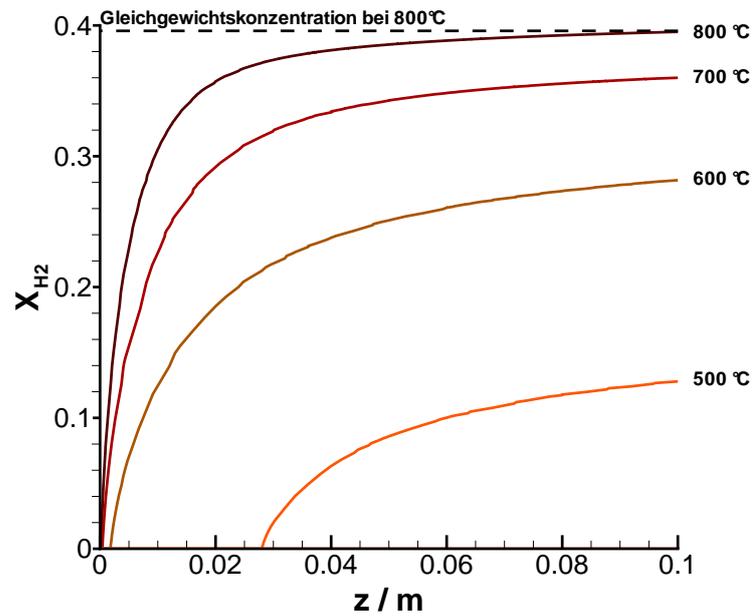


Abbildung 3.5: Molenbruch von Wasserstoff bei verschiedenen Wandtemperaturen

Es ist zu erkennen, dass sich die Umsetzung von Methan über nahezu die gesamte Rohrlänge abspielt. Dies steht im Gegensatz zu dem im Experiment gezeigten Verhalten, da dort nur einige Millimeter für den vollständigen Umsatz benötigt werden. Das Verhalten ist auf den gewählten $F_{cat/geo}$ zurückzuführen, der in der Realität größer ist. Dadurch ist es jedoch möglich, den Reaktionsverlauf in Abhängigkeit der Zeit und des Ortes zu strecken und dadurch detaillierter zu betrachten.

3.1.3 Variation der Einströmtemperatur

Es wurden bei gleichen Einstellungen die Einströmtemperaturen in einem adiabatischen System variiert.

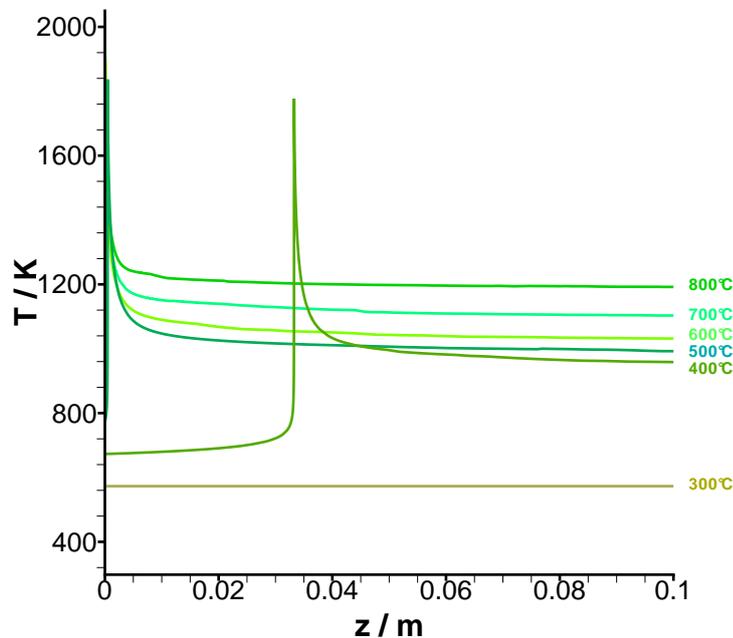


Abbildung 3.6: Temperaturverlauf der Mischung bei verschiedenen Einlasstemperaturen

In Abbildung 3.6 ist zu ersehen, dass bei 300 °C noch keine Reaktion stattfindet. Bei 400 °C ist ein erster Temperaturanstieg in der Rohrmitte zu sehen, was zeigt, dass die Reaktion starten kann. Ab 500 °C ist für die Reaktion ausreichend Energie vorhanden, um sofort am Rohranfang zu zünden. Ab 400 °C startet die Oxidation von Methan, wobei noch 2 % Methan nicht umgesetzt werden. Mit steigender Temperatur steigt der Methanumsatz, bis bei 800 °C nur noch 0,03 % Methan zurückbleiben. Ein umgekehrter Verlauf ist beim Wasserstoff zu beobachten: Erhält man bei 400 °C einen Molenbruch von 0,387, steigt dieser bei 800 °C auf 0,412 an.

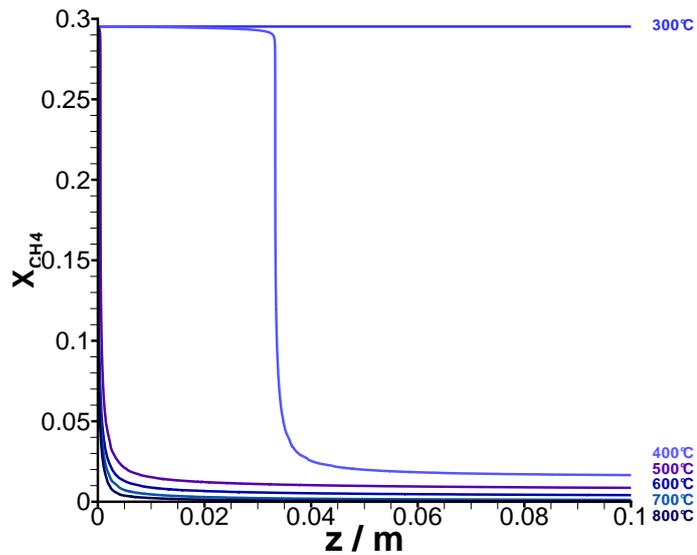


Abbildung 3.7: Molenbruch von Methan bei verschiedenen Einlasstemperaturen

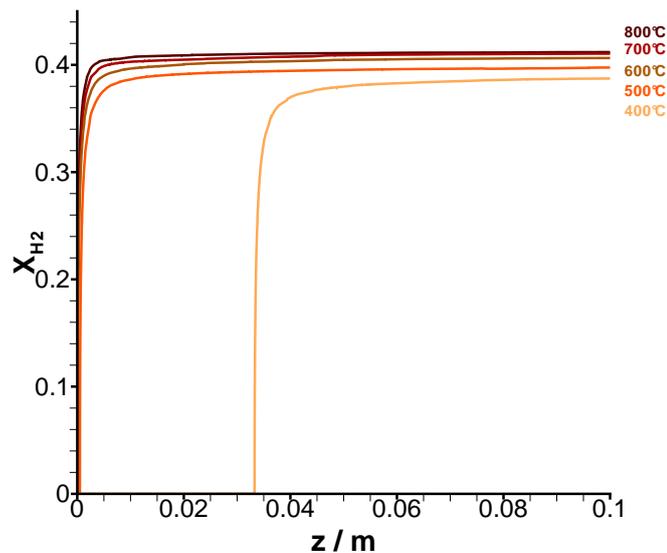


Abbildung 3.8: Molenbruch von Wasserstoff bei verschiedenen Einlasstemperaturen

Die Temperaturen im Kanal liegen für alle Einlasstemperaturen bei 1000 – 1200 K, was auf eine vollständige Umsetzung schließen lässt (vgl. die Gleichgewichtszusammensetzung in Abb. 3.2). So ist der Umsatz bei adiabatischer Wand und gewählter Einlasstemperatur höher als bei gleich gewählter konstanter Wandtemperatur. Da bei adiabatischen Bedingungen die Wärme nicht abgeführt wird, ist im Rohr eine höhere Temperatur vorhanden, was die Reaktion beschleunigt und die Ausbeute erhöht. (vgl. Abb. 3.3 und 3.6).

3.2 Einzelnes Kernrohr mit direktem Kontakt zum Außenrohr

Es wird ein 1 cm dickes Rohr in einem Außenrohr mit dem Durchmesser 2 cm gewählt. Zwischen diesen Rohren befindet sich keine Wand bzw. eine Wand mit der Dicke 0. Sie sind direkt miteinander in Kontakt. Hier ist die Reynoldszahl aufgrund der größeren charakteristischen Länge, also des Durchmessers, größer, aber immer noch im laminaren Bereich.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} = 52,7. \quad (3.2)$$

Durch Betrachtung des Gleich- und Gegenstromwärmeaustauschs soll geklärt werden, welche Strömungsführung für die Erwärmung des Reformers besser geeignet ist.

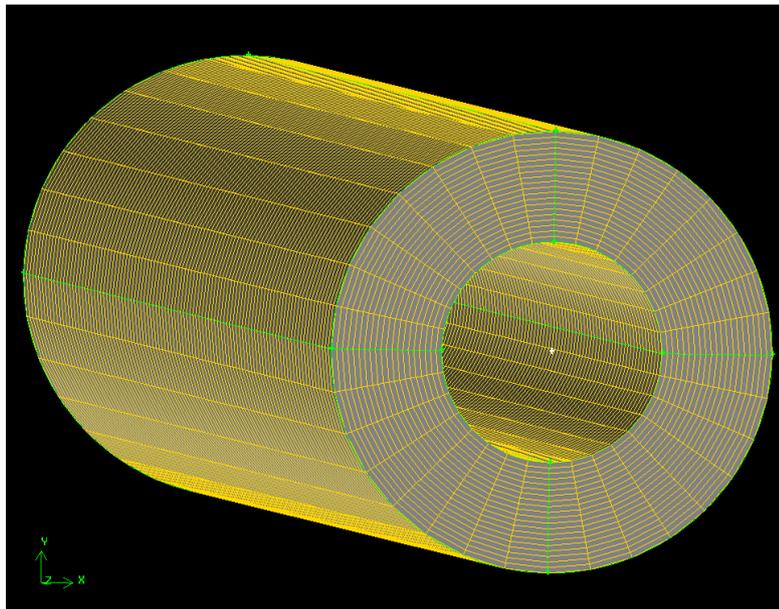


Abbildung 3.9: Das Mantelrohr mit hexagonalem Gitter

In Abbildung 3.9 ist das für das Mantelrohr generierte Gitter zu sehen. Zunächst wurde mit diesem hexagonalen Gitter gerechnet, das in Richtung der Rohrachse mit 100 Zellen diskretisiert wurde. Insgesamt liegen 64000 Zellen vor. Für die gesamte äußere Innenrohroberfläche, über die der Wärmeaustausch stattfindet, ergeben sich 3200 Zellen. In DETCHEM wurden 25 Bänder verwendet. Es wurde ein $F_{cat/geo}$ von 5 gewählt. Im Außenrohr lag eine Einlasstemperatur von 1073 K vor.

3.2.1 Gleichstrom

Hier soll zuerst ein kurzer prinzipieller Überblick über den Gleichstromwärmetauscher gegeben werden: Beim Gleichstromwärmeübertrager fließen sowohl das kalte als auch das warme Fluid in die gleiche Richtung.

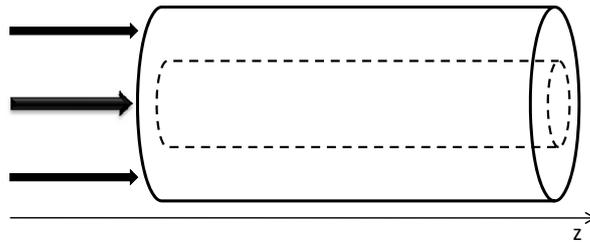


Abbildung 3.10: Einströmungsrichtung im Gleichstrombetrieb

In Abb. 3.11 sind die Temperaturen der Fluide in den Rohren gegen die Rohrlänge qualitativ aufgetragen. In den Fluiden finden keine Reaktionen statt. Die Temperaturen der Fluide verändern sich nur durch den Wärmeaustausch. Beim Gleichstromwärmetauscher ist die anfangs übertragene

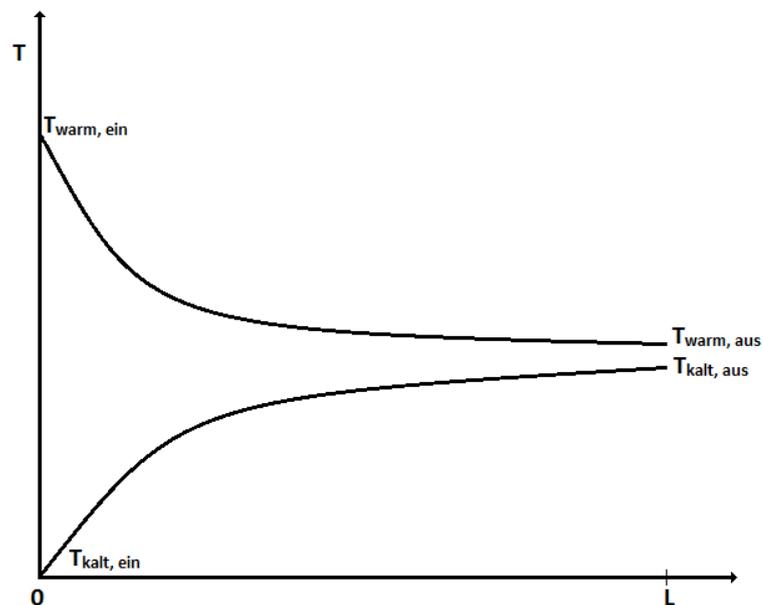


Abbildung 3.11: Temperaturverlauf im Gleichstrombetrieb

Wärmemenge größer als beim Gegenstromwärmetauscher, aber, über das ganze Rohr betrachtet, kleiner als beim Gegenstromwärmetauscher, da der übertragene Wärmestrom proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den beiden Strömen abnimmt (vgl. Abbildung 3.11).

