

Mathematische Modellierung eines Reformers zur katalytischen Partialoxidation von biomassebasierten Brennstoffen

Diplomarbeit

von

Bentolhoda Torkashvand

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Fakultät für Chemie

Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter:

Betreuender Mitarbeiter:

Korreferent:

Prof. Dr. O. Deutschmann

Dr.-Ing. Matthias Hettel

Prof. Dr. G. Schaub

Bearbeitungszeitraum: 15. April 2012 – 15. Oktober2012

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den

Datum und Unterschrift

Danksagung



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

Prof. Dr. Georg Schaub für die Übernahme des Korreferats und das Interesse an dieser Arbeit.

Einen besonderen Dank möchte ich meine Betreuer Dr. Matthias Hettel aussprechen, der stets mit viel Engagement, guten Ideen und unermüdlichem Einsatz meine Diplomarbeit betreute.

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

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Dipl. Chem. Claudia Diehm und Dario Livio für die Zurverfügungstellung der experimentellen Daten und Hilfsbereitschaft bei Fragen.

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

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

Inhaltsverzeichnis

1		Einleitung1			15
2	Theoretische Grundlagen17				17
2		.1	CPO	OX Reformer	17
		2.1.	1	CPOX-Mechanismen	17
	2.	.2	Gru	ndlagen der Modellierung	20
		2.2.	1	Grundlagen der Strömungsmodellierung	20
		2.2.	2	Grundlagen der Modellierung chemischer Reaktionen	22
		2.2.	3	Numerische Lösung der Differentialgleichungen	23
		2.2.	4	ANSYS FLUENT	25
		2.2.	5	DETCHEM	27
3		Nur	neris	sche Berechnung des CPOX-Reformers	28
	3.	.1	Rea	ktor	28
	3.	.2	Ran	ndbedingungen	31
		3.2.	1	Methan-CPOX	31
		3.2.	2	Ethanol-CPOX	32
	3.	.3	Rec	hengebiet und Vorgehensweise	33
		3.3.	1	Gittergenerierung	33
		3.3.	2	Vorgehensweise für den Monolithen mit 700 cpsi	34
		3.3.	3	Vorgehensweise für den Monolithen mit 600 cpsi	35
4		Dis	kussi	ion der Simulationsergebnisse	36
	4.	.1	Ber	echnung eines einzelnen Kanals mit DETCHEM und FLUENT	36
		4.1.	1	Methan-CPOX	36
		4.1.	2	Ethanol-CPOX	37
	4.	.2	Unt	ersuchung des Einflusses der Sonde	39
		4.2.	1	Berechnung der isothermen Strömung ohne Reaktion	39
		4.2.	2	Untersuchung des Sondeneinflusses auf den Reaktionsablauf	44
	4.	.3	Met	thoden zur Minimierung des sondenbedingten Messfehler	49
		4.3.	1	Erhöhung der Absauggeschwindigkeit für den 700 cpsi Katalysator	49
		4.3.	2	Umrechnung	52

4	.4 Ver	gleich mit experimentellen Daten	60
	4.4.1	Rechnung mit konstanter Wandtemperatur	60
	4.4.2	Rechnung mit variabler Wandtemperatur	62
5	Zusamm	enfassung	64
Literaturverzeichnis			

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: CPOX-Reformer für die katalytische Partialoxidation von n-Oktan an einem
mit Rhodium beschichteten Wabenkörper 17
Abbildung 2.2: Numerische Modellierung von Strömungen
Abbildung 2.3: Schematische Vorgehensweise beim Upwind-Verfahren 2. Ordnung 25
Abbildung 3.1: Schematische Abbildung des Reaktors
Abbildung 3.2: Schematische Seitenansicht des Reaktors mit Sonden-Absaugemesstechnik 29
Abbildung 3.3: Monolithischer Wabenkörper mit Washcoatbeschichtung
Abbildung 3.4: Experimentell bestimmte Temperaturprofil (Ethanol-CPOX)
Abbildung 3.5: Typisches Rechengitter
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Rechengebietes34
Abbildung 3.7 . Vier der insgesamt neun verwendeten Rechengebiete für die Simulation der
Rückwirkung der Sonde
Abbildung 4.1 : Gemessene und berechnete Konzentrationen am Kanalende in Abhängigkeit
vom C/O Verhältnis
Abbildung 4.2: Molenbrüche der Ethanol-CPOX Hauptprodukte und Ethanolverbrauch über
der Kanallänge
Abbildung 4.3 : Molenbrüche der Ethanol-CPOX Nebenprodukte über der Kanallänge mit
und ohne Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen
Abbildung 4.4 : Isoplot der Geschwindigkeit in z-Richtung in der Kanalmittelebene
Abbildung 4.5: Abmessungen von Kanal und Sonde (700 cpsi)
Abbildung 4.6: Geschwindigkeitsprofilbildung vor dem Einlass des Monolithen und
Geschwindigkeitsverteilung im Strömungsgebiet
Abbildung 4.7: Abmessungen von Kanal und Sonde (600 cpsi)
Abbildung 4.8: Verweilzeitverteilung entlang der Kanäle
Abbildung 4.9: Molenbrüche der einzelnen Komponenten des Gasgemisches über der
Kanallänge in Form von Isoploten für den 700 cpsi Katalysator
Abbildung 4.10: Vergleich der Gasgemischkomponenten bei verschiedene
Absaugungsgeschwindigkeit an der Sondenspitze und im Referenzkanal
Abbildung 4.11: Verweilzeit über Kanallänge für den 600 cpsi Katalysator für den
Referenzkanal und den Kanal mit Sonde
Abbildung 4.12: Molenbrüche der Gaskomponenten an der Sondenspitze und im
Referenzkanal über der Kanallänge
Abbildung 4.13: Verweilzeit über der Kanallänge für den 600 cpsi Katalysator für den
Referenzkanal und den Sondenkanal
Abbildung 4.14: Molenbrüche der Gaskomponenten an der Sondenspitze über der
Kanallänge bei verschiedene Absauggeschwindigkeiten
Abbildung 4.15: Geschwindigkeit in z-Richtung im Sondenkanal und im Referenzkanal bei
Absaugung mit U _s =2 m/s

Abbildung 4.16: Verweilzeit und Wasserstoffmolenbruch im Sondenkanal und im
Referenzkanal bei verschiedenen Absauggeschwindigkeiten
Abbildung 4.17: Geschwindigkeit in z-Richtung im Sondenkanal und im Referenzkanal bei
Absaugung mit U _s =25 m/s
Abbildung 4.18: Verweilzeit und Wasserstoffmolenbruch im geschlossenen Sondenkanal und
im Referenzkanal bei verschiedenen Absaugungsgeschwindigkeiten
Abbildung 4.19: Zellgeometrie eines Monolithen
Abbildung 4.20: Vergleich der analytisch und numerisch gefundenen
Umrechnungsfunktionen
Abbildung 4.21: Vergleich der mit der Umrechnungsfunktion transformierten
Konzentrationen des Sondenkanals mit denen des Referenzkanals
Abbildung 4.22: Vergleich der numerisch und analytisch berechneten Umrechnungsfunktion
mit und ohne Absaugung der Sonde
Abbildung 4.23: Vergleich der numerisch berechneten Umrechnungsfunktionen für konstante
Wandtemperatur und mit Wandtemperaturprofil
Abbildung 4.24: Vergleich der Experimentergebnisse und Simulationsresultaten mit
Anwendung der Umrechnungsfunktion
Abbildung 4.25: Temperaturprofile Entlang des Monolithen
Abbildung 4.26: Vergleich zwischen Experiment und Simulation mit Anwendung der
Umrechnungsfunktion bei $F_{kat/geo} = 5$ und Polynomfunktion für die Temperatur

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
А	Fläche	[m²]
А	Querschnitt des Kanals	$[m^2]$
$A_{\rm F}$	freier Kanalquerschnitt	[m ²]
A _r	Präexponentieller Faktor	[-]
B_i	Bulk-(Festkörper)Spezies	[-]
c _p	spezifische, isobare Wärmekapazität	$[J/(kg\cdot K)]$
d	Durchmesser	[m]
$D_{i,m}$	Diffusionskoeffizient	[m²/s]
D	Charakteristische Länge	[m]
Е	Energie	[J]
Er	Aktivierungsenergie	[J/mol]
\mathbf{f}_{i}	Freiheitsgrad	[-]
F	Kraft	[N]
F _{kat/geo}	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	[-]
g	Erdbeschleunigung	$[m/s^2]$
G_i	Gasphasenspezies	[-]
h	Enthalpie	[J/kg]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	$[mol,m^{-3}]$
k	Fenningskoeffizient	[-]
K _{f,r}	Geschwindigkeitskonstante	[mol,m,s]
L	Kanallänge	[m]
L _{cap}	Länge der Sonde im Kanal	[m]
m	Masse	[kg]
М	Massenstrom	[kg/s]
M_{w}	Molarmasse	[kg/m]
Ν	Gesamtanzahl der Spezies	[-]
р	Druck	[Pa]
ģ	Wärmestromdichte	$[J/(m^2 \cdot s)]$
R	Universelle Gaskonstante	[J/(mol·K)]
S _i	Adsorbierte Oberflächenspezies	[-]

t	Zeit	[s]
Т	Temperatur	[K]
u	Geschwindigkeit	[m/s]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
<i>॑</i> V	Volumenstrom	$[m^3/s]$
Y	Molenbruch	[-]

Griechische Formelzeichen

Bedeutung	Einheit
Temperaturexponent	[-]
Diffusionskoeffizient	[-]
dynamische Viskosität	$[kg/(m \cdot s)]$
kinematische Viskosität	[m²/s]
Dichte	[kg/m ³]
Oberflächenspannung	[kg/s ²]
Spannungstensor	[N/m²]
Verweilzeit	[s]
Strömungsgröße	[-]
	Bedeutung Temperaturexponent Diffusionskoeffizient dynamische Viskosität kinematische Viskosität Dichte Oberflächenspannung Spannungstensor Verweilzeit Strömungsgröße

Dimensionslose Kennzahlen

D 11 7 11	$\mathbf{R}_{o} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{d} = \text{Trägheitskräfte}$
Reynolds-Zahl	$\kappa = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{2}$ Zähigkeitskräfte
Schmidt Zahl	$S_{c} = \frac{v}{v} = Impulstransport$
Schindt-Zain	$SC = \frac{D}{D} = \frac{1}{Stofftransport}$

Glossar

Abkürzung	Bedeutung
APU	Axuiliary Power Unit
CFD	Computational Fluid Dynamics
CPOX	Catalytic Partial Oxidation
cpsi	Channel per square inch
CH ₄	Methan
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
СО	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
FVV	Finite-Volumen-Verfahren
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
N_2	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
PEMF	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
ppi	Pores per inch
Rh	Rhodium
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
UDF	User Defined Functions

Indizes

Index	Bedeutung
c, ch	auf Sondenkanal bezogene Größen
cap	auf Sonde bezogene Größen
ch	Channel
eff	effektiv
lam	laminar
ref	auf Referenzkanal bezogene Größen
1	auf den Kanalabschnitt der die Sonde beinhaltet bezogene Größen
2	auf den Abschnitt nach der Sondenspitze bis zum Ende des Kanals bezogene Größe

1 Einleitung

Als katalytische Partialoxidation wird die heterogen katalysierte Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff zu Synthesegas (H_2 , CO) bezeichnet. Für die Brutto-Reaktionsgleichung lässt sich schreiben (Gl. 1-1):

$$C_n H_m + \frac{n}{2} O_2 \to n \ CO + \frac{m}{2} H_2 \ . \tag{1-1}$$

Synthesegas wird für eine große Zahl an technischen Prozessen als Ausgangsstoff verwendet. Beispiele sind die Ammoniaksynthese, die Synthese von Methanol, die Fischer–Tropsch– Synthese und die Oxosynthese [1].

Ein weiteres Anwendungsgebiet von Synthesegas ist die Verwendung als Brennstoff für Brennstoffzellen in mobilen Stromerzeugern. Mobile Stromerzeuger können unter anderem in Kraftfahrzeugen als APUs (Auxiliary Power Unit) verwendet werden. Diese APUs setzen sich aus einer Brennstoffzelle und einem vorgeschalteten Reformer, der den Wasserstoff für die Brennstoffzelle generiert, zusammen [2].

Durch die autotherme Betriebsweise eignet sich die katalytische Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen zur Versorgung von Brennstoffzellen mittels kompakter Reformer (CPOX-Reformer) in mobilen Anwendungen [3].

Im Kraftfahrzeugbereich erscheint insbesondere die Stromversorgung der Bordelektronik konventioneller Fahrzeug über sogenannte APUs attraktiv. Die on-board Reformierung hat die Vorteile, dass kein zusätzlicher Brennstoff für die Brennstoffzelle mitgeführt werden muss und dass das für Benzin und Diesel bereits bestehende Versorgungsnetz genutzt werden kann. [2,4]. Je nach Brennstoffzellentyp können bei Kombination mit der katalytischen Partialoxidation elektrische Wirkungsgrade von 45 - 60 % erreicht werden (s. Tab. 1.1). Gegenwärtig erfolgt die Stromerzeugung auf Basis induktionsbasierter Generatoren ("Lichtmaschine") [5].

Tabelle 1.1: Effizienz unterschiedlicher Stromerzeuger bei der Konversion der chemischen Energie von Kraftstoffen in elektrische Energie. [5]

Stromerzeuger	Wirkungsgrad [%]
Lichtmaschine	3-9
Motorbetriebener mobiler Stromgenerator	16
Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen	45-50
Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzellen	55-60

Im Rahmen des europäischen Forschungsprojektes KIC InnoEnergy SYNCON wird untersucht, wie ein CPOX-Reformer ausgelegt werden muss, um als Systemkomponente einer APU eingesetzt werden zu können. Dafür ist die genaue Kenntnis der im Reformer stattfindenden Vorgänge erforderlich.

Bei der Umwandlung komplexer Kraftstoffe treten Probleme wie Verkokung und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte auf. Es bietet sich daher an, zunächst auf einen einfacheren Kraftstoff wie Methan zurückzugreifen.

Methan ist die Hauptkomponente von Erdgas. Die hohe Attraktivität der CPOX von Methan liegt auch in der Möglichkeit einer direkten Produktion flüssiger Rohstoffe aus dem Synthesegas abseits von Verbundstandorten begründet. Beispielhaft seien entlegene Erdgasfelder genannt [5].

Ein weiterer im Projekt untersuchter Ausgangsbrennstoff zur Verwendung in CPOX-Reformern ist Ethanol. Ethanol kann leicht in großen Mengen durch Fermentation von Biomasse gewonnen werden. Außerdem hat Ethanol eine hohe Energiedichte und eine geringe Toxizität. Durch Umwandlung des Ethanols in wasserstoffreiches Gas, kann es als eine Wasserstoffquelle für den Einsatz in verschiedene Brennstoffzellen verwendet werden [6].

