



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 3: Energieverfahrenstechnik

***Bewertung des Einsatzes von Mikrostrukturen
in mobilen Brenngaserzeugungseinheiten***

Jan Stalling

***Bewertung des Einsatzes von Mikrostrukturen
in mobilen Brenngaserzeugungseinheiten***

Jan Stalling

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4120

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 3: Energieverfahrenstechnik Jül-4120

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Evaluation of microstructures for application in mobile fuel processing units

Abstract:

In this thesis the application of microstructures for heat exchangers and reactors in the gas treatment system of a fuel processing unit for mobile applications based on catalytic autothermal reforming of diesel-like fuels was experimentally and theoretically investigated. The experimental work involved simplified experimental setups and prototypes of microchannel heat exchangers. The theoretical part dealt with the fluid dynamic modelling of the transport phenomena that are relevant in microstructured and monolithic apparatus.

The thermohydraulic characterisation of microchannels shows a sharp increase in the pressure drop if the characteristic length of the channels is reduced. The transition from laminar to turbulent flow occurs at lower *Re*-numbers than on a larger scale. The heat transfer coefficients improve, if the channel size is reduced, but this enhancement is less pronounced than the increasing pressure drop. Therefore very tiny structures are not optimal as far as heat exchanger equipment is concerned. The optimal size is in a range of approximately 0.4 to 1 mm. The prototypes studied indicate the potential for reducing the weight and the volume of the required heat exchanger equipment by the incorporation of microstructure technology. However, for further optimisation there is a need for a thorough revision of the construction principle.

Application-oriented, catalytic investigations were performed for all reactions in the gas treatment. The catalysts for the water-gas shift reaction show only a moderate catalytic activity. The catalyst based on precious metals is more active than a base metal catalyst, but lacks the required long-term stability if hydraulically coated on a metallic substrate. The catalyst used for the selective oxidation of CO shows a poor performance and a narrow temperature window for optimal reactor operation. The oxidation of hydrogen can be accomplished at high space velocities, low reaction temperatures or low loadings with catalytically active component. For the oxidation of methane longer residence times, higher reaction temperatures and higher loadings with catalytically active component are needed if complete conversion of methane is required. A platinum-based catalyst is very well suited for the catalytic combustion of hydrogen. In the case of methane, the palladium-based catalyst tested is more active in comparison to the platinum catalyst. For all reactions under consideration here conversion at constant reaction temperature increases if the channel size is reduced.

The comparison of experimental data with results of computer simulations shows that fluid dynamic modelling can be used for dimensioning and optimisation of micro reactors and heat exchangers concerning all relevant figures such as pressure drop, heat transfer and chemical reactions. The model for mass transport by multicomponent diffusion, which differentiates between the channel and the porous catalyst layer, is suitable for describing the relevant transport phenomena.

None of the catalysts under consideration in this thesis are active enough to justify an integration of a heat exchanger into a reactor of the gas treatment system of fuel processors for mobile applications. This can be shown by simulation results and experimental data.

Bewertung des Einsatzes von Mikrostrukturen in mobilen Brenngaserzeugungseinheiten

Kurzfassung:

In der vorliegenden Dissertation wurde der Einsatz von Mikrostrukturen im Wärmeübertragernetzwerk und den Reaktoren der Gas- beziehungsweise Abgasnachbehandlung einer mobilen Brenngaserzeugungseinheit experimentell und theoretisch untersucht. Die Brenngaserzeugung basiert hierbei auf der katalytischen, autothermen Reformierung von dieselvergleichbaren Kraftstoffen. Die experimentellen Arbeiten beinhalteten vereinfachte Versuchsanordnungen und erste Prototypen von Mikro-Wärmeübertragern. Der theoretische Teil befasste sich mit der fluiddynamischen Modellierung der relevanten Transportvorgänge in mikrostrukturierten Apparaten.

Bei der thermohydraulischen Charakterisierung zeigt sich ein stark zunehmender Druckverlust, wenn die Längenabmessung der Struktur reduziert wird. Der laminar-turbulente Strömungsumschlag ist in kleinen Strukturen unterhalb des gängigen Lehrwerts der bestimmenden dimensionslosen Kennzahl zu beobachten. Die Wärmeübergangseigenschaften werden positiv durch reduzierte Strukturabmessungen beeinflusst. Sie steigen aber nicht im gleichen Ausmaß wie der Druckverlust. Hieraus folgt, dass eine sehr weitgehende Miniaturisierung bei der Betrachtung von thermischen Apparaten nicht sinnvoll ist. Optimale Strukturabmessungen sind in einer Größenordnung zwischen 0,4 bis 1 mm anzusiedeln. Die untersuchten Wärmeübertrager können das vorhandene Potenzial zur Volumen- und Gewichtsreduktion aufzeigen, bedürfen aber einer gründlichen konstruktiven Überarbeitung.

Bei den anwendungsorientierten, katalytischen Untersuchungen wurden alle Prozessstufen der Gas- und Abgasnachbehandlung betrachtet. Bei den Katalysatoren für die Shift-Reaktion zeigt sich insgesamt eine mäßige Aktivität. Ein edelmetallbasierter Katalysator ist bei fehlender Langzeitstabilität deutlich aktiver als ein auf unedlen Metallen basierender Konkurrent. Der für die selektive CO-Oxidation untersuchte Edelmetallkatalysator weist bei mäßiger Aktivität ein sehr enges Temperaturfenster auf, in dem ein optimaler Reaktorbetrieb möglich ist. Bei der H₂-Oxidation sind hohe Raumgeschwindigkeiten, niedrige Reaktionstemperaturen oder geringe Beladungen mit katalytisch aktiver Komponente möglich. Für die CH₄-Oxidation sind deutlich längere Verweilzeiten, höhere Reaktionstemperaturen und Beladungen mit aktiver Komponente notwendig, wenn der geforderte vollständige Umsatz erreicht werden soll. Für die H₂-Oxidation ist Platin, für die CH₄-Oxidation hingegen Palladium die geeignetere aktive Komponente. Bei allen Reaktionen kann ein verbessertes Umsatz-Temperaturverhalten in kleineren Strukturen beobachtet werden.

Die fluiddynamische Modellierung kann für die Apparateauslegung und Optimierung hinsichtlich der relevanten Größen des Druckverlustes, des Wärmeübergangs und der chemischen Reaktionen verwendet werden, wie der Vergleich von experimentellen Daten und Simulationsergebnissen zeigt. Das für den diffusiven Stofftransport in mikrostrukturierten und monolithischen Apparaten entwickelte Modell beschreibt in geeigneter Weise die relevanten Transportprozesse im Strömungskanal und der porösen Katalysatorstruktur. Simulationen mit diesem Modell sowie Berechnungen auf Basis der experimentell bestimmten maximalen Katalysatorbelastungen verdeutlichen, dass eine direkte Kombination von Wärmeübergang mit chemischer Reaktion in einem Apparat erst bei deutlich aktiveren Katalysatoren sinnvoll beziehungsweise möglich ist.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	i
1 Einleitung und Zielsetzung	3
2 Stand der Technik.....	9
2.1 Brenngaserzeugung und -nachbehandlung	9
2.2 Mikrostrukturen.....	15
2.2.1 Einleitende Bemerkungen und Definition	15
2.2.2 Fertigungs-, Verbindungs- und Beschichtungstechnik.....	19
2.2.3 Mikrostrukturierte Apparate	22
2.2.4 Mikrostrukturierte Systeme.....	27
3 Thermohydraulische Untersuchungen.....	29
3.1 Untersuchungen an Einzelkanälen	29
3.1.1 Versuchsaufbau.....	29
3.1.2 Auswertung der experimentellen Daten	31
3.1.3 Druckverlust und Charakterisierung des Strömungsregimes	34
3.1.4 Wärmeübergang.....	37
3.2 Charakterisierung von Wärmeübertrager-Prototypen	40
3.2.1 Aufbau der Module	40
3.2.2 Aufbau des Teststandes und Auswertung der Daten.....	42
3.2.3 Gas-Gas-Wärmeübertrager.....	44
3.2.4 Verdampfer.....	47
3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	51
4 Katalytische Untersuchungen	55
4.1 Grundlegende Vorgänge bei heterogen-katalysierten Reaktionen	55
4.2 Versuchsaufbau	58
4.3 Experimentelle Ergebnisse zum Umsatz-Temperaturverhalten	60
4.3.1 Auswertung der Versuchsdaten	60
4.3.2 Wasser-Gas-Shift-Reaktion.....	61
4.3.3 Präferenzielle CO-Oxidation.....	67
4.3.4 Totaloxidation von Wasserstoff	71
4.3.5 Totaloxidation von Methan	75
4.4 Experimentelle Ergebnisse kinetischer Untersuchungen zur Totaloxidation von Wasserstoff und Methan	80
4.4.1 Ermittlung kinetischer Parameter aus experimentellen Daten	80
4.4.2 Wasserstoffoxidation	83
4.4.3 Methanoxidation	86
4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	90

5	Fluiddynamische Modellierung	93
5.1	Einführende Bemerkungen	93
5.2	Stofftransport	94
5.2.1	Stofftransport in Kanälen	94
5.2.2	Stofftransport in porösen Medien	97
5.3	Wärmetransport	99
5.3.1	Wärmetransport in Kanälen	99
5.3.2	Wärmetransport in porösen Medien	100
5.4	Chemische Reaktion	100
6	Simulationsrechnungen	103
6.1	Simulationsrechnungen zur Thermohydraulik	103
6.1.1	Modellverifikation	103
6.1.2	Optimierungspotenziale für mikrostrukturierte Apparate	107
6.2	Simulationsrechnungen zur katalytischen Oxidation	111
6.2.1	Isotherme Wasserstoffoxidation	111
6.2.2	Isotherme Methanoxidation	116
6.2.3	Adiabater Katalytbrenner	120
6.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	122
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
8	Literaturverzeichnis	133
9	Nomenklatur	143
10	Anhang	149
10.1	Experimentelle Untersuchungen zur Thermohydraulik	149
10.2	Katalytische Untersuchungen	151

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Mobilität des Einzelnen und der flexible, kostengünstige Transport von Gütern sind nach heutigen gesellschaftlichen Vorstellungen Grundvoraussetzungen für Lebensqualität und wirtschaftliches Wachstum. Der resultierende Personen- und Güterverkehr auf der Straße trägt allerdings wesentlich zur Belastung von Mensch und Umwelt bei. In der Europäischen Union entfielen im Jahr 2000 24 % der insgesamt 3126,9 Millionen Tonnen emittierten Kohlendioxids auf den Straßenverkehr. Kohlendioxid wird verdächtigt, durch seine Anreicherung in der Erdatmosphäre über den so genannten Treibhauseffekt zu einer nachhaltigen Veränderung des Weltklimas beizutragen. Im Weiteren sind 46 % der Stickoxidemissionen (1999) ursächlich auf den Verkehrssektor zurückzuführen [1]. Stickoxide sind ein Hauptverursacher für die erdnahe Ozonbildung. Erdnahes Ozon ist unter dem Begriff des Sommersmogs Gegenstand umwelt- und gesundheitspolitischer Diskussionen.

Trotz einer steten Weiterentwicklung des Verbrennungsmotors sowie der entsprechenden Abgasnachbehandlung ist infolge der für die Europäische Union prognostizierten Zunahme des Personen- und Güterverkehrs auf der Straße mit einem weiteren Anstieg des Ausstoßes mensch- und umweltbelastender Abgase auszugehen. Innerhalb der Europäischen Union soll der Personenverkehr um 16 % und der Gütertransport um 50 % bis zum Jahr 2010 zunehmen [2].

Aufgrund dieser erheblichen Umweltbelastung durch den Straßenverkehr sowie der sich in Zukunft verknappender Ressourcen wird sowohl in der Industrie als auch in öffentlichen Forschungseinrichtungen zurzeit verstärkt an der Entwicklung alternativer, ressourcenschonender und umweltfreundlicher Antriebstechniken gearbeitet. Die Entwicklung alternativer Techniken erscheint notwendig, da bei der Verwendung von konventionellen Technologien eine drastische Abnahme des Verbrauchs und der Emissionen nicht zu erwarten sind. Der gemäß dem Stand der Technik in Fahrzeugen eingesetzte Verbrennungsmotor hat einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Das Potenzial ist gering, den Kraftstoffverbrauch und die Emissionen durch Weiterentwicklungen dieser konventionellen Technologie merklich zu reduzieren. Neben dem eigentlichen Antriebsstrang rückt aufgrund des stark gestiegenen Bedarfes an elektrischer Energie in modernen Kraftfahrzeugen verstärkt die Bordstromversorgung in den Fokus der Arbeiten. Eine effizientere Bereitstellung elektrischer Energie als über die herkömmlich in Fahrzeugen genutzte so genannte Lichtmaschine hilft, den Kraftstoffverbrauch und die Schadstoffemissionen zu reduzieren. Als eine erfolgversprechende Alternative wird zurzeit der Einsatz der Brennstoffzellentechnologie angesehen. Für den Antriebsstrang eines Kraftfahrzeuges ist neben der Brennstoffzelle für die Wandlung elektrischer in mechanische Energie zusätzlich ein Elektromotor notwendig.

Brennstoffzellen wandeln in einem Kraftstoff chemisch gespeicherte Energie elektrochemisch direkt ohne zwischengeschalteten Kreis- beziehungsweise Verbrennungskraftprozess in elektrische Energie und zu einem gewissen Anteil in Wärme um. Der thermodynamische Wirkungsgrad dieses Prozesses ist deutlich höher als der theoretische Wirkungsgrad von

Kraft-Wärme-Prozessen, wenn der mit heutigen Werkstoffen zugängliche Temperaturbereich zugrunde gelegt wird [3, p. 26]. Im Bereich der mobilen Anwendungen fokussieren sich die Anstrengungen aufgrund der hohen dynamischen Anforderungen der Applikationen auf so genannte Niedertemperatur-Brennstoffzellen, vornehmlich auf wasserstoffbetriebene Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (*PEFC*, *Polymer Electrolyt Fuel Cell*).

Bei einer wasserstoffbetriebenen *PEFC* diffundiert anodenseitig zugeführter Wasserstoff an eine Katalysatorschicht und oxidiert dort an einem Katalysator in Protonen und frei werdende Elektronen. Die Protonen wandern entlang eines elektrischen Feldes durch eine protonenleitfähige Membran. Die Elektronen bewegen sich bei einem geschlossenen Stromkreis von der Anode zum Verbraucher und anschließend zur Kathode. An der Kathode rekombinieren die entstehenden O^{2-} -Ionen mit den Protonen zu Wasser. Das Oxidationsmittel Sauerstoff wird im Allgemeinen über die Luft zugeführt. Die *PEFC* weist neben signifikanten Vorteilen, wie zum Beispiel kurze Kaltstartzeiten aufgrund geringer Betriebstemperaturen, den Nachteil auf, lediglich Wasserstoff als Brennstoff nutzen zu können. Wird kein reiner Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt, führen alle anderen im Anoden-Feed enthaltenen Komponenten über einen Verdünnungseffekt zu einer Leistungsabnahme der Brennstoffzelle. Einige im Anoden-Feed potenziell enthaltene Komponenten, wie zum Beispiel Kohlenmonoxid oder Schwefelverbindungen, vergiften die in *PEFCs* anodenseitig eingesetzten Katalysatoren. Eine Vergiftung des Katalysators vermindert die Leistung der Brennstoffzelle drastisch. Prinzipiell ist somit von Seiten der Betriebscharakteristik einer *PEFC* der Betrieb mit reinem Wasserstoff am günstigsten.

Neben den hohen Kosten der Brennstoffzelle und ihrer Nebenaggregate sind eine zurzeit fehlende, flächendeckende Infrastruktur und mangelnde Produktionskapazitäten für das Betriebsmittel Wasserstoff wesentliche Hinderungsgründe für eine Markteinführung dieser neuen Technologie. Die Schaffung der benötigten Produktionskapazitäten und der zugehörigen zur Verteilung notwendigen Infrastruktur für einen neuen Kraftstoff, der gegenüber heute gängigen Treibstoffen stark veränderte Eigenschaften aufweist, ist mit hohen Kosten verbunden. Die Übernahme dieser Kosten wird seitens der Industrie noch gescheut. Die Industrie wird die notwendigen Investitionen erst tätigen, wenn eine positive Bedarfsentwicklung absehbar ist. Ohne eine flächendeckende Infrastruktur kann eine Marktdurchdringung nicht gelingen, da breite Konsumentenschichten eine unzureichende Infrastruktur nicht akzeptieren werden. Aus einer fehlenden Marktdurchdringung resultiert wiederum eine mäßige Nachfrage nach dem neuen Treibstoff, die die massiven Investitionen aus Sicht der Industrie nicht rechtfertigt.

Neben diesem strukturellen Problem weist Wasserstoff den Nachteil auf, ein gasförmiger Kraftstoff zu sein. Werden heute gängige Techniken der Wasserstoffspeicherung, zur Verfügung stehende Tankvolumina sowie das zulässige Gewicht angesetzt, können gegenüber flüssigen Kraftstoffen nur vergleichsweise geringe Reichweiten von 200 bis 400 Kilometern erzielt werden.

Beide voranstehend aufgeführten Probleme sind ursächlich für die zurzeit parallel zur Entwicklung verbesserter Speichertechnologien von Wasserstoff ablaufenden, intensiven Bemühungen, den Wasserstoff durch ein kompaktes Apparatesystem zu produzieren, das in das Fahrzeug integriert wird und auf Basis flüssiger Kohlenwasserstoffe arbeitet. Als mögliche Kraftstoffe sind konventionelle Kraftstoffe, wie zum Beispiel Diesel und Benzin, sowie mittel- bis längerfristig synthetisierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Bio-Kraftstoffe in der Diskussion. Diese bei Umgebungsbedingungen flüssigen Treibstoffe sind einfacher handhabbar und ermöglichen aufgrund ihrer im Vergleich zu gasförmigen Kraftstoffen höheren volumenspezifischen Energiedichten ein geringeres Tankvolumen. Im Weiteren muss die Kraftstoffinfrastruktur nicht - beziehungsweise nicht in größerem Ausmaß - an einen neuen Kraftstoff angepasst werden.

Werden flüssige Kohlenwasserstoffe eingesetzt, kann kein reiner Wasserstoff, sondern lediglich ein wasserstoffreiches Gas hergestellt werden, das im Weiteren als Brenngas beziehungsweise Synthesegas bezeichnet wird. Unabhängig vom gewählten Kraftstoff schließt sich der eigentlichen Brenngaserzeugung eine Nachbehandlung des entstandenen Synthesegases an. Diese Gasnachbehandlung muss die Konzentrationen im Synthesegas enthaltener Substanzen, die für eine *PEFC* schädlich sind, auf Niveaus absenken, die von der Brennstoffzelle längerfristig toleriert werden.

Da Anteil und Art der schädlichen Substanzen wesentlich vom gewählten Einsatzstoff beeinflusst werden, ist auch der Aufwand der Gasnachbehandlung stark vom eingesetzten Treibstoff abhängig. Diese Gasnachbehandlung trägt in Verbindung mit der für einen guten Wirkungsgrad benötigten hohen thermischen Integrationsdichte des gesamten Systems wesentlich zum Gewicht und Volumen der so genannten Brenngaserzeugungseinheit bei, wenn eine dem heutigen Stand der Technik entsprechende Apparatechnik verwendet wird. Ein hoher Wirkungsgrad ist Voraussetzung, um als Substitutionsprodukt zu einer über Jahrzehntelang bewährten Technik auf dem Markt konkurrenzfähig zu werden. Das Volumen und das Gewicht des Systems sind wiederum neben den Kosten essenzielle Größen für eine technisch und ökonomisch sinnvolle Realisierung einer *on-board*-Bereitstellung von wasserstoffreichen Gasen auf Basis flüssiger Kohlenwasserstoffe. Aus diesem Grund müssen alternative Apparatekonzepte untersucht werden, die eine deutliche Volumen- und Gewichtersparnis realisieren. Nur durch eine deutliche Volumen- und Gewichtsreduktion können die zum Beispiel in [4, p. 4] für das Jahr 2010 formulierten Zieldaten für ein Gesamtsystem auf Basis von Benzin mit 50 kW elektrischer Leistung von 0,325 kW/kg beziehungsweise 0,325 kW/l erreicht werden.

Als eine mögliche, apparatetechnische Alternative wird hierbei die Verwendung von so genannten Mikrostrukturen angesehen. Bei Mikrostrukturen wird die charakteristische Abmessung von Strömungsstrukturen in Apparaten gegenüber technisch gängigen Größenordnungen deutlich reduziert. Aus dieser Reduktion erwachsen Vorteile hinsichtlich des bei Wärmeübertragern und chemischen Reaktoren relevanten Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen, der Länge der Transportwege sowie der für die entscheidenden Transportprozesse wesentlichen Triebkräfte [5]. Als potenzielle Nachteile von Mikrostrukturen werden

ein höherer Druckverlust und die Verstopfungsgefahr feiner Strukturen diskutiert [6]. Neben diesen potenziellen Nachteilen ist ein Problem bei der Entwicklung von mikrostrukturierten Apparaten das Fehlen von veröffentlichten, konsistenten Daten, die eine Auslegung von Wärmeübertragern und chemischen Reaktoren ermöglichen.

Ziel der Arbeit ist die Bereitstellung solcher Auslegungsdaten mit Hinblick auf den Wärmeübergang und den Druckverlust. Die Daten werden in einem ersten Schritt mit einer gegenüber den späteren Apparaten stark vereinfachten Versuchsanordnung bestimmt. Diese experimentellen Daten werden mit Ergebnissen eines Prototyps verglichen, um die Zulässigkeit dieser Vorgehensweise zu prüfen. Ist diese Vorgehensweise zulässig, kann eine Optimierung der Geometrie durch einfachere, deutlich kostengünstigere Experimente erfolgen. Die Auslegungsgrundlagen können bei Zulässigkeit der gewählten Strategie für die weitere Apparatentwicklung verwendet werden (Kapitel 3).

Die apparatetechnische Entwicklung kann hierbei Wärmeübertrager sowie chemische Reaktoren umfassen. Bei chemischen Reaktoren kann eine gezielte Temperaturführung durch einen in den Reaktor direkt integrierten Wärmeübertrager zu günstigen Prozessbedingungen und zu einer Regelbarkeit des Reaktors führen. Im Weiteren kann durch eine Integration des Wärmeübertragers in den Reaktor ein etwaiger nach- oder vorgeschalteter Wärmeübertrager entfallen, der die Prozessmedien auf Reaktionstemperatur abkühlt oder erwärmt. Wie in [7] am Beispiel der endothermen Dampfreformierung von Methanol gezeigt, ist die direkte apparatetechnische Kombination von chemischer Reaktion und Wärmezufuhr beziehungsweise -abfuhr mit Mikrostrukturen besonders vorteilhaft möglich. Der apparatetechnische Mehraufwand, den eine Kombination von Wärmeübergang und chemischer Reaktion verursacht, ist hingegen nur gerechtfertigt, wenn die verwendeten Katalysatoren ausreichend aktiv sind, um in vergleichsweise kleinen Volumina große Mengen an Wärme zu produzieren oder zu verbrauchen.

Aus diesem Grund werden, ausgehend von einer Brenngasherstellung mittels der so genannten autothermen Reformierung (*ATR*) eines Diesel- beziehungsweise dieselvergleichbaren Kraftstoffes, Katalysatoren der unterschiedlichen Prozessstufen eines an diesen Kraftstoff angepassten Gasnachbehandlungssystems untersucht. Bei der *ATR* wird ein flüssiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoff unter Zugabe von Sauerstoff und Wasser ohne äußere Wärmezufuhr beziehungsweise -abfuhr chemisch in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Der für die chemischen Reaktionen benötigte Sauerstoff wird dem System in der Regel über die Umgebungsluft zugeführt.

Ziel dieser anwendungsorientierten, katalytischen Untersuchungen zur Synthesegasnachbehandlung ist die Ermittlung von Prozessstufen, für die sehr aktive Katalysatoren vorhanden sind (Kapitel 4). Sehr aktive Katalysatoren produzieren in einem geringen Reaktorvolumen große Wärmemengen und rechtfertigen somit den apparatetechnischen Mehraufwand der Kombination von Wärmeübergang mit chemischer Reaktion in einem Apparat.

Die Aktivität von Katalysatoren wird wesentlich von den vorliegenden Prozessbedingungen wie zum Beispiel der Temperatur und der Gaszusammensetzung beeinflusst, so dass diese

für anwendungsorientierte Messungen bekannt sein müssen. Zum Beispiel bestimmt das zwischen unterschiedlichen Kraftstoffen stark variierende mittlere Mengenverhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen maßgeblich die Kohlenmonoxidkonzentration im Reformat und somit die Anforderungen an die Brenngasnachbehandlung. Aus diesem Grund wird a priori ein Prozess und ein Einsatzstoff für die Brenngaserzeugung festgelegt und auf diese Weise das sonst sehr weite Parameterfeld der Gasnachbehandlung im Vorfeld eingeengt und Randbedingungen konkretisiert (Kapitel 2.1).

Es wird Diesel als Einsatzstoff gewählt, weil dieser Kraftstoff zahlreiche Vorteile aufweist. Diesel ist nicht kanzerogen, schwer entflammbar und schwer flüchtig. Im Vergleich zu anderen konventionellen Kraftstoffen, wie zum Beispiel Normalbenzin, ist der Anteil an chemisch schwer umzusetzenden Kohlenwasserstoffen geringer und der Heizwert höher. Zusätzlich findet Diesel im Gegensatz zu Benzin in vielen weiteren Bereichen Anwendung. Diesel wird zum Beispiel als Kraftstoff für Lastkraftwagen, Schiffsantriebe, Diesellokomotiven und schwere Arbeitsmaschinen eingesetzt [8, pp. 3-4].

Die voranstehend dargestellte Strategie der Apparateentwicklung anhand experimenteller Arbeiten ist mit einem hohen Kosten- und Zeitaufwand verbunden. Aus diesem Grund wird bei der heutigen Apparateentwicklung verstärkt die so genannte *Computational Fluid Dynamics* (CFD) eingesetzt. Die CFD-Modellierung basiert auf der numerischen Lösung von Modellgleichungen, die alle relevanten physikalischen Phänomene beschreiben, die im betrachteten Apparat auftreten. Die CFD-Modellierung ermöglicht bei heute zur Verfügung stehenden Rechenleistungen gegenüber dem experimentellen Ansatz eine deutliche Kosten- und Zeitersparnis. Sie bedarf allerdings einer steten Überprüfung durch experimentelle Daten. Die Einsatzmöglichkeit der CFD-Modellierung für die hydraulische, thermische und reaktionstechnische Auslegung von mikrostrukturierten Apparaten soll parallel zu den experimentellen Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation überprüft werden. Aus diesem Grund und für zukünftige Entwicklungen wird ein Modell bereitgestellt, das für die Auslegung eines chemischen Reaktors geeignet ist. Die Erstellung des Modells erfolgt für die Prozessstufe, bei der das experimentelle Katalysatorscreening eine mögliche Integration eines Wärmeübertrages in einen Reaktor der Gas- beziehungsweise Abgasnachbehandlung nahe legt. Die für die Modellierung benötigten Kinetiken werden für die ausgewählten Reaktionen experimentell ermittelt (Kapitel 4.4). Das Modell soll von seiner Grundstruktur her leicht auf andere Prozessstufen übertragen werden können. Die Ergebnisse von Simulationsrechnungen werden hinsichtlich der relevanten Größen Druckverlust, Wärmeübergang und chemische Reaktion mit experimentellen Daten verglichen (Kapitel 6).

2 Stand der Technik

Dieses Kapitel ist auf die im Rahmen der Dissertation wesentlichen Mikrostrukturen fokussiert. Es werden grundlegende in der Literatur bezüglich Mikrostrukturen geführte Diskussionen vorgestellt. Der Begriff der Mikrostruktur wird definiert. Im Anschluss sollen bereits veröffentlichte Apparate diskutiert werden. Unter dem Begriff eines Apparates werden hierbei auch Konstruktionen verstanden, die die Durchführung mehrerer verfahrenstechnischer Grundoperationen erlauben, aber noch kein System darstellen. Im Weiteren sollen Systeme aus diversen mikrostrukturierten Apparaten zur Bereitstellung eines wasserstoffreichen Gases auf Basis flüssiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe zusammengefasst werden. Die Systeme können optional die Prozessstufen beinhalten, die zur weiteren Aufbereitung des Synthesegases benötigt werden, wenn das Brenngas in einer *PEFC* eingesetzt werden soll. Periphere Komponenten einer Brenngaserzeugung wie zum Beispiel Verdichter und Pumpen fallen nicht unter den hier angewandten Systembegriff.

Voranstehend soll zur Einordnung der besonderen Anforderungen der technischen Applikation die Brenngaserzeugung für die mobile Anwendung in komprimierter Form vorgestellt werden. Ein Anspruch auf Vollständigkeit kann hierbei aufgrund der Fülle an Publikationen nicht erhoben werden.

Da fertigungstechnische Aspekte nicht im Fokus dieser Arbeit standen, sollen sie aus Gründen der Vollständigkeit zusammenfassend dargestellt werden. Der Schwerpunkt liegt auf den Fertigungstechniken, mit denen die in Kapitel 3 und 4 verwendeten Versuchskörper und Prototypen hergestellt wurden. Für eine umfassende Darstellung fertigungstechnischer Aspekte muss auf die entsprechende Spezialliteratur, wie zum Beispiel [9], verwiesen werden. Hinsichtlich möglicher Verbindungstechniken können auch gängige Handbücher des Maschinenbaus herangezogen werden, zum Beispiel [10].

2.1 Brenngaserzeugung und -nachbehandlung

Bild 2.1 zeigt ein Verfahrensfließbild eines Brenngaserzeugungssystems, wie es sich nach dem heutigen Stand der Technik beispielhaft für die *on-board* Wasserstoffbereitstellung auf Basis der autothermen Reformierung von Diesel beziehungsweise eines dieselvergleichbaren Kraftstoffes - beides wird im Folgenden vereinfacht unter dem Begriff Diesel zusammengefasst - darstellen lässt. Die Wahl der autothermen Reformierung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases resultiert aus den besonderen Anforderungen der mobilen Anwendung, wie zum Beispiel einer hohen Dynamik im Falle der häufig auftretenden Lastwechsel, einer kurzen Kaltstartzeit des Systems sowie einer hohen Wasserstoffausbeute. Gegenüber der alternativ anwendbaren partiellen Oxidation (*POx*) weist die autotherme Reformierung den Nachteil einer höheren Systemkomplexität auf. Dies wirkt sich nachteilig auf die Dynamik und die Kaltstartzeit aus. Es werden mittels *ATR* hingegen deutlich höhere Wasserstoffausbeuten erzielt. Im Vergleich zur Dampfreformierung (*HSR*, **H**eated **S**team **R**eforming), der zweiten Alternative, weisen autotherme Verfahren einfachere System-

verschaltungen aber auch geringere Wasserstoffausbeuten auf. Die autotherme Reformierung ist somit ein Kompromiss zwischen den konträr verlaufenden Zielgrößen einer minimalen Systemkomplexität und einer maximalen Wasserstoffausbeute. Ein ausführlicher kritischer Vergleich unterschiedlicher Brenngaserzeugungssysteme vor dem Hintergrund der besonderen Anforderungen einer mobilen Anwendung ist zum Beispiel in [8] dargestellt. Alle in einem Brenngaserzeugungssystem ablaufenden Prozesse, die chemische Umsetzungen beinhalten, sind in der Regel heterogen-katalysiert. Dies erlaubt infolge höherer Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu den entsprechenden homogenen Gasphasenreaktionen geringere Temperaturen oder bei vergleichbaren Temperaturen kleinere Reaktorvolumina. Die grundlegenden Vorgänge bei heterogen-katalysierten Reaktionen werden in Kapitel 4.1 eingehender erläutert.

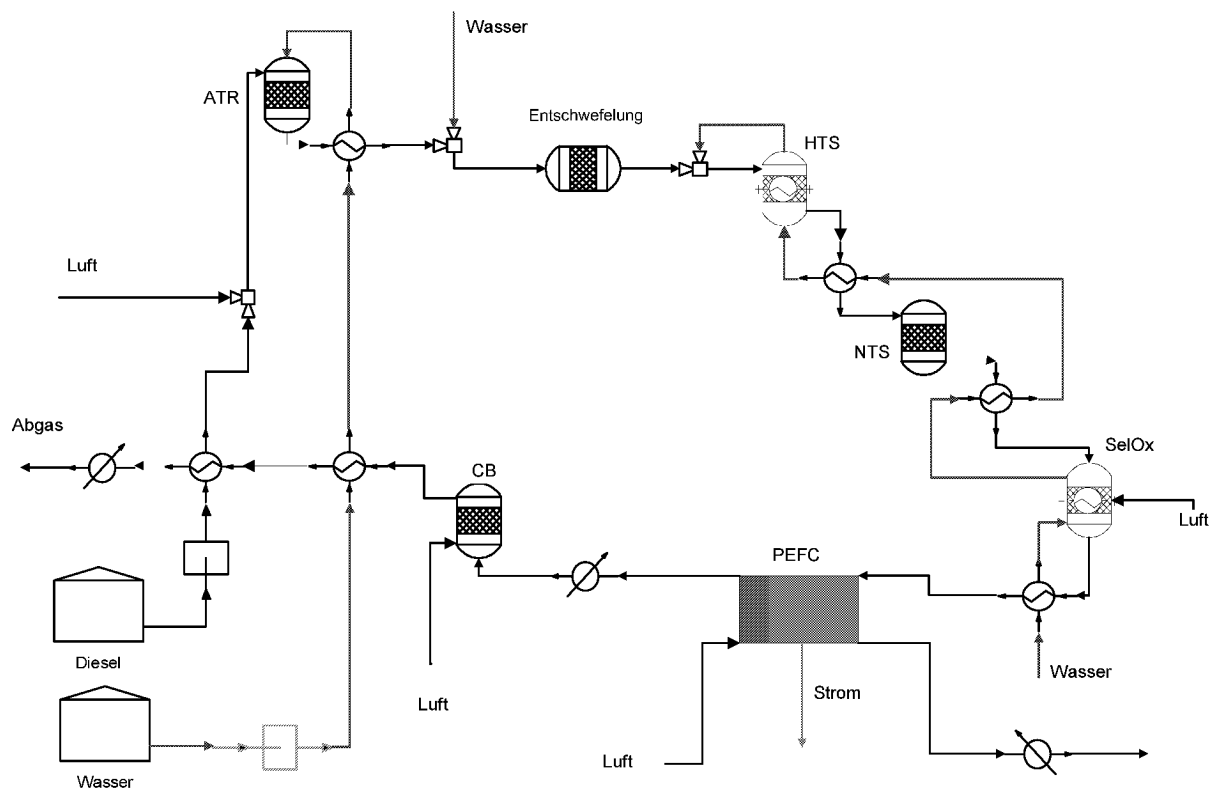
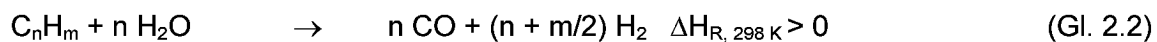
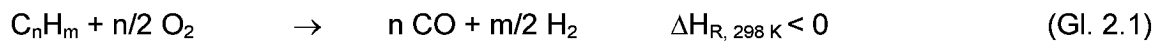


Bild 2.1: Fließbild einer Brenngaserzeugungseinheit auf Basis der autothermen Reformierung von Diesel (HTS: Hochtemperatur-Shift, NTS: Niedertemperatur-Shift, SelOx: Selektive CO-Oxidation, CB: Katalytbrenner)

Nach der Konditionierung der Edukte Wasser, Diesel und Luft werden diese dem autothermen Reformier zugeführt. Bei der autothermen Reformierung werden die stark exotherme partielle Oxidation und die stark endotherme Dampfreformierung des Diesel, die über die Gleichungen 2.1 beziehungsweise 2.2 beschrieben werden können, direkt in einem Apparat kombiniert. Als Katalysatoren für die autotherme Reformierung finden bei der mobilen Anwendung vornehmlich Edelmetalle wie Platin, Palladium und Ruthenium Anwendung. Edelmetallbasierte Katalysatoren zeigen gegenüber den großtechnisch für die Kohlenwasserstoffreformierung eingesetzten nickelbasierten Katalysatoren eine bessere Langzeitstabilität, eine geringere Neigung zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen und eine höhere Schwefel-

toleranz [11]. Die Zugabe des für die *POx* benötigten Sauerstoffes erfolgt im Allgemeinen über die Umgebungsluft. Bei einer geeigneten Wahl der Betriebsbedingungen ist eine weitere Wärmezufuhr beziehungsweise -abfuhr nicht notwendig und die Wärmeproduktion der *POx* entspricht dem Wärmebedarf der *HSR*. Im Temperaturbereich der Reformierung laufen als Folgereaktion der *POx* und *HSR* die so genannte Methanisierung und Wasser-Gas-Shift-Reaktion (*WGS*) ab (Gleichungen 2.3 und 2.4). Die *POx*-Reaktion verläuft irreversibel. Die *HSR*-Reaktion kann im betrachteten Temperaturbereich oberhalb von 500 °C für alle Kohlenwasserstoffe C_nH_m , außer Methan ($n=1$), ebenfalls als irreversibel angesehen werden [12]. Die *WGS*-Reaktion und die Methanisierung sind hingegen bei üblichen Temperaturen der Reformierung reversibel.



Die Bildung von Ruß, der sich zum Beispiel über die in Gleichung 2.5 beschriebene so genannte *Boudouard*-Reaktion bilden kann, ist durch die Wahl der Betriebsbedingungen zu vermeiden. Kohlenstoffablagerungen schädigen den Katalysator. Eine weitere Quelle zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen ist die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, beispielhaft für das Methan in Gleichung 2.6 dargestellt.



Bei der *ATR* entsteht ein Synthesegas aus CO , N_2 , H_2 , CO_2 , H_2O und CH_4 . Werden schwefelhaltige Kraftstoffe eingesetzt, sind zusätzlich Schwefelverbindungen, nach der Reformierung vornehmlich H_2S , im Synthesegas enthalten. Dieses Brenngas kann aufgrund seiner Zusammensetzung einer *PEFC* nicht zugeführt werden und muss in weiteren Verfahrensschritten aufbereitet werden.

Im Anschluss an den Reformier wird das Synthesegas auf circa 400-450 °C abgekühlt und bei der Verwendung eines schwefelhaltigen Kraftstoffes entschwefelt. Die Entschwefelung des Synthesegases ist notwendig, da diese Schwefelverbindungen ein Katalysatorgift in den folgenden Prozessstufen beziehungsweise für die Brennstoffzelle darstellen. Bei einer *PEFC* führen nach [13] bereits 2 ppm H_2S im anodenseitigen Eduktstrom zu einer Reduktion der Brennstoffzellenleistung um annähernd 50 % innerhalb von 15 Betriebsstunden (Stromdichte: 0,4 A/cm², Katalysator: 0,4 mg Pt/Ru pro cm²). Diese Leistungsabnahme sei hierbei nur partiell reversibel. Das Synthesegas wird in der Regel durch eine Absorption in einem Festbett aus Eisen- oder Zinkoxid entschwefelt, die für das jeweilige Absorbens über die Gleichungen 2.7 beziehungsweise 2.8 beschrieben werden kann.



Nach der Entschwefelung ist im Synthesegas Kohlenmonoxid als weiteres wesentliches Katalysatorgift enthalten. Die Konzentration des Kohlenmonoxids muss auf heute von *PEFCs* im Langzeitbetrieb tolerierte Werte von circa 10-100 ppm [3, pp. 98-99] reduziert werden. Höhere Kohlenmonoxidkonzentrationen führen in Folge der Vergiftung der anodenseitig verwendeten Katalysatoren zu einer signifikanten Leistungsabnahme der Brennstoffzelle. Zum Beispiel werden in [14] bei einer CO-Konzentration von 100 ppm Leistungsabnahmen von *PEFCs* in Abhängigkeit von der Beladung der Anode mit aktiver Komponente zwischen circa 25-40 % festgestellt (Stromdichte: 0,6 A/cm², Katalysator: 0,13-0,65 mg Pt/Ru pro cm²). Die Reduktion der CO-Konzentration erfolgt in der Regel durch mehrere Prozessstufen. Als erster Prozessstufe nach der Entschwefelung wird das Synthesegas der so genannten *WGS*-Stufe zugeführt, in der gemäß Gleichung 2.3 Kohlenmonoxid mit Wasser zu weiterem Wasserstoff und Kohlendioxid katalytisch umgesetzt wird. Die *WGS*-Reaktion ist eine mäßig exotherme, gleichgewichtslimitierte Reaktion. Hieraus folgt, dass entsprechend dem Prinzip von *LeChatelier* hohe Umsätze und damit niedrige CO-Konzentrationen bei tieferen Temperaturen erreicht werden können. Dieser thermodynamischen Betrachtungsweise steht die Kinetik der Reaktion entgegen. Höhere Temperaturen beschleunigen chemische Reaktionen signifikant, so dass höhere Temperaturen durch die schneller ablaufende Reaktion geringere Reaktorvolumina ermöglichen. Um diesen Zielkonflikt zwischen Baugröße und CO-Austrittskonzentration zu entschärfen, wird die *WGS*-Stufe nach dem heutigen Stand der Technik mehrstufig, in der Regel zweistufig, mit Zwischenkühlung der Reaktionsgase ausgeführt [3, pp. 199].

In der ersten so genannten Hochtemperatur-Shift-Stufe (*HTS*) reagiert bei ungünstiger thermodynamischer Gleichgewichtslage aber hoher Reaktionsgeschwindigkeit ein Großteil der Stoffmenge des Kohlenmonoxids ab. Nach der Zwischenkühlung des Reaktionsgemisches wird die verbleibende, vergleichsweise geringe Stoffmenge des Kohlenmonoxids bei langsamer Kinetik aber günstiger thermodynamischer Gleichgewichtslage in der so genannten Niedertemperatur-Shift-Stufe (*NTS*) aufoxydiert. Die Baugröße der Shift-Stufe insgesamt lässt sich durch diese Mehrstufigkeit reduzieren. Die abzuführende Wärme wird zur Steigerung des Wirkungsgrades rekuperativ in den Gesamtprozess eingebunden.

Großtechnisch für die *HTS*-Stufe eingesetzte Katalysatoren, zum Beispiel bei der Ammoniaksynthese, basieren in der Regel auf Mischungen aus Fe, Cr. Bei tieferen Temperaturen werden großtechnisch Cu/Zn/Al-Katalysatoren bevorzugt [15]. Diese Katalysatoren wurden speziell für den stationären Einsatz in großtechnischen Anlagen entwickelt und erfüllen nicht alle Anforderungen der mobilen Anwendung. Sie zeigen zum Beispiel keine ausreichende Langzeitstabilität bei häufigen An- und Abfahrvorgängen mit den hierbei in den Reaktoren auftretenden Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen des Prozesswassers. Zudem sind sie pyrophor und bedürfen einer Aktivierung [15]. Neben Weiterentwicklungen herkömmlicher Shift-Katalysatoren basieren neuere, speziell für die Anwendung in mobilen

Brenngaserzeugungseinheiten entwickelte Shift-Katalysatoren aus diesen Gründen zum Teil auf Edelmetallen, die die voranstehend aufgeführten Nachteile nicht aufweisen [15-16].

Aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichtslimitierung können die von einer *PEFC* geforderten CO-Konzentrationen bei gängigen Synthesegaszusammensetzungen durch die Shift-Reaktion auch bei tieferen Temperaturen nicht erreicht werden. Der Shift-Stufe schließt sich demnach eine CO-Feinreinigung an.

Werden physikalische Verfahren zur CO-Feinreinigung, wie zum Beispiel die Adsorption, nicht Betracht in gezogen und somit ausschließlich chemische Verfahren berücksichtigt, sind hierfür Reaktionen einzusetzen, die im entsprechenden Temperaturbereich nicht maßgeblich durch die Thermodynamik limitiert werden wie zum Beispiel die Methanisierung oder die Oxidation. Gegen eine Verwendung der Methanisierung (Gleichung 2.4) spricht ein im Vergleich zu einer selektiven CO-Oxidation höherer Wasserstoffverbrauch [3, p. 200] und die Notwendigkeit, das Methan im Katalytbrenner umzusetzen. Aus diesen Gründen wird nach dem heutigen Stand der Technik bevorzugt die selektive oder auch als präferenziell bezeichnete CO-Oxidation (*PrOx*, *Se/Ox*) eingesetzt. Für die *PrOx* kann die folgende Reaktionsgleichung formuliert werden.



Die in der Regel edelmetallbasierten Katalysatoren [17] arbeiten in einer wasserstoffreichen Atmosphäre nicht vollkommen selektiv hinsichtlich der CO-Oxidation. Es wird in gewissem Umfang auch Wasserstoff gemäß Gleichung 2.10 oxidiert.



Um das Ausmaß der unerwünschten Parallelreaktion, der Wasserstoffoxidation, zu begrenzen, wird der *PrOx*-Reaktor bei geringen Luftzahlen – bezogen auf die für die CO-Oxidation stöchiometrisch benötigte Luftmenge – betrieben. Die benötigte Verbrennungsluft wird erst unmittelbar im *PrOx*-Reaktor dem Synthesegas zudosiert. Nach der CO-Feinreinigung kann das Synthesegas der Brennstoffzelle zugeführt werden, die den elektrischen Strom für die gewünschte Anwendung zur Verfügung stellt.

Der durch die Brenngaserzeugungseinheit produzierte Wasserstoff wird in der Brennstoffzelle nicht vollständig genutzt. Übliche Brenngasnutzungen liegen in einer Größenordnung von circa 80 bis 85 % [8, p. 9]. Eine unvollständige Brenngasnutzung verhindert eine Leistungsabnahme der Brennstoffzelle infolge zunehmender Verarmung an Brennstoff.