Ergebnis der Rechnung

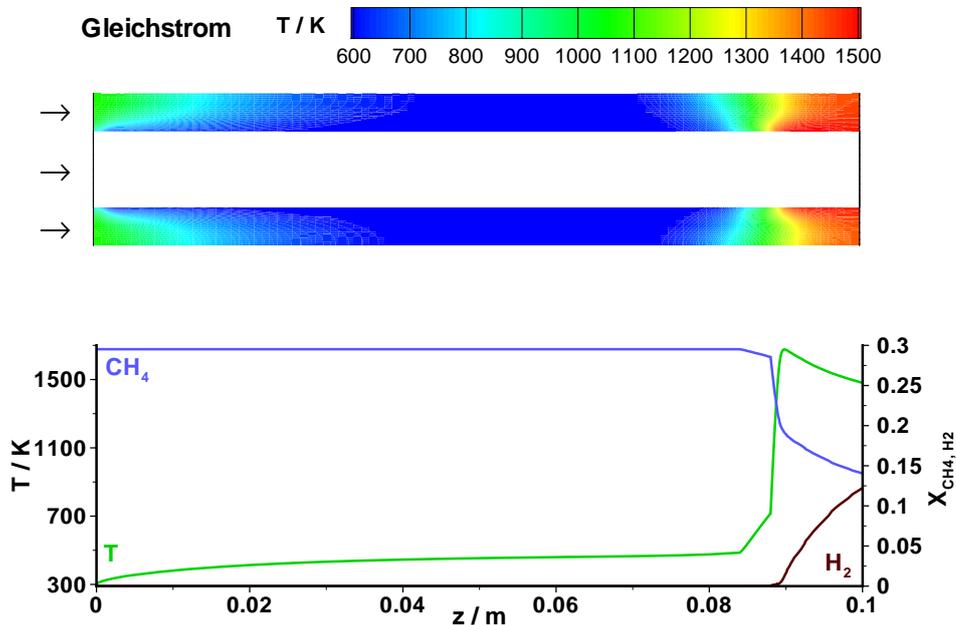


Abbildung 3.12: Temperaturverteilung bei hexagonalem Gitter im Gleichstrombetrieb

In Abbildung 3.12 sind die Ergebnisse der Simulation zu sehen. Im oberen Teil ist das Temperaturprofil des Querschnitts durch das Mantelrohr zu sehen. Im unteren Teil sind die Temperatur und die Molenbrüche von Methan und Wasserstoff des Innenrohrs gegen die Rohrlänge aufgetragen. Schnell wird das Gasgemisch durch die kältere Reaktionsmischung im Inneren des Doppelrohrs auf 600 K abgekühlt (vgl. Abb. 3.12). Nach 8,5 cm Rohrlänge haben die Gase im Außenrohr die Temperatur, mit der die Abgase der Brennstoffzelle einströmen, also 1073 K erreicht. Nach 9 cm startet die Reaktion. Die Reaktionswärme kann sich nicht verteilen, weshalb die Gasmischung am Rohrausgang eine Temperatur von ca. 1400 K hat. Im Innenrohr liegt die Temperatur der ausströmenden Gasmischung bei 1487 K und es befindet sich ein Restmolenbruch von Methan von 0,142 in der Mischung.

3.2.2 Gegenstrom

Beim Gegenstrommodell strömen das warme und das kalte Fluid in entgegengesetzter Richtung aneinander vorbei.

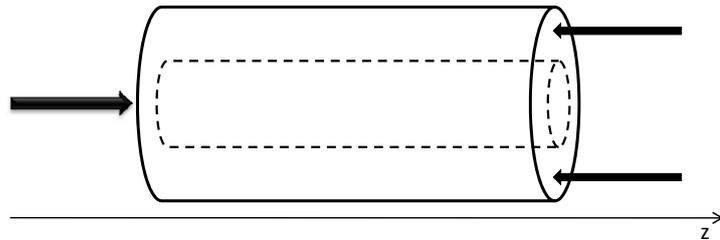


Abbildung 3.13: Einströmungsrichtung im Gegenstrombetrieb

In Abbildung 3.14 sind für einen beliebigen Wärmetauscher die Temperaturen der Fluide in den beiden Rohre gegen die Rohrlänge qualitativ aufgetragen. Die Strömungsrichtung ist in der Abbildung berücksichtigt. Die hierbei übertragene Wärmemenge ist, auf die gesamte Rohrlänge

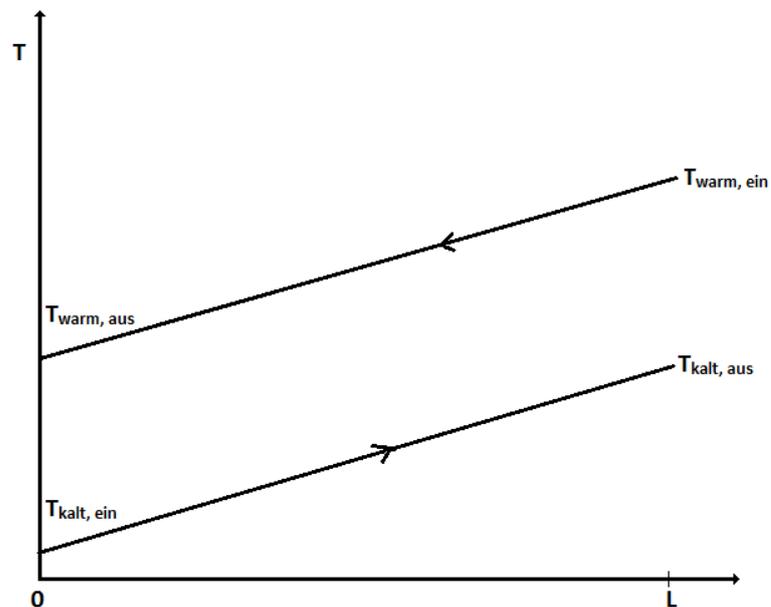


Abbildung 3.14: Temperaturverlauf bei einem Wärmetauscher im Gegenstrombetrieb bei gleichen Wärmekapazitätsströmen beider Profile

betrachtet, größer als im Gleichstrombetrieb (vgl. Abbildung 3.14).

Ergebnis der Rechnung

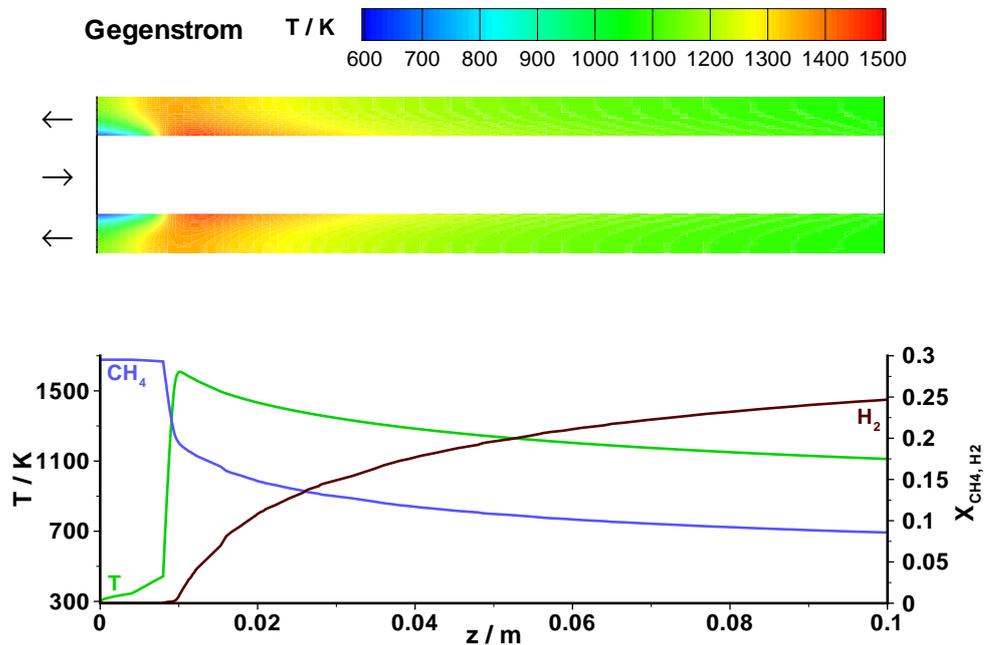


Abbildung 3.15: Temperaturverteilung bei hexagonalem Gitter

Die kalte Reaktionsmischung tritt bei $z = 0$ in das Kernrohr ein und wird von den warmen Gasen im Außenrohr erwärmt. Die Reaktion setzt schon nach 1 cm Rohrlänge ein. Dies lässt sich auf die große Menge der übertragenen Wärme durch den Gegenstrombetrieb zurückführen. Die im Kernrohr freigesetzte Reaktionswärme wird radial an das Fluid im Mantelrohr übertragen und durch die Strömung im Mantelrohr konvektiv in negative z -Richtung transportiert. Dort wird die Wärme dann ebenfalls in radialer Richtung dem Fluid im Innenrohr zugeführt. An der Reaktionszone ist eine deutliche Abnahme des Methangehalts zu sehen, die gegen Rohrende immer schwächer wird. Die Temperatur im Innenrohr am Rohrausgang liegt bei ca. 1110 K und hat somit fast wieder die Ausgangstemperatur des Fluids im Außenrohr von 1073 K erreicht. Dies zeigt, dass der Abtransport der Reaktionswärme ausreichend möglich ist. Es verbleibt ein Restanteil von Methan von 0,086 und es bilden sich 24,7 % Wasserstoff. Somit ist der Umsatz nicht vollständig. Dies lässt sich auf den niedrig gewählten $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ zurückführen.

3.2.3 Vergleich von Gleich- und Gegenstrombetrieb

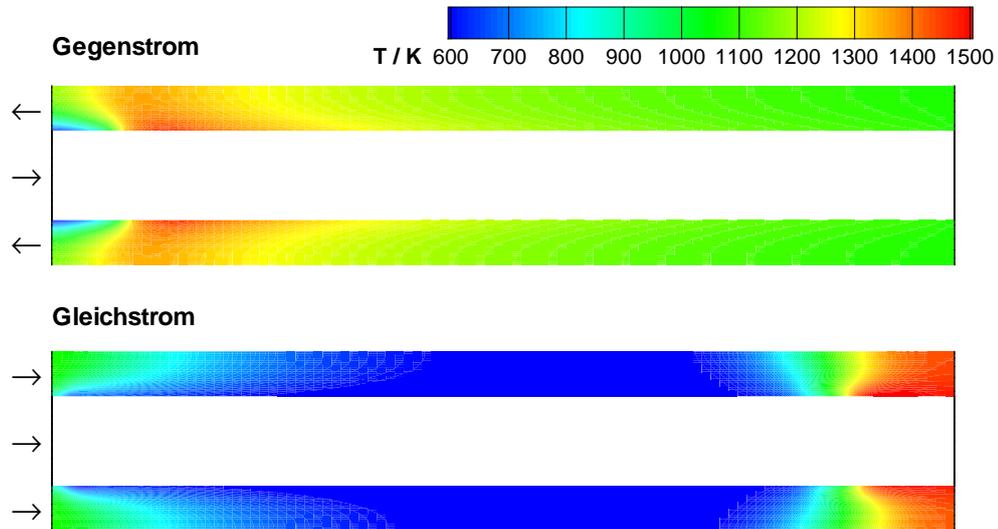


Abbildung 3.16: Temperaturverteilung im Mantelrohr bei hexagonalem Gitter im Gegen- und Gleichstrombetrieb

Stellt man nun die Fahrweise des Gleich- und Gegenstroms einander gegenüber (vgl. Abb. 3.16 und 3.17), ist zu erkennen, dass die Reaktion im Gleichstrombetrieb im Rohr deutlich später als im Gegenstrombetrieb erfolgt, da die Zeit, bis das Reaktionsgemisch erhitzt ist, länger ist.

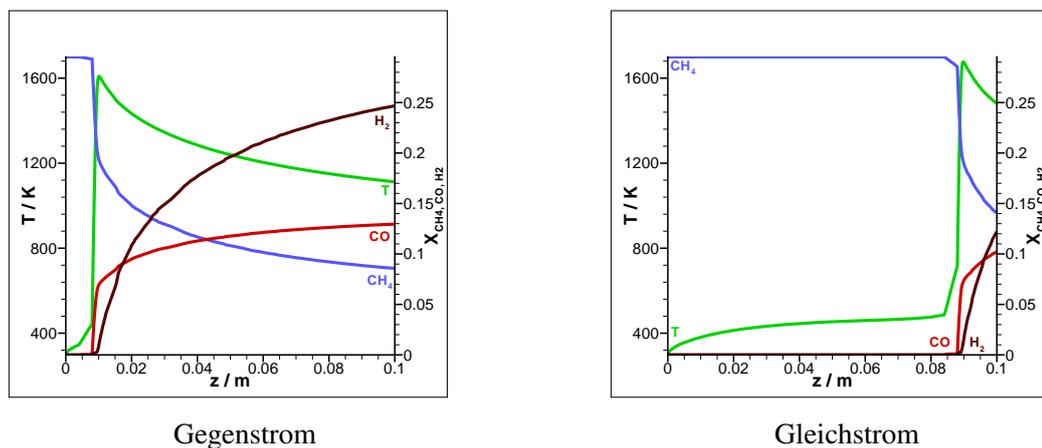


Abbildung 3.17: Temperatur- und Molenbruchverlauf im Gegen- und Gleichstrombetrieb

Auch bei den Molenbrüchen ist ein deutlicher Unterschied zu sehen: Im Gleichstromfall findet man am Rohrende einen Molenbruch von Methan von 0,142 und von Wasserstoff von 0,119, während dieser im Gegenstrombetrieb mit 0,086 für Methan und 0,247 für Wasserstoff deutlich

höher liegt. Somit sind im Gleichstrombetrieb fast noch doppelt soviel Methan und nur halb soviel Wasserstoff wie im Gegenstrombetrieb vorhanden. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da das Reaktionsgemisch später aufgeheizt ist und so die Reaktion an einer deutlich späteren Stelle im Rohr einsetzt. Dadurch wird ein Großteil der zur Verfügung stehenden Katalysatorfläche nicht genutzt.

Des Weiteren könnte im Gleichstrombetrieb der sehr heiße Gasstrom zum Problem werden, da die angeschlossene Brennstoffzelle mit 800 °C und nicht mit 1200 °C betrieben werden soll.

3.2.4 Einfluss des Rechengitters

Es wurden nun Rechnungen bei gleichen Bedingungen mit verschiedenen Gittern durchgeführt, um festzustellen, ob die Ergebnisse vom Gitter abhängig sind und somit die Wahl des Gitters eine potentielle Fehlerquelle darstellt.

Tabelle 3.3: Übersicht der Gitterzellen

Gitter	axial	radial	tangential	Gesamt
hexagonal	100	20	32	64000
hexagonal-fein	200	40	32	256000
tetragonal	70	7	innen 40 außen 64	63003

Hexagonal-feines Gitter

Das Doppelrohr wird nun mit 256000 Zellen diskretisiert und die Rohrlänge in 150 Zellen unterteilt. Der Wärmeaustausch findet auf 12800 Zellen statt. Es wurde wieder ein $F_{cat/geo}$ von 5 gewählt. Das mit DETCHEM berechnete Kernrohr ist nun in 50 Bänder unterteilt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.18 dargestellt.