Bei dem in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten CPOX-Reformer wird als eigentlicher Reaktor ein katalytisch beschichteter Monolith verwendet. Zur Analyse der CPOX wird eine Absaugmesstechnik eingesetzt, bei der eine dünne Sonde in einen einzelnen Kanal des Monolithen eingeführt wird. Damit können an verschiedenen Stellen innerhalb eines Kanales Gase abgesaugt und analysiert werden. Dadurch wird es möglich, die Speziesund Temperaturprofile innerhalb des Monolithen zu messen.

Hauptziel der Arbeit ist, zu bestimmen, wie groß die Rückwirkung der Sonde auf die gemessenen Werte ist bzw. ob die Messwerte der Sonde die im Monolith real vorhandenen Spezieskonzentrationen tatsächlich wiederspiegeln.

Hierzu werden zwei verschiedene Berechnungswerkzeuge verwendet. Mit dem Programmpaket DETCHEM [7] lassen sich die in einem einzelnen Kanal eines katalytisch beschichteten Monolithen stattfindenden Vorgänge berechnen. Die Simulation kann hierbei in einer oder auch in zwei Ortsdimensionen erfolgen. Durch den Vergleich der Ergebnisse mit dem Experiment kann überprüft werden, inwieweit die verschiedenen Reaktionsmechanismen für die weitere Arbeit verwendbar sind. Das reale Strömungssystem ist jedoch aufgrund der vorhandenen Sonde dreidimensional. Mit dem CFD-Programm (Computational Fluid Dynamics = Numerische Strömungsmechanik) ANSYS FLUENT [8] werden die Gasströmung und die bei einer CPOX mit Methan ablaufenden Reaktionen in einem Monolithen, der eine Sonde enthält, simuliert. Dadurch soll die Rückwirkung der Sonde auf die Messwerte quantifiziert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 CPOX Reformer

Die katalytische Partialoxidation (CPOX) von Kraftstoffen in CPOX-Reformern kann zur Erzeugung von Wasserstoff zur Speisung von Brennstoffzellen in mobilen Stromerzeugern, sogenannten Auxiliary Power Units bzw. APUs verwendet werden. APUs, die in Kraftfahrzeugen verwendet werden sollen, bestehen zum einen aus einem Reformer, der aus chemischen Grundstoffen Wasserstoff gewinnt und zum anderen aus einer Brennstoffzelle, die aus dem Wasserstoff nutzbaren Strom erzeugt. Im Reformer wird der Rohstoff mit Hilfe eines Katalysators zu einem Gemisch umgesetzt, das hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid besteht, dem sog. Synthesegas. Der für den Reformer verwendete Rohstoff ist der gleiche, der auch zum Betrieb des Verbrennungsmotors genutzt wird. Hierdurch muss lediglich ein gut verfügbarer, im Fahrzeug bereits mitgeführter Kraftstoff verwendet werden. Für die on-board Reformierung sind u.a. CPOX-Reformer (Catalytic Partial Oxidation) geplant [9,10]. Als Brennstoffzellen sind sowohl SOFCs (Solide Oxide Fuel Cells) als auch PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) geeignet. [10,11] Diese effiziente Art der Stromerzeugung ist ein Ansatz zur Verringerung des Verbrauchs fossiler Brennstoffe und der Emission von Treibhausgasen [12].



Abbildung 2.1: CPOX-Reformer für die katalytische Partialoxidation von n-Oktan an einem mit Rhodium beschichteten Wabenkörper [5]

2.1.1 CPOX-Mechanismen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der CPOX von Methan und Ethanol an Rhodium. Um die Umsetzung des Brennstoffs am Katalysator zu beschreiben [13], wurden Oberflächenreaktionsmechanismen verwendet. Diese setzen sich aus Absorptionsschritten, Oberflächenreaktionen und Desorptionsschritten zusammen. Im Folgenden sind die Elementarreaktionen der einzelnen Teilschritte des für Methan verwendete Mechanismus aufgeführt, bei denen (S) für Oberflächenspezies steht (s. Tab 2.1).

Reaktionen	A [mol, cm, s, K] ^a	${f S}_{1}^{0}\left[- ight]$	E _A [kJ/mol]
Adsorptionsreaktionen:			
$H_2 + 2Rh(s) \rightarrow 2H(s)$		0,01	0,0
$O_2 + 2Rh(s) \rightarrow 2O(s)$		0,01	0,0
$CH_4 + Rh(s) \rightarrow CH_4(s)$		$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,0
$H_2O + Rh(s) \rightarrow H_2O(s)$		$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,0
$\operatorname{CO}_2 + \operatorname{Rh}(s) \to \operatorname{CO}_2(s)$		$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,0
$\operatorname{CO} + \operatorname{Rh}(s) \to \operatorname{CO}(s)$		$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,0
Desorptionsreaktionen:			
$2\mathbf{H}(s) \rightarrow \mathbf{H}_2 + 2\mathbf{R}\mathbf{h}(s)$	$3,0 \cdot 10^{21}$		77,8
$2O(s) \rightarrow O_2 + 2Rh(s)$	$1, 3 \cdot 10^{22}$		355,2
$H_2O(s) \rightarrow H_2O + \mathbf{Rh}(s)$	$6, 0 \cdot 10^{13}$		45,0
$\operatorname{CO}(s) \to \operatorname{CO} + \operatorname{Rh}(s)$	$1, 0 \cdot 10^{13}$		133,4
CO(s)			
$\operatorname{CO}_2(s) \to \operatorname{CO}_2 + \operatorname{Rh}(s)$	$1,0 \cdot 10^{8}$		21,7
$CH_4(s) \rightarrow CH_4 + Rh(s)$	$2,0 \cdot 10^{14}$		25,1
Oberflächenreaktionen:			
$H(s) + O(s) \rightarrow OH(s) + Rh(s)$	$5,0 \cdot 10^{22}$		83,7
$OH(s) + Rh(s) \rightarrow H(s) + O(s)$	$3,0 \cdot 10^{20}$		37,7
$H(s) + OH(s) \rightarrow H_2O(s) + Rh(s)$	$3,0 \cdot 10^{20}$		33,5
$H_2O(s) + Rh(s) \rightarrow H(s) + OH(s)$	$5,0 \cdot 10^{22}$		106,4
$OH(s) + OH(s) \rightarrow H_2O(s) + O(s)$	$3,0 \cdot 10^{21}$		100,8
$H_2O(s) + O(s) \rightarrow 2OH(s)$	$3,0 \cdot 10^{21}$		224,2
$C(s) + O(s) \rightarrow CO(s) + Rh(s)$	$5, 2 \cdot 10^{23}$		97,9
$\operatorname{CO}(s) + \operatorname{Rh}(s) \to \operatorname{C}(s) + \operatorname{O}(s)$	$2, 5 \cdot 10^{21}$		169,0
CO(s)		-	
$CO(s) + O(s) \rightarrow CO_2(s) + Rh(s)$	$1, 0 \cdot 10^{20}$		121,6
CO(s)			
$\operatorname{CO}_2(s) + \operatorname{Rh}(s) \to \operatorname{CO}(s) + \operatorname{O}(s)$	$3, 0 \cdot 10^{21}$		115,3
$\mathrm{CO}(s) + \mathrm{H}(s) \rightarrow \mathrm{HCO}(s) + \mathrm{Rh}(s)$	$5,0 \cdot 10^{19}$		108,9
$\mathrm{HCO}(s) + \mathrm{Rh}(s) \to \mathrm{CO}(s) + \mathrm{H}(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$		

Tabelle 2.1: Oberflächenmechanismus der partiellen Oxidation und der autothermen Reformierung von Methan auf Rhodium [13]

\$ CO(<i>s</i>)		
$HCO(s) + Rh(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$3, 7 \cdot 10^{24}$	59,5
$CH(s) + O(s) \rightarrow HCO(s) + Rh(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	167,5
$CH_4(s) + Rh(s) \rightarrow CH_3(s) + H(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	61,0
$CH_3(s) + H(s) \rightarrow CH_4(s) + Rh(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	51,0
$CH_3(s) + Rh(s) \rightarrow CH_2(s) + H(s)$	$3, 7 \cdot 10^{24}$	103,0
$CH_2(s) + H(s) \rightarrow CH_3(s) + Rh(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	44,0
$CH_2(s) + Rh(s) \rightarrow CH(s) + H(s)$	$3, 7 \cdot 10^{24}$	100,0
$CH(s) + H(s) \rightarrow CH_2(s) + Rh(s)$	$3, 7 \cdot 10^{24}$	68,0
$CH(s) + Rh(s) \rightarrow C(s) + H(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	21,0
$C(s) + H(s) \rightarrow CH(s) + Rh(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	172,8
$CH_4(s) + O(s) \rightarrow CH_3(s) + OH(s)$	$1, 7 \cdot 10^{24}$	80,34
$CH_3(s) + OH(s) \rightarrow CH_4(s) + O(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	24,27
$CH_3(s) + O(s) \rightarrow CH_2(s) + OH(s)$	$3, 7 \cdot 10^{24}$	120,31
$CH_2(s) + OH(s) \rightarrow CH_3(s) + O(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	15,06
$CH_2(s) + O(s) \rightarrow CH(s) + OH(s)$	$3, 7 \cdot 10^{24}$	114,5
$CH(s) + OH(s) \rightarrow CH_2(s) + O(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	36,82
$CH(s) + O(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	30,13
$C(s) + OH(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$3, 7 \cdot 10^{21}$	136,0
a = abhängig von der Reaktionsordnung		

 $= zusätzliche Abhängigkeit der Bedeckung von <math>E_A$

Als Ethanol-CPOX Mechanismus, wurde ein am ITCP von N. Hebben entwickelter, bisher noch nicht veröffentlichter, Mechanismus verwendet [14].

2.2 Grundlagen der Modellierung

Die in Apparaten der chemischen Technik vorliegenden Bedingungen zeichnen sich meist durch ein komplexes Zusammenspiel von Wärme- und Stofftransportprozessen mit überlagerter Reaktion aus. Die numerische Modellierung von Strömungen hat zur Aufgabe, die einzelnen Vorgänge als auch ihr Zusammenspiel vorherzusagen. In Abb. 2.2 ist die Vorgehensweise schematisch dargestellt.



Abbildung 2.2: Numerische Modellierung von Strömungen[15]

Im ersten Schritt ist zunächst das zu behandelnde Problem klar zu definieren. Als zweiter Schritt muss eine geeignete mathematische Formulierung gefunden werden. Die mathematische Formulierung basiert auf einem System von Differentialgleichungen. Da analytische Lösungen derartiger Systeme von Differentialgleichungen in der Regel nicht gefunden werden können, sind numerische Lösungsmethoden erforderlich [15].

2.2.1 Grundlagen der Strömungsmodellierung

Die numerische Modellierung von Transportprozessen basiert auf physikalischen und chemischen Modellen. Die mathematische Formulierung dieser Modelle resultiert gewöhnlich in Differentialgleichungen, in denen der Transport einer Strömungsgröße beschrieben wird.

In Vektorschreibweise lautet die allgemeine Transportgleichung

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\partial t} + \operatorname{div}(\rho v\phi) = \operatorname{div}(\Gamma grad\phi) + S_{\phi}$$
(2-1)

Zeitliche Änderung Konvektion Diffusion Quellterm

wobei der Gradient eines Skalars f in kartesischen Koordinaten mit Gl 2-2 definiert ist.

$$grad(f) = \nabla f = \frac{\partial f}{\partial x}\hat{e}_x + \frac{\partial f}{\partial y}\hat{e}_y + \frac{\partial f}{\partial z}\hat{e}_z$$
(2-2)

Dabei ist für die abhängige Variable Φ die jeweils interessierende Strömungsgröße einzusetzen. Γ ist der zugehörige Diffusionskoeffizient [15].

Navier-Stokes-Gleichungen

Im allgemeinen Sprachgebrauch werden die Erhaltungsgleichungen von Masse, Impuls und Energie als Navier–Stokes–Gleichungen bezeichnet. Sie sind die allgemeinsten Bewegungsgleichungen von Fluiden und bilden ein gekoppeltes nichtlineares Differentialgleichungssystem.

Massenerhaltungsgleichung (Kontinuitätsgleichung):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \, \vec{v} \,) = 0 \tag{2-3}$$

Impulserhaltungsgleichung :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{v}) + \nabla \cdot (\rho\vec{v}\vec{v}) = -\nabla_{p} + \nabla \cdot (\bar{\bar{\tau}}) + \rho\vec{g} + \vec{F}$$
(2-4)

Dabei ist p der statistische Druck, $\overline{\overline{\tau}}$ der Spannungstensor und $\rho \overline{g}$ und \overline{F} sind die Gravitationskraft und äußeren Kräfte.

Energieerhaltungsgleichung :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot \left(\vec{v}(\rho E + \rho)\right) = \nabla \cdot \left(k_{eff}\nabla T - \sum_{j}h_{j}\vec{J}_{j} + (\bar{\bar{\tau}}\cdot\vec{v})\right) + S_{h}$$
(2-5)

mit

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2},$$
 (2-6)

wobei die Enthalpie *h* für ein ideales Gas wie folgt lautet:

$$h = \sum_{j} Y_{j} h_{j} . (2-7)$$

Dabei ist k_{eff} , die effektive Wärmeleitfähigkeit und \vec{J}_j ist der Diffusionsfluss der Spezies j. Die ersten drei Terme auf der rechten Seite in Gl. 2-5 beschreiben die Energieübertragung durch Wärmeleitung, durch Diffusion der Spezies und durch viskose Dissipation. S_h repräsentiert die Wärmefreisetzung von chemischen Reaktionen und anderen Quellen.

Aufenthaltszeitgleichung :

Um die bei der CPOX stattfindenden Vorgänge zu analysieren, wurde eine zusätzliche Transportgleichung für die lokale Aufenthaltszeit τ in den CFD-Code FLUENT implementiert und bei den Simulationen mit gelöst. Diese Größe gibt die Zeit an, die ein Masseteilchen benötigt, um von seinem Eintritt in das Strömungssystem zu einem bestimmten Ort zu gelangen. Da diese Eigenschaft an die Masse gebunden ist, kann dafür eine Transportgleichung formuliert werden. Sie lautet:

$$\frac{\partial(\rho\tau)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho v\tau) = \operatorname{div}\left(\frac{\mu}{\sigma}grad\tau\right) + \rho.$$
(2-8)

Hier ist μ die dynamische Viskosität und σ die Schmidzahl [16].