Das wasserstoffhaltige Anodenrestgas enthält als weitere brennbare Komponente Methan, das sich bei der Reformierung oder der Shift-Reaktion bildet. Die Emission von Methan ist zurzeit nicht durch einen gesetzlichen Grenzwert limitiert. Methan wird aber ein hohes Potenzial zugeschrieben, den Treibhauseffekt zu verstärken, so dass von der Einführung eines gesetzlichen Grenzwertes in näherer Zukunft auszugehen ist. Ein vollständiger beziehungsweise annähernd vollständiger Methanumsatz ist aus diesem Grund bei heute in der Ent-

wicklung befindlichen Systemen vorauszusetzen. Das Anodenrestgas wird im Anschluss an die Brennstoffzelle einem Katalytbrenner (CB, *Catalytic Burner*) zugeführt, um das Methan aufzuoxidierten. Die Totaloxidation von Methan kann über Gleichung 2.11 beschrieben werden.



Parallel wird der Wasserstoff gemäß Gleichung 2.10 umgesetzt. Die entstehende Reaktionswärme wird benötigt, um das Gesamtsystem thermisch autark zu gestalten. Als Katalysatoren für die Oxidation der brennbaren Komponenten eines Anodenrestgases finden wiederum vornehmlich Edelmetalle wie Platin, Palladium, Ruthenium sowie Mischungen dieser Metalle Anwendung [18].

Um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen, ist das System über Wärmeübertrager geeignet thermisch zu verschalten. Der Wirkungsgrad bezieht die elektrische Leistung des aus Brenngaserzeugung und Brennstoffzelle bestehenden Systems auf die über den Kohlenwasserstoffstrom zugeführte thermische Leistung. Der Energieinhalt der Kohlenwasserstoffe wird hierbei mit dem unteren Heizwert ermittelt. Die Verschaltung der einzelnen Wärmeübertrager ist hinsichtlich eines maximalen Wirkungsgrades und einer minimalen Masse des Systems zu optimieren. Aufgrund der Fülle diskutierter Verschaltungsmöglichkeiten kann auf diese nicht im einzelnen eingegangen werden. Es sei lediglich auf das in Bild 2.1 dargestellte beispielhafte System verwiesen. Bei diesem Systementwurf wird die bei der Abkühlung des Reformats auf Temperaturen der Entschwefelungseinheit anfallende Wärme genutzt, um das dem autothermen Reformier zugeführte Wasser zu überhitzen. Die in der HTS- und PrOx-Stufe anfallenden Reaktionswärmen sowie die zwischen den Shift-Stufen und vor der Brennstoffzelle aufzubringenden Kühlleistungen werden verwendet, um einen zweiten Wasserkreislauf zu erwärmen, zu verdampfen und zu überhitzen. Dieser zweite Wasserkreislauf wird direkt vor der HTS-Stufe dem Prozess zugeführt, um die thermodynamische Gleichgewichtslage bei der WGS-Reaktion weiter auf die Seite der Produkte zu verlagern. Die Kühlung des Reaktionsgemisches zwischen NTS und PrOx erfolgt mittels Frischluft. Die Abwärme des Katalytbrenners wärmt den Diesel und das Wasser des ATR-Wasserkreislaufes vor. Die im Abgas des Katalytbrenners verbleibende Restwärme wird gegen die Umgebung auf zulässige Abgastemperaturen gekühlt. Da die Wasserbilanz bei der mobilen Anwendung weitestgehend geschlossen sein muss, sind in den Abgasströmen, die größere Wassermengen in Form von Wasserdampf mit sich führen, Kondensatoren einzusetzen, um das Prozesswasser zurückzugewinnen. Die Kondensationswärme wird an die Umgebung abgeführt.

Gaszusammensetzungen und Temperaturniveaus der einzelnen Prozessschritte der autothermen Reformierung und der sich anschließenden Gasaufbereitung zu einem PEFC-tauglichen Gas sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Die angegebenen Konzentrationen entsprechen den Austrittskonzentrationen aus der jeweiligen Prozessstufe. Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Werte ergeben sich beispielhaft für einen Betriebspunkt des Verfahrensfließbildes gemäß Bild 2.1 bei der Verwendung eines schwefelfreien Kraftstoffes und voll-

ständigem Umsatz der höheren Kohlenwasserstoffe im Reformier. Es ist anzumerken, dass auch bei technisch als vollständig anzusehendem Kohlenwasserstoffumsatz im Kondensat des Reformers organisch gebundener Kohlenstoff nachgewiesen werden kann [8, p. 205]. Die beispielhaften Zahlenwerte aus Tabelle 2.1 sind als Größenordnungen zu interpretieren, da die Gaszusammensetzungen und sich einstellende Temperaturen wesentlich von der Systemgestaltung und von den Prozessbedingungen, wie zum Beispiel Kohlenstoff zu Sauerstoff- beziehungsweise Wasser zu Kohlenstoffverhältnis, beeinflusst werden.

Prozessstufe	<i>ATR</i>	<i>HTS</i>	<i>NTS</i>	<i>PrOx</i>	<i>PEFC</i> ¹	<i>CB</i>
Temperatur [°C]	740	385	220	200	80	670
Gaszusammensetzung [Vol.-%]						
CH ₄	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,00
CO	8,7	2,5	0,6	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
CO ₂	9,5	13,1	15,0	15,2	15,2	23,6
H ₂	31,7	32,2	34,1	32,7	4,9	0,00
H ₂ O	20,8	27,0	25,1	25,1	53,0	15,7
N ₂	28,9	24,8	24,8	26,5	26,5	60,3
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5

Tabelle 2.1: Gaszusammensetzungen und Temperaturniveaus bei der Wasserstoffproduktion mittels autothermer Reformierung von Diesel (1: Austritt Anode) [19, pp.101-110]

2.2 Mikrostrukturen

2.2.1 Einleitende Bemerkungen und Definition

Die Potenziale von Mikrostrukturen, die in Kapitel 1 aufgeführt sind, haben in den letzten Jahren zu verstärkten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet geführt. Diese Arbeiten umfassen hierbei sowohl grundlegende Untersuchungen als auch die Entwicklung konkreter technischer Applikationen. In der Entwicklung befindliche Anwendungsfelder erstrecken sich hierbei von Analysegeräten, die vor allem von dem geringen Totvolumen mikrostrukturierter Systeme profitieren [20], über Apparate zur Durchführung von verfahrenstechnischen Grundoperationen, zum Beispiel für den Wärmeübergang Gas-Gas [21], bis zu gesamten verfahrenstechnischen Prozessen, die aus einer Kombination diverser Grundoperationen bestehen, wie in [22] beispielhaft dargestellt.

Einen guten Überblick über Arbeiten im Grundlagenbereich hinsichtlich des Wärmeübergangs mit und ohne Phasenwechsel sowie des Druckverlustes bieten die zusammen-

fassenden Darstellungen in [23] und [24]. Anhand dieser Veröffentlichungen wird deutlich, dass die wesentlichen Phänomene sowie deren Auftreten und Auswirkungen bei einer Reduktion der charakteristischen Abmessung in den Submillimeterbereich noch nicht abschließend geklärt sind.

Für den Koeffizienten aus mit konventionellen Methoden berechneten Widerstandsbeiwerten zu experimentell in Mikrostrukturen bestimmten Reibungsbeiwerten wird eine Spanne von 0,5 bis 3,5 angegeben [24]. Der Widerstandsbeiwert, der in der Literatur auch als Reibungsbeiwert bezeichnet wird, ist ein systemabhängiger Proportionalitätsfaktor zur Beschreibung der Abhängigkeit des Druckverlustes von Rohrströmungen von der Strömungsgeschwindigkeit des Betriebsmittels (Kapitel 3.1.2). Höhere Widerstandsbeiwerte für Gasströmungen werden zum Beispiel in [25] mit einer höheren relativen Oberflächenrauheit begründet. Die relative Oberflächenrauheit ist definiert als Verhältnis der absoluten Rauigkeit des Wandmaterials zur charakteristischen Abmessung des Strömungsquerschnittes [26, p. 230]. Die absolute Rauigkeit der Wandung ist im Wesentlichen vom Wandmaterial sowie der Bearbeitungsgüte der Oberfläche abhängig. Wird eine konstante Güte der Oberfläche des Wandmaterials angenommen, muss die relative Rauigkeit bei der Reduktion der charakteristischen Abmessung des Strömungsquerschnittes zunehmen. Geringere Widerstandsbeiwerte für die Strömung von Stickstoff sind für sehr geringe hydraulische Durchmesser kleiner 81,2 μm in [27] aufgeführt.

Hinsichtlich des Wärmeübergangs ohne Phasenwechsel der verwendeten Medien stellt man fest, dass das Verhältnis von konventionellen zu experimentellen *Nusselt*-Zahlen (*Nu*-Zahl) einen Bereich von 0,26 bis 16 umfasst [24]. Die *Nu*-Zahl dient der dimensionslosen Beschreibung der Güte des Wärmeübergangs von einem strömenden Medium an eine Festkörperoberfläche. Sie ist definiert als das Verhältnis von Wärmeübergangstrom zum Wärmeleitstrom und kann nach [28, p. 48] wie folgt formuliert werden:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Als charakteristische Länge l ist bei Strömungen durch Rohre mit kreisrundem Strömungsquerschnitt der Durchmesser einzusetzen. Bei Strömungen durch nicht-kreisförmige Strömungsquerschnitte ist ein Vergleichsdurchmesser, der so genannte hydraulische Durchmesser, zu verwenden [29, p. Lb7]. Dieser ist definiert als das Verhältnis des Vierfachen des Strömungsquerschnittes zum benetzten Umfang.

$$d_H = 4 \cdot \frac{A_{\text{quer}}}{U} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Eine eindeutige Erklärung für die große Schwankungsbreite der *Nu*-Zahlen ist zurzeit noch nicht existent und es werden weitere Arbeiten unter Eliminierung der experimentellen Ungenauigkeiten angeregt [30].

Bezieht man die Möglichkeit eines Phasenwechsels - Verdampfung oder Kondensation - der beteiligten Medien in die Betrachtungen ein, sind für diese Grundoperationen weitaus weniger Daten veröffentlicht. In [31-32] wird über die Verdampfung von Wasser, Methanol, dem Kältemittel *R-12* und Aceton in Mikrostrukturen berichtet. Eine Blasenbildung innerhalb der Strukturen konnte bei Wärmeströmen, die in größeren Strömungsquerschnitten Blasensieden induzieren, nicht beobachtet werden. Die Autoren erklären dies mit einer Unterschreitung der für die Blasenbildung benötigten kritischen Länge. Diese kritische Länge ist eine Funktion der Stoffeigenschaften. Erst bei deutlich höheren Wärmeströmen beziehungsweise Überhitzungen der Wärmeübertragerwand kann auch in Mikrostrukturen Blasensieden beobachtet werden. Unabhängig vom Medium steigen die Überhitzungen, die benötigt werden, um Blasensieden zu erreichen, in starkem Maße nicht-linear mit abnehmendem hydraulischen Durchmesser an. Für die Kondensation sind nach [23] nochmals weniger Daten veröffentlicht als bei der Verdampfung. Es besteht jedoch eine weitestgehende Einigkeit, dass beim Wärmeübergang mit Phasenwechsel bereits bei größeren Strukturen, die hydraulische Durchmesser von einigen Millimetern aufweisen können, mit Abweichungen von den konventionellen Betrachtungen und Gleichungen auszugehen ist [23].

Eine weitreichende Einigkeit besteht in der Literatur ebenfalls darin, dass der Strömungsumschlag von laminaren zu turbulenten Strömungsverhältnissen bereits bei *Reynolds*-Zahlen (*Re*-Zahl) unterhalb des gängigen Lehrwertes von 2.320 erfolgt, wie dies zum Beispiel in [25] für rechteckige Kanäle mit hydraulischen Durchmessern kleiner 100 µm beobachtet wird. Die *Re*-Zahl ist definiert als das Verhältnis von Trägheits- zur Reibungskraft im Fluid. Sie erlaubt eine geometrie- und temperaturunabhängige Beschreibung des Strömungszustandes. Als charakteristische Länge ist analog zur *Nu*-Zahl bei Strömungen durch Rohre der Durchmesser beziehungsweise bei nicht-kreisförmigem Strömungsquerschnitt der entsprechende, äquivalente Durchmesser anzusetzen. Die *Re*-Zahl kann nach [28, p. 48] wie folgt formuliert werden:

$$Re = \frac{v \cdot \rho \cdot l}{\eta} = \frac{v \cdot l}{\nu} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Turbulente Strömungsverhältnisse in Mikrostrukturen bei *Re*-Zahlen unterhalb von 2.320 können nach [25] auf die höhere relative Rauigkeit zurückgeführt werden. Durch eine höhere relative Oberflächenrauheit wirken sich die hervorgerufenen Strömungsstörungen weiter in den Strömungskern aus und destabilisieren die laminare Strömung. Dies gilt nur für den Bereich technisch rauher Rohre. Im Bereich ideal oder technisch glatter Rohre wird der laminar-turbulente Strömungsumschlag nicht von der Rauigkeit des Wandmaterials beeinflusst [33, pp. 30]. Ab wann ein Rohr als technisch rau angesehen werden muss, wird neben der absoluten Höhe auch von der Morphologie der Rauigkeit beeinflusst und kann damit nicht eindeutig definiert werden [33, pp. 36-42]. Als Anhaltswert für den Übergang von einer technisch glatten zu einer technisch rauen Oberfläche bei gängigen Strömungsquerschnitten kann eine relative Rauigkeit von 0,07 angesetzt werden, da nach [29, p. Lb1] das *Hagen-Poiseuille*'sche Gesetz (Gleichung 3.2) bis zum diesem Wert angewendet werden kann. Das *Hagen-Poiseuille*'sche Gesetz ist nur für technisch glatte Oberflächen gültig.

Die voranstehend vorgestellten in sich zum Teil widersprüchlichen Daten und Abhängigkeiten haben bis heute zu noch keiner einheitlichen Definition von Mikrostrukturen geführt [24]. Als eine mögliche Definition wird die Abmessung vorgeschlagen, bei der signifikante Abweichungen von der klassischen Theorie beobachtet werden [23]. Problem dieser Definition ist die zurzeit vorliegende Unkenntnis über diese Längenabmessung. Zudem wird sie nach heutigem Kenntnisstand von den verwendeten Medien und der betrachteten verfahrenstechnischen Grundoperation beeinflusst [23]. Eine alternative Definition fasst unter Mikrostrukturen alle Strukturen zusammen, deren charakteristische Längenabmessung kleiner 1 mm ist [23]. Diese sehr eindeutige, willkürliche Definition weist das Problem auf, auch Strukturen als Mikrostrukturen zu definieren, bei denen keine Abweichungen gegenüber der konventionellen Betrachtungsweise festgestellt werden. Dies gilt vor allem für einphasige Gasströmungen bei mäßigen Drücken und Temperaturen. Im Weiteren können bei einigen Grundoperationen, wie zum Beispiel bei Mehrphasenströmungen, der Verdampfung und der Kondensation bereits bei größeren charakteristischen Längenabmessungen Abweichungen von der konventionellen Betrachtungsweise beobachtet werden [34-36].

Als mögliches Entscheidungskriterium für die erst genannte oder eine zukünftig einzuführende Definition von Mikrostrukturen wird die so genannte *Knudsen-Zahl* (*Kn-Zahl*) als Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Moleküle zur charakteristischen Abmessung diskutiert [30].

$$Kn = \frac{\Lambda}{l} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Die mittlere freie Weglänge ist eine Funktion des Druckes, der Temperatur und des für einen Stoß zur Verfügung stehenden Querschnittes des Moleküls. Sie gibt an, welche Wegstrecke ein Molekül zwischen zwei Kollisionen mit anderen Molekülen im statistischen Mittel zurücklegt [37, p. 136].

$$\Lambda = \frac{R \cdot T}{\sqrt{2} \cdot p \cdot \sigma \cdot N_A} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Der in Gleichung 2.16 enthaltene Stoßquerschnitt σ ist eine Funktion der mittleren Molekülgeschwindigkeit, der Molekülmasse und der dynamischen Viskosität und lässt sich nach [37, p. 142] wie folgt ermitteln:

$$\sigma = \frac{\bar{v} \cdot m_i}{\sqrt{8} \cdot \eta_i} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Die Molekülmasse ergibt sich aus der molaren Masse und der Anzahl von Molekülen pro Mol, der so genannten *Avogadro-Konstanten*.

$$m_i = \frac{M_i}{N_A} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Die Molekülgeschwindigkeit kann nach [38, p. 12] temperaturabhängig über die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\bar{v} = \sqrt{(8 \cdot k \cdot T) / (m_i \cdot \Pi)} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Die *Kn*-Zahl ist ein Maß, ob Moleküle eines Gases häufiger miteinander interagieren oder ob Wand-Molekül-Wechselwirkungen dominieren. Es können vier charakteristische Bereiche von *Kn*-Zahlen identifiziert werden [30]. Bei *Kn*-Zahlen kleiner 0,001 sind Molekülstöße untereinander deutlich häufiger als Wand-Molekül-Wechselwirkungen. Die Modellvorstellung eines kontinuierlichen Mediums, die den molekularen Charakter des Fluids vernachlässigt und stattdessen mit durchschnittlichen Werten der relevanten Stoffeigenschaften arbeitet, ist gültig. Diese Kontinuumsannahme wird bei der Ableitung der *Navier-Stokes*-schen-Gleichungen (im Weiteren: *Navier-Stokes*-Gleichungen) zugrunde gelegt. Die Durchschnittsbildung erfolgt im Vergleich zur molekularen Ebene über große Volumina. Die Kontrollvolumina sind verglichen mit dem betrachteten makroskopischen Phänomen hingegen sehr klein [39]. Die Annahme des thermodynamischen Gleichgewichtes ist bei kleinen *Kn*-Zahlen ebenfalls gerechtfertigt. Aus dem thermodynamischen Gleichgewicht folgt, dass bei der Lösung der *Navier-Stokes*-Gleichung gängige Randbedingungen, wie zum Beispiel die Haftbedingung an einer Festkörperoberfläche, zutreffend sind. Die Haftbedingung besagt, dass die Geschwindigkeit direkt an der Festkörperoberfläche null ist. Bei *Kn*-Zahlen zwischen 10^{-3} bis 10^{-1} sind die Kontinuumsannahmen noch erfüllt. Es treten aber zunehmend Abweichungen vom angenommenen thermodynamischen Gleichgewicht an einer Feststoffoberfläche auf, so dass zum Beispiel die hierauf fußende Haftbedingung ihre Gültigkeit verliert [39]. Bei der Lösung der *Navier-Stokes*-Gleichung muss dies durch eine Anpassung der Randbedingung berücksichtigt werden. Ab *Kn*-Zahlen größer 0,1 beginnt der Bereich der freien molekularen Strömung, die sich bei *Kn*-Zahlen größer 10 vollständig ausgebildet hat. Die Kontinuumsannahmen sind nicht mehr erfüllt. Die Moleküle müssen über geeignete Modelle als Individuen betrachtet werden.

2.2.2 Fertigungs-, Verbindungs- und Beschichtungstechnik

Zur Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen werden als Basistechnologien Techniken verwendet, die zum einem dem klassischen Apparatebau entlehnt und zum anderen vor allem aus dem Bereich der Halbleiterindustrie bekannt sind:

1. Ätzprozesse
2. Lithografie
3. Galvanische Abformprozesse
4. physikalische und chemische Abscheidungstechniken
5. Gieß- Präge- und Abformtechniken
6. Erosionsverfahren
7. mechanische Verfahren

Neben diesen Verfahren wird im Zusammenhang mit der Fertigung von mikrostrukturierten Bauteilen häufig das so genannte *LIGA*-Verfahren aufgeführt. Dieses Verfahren ist die Kombination von lithografischen Verfahrensschritten mit der Galvanoformung und Abformprozessen.

Die mechanische Herstellung von Mikrostrukturen beruht auf der Oberflächenstrukturierung von metallischen Folien und anderen Substraten mittels Präzisionszerspanung. Neben metallischen Werkstoffen können auch formstabile Kunststoffe und Halbleiter strukturiert werden. Die spanabhebenden Verfahren entsprechen den aus der klassischen Metallbearbeitung bekannten Verfahren, wie zum Beispiel Drehen, Fräsen und Bohren. Als Material für die Präzisionswerkzeuge finden neben Hartmetallen und Keramiken auch Formdiamanten Anwendung [40]. Die minimalen Strukturabmessungen sind bei der mechanischen Fertigung größer 1 μm [41]. Um die bei der Fertigung von Mikrostrukturen benötigte sehr hohe Positionsgenauigkeit zwischen Werkstück und Werkzeug zu gewährleisten, sind computergesteuerte Werkzeugmaschinen entwickelt worden. Ein wesentlicher Vorteil der mechanischen Mikrofertigung ist die Möglichkeit, zum Beispiel über das Fräsen, auch dreidimensional komplexe Geometrien herstellen zu können [9, pp. 319].

Im Weiteren werden zur Herstellung von mikrostrukturierten Apparaten die hauptsächlich zu mechanischen Fertigungstechniken konkurrierenden Erodierverfahren eingesetzt. Bei Erodierverfahren wird Oberflächenmaterial durch eine über eine Elektrode zwischen Werkstück und Werkzeug aufgebrachte Spannung abgetragen. Die entstehenden Trümmer werden bei nassen Verfahren durch die Spülung mit einer dielektrischen Flüssigkeit (Öle, de-ionisiertes Wasser) entfernt. Als Fertigungsgrenzen der Erodierverfahren werden in Abhängigkeit vom verwendeten Verfahren 20-50 μm angegeben [42-43]. Die technologische Fertigungsgrenze resultiert vornehmlich aus der Feinheit der benötigten Elektroden und aus Problemen der Trümmerbeseitigung in sehr feinen Strukturen. Vorteil der Erodierverfahren ist, neben der Möglichkeit komplexe dreidimensionale Strukturen herstellen zu können, die Bearbeitbarkeit aller elektrisch leitenden Materialien. Dies schließt sehr harte Werkstoffe ein. Als wesentlicher Nachteil dieser Technik wird die vergleichsweise lange Bearbeitungsdauer pro Werkstück angesehen [44].

Zur Durchführung verfahrenstechnischer Grundoperationen sind in der Regel mehrere mikrostrukturierte Einzelkomponenten zu einem Apparat zusammenzufügen. Im Weiteren muss der Anschluss an die umgebene Peripherie erfolgen. Für eine gasdichte und druckbeständige Verbindung finden die grundsätzlich aus dem konventionellen Apparatebau bekannten Verfahren des Lötens, Schweißens, Klebens und Verschraubens Anwendung. Vor dem Hintergrund der hier vorliegenden Anforderungen der Hochtemperaturbeständigkeit, Gasdichtheit gegenüber wasserstoffreichen Gasen und der Eignung zum Einsatz in einem Massenprodukt bieten sich vor allem Schweiß- und Lötverfahren an. Das Schmelzschweißen weist hierbei den Nachteil auf, bei jedem zu schweißenden Blech einen Materialverzug hervorzurufen. Dieser addiert sich über eine Vielzahl von Blechen [45] und führt zu Problemen mit der geforderten Passgenauigkeit. Im Bereich der Mikrostrukturtechnik wird aus diesem Grund häufig das Diffusionsschweißen verwendet. Beim Diffusionsschweißen verbinden sich

die Bauteile bei für die Diffusion von Metallatomen ausreichend hohen Temperaturen in der Schweißzone (circa das 0,8-fache der Schmelztemperatur [46]) unter geringem Druck ohne plastische Verformung durch Diffusion [10]. Der Stofftransport durch Diffusion erfordert eine oxidfreie Oberfläche und somit das Arbeiten im Vakuum oder unter Inertgasatmosphäre. Neben einem vergleichsweise hohen apparativen Aufwand ist die benötigte Qualität der zu verbindenden Oberflächen ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens [45].

Bei der Verbindung mikrostrukturierter Elemente durch Löten finden heute gängige Lote, zum Beispiel Nickelbasislote, Anwendung. Um eine möglichst stabile Lötverbindung herzustellen, sollte zwischen Lot und Grundwerkstoff keine Oxidschicht vorhanden sein. Diese wächst zum Teil erst während des Lötvorgangs auf dem Grundwerkstoff auf. Um dies zu vermeiden beziehungsweise die entstehende Oxidschicht zu entfernen, wird im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet beziehungsweise die Oxidschicht durch den Einsatz von Flussmitteln gelöst oder durch Flussmittel beziehungsweise Gase reduziert [10, pp. 363-364]. Der wesentliche Unterschied zwischen konventionellem Löten und der Verbindung von mikrostrukturierten Elementen ist die Schichtdicke des Lotes. In [45] werden Schichtdicken der Lötfolien zwischen 5 bis 25 μm aufgeführt, die ausreichend sind, eine stabile Lotverbindung zu gewährleisten und gleichzeitig verhindern, dass die feinen Strukturen durch überschüssiges Lot verschlossen werden. Der Verschluss der Mikrostrukturen durch überschüssiges Lot ist ein wesentliches Problem dieser Verbindungstechnik. Um dieses zu vermeiden, werden in [45] entsprechende Auffangstrukturen vorgeschlagen, die überschüssiges Lot aufnehmen. Trotz dieses Nachteils ist das Löten nach [47] für viele Anwendungen zu bevorzugen, da das Bauteil bei der Herstellung einer geringeren thermischen und mechanischen Belastung ausgesetzt ist als bei anderen Verbindungstechniken, wie zum Beispiel dem Schweißen. In [48] wird über die Herstellung eines Mikroreaktors mittels Löten berichtet, wobei das Lot im Bereich einer späteren Beschichtung mit Katalysator nicht aufgebracht wird. Der Kontakt dieser Flächen zur folgenden Ebene des Reaktors erfolgt nicht formschlüssig, sondern lediglich mechanisch.

Zur Durchführung heterogen-katalysierter Reaktionen ist die Beschichtung der Strukturen mit einer für die entsprechende Reaktion aktiven Komponente notwendig, wenn der Apparat nicht vollständig aus der aktiven Komponente gefertigt werden soll, wie dies zum Beispiel in [49] vorgeschlagen wird. Zur Beschichtung stehen neben den dünnschichttechnischen Verfahren der physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung beziehungsweise der galvanischen Abscheidung die nasschemische Beschichtung und die anodische Oxidation zur Verfügung. Bei der anodischen Oxidation wird in einem ersten Schritt das Wandmaterial, zum Beispiel Aluminium, durch das Anlegen einer Spannung unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten oxidiert. Die aus diesem Arbeitsschritt resultierende poröse Schicht aus Aluminiumoxid wird in einem zweiten Arbeitsgang hydraulisch mit einer Katalysatorlösung beschickt und das Lösungsmittel anschließend ausgetrieben [50, pp. 21-28]. Nachteil dieses Verfahrens ist die Beschränkung auf der anodischen Oxidation zugängliche Materialien sowie der vergleichsweise hohe Aufwand. Aus diesem Grund werden großtechnisch zum Beispiel zur Beschichtung von Abgaskatalysatoren in der Automobilindustrie so genannte nasschemische Verfahren eingesetzt. Bei den nasschemischen Verfahren wird ein

metallisches oder keramisches Substrat mit einer Katalysatorlösung oder Suspension beaufschlagt und die Flüssigkeit im Anschluss ausgetrieben. Die Beschickung des Substrates kann hierbei hydraulisch oder durch Eintauchen des Substrates in ein Bad erfolgen. Die Herstellung einer porösen Trägerstruktur erfolgt vor der Beschichtung der selbigen mit aktiver Komponente oder parallel in einem Arbeitsgang. In [51] wird über mittels des Tauchverfahrens sequenziell mit edelmetallhaltigen Katalysatoren für die partielle Oxidation und die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen beschichtete monolithische Substrate berichtet. Durch die sequenzielle Beschichtung wechseln sich Katalysatorschichten, in denen die stark exotherme partielle Oxidation abläuft, mit Schichten ab, in denen bevorzugt die stark endotherme Dampfreformierung stattfindet. Durch geeignete Auslegung kann auf diese Weise ein autothermer Betrieb eingestellt werden.

2.2.3 Mikrostrukturierte Apparate

Im Rahmen des Kapitels werden ausschließlich Apparate betrachtet, die für technische Anwendungen entwickelt wurden. Reaktoren mit differenziellen Umsätzen, die für die experimentelle Ermittlung kinetischer Parameter oder für das Katalysatorscreening verwendet werden und in der Literatur vielfach ebenfalls mit dem Begriff Mikroreaktor belegt sind, zum Beispiel [52], sollen nicht betrachtet werden. Diese Reaktoren werden mit einer anderen Zielsetzung entwickelt und sind für technische Systeme nicht repräsentativ. Im Weiteren fokussiert sich das Kapitel auf Wärmeübertrager und Apparate der Brenngaserzeugung sowie Brenngasnachbehandlung.

Bei der Konstruktion von Apparaten aus einzelnen mikrostrukturierten Komponenten werden vornehmlich die in Bild 2.2 dargestellten prinzipiellen konstruktiven Gestaltungsmöglichkeiten angewendet. Das in Bild 2.2 links dargestellte Konstruktionsprinzip beruht auf der alternierenden, jeweils um 90° versetzten Stapelung von mikrostrukturierten Folien. Dieser Folienstapel wird mit einer entsprechenden, für die jeweilige Anwendung geeigneten Verbindungstechnik fest zu einem Bauteil verbunden und bildet auf einfache Weise das Kernstück eines Kreuzstromapparates. Eine gleichmäßige Beaufschlagung aller Folien mit den entsprechenden Medien ist über die notwendigen Zuführungen zu gewährleisten. Die Gleich- und Gegenstromführung zweier Medien kann durch ein zusätzliches mikrostrukturiertes Führungsbauteil am Ein- und Austritt realisiert werden. Möglichkeiten zur Gestaltung dieser Führungsbauteile stellen die in [53-56] für andere Anwendungen entwickelten und patentierten Mikrostrukturmischer dar. Bei dem in Bild 2.2 rechts abgebildeten Konstruktionsprinzip sind die Platten größer als der Bereich, der strukturiert wird. Die Medienzuführung erfolgt vertikal über durchgehende Bohrungen. Dieses Konstruktionsprinzip erlaubt bei geeigneter Gestaltung der Medienverteilung eine beliebige Strömungsführung. Eine gleichmäßige Verteilung der lokal zugeführten Medien über die gesamte Platte ist durch geeignete Maßnahmen auf den Platten selbst zu gewährleisten. Die vertikale Medienzuführung sollte eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Medien auf alle Platten ermöglichen.

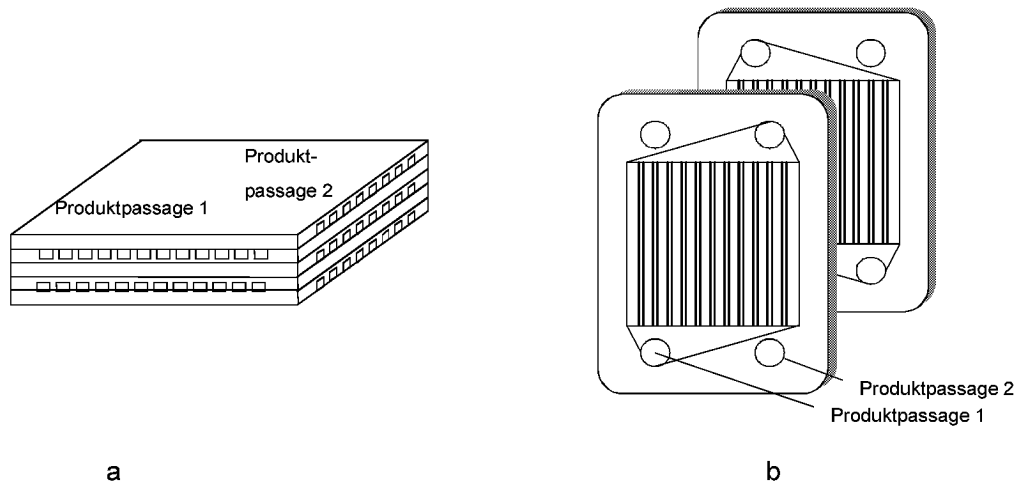


Bild 2.2: Konstruktionsprinzipien mikrostrukturierter Apparate

In [57] wird über die Konstruktion und die experimentelle Erprobung von Mikro-Wärmeübertrager für Gase und Flüssigkeiten berichtet, die auf dem in Bild 2.2 a dargestellten Konstruktionsprinzip basieren. Die Strukturierung erfolgt über die mechanische Mikrofertigung. Als Verbindungstechnik wird das Diffusionsschweißen verwendet. Eingesetzte Werkstoffe sind Edelstahl, *Hastelloy*- und Aluminium-Legierungen sowie die Elemente Silber, Palladium, Rhodium und Kupfer. Hinsichtlich der Werkstoffauswahl für diese Wärmeübertrager zeigten numerische Arbeiten, dass bei ausschließlicher Betrachtung des Wirkungsgrades der Wärmeübertrager Wärmeleitfähigkeiten im Bereich der Gläser ($1-2 \text{ W/(m K)}$) optimal sind [58]. Der Wirkungsgrad ist hierbei definiert als das Verhältnis von realisierter Temperaturänderung des Fluids zur maximal möglichen Temperaturänderung. Dieses Optimum bei gegenüber gängigen Werkstoffen geringen Wärmeleitfähigkeiten des Grundmaterials folgt aus der zunehmenden Bedeutung des Wärmetransportes durch Leitung im Grundwerkstoff infolge der geringen Dimensionen der Apparate. Eine signifikante Wärmeleitung führt zu einem Abbau der treibenden Temperaturdifferenz und verringert auf diese Weise den Wirkungsgrad. Die hydraulischen Durchmesser liegen bei typischen Ausführungsformen nach [57] in einer Größenordnung von 70 bis $200 \mu\text{m}$, wobei auch größere Kanalquerschnitte untersucht wurden. Die minimale Strukturabmessung richtet sich im Wesentlichen nach dem verwendeten Grundwerkstoff. Bei einem Volumen zwischen 1 bis 27 cm^3 wird eine spezifische innere Oberfläche von $30.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ erreicht. Bei Verwendung von Wasser als Arbeitsmedium sind Leistungen von bis zu 200 kW erzielt worden [57]. Es werden in [59] Druckverluste für die Strömung von Wasser von über 4 bar aufgeführt und es ist davon auszugehen, dass die sehr hohen thermischen Leistungen nur bei extrem hohen Druckverlusten realisiert werden konnten. Zur Durchsatzserhöhung wird die Parallelschaltung mehrerer Mikro-Wärmeübertrager-Module vorgeschlagen. Dieser modulare Aufbau aus vergleichsweise kleinen Einheiten erlaubt zum einem die flexible Anpassung an unterschiedliche Leistungsklassen und umgeht gegebenenfalls auftretende Schwierigkeiten bei der Fertigung großer Module.

Auf Basis der in [57] vorgestellten Wärmeübertrager sind Mikroreaktoren unter anderem für die heterogen-katalysierte Oxidation von Propen, die selektive Hydrierung von Cyclohexatrien und die Wasserstoffoxidation konstruiert und getestet worden.

Der aus Kupfer bestehende Mikroreaktor für die Propenoxidation weist bei Stegbreiten von $25\text{ }\mu\text{m}$ hydraulische Durchmesser von $87,6\text{ }\mu\text{m}$ auf und ist als Kreuzstromapparat ausgeführt. Da solch feine Strukturen mit heute gängigen nasschemischen Verfahren nicht beschichtet werden können, erfolgt die Aktivierung durch die Oxidation des Grundwerkstoffes Kupfer an der Oberfläche zu dem für diese Reaktion aktivem Kupferoxid [60]. Es wurden mit diesem Reaktor nur geringe Umsätze erzielt, da die zur Verfügung gestellte Oberfläche für heterogen-katalysiert ablaufende Reaktionen zu gering ist.

Aufbauend auf diesen Arbeiten ist in [50] ein aus Aluminium bestehender Mikroreaktor für die Hydrierung von Cyclododecatrien beschrieben. Die Konstruktion erlaubt entgegen dem ersten Entwurf [60] keine Integration des Wärmeübergangs in den Reaktor. Die verwendeten Strukturgrößen sind mit $(200 \times 200)\text{ }\mu\text{m}^2$ deutlich größer und ermöglichen eine nasschemische Beschichtung einer porösen Katalysatorträgerstruktur, die die benötigte große Reaktionsoberfläche zur Verfügung stellen soll. Die Trägerstruktur wird durch die anodische Oxidation des Wandmaterials Aluminium erzeugt.

Erneut auf dem in [57] vorgestellten Kreuzstromprinzip basierend wird in [61] ein aus Edelstahl bestehender Mikroreaktor für die Oxidation von Wasserstoff an einem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator mit integrierter Kühlung vorgestellt. Die Kanäle auf der Seite des gasförmigen Kühlmediums weisen einen freien Strömungsquerschnitt von $(100 \times 70)\text{ }\mu\text{m}^2$ auf. Der freie Strömungsquerschnitt für die Reaktionszone ist vor der Beschichtung doppelt so groß. Die Beschichtung erfolgt mittels der chemischen Gasphasenabscheidung. Der Platinkatalysator wird auf die abgeschiedene poröse Al_2O_3 -Trägerstruktur in einem zweiten Beschichtungsschritt durch die nasschemische Imprägnierung aufgebracht. Als ein wesentlicher Vorteil wird von den Autoren die inhärente Sicherheit des Reaktors aufgeführt, da auch explosionsfähige Gemische gefahrlos oxidiert werden können. Zum einen ist das Volumen des Reaktors gering und zum anderen bewirken die Reaktorwände einen Quencheffekt. Der Quencheffekt folgt hierbei nicht ausschließlich aus den vergleichsweise kalten Reaktorwänden, sondern auch aus einer kinetischen Limitierung der unkontrollierten Flammausbreitung. Aus dieser kinetischen Quenchung folgt, dass auch Mikroreaktoren, deren Wärmeverluste minimiert sind, als inhärent sicher angesehen werden können [62]. Dass sich Explosionsfronten nicht durch den Reaktor fortpflanzen, konnte experimentell mit H_2/O_2 -Mischungen nachgewiesen werden [61].

In [63] wird ein Prototyp eines mikrostrukturierten Dampfreformers für Methanol vorgestellt. Der Reaktor besteht aus einer meanderförmigen Kanalstruktur, die mittels Ätztechniken in ein Siliziumsubstrat eingebracht wird. Der Kanal ist mit einer dünnen Schicht Kupfer als katalytisch aktiver Komponente beschichtet. Der Kanal weist bei einem trapezförmigen Strömungsquerschnitt Längsabmessungen von $230\text{ }\mu\text{m} \times 1000\text{ }\mu\text{m}$ auf. Heizbandagen stellen die für die Reformierung benötigte Wärme bereit. Im Vorfeld durchgeführte Simulationsrechnungen zeigen aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Siliziums eine homogene Temperaturverteilung im gesamten Substrat. Dies erfordert eine gute Isolierung des Reaktors, da sonst die Wärmeverluste bereits bei natürlicher Konvektion den Wärmebedarf der Reformierung um ein Vielfaches übersteigen können. Dies verdeutlicht eine generelle Heraus-

forderung bei der Konzeption von mikrostrukturierten Apparaten. Infolge ihrer in der Regel geringen Volumina weisen sie gegenüber gängigen Apparaten ein ungünstiges Verhältnis von äußerer Oberfläche zum Apparatenvolumen auf und müssen zur Vermeidung einer möglichen Auskühlung entsprechend aufwendig isoliert werden. Experimente mit dem Reaktor zeigten die prinzipielle Machbarkeit des Konzeptes, offenbarten aber sehr geringe Leistungen. Dies wird von den Autoren auf eine zu kleine angebotene katalytisch aktive Oberfläche zurückgeführt.

Zwei baugleiche Mikroreaktoren für die Methanoldampfreformierung und die selektive CO-Oxidation sind [64] dargestellt. Die Reaktoren bestehen aus einem Siliziumsubstrat, einer Glasplatte und einer dünnen Schicht aus Ta-Si-O-N, die als elektrische Widerstandheizung für die benötigte Wärmebereitstellung dient. In das Siliziumsubstrat werden serpentinenförmige Mikrokanäle mit der Dimension $600\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m} \times 333\ \text{mm}$ eingearbeitet. Die Kanäle in Form einer halben Ellipse werden mittels des Tauchverfahrens mit einer porösen Trägerstruktur aus Al_2O_3 und den entsprechenden Katalysatoren für die jeweilige Reaktion – Cu/ZnO für die Dampfreformierung und Platin für die selektive CO-Oxidation – beschichtet. Die Glasplatte dichtet die Mikrokanäle ab und beinhaltet die Zu- und Abführung der Medien. Einer aus diesen beiden Apparaten bestehenden Brenngaserzeugungseinheit wurde eine *PEFC* nachgeschaltet, die bei Verwendung des Reformats mit einem CO-Gehalt von 230 ppm bei einer Stromdichte der Brennstoffzelle von circa $300\ \text{mA}/\text{cm}^2$ eine Leistung von 0,2 W erzielte. In welcher Form die Verdampfung der flüssigen Medien realisiert wird, geht aus der Veröffentlichung nicht hervor.

In [65] wird ein über die katalytische Oxidation beheizter Mikro-Dampfreformer für Methan vorgestellt. Eine Mischung aus Methan und einem nicht näher spezifizierten Anodenrestgas dient als Brenngas. Das Brenngas wird an einem Pt/Pd-Katalysator oxidiert. Der Katalytbrenner ist direkt in den Reformer integriert. Durch die interne Verbrennung entsteht die Reaktionswärme erst in einer Katalysatorschicht, die über eine metallische Wand thermisch mit der Reformierseite gekoppelt ist. Dies verbessert den Wärmedurchgang gegenüber dem Betrieb mit einem heißen Rauchgas, da der Wärmeübergang Gas-Feststoff entfällt. Die Platten für die Reformierung sind mit 34 Kanälen einer freien Querschnittsfläche von $(320 \times 110)\ \mu\text{m}^2$ strukturiert. Vor dem Eintritt in die Kanäle soll eine poröse Schüttung eine gleichmäßige Durchströmung aller Mikrokanäle gewährleisten. Um die gewünschte Leistung von $2\ \text{kW}_{\text{elek}}$ zu erreichen, werden 4 Reformer/Brenner-Einheiten modular verschaltet. Der modulare Aufbau soll die Ansprechzeit im Falle des Lastwechsels durch sukzessives Zu- beziehungsweise Abschalten einzelner Module beschleunigen.

Eine so genannte Schichtarchitektur für mikrostrukturierte Apparate wird durch [66-67] geschützt. Auf dieser Architektur basiert eine in [68] vorgestellte Katalytbrenner/Verdampfeinheit. Die Schichtarchitektur besteht im Allgemeinen aus einzelnen dünnen Substraten. Die Substrate enthalten dabei gleiche oder verschieden mikrostrukturierte Komponenten und dienen der Durchführung einzelner oder mehrerer verfahrenstechnischer Grundoperationen, wie zum Beispiel dem Wärmeübergang mit und ohne Phasenwechsel oder der Durchführung chemischer Reaktionen. Bild 2.3 zeigt schematisch den Aufbau dieser Schichtarchitektur.

Der für das Substrat verwendete Werkstoff ist beliebig. Als bevorzugtes Fertigungsverfahren werden fotolithografische Ätztechniken aufgeführt, da die Kosten bei diesem Verfahren weitestgehend von der Art und der Anzahl der aufzubringenden Mikrostrukturen unabhängig sind.

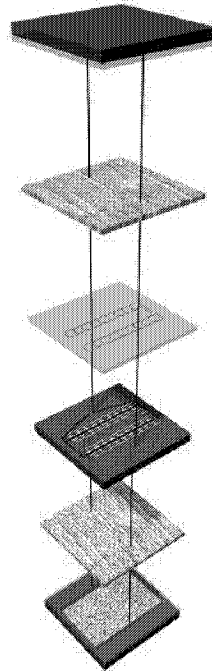


Bild 2.3: Schematische Darstellung der Schichtarchitektur gemäß [69]

Die Katalytbrenner/Verdampfereinheit besteht aus drei Schichten. Die oberste Schicht besteht aus einem U-Profil, in das ein keramischer Monolith eingelegt wird. In der mittleren Ebene befinden sich Mikrokanäle für den Wärmeübergang. In der untersten Ebene sind Mikrokanäle für die Verdampfung von Methanol angeordnet. Ein Wasserstoff/Luft-Gemisch wird in den Monolithen geleitet und dort katalytisch oxidiert. Am Austritt aus dem Monolithen wird das Gas umgelenkt und strömt entgegen seiner Einstömrichtung durch die Wärmeübergangskanäle und gibt hierbei seine Wärme an das zu verdampfende Medium ab. Das verdampfende Medium strömt im Gegenstrom zum Abgas der katalytischen Verbrennung und wird damit im Gleichstrom zum Brennergemisch geführt. Die Kanäle für den einphasigen Wärmeübergang sind $254\text{ }\mu\text{m}$ breit und weisen ein Aspektenverhältnis – definiert als Kanalhöhe zu Kanalbreite – von 18:1 auf. Verdampfungsseitig sind die Kanäle bei einem Aspektenverhältnis von 7:1 ebenfalls $254\text{ }\mu\text{m}$ breit. Die Stegbreite beträgt jeweils $304\text{ }\mu\text{m}$. Der brenngasseitige Druckverlust wird mit 1,5 psi ($\sim 103\text{ mbar}$) angegeben und wird nach Berechnungen der Verfasser zu circa 2/3 durch den Monolithen verursacht. 4 dieser Einzelmodule sind zu einem Verdampfer eines $50\text{ kW}_{\text{elek}}$ Brennstoffzellensystems in einem Apparat parallel geschaltet. Eine analog aufgebaute Katalytbrenner/Verdampfereinheit für Benzin als zu verdampfendes Medium weicht lediglich im Aspektenverhältnis der Kanäle auf Seiten der Zweiphasenströmung von der ursprünglichen Konstruktion ab. Dieses beträgt im Falle des Benzins 10:1 [70]. Auf Basis der Schichtarchitektur sind im Weiteren Apparate für die Dampfreformierung und partielle Oxidation unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe entwickelt und zu Gesamtsystemen verschaltet worden (Kapitel 2.2.4).