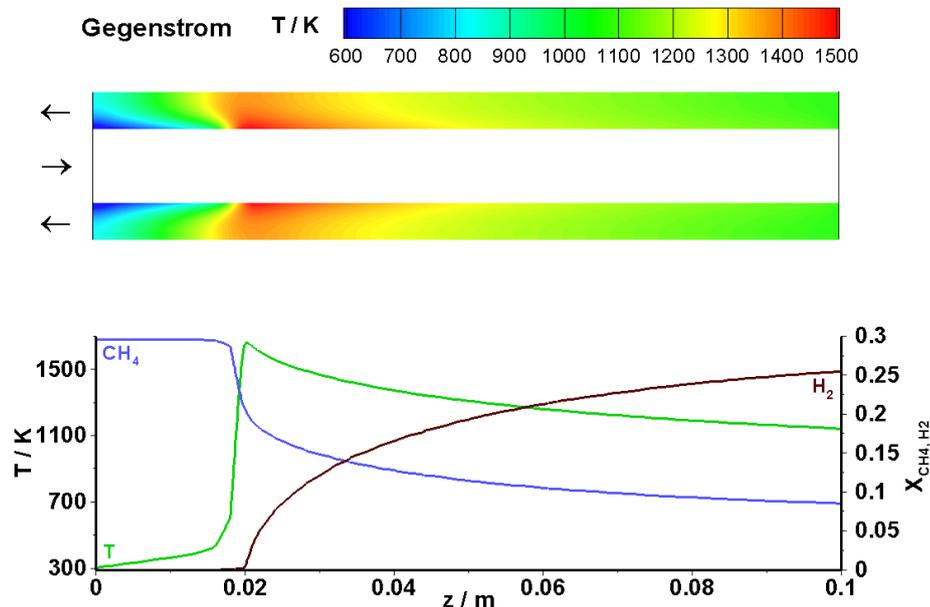


Abbildung 3.18: Temperaturverteilung bei hexagonal-feinem Gitter

In Abbildung 3.19 sind die Ergebnisse, die mit dem ursprünglichen hexagonalen Gitter erzielt wurden, denen des hexagonal-feinen Gitters gegenübergestellt. Im groben Gitter ist die Reaktions-

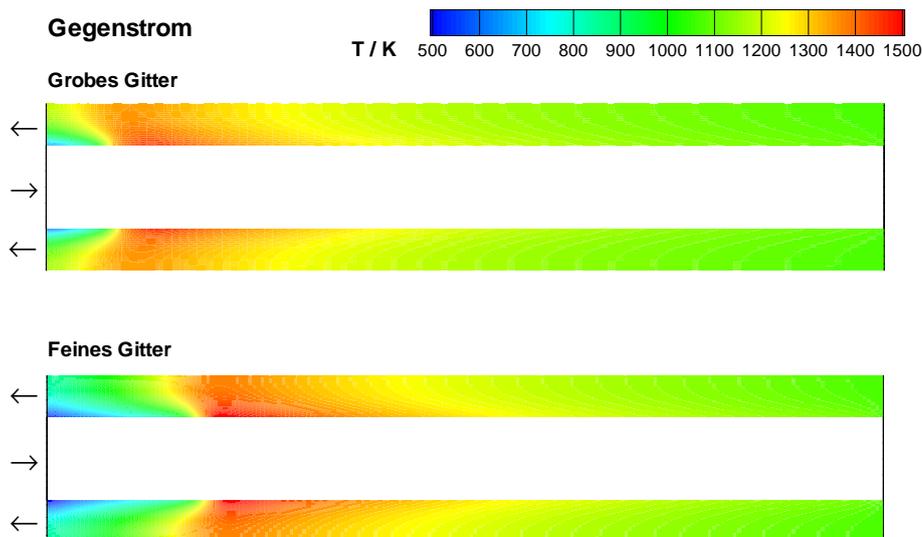


Abbildung 3.19: Gegenüberstellung des hexagonalen und des hexagonal-feinen Gitters

mischung nach gut 1 cm aufgeheizt, während sie im feinen Gitter ca. 4 mm länger braucht. Auch kommt es im feinen Gitter im Gegensatz zum groben Gitter erst nach 2 cm Rohr zur Reaktion.

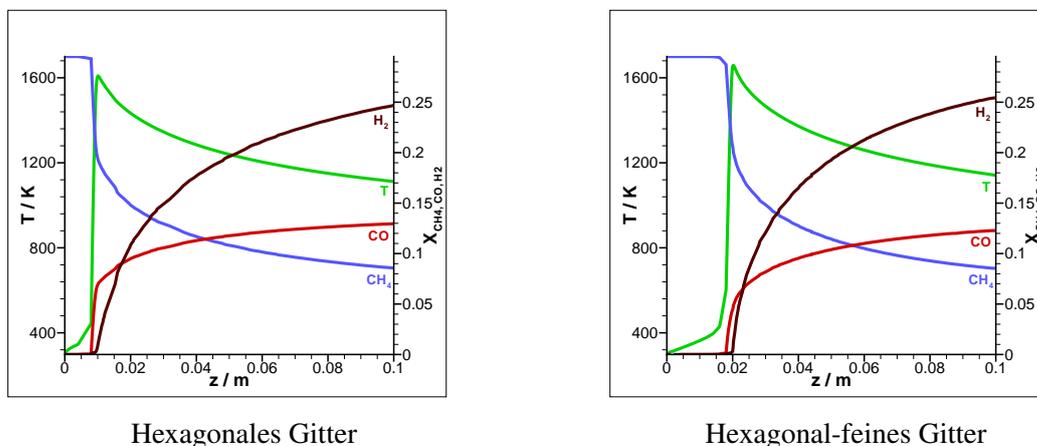


Abbildung 3.20: Temperatur- und Molenbruchverlauf im hexagonalen und hexagonal-feinen Gitter

Im hexagonalen Gitter bleibt ein Rest von Methan von 0,086. Es hat sich ein Molenbruch von 0,247 Wasserstoff gebildet. Dem steht ein Molenbruch von Methan von 0,085 und ein Molenbruch von H_2 von 0,254 im feinen Gitter gegenüber. Es ist nur ein minimaler Unterschied vorhanden, da der Hauptumsatz in einem Bereich von ca. 2 cm nach der Reaktionszündung stattfindet.

Bei den Ergebnissen des feinen Gitters ist die Temperatur vom 1100 K ungefähr 2,5 cm vor Rohrende, bei denen des groben Gitters schon 3,5 cm vor Ende erreicht. Diese Tatsache und auch das

unterschiedliche Auftreten der Reaktionszonen legen den Verdacht nahe, dass dies mit der größeren Anzahl der Bänder in DETCHEM zusammenhängt. Dies soll im Folgenden näher betrachtet werden.

Hexagonales Gitter in Kombination mit 50 Bändern in DETCHEM

Nun wird die Rechnung mit oben genanntem hexagonalem Gitter, das aus 64000 Zellen besteht und 3200 Zellen für dem Wärmeaustausch aufweist, durchgeführt. In DETCHEM werden 50 Bänder verwendet.

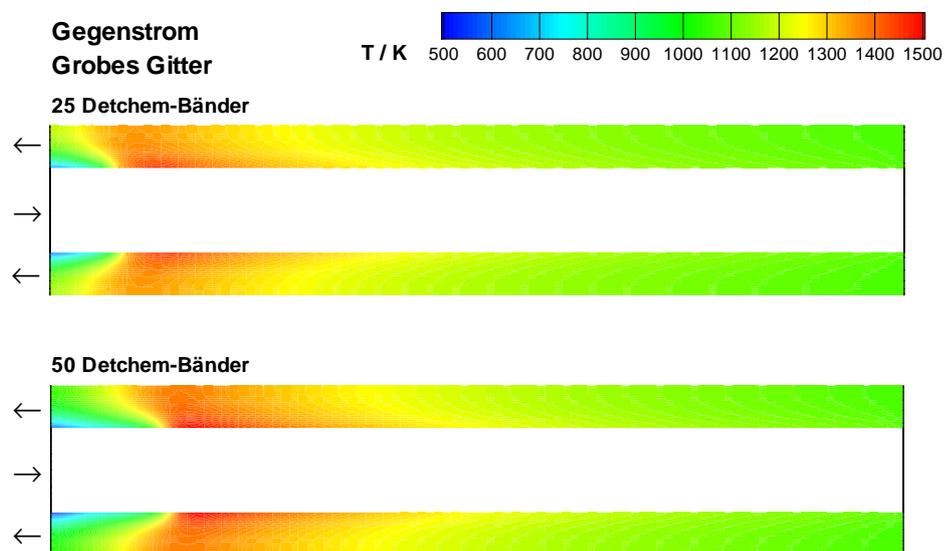


Abbildung 3.21: Gegenüberstellung der Rechnung mit 25 und 50 Bändern

In Abbildungen 3.21 und 3.22 sind die Ergebnisse der Rechnungen mit dem hexagonalen Gitter und 25 bzw. 50 Bändern in DETCHEM gegenübergestellt. Rechnet man mit 50 Bändern in DETCHEM, erscheint die Reaktionszone 0,5 cm später im Rohr als in der Rechnung mit 25 DETCHEM-Bändern. Die Aufwärmzone ist mit 50 Bändern in DETCHEM auch nur 0,3 cm länger. Nach 4 cm verläuft das Temperaturprofil bei beiden Varianten identisch (vgl. Abb. 3.21).

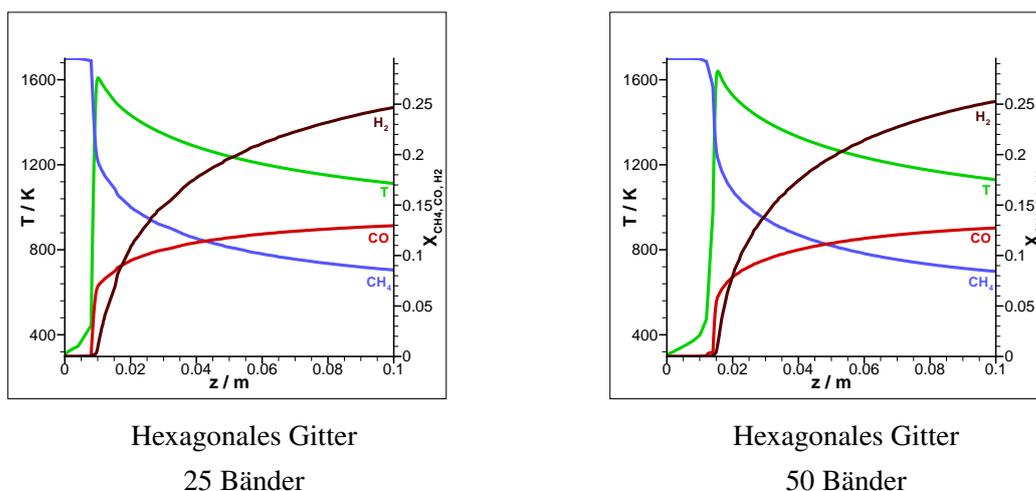


Abbildung 3.22: Temperatur- und Molenbruchverlauf im hexagonalen Gitter mit 25 und 50 Bändern in DETCHEM

Wie schon oben erwähnt, liegen im hexagonalen Gitter die Molenbrüche von Methan bei 0,086 und von H₂ bei 0,247. Im selben Gitter, aber mit 50 DETCHEM-Bändern, liegen die Werte bei 0,084 für Methan und bei 0,252 für Wasserstoff (vgl. Abb. 3.22). Auch hier beginnt die Reaktion etwas später, somit ist der Unterschied nur numerisch begründet. Zudem ist die Differenz noch geringer als oben.

Die Gegenüberstellung des hexagonalen Gitters mit 50 Bändern und des hexagonal-feinen Gitters (ebenfalls mit 50 Bändern) ist in Abbildung 3.23 bzw. 3.24 zu sehen.

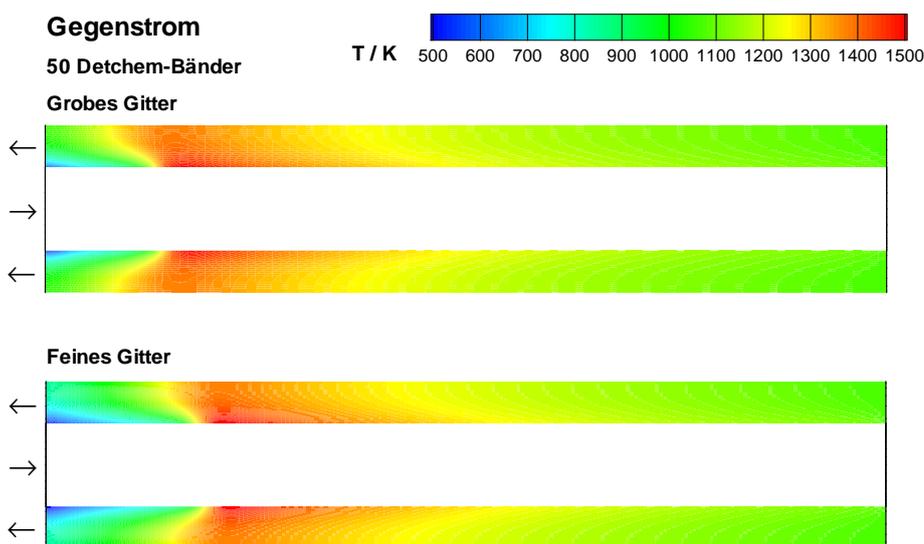


Abbildung 3.23: Gegenüberstellung des hexagonalen Gitters und des hexagonal-feinen Gitters (beide mit 50 Bändern)

Nun ist in Abbildung 3.23 zwar immer noch ein Unterschied im Temperaturprofil zu erkennen, doch liegt dieser nur noch bei 0,5 cm. Die Aufwärmzone ist im feinen Gitter nur noch 0,2 cm länger. Nach 4 cm verläuft das Temperaturprofil bei beiden Varianten gleich.