2.2.2 Grundlagen der Modellierung chemischer Reaktionen

Ausgangspunkt der Betrachtung ist die

Erhaltungsgleichung für Spezies :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i .$$
(2-9)

 R_i gibt die Nettoreaktionsgeschwindigkeit der Spezies *i* an. S_i ist die Summe der Spezieserzeugung durch die dispergierte Phase und andere benutzerdefinierten Quellen. Der diffusive Transport wird wie folgt angesetzt:

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} .$$
(2-10)

 $D_{i,m}$ steht für den Stoffdiffusionskoeffizienten der Spezies *i* in der Mischung. $D_{T,i}$ beschreibt den thermischen Diffusionskoeffizienten.

In dieser Arbeit geht es um ein System von heterogenen katalytischen Reaktionen. Die für die durchgeführten Rechnungen verwendeten Ansätze werden im Folgenden aufgeführt:

Oberflächenreaktionen:

Für Gasphasenreaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit auf volumetrischer Basis definiert, für Oberflächenreaktionen ist sie auf Basis einer Fläche definiert. Heterogen katalysierte Reaktionen setzen sich aus chemischen und rein physikalischen Reaktionsschritten zusammen. Damit der katalytische Prozess ablaufen kann, müssen die Edukte zum Katalysator transportiert werden. Neben der eigentlichen chemischen Reaktion sind somit Diffusions- Adsorptions- und Desorptionsvorgänge für den Ablauf der Gesamtreaktion von Bedeutung [17]. Die Rate von Produktion und Verbrauch wird als Quellterm in die Erhaltungsgleichung der Spezies aufgenommen.

Die r-ten Oberflächenreaktion in allgemeiner Form ist wie folgt definiert:

$$\sum_{i=1}^{N_g} g'_{i,r} G_i + \sum_{i=1}^{N_b} b'_{i,r} B_i + \sum_{i=1}^{N_s} s'_{i,r} S_i \Rightarrow \sum_{i=1}^{N_g} g''_{i,r} G_i + \sum_{i=1}^{N_b} b''_{i,r} B_i + \sum_{i=1}^{N_s} s''_{i,r} S_i$$
(2-11)

 G_i, B_i und S_i repräsentieren die Gasphasenspezies, die Bulk-(Festkörper)Spezies und die adsorbierten Oberflächenspezies. N_g, N_b und N_s sind die Gesamtzahlen der Spezies. $g'_{i,r}$, $b'_{i,r}$ und $s'_{i,r}$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten jeder Eduktspezies *i*, $g''_{i,r}, b''_{i,r}$ und $s''_{i,r}$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten von jeder Produktspezies.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der r-ten Reaktion lautet:

$$\mathcal{R}_{r} = k_{f,r} \left(\prod_{i=1}^{N_{g}} [C_{i}]_{wall}^{\eta'_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_{s}} [S_{i}]_{wall}^{\eta'_{i,s,r}} \right),$$
(2-12)

dabei beschreibt $[\]_{wall}$ die molare Konzentration der oberflächenadsorbierten Spezies und η'_i ist der Exponent der Edukte in Reaktion.

Die Netto-Reaktionsgeschwindigkeit der Produktion oder des Verbrauchs jeder Spezies ist:

$$R_{i,gas} = \sum_{r=1}^{N} (g_{i,r}'' - g_{i,r}') \mathcal{R}_r, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_g$$
(2-13)

$$R_{i,bulk} = \sum_{r=1}^{N} (b_{i,r}^{\prime\prime} - b_{i,r}^{\prime}) \mathcal{R}_{r}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_{b}$$
(2-14)

$$R_{i,site} = \sum_{r=1}^{N} (s_{i,r}'' - s_{i,r}') \mathcal{R}_r, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_s$$
(2-15)

Für den Geschwindigkeitskoeffizient $k_{f,r}$ der Reaktion r gilt nach dem für Oberflächenreaktionen erweiterten Arrhenius-Ansatz:

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta r} e^{-\frac{E_r}{RT}}.$$
(2-16)

 A_r ist ein präexponentieller Faktor, β_r ein Temperaturexponent, E_r die Aktivierungsenergie und *R* die universelle Gaskonstante.

2.2.3 Numerische Lösung der Differentialgleichungen

Wie gezeigt wurde, bilden die in der Modellbildung gewonnenen mathematischen Beziehungen zur Beschreibung von Strömungen i.a. ein System von gekoppelten, nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen. Analytische Lösungen eines solchen Systems von Differentialgleichungen können in der Regel nicht gefunden werden; Hier sind numerische Lösungsmethoden erforderlich [15]. Dies erfordert eine räumliche und zeitliche Diskretisierung, die jedoch immer einen gewissen Diskretisierungsfehler nach sich zieht.

Die am häufigsten verwendete Diskretisierungsmethoden sind:

- · Finite-Differenzen-Verfahren
- · Finite-Elemente-Verfahren

· Finite-Volumen-Verfahren

Beim **Finite-Volumen-Verfahren** (FVV) werden die zu lösenden Transportgleichungen zunächst über ein fiktives finites Volumen integriert. Das bedeutet, dass hier die integrale Form der Transportgleichungen der eigentliche Ausgangspunkt ist. Dieses Verfahren hat den Vorteil konservativ zu sein, d. h. die Massenerhaltung ist in jedem Kontrollvolumen implizit erfüllt [16]. Diese ist auch die Basis des verwendeten CFD-Code ANSYS FLUENT eingesetzt.

Die verschiedenen Terme der Transportgleichungen werden auf unterschiedliche Weise diskretisiert. Die Diffusionsterme werden mit dem zentralen Differenzansatz diskretisiert. Um die Flüsse an den Kontrollvolumengrenzen zu bestimmen, werden die transportierten Variablen an diesen Flächen benötigt. Diese sind jedoch nur im Zentrum der Volumina vorhanden und müssen deshalb auf die Oberflächen interpoliert werden.

Diskretisierung der konvektiven Terme

Es gibt verschiedene Methoden zur Diskretisierung der konvektiven Terme bei Finite-Volumen-Verfahren. Die in ANSYS FLUENT einfachste verwendete Methode ist das Upwind-Verfahren.

Das Upwind-Verfahren ergibt sich, wenn der Verlauf von Φ durch eine Treppenfunktion approximiert wird. φ_e wird dabei in Abhängigkeit von der Richtung des Massenflusses wie folgt bestimmt.

$$\varphi_e = \varphi_p \qquad \text{falls} \quad \dot{m}_e > 0,$$

(2-17)

Wenn die Transportrichtung annähernd senkrecht zur Kontrollvolum-Seite liegt, ist die aus dem Upwind-Verfahren resultierende Approximation der konvektiven Flüsse vergleichsweise gut. Andernfalls ist die Approximation sehr ungenau. Für große Massenflüsse (d. h. große Geschwindigkeiten) kann es dann notwendig werden, sehr feine Gitter (d. h. $x_e - x_p$ sehr klein) für die Berechnung zu verwenden, um die Lösung mit einer noch ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen [18].

 $\varphi_e = \varphi_E$ falls $\dot{m}_e < 0$.

Um Finite Volumenverfahren höherer Genauigkeit zu erhalten, wird für die Berechnungen in ANSYS FLUENT unter anderem das Upwind-Verfahren 2. Ordnung verwendet. Dabei werden die Werte φ_e mittels der Werte von φ an den beiden zwei stromaufseitig liegenden Nachbarn extrapoliert (s. Abb. 2.3) [19].

$$\varphi_{e} = \begin{cases} \varphi_{E} + \frac{(\delta_{x})_{e+}}{(\delta_{x})_{ee}} (\varphi_{E} - \varphi_{EE}) \\ \varphi_{P} + \frac{(\delta_{x})_{e-}}{(\delta_{x})_{w}} (\varphi_{P} - \varphi_{w}) \end{cases}$$
(2-18)



Abbildung 2.3: Schematische Vorgehensweise beim Upwind-Verfahren 2. Ordnung [19]

2.2.4 ANSYS FLUENT

FLUENT ist ein kommerzielles CFD–Programm der Firma ANSYS 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. Ein wichtiger Schritt beim Aufsetzen einer Rechnung mit FLUENT die Definition der physikalischen Eigenschaften der Fluid.

In Tab. 2.2 sind die im FLUENT bereitgestellten Fluideigenschaften für verschiedene physikalische Probleme aufgeführt.

Problem	Parameter/Eigenschaften	Optionen
Strömung	Dichte Viskosität	konstant, ideales Gasgesetz, konstant
Strömung und Wärmeübertragung	Dichte Viskosität Wärmekapazität Wärmeleitfähigkeit	ideales Gasgesetz oder $\rho(T)$ $\mu(T)$, kinetische Theorie $C_p(T)$, kinetische Theorie K(T), kinetische Theorie
Strömung und Stoffübertragung	Dichte Viskosität Stoffdiffusionskoeffizient	ideales Gasgesetz oder $\rho(m)$ $\mu(m)$, kinetische Theorie $D_{i,m}$ oder $D_{i,j}$, kinetische Theorie
Strömung, Wärme und Stoff Übertragung	Dichte Viskosität Wärmekapazität Wärmeleitfähigkeit Stoffdiffusionskoeffizient Bildungsenthalpie	Ideales Gasgesetz oder $\rho(T,m)$ $\mu(T,m)$, kinetische Theorie $C_p(T,m)$, kinetische Theorie K(T,m), kinetische Theorie $D_{i,m}$ oder $D_{i,j}$, kinetische Theorie h_i^0

 Tabelle 2.2: Von ANSYS FLUENT bereitgestellte Fluideigenschaften [20]

Bei der vorliegenden Arbeit handelt sich um eine laminare Strömung mit überlagerter Wärme- und Stoffübertragung sowie zusätzlichen chemischen Reaktionen.

Die für die durchgeführten Rechnungen verwendeten Eigenschaften und die ihnen zugrunde liegenden Modelle werden in den folgenden Tabellen 2.3 und 2.4 aufgelistet:

Eigenschaft	Modell	Formel
Dichte	ideales Gasgesetz	$\rho = \frac{P_{op}}{\frac{R}{M_w}T}$
Viskosität	kinetische Theorie	$\mu = 2.67 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{M_w T}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$
Wärmekapazität	kinetische Theorie	$c_{p,i} = \frac{1}{2} \frac{R}{M_{w,i}} (f_i + 2)$
Wärmeleitfähigkeit	kinetische Theorie	$k = \frac{15}{4} \frac{R}{M_{w}} \mu \left[\frac{15}{4} \frac{C_{p} M_{w}}{R} + \frac{1}{3} \right]$

Tabelle 2.3: Verwendete Modelle für eine einzelne Spezies [20]

Tabelle 2.4: Verwendete Modelle für eine Gasgemisch [20]

Eigenschaft	Modell	Formel
Dichte	Inkompressiblesideales Gas	$\rho = \frac{1}{\sum_{i} \frac{Y_i}{\rho_i}}$
Viskosität	Ideales Gasmischungsgesetz	$\mu = \sum_{i} \frac{X_i \mu_i}{\sum_j X_i \varphi_{i,j}}$
Wärmekapazität	Mischungsgesetz	$C_p = \sum_i Y_i C_{p,i}$
Wärmeleitfähigkeit	Ideales Gasmischungsgesetz	$K = \sum_{i} \frac{X_i K_i}{\sum_j X_i \varphi_{i,j}}$
Stoffdiffusionskoeffizient	Kinetische Theorie	$D_{i,j} = 0.0188 \frac{\left[T^{3}(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}})\right]^{1/2}}{P_{abs}\sigma_{ij}^{2}\Omega_{\rm D}}$

In den tabellierten Formeln ist

$$\varphi_{i,j} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_{w,j}}{M_{w,i}}\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8\left(1 + \frac{M_{w,i}}{M_{w,j}}\right)\right]^{1/2}}$$
(2-19)

und Ω , σ sind Lennard-Jones Parameter.

2.2.5 DETCHEM

von Das Fundament von DETCHEM bilden die Routinen zur Berechnung 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-Reaktionsmodelle Verfügung, die in übergeordnete und zur Strömungssimulationsprogramme eingebunden werden können. Durch die DETCHEM-Library werden alle Spezies und Reaktionsmechanismen verwaltet [7,21].

Das für diese Arbeit verwendete *DETCHEM^{Plug}* berechnet eindimensionale Strömungen, in denen sowohl Gasphasen als auch Oberflächenreaktionen stattfinden. Es können auch Massen– und Wärmetransferkoeffizienten berücksichtigt werden, also die Diffusion und Wärmeleitung senkrecht zur Strömungsrichtung berechnet werden. Es ist eine Behandlung unter isothermen, nichtisothermen, adiabatischen und nichtadiabatischen Bedingungen möglich [22].

Im Rahmen der Arbeit wurde weiterhin das Programm *DETCHEM^{Channel}* verwendet. Hierbei wird die chemische reagierende Gasströmung in einem Kanal auf Basis der Grenzschicht-Gleichungen und somit zweidimensional berechnet [7].

3 Numerische Berechnung des CPOX-Reformers

3.1 Reaktor

Im Experiment wird als Reaktor ein Rohr aus Quarzglas verwendet (Außendurchmesser = 21,5 mm; Innendurchmesser = 19,5 mm; Länge L = 500 mm), in welches der beschichtete Monolith platziert wird. Dieser besteht aus einem mit einem γ Aluminiumoxid-Washcoat beschichteten Wabenkörper aus Cordierit als Material; (L = 10 mm; Durchmesser D = 19 mm; Zelldichte = 600 cpsi) mit Rhodium als katalytisch aktiver Komponente im Washcoat.

In Abbildung 3.1 ist der prinzipielle Aufbau des Reaktors schematisch dargestellt. Ein unbeschichteter Schwamm (Al₂O₃; Porendichte = 85 ppi (pores per inch); L = 10 mm, D = 19 mm) vor dem Katalysator diente als vorderer Hitzeschild und zur Vergleichmäßig der Strömung. Hinter dem Katalysator wurde ein unbeschichteter Wabenkörper (Cordierit; Zelldichte = 600 cpsi; L = 10 mm; D = 19 mm) als hinterer Hitzeschild eingesetzt.

Zur Vermeidung eines Bypasses und als thermische Isolierung wurden der Katalysator und die Hitzeschilder mit Glasfaserpapier zur Reaktorwand abgedichtet. Eine zusätzliche thermische Isolierung erfolgte durch eine 1 cm dicke Isolierung aus Quarzglaswolle, die außen um den Reaktor auf der Höhe des Katalysators und der Hitzeschilder angebracht war.

Zur Regelung der Temperatur am Katalysator beim Zünden der Reaktion und zur thermischen Isolierung befand sich das Reaktionsrohr in einem Klapprohrofen (L = 350 mm). Dadurch wurde die Gasmischung im Reaktorzulauf auf ca. 200°C erwärmt [23].