Ausgehend von den Arbeiten über Palladiummembran-Mikroreaktoren [71] wird in [72] ein Reaktor für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion mit parallel zur Reaktion ablaufender Wasserstoffabtrennung vorgestellt. Das Modul besteht insgesamt aus einer mikrostrukturierten Mischkammer/Verdampfeinheit, einem mikrostrukturierten Reaktor für die Dampfreformierung von Methanol und dem sich anschließenden Shift-Reaktor. Die Mischer/Verdampfeinheit besteht neben der Eduktzuführung aus einem meanderförmigen Kanal mit einem trapezförmigen Strömungsquerschnitt einer Höhe von 500 μm . Die Grundseite des Trapezes ist 1000 μm lang. Der Dampfreformer besteht aus einem geraden Kanal der gleichen Geometrie, dessen Oberseite mit einem Cu/ZnO-Katalysator beschichtet ist. Der Membranreaktor ist analog zum Reformer aufgebaut. Die Kanaloberseite wird im Membranreaktor durch eine Pd-Membran gebildet, deren Stützstruktur aus dem für die WGS-Reaktion katalytisch aktiven Kupfer besteht. Der Wasserstoff wird im Shift-Reaktor kontinuierlich über eine Druckdifferenz aus dem Reaktionsgemisch abgezogen und so das thermodynamische Gleichgewicht fortwährend auf die Seite der Produkte verlagert. Eine elektrische Widerstandsheizung stellt die benötigte Wärme bereit. Inwieweit dieses Modul in seiner Verschaltung erfolgreich experimentell erprobt werden konnte, geht aus der Veröffentlichung nicht hervor.

2.2.4 Mikrostrukturierte Systeme

Auf Basis der Schichtarchitektur aus [66-67] sind neben der Kombination einzelner Prozessstufen in einem Apparat vollständige Brenngaserzeugungseinheiten auf Basis von Mikrostrukturen entwickelt worden.

Ein Schichtarchitektur basiertes System zur Synthesegasbereitstellung durch die partielle Oxidation von Methan an einem Ruthenium-Katalysator wird in [73] vorgestellt. Das System besteht insgesamt aus drei Wärmeübertragern, einer Reaktionszone und einem Brenner. Eine Aufbereitung zu einem *PEFC*-tauglichen Brenngas ist nicht vorgesehen. Die einzelnen Systemkomponenten sind durch Abstandsbleche voneinander getrennt. Die unterste Schicht besteht aus einem Brenner, der ein Wärmeträgermedium aufheizt. Das Wärmeträgermedium beheizt die Reaktionszone. Im Anschluss erwärmt das Wärmeträgermedium in einen zweiten Wärmeübertrager den kalten Eduktstrom. Der dritte Wärmeübertrager wird, um eine schockartige Kühlung des Reaktionsgemisches zu erreichen, mit Frischluft betrieben. Sehr kurze Verweilzeiten in der Reaktionszone ($< 50 \text{ ms}$) und die sich anschließende schockartige Kühlung des Synthesegases ermöglichen nach Angaben der Verfasser durch die kinetische Limitierung von Folgereaktionen Wasserstoff- und Kohlenmonoxidausbeuten oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Die erreichten Methanumsätze lagen bei Temperaturen zwischen 600 bis 700 $^{\circ}\text{C}$ lediglich in einer Größenordnung von circa 50 %. Die für größere Umsätze benötigten höheren Temperaturen konnten aufgrund von Dichtungsproblemen nicht realisiert werden. Die Strukturierung der Bleche besteht neben den Mikrostrukturen aus Einlaufgeometrien, die eine gleichmäßige Durchströmung gewährleisten sollen. Die Strukturabmessungen sind an die jeweilige Grundoperation hinsichtlich der Zielgrößen Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang anzupassen und liegen in einer Größenordnung zwischen 100 bis 1000 μm . Die Kanäle der Reaktionszone sind näher spezifiziert. Die Kanäle weisen

bei einer Länge von 3,5 cm und einer Stegbreite von 254 μm eine freie Querschnittsfläche von $(254 \times 1500) \mu\text{m}^2$ auf.

Ein ähnlich aufgebautes System für die Dampfreformierung von Methan ist in [74] geschützt. Ein Brennstoff/Luftgemisch wird in einem Brenner umgesetzt und beheizt den Dampfreformer. Die im Abgas der Verbrennung verbleibende Wärme wird zur Verdampfung des Wassers in einem integrierten Verdampfer und zur Vorwärmung des Reaktionsgemisches verwendet. Das Methan wird dem Dampfstrom vor dem Vorwärmer kalt zugegeben. Als beispielhafte Strukturabmessungen werden für Kanäle, in denen eine chemische Reaktion abläuft, Höhen von 2,54 cm und Tiefen von 750 μm angegeben. Der produktgasseitige Druckverlust beträgt 0,6 psi (~ 41 mbar).

Eine Brenngaserzeugungseinheit für *PEFCs* auf Basis der Dampfreformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen wird in [75-76] in einer Leistungsklasse von circa 10 bis 100 $W_{\text{elek.}}$ vorgestellt. Als Einsatzstoffe werden Butan, Methanol und Diesel aufgeführt. Das System besteht aus einem Dampferzeuger, rekuperativen Wärmeübertragern, einer integrierten Dampfreformer/Brenner-Einheit, einer Shift-Stufe und einer Adsorptionsstufe zur CO-Feinreinigung. Anhand der Veröffentlichungen ist fraglich, inwieweit dieses System in seiner Verschaltung je experimentell betrieben werden konnte. Ergebnisse werden lediglich für die einzelnen Komponenten beziehungsweise bei Methanol als Einsatzstoff für die Verschaltung von Verdampfer, Dampfreformer und Brenner in einer Leistungsklasse zwischen 50 bis 500 $W_{\text{elek.}}$ aufgeführt.

Eine Brenngaserzeugungseinheit bestehend aus Brenner, Verdampfer, Dampfreformer, Kondensator, diversen Wärmeübertrager und einem Membranmodul wird in [77] beschrieben. Als potenzielle Einsatzstoffe für den beheizten Dampfreformer sind heute gängige Kraftstoffe wie Erdgas, Benzin oder Diesel verwendbar. Die Wärmebereitstellung für das System erfolgt durch die Verbrennung des Retentats des Membranmoduls, das zur CO-Abtrennung genutzt wird. Der Brenner, der Reformer, eine Mischkammer und ein Wärmeübertrager werden bei einer nicht näher erläuterten Verschaltung in einem Mikroreaktormodul thermisch integriert. Eine enge räumliche Nähe der Apparate soll zum einem Transportwege reduzieren und zum anderen einer besseren Nutzung des konduktiven Wärmetransports im Feststoff dienen. Das Mikroreaktormodul weist ein Volumen von 5 cm^3 auf und kann in Verbindung mit weiteren Apparaten ausreichend Wasserstoff bereitstellen, um eine Brennstoffzelle mit 100 W elektrischer Leistung zu versorgen. Der Reformierungskatalysator kann bei Betriebstemperaturen von 800 °C mit einem 50 ppm Schwefel enthaltenen Modellstoff für Diesel betrieben werden. Die Versuche zur Schwefeltoleranz wurden zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch nicht auf das Gesamtsystem ausgedehnt.

3 Thermohydraulische Untersuchungen

Unter dem Begriff Thermohydraulik werden die beiden für die Auslegung von thermischen Apparaten grundlegenden Größen des Wärmeübergangs und des Druckverlustes zusammengefasst. Wie in Kapitel 2.2 dargestellt, sind für diese Größen zurzeit noch keine allgemein gültigen Auslegungsgrundlagen veröffentlicht, so dass diese experimentell zu ermitteln sind. Es gilt hierbei, dass die wärmetechnischen Eigenschaften unter Beachtung der Restriktionen bezüglich des zulässigen Druckverlustes zu maximieren sind. Die Limitierung durch den Druckverlust folgt aus den bekannt hohen Verlustleistungen bei der Förderung von Gasen. Vor dem Hintergrund der im Fokus der Dissertation stehenden mobilen Anwendung ist ein Druckverlust pro Apparat in einer Größenordnung von 50 bis 100 mbar zulässig. Der Druckverlust und der Wärmeübergang werden wesentlich von dem vorliegenden Strömungsregime (laminar, turbulent) beeinflusst, so dass dieses ebenfalls bekannt sein muss. In den folgenden Kapiteln sollen experimentelle Ergebnisse hinsichtlich der voranstehend aufgeführten Größen, die mit einzelnen Kanälen ermittelt wurden, vorgestellt und diskutiert werden. Im Weiteren erfolgt die Vorstellung experimenteller Ergebnisse, die bei der Erprobung zweier Mikro-Wärmeübertrager-Prototypen ermittelt wurden sowie deren Vergleich mit den Experimenten an Einzelkanälen.

3.1 Untersuchungen an Einzelkanälen

3.1.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur thermohydraulischen Charakterisierung von Einzelkanälen ist schematisch in Bild 3.1 dargestellt. Die Versorgung mit dem Betriebsmedium Luft, die über Massendurchflussregler der Firma *Bronkhorst* realisiert wird, ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Wahl von Luft als Versuchsmedium resultiert aus dem Bestreben, den Versuchsaufbau möglichst einfach zu gestalten. Die Sollwertvorgabe und die automatische Messdatenerfassung übernimmt die kommerziell erhältliche Prozesssteuerungssoftware *Freelance*.

Ein wesentliches Problem bei der experimentellen Bestimmung von Wärmeübergangskoeffizienten ist die Erwärmung des Gases bereits vor der eigentlichen Versuchsstrecke durch infolge der Wärmeleitung im Feststoff aufgeheizte Zuleitungen. Um diese Erwärmung zu verringern, wird zwischen den Rohrleitungen und dem eigentlichen Versuchsträger eine keramische Brücke installiert (Bild 3.1). Da die Keramik gegenüber Stahl eine geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt, soll durch diese Maßnahme die Erwärmung der Zuleitungen vermindert werden.

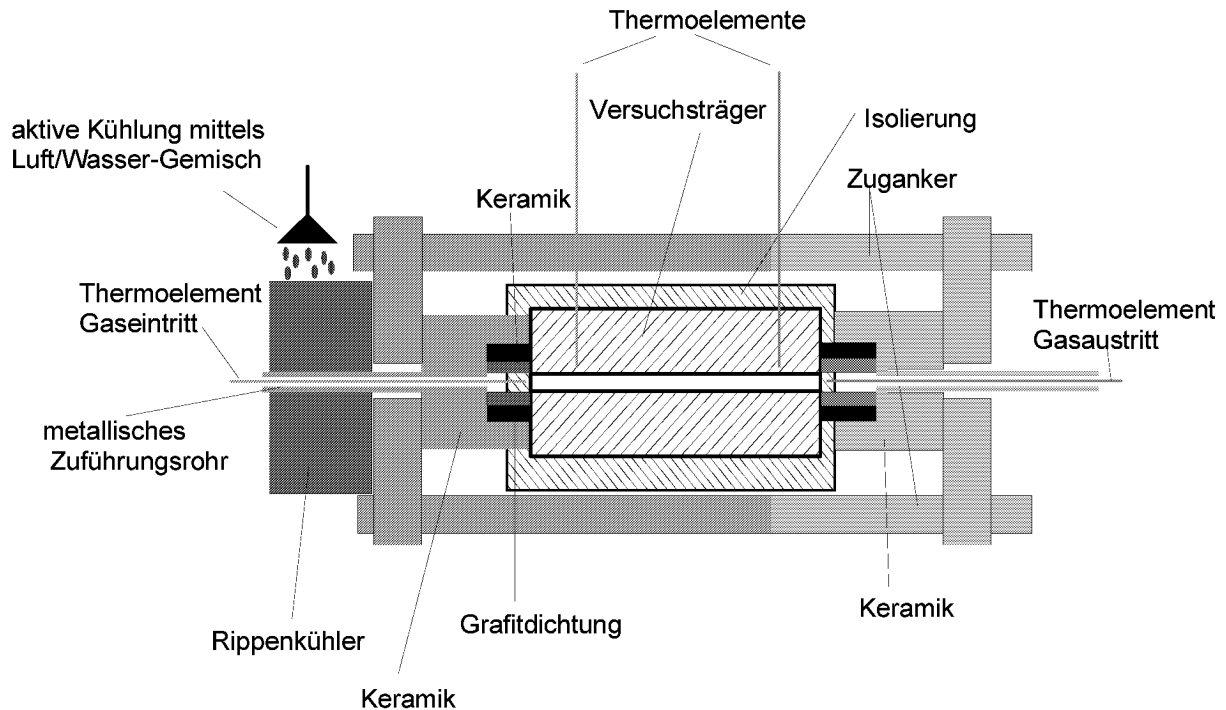


Bild 3.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur thermohydraulischen Charakterisierung von Mikrokanälen

Die keramische Brücke wird über eine Zugankerkonstruktion mit dem Versuchsträger gespannt. Als Dichtungsmaterial wird ein Grafit enthaltendes Kompositmaterial verwendet, das in Bild 3.1 vereinfacht als Grafit bezeichnet ist. Aufgrund der Gefahr, dass sich weich werdendes Dichtungsmaterial in den Kanal drückt und der Versuchskörper verstopft, ist in die Dichtung eine keramische Hülse eingeführt. Da sich das Gas trotz der keramischen Brücke maßgeblich erwärmt, kühlt ein Luft/Wasser-Gemisch die Zuleitung aktiv. Die Versuchsträger werden mittels einer elektrischen Widerstandsheizung beheizt und gegen die Umgebung isoliert. In Abhängigkeit von der Länge des verwendeten Versuchsträgers wird seine Temperatur mit bis zu 5 Thermoelementen gemessen. Entsprechend positionierte Thermoelemente erfassen die Gasein- und Gasaustrittstemperatur. Für die Bestimmung des Druckverlustes wird die gleiche Versuchsanordnung verwendet. Ein in der Zuleitung positionierter Druckaufnehmer bestimmt den sich bei einem konstanten Volumenstrom einstellenden Vordruck. Dieser Vordruck wird als Druckverlust der Versuchsstrecke interpretiert. Die Druckverluste der Zuleitung zwischen Drucksensor und Versuchsträger und der Ausströmung mit gegenüber der Versuchsstrecke großen Strömungsquerschnitten werden als vernachlässigbar angesehen. Die Thermoelemente zur Bestimmung der Gastemperaturen wurden ausgebaut. Vorversuche zeigten, dass die Thermoelemente die Strömungsbedingungen maßgeblich beeinflussen. Bei eingebauten Thermoelementen erhöht sich infolge von Ringspaltströmungen, die sich am Ein- und Austritt ausbilden, der Druckverlust signifikant. Der Druckverlust der Zu- und Ableitungen kann bei eingebauten Thermoelementen nicht mehr vernachlässigt werden, wie bei der Auswertung der experimentellen Daten angenommen. Die Temperaturmessung am Ein- und Austritt wird durch die veränderten Strömungsbedingungen nicht maßgeblich beeinflusst.

3.1.2 Auswertung der experimentellen Daten

Zur Bestimmung der Reibungsbeiwerte aus experimentell bestimmten Druckverlusten wird von einer allgemein gültigen Gleichung für den Druckverlust von Rohrströmungen ausgegangen. Nach [29, p. La1] ergibt sich der Druckverlust für die Strömung durch Rohre zu:

$$\Delta p = \zeta \cdot a \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Der in Gleichung 3.1 enthaltene Faktor a berücksichtigt die Geometrie des vorliegenden Strömungsproblems. Für Strömungen durch Leitungen und Rohre wird a in der Regel als Funktion der Länge und der charakteristischen Abmessung formuliert.

Wird der Druckverlust als Funktion der Geschwindigkeit experimentell ermittelt, kann durch einfaches Umstellen aus Gleichung 3.1 der Reibungsbeiwert berechnet werden. Als Durchmesser d ist bei nicht kreisförmigen Strömungsquerschnitten der hydraulische Durchmesser einzusetzen (Gleichung 2.13). Werden weitere Annahmen getroffen, wie zum Beispiel eine voll ausgebildete laminare Strömung durch ein technisch glattes Rohr, kann aus Gleichung 3.1 das bekannte *Hagen-Poiseuille*’sche Gesetz abgeleitet werden. Der Druckverlust dieser Strömungen kann durch Gleichung 3.2 berechnet werden [29, p. Lb1]:

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \eta \cdot v \cdot l}{d_i^2} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Wird die in Kapitel 2.2 aufgeführte für Strömungen charakteristische dimensionslose Kennzahl, die *Re*-Zahl, eingesetzt, kann der Reibungsbeiwert mittels folgender Gleichung formuliert werden:

$$\zeta = \frac{64}{\text{Re}} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die Beziehung 3.3 gilt für Rohre mit Kreisquerschnitt. Für rechteckige Strömungsquerschnitte wird ein geometrieabhängiger Beiwert multiplikativ in Gleichung 3.3 eingeführt. Nach [29, p. Lb7] ergibt sich dieser für die im Rahmen der Arbeit betrachteten quadratischen Strömungsquerschnitte zu 0,89.

Für turbulente Strömungen in einem *Re*-Zahlbereich zwischen 3.000 bis circa 100.000 kann zur Berechnung des Widerstandsbeiwertes bei technisch glatten Rohren eine von *Blasius* entwickelte Formel verwendet werden [29, p. Lb1].

$$\zeta = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{\text{Re}}} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Mit den Gleichungen 3.3 und 3.4 beziehungsweise 3.1 und 3.2 stehen zwei einfache und vollkommen gleichwertige Entscheidungskriterien zur Beurteilung des Strömungszustandes im Kanal zur Verfügung. Gehorchen die Messwerte einer Abhängigkeit von der *Re*-Zahl ent-

sprechend Gleichung 3.3 ist die Strömung laminar. Bei einer Abhängigkeit gemäß Gleichung 3.4 sind die Strömungsverhältnisse turbulent. Gleichwertig hierzu kann der Strömungszustand auch über die Abhängigkeit des Druckverlustes von der Geschwindigkeit beurteilt werden. Bei einer linearen Zunahme des Druckverlustes bei steigender Geschwindigkeit ist die Strömung laminar. Werden höhere Exponenten für diese Abhängigkeit ermittelt, liegen turbulente Strömungen oder Strömungen im Bereich des Übergangsgebiets zwischen den beiden Strömungsregimen vor.

Das voranstehend vorgestellte Entscheidungskriterium zur Beurteilung des Strömungszustandes gilt für voll ausgebildete Rohrströmungen ohne Querschnittsänderungen. Bei einer unsteten Querschnittsverengung entsteht eine Strahlkontraktion, die nach circa dem 8 bis 10-fachen des Durchmessers wieder abgeklungen ist und durch sich ausbildende Sekundärströmungen einen zusätzlichen Druckverlust verursacht. Bei einer unsteten Querschnittserweiterung bildet sich ein Freistrahls mit Verwirbelungen aus, die ebenfalls einen höheren Druckverlust aufweisen als die Kanalströmung. Nach einer Querschnittsänderung muss die Strömung zusätzlich wieder ihr charakteristisches Strömungsprofil einnehmen. Da die Strömung hierzu an der Wand stärker abgebremst wird als im Strömungskern, ergibt sich ein Verlust infolge der aufzubringenden Verschiebearbeit. Nach [29, p. Lc1] hat sich eine laminare Strömung nach einer Anlaufstrecke von

$$l_{An} = 0,13 \cdot Re \cdot d_i \quad (\text{Gl. 3.5})$$

und eine turbulente Strömung nach

$$l_{An} = 0,0575 \cdot Re \cdot d_i \quad (\text{Gl. 3.6})$$

wieder voll ausgebildet. Hieraus folgt, dass zur Beurteilung des Strömungsregimes möglichst lange Versuchsstrecken verwendet werden sollten. Bei diesen wirkt sich relativ gesehen zum Beispiel der Einfluss der Strahlkontraktion geringer auf den Druckverlust aus als bei kürzeren Strömungswegen. Aus diesem Grund erfolgt die Entscheidung über das vorliegende Strömungsregime (Kapitel 3.1.3) anhand von Ergebnissen, die mit den längsten Probenkörpern ermittelt wurden (50 mm).

Zur Ermittlung der Wärmedurchgangskoeffizienten aus den experimentellen Daten werden die relevanten Wärmeströme bilanziert. Wird vereinfachend eine konstante Wärmekapazität des Fluids angenommen kann die Bilanz wie folgt formuliert werden:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_{ln} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Der in Gleichung 3.7 enthaltene Wärmedurchgangskoeffizient beinhaltet in Form einer Reihenschaltung alle bei dem betrachteten Wärmeübergangsproblem beteiligten Einzelwiderstände und ergibt sich nach [78, p. 38] am Beispiel der ebenen Wand zu:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_i} + \sum_{n=1}^N \frac{\delta_n}{\lambda_n} + \frac{1}{\alpha_a} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Für die im Rahmen der Arbeit verwendete Versuchsanordnung vereinfacht sich Gleichung 3.8 weiter, da der zweite und dritte Term der rechten Seite gleich null gesetzt werden können. Der ermittelte Wärmedurchgangskoeffizient entspricht damit dem Wärmeübergangskoeffizient Gas Feststoff. Die in Gleichung 3.7 enthaltene mittlere logarithmische Temperaturdifferenz beschreibt den nicht-linearen Verlauf der für den Wärmeübergang entscheidenden Triebkraft über die Strömungslänge. Allgemein ergibt sich diese über die folgende Berechnungsvorschrift [78, p. 37]:

$$\Delta T_{\text{In}} = \frac{\Delta T_{\text{groß}} - \Delta T_{\text{klein}}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{\text{groß}}}{\Delta T_{\text{klein}}}\right)} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Für das im Rahmen der Arbeit betrachtete Wärmeübergangsproblem kann die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz wie folgt formuliert werden [78, p. 215]:

$$\Delta T_{\text{In}} = \frac{(T_{\text{Wand}} - T_{\text{Gas,ein}}) - (T_{\text{Wand}} - T_{\text{Gas,aus}})}{\ln\left(\frac{(T_{\text{Wand}} - T_{\text{Gas,ein}})}{(T_{\text{Wand}} - T_{\text{Gas,aus}})}\right)} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Zur dimensionslosen Beschreibung des Wärmeübergangs wird die in Kapitel 2.2.1 aufgeführte *Nu*-Zahl verwendet. Für die *Nu*-Zahl sind eine Vielzahl von Beziehungen für unterschiedliche Geometrien, thermische Randbedingungen und Strömungsverhältnisse theoretisch abgeleitet beziehungsweise durch den Abgleich mit experimentellen und numerischen Daten entwickelt worden. Sie sind für laminare Strömungen zum Beispiel in [79] zusammenfassend dargestellt. Für die laminare, thermisch und hydrodynamisch sich entwickelnde Strömung kann bei einer konstanten Wandtemperatur nach [80, p. 119] beziehungsweise [29, p. Gb2] Gleichung 3.11 verwendet werden:

$$Nu \cong \left(Nu_1^3 + b^3 + (Nu_2 - b)^3 + Nu_3^3 \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

mit: $Nu_1 = 3,66$

$b=0,7$

$$Nu_2 = 1,615 \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{l} \right)^{1/3}$$

$$Nu_3 = \left(\frac{2}{1 + 22 \cdot Pr} \right)^{1/6} \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{l} \right)^{1/2}$$

Gleichung 3.11 enthält als asymptotische Lösungen die bekannten Grenzfälle. Zum Beispiel berechnet sich eine *Nu*-Zahl von 3,66 für die voll ausgebildete laminare Rohrströmung bei kreisförmigem Strömungsquerschnitt. Die in Gleichung 3.11 enthaltene so genannte *Prandtl*-Zahl (*Pr*-Zahl) ist definiert als das Verhältnis der kinematischen Viskosität des Fluids zum Temperaturleitkoeffizienten und ist eine reine, dimensionslose Stoffeigenschaft [80, p. 119]. Für Gase kann die *Pr*-Zahl näherungsweise gleich 0,7 gesetzt werden [29, p. A7].

$$Pr = \frac{v}{a} = \frac{c_p \cdot \eta}{\lambda} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Für den Bereich der Übergangsströmung und der turbulenten Strömung hat sich gemäß [29, p. Gb7] eine von *Gnielinski* entwickelte Formel zur Berechnung der *Nu*-Zahl bewährt. Die mittlere *Nu*-Zahl ergibt sich demnach wie folgt:

$$Nu = \frac{\frac{\zeta}{8} \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\zeta}{8}} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \cdot \left\{ 1 + \left(\frac{d}{l} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

mit: $\zeta = (1,82 \cdot \log_{10} Re - 1,64)^{-2}$

3.1.3 Druckverlust und Charakterisierung des Strömungsregimes

Zur Charakterisierung des Strömungsregimes sind in Bild 3.2 für verschiedene hydraulische Durchmesser experimentell bestimmte Reibungsbeiwerte bei einer Länge der verwendeten Versuchsträger von 50 mm als Funktion der *Re*-Zahl aufgetragen. Im Weiteren enthält Bild 3.2 mit konventionellen Berechnungsvorschriften (Gleichung 3.3 und 3.4) ermittelte Reibungsbeiwerte.

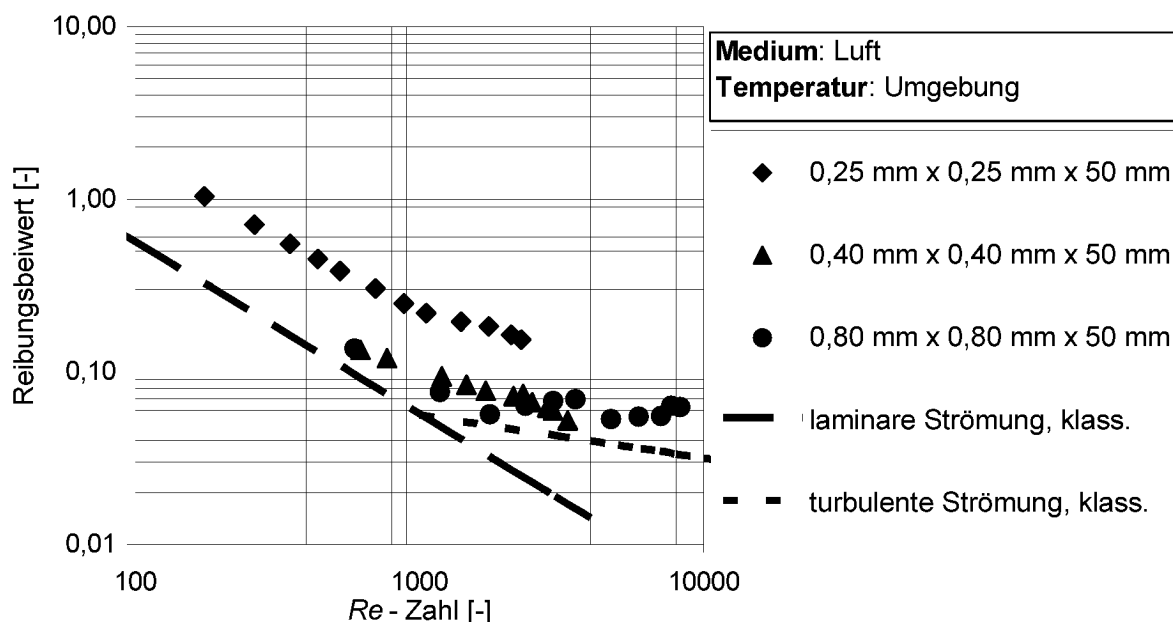


Bild 3.2: Experimentell bestimmte Reibungsbeiwerte unterschiedlicher Mikrokanäle als Funktion der *Re*-Zahl

Bei freien Strömungsquerschnitten von 0,4 und 0,8 mm nähern sich die Reibungsbeiwerte im Bereich geringer *Re*-Zahlen der klassischen Beziehung für laminare Strömungsverhältnisse an (Gleichung 3.3). Bei hohen *Re*-Zahlen strebt der Reibungsbeiwert für diese hydraulischen Durchmesser asymptotisch einem konstanten Endwert entgegen, wie dies für voll ausgebildete turbulente Strömungen in technisch rauen Rohren zu erwarten ist

[29, p. Lb2]. Bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,25 mm werden Reibungsbeiwerte ermittelt, die auf einem höheren Niveau liegen. Im laminaren Bereich ist eine zu den größeren Strömungsquerschnitten analoge *Re*-Zahlabhängigkeit zu beobachten. Höhere Reibungsbeiwerte bei gleich bleibender *Re*-Zahlabhängigkeit werden zum Beispiel für deutlich kleinere Strömungsquerschnitte in [25] beobachtet. Die Autoren begründen diese Beobachtung mit einer größeren relativen Oberflächenrauigkeit. Setzt man einen konstanten Wert für die absolute Rauigkeit von 0,04 mm an (Richtwert für gezogene, neue Stahlrohre [29, p. Lb2]), errechnet sich eine Zunahme der relativen Rauigkeit bei einer Reduktion des hydraulischen Durchmessers von 0,25 auf 0,8 mm um circa 56 %. Unabhängig vom absoluten Zahlenwert erscheint die Annahme einer konstanten Oberflächengüte aufgrund der Verwendung des gleichen Werkstoffes und der gleichen Fertigungstechnik gerechtfertigt. Neben dem Einfluss der Oberflächenrauigkeit können höhere Abweichungen bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,25 mm möglicherweise auf stärkere Querschnittsänderungen am Ein- und Austritt zurückgeführt werden, da die Anschlusstechnik bei allen Experimenten identisch ist. Größere unstete Querschnittsänderungen beeinflussen über das Ausmaß der Strahlkontraktion und Strahlaufweitung den Druckverlust von Rohrströmungen. Welcher dieser beiden Faktoren der entscheidende ist, kann bei der vorliegenden Messanordnung nicht eindeutig identifiziert werden.

Abweichungen von der klassischen Beziehung für laminare Strömungen werden bei einem freien Strömungsquerschnitt von $(0,8 \times 0,8) \text{ mm}^2$ bei einer *Re*-Zahl zwischen 2.000-3.000 und somit im Bereich des gängigen Lehrwertes von 2.320 festgestellt. Wird der hydraulische Durchmesser reduziert, verschiebt sich der laminar-turbulente Übergangsbereich zu kleineren *Re*-Zahlen. Bei einem freien Strömungsquerschnitt von $(0,25 \times 0,25) \text{ mm}^2$ sind signifikante Abweichungen von einer linearen *Re*-Zahlabhängigkeit bereits bei *Re*-Zahlen in einer Größenordnung von 1.000 zu beobachten. Es zeigt sich das gleiche Ergebnis bei der Betrachtung der Abhängigkeit des Druckverlustes von der Strömungsgeschwindigkeit (Anhang 10.1). Ein früherer Übergang bei geringeren Strukturabmessungen wird in der Literatur mit einer zunehmenden relativen Oberflächenrauigkeit begründet [25].

Um die Abhängigkeit des Druckverlustes vom freien Strömungsquerschnitt zu verdeutlichen, ist der Druckverlust in Bild 3.3 als Funktion des hydraulischen Durchmessers für zwei unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten in einer einfach-logarithmischen Darstellung aufgetragen.

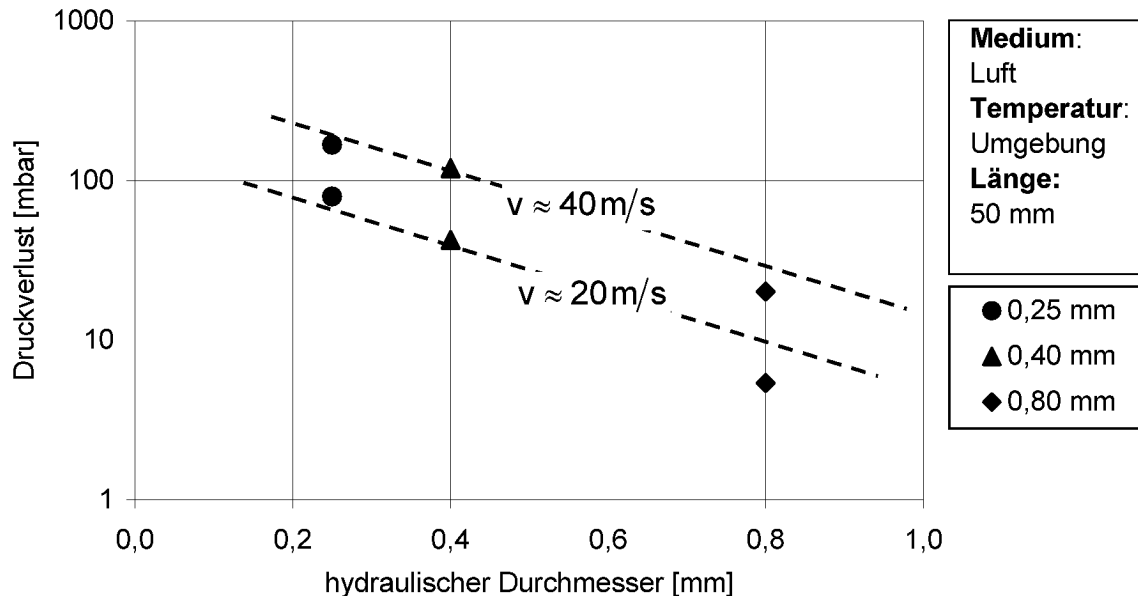


Bild 3.3: Druckverlust als Funktion des hydraulischen Durchmessers bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit

Die Messpunkte lassen sich in der einfach-logarithmischen Darstellung in guter Näherung durch eine Gerade approximieren. Dies entspricht einer stark nicht-linearen Zunahme des Druckverlustes mit abnehmendem Strömungsquerschnitt, der sich bereits aus Gleichung 3.2 für laminare Strömungen ableiten lässt. Bei turbulenten Strömungsverhältnissen erhöht sich die Abhängigkeit des Druckverlustes von der charakteristischen Abmessung weiter.

Die Beschichtung der Kanäle mit einer katalytisch-aktiven Komponente und der entsprechenden Trägerstruktur führt zu einer weiteren Verengung des zur Verfügung stehenden Strömungsquerschnittes. Im Weiteren ist von einer höheren Rauheit der in der Regel sehr porösen Trägerstrukturen gegenüber einer glatten Stahlwand auszugehen. Eine höhere Oberflächenrauheit führt ebenfalls zu einem erhöhten Druckverlust. Um abschätzen zu können, inwieweit diese Einflüsse im betrachteten Bereich von Strömungsgeschwindigkeiten relevant sind, wurde der Einfluss der Beschichtung an einem Kanal mit einem freien Strömungsquerschnitt von $(0,4 \times 0,4) \text{ mm}^2$ und einer Länge von 50 mm experimentell untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt Bild 3.4.

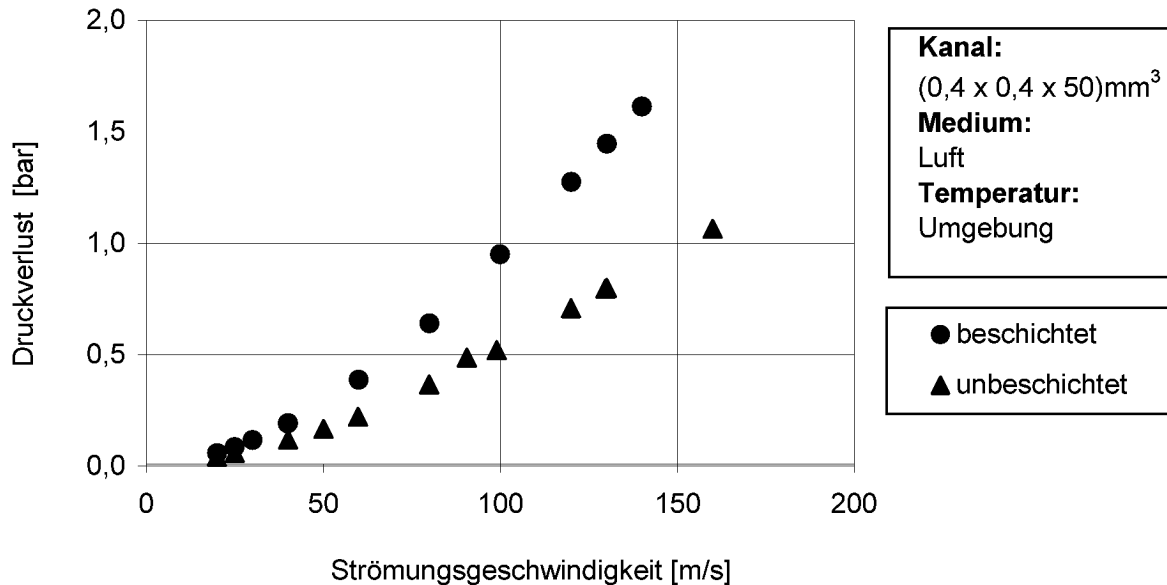


Bild 3.4: Einfluss der Beschichtung auf den Druckverlust von Mikrokanälen

Bereits bei geringen Geschwindigkeiten ist eine Zunahme des Druckverlustes des beschichteten Probenkörpers gegenüber dem unbeschichteten Versuchsträger festzustellen. Der Druckverlust erhöht sich bei Geschwindigkeiten unter 25 m/s um circa 30 %. Die Erhöhung des Druckverlustes verstärkt sich mit zunehmender Geschwindigkeit und erreicht bei Strömungsgeschwindigkeiten um 100 m/s annähernd 100 %. Es ist anzumerken, dass solche hohen Strömungsgeschwindigkeiten bei den betrachteten Anwendungen von geringer technischer Relevanz sind. Wird eine zur Beschreibung von heterogen-katalysierten Gasphasenreaktionen gängige, dimensionsbehaftete Kenngröße, die so genannte Raumgeschwindigkeit, angesetzt (Kapitel 4.3), ergeben sich bei einer Geschwindigkeit von 100 m/s Werte von 7.200.000 reziproken Stunden. Realisierte Raumgeschwindigkeiten bei als schnell ablaufend anzusehenden Reaktionen liegen in einer Größenordnung von circa einigen 100.000 reziproken Stunden [81, pp. 23-7-23-8]. Auch wenn der Wärmeübergang betrachtet wird, liegen die zum Beispiel in [29, p. Lb6] angegebenen Richtgeschwindigkeiten von Gasen in Rohrleitungen deutlich niedriger. Der erwartete Einfluss der Beschichtung auf den Druckverlust kann somit nachgewiesen werden, ist für die betrachteten Anwendungen aber von geringerer Relevanz.

3.1.4 Wärmeübergang

Die untersuchten Kanäle wiesen bei einem quadratischen Strömungsquerschnitt hydraulische Durchmesser von 250, 400, 800 und 3000 μm auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind nachfolgend in den Abbildungen Bild 3.5 und Bild 3.6 dargestellt. Die Darstellung erfolgt zum einen dimensionsbehaftet in Form des mittels Gleichung 3.7 bestimmten Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit (Bild 3.5) und zum anderen werden die Wärmetragungseigenschaften dimensionslos über die Nu -Zahl als Funktion der Re -Zahl dargestellt (Bild 3.6). Bei der dimensionslosen Darstel-

lung sind zusätzlich theoretisch berechnete Nu -Zahlen aufgetragen, die sich aus den Gleichungen 3.11 und 3.12 ergeben.

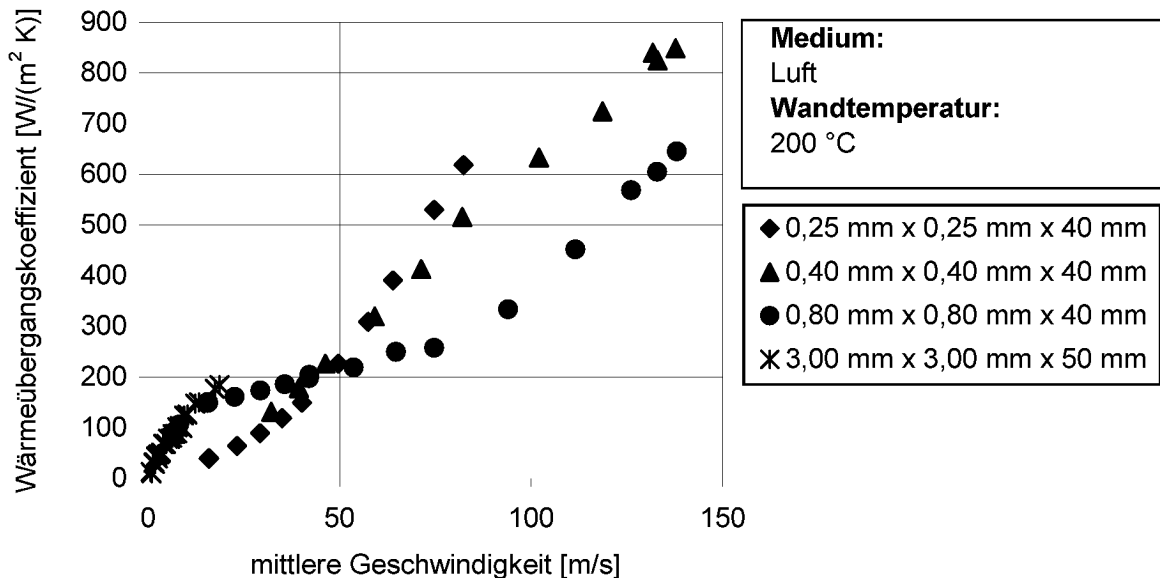


Bild 3.5: Wärmeübergangskoeffizienten von Mikrokanälen verschiedener hydraulischer Durchmesser in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

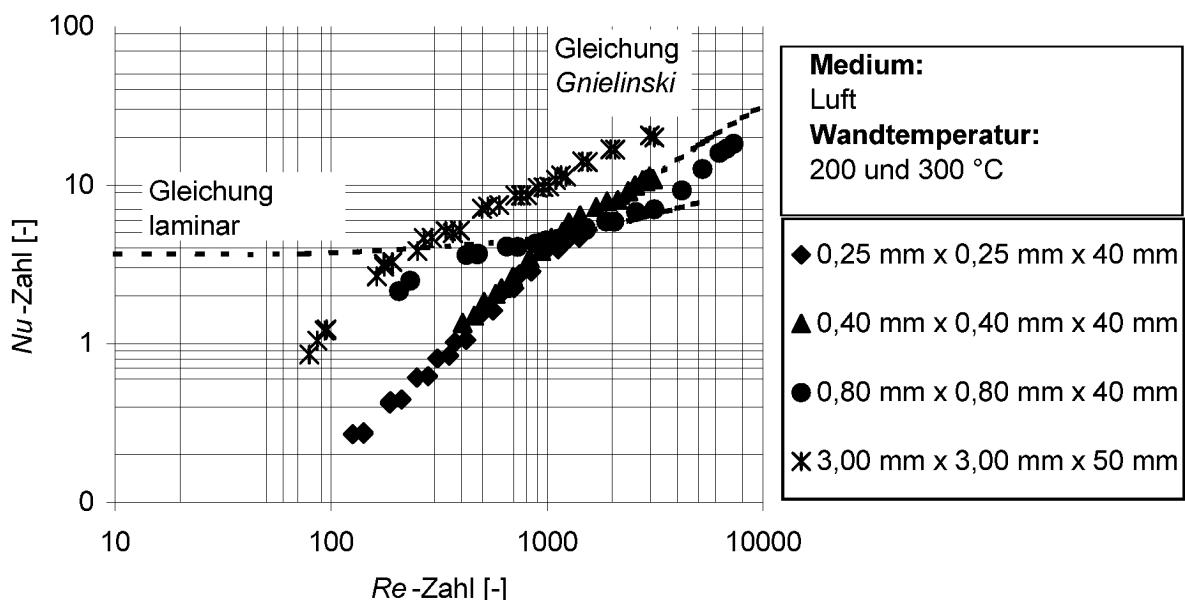


Bild 3.6: Nu -Zahlen als Funktion der Re -Zahl bei unterschiedlichen Strömungsquerschnitten

Die Wärmeübergangskoeffizienten nähern sich für geringe Geschwindigkeiten nicht einem konstanten Endwert an. Dementsprechend streben die Nu -Zahlen für kleine Re -Zahlen keinem asymptotischen Grenzwert entgegen, wie dieser zum Beispiel in Gleichung 3.11 enthalten ist. Dieses zur Theorie widersprüchliche Verhalten folgt aus der Verwendung eines integralen Wärmeübergangskoeffizienten für den gesamten Kanal. Bei geringen Geschwin-

digkeiten erwärmt sich das Gas infolge der Güte des Wärmeübergangs und der geringen durchgesetzten Wärmekapazitätsströme bereits nach einer kurzen Wegstrecke im Versuchsträger auf annähernd Wandtemperatur. Nach dieser Wegstrecke findet im Versuchsträger aufgrund des fehlenden Temperaturgradienten keine nennenswerte weitere Wärmeübertragung statt. Die verbleibende Wärmeübertragungsfläche ist weitestgehend inaktiv. Bei der Auswertung wird aufgrund des integralen Konzeptes unterstellt, dass die gesamte Fläche aktiv am Wärmeübergang teilnimmt. Ist dies nicht der Fall, wird der Wärmeübergangskoeffizient zu niedrig ermittelt, weil die Übertragungsfläche zu groß angenommen wird. Eine Ermittlung der aktiven Wärmeübergangsfläche ist nicht möglich, da nur die Gasein- und die Gasaustrittstemperatur messtechnisch erfasst werden können. Dieser Bereich erstreckt sich in Abhängigkeit von der Kanalgeometrie über den gesamten untersuchten Re -Zahlbereich wie bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,25 mm oder beschränkt sich auf geringe Massenströme, wie zum Beispiel bei einem freien Strömungsquerschnitt von $(3,0 \times 3,0) \text{ mm}^2$ ($Re < 200$). Die voranstehend genannte Problematik kann anhand zweier Ergebnisse belegt werden.