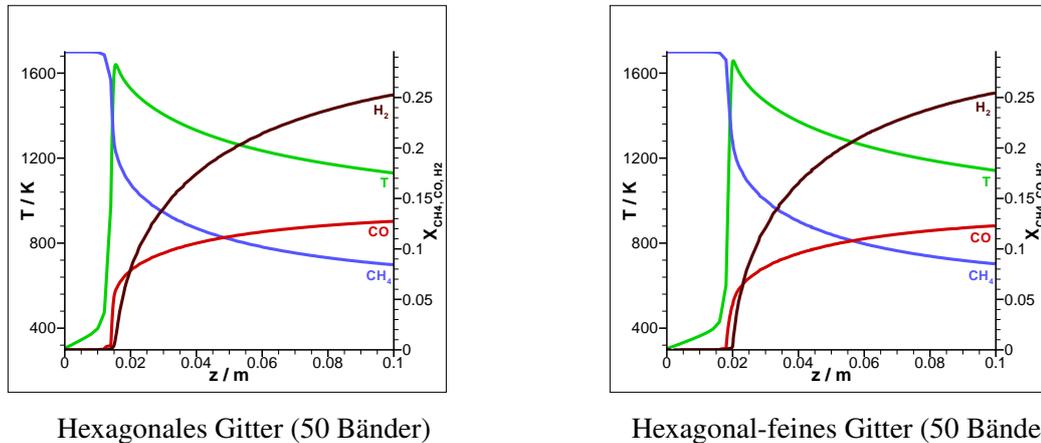


Abbildung 3.24: Temperatur- und Molenbruchverlauf mit 50 Bändern in DETCHEM

Vergleicht man nun die Werte des groben Gitters mit 50 Detchembändern und des feinen Gitters ist der Unterschied für Wasserstoff noch geringer als in den beiden obigen Fällen (vgl. Abb. 3.24). Der Unterschied bei Methan liegt dazwischen.

Auffällig ist, dass die Anzahl der Bänder in DETCHEM einen deutlich größeren Einfluss auf das Ergebnis hat, als die Anzahl der Zellen. Dies hängt damit zusammen, dass in DETCHEM die Reaktion simuliert wird. DETCHEM ordnet die Werte an den berechneten Stützstellen den einzelnen Bändern zu. Sind die Stützstellen nun sehr eng beisammen, werden sie dem gleichen Band zugeordnet und es wird der Mittelwert gebildet. Durch eine zu kleine Wahl der Anzahl der Bänder bzw. durch eine zu große axiale Erstreckung eines einzelnen Bandes werden die numerischen Fehler größer. Dies führt im vorliegenden Fall zu einer Vergleichmäßigung der Temperaturen in axialer Richtung, was einem zusätzlichen Wärmestrom entspricht. Dies führt in Summe zu einem besseren Wärmetausch zwischen den zwei Strömen und zu einem früheren Einsetzen der Reaktion im Innenrohr.

Tetragonales Gitter

Mit dem tetragonalen Gitter soll überprüft werden, ob die Kopplung auch für tetragonale Gitter funktioniert und ob es Auswirkungen auf die Ergebnisse hat. Letzteres ist jedoch nicht zu erwarten, da es ungefähr die gleiche Größe wie das hexagonale Gitter hat. Des Weiteren haben tetragonale Gitter den Vorteil, auch für komplexere Geometrien angewendet werden zu können.

Beim tetragonalen Gitter wird die Rohrfläche nicht mehr in Quader, sondern in Tetraeder unter-

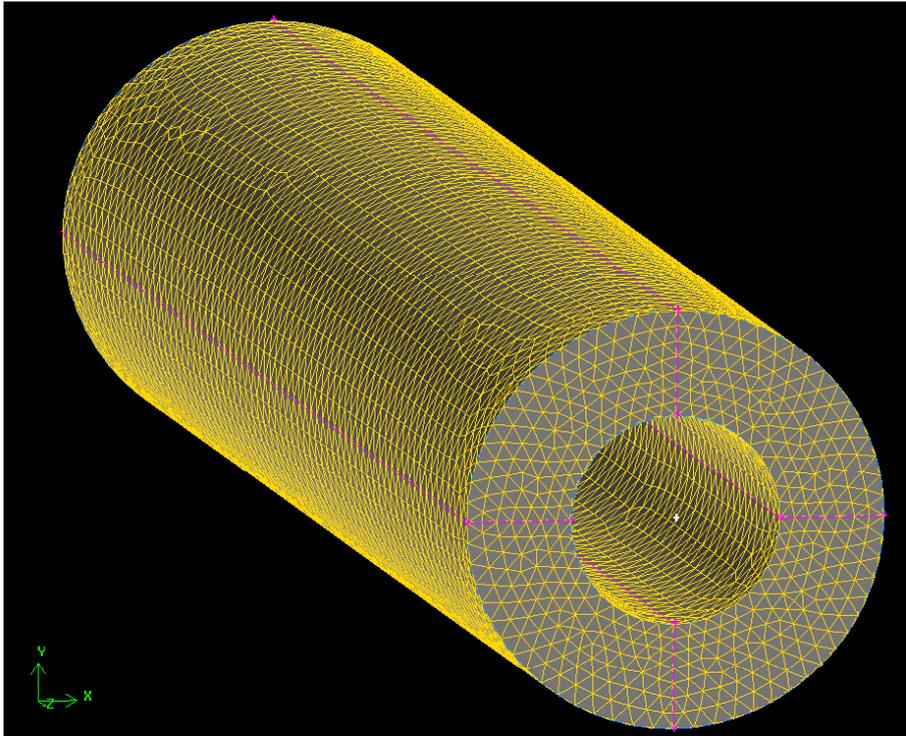


Abbildung 3.25: Das Mantelrohr mit tetragonalem Gitter

teilt. Insgesamt liegen wieder ca. 64000 Zellen (siehe Tab. 3.3) vor. Der Wärmeaustausch erfolgt über 3812 Zellen. In DETCHEM werden aufgrund der großen Rechenzeit 25 Bänder verwendet. Es wurde ein $F_{\text{cat/geo}}$ von 5 gewählt.

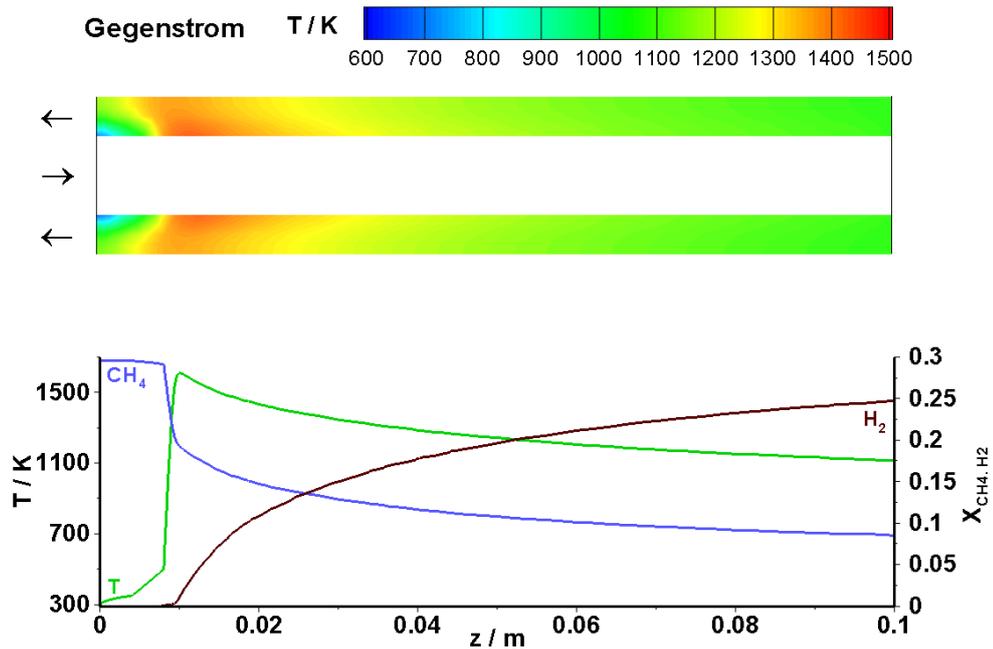


Abbildung 3.26: Temperaturverteilung in tetragonalem Gitter

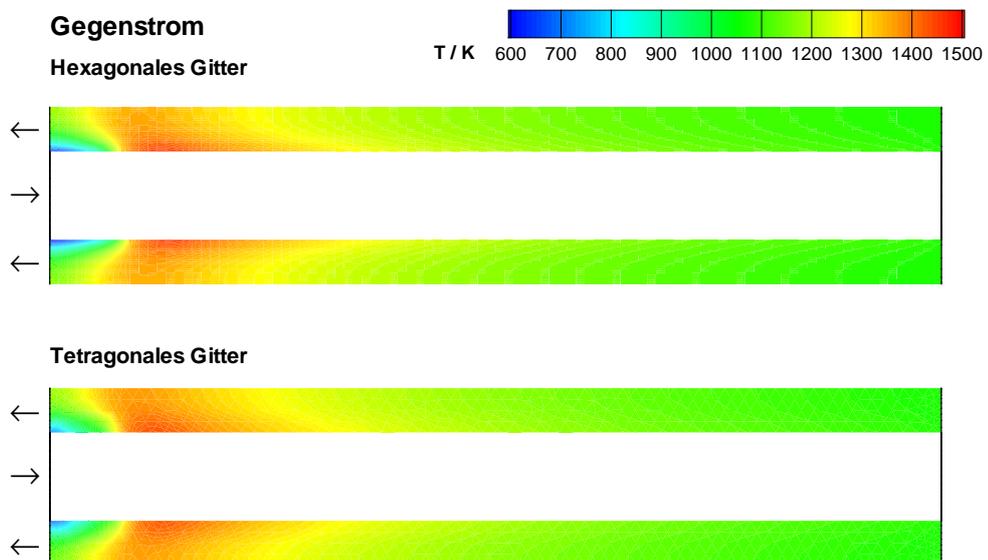


Abbildung 3.27: Gegenüberstellung der Temperaturverteilung bei hexagonalem und tetragonalem Gitter

Es ist zu erkennen, dass der Gitterwechsel das Ergebnis nur minimal verändert. Die Reaktionszone befindet sich quasi an der gleichen Stelle wie im hexagonalen Gitter (vgl. Abb. 3.27).

Bei der Rechnung mit dem tetragonalen Gitter beträgt der Molenbruch von Methan 0,085 und

3.2 Einzelnes Kernrohr mit direktem Kontakt zum Außenrohr

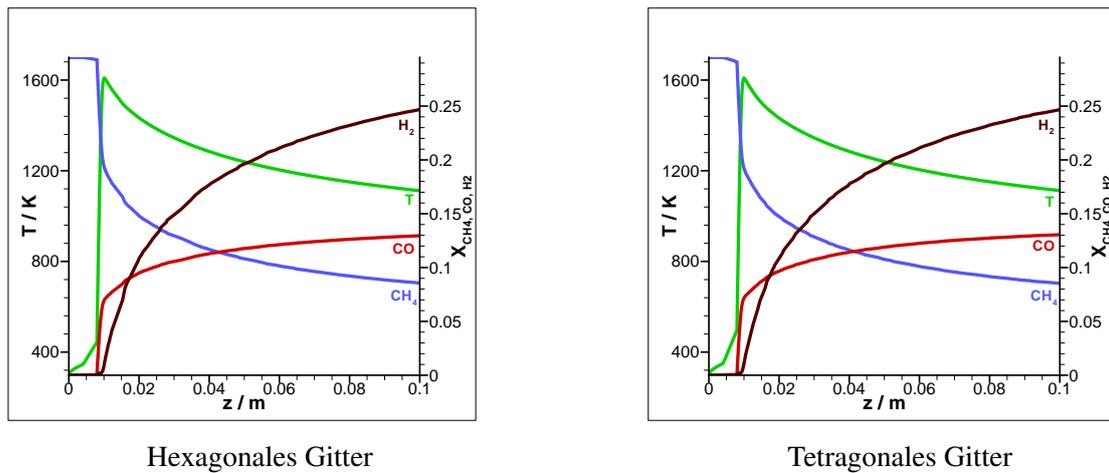


Abbildung 3.28: Temperatur- und Molenbruchverlauf im hexagonalen und tetragonalen Gitter

der von Wasserstoff 0,246 (vgl. Abb. 3.28). Somit sind diese Werte mit den Ergebnissen, die bei der Verwendung des hexagonalen Gitters erzielt wurden, vergleichbar.

Es lässt sich feststellen, dass die Kopplung für unterschiedliche Gittertypen funktioniert. Somit ist das Ergebnis unabhängig vom Gittertyp.

Die späten Reaktionszonen sind nicht repräsentativ. Es wurde ein kleiner Wert für das Verhältnis der katalytischen zur geometrischen Fläche ($F_{cat/geo}=5$) gewählt, um den Einfluss der Parameter besser zu erkennen. Vergleicht man diesen jedoch mit der Realität, ist er ziemlich niedrig, da dieser bei vorliegender Geometrie bei ca. 70 liegt. Somit wird die Reaktion in der Praxis direkt am Reaktoranfang bzw. bei Kontakt mit dem Katalysator starten.

3.3 Einzelnes Kernrohr mit Wand zum Außenrohr

Um festzustellen, welchen Einfluss die Wand auf die Wärmeübertragung und somit auf das Reaktionsgeschehen hat, wurde eine Wand mit 1 mm Dicke zwischen den zwei Fluidströmen eingeführt. Diese Geometrie wurde ebenfalls mit dem hexagonalen Gitter vernetzt (vgl. Abb. 3.29).

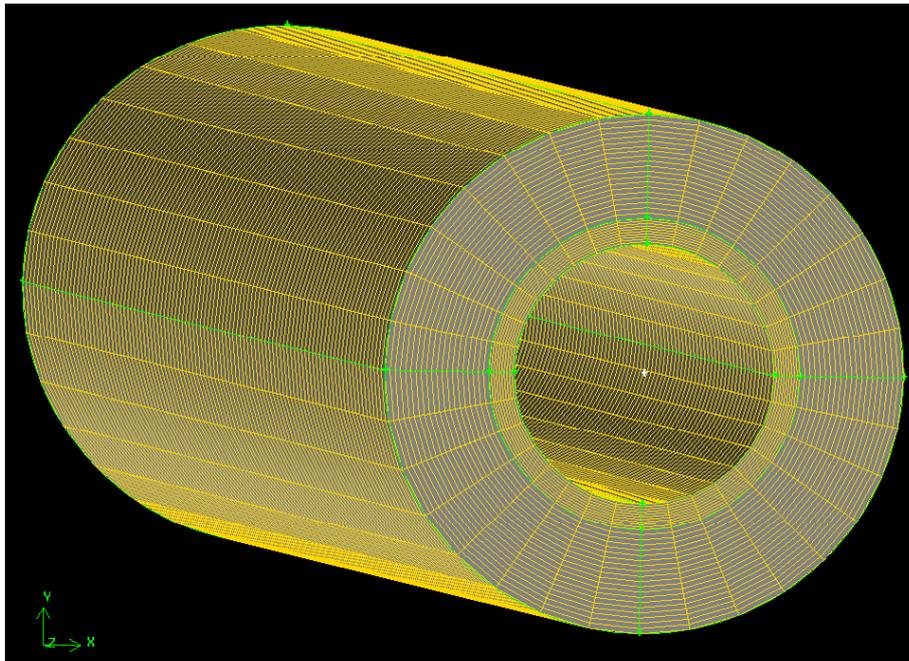


Abbildung 3.29: Gitter mit eingebauter Wand

Für die Wand wurden verschiedene Wandmaterialien definiert, um deren Einfluss zu untersuchen. Die Rechnungen erfolgten, wie oben, mit einem $F_{\text{cat/geo}}$ von 5.