Abbildung 3.1: Schematische Abbildung des Reaktors [5]

Für die Reaktionsanalytik wurde in einem Kanal des Reaktors eine Sonde eingesetzt, die es ermöglichte aus dem Gasgemisch im Monolithen Proben abzusaugen. Abbildung 3.2 zeigt das Prinzip der verwendeten Messtechnik. Durch die Verschiebung der Sonde innerhalb des Kanals konnten an verschiedenen Positionen innerhalb des Monolithen Gasproben entnommen werden. Dadurch war es möglich, die Spezies-und Temperaturprofile entlang eines einzelnen Kanales des Monolithen zu messen.



Abbildung 3.2: Schematische Seitenansicht des Reaktors mit Sonden-Absaugemesstechnik [24]

In Tabelle 3.1 sind die Spezifikationen des verwendeten Reaktors im Detail aufgeführt.

Katalysator	Rh 600 cpsi	Vorderes Hitzeschild	Schwamm
Träger Material Zelldichte [cpsi] Kanaldurchmesser [µm]	Cordierit 600 875	Zelldichte [ppi] Porengröße [mm] Länge [cm]	80 0.3175 1
Wandstärke [µm]	80	Hinteres Hitzeschild	Monolith
Länge [mm]	10	Zelldichte [cpsi]	400
Washcoat		Länge [cm]	1
Material	γ -Al ₂ O ₃	Glasrohr	
Washcoatdicke [µm]	40	Innendurchmesser [mm]	19,5
BET Oberfläche $[m^2/g]$	27,7	Außendurchmesser [mm]	21,5
Mittl. Porendurchmesser [nm]	23,4	Sonde	
Aktive Komponente		Innendurchmesser [µm]	100
Edelmetall	Rhodium	Außendurchmesser [µm]	170
Beladung [mg/cm ³]	4,23		

Tabelle 3.1: Spezifikationen des verwendeten Modellreaktors

Abbildung 3.3 zeigt einen typischen monolithischen Wabenkörper mit der Detailaufnahme dessen Querschnitt.



Abbildung 3.3: Monolithischer Wabenkörper mit Washcoatbeschichtung [25]

3.2 Randbedingungen

3.2.1 Methan-CPOX

Die Berechnungen wurden mit den Programmen DETCHEM und FLUENT durchgeführt. Die dazu notwendigen Randwerte wurden aus dem Experiment entnommen bzw. aus den experimentell ermittelten Daten berechnet. Falls nicht anders angegeben, wurden die in Tab. 3.2 angegebenen Werte verwendet. Hierbei ist C/O das Molenbruchverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff am Einlass des Monolithen und $F_{cat/geo}$ beschreibt das Verhältnis der von Rhodium bedeckten Fläche zur geometrischen Fläche des Monolithen. Dieser Wert wurde für die Berechnungen angepasst.

C/O	1,0	0,9	0,8
Volumenstrom	4 slpm	4 slpm	4 slpm
O ₂ Molenbruch	0,0666	0,072	0,077
CH ₄ Molenbruch	0,133	0,128	0,123
N ₂ Molenbruch	0,8	0,8	0,8
Gastemperatur am Einlass	873K	873K	873K
eines Kanales			
Wandtemperatur eines Kanals	973K, lineares T-Profil	Lineares T-Profil	Lineares T-Profil
Druck	1 bar	1 bar	1 bar
F _{cat/geo}	2	2	2

 Tabelle 3.2: Verwendete Randbedingungen [23]

Die für die Simulation verwendeten Temperaturprofile wurden aus den experimentellen Daten [23] entnommen. Als Beispiele sind in Abb. 3.4 bei der Untersuchung der Ethanol-CPOX gemessene Temperaturprofile dargestellt. Der Monolith befindet sich im Bereich zwischen 0-10 mm. Die durchgezogene Linien repräsentieren die Wandtemperatur und die gepunkteten Linien die Gastemperatur. Zur Rechnung wurde der Verlauf der Wandtemperatur näherungsweise durch eine lineare Funktion approximiert.



Abbildung 3.4: Experimentell bestimmte Temperaturprofil (Ethanol-CPOX)

Unter vorliegenden Bedingungen ist der Einfluss von Gasphasenreaktionen bei der CPOX von Methan vernachlässigbar [26].

Besonders wichtig für die Simulation ist die Kenntnis des Strömungszustandes im System. Durch die Berechnung der Reynoldszahl (Gleichung 3-1) kann ermittelt werden, ob eine laminare oder turbulente Strömung vorliegt:

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d}{\eta} \,. \tag{3-1}$$

Die einzelnen Formelzeichen stehen für folgende Größen: ρ ist Dichte des Fluides, *u* querschnittsgemittelte Strömungsgeschwindigkeit, *d* charakteristische Länge des Rohres und η dynamische Viskosität.

Nach [27] gilt für Rohre, dass bis zu einer Reynoldszahl von 2320 eine laminare Strömung vorliegt. Die Berechnungen für den unter 3.1 beschriebenen Reaktor erfolgten für zwei verschiedene Katalysatorstrukturen mit jeweils 600 bzw. 700 cpsi. Bei den vorliegenden Untersuchungen lag die Reynoldszahl bei etwa 40, d. h. dass die Strömung in den Kanälen des Monolithen laminar ist.

3.2.2 Ethanol-CPOX

Der verwendete Reaktor und Katalysator ist gleich wie beim Methan-CPOX. Die Simulationen wurden hier mit Hilfe DETCHEM^{Channel} durchgeführt. Dies ermöglicht im Vergleich zu DETCHEM^{Plug} die Berücksichtigung radialer Gradienten in einem Kanal (2d-Simulation). die Berechnungen wurden für C/O-Verhältnis gleich 0,65 durchgeführt. Dafür verwendete Werte und Bedingungen sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Variable	Wert
Volumenstrom	4 slpm
O ₂ Molenbruch	0,101
CH₄ Molenbruch	0.098

 Tabelle 3.3: Verwendete Randbedingungen [23]

N₂ Molenbruch

Druck

F_{cat/geo}

Temperatur Einlass

Wandtemperatur des Kanals

Im Gegensatz zur Methan-CPOX sind unter den gegebenen Randbedingungen Gasphasenreaktionen nicht vernachlässigbar und wurden berücksichtigt.

Lineares T-Profil

Wie bei der Methan-CPOX liegt die Strömung hier im laminaren Bereich.

0,8 795K

1 bar 15

3.3 Rechengebiet und Vorgehensweise

Das Rechengebiet für die Berechnungen des Einzelkanals in DETCHEM umfasst folgende geometrische Parameter: Form, Länge und Durchmesser.

Für die Berechnung mit FLUENT ist es nötig das Rechengebiet in Form von einem Rechengitter zu importieren. Der Gittererzeugung erfolgte mit dem Programm ANSYS ICEM [28] (s. Abb. 3.4).

3.3.1 Gittergenerierung

Bei der Generierung eines Rechengitters wird wie folgt vorgegangen:

- Festlegen der Geometrie des Strömungsgebietes (Punkte, Linien, Flächen)
- Erzeugung einer Blockstruktur, welche geeignet ist, die Geometrie abzubilden
- Zuordnung der Blockstruktur zur Strömungsgeometrie durch sogenannte "Projektionen"
- Festlegung der Knotenanzahl und Knotenverteilung und allen Blockkanten. Dabei ist darauf zu achten, dass die Auflösung in Gebieten, in denen große Gradienten erwartet werden, feiner ist.
- Gittergenerierung
- Prüfung des Gitters im Hinblick auf Zellenzahl, Zellwinkel, Längenverhältnisse usw.
- Umwandlung des Gitters in ein unstrukturiertes Gitter zur Verwendung in FLUENT
- Ausschreiben des Gitters



Als Berechnungsgrundlage zur Simulation wurde ein Ausschnitt von 25 Kanälen aus dem Kern des Monolithen gewählt. Dabei wurde die Sonde im Zentrum des kubischen Ausschnittes platziert. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wurde nur ein Viertel des Quaders als Rechengebiet definiert (s. Abb. 3.5) an allen Mantelflächen liegen Symmetriebedingungen vor. Zusätzlich wurde vor dem Monolith eine Einströmzone von einem Zentimeter Länge mit in das Rechengebiet aufgenommen.

Tab. 3.3 zeigt die geometrischen Abmessungen der untersuchten Monolithen sowie typische Zellanzahlen der generierten Rechengitter [23].

Tabelle 3.4: Spezifikationen der untersuchten Monolithen

Struktur	Kanaldurchmesser [µm]	Wandstärke [µm]	Washcoatdicke [µm]	Zellanzahl
700 cpsi	600	30	10	600000
600 cpsi	875	80	40	700000

3.3.2 Vorgehensweise für den Monolithen mit 700 cpsi

Für den Katalysator mit 700 cpsi wurden drei verschiedene Positionen für die Sonde, am Kanalanfang, Kanalmitte und Kanalende, festgelegt. Grundsätzlich galt es zu untersuchen, ob sich der Volumenstrom bzw. die Verweilzeit durch die Einführung der Sonde in den Kanal ändert. Zur Ermittlung der Änderungen, welche durch die Sonde auf die Verweilzeit bzw. auf den Reaktionsablaufs verursacht werden könnten, wurden zunächst Simulationen mit und ohne Absaugung in der Mitte des Kanals durchgeführt. Anschließend wurden diese Ergebnisse mit den Resultaten von einem Kanal verglichen, der keine Absaugsonde enthielt.

Ziel dieser Simulationen war es, Lösungsansätze zu finden, um die Rückwirkung der Absaugsonde auf das System zu verringern.

3.3.3 Vorgehensweise für den Monolithen mit 600 cpsi

In experimentellen Untersuchungen wurde der 600 cpsi Katalysator eingesetzt. Um einen besseren Vergleich mit experimentellen Befunden zu erreichen, wurden 9 Rechengitter für 9 unterschiedliche Positionen der Sondenspitze entlang des Kanales generiert. Abb. 3.6 zeigt das Rechengebiet für vier verschiedene Sondenpositionen. Der Einströmrand liegt jeweils links, die Auslassquerschnitte der einzelnen Kanäle liegen jeweils rechts. Die Sonde ist jeweils an der linken unteren Ecke des Rechengebietes zu erkennen (siehe rote Ellipse). Wie wurden zuvor beim 700 cpsi-Monolithen zunächst Volumenstrombzw. Verweilzeitänderungen, die durch die Absaugsonde hervorgerufen werden, näher betrachtet und deren Wirkung auf den Reaktionsablauf genauer untersucht. Für jede Konfiguration wurden Rechnungen ohne Absaugung und mit verschiedenen Absauggeschwindigkeiten durchgeführt. Aus den Ergebnissen, die vom Kanal mit bzw. ohne Sonde (Referenzkanal) erhalten wurden, wurde eine Funktion abgeleitet, welche es erlaubt, die jeweiligen Speziesprofile ineinander umzurechnen. Das heißt, die, Funktion, soll es ermöglichen durch Messungen im Sondenkanal Aussagen über den Reaktionsablauf im Referenzkanal zu treffen. Eine Weitere Funktion wurde auch mit einer analytischen Berechnung ermittelt.



Abbildung 3.7: Vier der insgesamt neun verwendeten Rechengebiete für die Simulation der Rückwirkung der Sonde. a) Sondenposition=2,5 mm; b) Sondenposition=5 mm; c) Sondenposition=7,5 mm; d) Sondenposition=10 mm

4 Diskussion der Simulationsergebnisse

4.1 Berechnung eines einzelnen Kanals mit DETCHEM und FLUENT

4.1.1 Methan-CPOX

Um die Verwendbarkeit des Methan-CPOX-Mechanismus für die Simulationen zu überprüfen, wurde die reaktive Strömung in einem einzelnen Kanal des Monolithen mit DETCHEM und FLUENT für verschiedene C/O-Werte berechnet und die Resultate mit experimentellen Ergebnissen verglichen. In Abbildung 4.1 sind die Molenbrüche der Hauptprodukte der Methan-CPOX (aus Experiment und Rechnung) dargestellt. Bereits auf den ersten Blick wird deutlich, dass die experimentell ermittelten Werte sowohl in Bezug auf die absoluten Molenbrüche als auch auf deren jeweilige Tendenzen durch die beiden Simulationen sehr gut reproduziert werden können. Dies bedeutet, dass der verwendete



Abbildung 4.1: Gemessene [23] und berechnete Konzentrationen am Kanalende in Abhängigkeit vom C/O Verhältnis.

Mechanismus, der in Kapitel 2 vorgestellt wurde, sehr gut in der Lage ist, die experimentell ermittelten Daten vorherzusagen. Die gute Übereinstimmung zwischen den mit DETCHEM (1D) und FLUENT (3D) ermittelten Werte mit den Messdaten zeigt weiterhin, dass die in den jeweiligen Rechnungen gewählten Randbedingungen (s. Tab 3.2), Stoffwerte und Modelle konsistent sind. Aus der guten Übereinstimmung der Rechenergebnisse untereinander lässt sich darüber hinaus ableiten, dass die Verwendung eines 3D-Codes (FLUENT) gegenüber einen 1D-Code (DETCHEM^{Plug}) für die vorliegenden Bedingungen keine Verbesserung bringt. Der Einfluss des Wärme- und Stoffaustausches in radialer Richtung wurde dabei bei der 1D-Rechnung berücksichtigt.

4.1.2 Ethanol-CPOX

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen, wie sich die Haupt- und Nebenprodukte bei der Ethanol-CPOX mit C/O=0,65 entlang des Kanals entwickeln. Die strichpunktierten Linien zeigen die Ergebnisse des Experimentes und die durchzogenen Linien sind die aus den Simulationen resultierenden Ergebnisse.

Die berechneten Endwerte der Hauptspezies zeigen eine sehr gute quantitative Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (Abb. 4.2). Auffällig ist, dass die anfänglichen Gradienten bei der Messung viel größer sind und die entsprechenden Endwerte viel schneller erreicht werden. Dies deutet auf einen Verweilzeiteffekt hin. Durch eine entsprechende Transformation würden die Messwerte zu größeren axialen Positionen hin verschoben (s. Kap. 4).