Die Austrittstemperatur ändert sich in dem betroffenen Re -Zahlbereich nicht, wenn der Massenstrom erhöht wird. Eine überschlägige Berechnung des Wärmeübergangs für einen freien Strömungsquerschnitt von $(0,4 \times 0,4) \text{ mm}^2$ ergibt unter den Annahmen einer Gaseintrittstemperatur von 20°C , einer Gasaustrittstemperatur von 190°C , einer Wandtemperatur von 200°C und einem Wärmeübergangskoeffizienten von $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ eine Wegstrecke von lediglich 2,7 cm, die benötigt wird, um die Austrittstemperatur zu erreichen. Bei geringeren hydraulischen Durchmessern, größeren Wärmeübergangskoeffizienten und höheren Eintrittstemperaturen verkürzt sich diese Weglänge entsprechend. Infolge der Erwärmung des Gases vor dem Eintritt in die Versuchsstrecke liegen die Eintrittstemperaturen bei den Experimenten in der Regel über den voranstehend angenommenen 20°C .

Im Bereich höherer Strömungsgeschwindigkeiten sortieren sich die Wärmeübergangskoeffizienten entsprechend des hydraulischen Durchmessers (Bild 3.5). Höhere Wärmeübergangskoeffizienten werden für kleinere Strukturabmessungen ermittelt, da sich zum einen der Transportweg verkürzt und zum anderen, ausgehend von laminaren Strömungsverhältnissen, sich der Temperaturgradient als wesentliche Triebkraft für den Transportvorgang erhöht. Eine weitere Ursache für verbesserte Wärmeübergangseigenschaften bei geringeren Strukturabmessungen kann ein früher erfolgender Strömungsumschlag sein.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Nu -Zahl vom hydraulischen Durchmesser ist anhand der vorliegenden Daten keine eindeutige Aussage möglich (Bild 3.6). Eine Konstanz der Nu -Zahl, die eine Proportionalität des Wärmeübergangskoeffizienten zum Inversen des hydraulischen Durchmessers bedeutet, kann nicht festgestellt werden. Bild 3.6 verdeutlicht den bereits in Kapitel 3.1.3 bei einer Kantenlänge des Kanals von 0,8 mm festgestellten laminar-turbulenten Umschlag bei Re -Zahlen zwischen 2.000 bis 3.000. Es wird ein sprunghafter Anstieg der Nu -Zahl beobachtet, der auf eine Veränderung des Strömungsregimes zurückzuführen ist. Dass der Strömungsumschlag bei kleineren Kanalabmessungen anhand der Nu -Zahl nicht bestätigt werden kann, ist durch die Problematik des verwendeten integralen

Wärmeübergangskoeffizienten begründet. Im Bereich laminarer Strömungen werden zu geringe Nu -Zahlen bestimmt, die zudem stark von der Geschwindigkeit abhängig sind. Im Bereich hoher Re -Zahlen können die für hydraulische Durchmesser von 0,25 und 0,4 mm experimentell ermittelten Nu -Zahlen gut durch die Gleichung von *Gnielinski* wiedergegeben werden. Dies deutet auf turbulente Strömungen hin.

Die installierte Messmethodik ist innerhalb einer Messreihe sehr robust mit guter Reproduzierbarkeit. Zufällige Wiederholungsmessungen innerhalb einer Messreihe schwanken um den Mittelwert mit weniger als 5 % Prozent Fehler. Die Messmethodik reagiert hingegen sehr sensitiv auf die radiale und axiale Lage der Thermoelemente zur Bestimmung der Gastemperaturen, da die heißen Wandungen die Thermoelemente beeinflussen können. Dies kann infolge der geringen geometrischen Abmessungen nicht vermieden beziehungsweise ausgeschlossen werden. Veränderte Positionen der Thermoelemente innerhalb einer Messreihe beziehungsweise aus notwendigen Umbauten resultierende Positionsschwankungen können zu Abweichungen von bis zu 25 % führen. In [30] werden für Untersuchungen an kleineren Mikrokanälen Fehler in der gleichen Größenordnung angegeben. Eine etwaige Beeinflussung der Strömungsbedingungen im Kanal durch die Thermoelemente am Ein- und Austritt kann bei der Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten vernachlässigt werden.

3.2 Charakterisierung von Wärmeübertrager-Prototypen

Im Rahmen der Dissertation wurden zwei von einem Industriepartner hergestellte Wärmeübertrager experimentell untersucht. Ein Modul ist für den Wärmeübergang Gas-Gas entwickelt worden, die Konstruktion des zweiten Moduls ist speziell für die Verdampfung von Wasser in einem Trägergasstrom konzipiert worden. In den folgenden Kapiteln sollen die jeweiligen Konstruktionen, der Teststand und wesentliche experimentelle Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

3.2.1 Aufbau der Module

Das als Gas-Gas-Wärmeübertrager konzipierte Modul besteht aus insgesamt 34 strukturierten Platten (17 je Passage) und einem entsprechenden Gehäuse, das den Anschluss an die Gasversorgung übernimmt. Die Platten sind jeweils mit 38 Kanälen, die bei einem quadratischen Strömungsquerschnitt einen hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm aufweisen, strukturiert. Die Stege sind 0,2 mm breit. Die Dicke der Platten beträgt 0,6 mm. Um einen gasdichten Abschluss mit dem zylindrischen Gehäuse zu realisieren, sind die Platten größer als die eigentliche aktive Fläche. Sie weisen unter Vernachlässigung der Anschlussstücke an das Gehäuse einen Grundquerschnitt von $(30,5 \times 30,5) \text{ mm}^2$ auf. Die Bleche werden entsprechend des in Kapitel 2.2.3 vorgestellten Konstruktionsprinzips abwechselnd um 90° versetzt gestapelt und bilden so einen Kreuzstrom-Wärmeübertrager (Bild 2.2 a). Das zylindrische Gehäuse ist bei einem Durchmesser der Grundfläche von 6,35 cm 5,2 cm hoch. Das Volumen des Apparates beträgt somit circa 165 cm^3 . Die Kanalstrukturen werden mittels der mechanischen Mikrofertigung in die verwendeten Edelstahlbleche (1.4571) einge-

arbeitet. Der Folienstapel wird unter Verwendung des Nickellotes L-Ni₂ bei Temperaturen von circa 1050 °C und einer Stärke der verwendeten Lötfolien von circa 40 µm zum Kernstück des Wärmeübertragers zusammengefügt. Die Verbindung des Gehäuses mit dem Kernstück erfolgt bei derselben Temperatur unter Verwendung des gleichen Lotes in Form einer Paste.

Das zweite für die Verdampfung eines flüssigen Mediums in einem Trägergasstrom konzipierte Modul ist konstruktiv analog zu dem voranstehenden aufgebaut. Wesentlicher Unterschied ist die Gestaltung der Passage für die Zweiphasenströmung mit Phasenwechsel. Der Phasenwechsel vom flüssigen in den gasförmigen Zustand ist mit einer starken Volumenzunahme verbunden. Dieser Volumenzunahme trägt die Strukturierung der Bleche, die im Folgenden als Verdampferplatten bezeichnet werden, Rechnung. Die Strukturierung der Verdampferplatten ist in Bild 3.7 dargestellt. Die Strukturen der Verdampferplatten wurden im Gegensatz zu den Kanälen nicht durch ein mechanisches Verfahren gefertigt, sondern erodiert.

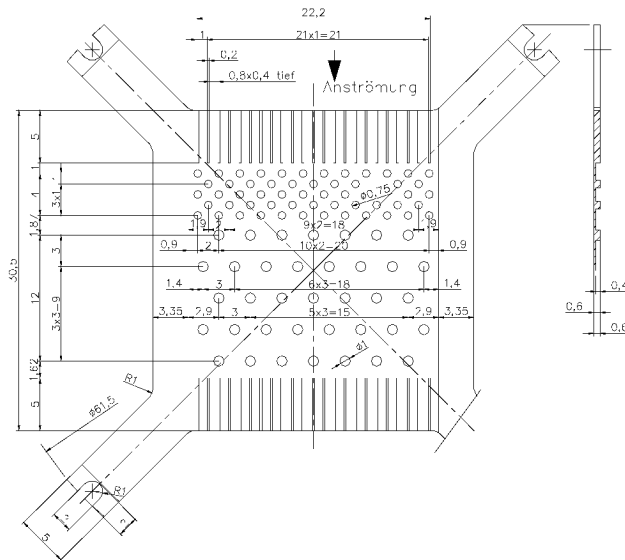


Bild 3.7: Mikrostrukturierung der Verdampferplatten

Am Eintritt des Gasflüssigkeitsgemisches sind 5 mm lange Kanäle mit einem hydraulischen Durchmesser von circa 0,53 mm angeordnet. Diese sollen vor dem Eintritt in die Verdampfungszone möglichst feine Tropfen erzeugen. Im Anschluss an die Kanäle befinden sich zylindrische Strukturen. Der Durchmesser der Zylinder und ihr Abstand voneinander weiten sich mit zunehmender Länge des Strömungsweges auf. Die Strukturierung stellt somit entlang des Strömungswegs einen größeren, freien Strömungsquerschnitt zur Verfügung und berücksichtigt auf diese Weise die Volumenzunahme infolge der Verdampfung. Am Austritt sind nochmals 5 mm lange Kanäle eines freien Strömungsquerschnittes von (0,4 x 0,8) mm² angeordnet, die einen gleichmäßigen Austritt des Gases aus der Verdampfungszone gewährleisten sollen. Die Zugabe der Flüssigkeit zum Gasstrom, im Rahmen der Arbeit vollentsalztes Wasser, erfolgt durch Eindüsen. Das Eindüsen erlaubt bei nicht gesättigter Luft eine gezielte Befeuchtung. Wird gesättigte Luft verwendet, kann ein

feiner Nebel erzeugt werden, der vom Gasstrom in den Verdampfer mitgerissen wird. Die verwendeten 12 Düsen werden über einen Düsenträger, der mit dem Verdampfer verschraubt werden kann, angeschlossen. Bild 3.8 zeigt den Düsenträger.

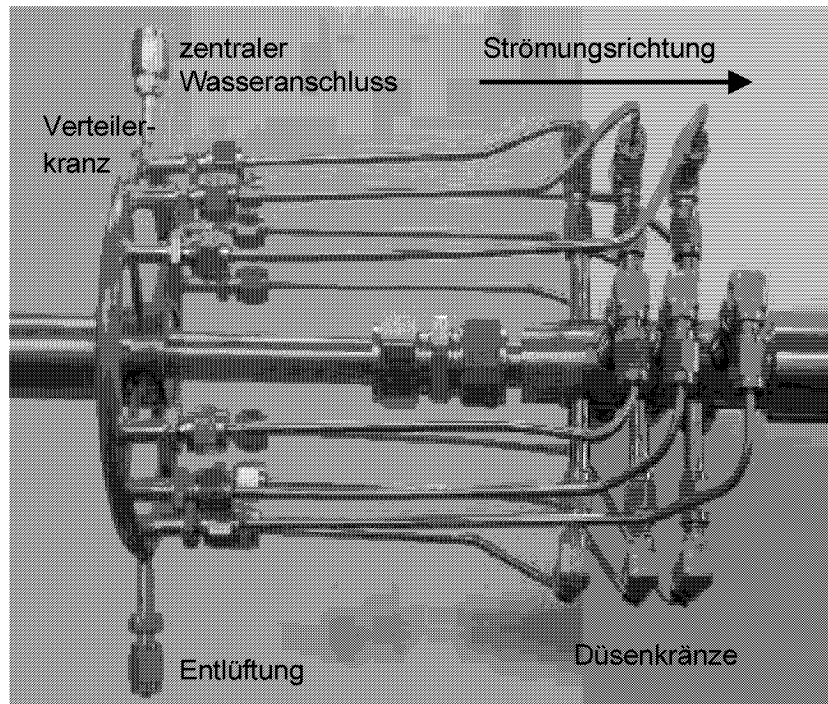


Bild 3.8: Düsenträger mit Anschluss an die Wasserversorgung

Der Düsenträger besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm. Die 12 Düsen werden auf 3 in Reihe geschaltete Düsenkränze verteilt. Die Düsen eines Kranzes sind jeweilig um 90° versetzt angeordnet. Der Anschluss an die Wasserversorgung erfolgt über einen Verteilerkranz. Die Düsen wurden von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt und bestehen aus Edelstahl beziehungsweise einer Glaskeramik. 3 der 12 Düsen haben bei einem Düsenvordruck von 20-40 bar einen Nenndurchsatz von circa 12 kg/h. Die Durchmesser der sich bildenden Tropfen liegen in einer Größenordnung unter 40 μm . Der Nenndurchsatz der 9 kleineren Düsen wird für einen Vordruck von 150 bar mit circa 60 g/h angegeben. Die Tropfengröße beträgt weniger als 10 μm . Die drei Düsen mit größerem Durchsatz sind auf alle Düsenkränze verteilt. Genauere Angaben zum Durchsatz und zur Tropfengröße konnten vom Hersteller nicht erhalten werden, da die Düsen für ein anderes Stoffsystem entwickelt wurden.

3.2.2 Aufbau des Teststandes und Auswertung der Daten

Der Teststand besteht im Wesentlichen aus dem zu charakterisierenden Wärmeübertrager, der zur Vermeidung von parasitären Wärmeverlusten gegen die Umgebung isoliert wird, und einem Vorwärmer der Firma *Nabatherm* mit einer Leistung von 18 kW sowie der Wasserversorgung bei den Versuchen mit Phasenwechsel. Die Eintrittstemperatur des Kühlmittels entspricht bei allen Versuchen der Umgebungstemperatur. Als Versuchsmedium dient auf beiden Seiten Luft. Die Volumenströme werden über Massendurchflussregler der Firma

Bronkhorst mit maximalen Durchsätzen von 100 beziehungsweise 200 Nm³/h eingestellt. Die minimalen Volumenströme ergeben sich aus der entsprechenden Regelgrenze (2-5 % des Maximaldurchsatzes). Die Thermoelemente zur Bestimmung der Gastemperaturen am Ein- und Austritt sind circa 120 mm vom Zentrum der Wärmeübertrager entfernt in den Rohrleitungen positioniert. Aus den Strömungsprofilen, die sich in den Zu- und Ableitungen ausbilden, resultieren Temperaturverteilungen. Um die über den Strömungsquerschnitt ungleichmäßigen Temperaturprofile zu berücksichtigen, werden diese vor der Versuchsdurchführung durch veränderte radiale Positionen der Thermoelemente in den Rohrleitungen bestimmt. Bei der Auswertung wird mit der mittleren Gastemperatur gearbeitet (Anhang 10.1). Die ebenfalls in den Zu- und Ableitungen angeordneten Druckaufnehmer zur Bestimmung des Druckverlustes sind vom Zentrum des Wärmeübertragers circa 180 mm entfernt. Der Druckverlust der Zu- und Ableitungen mit vergleichsweise großem Strömungsquerschnitt wird vernachlässigt. Die Wasserversorgung für die Versuche mit Phasenwechsel wird mittels eines Druckbehälters mit einem Volumen von 4 l realisiert, der an den Verteilerring des Düsenträgers angeschlossen ist. Eine handelsübliche Druckgasflasche (Stickstoff) spannt den Druckbehälter auf den gewünschten Vordruck vor. Der maximale realisierbare Düsenvordruck liegt somit in einer Größenordnung von circa 200 bar. Die eingesetzte Wassermenge kann über die Gewichtsabnahme der Wasservorlage bestimmt werden.

Die Auswertung erfolgt über die Bilanzierung der relevanten Wärmeströme. Bei den Versuchen mit Phasenwechsel ist die aufzubringende Verdampfungswärme zu berücksichtigen. Aus dem übertragenen Wärmestrom kann unter Verwendung von Gleichung 3.7 der Wärmedurchgangskoeffizient bestimmt werden. Zur Bestimmung der in Gleichung 3.7 enthaltenen mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz wird auf eine Berechnungsvorschrift aus [82] zurückgegriffen. Die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ergibt sich demnach für einen beidseitig nicht quervermischten Kreuzstrom-Wärmeübertrager aus der Multiplikation der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz eines Gegenstrom-Wärmeübertragers mit einem dimensionslosen Korrekturfaktor. Sie ergibt sich zu:

$$\Theta_{\text{Kreuz}} = \Theta_{\text{Gegen}} \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^4 a_{i,k} \cdot (1 - \Theta_{\text{Gegen}})^k \cdot \sin \left(2 \cdot i \cdot \arctan \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right) \right) \right) \quad (\text{Gl. 3.14})$$

$$\text{mit: } \Theta_{\text{Gegen}} = \frac{\phi_1 - \phi_2}{\ln \left(\frac{1 - \phi_2}{1 - \phi_1} \right)}$$

Die Größe ϕ_i in Gleichung 3.14 entspricht hierbei der Temperaturänderung des jeweiligen Stoffstromes bezogen auf die maximale Temperaturdifferenz. Die Korrektur der mittleren Temperaturdifferenz berücksichtigt die gegenüber dem Gegen- beziehungsweise Gleichstrom veränderte örtliche Abhängigkeit der Triebkraft im Falle eines Kreuzstromapparates.

3.2.3 Gas-Gas-Wärmeübertrager

Bild 3.9 zeigt den Wärmedurchgangskoeffizienten des Gas-Gas-Wärmeübertragers in Abhängigkeit von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Kanal. Ebenfalls als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit sind auf der zweiten Ordinate die entsprechenden Druckverluste aufgetragen. Zum Vergleich sind Ergebnisse, die an einem einzelnen Mikrokanal einer vergleichbaren Geometrie ermittelt wurden, ebenfalls dargestellt. Um den Vergleich zu ermöglichen, werden die in den Einzelkanalexperimenten ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten durch einen Faktor 2 dividiert. Der Wärmeleitwiderstand der metallischen Wandung wird somit vernachlässigt (Gleichung 3.8). Infolge der hohen Wärmeleitfähigkeiten von Stählen in einer Größenordnung zwischen circa 20 bis circa 60 W/(m K) [29, p. Dea11] und den kurzen Leitungswegen erscheint dies zulässig.

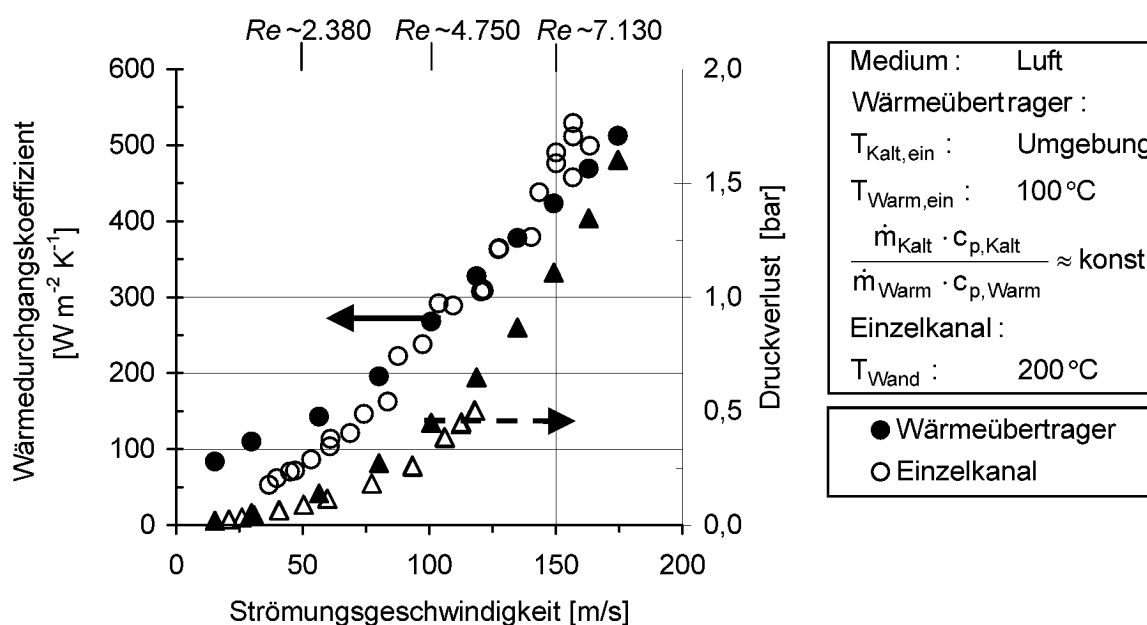


Bild 3.9: Wärmedurchgangskoeffizient und Druckverlust des Gas-Gas-Wärmeübertragermoduls im Vergleich zu Ergebnissen eines korrespondierenden Einzelkanals als Funktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit

Bild 3.9 zeigt für den Wärmeübertrager einen signifikanten Anstieg der Wärmedurchgangskoeffizienten und des Druckverlustes mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von circa 30 m/s werden Wärmedurchgangskoeffizienten in einer Größenordnung von 100 W/(m² K) erzielt. Der Druckverlust beträgt in diesen Fällen weniger als 100 mbar. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von über 150 m/s sind Wärmedurchgangskoeffizienten von bis zu 500 W/(m² K) möglich. Der zu überwindende Druckverlust beläuft sich auf über 1,5 bar. Diese für den Wärmedurchgang Gas-Gas sehr hohen Wärmedurchgangskoeffizienten können für den vorliegenden Anwendungsfall infolge der Druckverlustrestriktionen nicht realisiert werden. Sie sind auf Anwendungsfelder beschränkt, bei denen der Druckverlust, zum Beispiel aus sicherheitstechnischen Gründen, keine relevante Auslegungsgrundlage darstellt. Als Vergleichswerte für den Wärmedurchgangskoeffizienten Gas-Gas bei geringen bis mäßigen Drücken werden in [28, p. 411] beziehungsweise

[29, pp. Cc1-Cc4] Größenordnungen kleiner $40 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$ angegeben. Die Richtwerte sind sicherlich als konservative Annahmen einzuschätzen. Wärmedurchgangskoeffizienten eines am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH experimentell charakterisierten Platten-Wärmeübertragers sind mit $30\text{--}40 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$ ebenfalls deutlich geringer [83].

Zwischen den experimentellen Ergebnissen der Einzelkanaluntersuchungen und des Wärmeübertragers kann über einen weiten Bereich von Strömungsgeschwindigkeiten sowohl hinsichtlich des Druckverlustes als auch des Wärmedurchgangs eine zufrieden stellende Übereinstimmung festgestellt werden. Höhere Abweichungen bezüglich des Wärmedurchgangskoeffizienten lassen sich nur bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten beobachten und können auf die in Kapitel 3.1.4 diskutierte Problematik bei den experimentellen Untersuchungen am Einzelkanal zurückgeführt werden. Die größeren Abweichungen hinsichtlich des Druckverlustes bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten sind voraussichtlich auf die unterschiedlichen Einlaufgeometrien zurückzuführen.

Neben der eigentlichen Güte des Wärmeübergangs ist bei der mobilen Anwendung die Fähigkeit des Wärmeübertrages entscheidend, einen großen Lastbereich abdecken zu können. Die Wärmeübertrager müssen über den gesamten Lastbereich möglichst konstante Eintrittsbedingungen für die Reaktoren gewährleisten. Um dieses Lastpreisverhalten zu untersuchen, wurde bei steigender Heizmittelmenge der Massenstrom des Kühlmediums in der Weise angepasst, dass die Austrittstemperatur des warmen Stromes konstant bleibt. Bild 3.10 zeigt die Austrittstemperatur der warmen Seite als Funktion des übertragenen Wärmestromes. Im Weiteren sind auf der sekundären Ordinate die Druckverluste und zur Orientierung auf der sekundären Abszisse die Strömungsgeschwindigkeiten aufgetragen.

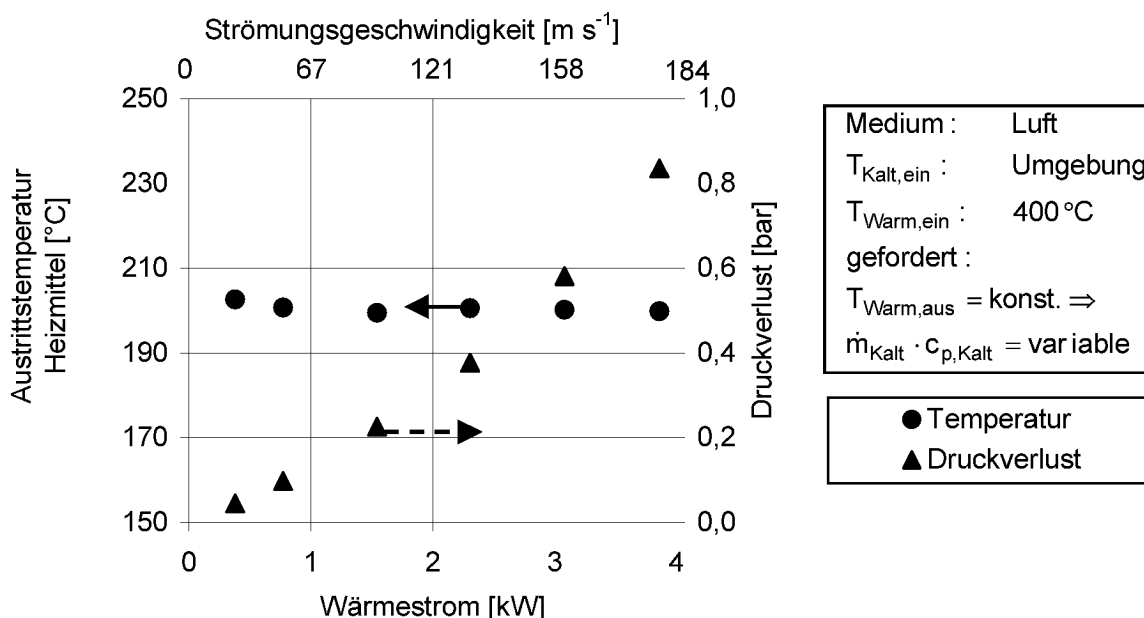


Bild 3.10: Lastpreisverhalten des Wärmeübertragers bei Regelung des Kühlmittelmassenstromes (Geschwindigkeiten und Druckverluste der warmen Seite)

Wie Bild 3.10 zeigt, ist der Wärmeübertrager bei einer entsprechenden Regelung bis zu einem übertragenen Wärmestrom von annähernd 4 kW in der Lage, den Heizmittelstrom von 400 °C auf die geforderten 200 °C abzukühlen. Die Lastspreizung beträgt somit ausgehend von einem minimalen Wärmestrom von 0,38 kW circa 10. Es ist anzumerken, dass die Untersuchungen zur Lastspreizung des Moduls durch den kühlmittelseitigen Druckverlust begrenzt wurden, da höhere Druckverluste aufgrund der vorhandenen Regelungstechnik nicht toleriert werden konnten. Es sind somit gegebenenfalls von Seiten der thermischen Auslegung auch größere Lastspreizungen zu erreichen. Der Druckverlust der warmen Seite beträgt im maximalen realisierten Betriebspunkt bereits über das Achtfache des zulässigen Druckverlustes. Der Druckverlust auf Seiten des Kühlmittels ist nochmals um einen Faktor > 5 höher.

Antriebsaggregate sowie in reduziertem Maße auch so genannte *auxiliary power units (APU)* müssen auf häufig auftretende sprunghafte Änderungen der Last schnell reagieren. Lastwechsel erfordern im Falle der *on-board*-Generierung eines Synthesegases eine sprunghafte Änderung der bereitzustellenden Wasserstoffmenge. Das System ist somit möglichst dynamisch zu gestalten, um notwendige Speichersysteme für Energie oder Brennstoff klein dimensionieren zu können. Neben den Reaktoren muss das Wärmeübertragernetzwerk ausreichend dynamisch sein, um auf die Veränderungen im gesamten Wärmemanagement des Systems zu reagieren. Ist dies nicht der Fall, limitieren die Wärmeübertrager die Dynamik des Gesamtsystems und bestimmen somit die Größe der zu realisierenden Speichersysteme. Aus diesem Grund wurde das Ansprechverhalten des Wärmeübertragers im Falle eines simulierten Lastwechsels untersucht. Zu diesem Zweck wird ausgehend von einem stationären Betriebspunkt des Wärmeübertragers zum Zeitpunkt $t=500$ s der Massenstrom des Kühlmittels sprunghaft verdoppelt und die Antwort des Apparates als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Bild 3.11 zeigt die Antwort des Wärmeübertragers auf diesen Lastwechsel.

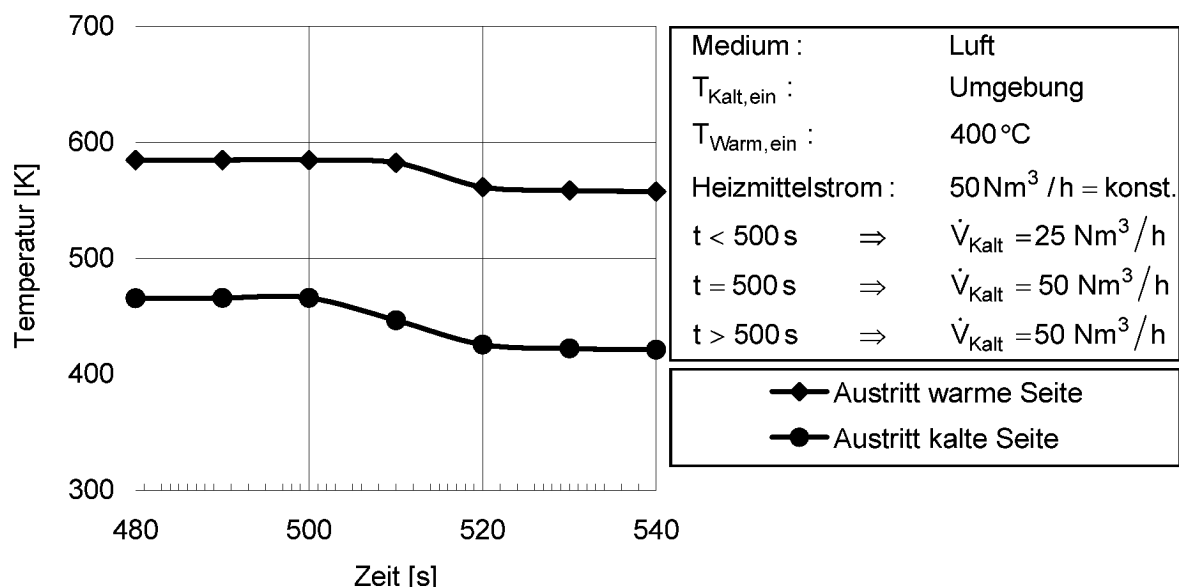


Bild 3.11: Dynamisches Verhalten des Wärmeübertragers bei Lastwechsel

Verändert sich der Massenstrom des Kühlmittels reagieren die Austrittstemperaturen prompt. Der Apparat befindet sich nach circa 20 s in einem neuen thermischen Gleichgewicht und die Austrittstemperaturen sind wieder konstant. Die Ansprechzeit des Wärmeübertragers liegt in einer Größenordnung der zeitlichen Auflösung der automatischen Messdatenerfassung und der Ansprechzeit der Massendurchflussregler.

Wesentliche geometrische Kenngrößen und Leistungsdaten des Gas-Gas-Wärmeübertragers fasst Tabelle 3.1 zusammen.

	V [cm ³]	m [kg]	A _{WÜ} [m ²]	A _{WÜ} /V [m ² /m ³]	volumspez. Leistung [kW/l]		massenspez. Leistung [kW/kg]	
					Δp 50 mbar	Δp 100 mbar	Δp 50 mbar	Δp 100 mbar
Ohne Gehäuse	20,09	0,11	0,063	3140	20,72	34,76	3,79	6,35
mit Gehäuse	134,86	0,74	0,063	468	3,09	5,18	0,56	0,95

Tabelle 3.1: Geometrische Kenngrößen und spezifische Leistungsdaten des Gas-Gas-Mikro-Wärmeübertragers (lineare Interpolation zwischen den beiden nächstliegenden Messpunkten)

Anhand der in Tabelle 3.1 zusammengestellten geometrischen Kenngrößen und Leistungsdaten wird deutlich, dass das Gehäuse in seiner vorliegenden konstruktiven Gestaltung das Verbesserungspotenzial deutlich vermindert. Wärmeübertrager werden ab einem Oberfläche/Volumenverhältnis von 700 m²/m³ als kompakt bezeichnet. Das Kernstück liegt bei diesem Unterscheidungskriterium um über einen Faktor 4 höher. Wird das Gehäuse berücksichtigt, fällt der Prototyp nicht mehr in den Bereich der Kompakt-Wärmeübertrager. Mögliche Potenziale, die Leistungsdichte des Wärmeübertragers zu steigern, werden in Kapitel 3.3 aufgezeigt.

3.2.4 Verdampfer

Um einen ersten Eindruck von der Leistung des Verdampfermoduls, das im Weiteren als Modul 2 bezeichnet wird, zu gewinnen, wurde es in einem ersten Schritt als reiner Gas-Gas-Wärmeübertrager bei einem konstanten Wärmekapazitätsstromverhältnis vermessen. Bild 3.12 zeigt die Ergebnisse in Form der Wärmedurchgangskoeffizienten und der Druckverluste als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit. Zur Orientierung sind in Bild 3.12 die entsprechenden Werte des Gas-Gas-Wärmeübertragers - im Folgenden als Modul 1 bezeichnet - ebenfalls dargestellt.

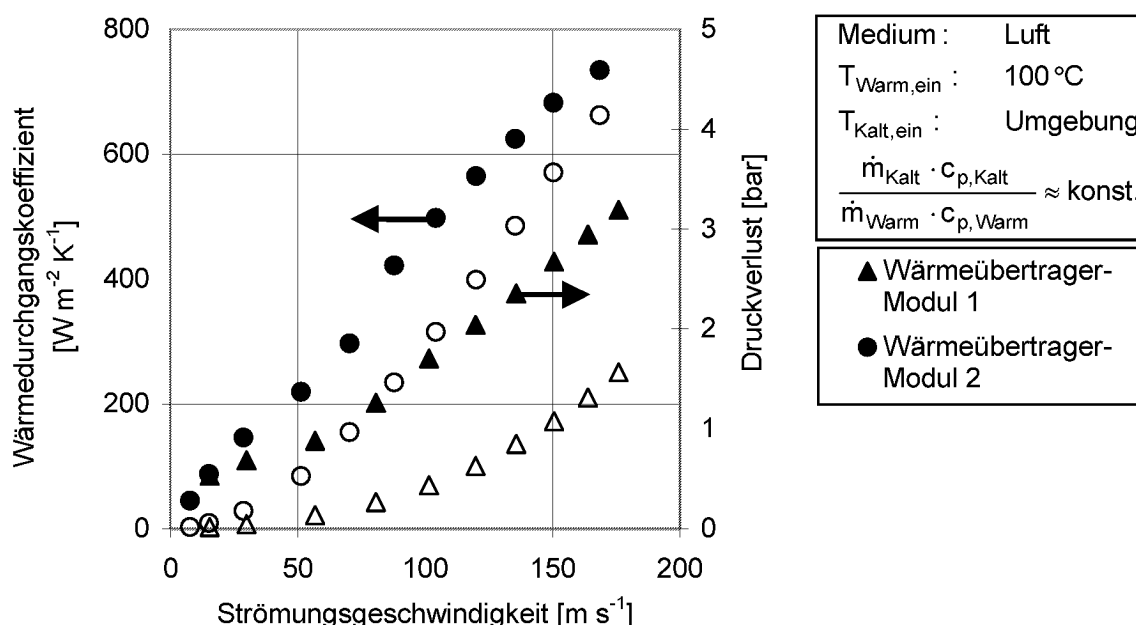


Bild 3.12: Vergleich der untersuchten Wärmeübertrager-Module beim Wärmeübergang Gas-Gas

Bild 3.12 zeigt für das Modul 2 ebenfalls einen rapiden Anstieg sowohl des Wärmedurchgangskoeffizienten als auch des Druckverlustes mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Der Anstieg der beiden Größen ist im Vergleich zum Modul 1 ausgeprägter. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7,7 m/s beträgt bei einem Druckverlust von 20 mbar der Wärmedurchgangskoeffizient $45 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$. Bei circa 30 m/s werden bereits Werte von $145 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ mit dem Modul 2 erreicht. Der Druckverlust überschreitet mit 180 mbar allerdings den vorgegebenen Grenzwert. Der Vergleichswert des Moduls 2 ist mit circa $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ bei einem zulässigen Druckverlust von 50 mbar kleiner. Bei Geschwindigkeiten von circa 170 m/s werden für das Modul 2 Wärmedurchgangskoeffizienten von über $700 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ ermittelt. Der Druckverlust liegt mit über 4 bar nochmals um einen Faktor von circa 2,5 über dem bereits sehr hohen Druckverlust des ersten Moduls. Diese sehr hohen Werte dienen der vollständigen Charakterisierung des Wärmeübertragers und sind für die meisten technischen Applikationen nicht anzusetzen. Für konkrete Anwendungen kann mit Wärmedurchgangskoeffizienten in einer Größenordnung von $50\text{-}100 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ gerechnet werden, die entsprechend bei höheren zulässigen Druckverlusten ansteigen. Das Modul 2 bewegt sich somit bei einphasigem Wärmeübergang Gas-Gas in einer vergleichbaren Größenordnung wie Modul 1.

Werden die Durchsätze aller Düsen summiert, ergibt sich rechnerisch ein Maximaldurchsatz des Düsenträgers von 36,54 kg/h (Kapitel 3.2.1). Bei einer spezifischen Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100°C von circa 2257 kJ/kg [29, p. Db7] berechnet sich eine aufzubringende Verdampfungsleistung von annähernd 23 kW. Da diese sehr hohe Leistung von dem Verdampfer und dem Vorwärmer nicht aufgebracht werden kann, wurde der Düsenträger in ersten orientierenden Messungen ohne Anschluss an den Wärmeübertrager untersucht. Diese Messungen in Abhängigkeit vom Vordruck dienen der Ermittlung von Düsenvor-

drücken, die realistische Massenströme ergeben (Bild 3.13, links). Im Weiteren wurde der Durchsatz der kleineren und der größeren Düsen bei ihrem Nennvordruck experimentell erprobt. Bild 3.13 zeigt die Ergebnisse des Einzeldüsentestes für die kleineren Düsen (rechts).

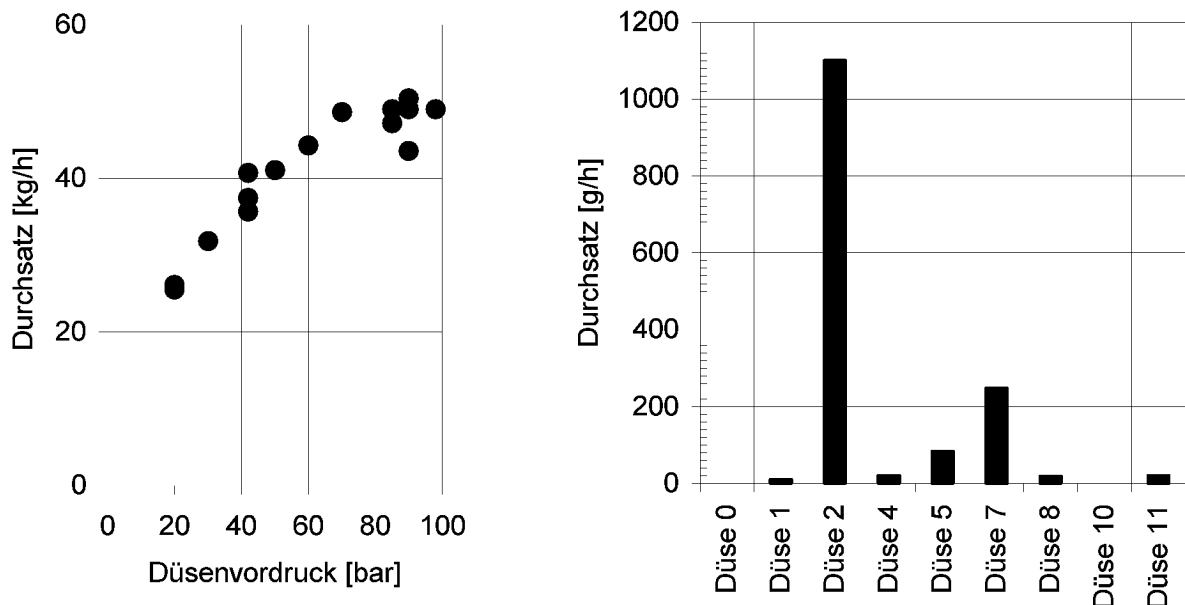


Bild 3.13: Massendurchsatz des Düsenträgers bei verschiedenen Vordrücken und Einzelttest der kleineren Düsen beim Nennvordruck von 150 bar

Der Durchsatz steigt bei mäßigen Drücken stark mit zunehmendem Vordruck an. Ab Drücken größer 70 bar ist keine signifikante Zunahme mehr zu beobachten (Bild 3.13, links). Der langsamere Anstieg des Durchsatzes im Bereich hoher Drücke ist auf die mindestens in quadratischer Form vorliegende Abhängigkeit des Druckverlustes von der Strömungsgeschwindigkeit und damit bei konstanter Querschnittsfläche und inkompressiblen Medien vom Durchsatz zurückzuführen. Der Durchsatz durch die großen Düsen nimmt bei einer weiteren Steigerung des Vordruckes nur noch mäßig zu. Der Durchsatz durch die kleinen Düsen ist in einem Druckbereich deutlich unterhalb ihres Nennvordruckes zu vernachlässigen. Bei dem geringsten untersuchten Vordruck von 20 bar ergibt sich ein Durchsatz des gesamten Düsenträgers von circa 26 kg/h, entsprechend einer Verdampfungsleistung von 16,4 kW. Der Anschluss aller Düsen ist somit nicht sinnvoll, da eine vollständige Verdampfung des Wassers nicht erreicht werden kann. Der Test der einzelnen Düsen (Bild 3.13, rechts) zeigt für die kleineren Düsen sehr heterogene Durchsätze, die sich zwischen 0 bis 1 kg/h bewegen. Durchsätze über dem Nenndurchsatz können wahrscheinlich auf Undichtigkeiten zurückgeführt werden. Durchsätze unterhalb des Nenndurchsatzes resultieren entweder aus einem Verstopfen der sehr feinen Düsenöffnungen oder aus dem vollständigen oder partiellen Verschluss beim Einbau durch nicht eingehaltene Fertigungstoleranzen. Die 3 größeren Düsen weisen bei einem Vordruck von 20 bar Durchsätze zwischen 7,5 bis 7,8 kg/h auf. Bei einem Vordruck von 30 bar betrug der Durchsatz je Düse circa 9 kg/h.

Ausgehend von den voranstehend dargestellten Ergebnissen wurde für die Untersuchungen zur Verdampfung lediglich eine Düse größeren Durchsatzes bei einem Vordruck von 10 bar

eingesetzt. Bild 3.14 zeigt für unterschiedliche Trägergasmengen und einem Wassermassenstrom von circa 7 kg/h den Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion der eingesetzten Heizmittelmenge. Zur Verdeutlichung des Einflusses des Phasenwechsels ist für eine Trägergasmenge von 20 Nm³/h eine Vergleichsmessung ohne Phasenwechsel ebenfalls dargestellt.