Tabelle 3.4: Materialwerte

	Luft	Holz	Cordierit	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
ρ [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]	1	700	2100	3900
C_p [$\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$]	1000	2310	900	950
λ [$\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$]	0,026	0,173	2	9
a [$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-6}$

3.3 Einzelnes Kernrohr mit Wand zum Außenrohr

Der lokale Wärmefluss im Festkörper lässt sich nach dem 1. Fourier'schen Gesetz mit $\dot{Q} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \cdot A$ beschreiben. Er hängt also linear von der Wärmeleitfähigkeit λ ab.

Das Ergebnis der Simulation lässt erkennen, dass die Reaktionsmischung bei Verwendung von

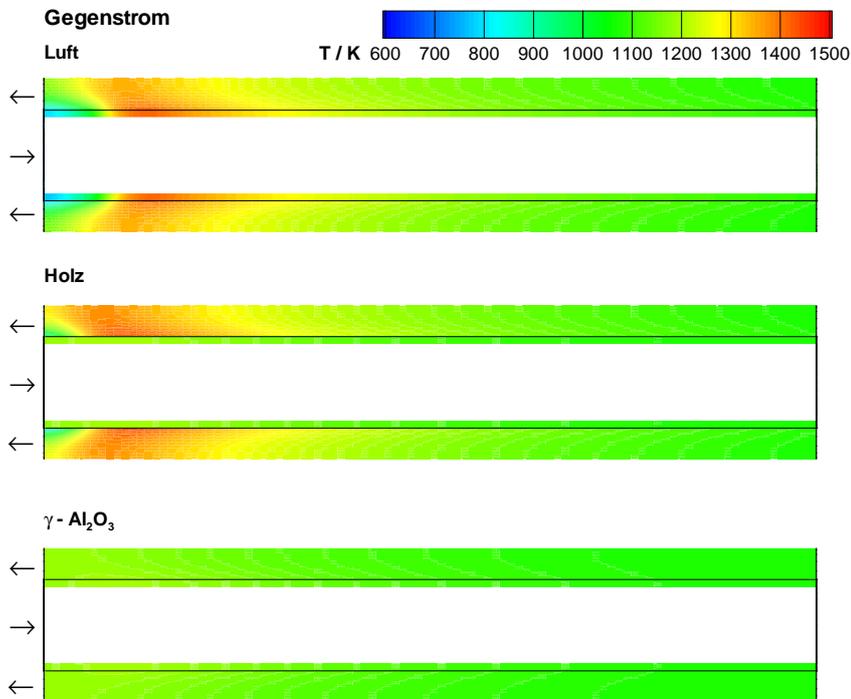


Abbildung 3.30: Temperaturverlauf im Mantelfluid und in der Wand bei verschiedenen Wandmaterialien

„Luft“ als Wandmaterial am spätesten reagiert, bei der Verwendung von „Holz“ schon früher und bei Verwendung von „ γ -Aluminiumoxid“ schon in der ersten Rechenzelle (vgl. Abb. 3.30). Die Vorwärmzone ist aufgrund der besseren Wärmeleitfähigkeit nicht mehr zu erkennen. Die Lage der Reaktionszone lässt sich in der Auftragung der Temperatur nicht mehr identifizieren. Bei der Verwendung der Stoffwerte von Holz für das Wandmaterial ist an früherer Stelle im Rohr eine Temperaturerhöhung zu beobachten als bei Verwendung der Stoffwerte von Luft. Diese ist jedoch nicht so stark wie in „Luft“. Dies zeigt sich auch in den Temperaturdifferenzen. Für Luft tritt eine Spanne von 800 – 1411 K, für Holz von 833 – 1441 K und für γ -Aluminiumoxid eine von 1072 – 1195 K auf.

Betrachtet man nun die Molenbruch- und Temperaturverläufe im Innenrohr (vgl. Abb. 3.31), ist zu ersehen, dass die Reaktion bei „Luft“ nach einem Zentimeter Rohrlänge, bei einer siebenfach höheren Wärmeleitfähigkeit, wie z. B. von „Holz“, schon nach einem halben Zentimeter Rohrlänge startet. Bei einer Wärmeleitfähigkeit von $9 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$, vergleichbar mit γ -Aluminiumoxid, ist keine

Vorwärmzone mehr zu sehen und die Reaktion startet quasi sofort. Dennoch liegt das Temperaturmaximum wie bei „Holz“ auch erst bei 4 mm Rohrlänge. Auch nimmt das Temperaturmaximum mit steigender Wärmeleitfähigkeit zu. So tritt bei Verwendung von „Luft“ als Wandmaterial ein Temperaturmaximum von 1612 K auf, bei Verwendung von „Holz“ eines von 1646 K und bei Verwendung von „ γ -Aluminiumoxid“ eines von 1674 K. Der Verdacht liegt nahe, dass ein ähnlicher Verlauf nun auch für die Molenbrüche von Wasserstoff zu erwarten sei, doch dies ist nicht der Fall: Bei einer leichten Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, also von $0,026 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ auf $0,173 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ist ein Anstieg von 0,6 % zu sehen, also von 24,7 % auf 25,3 % Wasserstoff im Gasgemisch. Bei einer Wandwärmeleitfähigkeit von $9 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ entstehen jedoch nur 19,0 % Wasserstoff.

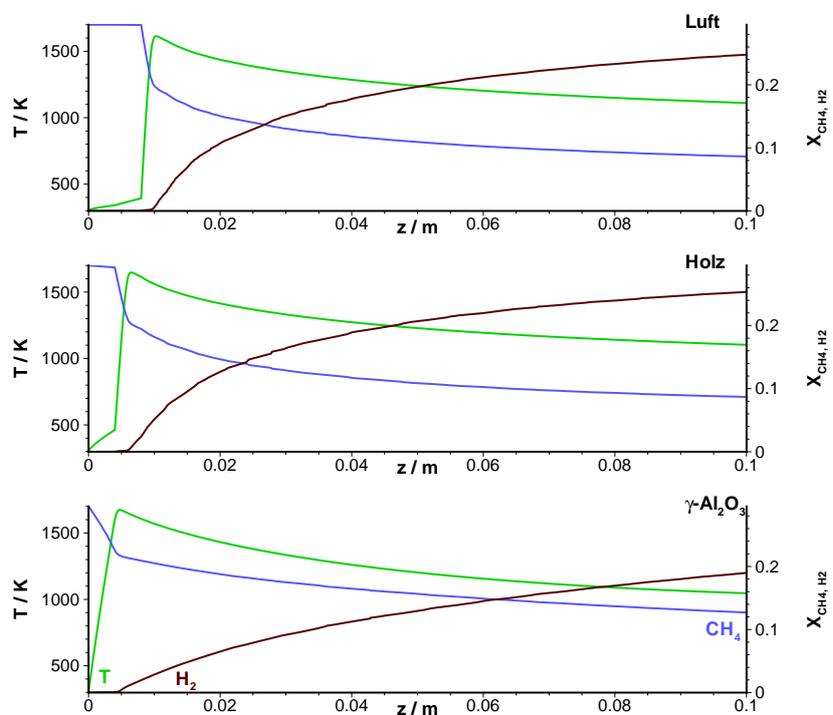


Abbildung 3.31: Temperatur- und Molenbruchverlauf bei Verwendung der Materialwerte von Luft, Holz und $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

Die Ursache dieses Verhaltens ist die schon von Beginn an höhere Temperatur im Rohr, welche die Gasgeschwindigkeit erhöht und somit zu einer Verkürzung der Verweilzeit führt. Da diese Fälle mit einer relativ geringen Katalysatoroberfläche berechnet wurden, hat die Verweilzeit einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss. Für reale Fälle ist dies aber nicht relevant, da bei diesen der $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert auf das Gesamtrohr bezogen viel größer ist.

3.3 Einzelnes Kernrohr mit Wand zum Außenrohr

Nun wurde Cordierit mit einer Wärmeleitfähigkeit von $2 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ als Material gewählt. Mit diesem Wandmaterial wurden sowohl der Gegen- als auch der Gleichstromfall berechnet. In Abbildung 3.32 ist zu erkennen, dass bei beiden Fällen die Reaktionszone im ersten Drittel des Rohres liegt. Die Temperaturverteilung ist ausgeglichener als beim Fall ohne Wand. Die Temperaturminima liegen dicht beisammen, so beträgt das Temperaturminimum im Gegenstromfall 1073 K und im Gleichstromfall 1077 K. Im Gegenstromfall ist die erreichte Temperatur höher und liegt bei 1354 K, während im Gleichstromfall nur 1325 K erreicht werden. Die wärmste Zone ist direkt am Rohranfang.

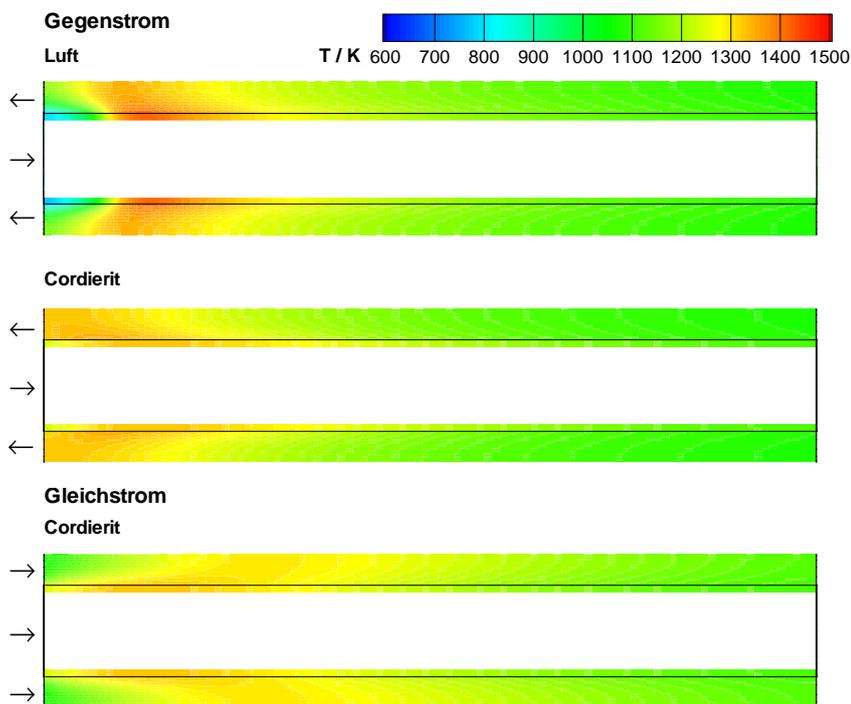


Abbildung 3.32: Temperaturverteilung bei Verwendung einer Rohrwand aus Cordierit

Betrachtet man nun das Verhalten im Innenrohr, ist zu ersehen, dass die Reaktion im Gleichstromfall wie im Gegenstromfall schon in der ersten Zelle startet. Das Temperaturmaximum beträgt im Gegenstrom 1603 K und im Gleichstrom 1630 K. Es werden im Gegenstrombetrieb 69,5 % Methan und im Gleichstrombetrieb 70,2 % Methan umgesetzt. Der Wasserstoffanteil am Rohrende beträgt 24,2 % bzw. 25,5 %. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass im Gleichstrombetrieb länger höhere Temperaturen vorliegen. Die Temperaturdifferenz liegt bei ca. 10 K.

Der frühe Reaktionsstart ist ein deutlicher Unterschied zu Kapitel 3.2.1, in dem noch keine Wand

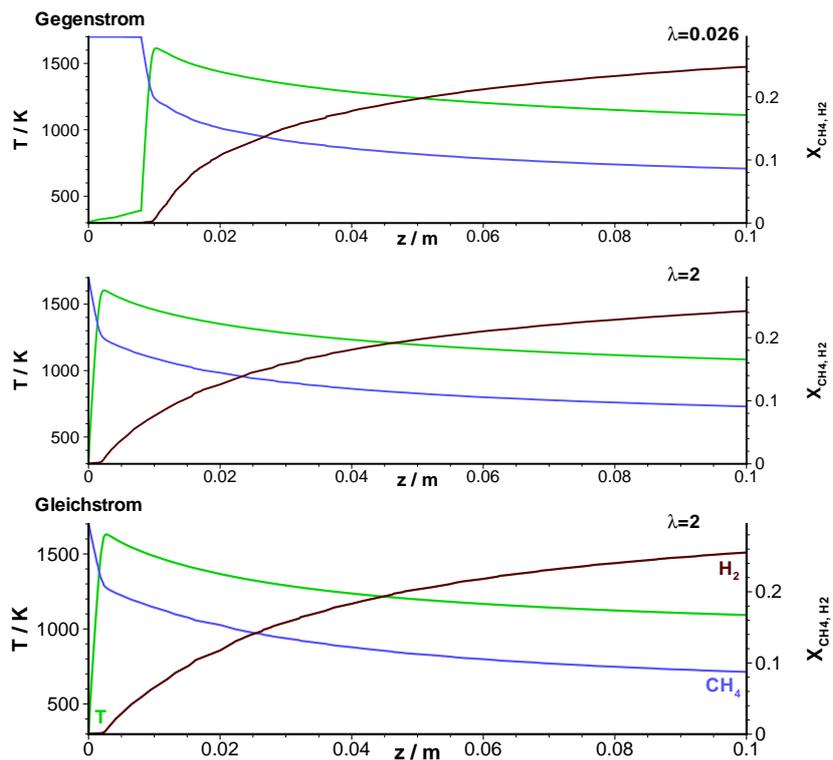


Abbildung 3.33: Temperatur- und Molenbruchverlauf bei Verwendung einer Rohrwand aus Cordierit

verwendet wurde und somit auch die Wärmeleitfähigkeit in der Wand noch nicht betrachtet wurde. In Kapitel 3.2.1 startete die Reaktion erst nach 9 cm Rohrlänge. Da durch die Verwendung der Wand nun auch ein Wärmefluss in axialer Richtung möglich ist und so das Gemisch deutlich früher aufgeheizt ist, kann die Reaktion früher zünden. Auch der Abtransport der Reaktionswärme ist nun verbessert.