Dieses Phänomen wird aber nicht durch die Simulation abgebildet. Einige Gründe, die diese Abweichungen möglicherweise verursachen könnten sind:

- I. Durch das Experiment bedingte Ursachen
 - 1. Einfluss der Sonde im Kanal, welche zum früheren Verbrauch der Edukte und daraufhin zur früheren Entstehung von Produkten im Vergleich zum leeren Kanal führt.
 - 2. Axiale oder radiale Abweichungen bei der Einstellung der Sondenposition
 - 3. Im Kanal schrägstehende Sonde bzw. Sondenkrümmungen
 - 4. Ungleichmäßige Katalysatorbeschichtung
 - 5. Abweichungen der Ist-Werte von den Soll-Werten bei der Edukt-Dosierung
 - 6. Fehler bei der Gasanalyse
- II. Simulationseinschränkungen und –annahmen
 - 1. Annahme eines konstanten Temperaturprofils entlang des Monolithen
 - 2. Abweichung des verwendeten $F_{cat/geo}$ Wertes (s. Tab. 3.2) von der Realität
 - 3. Keine Berücksichtigung eines Washcoates
 - 4. Schwächen des verwendeten Gasphasenmechanismus und des Oberflächenmechanismus
 - 5. Keine Berücksichtigung der Zuströmung incl. der darin ablaufenden Gasphasenreaktionen

Da bei der Ethanol-CPOX unter den experimentellen Bedingungen die Reaktionen in der Gasphase nicht vernachlässigbar sind, ergibt sich hieraus die Produktion von geringen Mengen an Acetaldehyd, Methan und Ethen. Die Molenbrüche dieser Produkte sind experimentell und numerisch mit und ohne Gasphasenreaktionen bestimmt worden und sind in Abb. 4.3 dargestellt.



Abbildung 4.2: Molenbrüche der Ethanol-CPOX Hauptprodukte und Ethanolverbrauch über der Kanallänge - - - Experiment [23], — Detchem-Simulation

Für den in Abb. 4.3 gezeigten Vergleich der Zwischenprodukte ist die Übereinstimmung weit schlechter. Die betrachteten Spezies werden bei der Rechnung erst sehr viel später gebildet als im Experiment und nur langsam wieder abgebaut (Ethan sogar gar nicht). Die Konzentrationen sind für Methan und Ethan in vergleichbarer Höhe, für CH₃CHO jedoch zu klein.

Eine axiale Verschiebung der Produktkurven des Sondenkanals ist auch hier deutlich. Die Gegenüberstellung der Rechnung mit Gasphasenmechanismus (links) zeigt, dass die in der Gasphase ablaufenden Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen und zur Bildung der Zwischenprodukte beitragen.



Abbildung 4.3: Molenbrüche der Ethanol-CPOX Nebenprodukte über der Kanallänge (- - - Experiment [23], — Detchem-Simulation) mit Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen (links), ohne Berücksichtigung der Gasphasenreaktionen (rechts)

4.2 Untersuchung des Einflusses der Sonde

Wie bereits dargelegt, ist das Hauptziel dieser Arbeit die Untersuchung der Rückwirkung der im Experiment verwendeten Sonde auf die gemessenen Werte. Daher wird zunächst der Sondeneinfluss auf die Volumenströme bei isothermen Bedingungen und ohne chemische Reaktionen für beide Monolithen (700 und 600 cpsi) bestimmt. Dies erfolgt anfänglich ohne Absaugung. Im nächsten Schritt wird der Einfluss der Volumenströme bzw. der Aufenthaltszeit auf den Reaktionsablauf und die dazugehörigen Produkte ermittelt. Danach wird untersucht, inwieweit die Absaugung die Messwerte beeinflusst.

4.2.1 Berechnung der isothermen Strömung ohne Reaktion

Bei isothermen Bedingungen wurde zunächst bestimmt, welcher Unterschied in Bezug auf die Volumenströme zwischen einem normalen Kanal, dem sogenannten Referenzkanal, und dem die Sonde enthaltenden Kanal (Sondenkanal) besteht. Die unterschiedlichen Kanalabmessungen der Monolithen (600 und 700 cpsi) lassen unterschiedliche Volumenstromverhältnisse erwarten.

4.2.1.1 Monolith mit 700 cpsi

Abbildung 4.4 zeigt das Feld der Geschwindigkeit in z-Richtung für drei verschiedene Sondenpositionen (oben: Sonde reicht bis Kanalende, Mitte: Sonde reicht bis Kanalmitte, unten: Sonde endet am Eintritt). Da die Ränder jeder Teilabbildung den bei der Beschreibung der Randbedingungen erläuterten Symmetrieachsen entsprechen, ist sowohl der weitere Referenzkanal am oberen, als auch der Sondenkanal am unteren Bildrand nur zur Hälfte abgebildet.



Abbildung 4.4: Isoplot der Geschwindigkeit in z-Richtung in der Kanalmittelebene

Aus Abbildung 4.4 ist zu ersehen, dass die Strömungsgeschwindigkeit und damit auch der Volumenstrom im Sondenkanal umso kleiner werden, je weiter sich die Sonde im Kanal befindet. Beispielsweise weist das Medium im ersten Fall, bei dem sich die Sonde ganz im Kanal befindet, eine deutlich geringere Geschwindigkeit und deshalb auch einen kleineren Volumenstrom auf als das Medium in den anderen Kanälen. Dieser Unterschied ist für verschiedene Einlassgeschwindigkeiten im Bereich von 0,2 m/s bis 1,0 m/s in Tabelle 4.1 dargestellt. Zusätzlich ist das Volumenstromverhältnis (Verhältnis zwischen dem Volumenstrom des Sondenkanals zum Referenzkanal) mit angegeben.

Tabelle	4.1:	Über	den	Querschnitt	gemittelte	Auslassgeschwindigkeiten	für	Sonden-	und	Referenzkanal	sowie
Volume	nstro	mverh	ältnis	se bei verschi	edenen Ein	lassgeschwindigkeiten					

Einlassgeschwindigkeit [m/s]	Auslassgeschwindigkeit Referenzkanal [m/s]	Auslassgeschwindigkeit Sondenkanal [m/s]	Volumenstromverhältnis
0,2	0,253	0,091	0,33
0,4	0,496	0,181	0,33
0,6	0,765	0,184	0,34
0,8	1,022	0,386	0,34
1,0	1,281	0,49	0,35

Alle angegebenen Daten gelten für den Fall, in dem die Sonde bis zum Ende in den Kanal eingeführt wurde. Die Werte zeigen, dass der Volumenstrom im Sondenkanal nur etwa ein Drittel des Volumenstromes im Referenzkanal beträgt. Bei überlagerter Reaktion können die Vorgänge im Sondenkanal daher von denjenigen in anderen Kanälen stark abweichen Es ist auch zu entnehmen, dass die Variation der Einlassgeschwindigkeit keinen Einfluss auf das Verhältnis der Volumenströme der Vergleichskanäle hat. Im folgenden Abschnitt wird das Volumenstromverhältnis mit analytischen Berechnungen bestimmt.

Analytische Berechnung der Volumenstromverhältnisse

Für den Druckverlust einer ausgebildeten laminaren Rohrströmung gilt [29].

$$\Delta P = \frac{\rho}{2} u^2 \frac{l}{D} \lambda_{lam}, \quad \lambda_{lam} = \frac{64}{Re} \quad . \tag{4-1}$$

Dabei ist ρ die Dichte des Fluides, *u* die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, D die charakteristische Länge, *l* die Kanallänge und λ_{lam} , der Verlustkoeffizient. *Re* repräsentiert die Reynoldszahl (s. Gl. 3-1).

Im Weiteren werden die in den zwei Kanälen vorliegenden Bedingungen verglichen.

Da der Vordruck bei allen Kanälen gleich ist, muss daher auch der Druckverlust für alle Kanäle gleich sein.

$$\Delta P_{ref} = \Delta P_{\rm c,ch} \tag{4-2}$$

Die Indizes *ref* und *c,ch* repräsentieren auf den Referenzkanal und auf den Sondenkanal (capillary channel) bezogene Größen.

Gl. 3-1, 4-1 und 4-2 ergeben zusammen:

$$\frac{\Delta P_{c,ch}}{\Delta P_{ref}} = 1 = \frac{u_{c,ch}}{u_{ref}} \frac{D^2 r_{ef}}{D^2 c_{c,ch}}.$$
(4-3)

Der sog. charakteristische Durchmesser D des Ersatzrundrohres ergibt sich aus der Bedingung gleichen Druckabfalles. Das äquivalente Ersatzrundrohr ist also so festzulegen, dass es bei gleicher Länge L und gleicher Strömungsverhältnisse den gleichen Druckverlust aufweist wie das technisch eingesetzte Rohr beliebigen Querschnitts [27].

Für den charakteristischen Durchmesser D gilt

$$D = \frac{4 \cdot A}{U}, \tag{4-4}$$

dabei ist A Strömungsquerschnitt des nichtkreisförmigen Rohres (Unrundrohr) und U der benetzte Umfang des nichtkreisförmigen Rohres, d. h. die Umfangslänge, an der das Fluid die Unrund-Berandung berührt [27].

Aus Gl 4-4 lassen sich der charakteristische Durchmesser für den Referenzkanal sowie Sondenkanal wie folgt berechnen.

$$D_{ref} = \frac{4 \cdot d_{ref}^2}{4 \cdot d_{ref}} = d_{ref}$$
(4-5)

$$D_{c,ch} = \frac{4(d_{ref}^2 - \pi/4 d_{cap}^2)}{(4d_{ref} + \pi d_{cap})}.$$
(4-6)

wobei d_{ref} die Kanalhöhe und d_{cap} Sondendurchmesser ist. Die Indizes *cap* bezieht sich auf den Sonde Größen

Gleichung (4-3) führt nun zu:

$$\Rightarrow \frac{u_{\rm c,ch}}{u_{\rm ref}} = \frac{D_{c,ch}^2}{d_{ref}^2} = \left(\frac{3.8 \times 10^{-4}}{5.2 \times 10^{-4}}\right)^2 = 0.53 \tag{4-7}$$

Für den Volumenstrom \dot{V} gilt

$$\dot{V} = u \cdot A , \qquad (4-8)$$

mit *u* als mittlere Strömungsgeschwindigkeit und *A* als Querschnittsfläche.

Mit dieser Formel lässt sich bei bekannter Querschnittsfläche (Rohre, Kanäle) der Volumenstrom errechnen, wenn die Fließgeschwindigkeit an einem Ort gemessen wird.

Aufgrund der Abmessungen der Kanäle und der Sonde (s. Abb. 4.5) ergibt sich für A_{ref} und $A_{c,ch\,:}$

$$A_{\rm ref} = (520 \times 10^{-6} \text{ m})^2 = 2.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$A_{\rm c,ch} = (520 \times 10^{-6} \text{ m})^2 - \pi (\frac{170}{2} \times 10^{-6} \text{ m})^2 = 2.47 \times 10^{-7} \text{ m}^2 . \qquad (4.9)$$

Dr=520 µm

Abbildung 4.5: Abmessungen von Kanal und Sonde (700 cpsi)

Aus Gl. 4-4 bis 4-6 ergibt sich das analytisch berechnete Volumenstromverhältnis der Kanäle zu

$$\frac{\dot{v}_{c,ch}}{\dot{v}_{ref}} = \frac{u_{c,ch}}{u_{ref}} \frac{A_{c,ch}}{A_{ref}} = 0.53 \times 0.91 = 0.48 .$$
(4-10)

Die Differenz der Verhältnisse der Volumenströme von ungefähr 28% zwischen der analytischen Berechnung und den numerischen Simulationen (s. Tab.4.1) resultiert aus der Reibung an der äußeren Sondenwand. Dieser Effekt wird in den analytischen Berechnungen nicht berücksichtigt.

Das durch die Reibung verursachte Geschwindigkeitsprofil ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Die Geschwindigkeit des Mediums an der Sondenwand ist Null und steigt bis auf 0,7 m/s am Eintritt des benachbarten Kanals. Das heißt, dass das Medium mit einer kleineren Geschwindigkeit in den Sondenkanal eintritt.



Abbildung 4.6: Geschwindigkeitsprofilbildung vor dem Einlass des Monolithen (links), Geschwindigkeitsverteilung [m/s] im Strömungsgebiet (rechts)

4.2.1.2 Monolith mit 600 cpsi

Wie zuvor wurde für verschiedene Sondenpositionen im Kanal die Auslassgeschwindigkeiten sowohl für einen Referenzkanal als auch für den Sondenkanal ermittelt. Das Flächenverhältnis zwischen Sonden- und Referenzkanal ist aufgrund der größeren Kanalabmessung höher als bei 700 cpsi (s. Abb. 4.5, 4.7), und liegt bei ca. 96%. In Tab. 4.2 sind wiederum die Auslassgeschwindigkeiten der zwei verglichenen Kanäle und das sich einstellende Volumenstromverhältnis angegeben. Hier wurde jedoch bei konstanter Anströmgeschwindigkeit von U=0,4 m/s die Position der Sondenspitze im Sondenkanal verändert. Bei z=0 befindet sich die Spitze am Kanaleingang, bei z=10 mm am Kanalende.



Dref=795 µm

Abbildung 4.7: Abmessungen von Kanal und Sonde (600 cpsi)

Sondenposition in Kanal	Auslassgeschwindigkeit	Auslassgeschwindigkeit	
[mm]	Referenzkanal	Sondenkanal	Volumenstromverhältnis
	[m/s]	[m/s]	
0,0	1,216	1,27	0,96
1,25	1,045	1,27	0,82
2,50	0,961	1,27	0,75
3,75	0,873	1,28	0,68
5,00	0,805	1,28	0,62
6,25	0,738	1,28	0,57
7,50	0,683	1,29	0,52
8,75	0,635	1,29	0,49
10,0	0,620	1,29	0,45

Tabelle 4.2: Geschwindigkeiten und Volumenstromverhältnisse für Sonden- und Referenzkanal bei verschiedenen Sondenpositionen

Aus Tab. 4.2 ist zu ersehen, dass der Volumenstrom im Sondenkanal bei einer Position der Sondenspitze von z=10 mm (Sonde ist ganz in den Kanal eingeführt) nur 45% des Volumenstromes im Referenzkanal beträgt. Des Weiteren ist den Werten zu entnehmen, dass bei einer am Kanaleinlass positionierten Sonde (Sondenposition = 0.0 mm), der durch den Sondenkanal durchgelassene Volumenstrom lediglich um 4% gegenüber dem Referenzkanal verringert wird. Daraus lässt sich ableiten, dass die Wahrscheinlichkeit, mit einer Sonde richtige Werte zu messen, umso geringer wird, je tiefer diese in den Kanal geschoben wird. Diese Aussage wird im folgenden Abschnitt genauer diskutiert.

4.2.2 Untersuchung des Sondeneinflusses auf den Reaktionsablauf

Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, spielt die Präsenz der Sonde und ihre Position im Kanal eine große Rolle. Durch diese wird der Volumenstrom im Kanal mit Sonde im Vergleich zu leeren Kanälen reduziert. Daher ist eine genauere Betrachtung der Sonden-Rückwirkung auf die ablaufende Reaktionen und die entstehenden Produkte erforderlich.

Ein wichtiger Parameter, der direkt vom Volumenstrom abhängt und bei der Beschreibung der Reaktionsabläufe eine wichtige Rolle spielt, ist die *Verweilzeit*. Für die Verweilzeit am Kanalende gilt bei konstanten Volumenstrom

$$\tau = \frac{V}{V} \text{ bzw. } \tau = \frac{L}{u} . \tag{4-11}$$

 \dot{V} Ist hierbei der Volumenstrom, V das Kanalvolumen, L die Kanallänge und u die querschnittsgemittelte Geschwindigkeit.