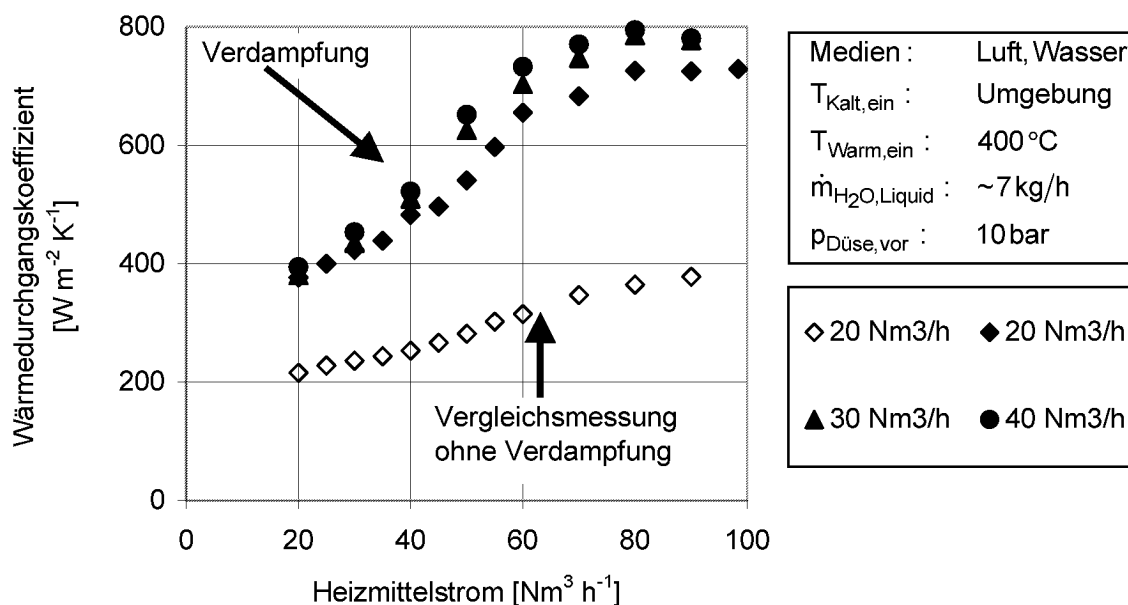


Bild 3.14: Wärmedurchgangskoeffizienten des Verdampfermoduls beim Wärmedurchgang mit und ohne Phasenwechsel als Funktion der eingesetzten Heizmittel- und Trägergasmenge

Es kann ein deutlicher Einfluss der Verdampfung auf den Wärmedurchgangskoeffizienten beobachtet werden. Bei einer Heizmittelmenge von 20 Nm³/h steigt der Wärmedurchgangskoeffizient von circa 200 W/(m² K) ohne Verdampfung auf annähernd 400 W/(m² K) bei Wärmeübergang mit Phasenwechsel an. Die Wärmedurchgangskoeffizienten erhöhen sich im Bereich unter 80 Nm³/h deutlich mit zunehmender Heizmittelmenge und erreichen bei Heizmittelmengen über 80 Nm³/h Werte von circa 700-800 W/(m² K). Wird die Heizmittelmenge im Bereich über 80 Nm³/h weiter gesteigert, ist keine signifikante Zunahme der Wärmedurchgangskoeffizienten mehr zu beobachten. Die starke Verbesserung der Wärmeübergangseigenschaften ist auf die zunehmende Verdampfung mit den gegenüber reinen Gasströmungen stark verbesserten Wärmeübergangskoeffizienten auf Seiten der Zweiphasenströmung zurückzuführen. Ab einer Heizmittelmenge von circa 80 Nm³/h ist die Verdampfung vollständig und das aus ihr resultierende Verbesserungspotenzial ausgeschöpft. Der Wärmedurchgang verläuft asymptotisch auf hohem Niveau. Bei einer Steigerung der Trägergasmenge erhöht sich der Wärmedurchgangskoeffizient leicht. Dies begründet sich aus den höheren Strömungsgeschwindigkeiten auf Seiten der Zweiphasenströmung und damit den zusätzlich gaseitig verbesserten Wärmeübertragungseigenschaften. Wesentliche Kenndaten des Verdampfermoduls sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

	V [cm ³]	m [kg]	A _{WÜ} [m ²]	A _{WÜ} /V [m ² /m ³]	volumspez. Leistung [kW/l]		massenspez. Leistung [kW/kg]	
					Δp 50 mbar	Δp 100 mbar	Δp 50 mbar	Δp 100 mbar
Wärmeübergang Gas-Gas								
ohne Gehäuse	20,09	0,08	0,057	2987	3,09	4,51	0,82	1,2
mit Gehäuse	134,86	0,71	0,057	445	0,46	0,67	0,09	0,13
Wärmeübergang Gas-Gas/Flüssigkeit								
ohne Gehäuse	20,09	0,08	0,057	2987	7,99	15,98	2,12	4,25
mit Gehäuse	134,86	0,71	0,057	445	1,19	2,38	0,23	0,46

Tabelle 3.2: Kenngrößen und Leistungsdaten des Verdampfermoduls (lineare Interpolation zwischen den beiden nächstliegenden Messpunkten)

Tabelle 3.2 zeigt analog zum Gas-Gas-Mikro-Wärmeübertrager einen negativen Einfluss der Gehäusekonstruktion auf die erzielbaren Leistungsdaten. Mögliche Potenziale, die Leistungsdaten durch eine veränderte Konstruktion zu erhöhen, entsprechen den Vorschlägen für den Gas-Gas-Wärmeübertrager. Diese sind in Kapitel 3.3 dargestellt.

3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der laminar-turbulente Strömungsumschlag in Mikrostrukturen ist eine Funktion des hydraulischen Durchmessers und verschiebt sich bei geringeren Strukturabmessungen zu kleineren *Re*-Zahlen. Ermittelte Reibungsbeiwerte stimmen bis auf einen freien Strömungsquerschnitt von (0,25 x 0,25) mm² gut mit theoretischen Beziehungen überein. Die Abweichungen bei der kleinsten untersuchten Struktur begründen sich entweder aus fluiddynamischen Effekten, die bei hydraulischen Durchmessern im Bereich kleiner gleich 0,25 mm wesentlich werden, in den klassischen Beziehungen aber unberücksichtigt sind, oder aus der Messmethodik. Eine eindeutige Zuordnung ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Zur Aufschlüsselung der einzelnen Einflussgrößen sind weiterführende Untersuchungen mit einer abgewandelten Versuchsanordnung notwendig, die unter anderem eine konstante relative Querschnittsänderung am Ein- und Austritt realisiert.

Der Druckverlust steigt mit abnehmendem hydraulischen Durchmesser überproportional an. Wird ein maximal zulässiger Druckverlust pro Apparat von 50 mbar angenommen, ergeben sich aus einer linearen Interpolation zwischen den beiden zu 50 mbar nächstliegenden, experimentellen Datenpunkten die in Tabelle 3.3 zusammengestellten Grenzggeschwindigkeiten. Bei diesen sind Ein- und Auslaufverluste in großem Umfang enthalten. Die an-

gegebenen Grenzgeschwindigkeiten sind bei einer Beschichtung der Kanäle mit einer porösen Katalysatorschicht zu reduzieren, da die Beschichtung den Druckverlust erhöht.

Geschwindigkeit [m/s]	Hydraulischer Durchmesser [mm]		
	0,25	0,4	0,8
$V_{\text{Vordruck, } T=20\text{ °C}}$	7	24	47

Tabelle 3.3: Zusammenstellung von Grenzgeschwindigkeiten in unbeschichteten Mikrokanälen bei einem zulässigen Druckverlust von 50 mbar (lineare Interpolation zwischen den beiden nächstliegenden Messpunkten)

Der Wärmeübergang verbessert sich mit abnehmenden hydraulischen Durchmesser. Eine konstante Nu -Zahl und damit eine Proportionalität des Wärmeübergangs zum Kehrwert des hydraulischen Durchmessers kann nicht festgestellt werden. Hieraus folgt in Verbindung mit dem stark überproportionalen Anstieg des Druckverlustes, dass eine sehr weitreichende Miniaturisierung des Kanalquerschnittes vor dem Hintergrund einer Gesamtoptimierung zwischen Wärmeübergang und Druckverlust bei Gasströmungen nicht sinnvoll ist. Zu bedenken sind hierbei die experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten, die aus der Güte des Wärmeübergangs und den geringen Wärmekapazitätsströmen resultieren.

Die Wärmedurchgangskoeffizienten der untersuchten Prototypen bewegen sich bei zulässigen Druckverlusten pro Apparat von 50 bis 100 mbar in einer Größenordnung von circa $100\text{ W/(m}^2\text{ K)}$ und damit deutlich über in der Literatur angegebenen Richtwerten für den Gas-Gas-Wärmeübergang bei Niederdruck. Die erreichte massenspezifische Leistung des Moduls 1 liegt bei einem Druckverlust von 50 mbar unter Berücksichtigung des Gehäuses mit $0,56\text{ kW/kg}$ circa 26 % über der massenspezifischen Leistung eines am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (Forschungszentrum Jülich GmbH) vermessenen Platten-Wärmeübertragers, der bei leicht geringerem Druckverlust $0,44\text{ kW/kg}$ erreichte [83]. Wird lediglich das Innenteil des Wärmeübertragers betrachtet, steigt die massenspezifische Leistung auf $3,79\text{ kW/kg}$. Diese um einen Faktor 6 höhere massenspezifische Leistung verdeutlicht die Notwendigkeit, das Gehäuse des Wärmeübertragers hinsichtlich des Volumens und der Masse zu optimieren. Für den Verdampfer werden bei einem zulässigen Druckverlust von 50 mbar beim Wärmeübergang ohne Phasenwechsel massenspezifische Leistungen von $3,06$ (ohne Gehäuse) beziehungsweise $0,46\text{ kW/kg}$ (mit Gehäuse) erreicht. In Folge der Verdampfung steigen diese Werte auf $7,99$ (ohne Gehäuse) respektive $1,19\text{ kW/kg}$ (mit Gehäuse). Auch für den Verdampfer zeigt sich der Bedarf einer weiteren Geometrieoptimierung des Gehäuses. Potenziale zur Gewichtsreduktion sind zum Beispiel geringere Wandstärken des Gehäuses und eine veränderte Konstruktion der Endplatten. Im Weiteren ist die Einkapselung des aktiven Wärmeübertragervolumens in ein zylindrisches Gehäuse zu überdenken, da dieses ein erhebliches Totvolumen verursacht. Ein kubischer Aufbau mit umlaufenden Winkeln kann das Volumen des Apparates wahrscheinlich reduzieren. Der Übergang von den runden Zuleitungen auf die rechteckigen Anschlussstutzen des Wärmeübertragers ist in diesem Fall über die externe Verrohrung zu realisieren.

Für das Kernstück des Wärmeübertragers ist zu prüfen, inwieweit die Stegbreite zu Gunsten von freier Querschnittsfläche reduziert werden kann. Neben einer Erhöhung der Wärmeübertragungsfläche resultiert aus einer verringerten Stegbreite ein geringerer Druckverlust, da der hydraulische Durchmesser vergrößert wird. Bei einer etwaigen Reduktion der Stegbreite sind periphere Einflussgrößen, wie zum Beispiel die erhöhte Korrosionsgefahr bei sehr dünnen Wänden, in die Überlegungen einzubeziehen. Die Verdampfung der eingesetzten Wassermenge ist bei einer Restriktion des Druckverlustes auf 50 mbar nicht vollständig. Der verwendete Düsenträger kann in seiner vorliegenden Gestaltung nur als Beweis angesehen werden, dass das generelle Prinzip geeignet ist. Es sind neben der Anpassung des maximalen Durchsatzes im Wesentlichen die Düsen und die Fertigung zu optimieren.

Eine weitere Optimierung der Kanalgeometrie ist, wie der Vergleich der experimentellen Daten zeigt (Bild 3.9), mit dem entwickelten Versuchsaufbau durch vergleichsweise einfache und kostengünstige Experimente an Einzelkanälen möglich. Sollen sehr feine Strukturen Gegenstand der Untersuchungen sein, sind weitere Optimierungsarbeiten an der Messmethodik zur Untersuchung von Einzelkanälen notwendig. Dies betrifft vornehmlich die Bestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten.

Durch die Verwendung von Mikrostrukturen kann die Leistungsdichte des Wärmeübertragernetzwerkes einer mobilen Brenngaserzeugungseinheit merklich erhöht werden. Eine Verbesserung um Größenordnungen ist bei den vorhandenen Restriktionen hinsichtlich des Druckverlustes nicht zu erwarten. Die in [84] angegebene Steigerung der volumenspezifischen Wärmeübertragungsleistung bei Flüssigkeiten um einen Faktor von mindestens 1.000 ist somit im vorliegenden Fall keine realistische Zielgröße.

Bei der Betrachtung von thermischen Apparaten und einem Wärmeübergang Gas-Gas werden daher für weitere Arbeiten Strukturabmessungen zwischen circa 0,4 bis 1 mm als zielführend erachtet.

4 Katalytische Untersuchungen

Mikrostrukturen, deren charakteristische Abmessungen sich bei Verwendung der einfachen Definition von Mikrostrukturen ($d_H < 1 \text{ mm}$, Kapitel 2.2.1) in der gleichen Größenordnung ansiedeln wie Durchmesser handelsüblicher Monolithe (600-1200 *cpai*, *cells per square inch*), lassen sich über die in Kapitel 2.2 dargestellten Konstruktionsprinzipien besonders vorteilhaft für die Kopplung von Wärmeübergang mit chemischer Reaktion einsetzen. Diese Integration ist prinzipiell für alle Prozessstufen der Gas- und Abgasnachbehandlung vorteilhaft. Bei der Shift-Stufe kann die Mehrstufigkeit durch eine gleitende Temperaturführung ersetzt werden. Dies führt neben einem günstigen Temperaturprofil hinsichtlich des in Kapitel 2.1 dargestellten Zielkonflikts zwischen Thermodynamik und Kinetik zur Einsparung von Apparaten. Bei der *PrOx*-Stufe kann über eine integrierte Wärmeauskopplung die gewünschte isotherme Betriebsführung des Reaktors erreicht werden. Die besondere Bedeutung einer isothermen Reaktionsführung im Falle des *PrOx*-Reaktors folgt aus einem engen Temperaturfenster, in dem die verwendeten Katalysatoren optimal arbeiten. Durch die Integration des Wärmeübergangs in den Katalytbrenner entfällt ein nachzuschaltender Wärmeübertrager. Die Integration des Wärmeübergangs in einen der voranstehend genannten Reaktoren erscheint jedoch nur dann vorteilhaft, wenn die verwendeten Katalysatoren ausreichend aktiv sind, um in einem geringen Reaktorvolumen große Mengen an Reaktionswärme freizusetzen. Ist dies nicht der Fall, kann der höhere apparative Aufwand, der aus der integrierten Wärmeauskopplung resultiert, nicht gerechtfertigt werden. Um die Katalysatoren der Gas- und Abgasnachbehandlung auf diese Eigenschaft hin zu testen, wurden sie durch anwendungsorientierte Messungen in Abhängigkeit von wesentlichen Betriebsparametern untersucht. Ist durch diese Experimente eine für die Integration des Wärmeübergangs geeignete Prozessstufe identifiziert, wird für diese die Mikrokinetik bestimmt und in eine *CFD*-Software implementiert (Kapitel 5). In den folgenden Kapiteln werden neben den wesentlichen Vorgängen bei der heterogenen Katalyse die Ergebnisse des Katalysatorscreenings und der kinetischen Experimente vorgestellt und diskutiert.

4.1 Grundlegende Vorgänge bei heterogen-katalysierten Reaktionen

Unter dem Begriff Katalyse wird die Herabsetzung der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion durch das Mitwirken eines geeigneten Stoffes, des so genannten Katalysators, verstanden. Der Katalysator beteiligt sich in Zwischenschritten an der Reaktion, bleibt selber letztendlich chemisch unverändert. Die Katalyse wird als heterogen bezeichnet, wenn die Reaktanden und der Katalysator unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Der Katalysator beeinflusst die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsproduktes nicht. Sind mehrere Reaktionspfade möglich, kann der Katalysator einen auf ein bestimmtes Produkt ausgerichteten Pfad bevorzugen und auf diese Weise die Zusammensetzung beeinflussen. Die Bevorzugung bestimmter Reaktionsmechanismen und damit bestimmter Produkte wird als Selektivität des Katalysators bezeichnet. Die chemischen

Wechselwirkungen zwischen den an der Reaktion beteiligten Komponenten und dem Katalysator sowie die Zwischenschritte bei heterogen-katalysierten Reaktionen sind stark vom vorliegenden Stoffsystem abhängig und für viele Systeme noch nicht eindeutig geklärt. Die Beschleunigung der Reaktion durch den Katalysator folgt aus einer Verringerung des zu überwindenden Potenzialberges gegenüber der homogenen Reaktion, wie es schematisch in Bild 4.1 dargestellt ist.

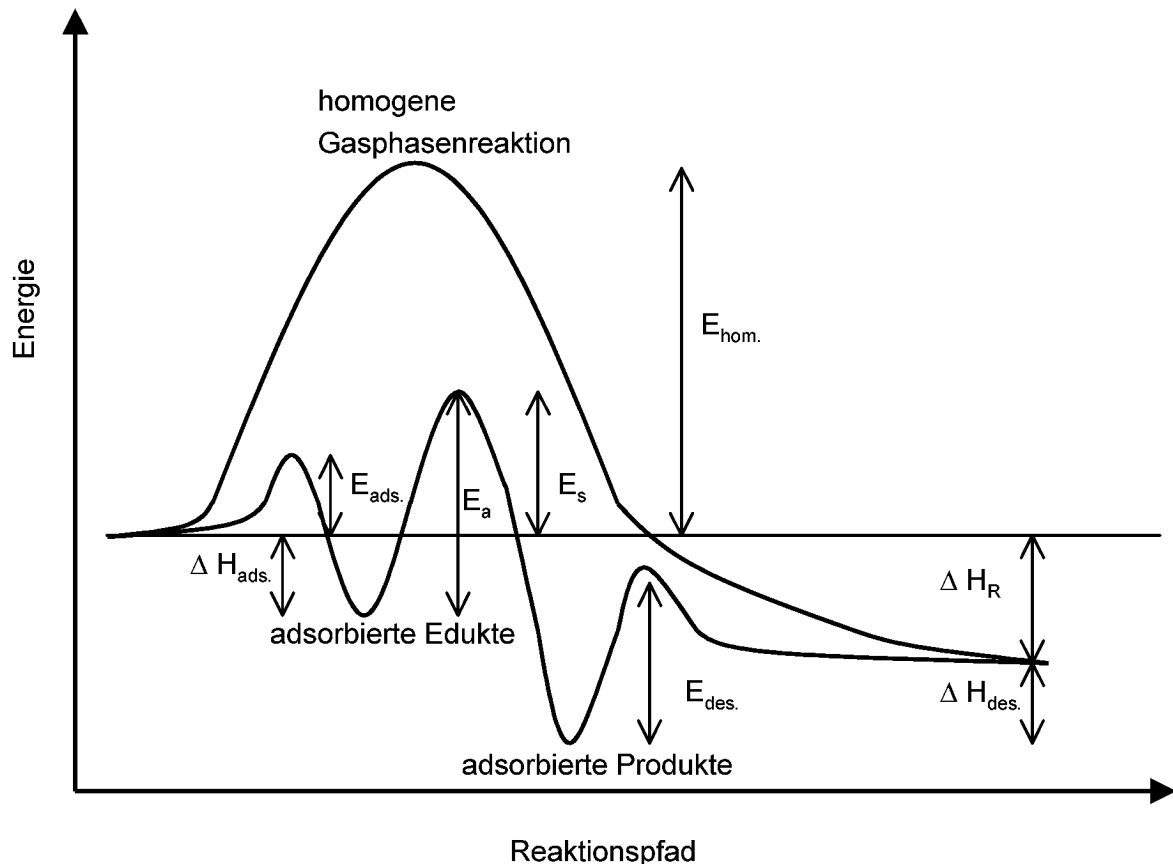


Bild 4.1: Schematische Darstellung unterschiedlicher Reaktionspfade nach [85, p. 12]

Wie sich bereits in Bild 4.1 andeutet, setzt sich der Reaktionspfad bei der heterogen-katalysierten Reaktion aus mehreren elementaren Schritten zusammen. Müssen bei homogenen Reaktionen die Edukte lediglich mit einer ausreichend hohen Energie aufeinander treffen, sind bei heterogen-katalysierten Reaktionen weitere Einzelvorgänge zu berücksichtigen, die in Analogie zum Wärmetransport als in Reihe geschaltete Widerstände interpretiert werden können. Für eine poröse Katalysatorstruktur ergeben sich insgesamt sieben Elementarschritte, wie sie schematisch in Bild 4.2 dargestellt sind.

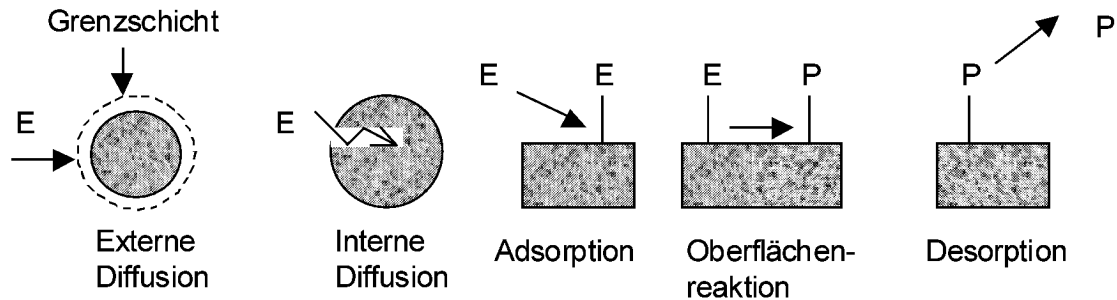


Bild 4.2: Elementarschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion des gasförmigen Eduktes E zu einem gasförmigen Produkt P in einem porösen Katalysatorpellet [8, p. 31]

Das Edukt E muss aus dem Strömungskern durch die laminare Grenzschicht an das Katalysatorpellet diffundieren. Hieran schließt sich die interne Diffusion in der Porenstruktur des Katalysators an. Bei diesem internen Diffusionsvorgang hat das Edukt die Möglichkeit auf eines der sich an den Wänden der Poren befindlichen aktiven Zentren zu treffen und abzu-reagieren oder seinen Diffusionsvorgang fortzusetzen. Die Abreaktion umfasst hierbei die Adsorption des Eduktes am aktiven Zentrum, die Oberflächenreaktion zum Produkt P und die sich anschließende Desorption des Produktes vom aktiven Zentrum. Das gebildete Produkt P diffundiert entgegen dem Stoffstrom des Eduktes E aus dem Porensystem des Katalysators und anschließend durch die laminare Grenzschicht in den Strömungskern. Die Schritte 6 und 7 der heterogenen Katalyse sind in Bild 4.2 nicht dargestellt. Die Oberflächenreaktion kann sich aus verschiedenen Zwischenschritten zusammensetzen und Phänomene des Stofftransportes in Folge von Oberflächenmigration beinhalten. Je nach Prozessregime und Katalysatoreigenschaften können unterschiedliche Einzelschritte geschwindigkeitsbestimmend für die effektive, beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit sein. Welcher Elementarschritt die Reaktion limitiert, kann über die Abhängigkeit einer für Reaktionen charakteristischen so genannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k von der Temperatur beurteilt werden, wie dies schematisch in Bild 4.3 dargestellt ist. Die Abbildung Bild 4.3 unterstellt, dass die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten über einen so genannten *Arrhenius*-Ansatz beschrieben werden kann. Der *Arrhenius*-Ansatz besagt, dass die Konstante k durch einen temperaturunabhängigen, prä-exponentiellen Faktor, der in der Literatur auch als Stoßfaktor bezeichnet wird, und einen exponentiellen Term, der die Temperaturabhängigkeit beinhaltet, ausgedrückt werden kann. Der *Arrhenius*-Ansatz kann demnach wie folgt formuliert werden [86, p. 134]:

$$k = k_{\infty} \cdot \exp \left\{ -\frac{E_a}{R \cdot T} \right\} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

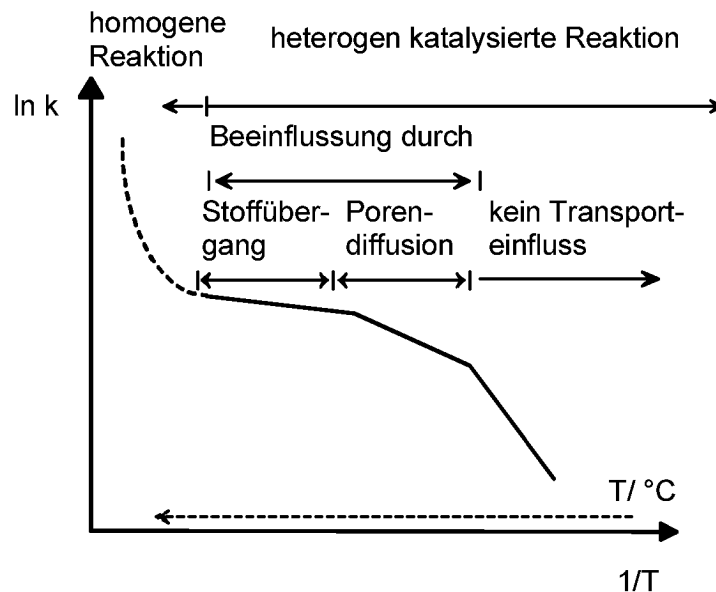


Bild 4.3: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten einer chemischen Reaktion nach [86, p. 134]

Im Bereich kleiner Temperaturen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die katalytische Reaktion limitiert. Es tritt keine Beeinflussung durch Stofftransportphänomene auf. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur nimmt die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung stark zu und der Stofftransport im Porensystem wirkt sich zunehmend limitierend auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit aus. Wird die Temperatur weiter gesteigert, stellt der Stofftransport aus dem Strömungskern den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Gesamtprozesses dar. Bei hohen Temperaturen setzt neben der katalytischen Umsetzung die homogene Reaktion ein, die bei weiter steigender Temperatur die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit dominiert. Die heterogen-katalysierte Reaktion läuft in diesem Bereich parallel weiter ab. Ihr Beitrag an der pro Zeiteinheit umgesetzten Stoffmenge wird aber immer geringer.

4.2 Versuchsaufbau

Bild 4.4 zeigt schematisch den Versuchsaufbau für die reaktionstechnische Charakterisierung von einzelnen mit Katalysatoren beschichteten Mikrokanälen. Die Gasversorgung, die über diverse Massendurchflussregler der Firma *Bronkhorst* realisiert wurde, ist nicht explizit dargestellt. Eine über Kupferdichtungen abgedichtete Zugankerkonstruktion, die in Bild 4.4 ebenfalls nicht abgebildet ist, schließt die Versuchsträger an die Gasversorgung an. Die Versuchsträger aus Edelstahl (1.4571) weisen äußere Abmessungen von $(20 \times 20 \times 54) \text{ mm}^3$ auf. Dieses im Vergleich zu den Kanälen große Feststoffvolumen soll durch seine erhebliche thermische Masse eine isotherme Reaktionsführung bei den Experimenten ermöglichen.

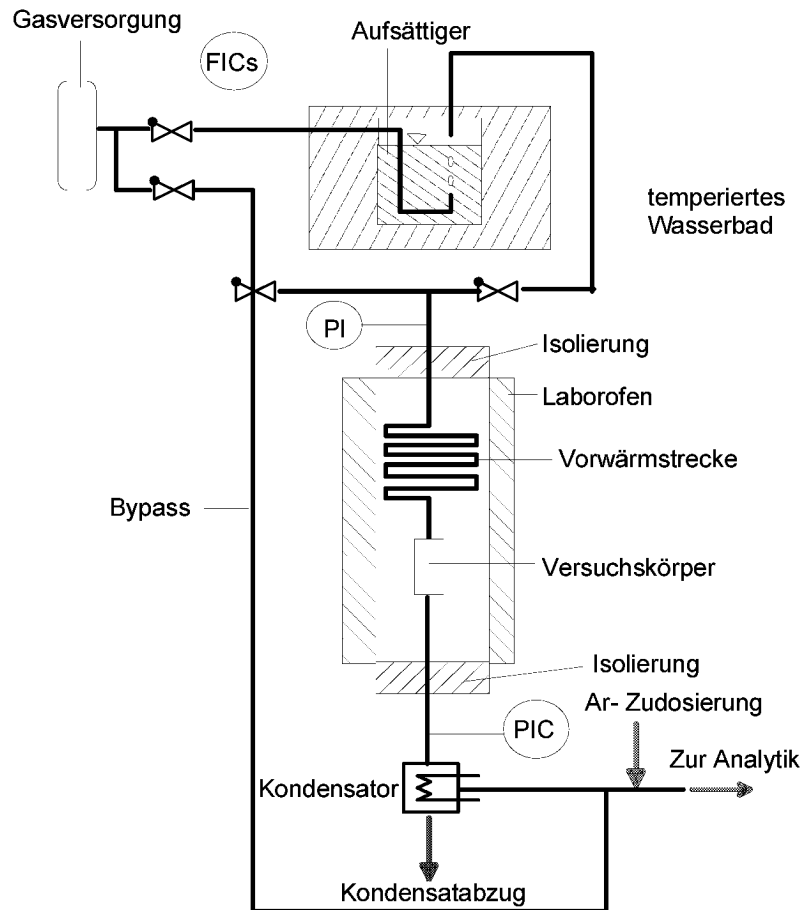


Bild 4.4: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung beschichteter Mikrokanäle

Die Versuchsträger werden in einen Laborofen der Firma *Kendro* mit einer Leistung von 10,1 kW und einer maximalen Betriebstemperatur von circa 1100 °C eingebaut und gegen die Umgebung isoliert. Im Ofen ist vor dem Versuchsträger eine Rohrwendel angeordnet, die zur Erwärmung der Edukte auf Reaktionstemperatur dient. Etwaiges im Produkt enthaltenes Wasser wird über einen Kondensator zum Schutz der Analytik aus dem Produktgasstrom auskondensiert und über einen entsprechenden Kondensatabzug aus dem System entfernt. Thermoelemente am Ein- und Austritt messen die Gastemperaturen. Zwei Drucksensoren erfassen den Systemdruck. Der in Strömungsrichtung nach dem Versuchsträger angeordnete Drucksensor dient für die Versuche bei Überdruck als Druckregler. Eine kontinuierliche Verdampfung der zum Teil sehr geringen Wassermengen erwies sich als sehr schwierig. Aus diesem Grund wird das Wasser bei geringen Mengen nicht über die entsprechenden Massendurchflussregler dosiert, sondern über eine Blasensäule dem Gasstrom zugemischt. Das Gas perlt durch ein Wasserbad definierter Temperatur und nimmt bei ausreichender Verweilzeit eine der Thermodynamik entsprechende Wassermenge auf. Eine Temperierung aller nachfolgenden Zuleitungen auf eine ausreichend hohe Temperatur verhindert ein erneutes Auskondensieren des Wassers. Der entsprechende Wasserpartialdruck kann bei bekanntem Systemdruck über die nachstehend aufgeführte Gleichung von *Claudius-Clapeyron* berechnet werden [87].

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{ges}} \cdot \exp \left\{ -\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right\} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Um das trockene Edukt zur Analytik leiten zu können, ist in der Versuchsanordnung ein Bypass vorgesehen. Für die Analyse der Edukt- und Produktgaszusammensetzungen stehen ein Massenspektrometer der Firma *VG Gas analysis* (Typ: MM8-80) und ein Gaschromatograph der Firma *Hewlett Packard* (Typ: HP 5890, Series II) zur Verfügung. In der Zuleitung zur Analytik ist eine Argon-Dosierung installiert, die es erlaubt dem Produktgas Argon beizumischen. Dies kann aufgrund der Anforderungen seitens der Analytik bei sehr geringen Produktgasströmen notwendig sein. Die Wahl fällt auf Argon als Inertgaskomponente, weil es bei der installierten Konfiguration keinen weiteren Einfluss auf den Gaschromatographen hat. Argon dient zum einen als Trägergas für die Säule und zum anderen als Referenzsubstanz des Detektors. Das Massenspektrometer kann bei geringen Durchflüssen nicht mehr verwendet werden, da es einen deutlich höheren Stoffstrom für eine zuverlässige Analyse der Gaszusammensetzung benötigt [88].

4.3 Experimentelle Ergebnisse zum Umsatz-Temperaturverhalten

4.3.1 Auswertung der Versuchsdaten

Zur Bestimmung der charakteristischen Kenngröße des Umsatzes werden die Messgrößen der Betriebsparameter und der Konzentrationen des Produktgases im stationären Zustand des Systems gemittelt. Der Umsatz eines kontinuierlich betriebenen Reaktors ist im stationären Zustand des Systems allgemein definiert als die Differenz der pro Zeitintervall zugeführten und abgeführten Stoffmenge der Spezies i im Verhältnis zur zugeführten Stoffmenge der Komponente i und ergibt sich demnach zu:

$$\xi_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Wird ein ideales Gas angenommen und ist die Änderung des Produktgasstromes vernachlässigbar, kann Gleichung 4.3 über die Konzentrationen formuliert werden, die als Messwerte direkt zur Verfügung stehen.

$$\xi_i = \left(\frac{c_{i,\text{ein}} - c_{i,\text{aus}}}{c_{i,\text{ein}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Der Umsatz wird aus der Zusammensetzung des trockenen Messgases bestimmt. Die Zusammensetzung des trockenen Eduktes ohne chemische Reaktion wird durch eine Bypass-Messung ermittelt. Infolge der Kondensation des Wassers entsprechen die Gasanalysen des Produktstromes ebenfalls einem trockenen Messgas. Im Produktstrom enthaltenes Wasser wird bei 4 bis circa 15 °C kondensiert und der verbleibende Partialdruck des Wassers (be-

zogen auf den Standarddruck) beträgt weniger als 1,8 %. Dieser Fehler kann vernachlässigt werden.

Die Belastung des Katalysators mit Reaktionsgemisch wird in der heterogenen Katalyse in der Regel über die so genannte Raumgeschwindigkeit beziehungsweise aus dem angelsächsischen über die so genannte *Gas Hourly Space Velocity (GHSV)* ausgedrückt. Die Raumgeschwindigkeit bezieht den Eduktgasvolumenstrom bei Normbedingungen auf das Reaktorvolumen und ist wie folgt definiert:

$$\text{GHSV} = \frac{\text{Eduktgasvolumenstrom}}{\text{Reaktorvolumen}} = \frac{\dot{V}}{V} \quad \left[\frac{\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}}{\text{m}^3} = \frac{1}{\text{h}} \right] \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Das in Gleichung 4.5 aufgeführte Reaktorvolumen beinhaltet entsprechende Mischkammern oder ähnliche von Seiten der Apparatechnik notwendig werdende Volumina nicht, enthält aber das Feststoffvolumen innerhalb des katalytisch aktiven Abschnittes.

4.3.2 Wasser-Gas-Shift-Reaktion

Die Wasser-Gas-Shift-Reaktion wurde in Abhängigkeit von wesentlichen Betriebsparametern, der Geometrie und der Art des Katalysators untersucht. In den folgenden Darstellungen sind zur Orientierung die jeweilig bei den vorliegenden Eduktgaszusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur von Seiten der Thermodynamik maximal möglichen Umsätze aufgetragen. Sie wurden mit einer kommerziell erhältlichen Prozesssimulationssoftware (*Pro II*) berechnet.

In Bild 4.5 sind CO-Umsätze für unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten zwischen 1.450 bis 20.000 h⁻¹ als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Als Edukt wurde ein Modellgas bestehend aus Wasser, Kohlenmonoxid und Stickstoff verwendet. Der Betriebsüberdruck betrug in Anlehnung an mögliche Betriebsbedingungen eines Shift-Reaktors in einer mobilen Brenngaserzeugungseinheit 2 bar.

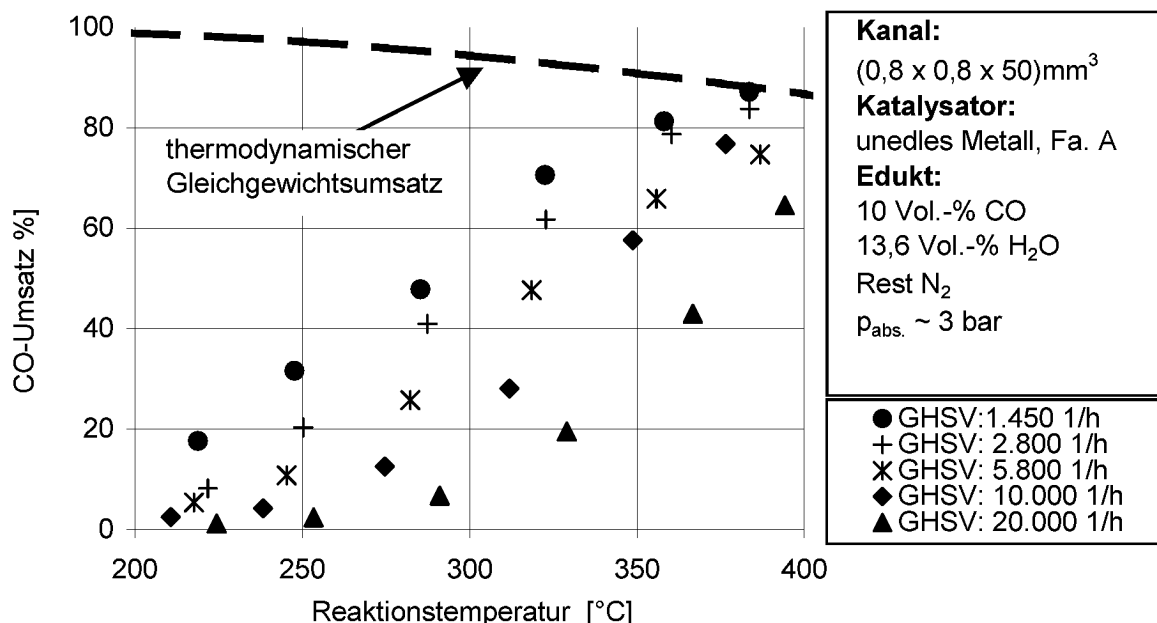


Bild 4.5: CO-Umsätze bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen

Bei Temperaturen zwischen 200-250 °C können keine signifikanten Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten festgestellt werden, da sich zum einen infolge der geringen Umsätze Messungenauigkeiten stärker auswirken und zum anderen der Zündbereich der katalytischen Reaktion nicht wesentlich von der Raumgeschwindigkeit beeinflusst wird. Die Umsätze steigen mit zunehmender Temperatur und abnehmender Raumgeschwindigkeit. Bei Raumgeschwindigkeiten unter 3.000 h⁻¹ und Reaktionstemperaturen von circa 380 °C stellt sich der Gleichgewichtsumsatz ein. Aufgrund der Zusammensetzung des verwendeten synthetischen Reformats liegen die Gleichgewichtsumsätze im gesamten untersuchten Temperaturbereich auf sehr hohem Niveau von über 80 %. Bei Raumgeschwindigkeiten kleiner 10.000 h⁻¹ werden bei Temperaturen zwischen 380-390 °C Umsätze in einer Größenordnung von 75 % erreicht, die circa 10 Prozentpunkte unter der thermodynamischen Gleichgewichtslage liegen. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ können auch bei den höchsten untersuchten Temperaturen, die durch die Temperaturstabilität des Katalysators vorgegeben werden, nur Umsätze in einer Größenordnung von 60 % erzielt werden. Im Temperaturbereich der NTS-Stufe (< 300 °C) sind nur bei Raumgeschwindigkeiten unterhalb von circa 6.000 h⁻¹ Umsätze über 40 % möglich. Der Katalysator erlaubt somit insbesondere bei einem Einsatz in einer NTS-Stufe nur geringe Raumgeschwindigkeiten und der Reaktor wird bei einem durch den Prozess vorgegebenen Volumenstrom entsprechend groß.

Aus diesem Grund wurde neben diesem auf unedlen Metallen basierenden Katalysator ein edelmetallbasierter Katalysator untersucht. Edelmetallbasierte Katalysatoren sind infolge ihrer höheren Aktivität und besseren Langzeitstabilität, vor allem im zyklischen Betrieb, verstärkt in den Fokus der Entwicklungen gerückt [15]. Bild 4.6 vergleicht die beiden Katalysa-

toren unterschiedlicher Hersteller bezüglich ihres charakteristischen Umsatz-Temperaturverhaltens bei einer Raumgeschwindigkeit von 10.000 h^{-1} .

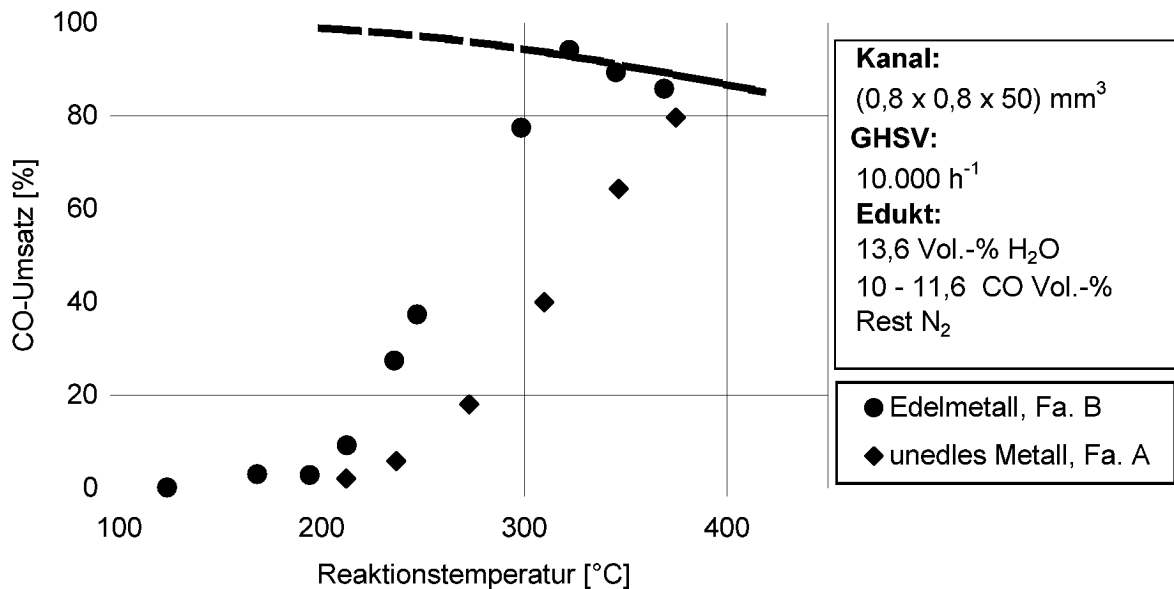


Bild 4.6: Vergleich unterschiedlicher Shift-Katalysatoren

Der edelmetallbasierte Katalysator der Firma B zeigt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich deutlich höhere Umsätze. Die Zunahme des Umsatzes bei steigender Temperatur ist beim Edelmetallkatalysator signifikanter. Der Gleichgewichtsumsatz ist bereits bei Temperaturen von circa 320 °C erreicht, obwohl bedingt durch die Eduktgaszusammensetzung in Bild 4.6 hohe Umsätze erzielt werden müssen. Für den unedlen Katalysator werden Umsätze im Bereich des Gleichgewichtsumsatzes erst bei Temperaturen von 375 °C ermittelt. Entgegen den Angaben in der Literatur, zum Beispiel [15], zeigte der edelmetallbasierte Katalysator jedoch bereits ohne zyklische Belastung keine ausreichende Langzeitstabilität. Am Institut ebenfalls durchgeführte Untersuchungen mit dem gleichen, auf keramischen Monolithen beschichteten Katalysator offenbarten keine Probleme hinsichtlich der Langzeitstabilität [89]. Das frühzeitige Versagen bei den metallischen Mikrostrukturen kann voraussichtlich auf Probleme bei der Beschichtung zurückgeführt werden. Aufgrund der fehlenden Langzeitstabilität der Versuchsträger musste für die folgenden Untersuchungen zum Einfluss der Eduktgaszusammensetzung und der Geometrie auf den weniger aktiven unedlen Katalysator zurückgegriffen werden.

Ein positiver Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes auf den CO-Umsatz bei der WGS-Reaktion konnte bei den gewählten Versuchsbedingungen von Temperaturen bis maximal 390 °C, einer Raumgeschwindigkeit von 15.000 h^{-1} , einer CO-Konzentration von 11,6 Vol.-% bezogen auf das feuchte Messgas und Wasserkonzentrationen zwischen 20 bis 40 Vol.-% entgegen Angaben in der Literatur [90-91] experimentell nicht nachgewiesen werden (Anhang 10.2). Wird das Umsatz-Temperaturverhalten des Standard-Synthesegases aus N₂, CO und H₂O hingegen mit einem Reformat neben N₂, CO und H₂O bestehend aus 9,5 Vol.-% CO₂ und 31,7 Vol.-% H₂, verglichen, kann über den gesamten Temperaturbereich

ein deutlicher Einfluss der anderen Komponenten festgestellt werden (Bild 4.7). Die Raumgeschwindigkeit für diesen Vergleich beträgt 10.000 h^{-1} .

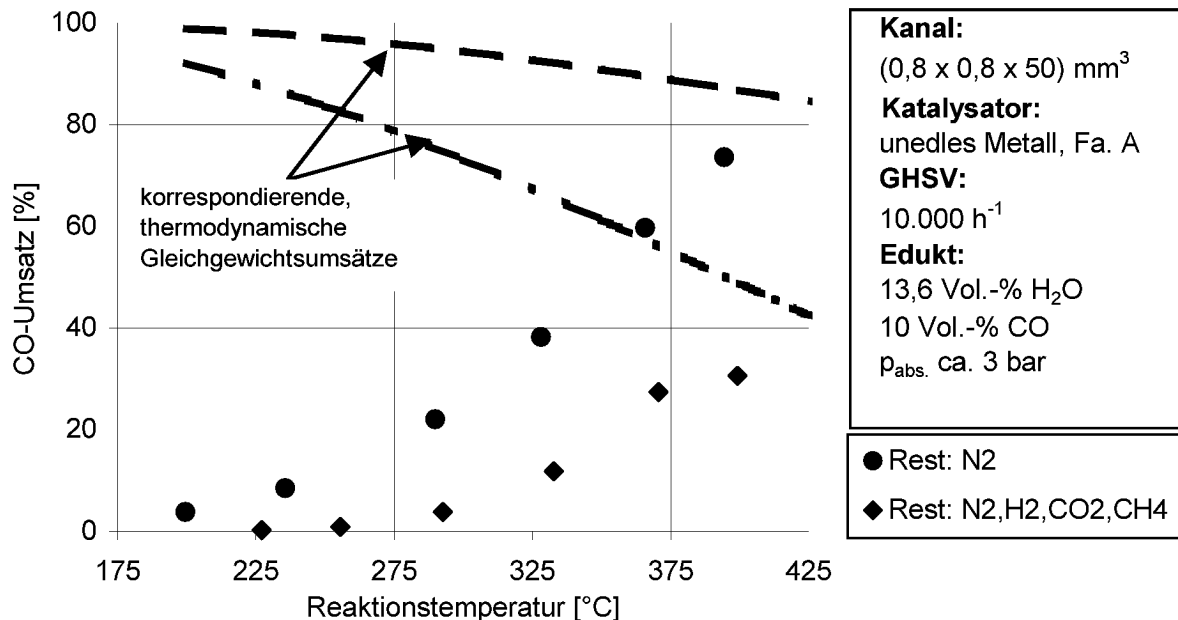


Bild 4.7: CO-Umsatz als Funktion der Reaktionstemperatur für unterschiedliche Synthesegaszusammensetzungen

Die CO-Umsätze liegen im gesamten untersuchten Temperaturbereich bei der Verwendung eines synthetischen Reformats niedriger. Ursache für diese negative Beeinflussung der Kinetik der Reaktion kann bei ausreichendem Abstand vom thermodynamischen Gleichgewicht zum Beispiel eine konkurrierende Adsorption der Produkte an den aktiven Zentren sein. Um die Ursache eindeutig zu klären, sind weiterführende Untersuchungen an dem verwendeten Katalysator notwendig, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Als letzter potenzieller Einflussfaktor wurde die Strukturabmessung untersucht. Bild 4.8 vergleicht in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur Umsätze, die für Strukturabmessungen von (0,8 x 0,8 x 50) mm³ sowie (0,4 x 0,4 x 50) mm³ bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h^{-1} ermittelt wurden. Als Edukt wurde das Modellgas aus N₂, CO und H₂O eingesetzt.