Es ist festzustellen, dass eine Wärmeleitfähigkeit bis zu $2 \frac{W}{m \cdot K}$ in der Wand die Umsätze erhöht. Durch die zusätzliche Wärmeleitung ist das Gemisch an früherer Stelle im Rohr erwärmt und kann früher reagieren.

3.4 Simulation des Reformers mit einem Monolithen im Kernrohr

Das Innenrohr wurde nun als Monolith ausgeführt. Geht man von einem Wabenkörper mit 600 cpsi (channel per square inch) aus, ergeben sich 90 Kanäle auf der Querschnittsfläche des Innenrohres. Die Kanäle haben einen Durchmesser von $600\ \mu\text{m}$. Es ergibt sich eine offene Fläche von 42 % der Querschnittsfläche. Da die eckigen Waben in der Realität mit Washcoat bedeckt sind, werden runde Rohre berechnet. Diese haben einen Radius von $300\ \mu\text{m}$. Die Kanäle wurden rotationssymmetrisch in 6 Reihen auf der inneren Fläche verteilt, damit nur ein Kanal pro Reihe berechnet werden muss. Dies ist in Abbildung 3.34 dargestellt. Die Kanäle sind über ihre gesamte Länge mit Katalysator bedeckt. Es wurde ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 5 im Einzelkanal gewählt.

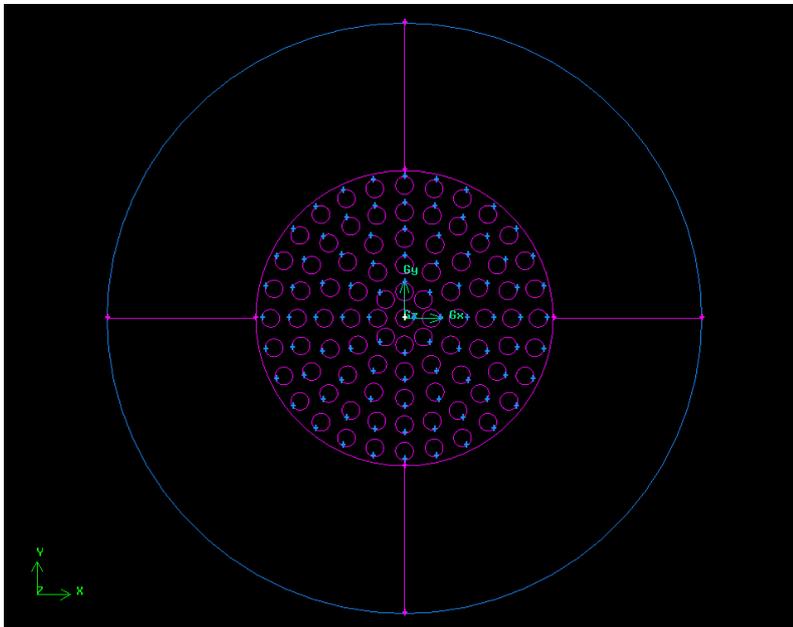


Abbildung 3.34: Strukturaufbau mit Monolith

Es wurde nur ein Viertel des rotationssymmetrischen Falles berechnet (vgl. Abb. 3.35).

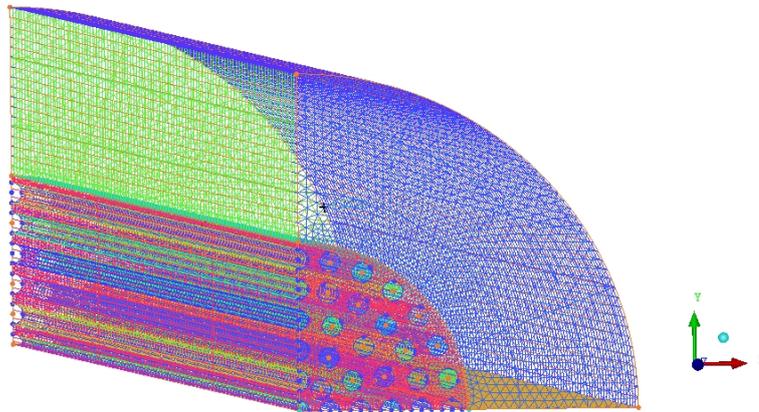


Abbildung 3.35: Gitter mit eingebautem Monolithen

3.4.1 Berechnung eines Kanals des Monolithen mit Cordierit als Wandmaterial

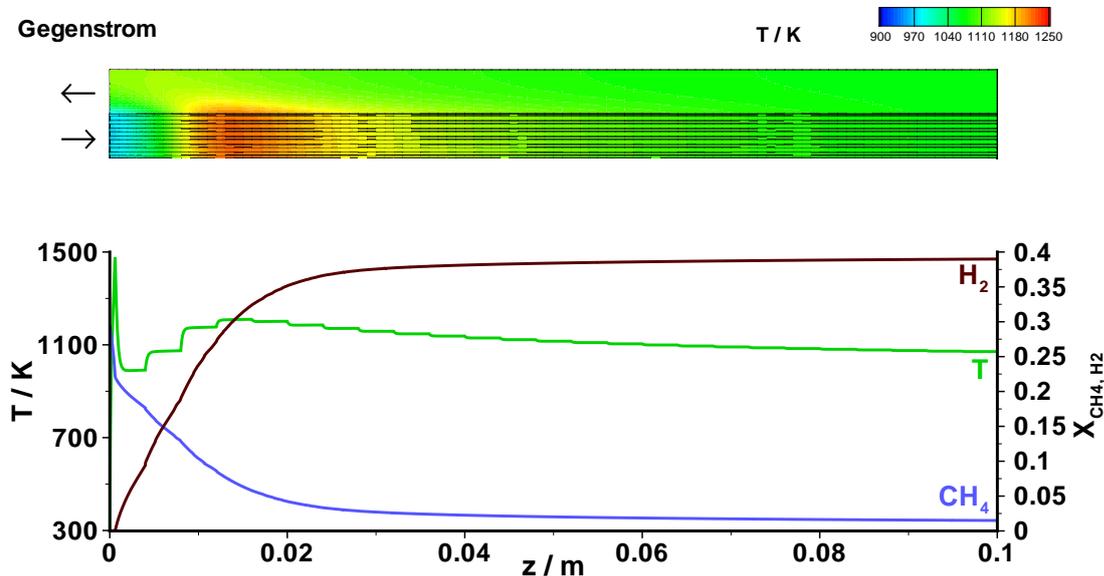


Abbildung 3.36: Temperatur- und Molenbruchverlauf bei eingebautem Monolithen

Im ersten Schritt wurde mit DETCHEM nur ein Kanal mit 25 Bändern berechnet und dessen Ergebnisse für alle anderen verwendet. Der Festkörper besteht aus Cordierit. Das Resultat ist in Abbildung 3.36 zu sehen. Die Reaktion zündet sofort und 1 mm nach Kanalbeginn wird im Kanalinneren eine Temperatur von 1472 K erreicht. Am Kanalende herrschen 1073 K. Es befinden sich 39,0 % Wasserstoff im Produktgemisch, d. h. das Methan wurde zu 97 % umgesetzt. Im Monolithen selbst tritt eine Temperaturspanne von 973 K bis 1223 K auf. Die 973 K finden sich am Anfang des Rohres, wo die einströmende Mischung noch erwärmt werden muss. Die Höchsttemperatur ist nach 1,5 cm durch die entstehende Reaktionswärme erreicht. Nach 4 cm liegen konstante 1073 K vor. Die Treppen in der Auftragung der Temperatur in Abbildung 3.36 zeigen die zu große Diskretisierung mit den Bändern. Es sind hier zu wenige. Im Folgenden werden deshalb 50 Bänder in DETCHEM festgesetzt.

3.4.2 Berechnung aller Einzelkanäle im Monolithen mit Cordierit als Wandmaterial

Als nächster Schritt wurden jeweils ein Rohr eines Ringes berechnet und die Ergebnisse auf die anderen Kanäle dieses Radius übertragen. Es wurden ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 5 und 50 Bänder in DET-CHEM gewählt.

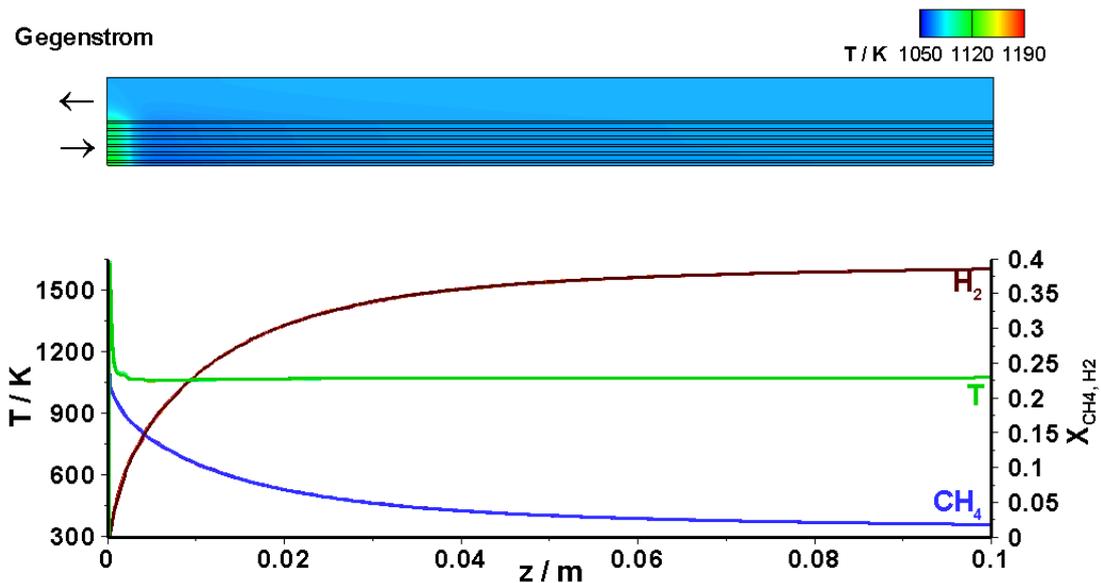


Abbildung 3.37: Temperatur- und Molenbruchverlauf bei eingebautem Monolithen aus Cordierit

Auffällig ist in diesem Fall (Abbildung 3.37), dass es in der Umgebung der Kanäle nur geringe Temperaturunterschiede gibt. So liegt die niedrigste Temperatur, die sich in der Reaktormitte ca. nach 6 mm befindet, bei 1064 K. Die Höchsttemperatur beträgt 1123 K und tritt ebenfalls im Rohrinne direkt am Rohranfang auf Höhe der Reaktionszone auf. Im unteren Teil von Abbildung 3.37 sind die Temperaturverläufe für jede Rohrreihe in verschiedenen Grüntönen aufgetragen. Die Molenbrüche von Wasserstoff sind in verschiedenen braun-rot Tönen und die Molenbrüche von Methan in verschiedenen Blautönen eingezeichnet. Betrachtet man die einzelnen Kanäle ist zu sehen, dass die Temperatur- und Molenbruchverläufe in den Kanälen nahezu gleich sind und aufeinander liegen. Die Reaktion zündet sofort. Die Temperatur ist instantan bei 1611 K. Nach 3 mm sind in den Kanälen konstante 1073 K vorhanden. Am Rohrende befinden sich 38,5 % Wasserstoff im Gasmisch, es wurde also die Gleichgewichtskonzentration erreicht. Methan wurde zu 94 % umgesetzt.

Bei eingebautem Monolith startet die Reaktion, wie in Abbildungen 3.36 und 3.37 zu erkennen ist, sofort. Dies hängt mit der größeren katalytischen Oberfläche zusammen, da hier für jeden Kanal ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 5 gewählt wurde. Auch wird nun die zu erwartende Gleichgewichtskonzentration erreicht. Etwas überraschend sind die geringen Temperaturunterschiede im Außenbereich der

3.4 Simulation des Reformers mit einem Monolithen im Kernrohr

Kanäle. Da jedoch hier die geringere Wärmeleitfähigkeit des Washcoats noch nicht berücksichtigt wurde, ist das Ergebnis durchaus plausibel.

3.4.3 Berechnung aller Einzelkanäle im Monolithen mit Washcoat als Wandmaterial

Ersetzt man nun den Cordierit, das Material des Wabenkörpers, durch den Washcoat, der eine geringere Wärmeleitfähigkeit von $0,5 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ aufweist [38], ergibt sich ein größerer Temperaturunterschied. Auch hier (vgl. Abb. 3.38) zündet die Reaktion sofort. Im Kanalinneren werden bis zu

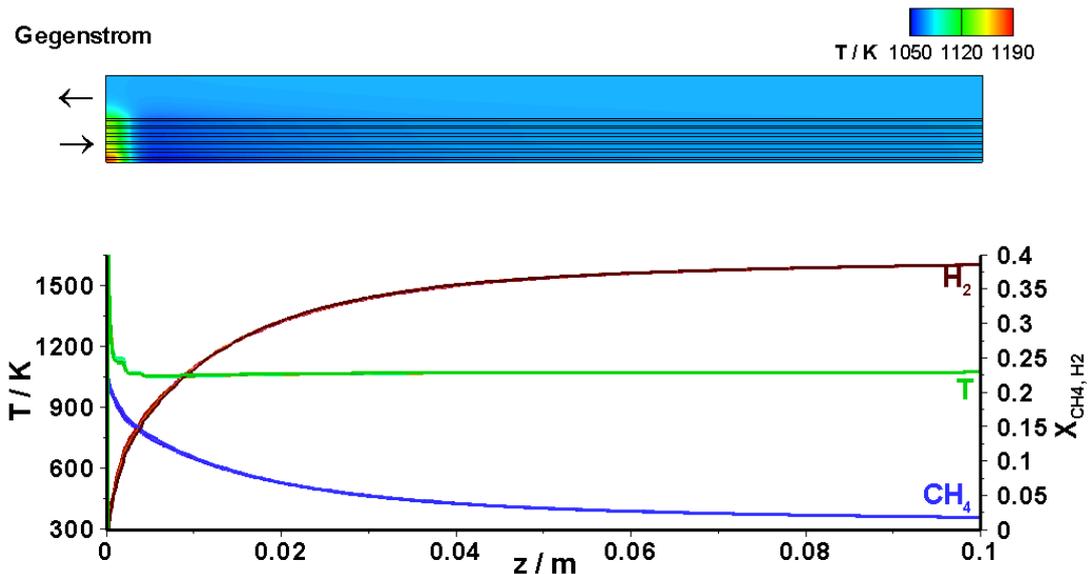


Abbildung 3.38: Temperatur- und Molenbruchverlauf in Washcoatumgebung

1570 K erreicht. Die Temperatur in den Kanälen nimmt von innen nach außen zu. In der Kanalumgebung werden 1183 K erreicht. Anschließend kühlt der Festkörper auf ca. 1054 K ab. Nachdem auch der Festkörper erwärmt ist, liegen nach ca. 2 cm Rohrlänge 1073 K, die Temperatur der Heizgase, vor. In den Kanälen dauert es etwas länger bis wieder 1073 K vorliegen. Am Rohrende ist die Gleichgewichtszusammensetzung zu finden. So liegen 38,5 % Wasserstoff und 1,8 % Methan vor.