Deshalb wird im Folgenden der Einfluss der Sonde auf die Verweilzeit des Mediums im Kanal betrachtet.

4.2.2.1 Monolith mit 700 cpsi

der

welcher

In Abbildung 4.8 ist die Verweilzeit des Gases für den Fall, in der die Sonde bis zur Mitte des Kanals reicht, für die Oberflächen des Rechengebietes abgebildet. Die Verweilzeit wurde mit Gleichung 2-8 in FLUENT berechnet. Der Randwert der Verweilzeitgleichung am Einlass des Strömungsgebietes wird zu Null gesetzt. Die Verweilzeit wird lediglich während derjenigen physikalischen Zeitspanne aufsummiert, die zwischen dem Eintritt der Gasmischung in den Monolithen und deren Austritt verstreicht. Dies wurde durch eine



UDS (User-defined Subroutine) realisiert, in Abbildung 4.8: Verweilzeitverteilung entlang der Kanäle [s]

Transportgleichung nur innerhalb der Kanäle (z>0) aktiviert wurde.

Ouellterm

Wie zu erwarten, ist der Verweilzeitanstieg entlang des Kanals mit der Sonde deutlich größer als in den anderen Kanälen. Dies führt nach Gleichung 2-9 zu abweichenden Konzentrationsprofilen der Spezies im Vergleich zu den leeren Kanälen.

der

In folgender Abbildung 4.9 sind die Molenbrüche der einzelnen Komponenten des Gasgemisches über die Kanallänge in Form von 2D-Isoplots durch die Kanalmittelebene zu sehen. Der Anteil der Hauptprodukte, also Wasserstoff und Kohlenmonoxid, nimmt entlang des Kanals bzw. mit zunehmender Aufenthaltszeit zu, während der Anteil der Edukte CH₄

und O₂ abnimmt. Ein nahezu vollständiger Umsatz des Sauerstoffs wird sehr schnell, d. h. auf kurzer Strecke erreicht.



Abbildung 4.9: Molenbrüche der einzelnen Komponenten des Gasgemisches über der Kanallänge in Form von Isoploten.für den 700 cpsi Katalysator a) Wasserstoff, b) Kohlenmonoxid, c) Kohlendioxid, d) Wasser, e) Methan und f) Sauerstoff

Charakteristisch für eine CPOX ist, dass durch die Umsetzung von Methan zunächst Wasser gebildet wird und dieses nach folgend durch den Steam-Reforming Prozess wieder abgebaut wird. Die Bilder zeigen auch, dass die Konzentrationen, abgesehen vom Einlassbereich, in erster Näherung als eindimensional bezeichnet werden können.

Die unterschiedlichen Molenbrücheprofile des die Sonde beinhaltenden Kanals gegenüber anderen Kanälen beweisen die Rückwirkung der Sonde auf die stattfindenden Reaktionen. Im Sondenkanal wird mehr Wasserstoff und Kohlenmonoxid entlang des Kanals produziert und mehr Methan verbraucht. Es entsteht aber auch weniger Wasser in diesem Kanal im Vergleich mit anderen Kanälen.

Einfluss der Absaugung

Wie bereits erwähnt, beschreiben alle bisher gezeigten Ergebnisse das Verhalten der reaktiven Strömung in dem Kanal mit der Sonde, jedoch ohne Absaugung der Gase durch diese. Im Experiment wurde durch die Sonde ein Volumenstrom von 0,5-1 ml/min abgesaugt. Das ergibt eine Absaugungsgeschwindigkeit von 1,06-2,12 m/s an der Sondenspitze. Hierfür wurden Simulationen durchgeführt in denen ein Teil des im Kanal existierenden Mediums mit verschiedenen Absauggeschwindigkeiten durch die Sonde abgesaugt wurde. Die Simulationen erfolgten für den Fall, in der die Sonde bis zur Mitte des Kanals reicht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

In der Grafik sind die Molenbrüche der einzelnen Komponenten an der Sondenspitze, wo die Absaugung stattfindet und für die gleiche Position eines Referenzkanals aufgetragen. Die Differenz zwischen den Werten des Referenzkanals und dem Kanal mit der Sonde sind dabei deutlich zu erkennen.



Abbildung 4.10: Vergleich der Gasgemischkomponenten bei verschiedene Absaugungsgeschwindigkeit an der Sondenspitze und im Referenzkanal

Die Grafik zeigt, dass die Erhöhung der Absauggeschwindigkeit bis zu 5 m/s (4,25 ml/min) keinen Einfluss auf die Molenbrüche der Gaskomponenten im Sondenkanal hat. Der Einfluss der Absaugung kann somit vernachlässigt werden.

4.2.2.2 Monolith mit 600 cpsi

Auch für dem Monolithen mit 600 cpsi wurden Simulationen durchgeführt, um den Einfluss der Sonde auf die Konzentrationen zu erfassen. Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Volumenstromdifferenz zwischen dem Kanal mit Sonde und leeren Kanälen signifikant ist, obwohl die Differenz des freien Querschnitts nicht sehr groß ist. Diese Differenz beträgt etwa 4% des Querschnitts eines freien Kanals.

Im Abb. 4.11 und 4.12 sind die Ergebnisse der Berechnungen gezeigt. Die kleineren Volumenströme im Kanal mit der Sonde führen zu größeren Aufenthaltszeiten des Gases und daraus resultieren abweichende Konzentrationsprofile im Vergleich zu freien Kanälen. Die in Abbildung 4.8 dargestellten Kurven zeigen, wie sich die Verweilzeit des Gases entlang der Kanäle ändert. Der Unterschied zwischen dem Sondenkanal und den Referenzkanal ist deutlich.

Abbildung 4.9 zeigt die Abweichungen der Speziesmolenbrüche des Kanals mit Sonde von den Werten eines Referenzkanals. Alle Werte des Sondenkanales zeigen eine schnellere Zunahme bzw. Abnahme im Vergleich mit den entsprechenden Werten des Referenzkanals, bis auf CO₂, dessen Molenbruch in beiden Kanälen nahezu konstant ist.



Abbildung 4.11: Verweilzeit über Kanallänge für den 600 cpsi Katalysator für den Referenzkanal und den Kanal mit Sonde



Abbildung 4.12: Molenbrüche der Gaskomponenten an der Sondenspitze und im Referenzkanal über der Kanallänge

Einfluss der Absaugung

Wie auch für den 700 cpsi Monolithen wurden auch für den 600 cpsi Monolithen Simulationen mit unterschiedlichen Absauggeschwindigkeiten (1, 2,5 und 5 m/s) durchgeführt, um den Einfluss des Absaugvorgangs abzuschätzen. Die Abbildungen 4.13 und 4.14 zeigen die Ergebnisse dieser Simulationen. Der Vergleich der mit und ohne Absaugung berechneten Konzentrationen an der Sondenspitze zeigt, dass die Absaugung bis zu einer Absaugrate von 5 m/s, d. h. 4,2 ml/min, keinen großen Einfluss auf den Reaktionsablauf hat. Es ist zu sehen, dass die sich unter Verwendung verschiedener Absauggeschwindigkeit (Us=0, 1, 2,5, 5 m/s) ergebenden Verläufe der Speziesmolenbrüche nahezu identisch sind. Das heißt, auch im Fall mit überlagerter Reaktion kann der Einfluss der Absaugung vernachlässigt werden.



Abbildung 4.13: Verweilzeit über der Kanallänge für den 600 cpsi Katalysator für den Referenzkanal und den Sondenkanal



Abbildung 4.14: Molenbrüche der Gaskomponenten an der Sondenspitze über der Kanallänge bei verschiedene Absauggeschwindigkeiten

4.3 Methoden zur Minimierung des sondenbedingten Messfehler

Bisher wurde gezeigt, dass der Einfluss der Sonde auf die Messwerte nicht vernachlässigbar ist und dass das Ausmaß des Einflusses stark von der Position der Sonde im Kanal abhängt. Um genauere Messwerte zu erhalten wurde nach Möglichkeiten gesucht, den verfälschenden Einfluss der Sonde während der Experimente zu verringern.

Untersuchte Möglichkeiten sind:

- 1. Änderung des Experimentes
 - Erhöhung der Absauggeschwindigkeit
 - Absaugung im geschlossenen Kanal
- 2. Umrechnung der Messwerte

4.3.1 Erhöhung der Absauggeschwindigkeit für den 700 cpsi Katalysator

Eine Erhöhung der Absauggeschwindigkeit führt zur Reduzierung der Verweilzeit des Mediums im Kanal. Hierdurch sollten im idealen Fall die Konzentrationsprofile der Spezies im jedem Abschnitt des Kanals mit denen der Referenzkanäle übereinstimmen. In dieser Arbeit wurden verschiedene Absauggeschwindigkeiten von 1 m/s bis 20 m/s anhand von Simulationen untersucht. Abbildung 4.15 zeigt die Geschwindigkeit in z-Richtung in der Kanalmittelebene. Zusätzlich sind einige Streichlinien (Bahnen masseloser Partikel) eingezeichnet. Der blaue Bereich an der Sondenspitze repräsentiert den Bereich negativer Geschwindigkeit, welcher durch die Absaugung entsteht.



Abbildung 4.15: Geschwindigkeit in z-Richtung im Sondenkanal und im Referenzkanal bei Absaugung mit U_s =2 m/s

In Abbildung 4.16 sind die Wasserstoffkonzentration und die Verweilzeit an der Sondenspitze über der Absauggeschwindigkeit in einem Diagramm aufgetragen. Zum Vergleich sind die Werte der gleichen Position in einem Referenzkanal eingezeichnet. Ziel ist eine Absauggeschwindigkeit zu ermitteln, bei der sich die Verläufe für den Kanal mit Sonde mit denjenigen des Referenzkanales schneiden. An diesem Punkt hätte die Absauggeschwindigkeit einen Wert erreicht, bei dem die Messwerte den tatsächlichen Werten des Referenzkanals entsprächen. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass bei kleinen Absauggeschwindigkeiten (1-5 m/s, Volumenstrom = 1- 4,2 ml/min) ein großer Unterschied zwischen den Werten der Kanäle besteht. Bei höherer Absauggeschwindigkeit von Us=15 m/s (Volumenström = 12,5 ml/min) verringert sich der Unterschied. Eine weitere Steigerung der Absauggeschwindigkeit führt jedoch zu einer Rückströmung im Kanal mit der Sonde. Dieses Phänomen ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Eine Rückströmung im Kanal würde die Messwerte verfälschen. Um die Rückströmung zu verhindern und dennoch die nötige Absauggeschwindigkeit für eine Übereinstimmung der Messwerte mit dem Referenzkanal zu ermitteln, wurde der Kanal mit der Sonde geschlossen. Das heißt, der Ausgang des Kanals wurde als Wand definiert.



Abbildung 4.16: Verweilzeit und Wasserstoffmolenbruch im Sondenkanal und im Referenzkanal bei verschiedenen Absauggeschwindigkeiten



Abbildung 4.17: Geschwindigkeit in z-Richtung im Sondenkanal und im Referenzkanal bei Absaugung mit Us=25 m/s

4.3.1.1 Absaugung im geschlossenen Kanal

In einem geschlossenen Kanal kann eine viel höhere Absauggeschwindigkeit resultiert werden, ohne eine Einsaugung vom Kanalausgang her zu beobachten. Hierdurch konnte ein Schnittpunkt der Linien in Abbildung 4.18 ermittelt werden. Bei einer Absauggeschwindigkeit von 43 m/s (=38 ml/min) ist die Konzentration von H₂ in beiden Kanälen gleich. Die Verweilzeit ist jedoch erst bei einer Geschwindigkeit von 58 m/s gleich. Der unterschiedliche Verlauf der Linien von Wasserstoffkonzentration und Verweilzeit in diesem Diagramm resultiert aus dem Diffusionsterm der Transportgleichungen. Durch Diffusion des Wasserstoffs, der im Bereich nach der Sondenspitze erzeugt wird, wird der gemessene Wert des Wasserstoffs an der Sondenspitze beeinflusst. Die durch die Simulation berechnete nötige Absauggeschwindigkeit kann jedoch bei den Experimenten nicht verwendet werden, da der abgesaugte Volumenstrom zu groß wäre. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Erhöhung der Absauggeschwindigkeiten nicht die richtige Lösung zur Minimierung der Sonden-Rückwirkung auf die Messwerte ist.



Abbildung 4.18: Verweilzeit und Wasserstoffmolenbruch im geschlossenen Sondenkanal und im Referenzkanal bei verschiedenen Absaugungsgeschwindigkeiten

4.3.2 Umrechnung

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass Erhöhung der Absaugungsgeschwindigkeit und die Methode des geschlossenen Kanals bei den Messungen nicht helfen können, den Einfluss der Sonde zu kompensieren. Da die Simulationen hierzu bei dem 700cpsi Katalysator durchgeführt wurden, kann geschlossen werden, dass diese Methode bei dem 600 cpsi Katalysator auch nicht verwendet werden kann. Es muss also, wie oben erwähnt, eine Umrechnung der Messwerte der Sondenspitze auf die entsprechende Stelle im Referenzkanal durchgeführt werden. Hierzu ist eine Funktion erforderlich, welche entweder analytisch oder durch Analyse der Simulationsergebnisse ermittelt werden kann. Die bisherigen Resultate zeigen, dass der Verlauf der Molenbrüche in den Kanälen mit und ohne Sonde gleich ist. Der Unterschied liegt in der kleineren Querschnittsfläche des Kanals mit der Sonde welches zu kleineren Volumenströmen und entsprechend zu höheren Verweilzeiten des Mediums im diesem Kanal führt. Dieser Effekt führt zu einer Verschiebung der ablaufenden Vorgänge in den vorderen Teil des Kanals relativ zum Referenzkanal. Die Messwerte müssen daher durch eine Umrechnung transformiert werden, um repräsentativ zu sein.

4.3.2.1 Ohne Absaugung

Analytische Methode

Damit ein mit Sonde gemessener Messwerte repräsentativ für eine entsprechende Position im Referenzkanal ist, sollte die Verweilzeit des Mediums an der Sondenspitze und an der vergleichbaren Stelle in Referenzkanal gleich groß sein. Weitere Parameter, wie z. B. Diffusionseffekte, radiale Gradienten oder der Einfluss von Temperaturgradienten entlang eines Kanales werden bei dieser ersten Abschätzung nicht berücksichtigt. Für die Verweilzeiten im Referenzkanal und im Sondenkanal soll gelten:

$$\tau_{ref} = \tau_{c,ch}.\tag{4-12}$$

Nach der Definition der Verweilzeit(s. Gleichung 4-11) lässt sich schreiben

$$\tau_{ref} = \frac{L_{ref}}{u_{ref}}, \qquad (4-13)$$

L_{ref} ist die Länge des Referenzkanals.