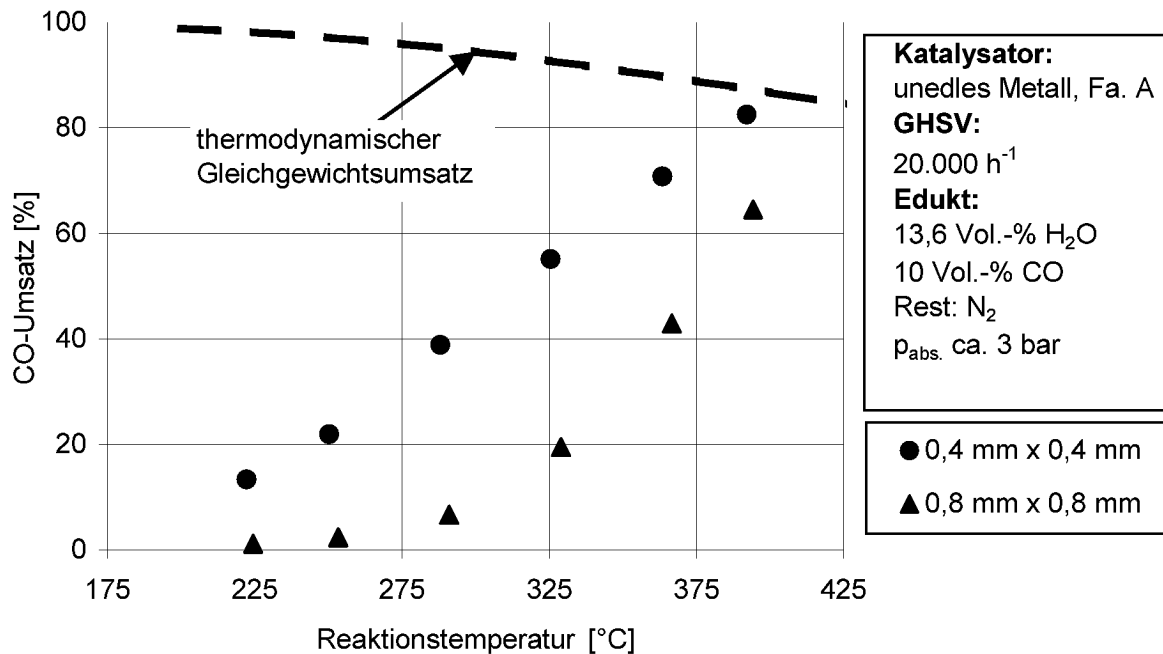


Bild 4.8: Einfluss der Struktur auf den CO-Umsatz bei der WGS-Reaktion

Wie Bild 4.8 verdeutlicht, kann ein signifikanter Einfluss der Dimension des Versuchsträgers auf den Umsatz festgestellt werden. Die Umsätze liegen bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm über den gesamten untersuchten Temperaturbereich auf einem deutlich höheren Niveau. Bei der kleineren Strukturabmessung wird bei Temperaturen von annähernd 400 °C der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz erreicht. Bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,8 mm ist der Umsatz um 21 Prozentpunkte niedriger als der entsprechende thermodynamische Gleichgewichtswert. Eine Erhöhung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit kann voraussichtlich auf verbesserte Stoffübertragungseigenschaften aus dem Strömungskern zurückgeführt werden, da die Katalysatorschichtdicke im Kanal unabhängig von der Kanalgeometrie ist. Die aufgebrachte Katalysatormasse ist bei kleineren Strukturabmessungen reduziert. Bei gleicher Schichtdicke der porösen Trägerstruktur sollte die Diffusion innerhalb dieser Struktur unabhängig vom verwendeten hydraulischen Durchmesser sein. Verbesserte Stoffübertragungseigenschaften resultieren zum einem aus den kürzeren durch Diffusion zurückzulegenden Wegen und zum anderen aus einer Erhöhung des Konzentrationsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung [5]. Die Ergebnisse korrespondieren mit Beobachtungen in [92]. Die in [92] durchgeführten Untersuchungen an monolithischen Shift-Katalysatoren zeigen für zunehmende Zelldichten der Monolithe eine Erhöhung des Umsatzes. Bei Monolithen entspricht eine Erhöhung der Zelldichte einer Reduktion des hydraulischen Durchmessers der einzelnen Kanäle des Monolithen. Eine weitere Ursache kann die aus der konstanten Schichtdicke resultierende Zunahme der volumenspezifischen Katalysatormasse mit abnehmendem hydraulischen Durchmesser sein.

Der Einfluss der Synthesegaszusammensetzung (Bild 4.7) kann nur bedingt auf den edelmetallbasierten Katalysator übertragen werden, da sich zum Beispiel nach [15] die Reaktionsmechanismen bei der Verwendung Edelmetallkatalysatoren ändern können. Der Struk-

tureinfluss ist hingegen übertragbar, da die höhere, effektiv beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit bei geringeren Strukturabmessungen voraussichtlich auf verbesserte Stofftransporteigenschaften im Strömungskern zurückgeführt werden kann, die von der Art des verwendeten Katalysators unabhängig sind.

Eine abschätzende Berechnung soll klären, ob eine integrierte Wärmeauskopplung für einen Shift-Reaktor sinnvoll erscheint. Wird für einen hydraulischen Durchmesser von 0,8 mm eine maximal mögliche Raumgeschwindigkeit von 10.000 h^{-1} zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei einer Temperatur von 400 °C angesetzt, ergibt sich für einen in eine HTS-Stufe eintretenden Volumenstrom entsprechend einer elektrischen Systemleistung von $50 \text{ kW}_{\text{elek.}}$ über Gleichung 4.5 ein benötigtes Reaktorvolumen von 12,6 l. Schöpft man das Verbesserungspotenzial durch reduzierte Strukturabmessungen aus, sind entsprechend Bild 4.8 Raumgeschwindigkeiten von circa 20.000 h^{-1} bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm möglich. Das benötigte Reaktorvolumen halbiert sich auf 6,3 l. Mit einigen weiteren Erfahrungswerten eines Katalysatorherstellers kann aus diesem Volumen in einer ersten groben Abschätzung die für die Beschichtung zur Verfügung zu stellende Fläche berechnet werden. Nach [93] werden für einen vollständigen Umsatz bei der Totaloxidation 120 g Katalysatormasse pro Liter Monolithvolumen benötigt. Die Beladungsdichte beträgt circa $4,3 \text{ mg pro cm}^2$ angebotener Fläche. Da für die Shift-Katalysatoren keine entsprechenden Daten zur Verfügung stehen, werden diese aus der Monolithentwicklung für die Totaloxidation stammenden Daten übertragen. Mit diesen Daten ergibt sich für einen freien Strömungsquerschnitt von $0,8 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm}$ eine zu realisierende Fläche zur Einstellung des Gleichgewichtes von circa $35,12 \text{ m}^2$ beziehungsweise von $17,56 \text{ m}^2$ für einen hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm. Die bei Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei 380 °C ($\text{CO-Umsatz}=82,3 \text{ \%}$) abzuführende Wärmeleistung der chemischen Reaktion beträgt $3,97 \text{ kW}$. Wird eine Siedewasserkühlung des HTS-Reaktors entsprechend des in Bild 2.1 dargestellten Verfahrens vorausgesetzt, können als untere Abschätzung Wärmedurchgangskoeffizienten von mindestens $200 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$ für Kanäle eines hydraulischen Durchmessers von 0,8 mm angesetzt werden. Diese untere Abschätzung resultiert aus Wärmedurchgangskoeffizienten dieser Kanäle beim Wärmeübergang Gas-Gas von circa $100 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$ (Bild 3.5) und mindestens einer Verdopplung der Wärmedurchgangskoeffizienten, wenn eine flüssige Phase beziehungsweise ein Phasenwechsel berücksichtigt wird (Bild 3.14). Unter diesen Annahmen ergeben sich als benötigte Wärmeübertragungsfläche zur Abfuhr der reinen Reaktionswärme im Falle der isothermen Reaktorführung bei 385 °C lediglich $0,084 \text{ m}^2$.

Soll das Reaktionsgemisch zusätzlich auf die Eintrittstemperatur des NTS-Reaktors durch eine gleitende Temperaturführung im HTS-Reaktor abgekühlt werden, erhöht sich infolge der Gleichgewichtsverschiebung zu geringeren CO-Konzentrationen die abzuführende Reaktionswärme auf $4,72 \text{ kW}$ und es sind zusätzlich $11,46 \text{ kW}$ Kühlleistung aufzubringen. Die zu realisierende Wärmeübertragungsfläche erhöht sich unter den voranstehend aufgeführten Randbedingungen auf circa $0,7 \text{ m}^2$. Ein Verhältnis von Reaktionsfläche zur Wärmeübertragerfläche von circa 52 für einen Kanalquerschnitt von $(0,8 \times 0,8) \text{ mm}^2$ beziehungsweise 26 für einen hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm – bei Übertragung der vergleichsweise un-

günstigen Wärmeübertragungseigenschaften des Kanals mit 0,8 mm Kantenlänge – scheint für eine direkte Kopplung von Wärmeübergang und chemischer Reaktion ungeeignet. Ein gewisses Potenzial ergibt sich aus der Verwendung des edelmetallbasierten Katalysators, das hier aufgrund der aufgeführten Probleme bei der Beschichtung nicht abschließend bewertet werden kann.

4.3.3 Präferenzielle CO-Oxidation

Hinsichtlich der präferenziellen Oxidation wurden wiederum entscheidende Einflussfaktoren wie die Katalysatorbelastung, die Eduktgaszusammensetzung und die Kanalgeometrie untersucht. Infolge der sehr geringen von einer *PEFC* längerfristig tolerierten CO-Konzentrationen (Kapitel 2.1), muss ein vollständiger beziehungsweise nahezu vollständiger CO-Umsatz gefordert werden.

Bild 4.9 vergleicht die CO-Umsätze des untersuchten edelmetallbasierten Katalysators bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur bei einer stöchiometrischen Sauerstoffzugabe.

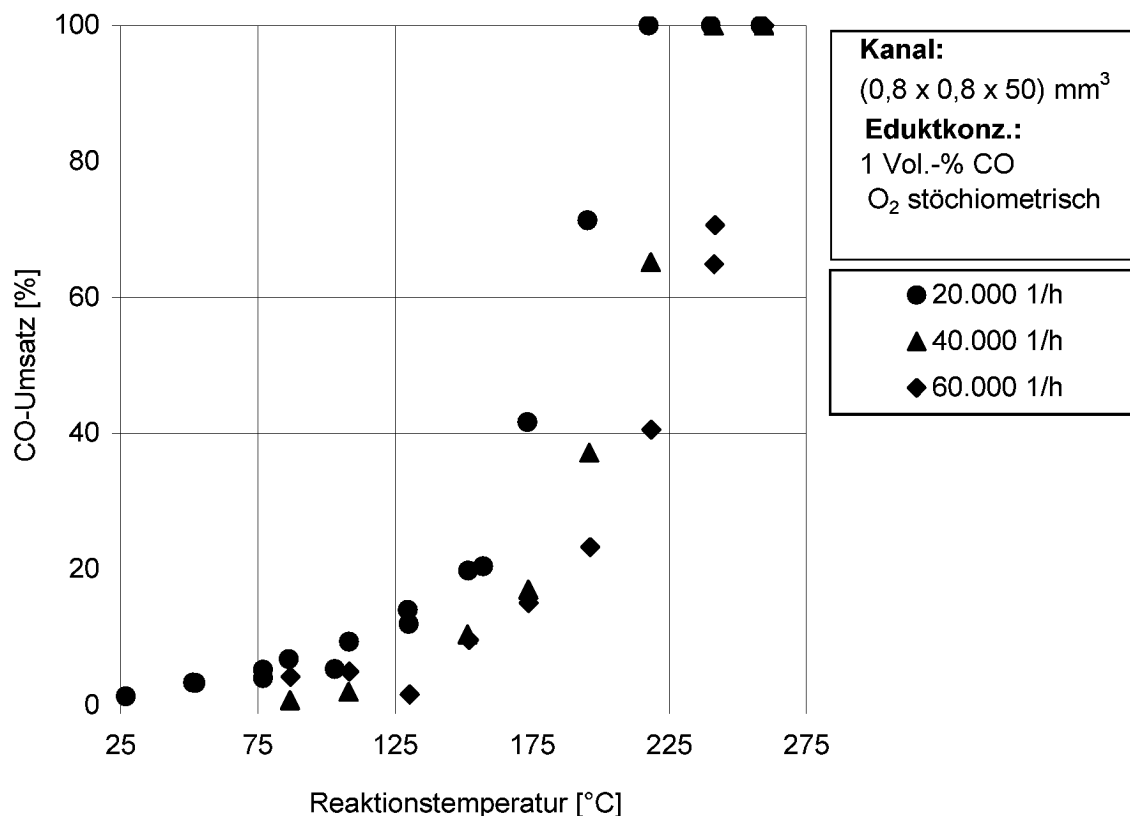


Bild 4.9: CO-Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten und Reaktionstemperaturen

Die Umsätze steigen sowohl mit abnehmender Raumgeschwindigkeit als auch mit zunehmender Temperatur an, liegen aber im Vergleich zu [94] auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ wird in einem Temperaturbereich

oberhalb von 200 °C kein CO im Produktgas nachgewiesen. Die Nachweisgrenze für CO beträgt hierbei circa 1000 ppm und der Umsatz ist demnach größer gleich 90 %. Der Umsatz ist bei circa 220 °C hingegen nicht vollständig, da die CO₂-Konzentration bei einer weiteren Temperaturerhöhung leicht ansteigt. Bei einem vollständigen CO-Umsatz muss hingegen eine konstante CO₂-Austrittskonzentration beobachtet werden. Bei Raumgeschwindigkeiten von 60.000 h⁻¹ werden bei für einen *PrOx*-Reaktor vergleichsweise hohen Betriebstemperaturen von über 220 °C Umsätze kleiner 70 % erzielt. Bei den gewählten Versuchsbedingungen sind damit noch deutlich über 2000 ppm CO nach der *PrOx*-Stufe im Synthesegas enthalten, die für einen dauerhaften Betrieb einer *PEFC* nicht zulässig sind [3, p. 189]. Bei Temperaturen von circa 260 °C werden bei allen untersuchten Raumgeschwindigkeiten Umsätze über 90 % erzielt.

Da überschüssiger Sauerstoff in *PrOx*-Reaktoren für die unerwünschte Oxidation von Wasserstoff zur Verfügung steht, sind möglichst geringe Sauerstoffüberschüsse im *PrOx*-Reaktor anzustreben. Im Weiteren nimmt die Selektivität der Katalysatoren hinsichtlich der CO-Oxidation mit steigendem Sauerstoffüberschuss ab [94-95]. Es ist aus der Literatur hingegen auch bekannt [17, 94-95], dass die überstöchiometrische Sauerstoffzugabe die Kinetik der selektiven CO-Oxidation positiv beeinflusst. Aus diesem Grund wurde das molare O₂/CO-Verhältnis zwischen 0,5 bis 1,5 variiert. In Bild 4.10 sind experimentelle Ergebnisse in Form der CO-Umsätze als Funktion der Reaktionstemperatur bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ und einer für *PrOx*-Reaktoren gängigen CO-Eintrittskonzentration von 1 Vol.-% dargestellt.

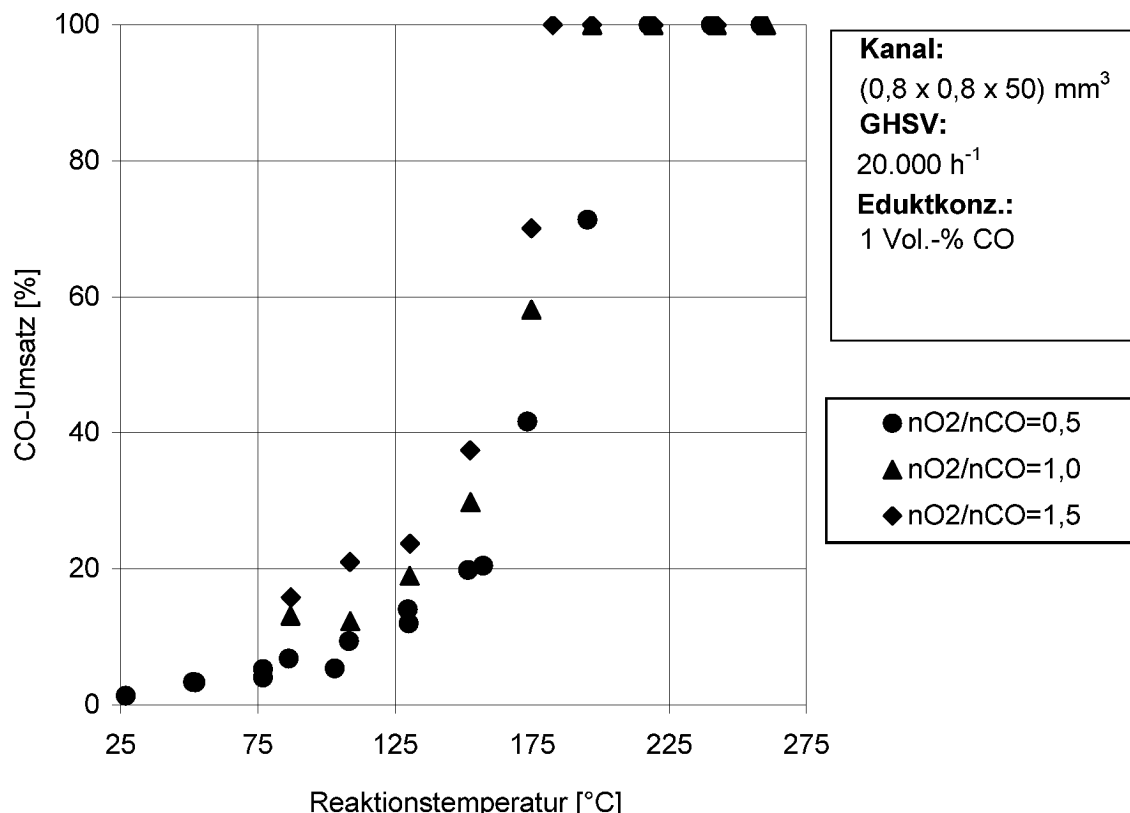


Bild 4.10: CO-Umsatz für unterschiedliche O₂/CO-Verhältnisse

Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C steigen die Umsätze leicht bei höheren Sauerstoffkonzentrationen an und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit verbessert sich mit zunehmendem O_2/CO -Verhältnis. Werden bei der stöchiometrischen Sauerstoffzugabe noch Temperaturen von circa 225 °C benötigt, um die Nachweisgrenze hinsichtlich des Kohlenmonoxids zu unterschreiten, sind beim 1,5-fachen der stöchiometrisch benötigten Sauerstoffmenge bereits Temperaturen von circa 175 °C ausreichend, um CO-Umsätze über 90 % zu erzielen. Das Temperaturfenster für den Reaktorbetrieb wird somit von der Eduktgaszusammensetzung beeinflusst.

Neben der eigentlichen Aktivität ist die Selektivität hinsichtlich der CO-Oxidation eine entscheidende Größe bei den Katalysatoren für die präferenzielle CO-Oxidation, da sie das Ausmaß der unerwünschten Wasserstoffoxidation beschreibt. Um die Selektivität zu untersuchen, wurden dem Edukt neben CO 40 Vol.-% H_2 beigemischt. Experimentelle Ergebnisse zeigt Bild 4.11 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei einer Raumgeschwindigkeit von 20.000 h^{-1} und einem Sauerstoffüberschuss bezogen auf die CO-Oxidation von 1,5. Zum Vergleich sind experimentelle CO-Umsätze ohne Wasserstoff im Edukt ebenfalls dargestellt.

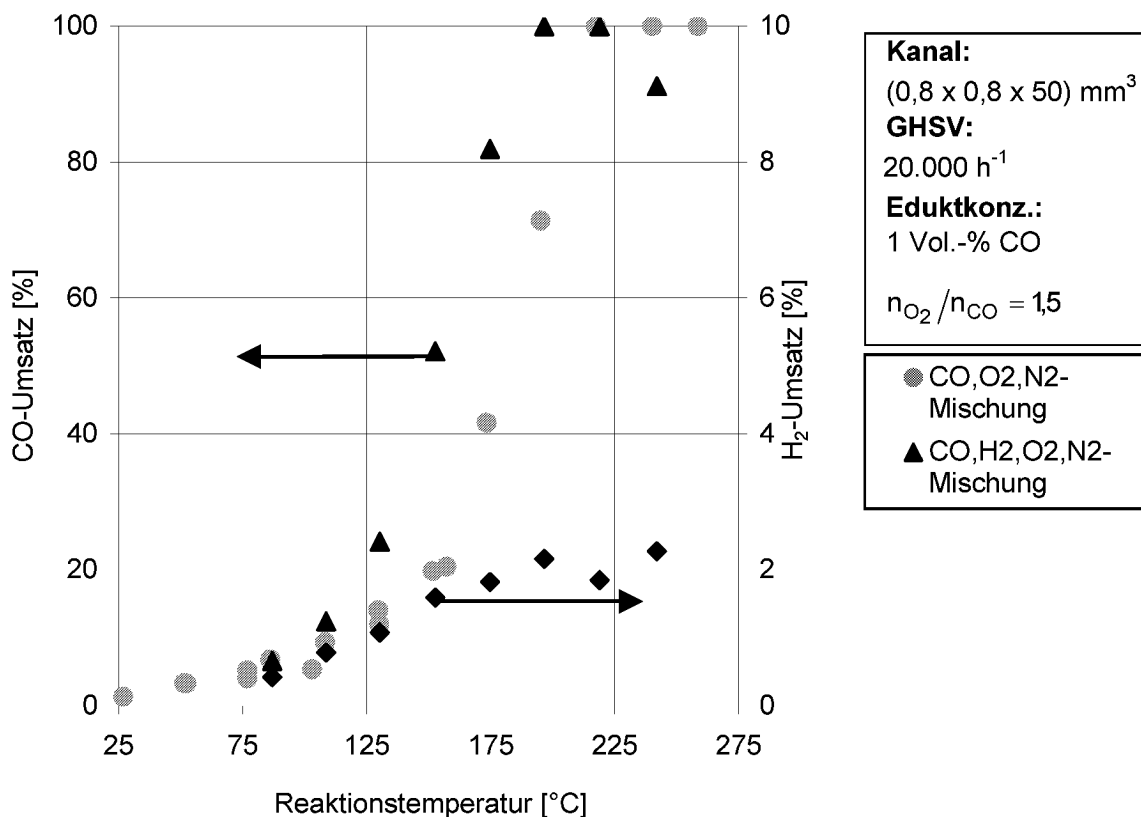


Bild 4.11: Selektivität des *PrOx*-Katalysators

Der CO-Umsatz wird über einen weiten Temperaturbereich merklich durch die Wasserstoffzugabe beeinflusst. Die CO-Umsätze liegen bei Temperaturen oberhalb von 125 °C auf einem höheren Niveau. Höhere CO-Umsätze bei der Wasserstoffzugabe können wahrscheinlich auf eine erhöhte Oberflächentemperatur infolge der parallel ablaufenden, stark exothermen Wasserstoffoxidation zurückgeführt werden. Die Wasserstoffumsätze steigen

stetig mit zunehmender Temperatur. Bei Temperaturen von 240 °C kann wieder Kohlenmonoxid im Produktgas nachgewiesen werden, obwohl die Nachweisgrenze bei tieferen Temperaturen von circa 220 °C bereits erreicht war. Eine mögliche Ursache sind bei höheren Temperaturen veränderte Adsorptionseigenschaften. Bei höheren Temperaturen wird voraussichtlich bevorzugt Wasserstoff adsorbiert und für die Adsorption von Kohlenmonoxid steht keine ausreichende Anzahl an aktiven Zentren mehr zur Verfügung. Die Adsorption des Kohlenmonoxids an aktiven Zentren ist aber Grundvoraussetzung für die katalytische Umsetzung. Zur endgültigen Klärung sind weiterführende physikalisch-chemische Untersuchungen zu den Katalysatoreigenschaften notwendig, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Vor dem Hintergrund einer stark nachlassenden Selektivität des Katalysators ist beim *PrOx*-Reaktor ein enges Temperaturfenster einzuhalten. Das einzustellende Temperaturfenster kann in gewissem Umfang durch höhere Sauerstoffkonzentrationen beeinflusst werden (Bild 4.10). Dieser Sauerstoff steht allerdings bei ungeeigneten Betriebsbedingungen, zum Beispiel einer zu hohen Verweilzeit der Gase, für eine vermehrte Wasserstoffoxidation zur Verfügung.

Eine abnehmende Selektivität hinsichtlich der CO-Oxidation von edelmetallbasierten *PrOx*-Katalysatoren bei höheren Temperaturen wird zum Beispiel auch in [94] festgestellt. Ein Wasserstoffumsatz unter einem Prozent, wie in Bild 4.11 für Temperaturbereich bis circa 130 °C dargestellt, erscheint vernachlässigbar. Wird hingegen nicht der Umsatz, der auf die Eintrittskonzentration bezogen ist, sondern die umgesetzte Stoffmenge betrachtet, ergibt sich pro Mol umgesetzten Kohlenmonoxids ein Mol Wasserstoff, das ebenfalls oxidiert. Dies entspricht einer Selektivität - definiert als in der CO-Oxidation umgesetzter Sauerstoff zum gesamten Sauerstoffverbrauch - von 50 %. Eine Selektivität in einer Größenordnung von 50 % wird bei vergleichbaren Versuchsbedingungen und der Verwendung von edelmetallbasierten Katalysatoren zum Beispiel auch in [96] angegeben.

Insgesamt liegen die Umsätze bei gängigen Temperaturen und allen Untersuchungen auf einem mäßigen Niveau. Dies kann voraussichtlich auf Probleme bei der Beschichtung der metallischen Mikrostrukturen zurückgeführt werden. Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Beschichtung mit zwei nach Angaben des Herstellers identisch beschichteten Kanälen offenbarten in einem Temperaturbereich zwischen 130 bis 160 °C Abweichungen bezüglich des erzielten CO-Umsatzes bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (GHSV: 20.000 h⁻¹, CO-Konzentration 1 Vol.-%, O₂ Zugabe stöchiometrisch) von circa 100 %.

Der Einfluss der Struktur des Kanals (Kapitel 4.3.2) tritt bei der präferenziellen CO-Oxidation infolge der Probleme mit der Beschichtung nicht so deutlich hervor, auch wenn er messtechnisch nachweisbar ist (Anhang 10.2).

Die direkte Kopplung von Wärmeübertragung und chemischer Reaktion erscheint für den getesteten Katalysator vor dem Hintergrund mäßiger Raumgeschwindigkeiten und nach momentanen Verfahrensauslegungen geringen CO-Konzentrationen am Eintritt des *PrOx*-Reaktors und den hieraus resultierenden geringen adiabaten Temperaturerhöhungen weniger sinnvoll. Vor dem Hintergrund des einzuhaltenden engen Temperaturfensters im *PrOx*-Reak-

tor kann die Integration einer Kühlung für eine aktive Regelung des Reaktors hingegen notwendig werden.

4.3.4 Totaloxidation von Wasserstoff

Hinsichtlich der Wasserstoffoxidation wurden zur Untersuchung wesentlicher Betriebsparameter, der Struktur und der Katalysatoreigenschaften die in Tabelle 4.1 aufgeführten Versuchsträger verwendet. Diese entsprechen im Wesentlichen auch den in Kapitel 4.3.5 verwendeten Versuchsträger.

Strukturabmessung [mm ³]	Edelmetall [-]	Edelmetallgehalt [Ma.-%]	Katalysatormasse [mg]	Belegungsdichte [mg cm ⁻²]
0,80 x 0,80 x 50	Pt, Pd	6; 0,6; 0,06	6,9	4,3
0,40 x 0,40 x 50	Pt	6; 0,6; 0,06	3,4	4,3
0,25 x 0,25 x 50	Pt	0,06	2,2	4,3

Tabelle 4.1: Zusammenstellung bei den Untersuchungen zur katalytischen Totaloxidation brennbarer Komponenten eines Anodenrestgases einer *PEFC* eingesetzter Versuchsträger

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Katalysatormassen entsprechen der Summe aus Trägermaterial und der aktiven Komponente. Die Abnahme der Gesamtmasse folgt analog zur Shift-Reaktion aus der Anpassung der Katalysatormasse an die Strukturabmessung. Die Schichtdicke und damit der Stofftransport im Porensystem der Trägerstruktur sollen auf diese Weise geometrieunabhängig gestaltet werden. Dies erlaubt Untersuchungen zum Struktureinfluss.

Die verwendeten Oxidationskatalysatoren sind nach Angaben des Herstellers einmalig vor der ersten Inbetriebnahme einer definierten Aktivierungsprozedur zu unterziehen. Diese, die in Anhang 10.2 skizziert ist, dient neben der Aktivierung der aktiven Komponenten der Stabilisierung des Trägermaterials. Die maximal zulässige Betriebstemperatur der Katalysatoren beträgt nach Herstellerangaben circa 750 °C.

Als wesentliche Betriebsparameter wurden neben der Temperatur die Raumgeschwindigkeit und die Eingangskonzentration des Wasserstoffes untersucht. Bild 4.12 zeigt den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Wasserstoffumsatz bei Reaktionstemperaturen zwischen 40 bis 400 °C. Die Wasserstoffkonzentration am Eintritt beträgt 1,5 Vol.-%. Der Versuchsträger einer Dimension (0,8 x 0,8 x 50) mm³ ist mit einem Katalysator beschichtet, der 6 Ma.-% Platin als aktive Komponente enthält.

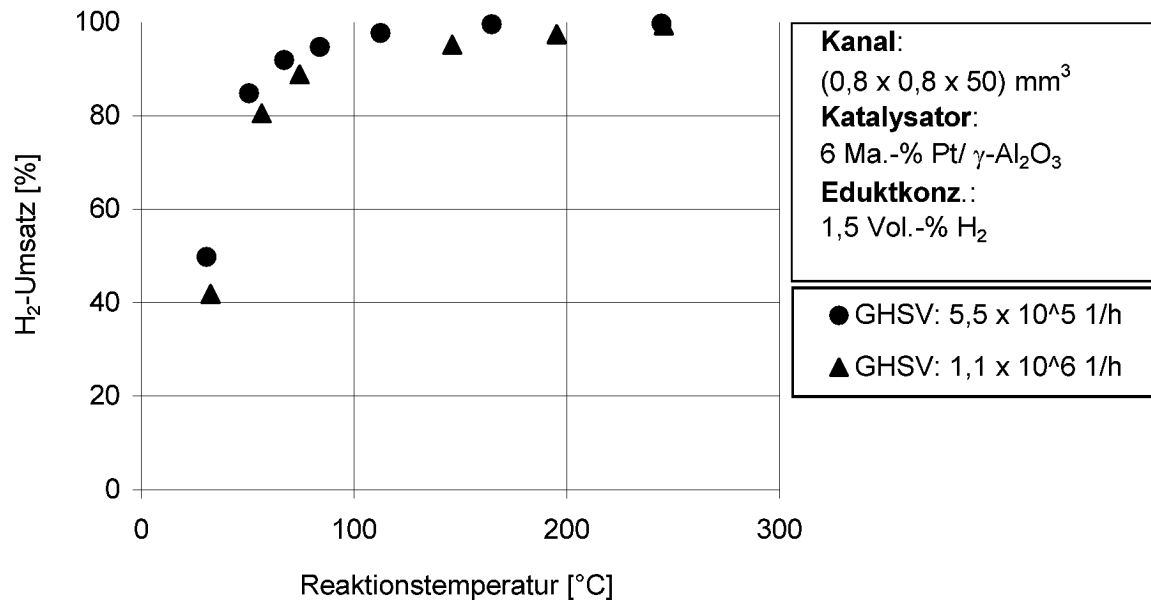


Bild 4.12: Wasserstoffumsatz in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit

Wie Bild 4.12 verdeutlicht zündet die Wasserstoffoxidation an dem Platinkatalysator bereits bei annähernd Raumtemperatur und die Umsätze sind bei 40 °C größer 30 %. Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C werden bei einer Raumgeschwindigkeit von 550.000 h^{-1} Umsätze über 90 % erreicht. In einem Temperaturbereich oberhalb von 150 °C sind die Umsätze als vollständig anzusehen. Die Umsätze bei einer verdoppelten Raumgeschwindigkeit von $1.100.000 \text{ h}^{-1}$ sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich leicht niedriger. Ein nahezu vollständiger Umsatz wird bei diesen geringen Verweilzeiten der Reaktionsgase von circa 3 ms bei Temperaturen von über 250 °C erzielt. Bei Beladungen mit aktiver Komponente im Prozentbereich sind somit sehr hohe Raumgeschwindigkeiten realisierbar. Ein Einfluss des Systemdruckes auf die Wasserstoffoxidation konnte infolge der annähernden Volumenbeständigkeit der Reaktion sowie des großen Überschusses an Verbrennungsluft nicht festgestellt werden.

Den Einfluss der Eintrittskonzentration des Wasserstoffes auf den Umsatz zeigt Bild 4.13 als Funktion der Reaktionstemperatur für den platin- und den palladiumbasierten Oxidationskatalysator. Der palladiumbasierte Katalysator ist mit 6 Ma.-% und der Platinkatalysator mit 0,6 Ma.-% an aktiver Komponente beladen. Die Raumgeschwindigkeit ist beim Palladiumkatalysator gegenüber dem platinbasierten Kontakt von 550.000 auf 100.000 h^{-1} reduziert. Ein Vergleich der beiden Katalysatoren ist anhand Bild 4.13 somit nur bedingt möglich, da sich die Raumgeschwindigkeit und die Beladung mit aktiver Komponente unterscheiden.

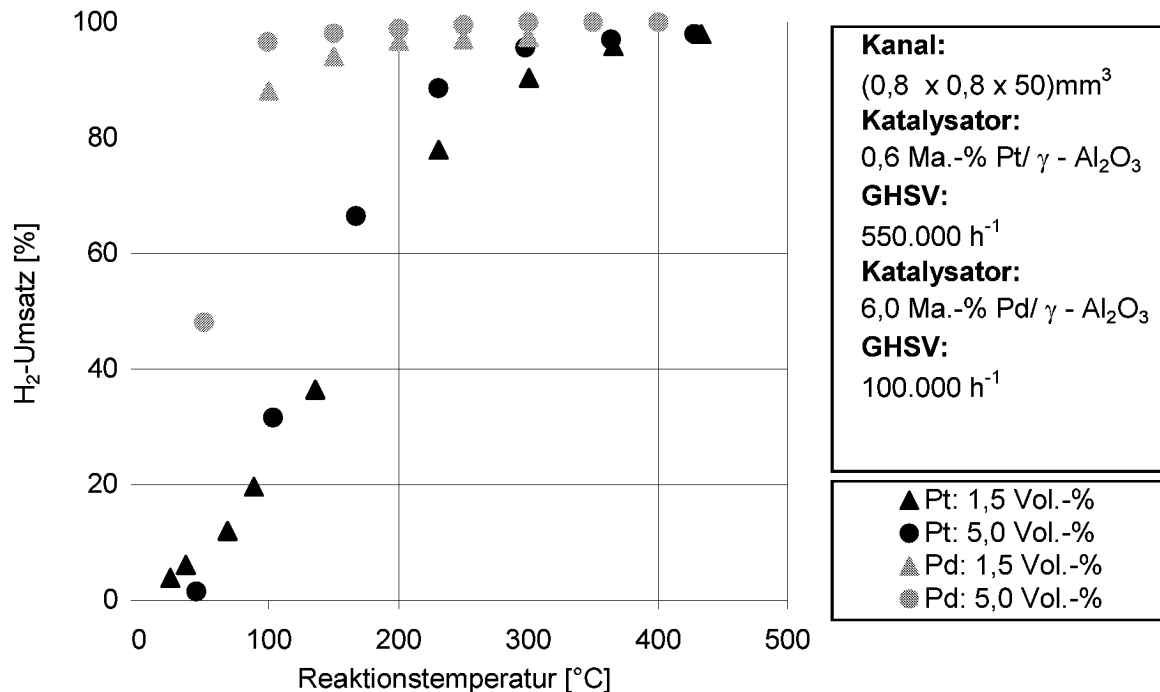


Bild 4.13: Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf den Umsatz für einen Temperaturbereich zwischen 40 °C bis 400 °C

Bei Verwendung des platinbasierten Katalysators zeigt sich in einem Temperaturbereich zwischen 150 bis 300 °C ein leicht positiver Einfluss der höheren Wasserstoffkonzentration auf den Umsatz. Außerhalb dieses Temperaturintervalls werden nahezu identische Umsätze bei konstanter Temperatur erzielt. Beim Palladiumbasierten Katalysator wird über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ein leicht positiver Einfluss der höheren Wasserstoffkonzentration beobachtet. Die Temperaturen, bei denen nahezu vollständige Wasserstoffumsätze festgestellt werden, bleiben von der Wasserstoffkonzentration im Eduktgas unberührt. Der Palladiumkatalysator benötigt für nahezu vollständige Umsätze Temperaturen über 300 °C. Beim Platinkatalysator sind bei deutlich geringerer Beladung mit aktiver Komponente und höherer Raumgeschwindigkeit Temperaturen oberhalb von 400 °C notwendig. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der Wasserstoffumsatz im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich vor dem Hintergrund der bestehenden Forderungen nach einem vollständigen Umsatz keinen signifikanten Einfluss ausübt.

Wie die Ergebnisse in Bild 4.12 und Angaben in der Literatur [97] zeigen, können für die Umsetzung leicht oxidierbarer Stoffe wie Wasserstoff auch geringe Edelmetallbeladungen verwendet werden. Bild 4.14 zeigt Wasserstoffumsätze in einem Mikrokanal der Dimension (0,8 x 0,8 x 50) mm³ bei einer Raumgeschwindigkeit von 550.000 h⁻¹ als Funktion der Reaktionstemperatur und Beladungen mit aktiver Komponente zwischen 0,06 bis 6 Ma.-% Platin. Infolge der hohen Kosten für Edelmetalle führt eine Reduktion der Beladung zu einer signifikanten Verringerung der Kosten des gesamten Apparates.

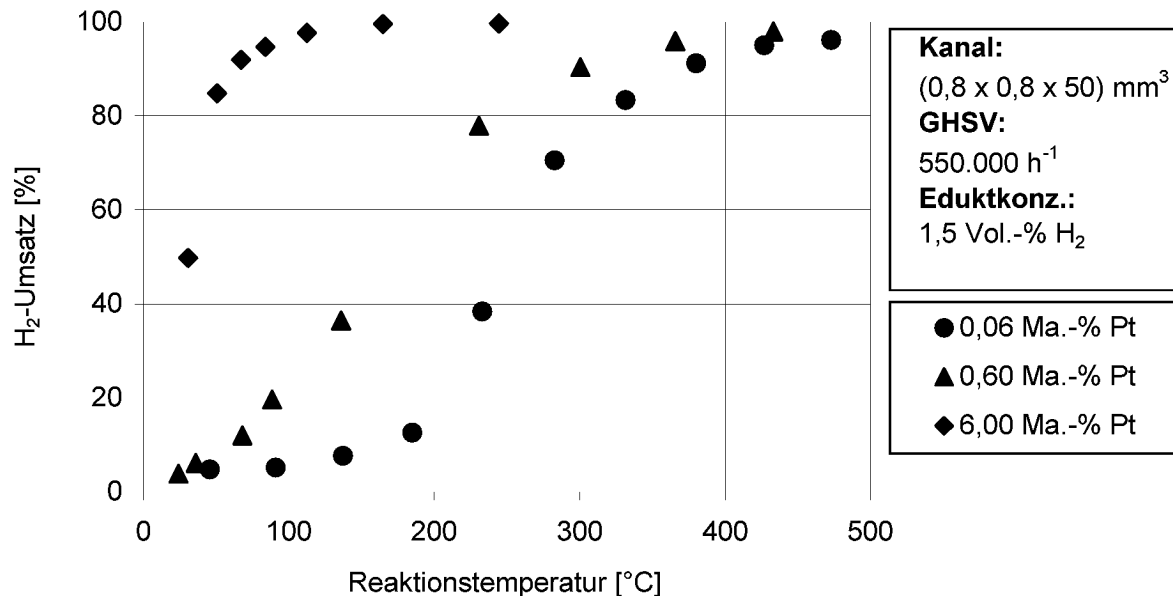


Bild 4.14: Wasserstoffumsatz für unterschiedliche Beladungen mit aktiver Komponente Platin

Wie die Abbildung Bild 4.14 verdeutlicht, kann ein signifikanter Einfluss der Beladung mit aktiver Komponente beobachtet werden. Höhere Beladungen führen aufgrund der größeren Anzahl an aktiven Zentren, die für die katalytische Umsetzung zur Verfügung stehen, zu höheren Umsätzen bei konstanter Temperatur. Beträgt die Beladung 6 Ma.-% Platin, ist der Umsatz bereits bei Temperaturen von über 150 °C nahezu vollständig. Wird die Beladung um einen Faktor 10 auf 0,6 Ma.-% reduziert, sind deutlich höhere Temperaturen zwischen 350 bis 400 °C notwendig, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Bei einer weiteren Reduktion der Beladung, wiederum um einen Faktor 10 auf lediglich 0,06 Ma.-%, kann im gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 500 °C ein unvollständiger Umsatz beobachtet werden. Wird von heute gängigen Betriebstemperaturen von zum Teil über 600 °C ausgegangen, ist eine Reduktion der Katalysatorbeladung um einen Faktor 10 von den ursprünglichen 6 Ma.-% realisierbar. Auch eine weitere Verringerung der Beladung und damit der Edelmetallkosten erscheint mit Hinblick auf die Wasserstoffoxidation möglich.

Wie bereits anhand der WGS-Reaktion gezeigt (Kapitel 4.3.2), kann durch eine Verringerung der charakteristischen Abmessung das Umsatz-Temperaturverhalten verbessert werden. Bild 4.15 zeigt den Einfluss der Struktur bei der Wasserstoffoxidation als Funktion der Reaktionstemperatur. Die weiteren Versuchsbedingungen sind eine Raumgeschwindigkeit von 550.000 h⁻¹, eine Wasserstoffkonzentration im Edukt von 5 Vol.-% und eine Beladung mit aktiver Komponente von 0,06 Ma.-% Platin.

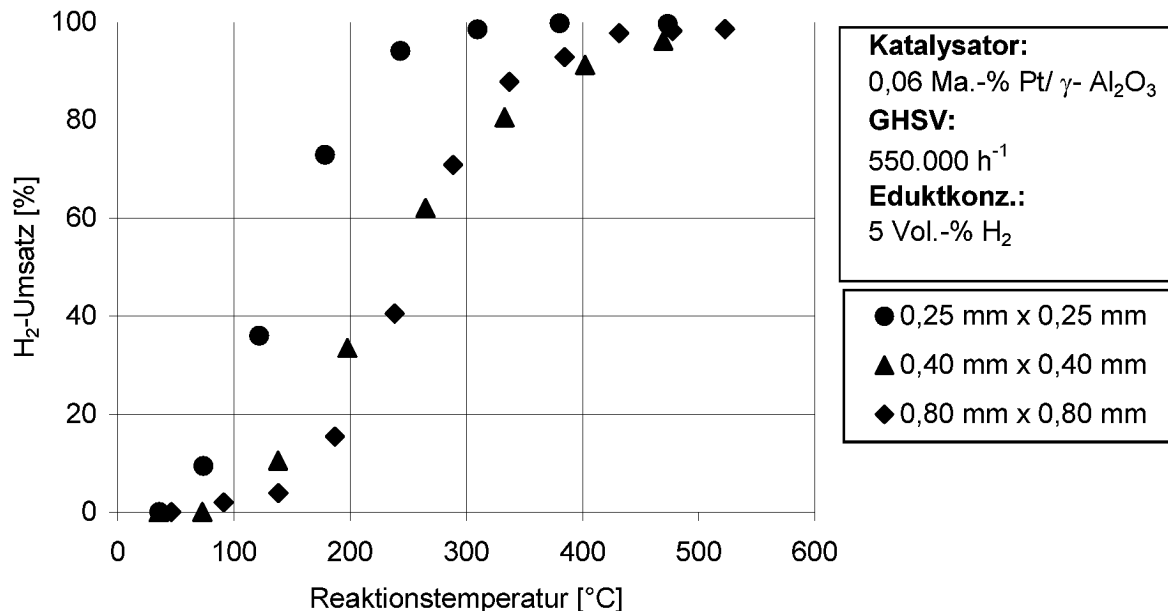


Bild 4.15: Strukturabhängigkeit der Totaloxidation von Wasserstoff

Es wird wiederum ein deutlicher Einfluss der Strukturabmessung festgestellt, der sich bei der Reduktion des hydraulischen Durchmessers von 0,25 auf 0,4 mm besonders signifikant auswirkt. Bei einem freien Strömungsquerschnitt von (0,8 x 0,8) mm² ist der Umsatz über den gesamten untersuchten Temperaturbereich unvollständig und es kann Wasserstoff im Produktgas nachgewiesen werden. Bei einer Kantenlänge des Kanals von 0,25 mm wird hingegen bereits bei Temperaturen von 380 °C und einer geringen Beladung mit aktiver Komponente ein vollständiger Umsatz erzielt. Die Umsatzverbesserung begründet sich hierbei analog zur Shift-Reaktion aus dem verbesserten Stofftransport im Strömungskern beziehungsweise aus der erhöhten volumenspezifischen Katalysatormasse.