Bei eingebautem Monolith startet die Reaktion sofort. Dies hängt mit der größeren katalytischen Oberfläche zusammen, da hier für jeden Kanal ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 5 gewählt wurde. Auch wird nun die zu erwartende Gleichgewichtskonzentration erreicht. Etwas überraschend sind die geringen Temperaturunterschiede im Außenbereich der Kanäle. Da jedoch hier die geringere Wärmeleitfähigkeit des Washcoats noch nicht berücksichtigt wurde, ist das Ergebnis durchaus plausibel. Bei der Berücksichtigung der schlechteren Wärmeleitfähigkeit des Washcoats liegen erwartungsgemäß höhere Temperaturen im Festkörper vor, so steigt aufgrund der Reaktionswärme die Temperatur auf 1183 K an.

3.4.4 Verkürzung des Katalysators

Der mit Katalysator bedeckte Teil des Rohres wurde auf 1 cm verkürzt, da im experimentellen Aufbau ein mit Katalysator bedeckter Monolith von 1 cm Länge verwendet wird. Als $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ wurde ein Wert von 15 verwendet. Für die vorliegenden Rechnungen wurde die Wärmeleitfähigkeit von Cordierit verwendet.

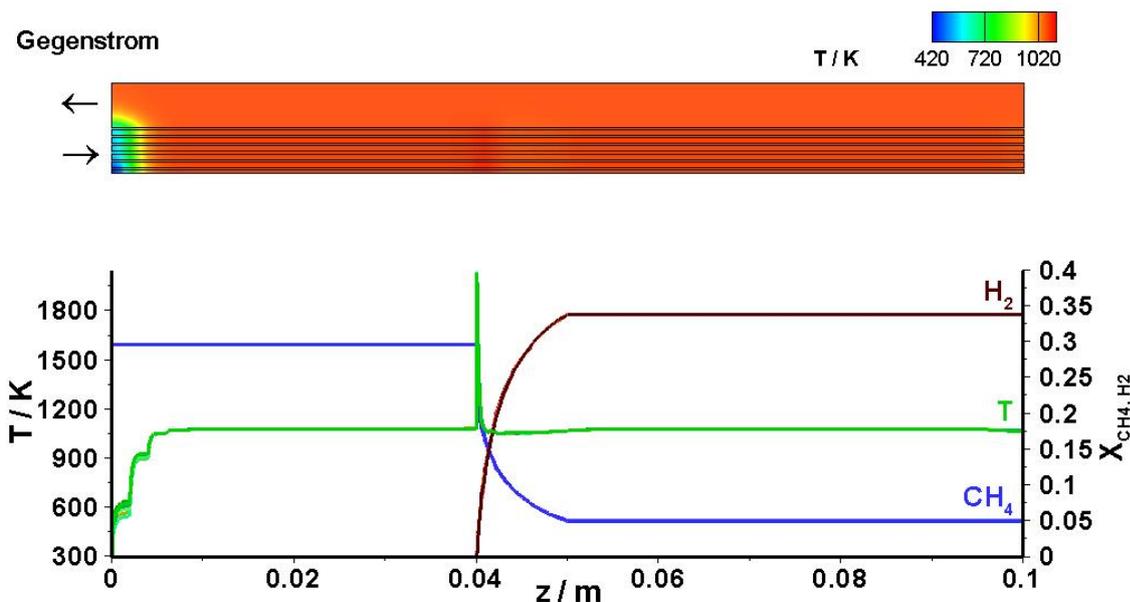


Abbildung 3.39: Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 1 cm langer Katalysatorzone ab $z = 4$ cm

In Abb. 3.39 befindet sich der Katalysator im Bereich von 4 – 5 cm der Rohrlänge. Es werden im Festkörper Temperaturen von 442 K bis 1099 K erreicht. Der kalte Teil liegt am Rohranfang. Hier strömt das Reaktionsgemisch mit 298 K ein und muss erst erwärmt werden. Nach ca. 8 mm Rohrlänge sind 1073 K erreicht. In den Kanälen wird das Gemisch in den ersten 9 mm auf 1073 K aufgeheizt. Sobald das Reaktionsgemisch nach 4 cm in die mit Katalysator beschichtete Zone eintritt, setzt die Reaktion ein. Die Temperatur der Gase erreicht bis zu 1911 K im Kanalinneren der äußeren Kanäle. In den inneren Kanälen sind es 10 K weniger. Am Rohrende sinkt die Temperatur um etwa 10 K. In der Festkörperumgebung erhöht sich die Temperatur auf Höhe der Reaktionszone nur geringfügig um 26 K auf 1099 K. In den Kanälen werden durchschnittlich 83,4 % Methan umgesetzt. Es entstehen 33,7 % Wasserstoff. Somit reicht der gewählte $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 15 für eine vollständige Umsetzung nicht aus.

Sowohl die thermischen Spannungen als auch die Temperaturmaxima sind von Interesse, da das Material bei zu großen thermischen Spannungen bzw. zu hohen Temperaturen Schaden nehmen kann.

Da in obigem Temperaturprofil sehr starke Temperaturdifferenzen zu sehen sind, wird die Katalysatorzone weiter an den Rohranfang verlegt.

Dies ist in Abb. 3.40 dargestellt. Hier befindet sich der Katalysator im Bereich von 2 – 3 cm der Rohrlänge.

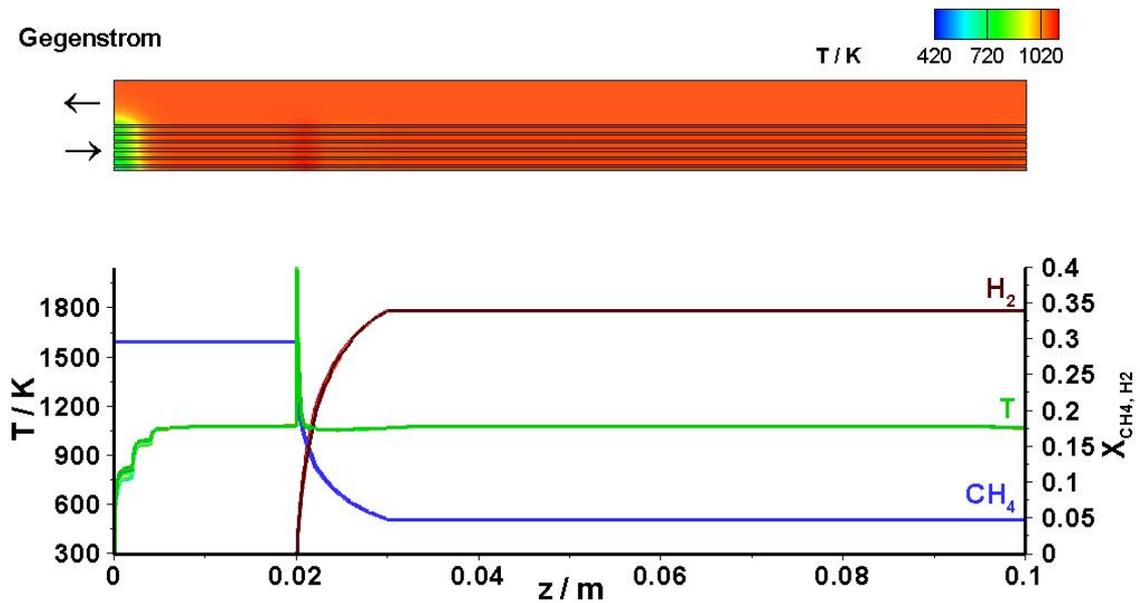


Abbildung 3.40: Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 1 cm langer Katalysatorzone ab $z = 2$ cm

In der Umgebung der Kanäle liegen Temperaturen von 681 K bis 1114 K vor. Nach den ersten 7 mm des Rohres ist der Festkörper auf 1073 K aufgewärmt. In den Kanälen ist das nach 8 – 9 mm der Fall. Sobald die Reaktion startet, also bei Kontakt mit dem Katalysator, steigt die Temperatur in den Kanälen auf 1853 K in den inneren und 1872 K in den äußeren Kanälen an. Im Festkörper werden kurz danach 1114 K erreicht. Nach ca. 3 cm Kanallänge liegen in den Kanälen und im Festkörper wieder 1073 K vor. Am Kanalausgang sinkt die Temperatur um 4 – 8 K ab. Es werden 83,7 % Methan umgesetzt und es befinden sich 33,9 % Wasserstoff im Gemisch.

3.4 Simulation des Reformers mit einem Monolithen im Kernrohr

In Abb. 3.41 befindet sich die Katalysatorzone schon nach 1 cm im Bereich von 1 – 2 cm Rohrlänge.

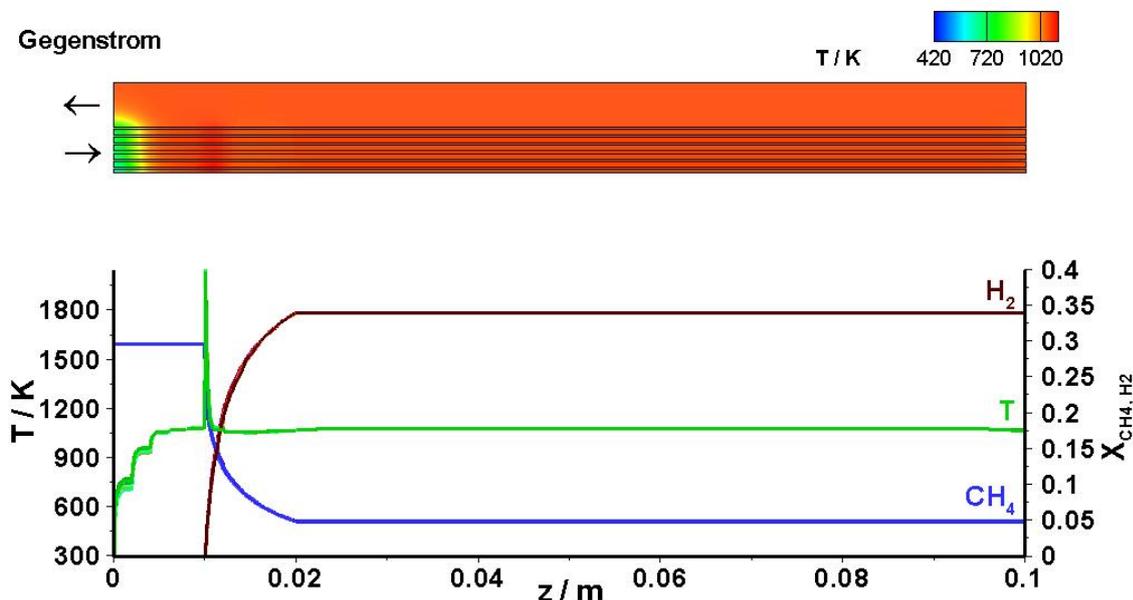


Abbildung 3.41: Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 1 cm langer Katalysatorzone ab $z = 1$ cm

Hier liegt im Festkörper eine Temperaturspanne von 628 K bis 1117 K vor. Nach 0,8 cm Rohrlänge liegen in den Kanälen und in der Kanalumgebung 1074 K vor. Sehr kurz nach der Reaktionszone, die bei Vorliegen des Katalysators, also nach 1 cm, einsetzt, sind es im Festkörper bis zu 1117 K. Im Kanalinneren werden in den inneren Kanälen bis zu 2048 K und in den äußeren bis zu 1987 K erreicht. Schon 3 mm nach dem Ende des katalytischen Bereichs liegen wieder 1073 K vor. Am Kanalausgang sinkt die Temperatur um 4–8 K ab. Der Methanumsatz liegt bei 83,7 %. Der Wasserstoffanteil des Produktgemisches beträgt 33,9 %.

Es ist festzustellen, dass bei den verschiedenen Plazierungen des Katalysators immer der gleiche Umsatz vorliegt. Die Platzierung des Katalysators hat allerdings Einfluss auf das Temperaturprofil. So tritt bei Platzierung des Katalysators nach 2 cm Kanallänge die kleinste Temperaturspanne auf. Nach 4 cm ist die größte Temperaturspanne zu finden. Somit ist es materialschonender den katalytischen Bereich im ersten Reaktordrittel zu platzieren.

In den durchgeführten Rechnungen wird der Gleichgewichtsumsatz nicht mehr erreicht. Dies ist im experimentellen Bereich nicht der Fall, sodass der hier gewählte $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 15 zu niedrig angesetzt ist. Da dieser im Experiment bisher nicht bestimmt wurde, konnte nicht der reale Wert verwendet werden.