Um einen Zusammenhang zwischen den Verweilzeiten im Sondenkanal und den Referenzkanälen herzustellen, müssen die Geschwindigkeitsverhältnisse bestimmt werden. Wie bereits im Abschnitt (4.2.1.1) gezeigt wurde, ist der Druckverlust für alle Kanäle gleich groß. Laut [30] ist der Gesamtdruckverlust ΔP entlang eines Katalysatorträgers die Summe der folgenden drei Verlustkomponenten:

- 1. Druckverlust im Kanal: ΔP_{ch}
- 2. Druckverlust am Eintritt des Kanals: ΔP_{in}
- 3. Druckverlust am Austritt des Kanals: ΔP_{out}

$$\Delta P = \Delta P_{ch} + \Delta P_{in} + \Delta P_{out} \tag{4-14}$$

$$\Delta P_{ch} = 4f. \left(\frac{L}{D_{ch}}\right). \left(\frac{\rho u^2}{2}\right) \tag{4-15}$$

$$\Delta P_{in/out} = K_{in/out} \cdot \left(\frac{\rho u^2}{2}\right) \tag{4-16}$$

Hierbei ist F der dimensionlose "Fanning friction factor", L die Kanallänge, D_{ch} der charakteristische Durchmesser eines Kanals. ρ steht für Dichte des Fluides, *u* für die querschnittsgemittelte Gasgeschwindigkeit im Kanal.

Der "Fanningreibungsfaktor" f ist gemäß der folgenden Gleichung definiert [31].

$$f = K/Re \tag{4-17}$$

Querschnittsform des Kanals	K
Kreis	16,00
Quadrat	14,23
Dreieck	13,33

 K_{in} und K_{out} in Gl.4-14 sind die Reibungskoeffizienten, die nach Gl.4-18 und 4-19 zu bestimmen sind.

$$K_{in} = -0.415.\frac{A_F}{A} + 1.08\tag{4-18}$$

$$K_{out} = (1 - \frac{A_F}{A})^2 \tag{4-19}$$

Darin ist A_F/A der Teil des gesamten Querschnittfläche, der für die Durchströmung des Gases verfügbar ist (s. Gl 4-18 und Abb. 4.19).



Abbildung 4.19: Zellgeometrie eines Monolithen [32]

$$\frac{A_F}{A} = \frac{(s-w)^2}{s^2} = (1-\frac{w}{s})^2 \tag{4-20}$$

Die Kombination der Gleichungen 4.14, 4.15 und 4.16 führt zu

$$\Delta P = \left[4f.\left(\frac{L}{d_{ch}}\right) + K_{in} + K_{out}\right].\left(\frac{\rho u^2}{2}\right). \tag{4-21}$$

Da für den vorliegenden Fall K_{in} und K_{out} viel kleiner als $4f.\left(\frac{L}{d_{ch}}\right)$ sind wurden diese Terme in der Gleichung 4-21 vernachlässigt und für weitere Berechnungen wurde Gleichung 4-22 verwendet. Diese Gleichung kann in der folgenden Form geschrieben werden

$$\Delta P_{ref} = C. \left(\frac{L}{d_{ch}^2}\right) u_{ref} , \qquad (4-22)$$

wobei C ein Koeffizient ist, der die dynamische Viskosität, die Dichte und den Fenningreibungsfaktor K enthält und der für beide Kanäle gleich groß ist.

Weiterhin lässt sich für den Sondenkanal schreiben:

$$\Delta P_{c,ch} = \Delta P_1 + \Delta P_2 \tag{4-23}$$

Dabei bezieht sich der Index 1 auf den Kanalabschnitt, der die Sonde beinhaltet und der Index 2 auf den Abschnitt nach der Sondenspitze bis zum Ende des Kanals. Es ergibt sich:

$$\Delta P_1 = C. \left(\frac{L_{cap}}{(D_{c,ch})^2}\right) . u_1 \tag{4-24}$$

$$\Delta P_2 = C.\left(\frac{L-L_{cap}}{(d_{ch})^2}\right).u_2.$$
(4-25)

 $D_{c,ch}$ ist der charakteristische Durchmesser des Kanalanteiles mit Sonde und ist nach Gl. 4-6 definiert. L_{cap} repräsentiert die Länge des sich im Kanal befindenden Sondenteiles.

Der Volumenstrom in beiden Kanalabschnitten muss gleich sein

$$A_1 u_1 = A_2 u_2 \quad , \tag{4-26}$$

woraus u_1 berechnet werden kann

$$u_1 = u_2 \frac{d_{ch}^2}{d_{ch}^2 - \frac{\pi}{4} d_{cap}^2} \tag{4-27}$$

Die Einsetzung der Gleichungen (4-24) bis (4-26) in Gleichung (4-23) führt zu folgender Gleichung

$$\Rightarrow \Delta P_{c,ch} = C\left(\frac{\rho u_1^2}{2}\right) \left[\left(\frac{L_{cap}}{D_{c,ch}^2}\right) + \left(\frac{L-L_{cap}}{(d_{ch})^2}\right) \cdot \left(\frac{d_{ch}^2 - \frac{\pi}{4} d_{cap}^2}{d_{ch}^2}\right) \right].$$
(4-28)

Aus Gleichung (4.13), (4.22) und (4.28) ergibt sich

$$\frac{u_1}{u_{ref}} = \frac{\frac{L}{d_{ch}^2}}{\left(\frac{L_{cap}}{D_{c,ch}^2}\right) + \left(\frac{L-L_{cap}}{(d_{ch})^2}\right) \cdot \left(\frac{d_{ch}^2 - \frac{\pi}{4}d_{cap}^2}{d_{ch}^2}\right)}$$
(4-29)

Analog dazu ergibt sich:

$$\frac{u_2}{u_{ref}} = \frac{\frac{L}{d_{ch}^2}}{\left(\frac{L_c}{D_{c,ch}^2}\right) \cdot \left(\frac{d_{ch}^2}{d_{ch}^2 - \frac{\pi}{4} d_{cap}^2}\right) + \left(\frac{L - L_{cap}}{(d_{ch})^2}\right)} \quad .$$
(4-30)

für das Verhältnis der Geschwindigkeiten im Referenzkanal und dem Abschnitt ohne Sonde im Sondenkanal. Einsetzen der Gl. 4-30 in Gl. 4-12 und 4-13 ergibt Gl. 4-31, welche die Umrechnung einer Position im Sondenkanal zu einer entsprechenden Stelle im Referenzkanal ermöglicht.

$$\xrightarrow{(4-12,13,29)} L_{ref} = L_{cap} \left(\frac{\left(\frac{L_c}{D_{c,ch}^2}\right) + \left(\frac{L-L_{cap}}{(d_{ch})^2}\right) \cdot \left(\frac{d_{ch}^2 - \frac{\pi}{4} d_{cap}^2}{d_{ch}^2}\right)}{\frac{L}{d_{ch}^2}} \right)$$
(4-31)

Numerische Methode

Die in Abbildung 4.11 ermittelten Funktionen der Verweilzeit im Sondenkanal und Referenzkanal

$$\tau_c = 66.12L_{cap}^2 + 0.9799L_{cap} + 0.0002 \tag{4-32}$$

$$\tau_{ref} = 0.7811 L_{ref} + 0.0002 \tag{4-33}$$

wurden zur Ermittlung einer Positionsumrechnungsfunktion für die Messwerte herangezogen. Die in den Abbildungen mit angegebenen Standardabweichungen der Trendlinien zeigen, dass die berechneten Funktionen die Kurven gut beschreiben.

Aus der Gleichsetzung der Gleichungen (4-32) und (4-33) ergibt sich

$$L_{ref} = \frac{66.12L_{cap}^2 + 0.9799L_{cap}}{0.7811} \tag{4-34}$$

Vergleich von analytischer und numerischer Methode

Mit den erhaltenen Funktionen ist es möglich, einen an einer bestimmten Stelle L_{cap} gemessenen Wert einer anderen Position L_{ref} im Referenzkanal zuzuordnen. Diese zwei Positionen zeichnen sich durch die gleiche auftretende Verweilzeit aus. Abb. 4.20 zeigt die zwei aus den analytischen Betrachtungen und numerischen Rechnungen hergeleiteten Funktionen. Auf der Abszisse ist die Position der Sondenspitze aufgetragen. Auf der Ordinate lässt sich die entsprechende Position im Referenzkanal bestimmen. Der Vergleich der Kurven zeigt folgende Charakteristiken:

- Für Messwerte die für Sondenpositionen größer als 6 mm gewonnen wurde, lässt sich keine Position mit gleicher Verweilzeit im Referenzkanal zuordnen, da der Monolith nur 10 mm lang ist.
- Die Unterschiede der sich nach der Positionskorrektur mit den zwei Funktionen ergebenden Werte betragen etwa 30%. Damit kann die analytisch hergeleitet Funktion zumindest zu Abschätzungen bei Vorliegen anderen Katalysatoren und Bedingungen herangezogen werden.



Abbildung 4.20: Vergleich der analytisch und numerisch gefundenen Umrechnungsfunktionen

Umrechnung von Werten mit der numerisch entwickelten Funktion

Die aus der Simulation berechneten Molenbrüche der Komponenten an der Sondenspitze wurden unter Anwendung der Gleichung 4-34 mit den entsprechenden Werten aus dem Referenzkanal verglichen um die Richtigkeit dieser Positionskorrektur zu untersuchen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Abbildung 4.21 aufgetragen. Aufgetragen sind jeweils die Konzentrationswerte im Referenzkanal (blau) sowie die mit der Umrechnungsfunktion transformierten Werte des Sondenkanales (rot). Bei der Darstellung der Komponenten wurde auf CO₂ verzichtet, da es wie in Abbildung 4.12 in beiden Kanälen nahezu konstant über der gesamten Kanallänge ist. Die Übereinstimmung der jeweiligen Kurven dokumentiert, dass die Methode der Umrechnung sehr gute Ergebnisse liefert. Damit ist bewiesen, dass die beschriebene Vorgehensweise unter den gewählten Randbedingungen (Konzentrationsfelder näherungsweise eindimensional, Wandtemperatur konstant) einen Weg darstellt, um gemessene Werte zu korrigieren bzw. den durch die Sonde verursachten Messfehler zu berichtigen.



Abbildung 4.21: Vergleich der mit der Umrechnungsfunktion transformierten Konzentrationen des Sondenkanals mit denen des Referenzkanals

4.3.2.2 Berücksichtigung der Absaugung

Im Abschnitt (4.2.2.2) wurde der Einfluss der Absaugung auf die Messwerte diskutiert und es wurde gezeigt, dass dieser sehr gering ist. Deshalb bleibt die resultierende Positionsumrechnungsfunktion aus der CFD Simulierung unverändert. Es stellt sich jedoch die Frage, ob das bei der analytischen Funktion auch der Fall ist. Dieses wird in diesem Abschnitt untersucht.

Analog zur Herleitung der Gleichung (4-28) benötigen wir hier ein Geschwindigkeitsverhältnis der Strömung in den beiden Kanälen. Wegen der zusätzlichen Absaugung gilt:

$$u_1 A_1 = u_2 A_2 + u_s A_{cap} . (4-35)$$

Hier steht u_s für die Absauggeschwindigkeit der Sonde. Da die Absauggeschwindigkeit bekannt ist, brauchen wir nur einen Ausdruck für u_2 zu finden. Aus Gleichung 4-35 und mit Umrechnung nach u_2 ergibt sich:

$$u_{2} = u_{1} \left(\frac{d_{ch}^{2} - \frac{\pi}{4} d_{cap}^{2}}{d_{ch}^{2}} \right) - u_{s} \left(\frac{\pi}{4} \frac{d_{cap}^{2}}{d_{ch}^{2}} \right).$$
(4-36)

Berechnungen analog zu den Gleichungen 4-28 und 4-29 ergeben:

$$u_{1} = \frac{\frac{L}{d_{ch}^{2}} u_{ref} + u_{s} \left(\frac{\pi d_{cap}^{2}}{d_{ch}^{2}}\right) (L - L_{cap})}{\left(\frac{L_{cap}}{D_{c,ch}^{2}}\right) + \left(\frac{L - L_{cap}}{(d_{ch})^{2}}\right) \cdot \left(\frac{d_{ch}^{2} - \frac{\pi}{4} d_{cap}^{2}}{d_{ch}^{2}}\right)}$$
(4-37)

Mit dem Einsetzen der Gl. 4-37 in 4-38 kann die der Position im Sondenkanal entsprechende Stelle im Referenzkanal berechnet werden:

$$L_{ref} = \frac{L_{cap}u_{ref}}{u_1} \quad . \tag{4-38}$$

Die Ergebnisse der Berechnung unter Berücksichtigung der Absaugung sind in Abbildung 4.22 im Diagramm aufgetragen. Wie zu erwarten war, spielt der Absaugungseinfluss auch bei der analytischen Funktionen keine große Rolle. Das heißt, der Term $u_s \left(\frac{\pi}{4} \frac{d_{cap}^2}{d_{ch}^2}\right) (L - L_{cap})$ in Gleichung 4-37 vernachlässigbar ist.



Abbildung 4.22: Vergleich der numerisch und analytisch berechneten Umrechnungsfunktion mit und ohne Absaugung der Sonde

4.3.2.3 Gültigkeitsbereich der analytisch ermittelten Funktion

Die sich aus den analytischen Berechnungen für den Fall ohne Absaugung ergebene Funktion zur Positionskorrektur enthält keine Parameter welche von der Temperatur oder der Geschwindigkeit abhängen. Dies bedeutet nicht, dass diese Größen keinen Einfluss auf die Reaktion haben, sondern dass die Positionskorrektur davon nicht beeinflusst wird. Solange die Temperatur über die Kanallänge konstant ist, ist der wirkliche Wert der Temperatur unerheblich für die Korrektur. Im Falle eines Temperaturprofiles wäre die vorgestellte Herleitung jedoch nicht mehr einfach anwendbar.

4.3.2.4 Gültigkeitsbereich der numerisch ermittelten Funktion

Eine nicht konstante Wandtemperatur hat auch bei der numerischen Rechnung einen Einfluss. Bei den in Kapitel 4.4.2 gezeigten Rechnungen ist die Wandtemperatur zwar nicht konstant, ändert sich jedoch nicht sehr stark über der Kanallänge. Der Einfluss dieser nicht konstanten Wandtemperatur auf die numerisch ermittelte Funktion ist aus Abb. 4.23 ersichtlich. Die gute Übereinstimmung der zwei Funktionen zeigt, dass der Einfluss der variablen Wandtemperatur im vorliegenden Fall vernachlässigbar ist.