4.3.5 Totaloxidation von Methan

Der Versuchsträger mit einem freien Strömungsquerschnitt von (0,25 x 0,25) mm² konnte aufgrund der vorhandenen Regelungstechnik in Falle der Methanoxidation nicht verwendet werden, da sich für diesen freien Strömungsquerschnitt und mögliche Versuchsbedingungen sehr geringe Volumenströme ergeben. Diese äußerst geringen Volumenströme lagen unterhalb der Regelgrenze der zur Verfügung stehenden Massendurchflussregler. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen bezüglich der Methanoxidation lag auf dem Pd-basierten Katalysator, da diese Katalysatoren nach Angaben in der Literatur [98-101] für die Totaloxidation von Methan geeigneter sind als auf anderen Edelmetallen basierende Oxidationskatalysatoren. Bild 4.16 vergleicht die Methanumsätze des Pt- und des Pd-basierten Katalysators als Funktion der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit bei einer Eintrittskonzentration des Methans von 0,1 Vol.-%.

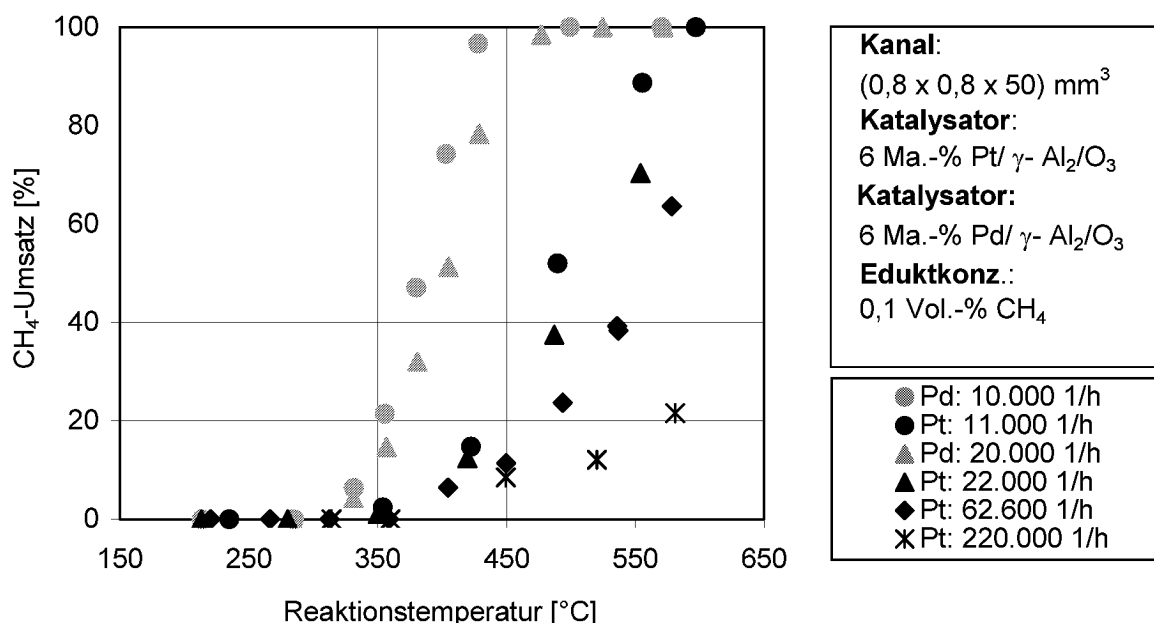


Bild 4.16: Methanumsätze für unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen

Aus Bild 4.16 sind mehrere Ergebnisse ersichtlich. Für die Methanoxidation werden deutlich höhere Temperaturen als zum Beispiel bei der Wasserstoffoxidation benötigt, weil es im Falle des Methanmoleküls aufgrund seiner tetraedrischen Struktur äußerst schwierig ist, die C-H-Bindungen zu dissoziieren. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 220.000 h⁻¹, hinsichtlich der Totaloxidation von Wasserstoff eine realistische Zielgröße für die Auslegung eines Katalytbrenners (Bild 4.14), wird bei einer Reaktionstemperatur 580 °C mit dem Pt-basierten Katalysator lediglich ein Umsatz von 22 % erreicht. Wird die Raumgeschwindigkeit verringert, steigt der Methanumsatz am Pt-Kontakt infolge der längeren Verweilzeiten der Reaktionsgase auf dem Katalysator stark an. Bei einer Temperatur von 597 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 11.000 h⁻¹ kann kein Methan im Produktgas nachgewiesen werden und der Umsatz ist vollständig. Werden die beiden Katalysatoren verglichen zeigt sich bei beiden eine Zündtemperatur der Reaktion in einem Temperaturfenster von 330 bis 350 °C. Der Anstieg des Umsatzes mit zunehmender Temperatur ist bei dem untersuchten Pd-Katalysator deutlich ausgeprägter als beim Pt-Katalysator. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 10.000 h⁻¹ ist der Umsatz bereits bei 500 °C vollständig. Bei vergleichbaren Raumgeschwindigkeiten kann durch die Verwendung des Pd-basierten Katalysators die Reaktionstemperatur somit um circa 100 °C gegenüber dem Pt-Kontakt abgesenkt beziehungsweise die Katalysatorbelastung erhöht werden. Dies verdeutlicht der Vergleich der Katalysatoren bei 20.000 beziehungsweise 22.000 h⁻¹. Beim Pd-Katalysator werden bei Temperaturen von 525 °C vollständige Umsätze erreicht. Hingegen ist der Umsatz beim Pt-Katalysator über den gesamten untersuchten Temperaturbereich unvollständig. Für die Methanoxidation ist somit der Pd-Katalysator besser geeignet.

Der Methangehalt am Eintritt in den Katalytbrenner wird im Wesentlichen von den Betriebsbedingungen des Reformers beeinflusst, da Methan in den weiteren Prozessstufen als Inert-

gas betrachtet werden kann [19, p. 84]. Hierbei wird unterstellt, dass die weiteren in der Brenngaserzeugungseinheit verwendeten Katalysatoren nicht in einer unerwünschten Nebenreaktion die Methanisierung (Gleichung 2.4) katalysieren, wie dies zum Beispiel in [102] für HTS-Katalysatoren beziehungsweise in [103] bei der Verwendung von Pt/Ru-Katalysatoren für die *PrOx*-Reaktion festgestellt wird. Infolge wechselnder Betriebspunkte des Reformers sind somit vom Katalytbrenner unterschiedliche Mengen an Methan katalytisch umzusetzen, so dass die eigene Eintrittskonzentration eine wesentliche Einflussgröße bei der Totaloxidation von Methan darstellt. Bild 4.17 zeigt für die beiden untersuchten Oxidationskatalysatoren Umsätze als Funktion der Reaktionstemperatur bei Methankonzentrationen im Edukt von 0,1 beziehungsweise 1 Vol.-%. Die Raumgeschwindigkeit beträgt 10.000 respektive 11.000 h⁻¹.

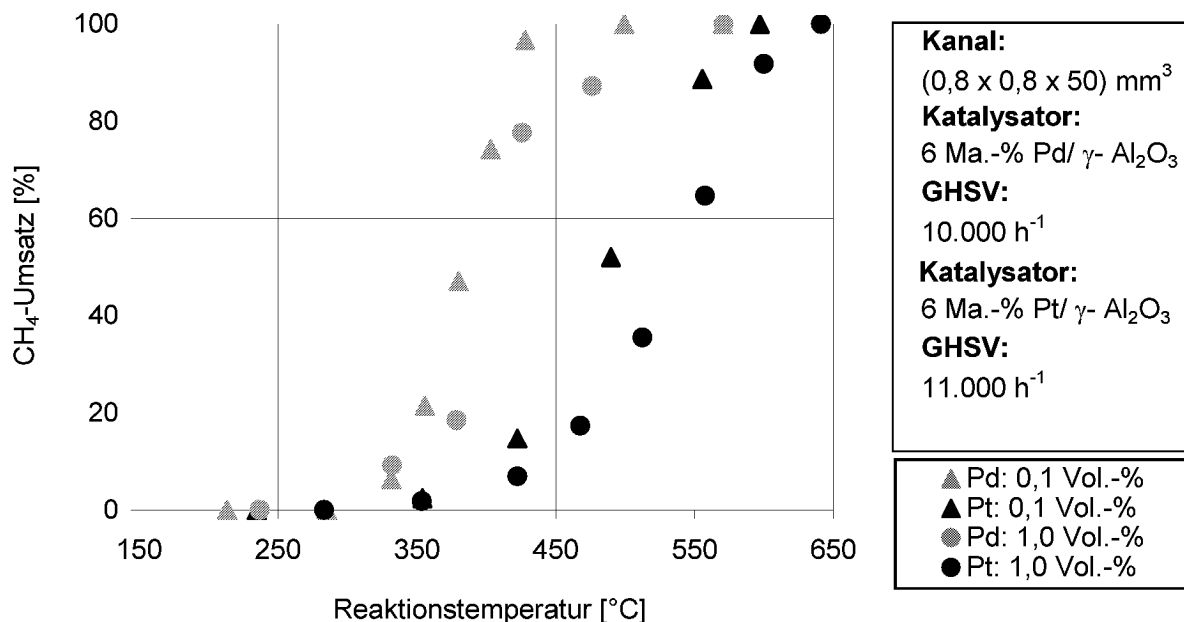


Bild 4.17: Einfluss der Methankonzentration auf den Umsatz

Neben der bereits voranstehend festgestellten Tatsache, dass der Pd-basierte Katalysator für die Methanoxidation geeigneter ist, zeigt sich für beide Katalysatoren eine analoge Abhängigkeit von der Methankonzentration. Das Umsatz-Temperaturverhalten verschlechtert sich bei der hohen Methankonzentration in einem Temperaturbereich zwischen 350 bis 500 °C (Pd-Katalysator) beziehungsweise 420-640 °C (Pt-Katalysator) gegenüber der geringeren Konzentration. Der Zündbereich der Reaktion ist für beide Katalysatoren unabhängig von der Konzentration. Die für einen vollständigen Umsatz benötigte Temperatur ist für den Pd-Katalysator im untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig von der Methankonzentration. Bei Verwendung des Pt-basierten Katalysators erhöht sich diese um circa 40 °C.

Soll der Katalytbrenner in einer mobilen Brenngaserzeugungseinheit eingesetzt werden, sind seitens der Automobilindustrie Standzeiten unter zyklischer Belastung von über 5.000 Stunden gefordert [104]. Um die Alterung der Katalysatoren zu bewerten, wurde ein Katalysator nach 5.000 Betriebsstunden erneut Versuchsbedingungen ausgesetzt, denen er bereits nach

weniger als 1.000 Betriebsstunden unterworfen worden war. Da der Pd-Katalysator für die Methanoxidation geeigneter erscheint und die Forderung nach einem vollständigen Methanumsatz die Auslegung eines späteren Katalytbrenners bestimmt, wurde der Alterungstest für den Pd-Katalysator durchgeführt. Bild 4.18 zeigt das Ergebnis dieses Alterungstestes in Form der jeweiligen Umsatz-Temperaturkurven. Im Weiteren sind in Bild 4.18 Umsatz-Temperaturkurven dargestellt, die mit dem gealterten Katalysator bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten von 20.000 bis 60.000 h⁻¹ ermittelt wurden. Dies dient der Bestimmung der maximal möglichen Katalysatorbelastung nach Erreichen der geforderten Standzeit.

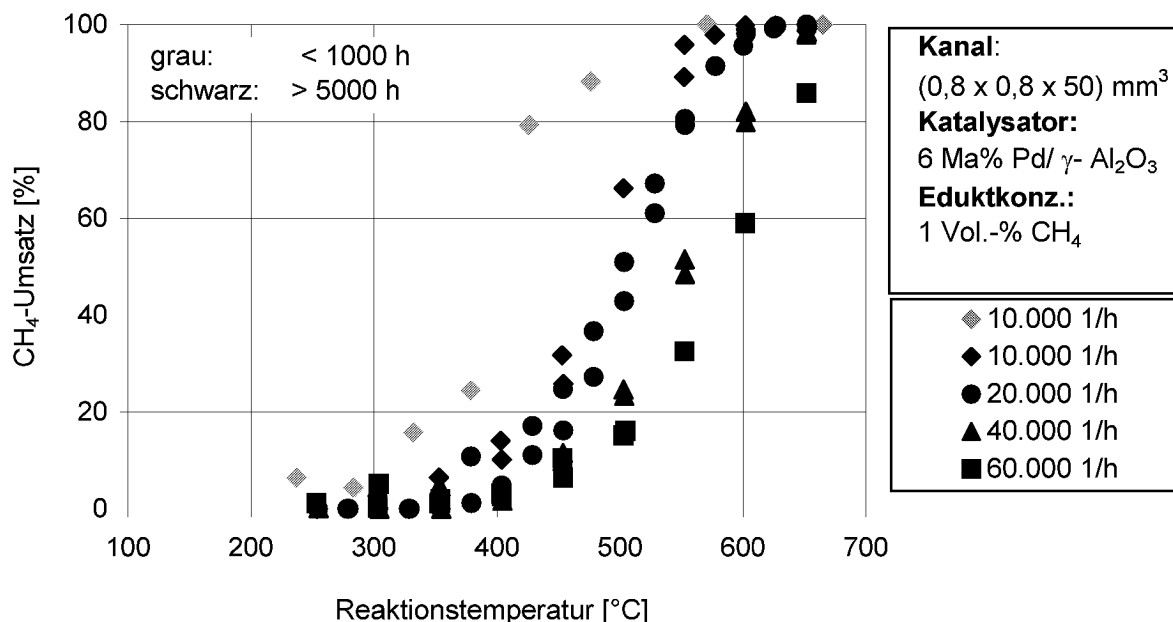


Bild 4.18: Alterungstest für den Pd-Katalysator

Es zeigt sich eine deutliche Desaktivierung des Katalysators im Laufe der 4.000 Betriebsstunden, vor allem im Bereich mittlerer Temperaturen. Die Umsätze sinken bei einer Temperatur von 450 °C von annähernd 80 auf circa 30 %. Die benötigte Temperatur, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, erhöht sich hingegen lediglich um circa 30 °C. Wird eine Raumgeschwindigkeit von 40.000 h⁻¹ betrachtet, sind nach der Alterung Umsätze in einer Größenordnung von 98 % möglich. Der Katalysator erscheint somit auch für einen Dauerbetrieb geeignet. Ergänzend ist anzumerken, dass die Belastung des Katalysators innerhalb des Testbetriebes nicht realen Bedingungen entsprach, er zwischenzeitlich unter Inertgasatmosphäre thermisch behandelt wurde und Temperaturen über 100 °C aufrechterhalten wurden. Der Katalysator war somit keinen Verdampfungs- und Kondensationszyklen unterworfen. Die zwischen den voranstehend dargestellten Messreihen liegende Belastung des Katalysators umfasste Raumgeschwindigkeiten bis 400.000 h⁻¹, wechselnde Temperaturen zwischen 100 bis circa 650 °C und unterschiedliche Eduktgaszusammensetzungen, zum Beispiel Methankonzentrationen bis 20 Vol.-%, Wasserkonzentrationen bis circa 50 Vol.-% sowie diverse Wasserstoff- und Kohlendioxidkonzentrationen.

Die nachfolgende abschätzende Berechnung soll klären, inwieweit ein Umsatz von 98 % ausreicht, um Emissionsvorgaben zu erfüllen, die niedriger sind als der Grenzwert der

EURO IV-Abgasnorm hinsichtlich der unverbrannten Kohlenwasserstoffe (0,1 g emittierter Schadstoff je gefahrenem Kilometer). Ausgehend von den Annahmen, dass der mittlere elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle 50 % und die Brenngasnutzung 80 % beträgt sowie dass im Neuen Europäischen Fahrzyklus (*NEFZ*) 10 kW Leistung benötigt werden, ergibt sich am Eintritt in den Katalytbrenner ein Volumenstrom von circa 26 Nm³/h [19, p. 85]. Die angenommene Leistung ist eine obere Abschätzung. Nach [19, p. 85] beträgt die mittlere im *NEFZ* benötigte Leistung eines VW-Golf-vergleichbaren Fahrzeuges circa 6 kW. Ausgehend von einer Fahrdauer im *NEFZ* von 1180 s – entsprechend einer Fahrleistung von 11 km – ergibt sich eine Abgasmenge von circa 8,7 Nm³. Wird der Grenzwert der *EURO IV*-Norm zugrunde gelegt, errechnet sich eine maximal zulässige Methanemission von 11 Gramm beziehungsweise 0,00156 Nm³/h. Dies entspricht einer mittleren Methankonzentration im Abgas von circa 180 ppm. Bei einer angenommenen mittleren Methankonzentration im Eduktstrom des Katalytbrenners von 0,6 bis 1 Vol.-% muss demnach ein Umsatz zwischen 97 bis 98,2 % zur Erfüllung der ab dem Jahr 2005 gesetzlich verbindlichen *EURO IV*-Norm gewährleistet sein [19, p. 84]. Die Umsätze des gealterten Katalysators bewegen sich bei einer Raumgeschwindigkeit von 40.000 h⁻¹ in dieser Größenordnung. Werden notwendige Sicherheitszuschläge angesetzt, die sich zum Beispiel aus den im Alterungstest nicht berücksichtigten Kondensations- und Verdampfungsvorgängen, möglichen negativen Einflüssen der Reaktionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie den zu erwartenden weiteren Verschärfungen der gesetzlichen Rahmenbedingungen begründen, erscheinen Raumgeschwindigkeiten von 40.000 h⁻¹ mit dem getesteten Katalysator nicht realisierbar.

Analog zu Kapitel 4.3.2 sollen die benötigte Reaktionsfläche und die freigesetzte Reaktionswärme abgeschätzt werden. Aus den dargestellten experimentellen Ergebnissen (Bild 4.18) ergibt sich eine maximal mögliche Raumgeschwindigkeit von 20.000 h⁻¹ bei einem freien Strömungsquerschnitt von (0,8 x 0,8) mm². Wird ein in den Katalytbrenner eintretender Volumenstrom angenommen, der einem Brennstoffzellenantrieb mit 50 kW elektrischer Leistung entspricht, ergibt sich ein benötigtes Reaktorvolumen von 4,43 l. Unter Annahme der Richtwerte für die spezifische Katalysatormasse (120 g_{Katalysator}/l_{Monolith}) und die Beladungsdichte (4,3 mg_{Katalysator}/cm²) aus Kapitel 4.3.2 errechnet sich eine zu beschichtende Fläche von circa 12,36 m². Ausgehend von den entsprechenden Molenströmen von Wasserstoff und Methan wird für einen vollständigen Umsatz der brennbaren Komponenten eine freiwerdende Reaktionswärme von 22,52 kW ermittelt. Die benötigte Reaktionsfläche ist um einen Faktor 3 geringer als bei der Shift-Reaktion. Die im Katalytbrenner freiwerdende Reaktionswärme übersteigt die in der *HTS*-Stufe freigesetzte Wärmemenge um das Fünffache. Der Katalytbrenner erscheint damit ein geeigneter Kandidat für eine Integration des Wärmeübergangs in einen chemischen Reaktor der Gas- und Abgasnachbehandlung einer mobilen Brenngaserzeugungseinheit. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund, dass das aus einer Strukturreduktion resultierende Potenzial für den Pd-Katalysator noch nicht ausgeschöpft wurde. Verbesserte Umsätze für kleinere Strukturen können für den Pt-Katalysator auch bei der Methanoxidation festgestellt werden (Anhang 10.2). Eine Übertragung dieses Strukturpotenzials auf einen anderen Katalysator erscheint zulässig (4.3.2). Es bleibt zu prüfen, inwieweit die

adiabate Temperaturerhöhung benötigt wird, um einen vollständigen Methanumsatz zu erzielen, und aus diesem Grund eine integrierte Wärmeauskopplung nicht möglich ist.

4.4 Experimentelle Ergebnisse kinetischer Untersuchungen zur Totaloxidation von Wasserstoff und Methan

Die voranstehenden Untersuchungen zeigen, dass trotz des geforderten vollständigen Methanumsatzes eine Integration des Wärmeübergangs in einen Reaktor der Gasnachbehandlung für den Katalytbrenner infolge der starken Wärmetönungen der ablaufenden Reaktionen am ehesten sinnvoll erscheint. Diese apparatetechnische Kombination soll aus Kosten- und Zeitgründen nicht experimentell sondern mit den Mitteln der *CFD*-Modellierung überprüft werden (Kapitel 5). Die hierfür benötigten, mikrokinetischen Ansätze werden für die Wasserstoff- und Methanoxidation experimentell ermittelt. In den folgenden Kapiteln sollen die generelle Vorgehensweise bei der Ermittlung kinetischer Parameter und die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vorgestellt werden.

4.4.1 Ermittlung kinetischer Parameter aus experimentellen Daten

Zur Beschreibung der Mikrokinetik heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen werden in der Literatur zwei generelle Ansätze unterschieden, die sich von ihrer Komplexität und vom Umfang der benötigten Informationen deutlich unterscheiden. Soll die intrinsische Kinetik der Reaktion ermittelt werden, sind neben den kinetischen Experimenten in der Regel weiterführende physikalisch-chemische Untersuchungen notwendig, die mit großem experimentellen Aufwand verbunden sind. Die zweite Methode besteht in der Verwendung von vereinfachten formalkinetischen Ansätzen, die auf Potenz- oder hyperbolischen Funktionen beruhen [86, p. 164]. Bei der Bestimmung von kinetischen Parametern aus experimentellen Daten ist der Einfluss von Stofftransportphänomenen (Kapitel 4.1) auszuschließen, da diese die kinetischen Parameter überlagern und somit verfälschen. Da der Einfluss des Stofftransportes auf die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem bei höheren Umsätzen maßgeblich wird, sind kinetische Experimente bei differenziellen Umsätzen durchzuführen. Als Richtwert werden in der Literatur Umsätze in einer Größenordnung kleiner gleich 10 % angegeben [105].

Potenzansätze zur formalkinetischen Beschreibung heterogen-katalysierter Reaktionen sind einfache Modellansätze und unterstellen die Möglichkeit einer pseudo-homogenen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine etwaige Abhängigkeit vom Beladungsgrad der aktiven Zentren wird vernachlässigt. Potenzansätze berücksichtigen lediglich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen in der Gasphase sowie der Temperatur und können allgemein wie folgt formuliert werden [86, p. 34]:

$$r = k \cdot \prod_{i=1}^n x_i^{K_i} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Die Exponenten in Gleichung 4.6 entsprechen der jeweiligen Reaktionsordnung der Reaktanden. Bei negativen Exponenten verlangsamen höhere Konzentrationen der entsprechenden Spezies die Reaktion, bei Reaktionsordnungen größer null beschleunigen höhere Konzentrationen der Spezies die Reaktionsgeschwindigkeit. Weist die Reaktionsordnung den Wert null auf, beeinflusst diese Spezies die Reaktion nicht. In gewissem Umfang kann aus den experimentell bestimmten Reaktionsordnungen auf den Mechanismus der Reaktion am vorliegenden System aus Katalysator und chemischer Reaktion geschlossen werden [86, p. 33]. Eine eindeutige Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist allerdings nur durch weiterführende Untersuchungen möglich.

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung einer Komponente i wird ihre Konzentration bei sonst konstanten Versuchsbedingungen variiert. Die Variation eines Partialdruckes einer Komponente ändert bei einem konstanten Systemdruck die Partialdrücke der weiteren beteiligten Komponenten. Ist eine Komponente, wie im vorliegenden Fall die Verbrennungsluft, in einem hohen Überschuss vorhanden, ist dieser Partialdruck entsprechend zu adaptieren. Diese Veränderung kann in guter Näherung vernachlässigt werden. Durch Logarithmieren der Gleichung 4.6 ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\ln r = \ln k + \sum_{i=1}^j \kappa_i \cdot x_i \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Da für alle Komponenten mit $j \neq i$ unter den voranstehend aufgeführten Bedingungen gilt, dass das Produkt aus Konzentration und der jeweiligen Reaktionsordnung konstant ist, können diese Größen in Gleichung 4.7 zusammengefasst werden und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\ln r = \ln k' + \kappa_i \cdot x_i \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Aus Gleichung 4.8 ergibt sich in einfacher Form durch eine lineare Regression die Reaktionsordnung der Komponente i .

Zur Bestimmung, ob eine Reaktionskinetik durch Reaktionsprodukte beeinflusst wird, kann wie folgend, beispielhaft für eine etwaige Produktwasserbeeinflussung der Wasserstoffoxidation skizziert, vorgegangen werden. Ausgehend von einem vernachlässigbaren Einfluss der Sauerstoffkonzentration kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffoxidation in Form eines Potenzansatzes wie folgt formuliert werden. Die pro Zeiteinheit verbrauchte Wasserstoffmenge entspricht aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion (Gleichung 2.10) der gebildeten Wassermenge:

$$r = k_{\infty} \cdot \exp\left\{\frac{-E_A}{R \cdot T}\right\} c_{\text{H}_2}^{\kappa_{\text{H}_2}} \cdot c_{\text{O}_2}^0 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^{\kappa_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Werden alle in Gleichung 4.9 bei einer Temperatur konstanten Größen, wie zum Beispiel die Wasserstoffkonzentration und die Reaktionsordnung des Wasserstoffes, in der Konstanten k_1 zusammengefasst, vereinfacht sich Gleichung 4.9 nach Trennung der Variablen zu:

$$k_1 \cdot dt = \frac{dc_{H_2O}}{c_{H_2O}^{\kappa_{H_2O}}} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

mit:

$$k_1 = k_{\infty} \cdot \exp\left\{\frac{-E_A}{R \cdot T}\right\} c_{H_2}^{\kappa_{H_2}} \cdot c_{O_2}^0$$

Durch Integration von Gleichung 4.10 in den Grenzen zwischen $t=0$ und der Verweilzeit $t=\tau$ beziehungsweise unter Verwendung der Annahme eines wasserfreien Eduktstromes zwischen $c_{Wasser}=0$ bis $c_{Wasser}=c_{Wasser, \text{ aus}}$ ergibt sich die nachstehende Gleichung für die Austrittskonzentration des Wassers:

$$c_{H_2O, \text{ aus}} = \left[k_1 \cdot \tau \cdot (1 - \kappa_{H_2O}) \right]^{\frac{1}{1 - \kappa_{H_2O}}} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

In Gleichung 4.11 wird unter Ausnutzung der Stöchiometrie der Reaktion der Umsatz eingeführt und die Gleichung anschließend logarithmiert. Der Umsatz ergibt sich hierbei durch den Bezug der Wasserkonzentration am Austritt auf die Wasserstoffkonzentration am Eintritt. Die Austrittskonzentration des Wassers kann in dieser Umsatzdefinition über Gleichung 4.11 formuliert werden. Es ergibt sich eine für die Bestimmung der Reaktionsordnung des Produktwassers geeignete Form, in der mit dem Umsatz und der Verweilzeit nur direkt messbare Größen enthalten sind:

$$\ln \xi = k_2 + \left(\frac{1}{1 - \kappa_{H_2O}} \right) \cdot \ln \tau - k_3 \quad (\text{Gl. 4.12})$$

mit

$$k_2 = -\ln c_{H_2} + \left(\frac{1}{1 - \kappa_{H_2O}} \right) \cdot \ln \left[(1 - \kappa_{H_2O}) \cdot k_{\infty} \cdot c_{H_2}^{\kappa_{H_2}} \cdot c_{H_2}^0 \right]$$

$$k_3 = \frac{E_A}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{1 - \kappa_{H_2O}} \right)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird über die in Gleichung 4.6 enthaltene Konstante k berücksichtigt. Diese wird in den meisten Fällen über einen *Arrhenius*-Ansatz gemäß Gleichung 4.1 beschrieben [86, p. 34]. Setzt man Gleichung 4.1 in Gleichung 4.6 ein und logarithmiert sie nach der Division durch den konzentrationsabhängigen Term, erhält man eine Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und des prä-exponentiellen Faktors:

$$\ln \left(\frac{r}{\sum_{i=1}^j x_i^{k_i}} \right) = \ln k_{\infty} - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Aus Gleichung 4.13 ermittelt sich durch die Auftragung der linken Seite von Gleichung 4.13 als Funktion des Inversen der absoluten Temperatur die Aktivierungsenergie der Reaktion aus der Steigung der sich ergebenden Geraden und der prä-exponentielle Faktor als der entsprechende Ordinatenabschnitt. Diese Darstellungsform wird im Allgemeinen als *Arrhenius-Plot* bezeichnet. Wird der Konzentrationseinfluss aller außer der betrachteten Komponente als vernachlässigbar angesehen, vereinfacht sich Gleichung 4.13 zu:

$$\ln \left(\frac{r}{x_i^{k_i}} \right) = \ln k_{\infty} - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist in allen voranstehend aufgeführten Gleichungen wie folgt definiert [86, p 35]:

$$r = \frac{\Delta x}{10^6} \cdot \dot{V}_{\text{ges., aus}} \cdot \frac{p}{R \cdot T_{\text{aus}}} \cdot \frac{1}{m_{\text{Katalysator}}} \quad (\text{Gl. 4.15})$$

Neben den Zustandsgrößen Druck in Pa und Temperatur in K sind der Gesamtvolumenstrom am Austritt in m^3/s , die Katalysatormasse in kg sowie die experimentell ermittelte Konzentrationsänderung in ppm einzusetzen. Die Katalysatormasse ergibt sich aus der jeweilig beschichteten Fläche und der erreichbaren Beladungsdichte (Tabelle 4.1).

4.4.2 Wasserstoffoxidation

Bereits die anwendungsorientierten Messungen in den Kapiteln 4.3.4 und 4.3.5 zeigen, dass die Methanoxidation bei der Auslegung eines Katalytbrenners für ein Brenngaserzeugungssystem auf Basis von Kohlenwasserstoffen maßgeblich ist, wenn Methan bei der Reformierung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe in größerem Umfang gebildet wird. Aus diesem Grund wurde die Methanoxidation intensiver untersucht als die Wasserstoffoxidation, die auch nach Literaturangaben [105-107] an den betrachteten Edelmetallkatalysatoren sehr schnell abläuft. Vor dem Hintergrund des geforderten vollständigen Umsatzes ist die Wasserstoffoxidation als weniger problematisch einzuschätzen. Aus der hohen zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Forderung nach differenziellen Umsätzen bei kinetischen Experimenten folgt, dass bei Raumgeschwindigkeiten von größer 250.000 h^{-1} und Temperaturen unter $180 \text{ }^\circ\text{C}$ gearbeitet werden muss. Bild 4.19 zeigt den *Arrhenius-Plot* der Wasserstoffoxidation bei einer konstanten Eintrittskonzentration des Wasserstoffs von 5 Vol.-%.

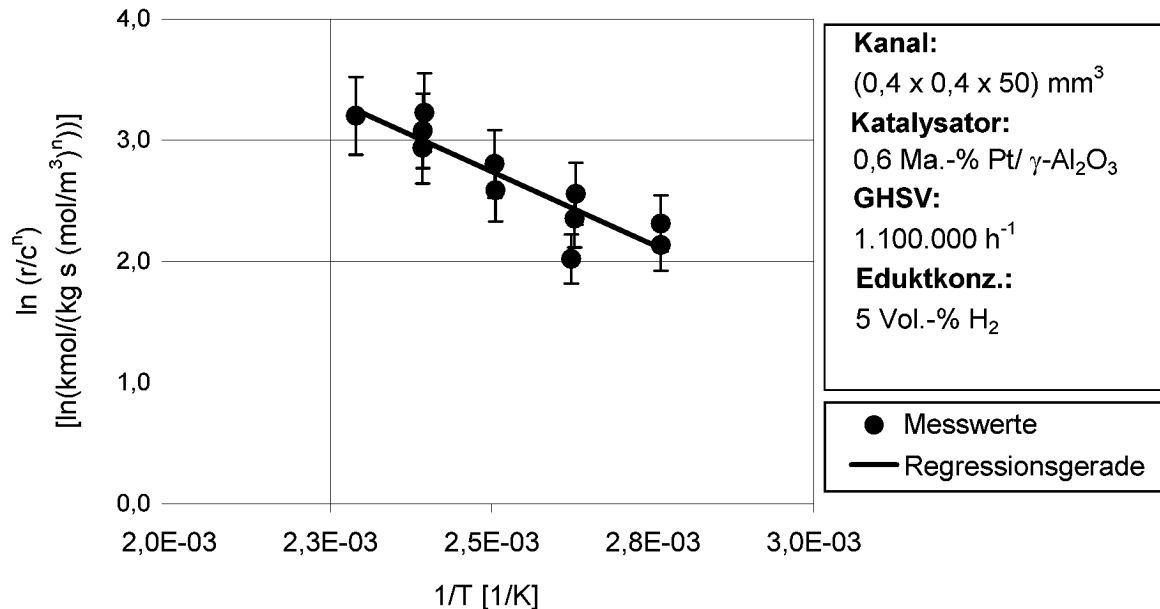


Bild 4.19: Arrhenius-Plot der Wasserstoffoxidation

Die Aktivierungsenergie berechnet sich zu 20,1 kJ/mol. Werden alle untersuchten Konzentrationen zwischen 1 und 7 Vol.-% betrachtet (Anhang 10.2, Tabelle 10.1), ergibt sich eine mittlere Aktivierungsenergie der Wasserstoffoxidation an dem verwendeten Platinkatalysator von 23,0 kJ/mol. Dieser Wert stimmt mit Angaben in der Literatur überein, zum Beispiel [105]. Der mittlere Fehler der Aktivierungsenergien liegt bei 11,4 %.

In Bild 4.20 ist beispielhaft für eine Gastemperatur von circa 108 °C die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffkonzentration in einer doppellogarithmischen Auftragung abgebildet. Aus dieser Darstellung kann, wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt, die Reaktionsordnung des Wasserstoffes bestimmt werden.

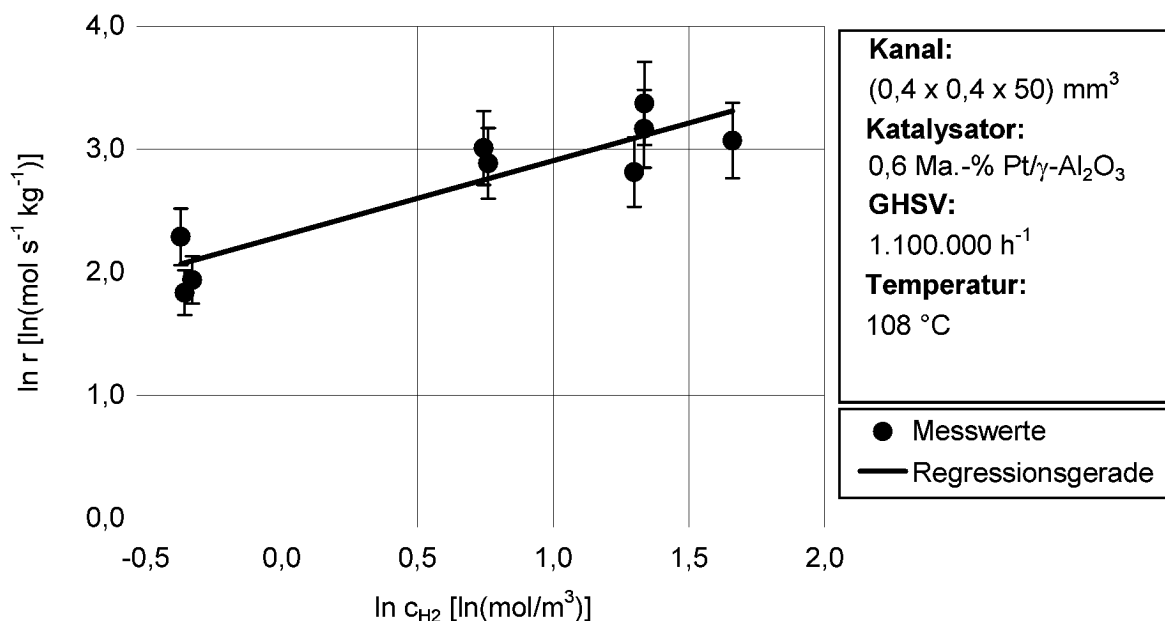


Bild 4.20: Reaktionsordnung des Wasserstoffes bei der Wasserstoffoxidation

Es zeigt sich eine leicht positive Steigung der Regressionsgeraden und somit eine positive Reaktionsordnung des Wasserstoffes. Die Mikrokinetik der Wasserstoffoxidation wird bei höheren Wasserstoffkonzentrationen beschleunigt. Für die dargestellte Temperatur wird eine Reaktionsordnung von 0,61 berechnet. Bei Betrachtung aller untersuchten Temperaturen ergibt sich bei einem mittleren Fehler von circa 20 % eine Reaktionsordnung von 0,75 (Anhang 10.2, Tabelle 10.1).

Bild 4.21 zeigt in einer doppellogarithmischen Darstellung den Wasserstoffumsatz als Funktion der Verweilzeit der Reaktionsgase auf dem Katalysator und ist damit geeignet, den Einfluss des Produktwassers auf die Mikrokinetik der Wasserstoffoxidation zu bestimmen (Kapitel 4.4.1, Gleichung 4.12). Die dargestellten Verweilzeiten entsprechen Raumgeschwindigkeiten zwischen 250.000 bis 1.125.000 h⁻¹.

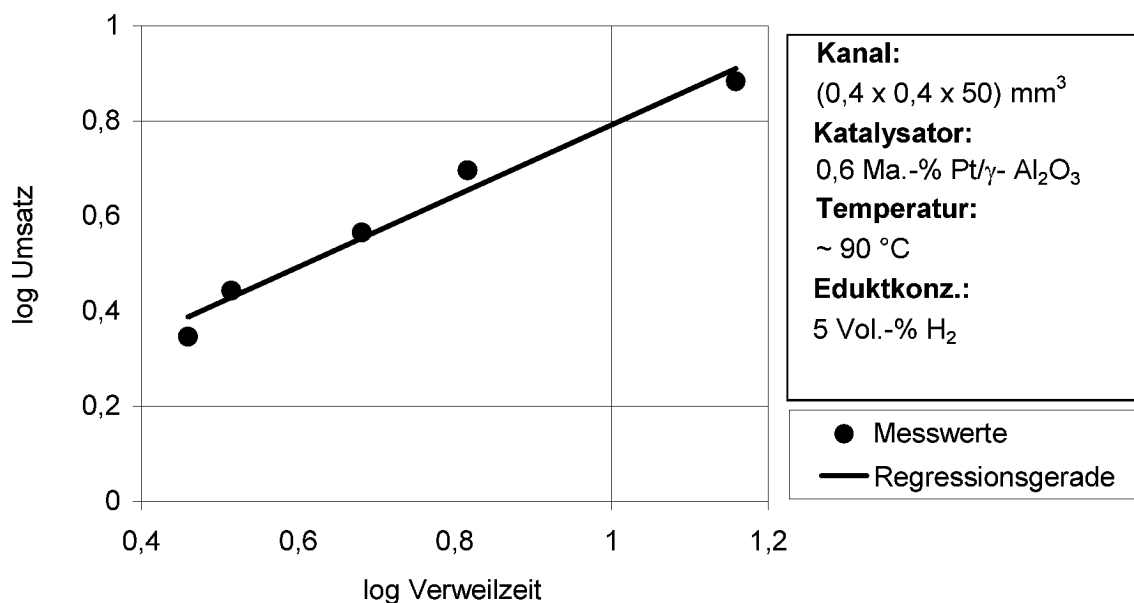


Bild 4.21: Limitierung der Wasserstoffoxidation durch Produktwasser

Die Wasserstoffumsätze steigen mit zunehmender Verweilzeit an. Als Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich ein Wert von 0,75. Dies entspricht einer Reaktionsordnung des Produktwassers von -1/3. Die Wasserstoffoxidation wird somit durch das Produktwasser der Reaktion gebremst.

Für den experimentell untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich kann damit der folgende mikrokinetische Ansatz für die Wasserstoffoxidation an dem verwendeten Platinkatalysator formuliert werden:

$$r = k_{\infty} \cdot \exp\left\{\frac{-22.980}{R \cdot T}\right\} \cdot C_{\text{H}_2}^{0,75} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/3} \quad (\text{Gl. 4.16})$$

4.4.3 Methanoxidation

Infolge des bestimmenden Charakters der Methanoxidation für die Auslegung des Katalytbrenners wurden die kinetischen Untersuchungen weitergefasst als bei der Wasserstoffoxidation. Neben jeglichen Reaktionspartnern der Methanoxidation – ausgeschlossen des Sauerstoffes, von dem ein ausreichender Überschuss angenommen wird und der nach [108] eine Reaktionsordnung von 0 besitzt – ist auch der Wasserstoff in die kinetischen Untersuchungen einbezogen worden. Neben einer möglichen konkurrierenden Adsorption ist die Wasserbildung durch die Wasserstoffoxidation Motivation für diese Maßnahme. Alle Untersuchungen sind mit einem Versuchsträger der Dimension $(0,8 \times 0,8 \times 50) \text{ mm}^3$, der mit 6 Ma.-% Palladium als aktiver Komponente beschichtet war, durchgeführt worden. Es wird der Pd-basierte Katalysator für die kinetischen Untersuchungen verwendet, da sich Palladium als die besser geeignete aktive Komponente darstellt (Kapitel 4.3.5). Um die Genauigkeit der kinetischen Messungen zu erhöhen, wurden im Vergleich zu typischen Reformeraustrittsbedingungen höhere Methankonzentrationen untersucht. Kleinere, nicht zu vermeidende Fehler bei der Integration der Chromatogramme wirken sich bei einem größeren Basiswert nicht so signifikant auf das Ergebnis aus, so dass insgesamt eine höhere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zu erwarten ist. Bild 4.22 zeigt den *Arrhenius*-Plot für die Methanoxidation bei einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h^{-1} und einer Methankonzentration von 20 Vol.-%.

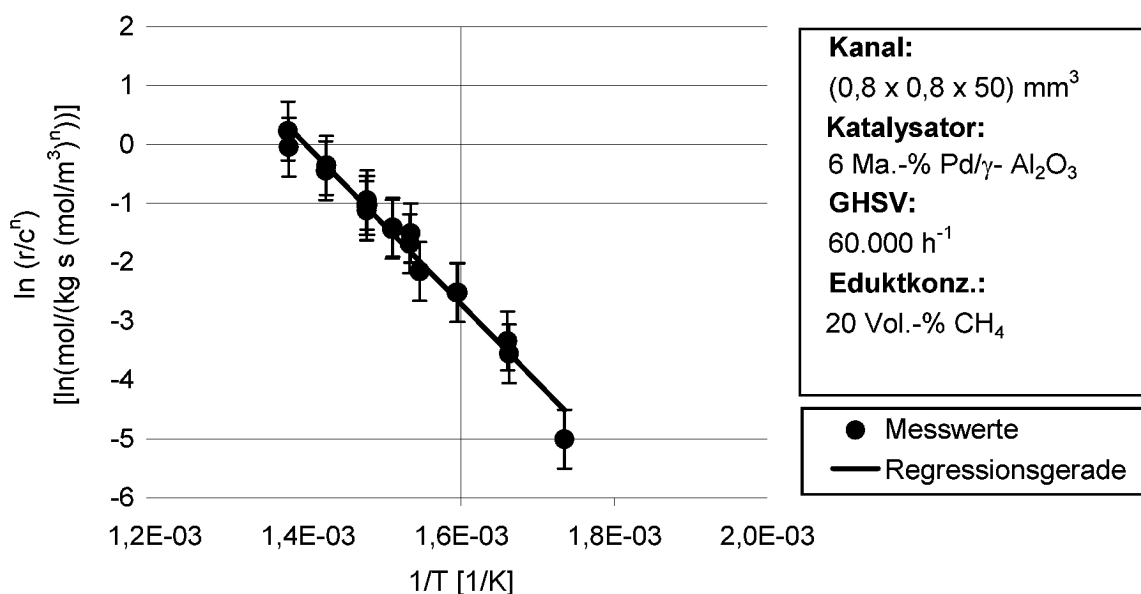


Bild 4.22: *Arrhenius*-Plot der Methanoxidation

Bild 4.22 rechtfertigt die Erhöhung der Methankonzentration. Der Regressionskoeffizient des dargestellten *Arrhenius*-Plots beträgt circa 0,98. Für die in Bild 4.22 dargestellte Konzentration von 20 Vol.-% CH_4 wird für die Aktivierungsenergie ein Wert von circa 110 kJ/mol ermittelt. Werden alle untersuchten Konzentrationen betrachtet, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von circa 100 kJ/mol (Anhang 10.2, Tabelle 10.2). Die mittlere Abweichung beträgt

11 %. Dieser Wert stimmt mit der in der Literatur für Pd-basierte Katalysatoren angegebenen Bandbreite für Aktivierungsenergien von 70 bis 160 kJ/mol [98, 100] überein.