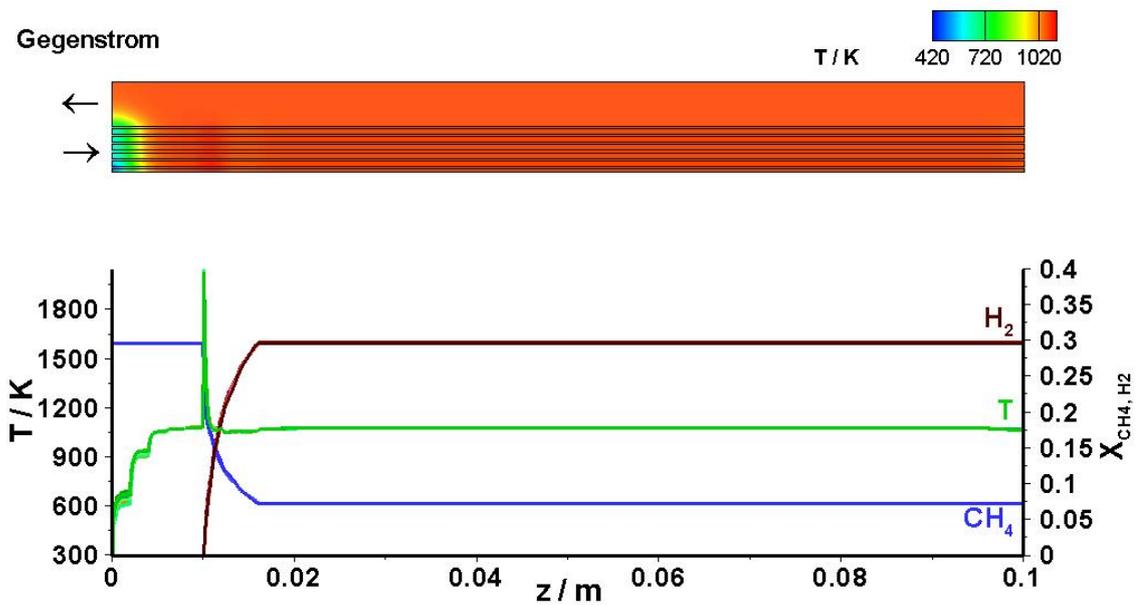


Abbildung 3.42: Temperatur- und Molenbruchverlauf im Einzelkanal mit 6 mm langer Katalysatorzone ab $z = 1$ cm

Verkürzt man nun den Katalysatorbereich auf 6 mm, erhöht sich die vorliegende Temperaturspanne wieder (vgl. Abb. 3.42). Sie reicht von 511 K bis 1108 K. Der kalte Bereich ist wieder am Reaktoreingang zu finden, wo das ungeheizte Reaktionsgemisch einströmt. Nach 8 mm liegen sowohl im Festkörper als auch in den Kanälen 1073 K vor. Bei Eintritt des Gemisches in den katalytischen Bereich startet die Reaktion. In den äußeren Kanälen werden 1954 K und in den inneren Kanälen 2021 K erreicht. Der Festkörper erwärmt sich lokal auf 1108 K. Bei ca. 1,9 cm Kanalänge liegen wieder 1073 K vor. Am Kanalausgang sinkt die Temperatur um 6–10 K ab. Wie zu erwarten ist der Umsatz geringer als bei 1 cm Katalysatorlänge. So werden 76,3 % Methan umgesetzt, also 29,6 % Wasserstoff gebildet.

Bei einer weitergehenden Verkürzung des katalytischen Bereichs wird also zum einen die auftretende Temperaturspanne wieder etwas größer und zum anderen der Umsatz geringer, wobei der genaue Einfluss auch wieder vom $F_{\text{cat/geo}}$ abhängt.

4 Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die Prozesse Strömung, Reaktion und Wärmetransport in einem CPO_x-Reformer, der als Systemkomponente einer APU eingesetzt werden soll. Dieser wird mit den Produktgasen einer angeschlossenen Brennstoffzelle beheizt. Mit DETCHEM wurden die Reaktionen und die Strömung im Innenrohr bzw. in den einzelnen katalytisch beschichteten Kanälen und mit FLUENT die Umströmung des Monolithen und die Wärmeleitung im Festkörper berechnet. Die beiden Programme wurden gekoppelt.

In diesem Kapitel sollen nochmals die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst werden.

Entkoppelte Berechnung eines Einzelkanals mit DETCHEM

Wie an der Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen zu sehen ist, wird erst ab einer Temperatur von ca. 1200 K eine nahezu vollständige Umsetzung von Methan in die Produkte Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff erreicht. Im adiabatischen System werden bei gewählter Einlasstemperatur höhere Temperaturen als im System mit konstanten gleich gewählten Wandtemperaturen erreicht. Auch der Methanumsatz und die Wasserstoffproduktion sind im adiabatischen System größer.

Kopplung der Programme FLUENT und DETCHEM

Die Kopplung von FLUENT und DETCHEM funktioniert und das auch unabhängig von Typ und Größe des eingesetzten Gitters. Allerdings dauert die Rechnung mehrere Tage, selbst bei den verwendeten Gittern mit relativ kleinen Zellanzahlen (bis zu 100 000). Der Versuch den Datenaustausch zwischen DETCHEM und FLUENT nicht nach jedem Iterationsschritt durchzuführen, brachte diesbezüglich keine wesentliche Verbesserung. Möglicherweise könnten durch Parallelisierung der Rechnungen in dieser Hinsicht Fortschritte erzielt werden.

Kernrohr in direktem Kontakt zum Außenrohr

Die Reaktion setzt im Gleichstrombetrieb deutlich später als im Gegenstrombetrieb ein. Dies liegt an der bei Gleichstrombetrieb geringeren vom Mantelfluid an die Reaktionsmischung übertragenen Wärmemenge. Auch wird weniger Methan umgesetzt, da die mit ausreichend hoher Temperatur überströmte Katalysatorfläche signifikant geringer ist. Deweiteren ist der Gegenstromtyp für

den Einbau in die APU besser geeignet, da am Reaktorausgang die zum Betrieb der Brennstoffzelle erforderlichen 800 °C vorliegen. Im Gleichstrombetrieb ist die Temperatur weit höher.

Kernrohr mit Wand zum Außenrohr

Die Betrachtung des Einflusses der Wandmaterialien zeigt interessante Ergebnisse. Bei Verwendung eines wärmeleitenden Wandmaterials werden aufgrund des zusätzlichen axialen Wärmetransports im Festkörper die Unterschiede zwischen Gleich- und Gegenstrom geringer. Bei einer größeren Wärmeleitfähigkeit wird der Temperaturunterschied innerhalb des Wandmaterials deutlich geringer und das Reaktionsgemisch ist früher erwärmt. Die Reaktion setzt früher ein. Die Umsätze werden jedoch bei zu großer Wärmeleitfähigkeit wieder geringer, weil durch die relativ große Temperatur des Reaktionsgemisches die Geschwindigkeit ansteigt und sich damit die Verweilzeit verkürzt.

Reformer mit einem Monolithen im Kernrohr

Die Reaktion startet sofort bei Eintritt in den katalytischen Bereich, also direkt am Anfang des Reaktors. Aufgrund der relativ großen Wärmeleitfähigkeit des für diese Untersuchungen gewählten Wandmaterials Cordierit treten im Festkörper nur geringe Temperaturunterschiede von 100 K auf. Die Reaktionsbedingungen sind in allen Kanälen nahezu identisch. Daher reicht die Berechnung eines einzigen repräsentativen Kanals mit DETCHEM aus. Der so bestimmte Wandwärmestrom kann für alle anderen Kanäle verwendet werden.

Verkürzung des Katalysators

Ist die vom Katalysator bedeckte Fläche verkürzt, verändert sich die Temperaturverteilung, da die Reaktion erst bei Katalysatorkontakt einsetzt und auch erst dann die Reaktionswärme frei wird. Je später das Rohr katalytisch beschichtet ist, desto kleiner sind die Temperaturen im Festkörper am Rohranfang, da die Wärme weiter stromaufwärts transportiert werden muss. Je weiter die katalytische Zone stromaufwärts verschoben wird, desto niedriger bleiben die Höchsttemperaturen im Festkörper, wobei diese Differenz nur ca. 10 K beträgt. Somit erscheint eine frühere Platzierung des katalytisch beschichteten Bereichs materialschonender.

Hinweise zur konstruktiven Ausführung eines Reformers

Es konnte festgestellt werden, dass der axiale Wärmetransport im Festkörper einen erheblichen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen hat. Dieser Wärmetransport hängt sowohl von der Wärmeleitfähigkeit des Materials als auch von der Querschnittsfläche des Festkörpers in Relation zum

durchströmten Querschnitt ab. Bei kleinem axialen Wärmetransport (kleine Wärmeleitfähigkeit und/oder kleine Wanddicke) ist der Gegenstrombetrieb für höhere Ausbeuten von Vorteil. Auch ist in diesem Fall die Temperatur am Reaktorende im Gleichstrombetrieb zu hoch für die sich anschließende Brennstoffzelle. Bei großem axialen Wärmetransport (große Wärmeleitfähigkeit und/oder große Wanddicke) können beide Betriebsweisen verwendet werden. Da in der Realität ein höherer $F_{\text{cat/geo}}$ als bei den vorliegenden Rechnungen verwendet vorliegt, kann der katalytische Bereich prinzipiell verkürzt werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Platzierung des beschichteten Bereiches des Monolithen Einfluss auf die Temperaturdifferenzen und die Höhe des Temperaturmaximums innerhalb des Festkörpers hat. Große Temperaturdifferenzen können thermische Spannungen verursachen. Hohe Temperaturen können für Materialschädigung und -alterung verantwortlich sein. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der vordere Bereich des Reaktors hierfür geeignet zu sein scheint. Unter Berücksichtigung der Kosten des Katalysators wäre ein möglichst kurzer katalytischer Bereich von Vorteil. Da ein zu früher Abbruch der Reaktion die Umsätze und somit die Temperatur am Reaktorausgang senkt, könnte es vorteilhaft sein, dennoch einen nicht zu kurzen katalytischen Bereich zu wählen und eher die Bedeckung zu reduzieren. Des Weiteren ist bei zu kurzer Beschichtungslänge und hohen Temperaturen darauf zu achten, dass die Verweilzeit ausreichend ist, um einen entsprechenden Umsatz zu gewährleisten. Wird auch der unbeschichtete Monolith gekürzt, hätte das zwar einen Preisvorteil, doch würde dies auch zu einer geringeren Wärmeübertragung zwischen den Fluiden führen, was evtl. eine zukünftige Optimierungsproblematik darstellt. Bei weiteren Untersuchungen ist auch der Wärmeverlust an den Stirnflächen durch Strahlung und Konvektion zu berücksichtigen, da diese in der hier vorliegenden Arbeit als adiabat definiert wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien - Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG - vom 25.10.2008 (BGBl I 2008, 2074), zuletzt geändert durch Art. 6 zur Umsetzung der DienstleistungsRL auf dem Gebiet des Umweltrechts sowie zur Änderung umweltrechtlicher Vorschriften vom 11.08.2010 (BGBl I, S.1163) und Art. 1 Erstes Gesetz zur Änderung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes vom 11.08.2010 (BGBl. I, S. 1170).
- [2] Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immisionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften - Biokraftstoffquotengesetz -BioKrQuG- vom 18.12.2006 (BGBl. I 2006, S. 3180).
- [3] Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen (ABL. EU Nr. L 140 S. 16, RL 2009/28/EG).
- [4] C. Diehm, *Katalytische Partialoxidation von ethanolhaltigen Kraftstoffen an Rhodium*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
- [5] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, *Catal. Today* **2002**, 77, 3-16.
- [6] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu, M. Mühlner, *Appl. Catal. B: Environmental* **2007**, 70, 488-497.
- [7] R. Peters, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 1555-1558.
- [8] C. Severin, S. Pischinger, J. Ogrzewalla, *J.Power Sources* **2005**, 145, 675.
- [9] O. Deutschmann, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 1954-1964.
- [10] J. Lawrence, M. Boltze, *Journal of Power Sources* **2006**, 154, 479-488.
- [11] M. Hartmann, S. Lichtenberg, N. Hebben, D. Zhang, O. Deutschmann, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, 81, 909-919.

- [12] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh, DETCHEM Software package, ed. 2.3, Karlsruhe, 2011. <http://www.detchem.com>
- [13] Fluent Inc., *FLUENT 6.2 Documentation*.
- [14] Prof. Dr. Deutschmann, *Chemische Technik III: Chemische Prozesstechnik*, Karlsruher Institut für Technologie, WS 2008/09.
- [15] <http://www.innovation-brennstoffzelle.de/>.
- [16] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH Verlag, 2009.
- [17] S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *Catal. Today* **1995**, *23*, 3-15.
- [18] S. C. Reyes, J. H. Sinfelt, J. S. Feeley, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1588-1597.
- [19] H. Watter, *Nachhaltige Energiesysteme*, Vieweg+Teubner, 2009.
- [20] B. C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A* **2008**, *346*, 1-27.
- [21] K. Heitnes Hofstad, J. H. B. J. Hoebink, A. Holmen, G. B. Marin, *Catal. Today* **1998**, *40*, 157-170.
- [22] D. A. Hickman, E. A. Hauptfear, L. D. Schmidt, *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 223.
- [23] D. Stolten, B. Emonts *Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII*, Schriften des Forschungszentrum Jülich - Reihe Energietechnik / Energy Technology, Volume 26, 2003.
- [24] J. Oelze, *Biol. Unserer Zeit* **1994**, *3*, 131-138.
- [25] A. Melis, T. Happe, *Plant Physiol* **2001**, *179*, 740-748.
- [26] J. Thormann, L. Maier, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert, O. Deutschmann, *International J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 5108-5120.
- [27] S. Lecheler, *Numerische Strömungsberechnung*, Vieweg + Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2009.
- [28] J. H. Ferziger, M. Perić, *Numerische Strömungsmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [29] B. Schädel, *Wasserdampfpreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe, 2008.

- [30] R. B. Bird, W.E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2. Aufl., 2002, 75–86.
- [31] O. Deutschmann, M. Hettel, *Chemische Technik II: Grundoperationen und Verfahrensentwicklung*, Karlsruher Institut für Technologie, WS 2010/11.
- [32] S. Tischer, *Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport*, Inaugural-Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2004.
- [33] N. Mladenov, *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren*, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [34] D. Chan, *Mechanismusentwicklung für die Umsetzung von NO zu NO₂ über Platin*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
- [35] G. Goldin, H. Zhu, K. Kattke, A. M. Dean, R. Braun, R. J. Kee, D. Zhang, L. Maier, O. Deutschmann, *Coupling complex reformer chemical kinetics with threedimensional computational fluid dynamics*, *ECS Trans.* **2009**, 25, 1253. Beim 216th ECS Meeting, Wien
- [36] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, 259, 343-346.
- [37] W. Kollenberg, *Technische Keramik*, Vulkan-Verlag, Essen, 2004.
- [38] R. E. Hayes, *Parametric Study of a Recuperative Catalytic Converter*, Vortrag bei 2nd International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment (MODEGAT II), Bad Herrenalb/Karlsruhe, 19.–20. September 2011.

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Olaf Deutschmann, dass er mir die Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglichte.

Dr. Matthias Hettel danke ich für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit.

Dank gilt Dr. Steffen Tischer für die gute Betreuung und das Korrekturlesen.

Bei Dipl.-Chem. Lea Burger bedanke ich mich für viele wertvolle Tipps für die Nutzung von DET-CHEM und vieles mehr.

Dipl.-Chem. Claudia Diehm danke ich für umfassende Diskussionen und interessante Hinweise.

Dr. Lubow Maier danke ich für die bereitwillige Beantwortung aller meiner mechanismenspezifischen Fragen.

Allen weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die freundliche Aufnahme und angenehme Atmosphäre.

Zum Anschluss möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken.