Abbildung 4.23: Vergleich der numerisch berechneten Umrechnungsfunktionen für konstante Wandtemperatur (blaue Kurve) und mit Wandtemperaturprofil (rote Kurve)

4.4 Vergleich mit experimentellen Daten

4.4.1 Rechnung mit konstanter Wandtemperatur

Abbildung 4.24 zeigt den Vergleich der Molfraktionen von vier Spezies aus Experiment und Simulation unter den bereits beschriebenen Bedingungen für C/O=1,0 beim Methan-CPOX (s. Tab. 3.2). Die blauen Linien repräsentieren die Rechnung, die durchgezogenen Linien stehen für die Werte im Referenzkanal, die gestrichelten für die Werte im Sondenkanal. Wie schon vorher zu erkennen war, ist der Umsatz im Sondenkanal bei gleicher Kanalposition aufgrund der größeren Verweilzeit schon weiter fortgeschritten. Die rote gestrichelte Linie zeigt die mit der Sonde gemessenen Werte dar. Für die rote durchgezogene Linie wurden diese mit der Umrechnungsfunktion transformiert.

Wünschenswert wäre hier, dass die jeweiligen gestrichelten Linien (Werte an der Sondenspitze) und durchgezogenen Linien (Werte im Referenzkanal) aufeinanderliegen. Es ist jedoch ersichtlich, dass die experimentell gemessenen Werte mit der Sonde quantitativ deutlich von den Simulationsergebnissen abweichen. Die Tendenzen im



Abbildung 4.24: Vergleich der Experimentergebnisse und Simulationsresultaten mit Anwendung der Umrechnungsfunktion

Verlauf der Kurven entsprechen jedoch den Simulationsergebnissen. Bei einer 1D-Simulation oder auch einer 3D-Simulation ohne Sonde, würden lediglich die Werte im Referenzkanal berechnet werden. Diese wären damit die Basis für einen Vergleich mit den Messergebnissen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die die gemessenen Werte nach der Transformation (rot durchgezogen) näher an den Rechenwerten (blau durchgezogen) liegen als ohne Umrechnung (rot gestrichelt). Natürlich wäre es umgekehrt auch möglich, die für einen Referenzkanal berechneten werte umzurechnen und dann direkt mit den Originalmesswerten zu vergleichen.

Verschiedene Gründe können Ursache der Abweichungen zwischen Rechnung und Messung sein:

- I. Durch das Experiment bedingte Ursachen
 - 1. Axiale oder radiale Abweichungen bei der Einstellung der Sondenposition
 - 2. Im Kanal schrägstehende Sonde bzw. Sondenkrümmungen
 - 3. Ungleichmäßige Katalysatorbeschichtung
 - 4. Abweichungen der ist-Werte von den Soll-Werten bei der Edukt-Dosierung
 - 5. Fehler bei der Gasanalyse

- II. Simulationseinschränkungen und -annahmen
 - 1. Annahme eines konstanten Temperaturprofils entlang des Monolithen
 - 2. Abweichung des verwendeten F_{cat/geo} Wertes von der Realität
 - 3. Keine Berücksichtigung eines Washcoates Schwächen des verwendeten Reaktionsmechanismus

4.4.2 Rechnung mit variabler Wandtemperatur

Für eine bessere Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Werten wurde die Temperatur entlang des Monoliths auf der Basis von Messdaten mit einer Polynomfunktion beschrieben und in der Simulation verwendet. Abb. 4.25 zeigt die der Strömung aufgeprägte Wandtemperatur. Weiterhin wurde der $F_{cat/geo}$ -Wert in der Simulation soweit variiert bis eine möglichst optimale Übereinstimmung erreicht wurde. Dies war bei $F_{cat/geo}$ =5 der Fall. Abbildung 4.26 zeigt die Ergebnisse nach



Abbildung 4.25: Temperaturprofile Entlang des Monolithen

Berücksichtigung dieser Änderungen. Es ist zu sehen, dass die experimentellen Ergebnisse und die Resultate aus den Simulationen für die Spezies Wasserstoff sowie Methan besser übereinstimmen. Aber die Übereinstimmung für Wasser und CO zeigt keine Verbesserung.



Abbildung 4.26: Vergleich zwischen Experiment und Simulation mit Anwendung der Umrechnungsfunktion bei $F_{kat/geo} = 5$ und Polynomfunktion für die Temperatur

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit: Um die innerhalb eines CPOX-Reformers stattfindenden Vorgänge aufzuklären wird im Experiment eine Absaugesonde verwendet, die es ermöglicht lokale Spezieskonzentrationen innerhalb des katalytisch beschichteten Monolithen zu ermitteln. Dadurch können die Spezies- und Temperaturprofile entlang eines einzelnen Kanales des Monolithen gemessen werden. Hauptziel der Arbeit war, zu untersuchen, ob die Messwerte der Sonde die im Monolith real vorhandenen Spezieskonzentrationen tatsächlich wiederspiegeln.

Modelle und Mechanismen: Beidem in der vorliegenden Arbeit zu modellierenden System handelt sich um eine laminare Strömung mit überlagerter Wärme- und Stoffübertragung sowie zusätzlichen chemischen Reaktionen.

Zunächst wurden die nach dem Monolithen gemessenen Endkonzentrationen durch die Modellierung eines einzelnen Kanals mit drei verschiedenen Ansätzen nachgerechnet (1D-Code DETCHEM^{Plug}, 2D-Code DETCHEM^{Channel}, 3D-Code FLUENT. Die experimentell ermittelten Werte können sowohl in Bezug auf die absoluten Molenbrüche als auch auf deren Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis sehr gut durch die Simulationen reproduziert werden. Dies bedeutet, dass der verwendete Methan-CPOX Oberflächenmechanismus sehr gut in der Lage ist, die experimentell ermittelten Daten vorherzusagen. Unter den vorliegenden Bedingungen ist der Einfluss von Gasphasenreaktionen vernachlässigbar.

Aus der guten Übereinstimmung der Rechenergebnisse untereinander lässt sich ableiten, dass die Verwendung eines 3D- oder 2D-Codes gegenüber einem 1D-Code unter den vorliegenden Bedingungen keine Verbesserung bringt.

Beim Brennstoff Ethanol fällt der Vergleich zwischen Rechnung und Messung unbefriedigend aus. Die Endkonzentrationen der Hauptprodukte werden einigermaßen gut vorhergesagt, der Verlauf der Zwischenprodukte schlecht. Jedoch lässt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten, ob alleinig der verwendete Oberflächenmechanismus dafür verantwortlich ist. In diesem Fall spielen auch Gasphasenreaktionen eine wesentliche Rolle, welche zudem schon stromauf vom Monolithen auftreten.

Einfluss der Sonde auf das Strömungsfeld: Aus den Berechnungsergebnissen ist zu entnehmen, dass die Strömungsgeschwindigkeit und damit auch der Volumenstrom im Sondenkanal umso kleiner wird, je weiter sich die Sonde im Kanal befindet und je kleiner die Kanalabmessungen sind (größerer cpsi-Wert). Überraschend ist hierbei, dass der Volumenstrom durch einen Kanal, in welchem die Sonde auf ganzer Länge eingeführt wurde, nur etwa 45% des Volumenstromes eines leeren Kanals beträgt (bei 600 cpsi). Und dies, obwohl die Sonde nur ca. 4% der Kanalfläche versperrt. Verantwortlich hierfür ist die sich an der äußeren Sondenwand (vor und im Kanal) ausbildende Strömungsgrenzschicht. Es konnte gezeigt werden, dass die eigentliche Absaugung an der Sondenspitze selbst (für die im Experiment gewählten Volumenströme) keinen Einfluss auf das Strömungsfeld und damit auch auf das Reaktionsgeschehen hat.

Einfluss der Sonde auf den Reaktionsablauf: Die in einem Kanal mit Sonde auftretenden kleineren Volumenströme und damit verbundenen höheren Verweilzeiten des Mediums relativ zu einem Referenzkanal führt zu einer axialen Verschiebung der ablaufende Vorgänge stromauf gegenüber einem Referenzkanal.

Methoden zur Minimierung bzw. Berichtigung des Sondeneinflusses:

- Erhöhung der Absauggeschwindigkeit: Durch Erhöhung der Absauggeschwindigkeit im Sondenkanal kann die Verweilzeit in diesem verkürzt werden. Eine schrittweise Steigerung der Absauggeschwindigkeiten führt bei einem Wert von Us=15 m/s (Volumenstrom = 12,5 ml/min) zu einer Rückströmung im Kanal von der Auslassseite her. Eine Rückströmung im Kanal würde die Messwerte jedoch verfälschen.
- Erhöhung der Absauggeschwindigkeit im geschlossenen Kanal: In einem geschlossenen Kanal kann eine viel höhere Absauggeschwindigkeit realisiert werden, ohne eine Einsaugung vom Kanalausgang her zu beobachten. Die durch die Simulation berechnete, für eine entsprechende Verweilzeitverkürzung im Sondenkanal nötige, Absauggeschwindigkeit kann jedoch bei den Experimenten nicht verwendet werden, da der abgesaugte Volumenstrom zu groß wäre.
- Umrechnung der Sondenmesswerte: Damit ein mit Sonde gemessener Messwerte repräsentativ für eine entsprechende Position im Referenzkanal ist, sollte die Verweilzeit des Mediums an der Sondenspitze und an der vergleichbaren Stelle im Referenzkanal gleich groß sein. Zur Bestimmung der Verweilzeit wurde eine zusätzliche Transportgleichung für die lokale Aufenthaltszeit τ in den CFD-Code FLUENT implementiert und bei den Simulationen mit gelöst. Durch die Analyse der im Sondenkanal und einem Referenzkanal auftretenden Verweilzeitverteilungen wurde eine Funktion hergeleitet, mit welcher die Konzentrationswerte ineinander umgerechnet werden können.

Die sehr gute Übereinstimmung der Speziesprofile im Sondenkanal- und Referenzkanal nach der Umrechnung dokumentiert, dass die entwickelte Methode unter den gewählten Randbedingungen einen Weg darstellt, um gemessene Werte zu korrigieren bzw. den durch die Sonde verursachten Messfehler zu berichtigen.

Weiterhin konnte aus analytischen Betrachtungen eine ähnliche Funktion hergeleitet werden, welche eine entsprechende Umrechnung der Werte mit einem Fehler von ca. 30% zulässt. Damit kann die analytisch hergeleitet Funktion zumindest zu Abschätzungen bei Vorliegen anderen Katalysatoren und Bedingungen herangezogen werden.

Vergleich der berechneten Speziesprofile mit experimentellen Daten (Methan): Die Annahme einer konstanten Wandtemperatur bei der Simulation liefert keine befriedigenden Ergebnisse. Wenn der im Experiment bestimmte Verlauf der Wandtemperatur verwendet wird, verbessert sich die Übereinstimmung deutlich. Nach Anwendung der hergeleiteten Korrekturfunktion ist die Übereinstimmung für die Konzentrationen H_2 und CH_4 sehr gut. **Fazit:** Die Ergebnisse zeigen, dass eine Umrechnung der mit der Sondenmesstechnik gemessenen Speziesprofile notwendig ist und prinzipiell mit der entwickelten Methode erfolgen kann. Leider lagen zum Zeitpunkt der Durchführung der vorliegenden Arbeit keine weiteren Speziesprofile vor. Für eine abschließende Beurteilung der Anwendbarkeit der hergeleiteten Transformationsmethode sollten weitere Experimente nachgerechnet werden.

Literaturverzeichnis

[1]	M. Baerns, <i>Technische Chemie</i> , Wiley – VCH, Weinheim, 2006, 552 ff.
[2]	C. Diehm. <i>Einfluss des Zusatzes von Wasser bzw. Kohlendioxid auf CPOX-</i> <i>Reformer.</i> Vertieferpraktikum. Universität Karlsruhe, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie AK Deutschmann, 2009.
[3]	Baerns, M. Chemical reactor technology for environmental reactors and products. <i>Kluwer Academic Publishers, Dordrecht</i> 1993, 283-316.
[4]	A.A. Adesina, D.L. Trimm, D.L & N. W. Cant, <i>Chemical Engineering Journal</i> 2004, 99,131 - 136.
[5]	M. Hartmann, Erzeugung von Wasserstoff mittels katalytischer Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe an Rhodium, Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe, 2009.
[6]	N. Hebben, C. Diehm, O. Deutschmann, Applied Catalysis 2010, 388, 225-231.
[7]	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
[8]	Fluent Inc., FLUENT 6.2 Documentation.
[9]	A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu, M. Mühlner, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 2007, 70, 488–497.
[10]	J. Lawrence, M. Boltze, Journal of Power Sources 2006, 154, 479-488.
[11]	J. Larminie, A. Dicks, <i>Fuel cell systems explained</i> , 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
[12]	C. Diehm, <i>Katalytische Partialoxidation von ethanolhaltigen Kraftstoffen an Rhodium</i> , Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
[13]	J. Thormann, L. Maier, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert, O. Deutschmann, <i>International J. Hydrogen Energy</i> 2009, 34, 5108-5120.
	67

- [14] N.Hebben, Persönliche Mitteilung.
- [15] B. Noll, *Numerische Strömungsmechanik*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993.
- [16] M. Hettel, Analytische und numerische Untersuchung der Dynamik von Vormischflammen sowie deren Interaktion mit Ring-Wirbelstrukturen, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwessen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, 2006.
- [17] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- [18] M. Schäfer, *Numerik im Maschinenbau*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1999.
- [19] <u>http://cdlab2.fluid.tuwien.ac.at</u> Aug. 2012.
- [20] Theory Guide ANSYS FLUENT 12.0.
- [21] B. Schädel, *Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe, 2008.
- [22] M. Müller *CFD-Simulation der partiellen Oxidation von Methan an Rhodium in einem Modell-Reformer mit Abgasrückführung*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
- [23] C. Diehm, D. Livio Persönliche Mitteilung.
- [24] C. Diehm, Vortrag, Spatial concentration and temperature profiles for CPOX of C3H8 at 1 4 bar and carbon formation througout the process, 2012.
- [25] J. Warnatz, U. Maas & D.R. W, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation.* Springer-Verlag, Berlin 2005.
- [26] A. Bitsch-Larsen, R. Horn , L.D. Schmidt , *Applied Catalysis* A: General 2008, 348, 165–172 .
- [27] H. Sigloch, *Technische Fluidmechanik*, VDI-Verlag, 1996.
- [28] <u>http://www.ansys.com/</u> ICEM CFD 14.0, 2012.
- [29] J. Zierep, *Grundzüge der Strömungslehre*, G. Braun-Verlag, Karlsruhe 1982.

- [30] VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag Düsseldorf, 6. Auflage 1992.
- [31] R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1993.
- [32] <u>http://www.dieselnet.com/</u> Aug. 2012.