Bild 4.23 zeigt für eine Temperatur von circa 375 °C und eine Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹ den Einfluss der Methankonzentration auf die Mikrokinetik der Totaloxidation von Methan.

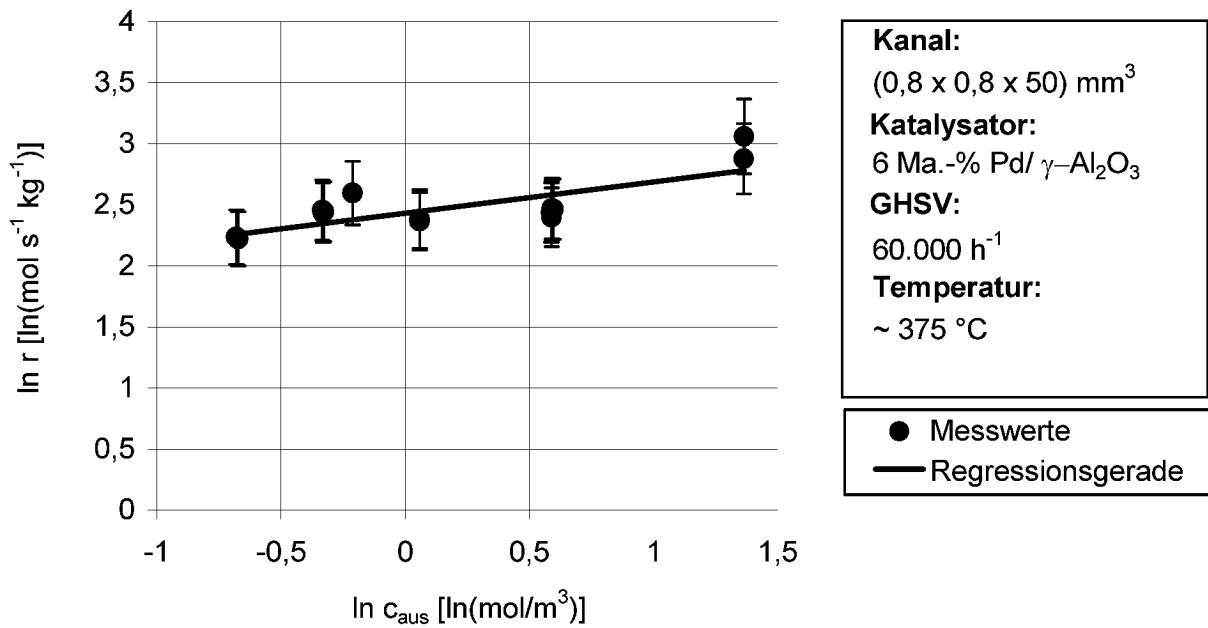


Bild 4.23: Reaktionsordnung des Methans

Für die in Bild 4.23 dargestellte Temperatur berechnet sich eine Reaktionsordnung von circa ¼. Dieser Wert ergibt sich auch als Mittel bei Betrachtung aller in einem Temperaturbereich zwischen 300 bis 400 °C liegenden 6 untersuchten Temperaturen (Anhang 10.2, Tabelle 10.2). Dieser Wert ist deutlich geringer als zum Beispiel die in [108] angegebene Reaktionsordnung des Methans von 1. Dieser große Unterschied kann unter anderem auf unterschiedliche Dispersionsgrade der aktiven Komponente zurückgeführt werden.

Wasser kann die Kinetik der Methanoxidation an Pd-basierten Katalysatoren nachteilig beeinflussen [18, 110]. In einem ersten Schritt wurde der Einfluss des Produktwassers entsprechend der in Kapitel 4.4.1 aufgeführten Vorgehensweise untersucht (Gleichung 4.12). Bild 4.24 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen für Temperaturen zwischen 375 bis 425 °C.

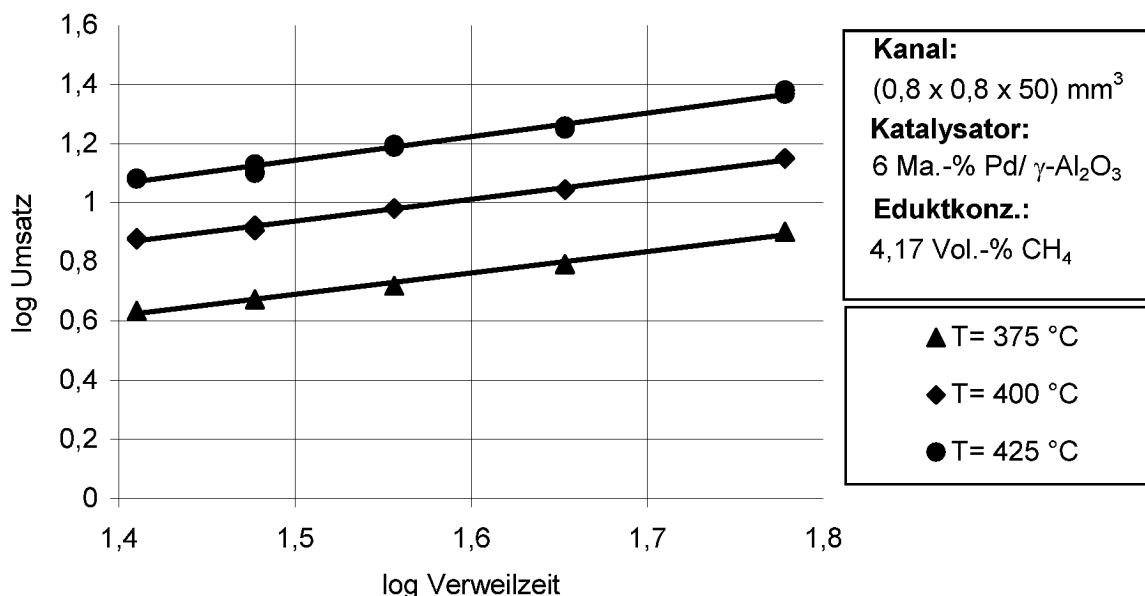


Bild 4.24: Limitierung der Methanoxidation durch das Produktwasser

Es zeigt sich eine Zunahme des Umsatzes mit steigender Verweilzeit. Die Steigung der Geraden ergibt sich im Mittel zu circa 0,8. Dies entspricht einer Reaktionsordnung des Produktwassers von $-\frac{1}{4}$. Bereits die sehr geringen Produktwassermengen bei den kinetischen Experimenten wirken sich somit negativ auf die Mikrokinetik der Methanoxidation aus. Bild 4.25 zeigt den Wassereinfluss über einen Konzentrationsbereich vom Produktwasser bis zu einer Wasserkonzentration von 50 Vol.-% im Edukt.

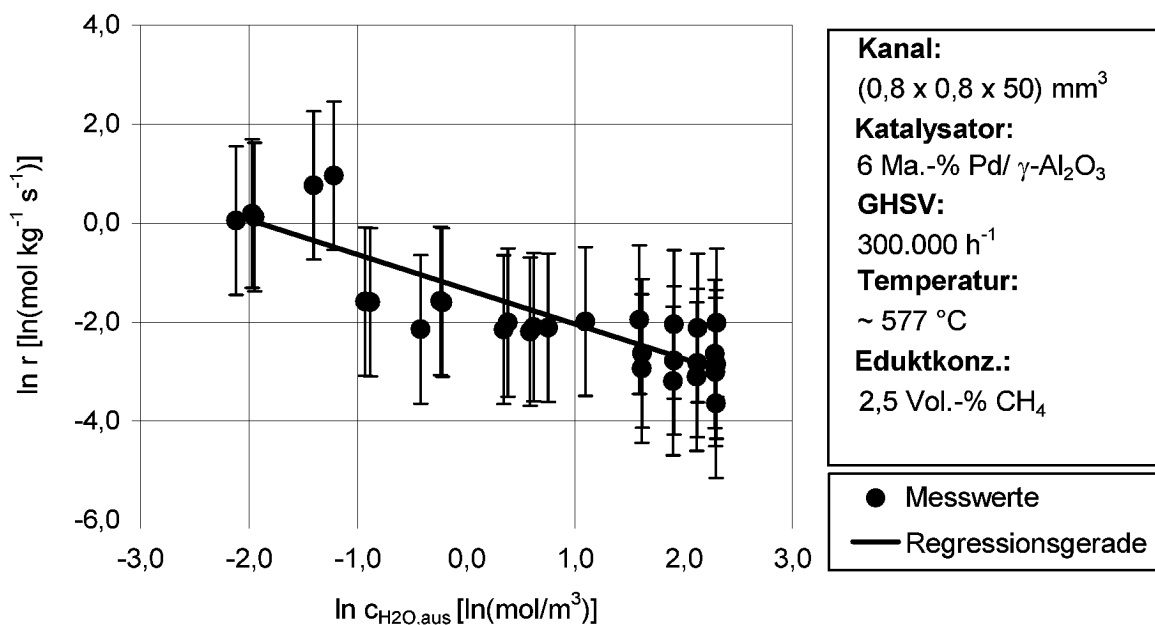


Bild 4.25: Reaktionsordnung des Wassers bei der Methanoxidation

Es offenbart sich gegenüber der reinen Produktwasserlimitierung über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ein stark negativer Einfluss des Wassers. Die Reaktionsordnung des Wassers beträgt circa -1. Von einer nachteiligen Beeinflussung der Kinetik der Me-

thanoxidation durch Wasser wird auch in der Literatur berichtet [109]. Dieser sei auch bei hohen Reaktionstemperaturen signifikant [110]. Die in der Literatur angegebenen Reaktionsordnungen des Wassers liegen ebenfalls in einer Größenordnung von -1.

Bild 4.26 zeigt den Einfluss des Wasserstoffes auf die Methanoxidation. Die Auftragung erfolgt im Gegensatz zu den vorangegangenen Abbildungen nicht über die Austritts- sondern über die Eintrittskonzentration des Wasserstoffes. Dies ist notwendig, da für die gewählten Versuchsbedingungen der Wasserstoffumsatz stets vollständig ist.

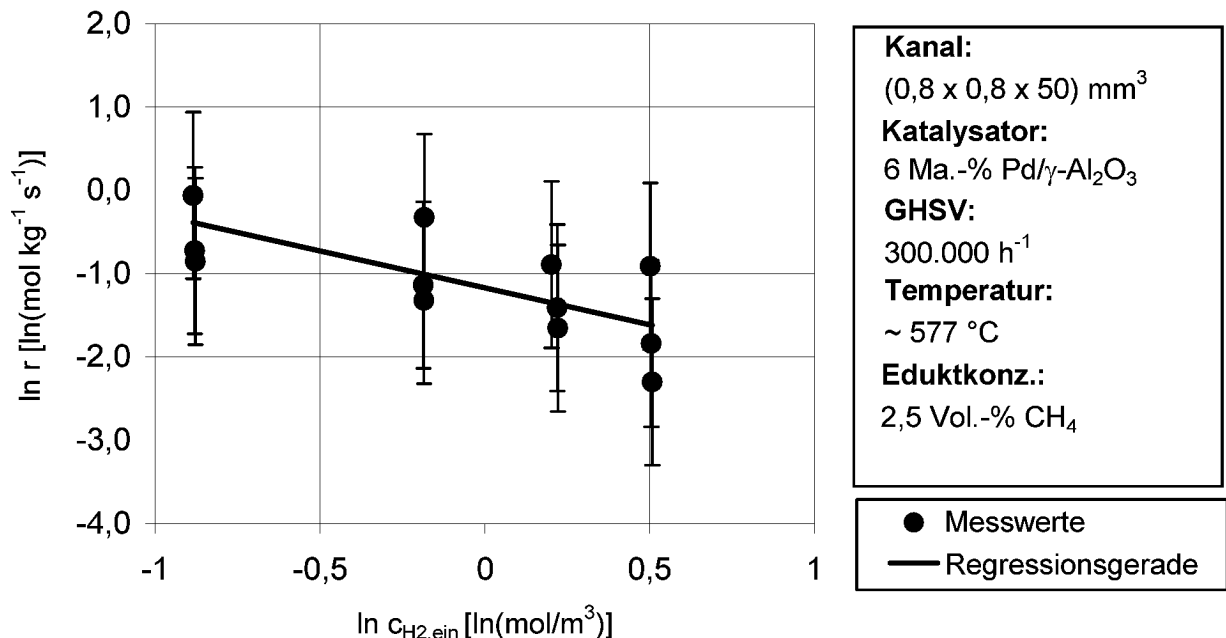


Bild 4.26: Reaktionsordnung des Wasserstoffes bei der Methanoxidation

Wie Bild 4.26 zeigt, kann neben dem Wasser auch ein negativer Einfluss des Wasserstoffes auf die Methanoxidation festgestellt werden. Es ergibt sich bei Mittlung aller untersuchten Temperaturen eine Reaktionsordnung von circa -1. Dies entspricht der für Wasser bestimmten Reaktionsordnung. Es kann vermutet werden, dass dieser stark negative Einfluss des Wasserstoffes auf das Produktwasser der Wasserstoffoxidation zurückgeführt werden kann, da der eigentlich im Edukt enthaltene Wasserstoff bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen voraussichtlich sehr schnell vollständig oxidiert ist. Eine mögliche Klärung bedarf weiterer Untersuchungen, die nicht Inhalt dieser Arbeit sind.

Ein Einfluss von CO_2 auf die Kinetik der Methanoxidation konnte in untersuchten Konzentrationsintervall von 7,5 bis 30 Vol.-% und Temperaturen zwischen 475 bis 525 °C nicht festgestellt werden (Anhang 10.2, [108]). Die auf dem Potenzansatz basierende Kinetik der Totaloxidation von Methan kann unter Einbeziehung der voranstehend vorgestellten Ergebnisse demnach wie folgt formuliert werden:

$$r = k_{\infty} \cdot \exp\left\{\frac{-100.000}{R \cdot T}\right\} \cdot C_{\text{CH}_4}^{0,25} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot C_{\text{H}_2}^{-1} \quad (\text{Gl. 4.17})$$

4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Bei der Shift-Reaktion sind nur mäßige Raumgeschwindigkeiten in einer Größenordnung kleiner 20.000 h^{-1} möglich, wenn ein Umsatz im Bereich des thermodynamischen Gleichgewichtes erreicht werden soll. Der edelmetallbasierte Katalysator der Firma B ist aktiver als der auf unedlen Metallen basierende Katalysator der Firma A, zeigt aber bei der hydraulischen Beschichtung auf metallischen Substraten keine ausreichende Langzeitstabilität. Eine Verringerung der charakteristischen Abmessung des Strömungskanals wirkt sich infolge des verbesserten Stofftransportes aus dem Strömungskern an die katalytisch aktive Schicht oder infolge der zunehmenden volumenspezifischen Katalysatormasse positiv auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit aus. Diese mit dem unedlen Katalysator erzielten Ergebnisse können auf den edelmetallbasierten Katalysator übertragen werden. Untersuchungen zur Zusammensetzung des Reformats zeigen eine deutliche Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Produkte der Shift-Reaktion im Falle des unedlen Katalysators. Ein positiver Einfluss des Wasserpartialdruckes auf die Kinetik der Shift-Reaktion wird hingegen nicht festgestellt. Die Abhängigkeiten hinsichtlich der Eduktgaszusammensetzung sind nicht beziehungsweise nur unter Vorbehalt auf den edelmetallbasierten Katalysator übertragbar. Eine direkte Integration eines Wärmeübertragers in einen Shift-Reaktor erscheint vor dem Hintergrund der möglichen Raumgeschwindigkeiten und freiwerdenden Reaktionswärmen nicht sinnvoll. Dies ist erneut zu prüfen, wenn aktivere Katalysatoren erhältlich sind.

Der für die präferenzielle CO-Oxidation untersuchte Katalysator zeigt eine geringe Aktivität. Erst bei für einen *PrOx*-Reaktor hohen Temperaturen über 200°C werden Umsätze über 90 % erreicht, die bei der gewählten Eintrittskonzentration notwendig sind, um den in [14] angegebenen maximalen Grenzwert für den Dauerbetrieb einer *PEFC* mit einem Synthesegas zu unterschreiten. Luftzahlen über der stöchiometrisch notwendigen wirken sich positiv auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit aus. Das Temperaturfenster für einen optimalen Reaktorbetrieb kann über die Luftzahl in gewissem Umfang beeinflusst werden. Die Selektivität des Katalysators entspricht im mittleren Temperaturbereich mit circa 50 % Angaben in der Literatur, zum Beispiel [94, 96]. Bei höheren Temperaturen nimmt die Selektivität ab und es kann nach einem vollständigen Umsatz bei tieferen Temperaturen erneut CO im Produktgas nachgewiesen werden, wenn die Temperatur weiter gesteigert wird. Dies begründet sich wahrscheinlich aus veränderten Adsorptionseigenschaften bei höheren Temperaturen. Die unzureichende Aktivität des Katalysators kann voraussichtlich auf Probleme bei der Beschichtung der metallischen Mikrokanäle zurückgeführt werden, da die Beschichtungsgüte nicht reproduzierbar war. Die mäßigen Raumgeschwindigkeiten sowie die zurzeit geringen CO-Eintrittskonzentrationen und die hieraus resultierenden verhältnismäßig geringen Temperaturerhöhungen lassen eine in den *PrOx*-Reaktor integrierte Wärmeauskopplung nicht sinnvoll erscheinen. Diese Aussage ist bei aktiveren Katalysatoren beziehungsweise der Beseitigung der Beschichtungsprobleme erneut zu prüfen. Im Weiteren bleibt zu prüfen, inwieweit eine integrierte Wärmeauskopplung für die aktive Regelung des *PrOx*-Reaktors über einen Wärmeträgerkreislauf notwendig ist.

Bei der Wasserstoffoxidation sind hohe Raumgeschwindigkeiten an beiden untersuchten Oxidationskatalysatoren (Platin- beziehungsweise Palladium-basiert) möglich, wobei der Pt-Katalysator für die Wasserstoffoxidation geeigneter ist. An beiden Katalysatoren zündet die Wasserstoffoxidation bei annähernd Raumtemperatur, so dass der Katalytbrenner im Falle eines Kaltstarts nur mäßig bis gar nicht über andere Vorrichtungen vorgewärmt werden muss. Hinsichtlich der Methanoxidation ist der Pd-basierte Katalysator geeigneter. Trotzdem liegen die maximal möglichen Raumgeschwindigkeiten um eine Größenordnung niedriger als bei der Wasserstoffoxidation. Das bei der Reformierung gebildete Methan limitiert die möglichen Raumgeschwindigkeiten im Katalytbrenner, wenn ein vollständiger Methanumsatz gefordert ist. Der Wasserstoffumsatz wird bei möglichen Betriebsbedingungen des Katalytbrenners stets vollständig sein. Mit Hinblick auf die Methanoxidation sind geringe Wasserkonzentrationen im Edukt des Katalytbrenners anzustreben, da sich Wasser negativ auf die Kinetik der Methanoxidation an einem Pd-Katalysator auswirkt. Auch Wasserstoff wirkt sich, wahrscheinlich über das bei seiner Oxidation entstehende Wasser, nachteilig auf die Kinetik der Methanoxidation aus.

Die installierte Messmethodik an einzelnen Kanälen stellt infolge des geringen apparativen Aufwandes für die Versuchsträger und aufgrund der geringen benötigten Mengen an Edukten eine kostengünstige und schnelle Methode zur Charakterisierung von Katalysatoren dar. Die Ergebnisse sind prinzipiell auf monolithische Reaktorkonzepte übertragbar. Um Fehleinschätzungen zu vermeiden, sind die Reproduzierbarkeit und die Güte der Beschichtung der metallischen Substrate zu optimieren. Etwaige Optimierungsarbeiten bezüglich der Beschichtungstechnik können hierbei durch konstruktive Arbeiten an den Versuchsträgern unterstützt werden.

5 Fluiddynamische Modellierung

Die fluiddynamische Modellierung basiert auf der numerischen Lösung des Differenzialgleichungssystems, das das physikalische Problem beschreibt. Neben grundlegenden Bemerkungen sollen in den folgenden Kapiteln die im Rahmen der Dissertation relevanten Modelle, Vereinfachungen und wesentlichen Gleichungen vorgestellt werden. Dies umfasst den Stoff- und Wärmetransport bei Strömungen von Gasen in Kanälen sowie in porösen Medien und die mathematische Beschreibung von chemischen Reaktionen.

5.1 Einführende Bemerkungen

Die fluiddynamische Modellierung gliedert sich prinzipiell in drei Arbeitsschritte. In einem ersten Schritt, dem so genannten *pre-processing*, ist die Geometrie des Modells zu erstellen und in kleine Kontrollvolumina, für die die implementierten Gleichungssysteme numerisch gelöst werden, zu unterteilen. Anzahl, Größe und geometrische Beschaffenheit der Kontrollvolumina, die auch als Zellen bezeichnet werden, bestimmen hierbei wesentlich die benötigte Rechenzeit aber auch die Genauigkeit der Lösung [111, p. 3]. Randbedingungen, physikalische und chemische Phänomene, die im Modell berücksichtigt werden sollen, und die benötigten Stoffdaten sind in diesem Arbeitsschritt zu definieren. In einem zweiten Schritt wird das numerische Problem in geeigneter Weise durch den im *CFD*-Programm enthaltenen Algorithmus gelöst. Der Anwender kann in der Regel durch in die Programme eingebaute Steuerungsparameter Einfluss auf den Lösungsalgorithmus ausüben. Nach der Konvergenz erfolgt in einem dritten Arbeitsschritt die Auswertung der gefundenen Lösung. Hierbei stehen neben den integralen Änderungen einer physikalischen Größe über das gesamte Modell auch das örtliche und bei dynamischer Modellierung das örtliche und zeitliche Profil der meisten physikalischen Größen zu Verfügung.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde für die fluiddynamische Modellierung das auf dem Verfahren der finiten Volumen basierende und kommerziell erhältliche Programmpaket *Fluent* der Firma *Fluent.Inc* verwendet. Die Generierung der entsprechenden Rechengitter erfolgt aus Gründen der Kompatibilität mittels des Prä-Prozessor *Gambit*. Das Programmpaket *Fluent* beinhaltet ein breites Spektrum an Modellen und bietet zusätzlich die Möglichkeit, anwendungsspezifische Problembeschreibungen über so genannte *user defined functions* (*udf*) zu implementieren. Eine *udf* ist eine in der Programmiersprache *C* zu erstellende Sub-Routine, die ein in *Fluent* enthaltenes Modell ergänzt beziehungsweise ein Phänomen oder eine Randbedingung entsprechend den Vorstellungen des Anwenders gegenüber voreingestellten Annahmen abgewandelt berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Möglichkeit für den diffusiven Stofftransport und die Kinetiken der chemischen Reaktionen genutzt. Die Anzahl und die Komplexität der *udfs* sollte begrenzt werden, da deren Verwendung zu erhöhten Rechenzeiten führt [112, p. 42]. Im Weiteren erlaubt das Programm *Fluent* in der Softwareumgebung des *CFD*-Programms eine Anpassung vieler der in der Phase des *pre-processings* definierten Randbedingungen, Stoffdaten sowie der physi-

kalischen und chemischen Modelle. Eine Adaption der Gittergeometrie ist ebenfalls in dieser Umgebung möglich.

5.2 Stofftransport

Der Stoffstrom einer Komponente i setzt sich additiv aus einem diffusiven und konvektiven Strom sowie einem Anteil der Oberflächendiffusion zusammen. Der Einfluss der Oberflächendiffusion, einem lateralen Stofftransport von an Feststoffoberflächen adsorbierten Molekülen, ist nach [86, p. 79] im Bereich bei industriellen Anwendungen gängigen Drücken und Temperaturen in der Regel vernachlässigbar und soll im Folgenden keine Berücksichtigung finden. Die so genannte konfigurable Diffusion, die für charakteristische Abmessungen der Feststoffstruktur in der molekularen Größenordnung relevant ist [86, p. 80], bleibt ebenfalls unberücksichtigt und sei hier nur aus Gründen der Vollständigkeit erwähnt.

Die Triebkraft für einen konvektiven Stofftransport ist ein Gradient des Gesamtdruckes. Hinsichtlich der Diffusion stellen etwaig im System vorliegende Partialdruckgradienten die Triebkraft für diesen Transportmechanismus dar. Diese unterschiedlichen Triebkräfte führen zu einer additiven Berücksichtigung der jeweilig resultierenden Stoffströme. Bei der Diffusion sind in Abhängigkeit von den vorliegenden Systemeigenschaften unterschiedliche Mechanismen dominierend, die als molekulare und als so genannte *Kn*-Diffusion bezeichnet werden. In einem Übergangsbereich, der von den Systemeigenschaften Druck, Temperatur, Stoffeigenschaften und der Größe der charakteristischen Abmessung abhängig ist, besitzen beide Mechanismen einen relevanten Anteil und müssen somit berücksichtigt werden. Die Darstellung der entsprechenden Mechanismen der Diffusion sowie ihre modellmäßige Abbildung erfolgt in den jeweilig betroffenen Unterkapiteln.

5.2.1 Stofftransport in Kanälen

Da im Rahmen der Dissertation nur zähigkeitsbehaftete, laminare und inkompressible Strömungen normalviskoser so genannter *Newton'scher* Fluide betrachtet werden, soll die für diesen Fall geltende Bewegungsgleichung aufgezeigt werden, die in der Literatur im Allgemeinen als *Navier-Stokes-Gleichung* bezeichnet wird. Die Darstellung erfolgt aus Gründen der Vereinfachung für den zweidimensionalen Fall. Ein Fluid wird als normalviskos bezeichnet, wenn die Schubspannung über das *Newton'sche* Schubspannungsgesetz beschrieben werden kann, das heißt die Schubspannung dem entsprechenden Geschwindigkeitsgradienten direkt proportional ist und der im Schubspannungsgesetz auftretende Proportionalitätsfaktor, die dynamische Viskosität, unabhängig von der eigentlichen Scherbeanspruchung ist. Gase zeigen in der Regel normalviskoses Verhalten [26, p. 16]. Die Kompressibilität von Gasen muss bei *Mach*-Zahlen (*Ma*-Zahl) größer als 0,1 bis 0,3 berücksichtigt werden [113]. Die *Ma*-Zahl ist hierbei definiert als das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit des Gases zur Schallgeschwindigkeit bei der vorliegenden Temperatur. Die Schallgeschwindigkeit berechnet sich im Fall idealer Gase aus der Temperatur, der spezifischen Gaskonstanten und dem isentropen Exponenten des betrachteten Gases und es gilt [114, pp. 15-16]:

$$Ma = \frac{v}{c} = \frac{v}{\sqrt{\kappa \cdot R_G \cdot T}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$$\text{mit } \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

Wird Luft als strömendes Medium angenommen, ergeben sich bei einer Temperatur von 20 °C Strömungsgeschwindigkeiten von circa 35 m/s ($Ma=0,1$) beziehungsweise über 100 m/s ($Ma=0,3$), ab denen der kompressible Charakter der Strömung berücksichtigt werden muss. Die bei den Simulationsrechnungen verwendeten Geschwindigkeiten sind immer kleiner als 100 m/s und bis auf wenige Ausnahmen auch geringer als die kritische Strömungsgeschwindigkeit bei Anwendung des restriktiveren Ma -Zahlkriteriums, so dass die Annahme der Inkompressibilität gerechtfertigt ist.

Die *Navier-Stokes-Gleichung* ermittelt sich durch Einsetzen der entsprechenden Terme für die Beschleunigung, die bezogene Massenkraft, die bezogene Druckkraft sowie der bezogenen Zähigkeitskraft in die durch Gleichung 5.2 allgemein formulierte Impulsgleichung für laminare Strömungen [26, pp. 119-131].

$$\frac{dv}{dt} = f_B + f_p + f_z \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Für den zweidimensionalen Fall liefert Gleichung 5.2 mit den Geschwindigkeitskomponenten $v_x=u(t,x,y)$ und $v_y=v(t,x,y)$ das zu lösende Gleichungssystem für ein homogenes Fluid ($\rho = \text{konstant}$), das in kartesischen Koordinaten wie folgt formuliert werden kann:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial u_B}{\partial x} - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \cdot \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (\text{Gl. 5.3})$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial u_B}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Zur vollständigen Beschreibung des Strömungsfeldes ist zusätzlich die Kontinuitätsgleichung notwendig, die sich bei fehlenden Quellen und Senken durch Gleichung 5.5 beschreiben lässt:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Neben dem voranstehend beschriebenen konvektiven Stoffstrom, der durch den äußeren Druckgradienten hervorgerufen wird, erfolgt bei laminaren Strömungen ein Stofftransport infolge von Diffusion, wenn im System Partialdruckgradienten auftreten. Dieser kann in Richtung der konvektiven Strömung im Allgemeinen vernachlässigt werden und ist nur für den radialen Stofftransport relevant. Bei im Rahmen der Arbeit betrachteten hydraulischen

Durchmessern der Kanäle, Temperaturen und Drücken sind die geometrischen Systemabmessungen im Strömungskern deutlich größer als die freie Weglänge. Es ergeben sich bei Standarddruck und Temperaturen bis zu 800 °C selbst bei der Betrachtung von Wasserstoff Kn -Zahlen $\ll 10^{-3}$. In diesen Fällen dominiert die molekulare Diffusion und der Anteil der so genannten Kn -Diffusion ist vernachlässigbar. Die Kn -Diffusion muss erst bei geringeren Strukturabmessungen, sehr geringen Drücken beziehungsweise sehr hohen Temperaturen berücksichtigt werden [86, pp. 73-77]. Zur Beschreibung der Diffusion im vorliegenden Multikomponentensystem kann die nach ihren Entwicklern benannte *Stefan-Maxwell-Beziehung* verwendet werden [115]:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j \cdot N_i^{\text{Diff},m} - x_i \cdot N_j^{\text{Diff},m}}{D_{ij}^m} = -c_{\text{ges}} \cdot \frac{dx_i}{dz} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Die *Stefan-Maxwell-Gleichung* beschreibt den Stoffstrom der Komponente i in Abhängigkeit aller anderen im System vorhandenen Komponenten j sowie deren Transportwiderständen, die temperatur- und druckabhängig sind. Gleichung 5.6 zeigt eine hohe Komplexität und führt bei einer Implementierung in *Fluent* zu einer nicht vertretbaren Steigerung der Rechenzeit [112, p. 42]. Ein vereinfachter Ansatz zur Beschreibung der Multikomponentendiffusion, der von einer starken Verdünnung der Komponente i ausgeht, ist von *Wilke* entwickelt worden [115].

$$D_i^m = (1 - x_i) \left/ \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right. \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Gleichung 5.7 stellt im Vergleich zur *Stefan-Maxwell-Beziehung* bereits eine erhebliche Vereinfachung dar, benötigt zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten neben den Zustandsgrößen Druck und Temperatur die Gaszusammensetzung. Diese Konzentrationsabhängigkeit führt bei einer Implementierung in die verwendete *CFD-Software* zu einem erheblich erhöhten Rechenaufwand [112, p. 42]. Bild 5.1 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff von seiner Konzentration und der Temperatur nach dem *Wilke-Ansatz* für eine typische in einen Katalytbrenner eintretende Brenngaszusammensetzung. Die im *Wilke-Ansatz* benötigten binären Diffusionskoeffizienten wurden hierbei mit einer von *Fuller, Schettler und Giddings (FSG)* vorgeschlagenen Methode berechnet, die von [29, p. Da35] für den Fall von niedrigen bis mäßigen Drücken empfohlen wird. Der binäre Diffusionskoeffizient der Komponente i ergibt sich nach der *FSG-Methode* zu:

$$D_{ij} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \left(\frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j} \right) \cdot 1,013}{p_{\text{ges}} \cdot \left[\left(\sum V_{\text{Diff},i} \right)^{1/3} + \left(\sum V_{\text{Diff},j} \right)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{Gl. 5.8})$$

In Gleichung 5.8 ist der Druck in bar und die Temperatur in Kelvin einzusetzen. Die im Nenner der Gleichung 5.8 aufgeführten Volumina entsprechen den jeweiligen so genannten

Diffusionsvolumina der Komponenten, die für viele einfachere Moleküle tabelliert vorliegen. Für komplexere Verbindungen können die Diffusionsvolumina mittels einer Inkrementenmethode berechnet werden können. Die binären Diffusionskoeffizienten ergeben sich in cm^2/s [29, p. Da35].

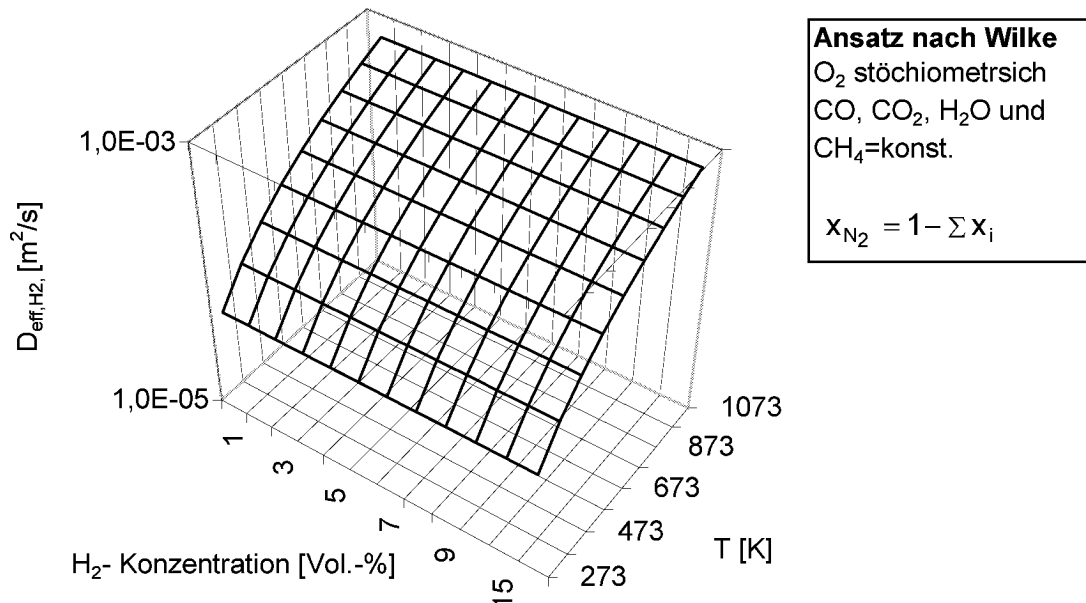


Bild 5.1: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff nach dem Wilke-Ansatz

Wie Bild 5.1 verdeutlicht, zeigt sich gegenüber der Konzentrationsabhängigkeit eine deutlich ausgeprägtere Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur. Bei der Modellierung des Katalytbrenners einer Brenngaserzeugungseinheit auf Basis der autothermen Reformierung ist infolge der starken Exothermie der Oxidationsreaktionen von einer erheblichen Temperaturerhöhung auszugehen. Die Konzentrationsänderungen sind hingegen aufgrund des relativ hohen Stickstoffanteiles vergleichsweise gering. Aus diesen Gründen wird der Konzentrationseinfluss auf den Diffusionskoeffizienten vernachlässigt und lediglich die Druck- und Temperaturabhängigkeit über die verwendeten binären Diffusionskoeffizienten gemäß der FSG-Methode berücksichtigt. Alle binären Diffusionskoeffizienten sind auf die Überschuskomponente Stickstoff bezogen.

5.2.2 Stofftransport in porösen Medien

Für die laminare Durchströmung von Haufwerken und porösen Katalysatorschichten kann bei schleichender Umströmung ($Re < 1$) das Gesetz von Darcy verwendet werden, das eine Proportionalität des Druckverlustes zur Geschwindigkeit voraussagt und beispielhaft für die Raumkoordinate x in Gleichung 5.9 dargestellt ist [81, p. 6-39]:

$$\bar{v} = -\frac{B}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (\text{Gl. 5.9})$$

Der in Gleichung 5.9 enthaltene Proportionalitätsfaktor B wird als Permeabilität bezeichnet. Der Druckgradient kann hierbei von außen aufgeprägt werden oder bei chemischen Reaktionen mit starker Molzahländerung in der Katalysatorschicht entstehen.

Neben einem konvektiven Strom ist der diffusive Stoffstrom von besonderem Interesse. In porösen Katalysatorstrukturen kann sich der Porendurchmesser als charakteristische Abmessung in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge bewegen. Eine Vernachlässigung der Kn -Diffusion ist somit im Gegensatz zur Kanalströmung nicht gerechtfertigt. In Abhängigkeit der Systemeigenschaften müssen beide Mechanismen Berücksichtigung finden. Ausgehend von am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH vorangegangenen Arbeiten zum Stofftransport in porösen Katalysatorschichten einer Hoch-Temperatur-Brennstoffzelle [112, 116-117] wird im Rahmen der vorliegenden Dissertation ein stark vereinfachtes *Mean Transport Pore Model (MTPM)* verwendet. Bezüglich einer eingehenden Diskussion unterschiedlicher Modelle zur Beschreibung des Stofftransportes in porösen Medien sei auf [112] verwiesen. Das vollständige *MTPM* geht wie bei der Diffusion im Strömungskern von der Verwendung eines *Stefan-Mawell*'schen Ansatzes aus, der um einen permeativen Anteil erweitert wird. Der permeative Anteil berücksichtigt einen Stoffstrom infolge eines Druckgradienten und kann im vorliegenden Anwendungsfall vernachlässigt werden. Bei laminaren Strömungen ist ein radialer Druckgradient nicht vorhanden. Infolge der nahezu Molzahlbeständigkeit (Wasserstoff-oxidation) beziehungsweise der Molzahlbeständigkeit (Methanoxidation) und des großen Überschusses des Inertgases Stickstoff, ist die Ausbildung eines Druckgradienten innerhalb der Katalysatorschicht infolge der auftretenden chemischen Reaktion vernachlässigbar und der Stoffstrom wird lediglich durch den diffusiven Anteil dominiert [118].

Im Weiteren wird die Konzentrationsabhängigkeit analog zur Beschreibung des radialen Stofftransportes im Strömungskern vernachlässigt und der Bezug der binären Diffusionskoeffizienten erfolgt wiederum auf die Überschussskomponente Stickstoff. Die binären Diffusionskoeffizienten ergeben sich somit entsprechend Kapitel 5.2.1. Der effektive Diffusionskoeffizient ergibt sich aus einem molekularen Anteil und dem Kn -Term wie folgt [86, p. 76]:

$$\frac{1}{D_i^{\text{ges}}} = \frac{1}{D_i^{\text{m}}} + \frac{1}{D_i^{\text{Kn}}} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient in der porösen Struktur entspricht gemäß dem *MTPM* dem Produkt des binären Diffusionskoeffizienten und des ersten Strukturparameters Ψ des *MTPM*. Dieser Parameter ist definiert als das Verhältnis der Porosität ε zum so genannten Labyrinthfaktor δ . Der Labyrinthfaktor trägt dem nicht gradlinigen Verlauf von Poren Rechnung. Die Porosität ε ist eine für Haufwerke charakteristische dimensionslose Kenngröße. Sie ist definiert als das Verhältnis von Hohlraumvolumen zum Gesamtvolumen des Haufwerks.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Hohlraum}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{V_{\text{Hohlraum}}}{V_{\text{Hohlraum}} + V_{\text{Solid}}} \quad (\text{Gl. 5.11})$$

Die Porosität gängiger Katalysatorträger, wie zum Beispiel Aluminiumoxid, liegt in einer Größenordnung von 20 bis 70 % [86, p. 74]. Als Wert für die Katalysatorschicht wird für die Simulationsrechnungen in Kapitel 6 ein mittlerer Wert von 40 % angenommen.

Der Diffusionskoeffizient für den molekularen Anteil kann demnach mittels Gleichung 5.12 berechnet werden [119]:

$$D_{ij}^m = \Psi \cdot D_{ij}^{FSG} \quad (\text{Gl. 5.12})$$

Der Anteil der *Kn*-Diffusion wird im *MTPM* durch die folgende Gleichung 5.13 beschrieben [119]:

$$D_i^{Kn} = \Psi \cdot \langle r \rangle \cdot \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (\text{Gl. 5.13})$$

Der in Gleichung 5.13 enthaltene Faktor $\langle r \rangle$ ist der mittlere Porenradius und stellt den zweiten Strukturparameter des *MTPM* dar. Die Strukturparameter sind für die jeweilig eingesetzten Katalysatorträger experimentell zu ermitteln. Da im Rahmen dieser Arbeit keine eigenen Experimente durchgeführt werden konnten, werden als Abschätzung vereinfachend in [112, p. 83] für poröse Anoden einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (*SOFC*) experimentell ermittelte Strukturparameter angenommen. Die Wahl fällt auf die Strukturparameter der Anode, da die Anode im Vergleich zur Kathode bessere Stofftransporteigenschaften aufweist. Bei für die heterogene Katalyse optimierten Trägerstrukturen kann von guten Transporteigenschaften ausgegangen werden, so dass die Wahl der für den Stofftransport besseren Strukturparameter gerechtfertigt erscheint.

5.3 Wärmetransport

5.3.1 Wärmetransport in Kanälen

Der Wärmetransport in den Gaskanälen in Strömungsrichtung erfolgt im Wesentlichen durch Konvektion. Der Wärmetransport durch Leitung im Gas kann in Strömungsrichtung aufgrund der vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeiten von Gasen im Allgemeinen vernachlässigt werden. Der transportierte Wärmestrom kann somit über die folgende Gleichung beschrieben werden [120, p. 18]:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot T \quad (\text{Gl. 5.14})$$

Die in Gleichung 5.14 enthaltene spezifische isobare Wärmekapazität ist eine temperaturabhängige, stoffspezifische Größe. Die Temperaturabhängigkeit wird bei den Simulationsrechnungen über polynomische Ansätze berücksichtigt. Die Konzentrationsabhängigkeit wird über die entsprechenden Massenanteile in dem betroffenen Stoffstrom erfasst.

Der radiale Wärmetransport erfolgt bei laminaren Strömungen ausschließlich durch Wärmeleitung, die über das *Fourier'sche* Gesetz beschrieben werden kann [29, p. A2].

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial n} \quad (\text{Gl. 5.15})$$

Die Wärmeleitfähigkeiten werden für die Simulationsrechnungen wiederum über polynomische Ansätze temperaturabhängig betrachtet. Die Konzentrationsabhängigkeit wird über eine auf der kinetischen Gastheorie basierenden Mischungsregel berücksichtigt. Die Berechnung des Wärmeübergangs zwischen einer Feststoffoberfläche und dem strömenden Medium beruht ebenfalls auf dem *Fourier'schen* Gesetz. Die Energiebilanz lässt sich bei konstanten Stoffwerten für den stationären Zustand im zweidimensionalen Fall unter Berücksichtigung eines Dissipations- sowie Quell- beziehungsweise Senkenterm wie folgt formulieren [120, pp. 89-92]:

$$c_p \cdot \left(u \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\lambda}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_D + \Phi \quad (\text{Gl. 5.16})$$

Der Dissipationsterm berücksichtigt dem System durch irreversible Prozesse, wie zum Beispiel durch Reibung, zugeführte Energie.

5.3.2 Wärmetransport in porösen Medien

Der Wärmetransport in porösen Medien setzt sich aus einem Wärmetransport durch das Gas und dem Wärmetransport innerhalb der komplexen Feststoffstruktur zusammen. Der Wärmetransport durch das Gas erfolgt hierbei analog zu Kapitel 5.3.1 durch Wärmeleitung und Konvektion. Der Wärmetransport in der Feststoffstruktur erfolgt durch Wärmeleitung. Eine mögliche Vereinfachung ist die Verwendung einer effektiven Wärmeleitfähigkeit für das gesamte poröse Medium auf Basis der jeweiligen Volumenanteile:

$$\lambda_{\text{eff.}} = \varepsilon \cdot \lambda_{\text{Fluid}} + (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_{\text{Solid}} \quad (\text{Gl. 5.17})$$

Diese Vereinfachung vernachlässigt die Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von der komplexen dreidimensionalen Struktur der Feststoffmatrix [121].

5.4 Chemische Reaktion

Die Modellierung der chemischen Reaktionen erfolgt in Anlehnung an die Kapitel 4.4 experimentell ermittelten Kinetiken. Da sich sowohl positive als auch negative Reaktionsordnungen ergeben, müssen aus mathematischen Gründen alle Konzentrationen, die in der Kinetik berücksichtigt werden, größer eins sein. Aus diesem Grund werden die Kinetiken aus Kapitel 4.4 auf die Partialdrücke umgestellt und Partialdrücke kleiner eins über geeignete programmiertechnische Maßnahmen verarbeitet. Partialdrücke kleiner eins entsprechen bei

den vorliegenden Systemdrücken extrem geringen Konzentrationen. Die Kinetiken der Wasserstoff- beziehungsweise der Methanoxidation können demnach wie folgt formuliert werden:

$$r_{\text{H}_2} = k_{\infty} \cdot \exp\left\{\frac{E_{\text{A,H}_2}}{R \cdot T}\right\} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,75} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{-0,25} \quad (\text{Gl. 5.18})$$

$$r_{\text{CH}_4} = k_{\infty} \cdot \exp\left\{\frac{E_{\text{A,CH}_4}}{R \cdot T}\right\} \cdot p_{\text{CH}_4}^{0,25} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1,0} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1,0} \quad (\text{Gl. 5.19})$$

Bei der Wasserstoffoxidation wird der Einfluss des Wassers durch die Extrapolation der in Kapitel 4.4.2 ermittelten Produktwasserlimitierung über den gesamten Konzentrationsbereich berücksichtigt. Bei der Methanoxidation wird zur Beschreibung des Einflusses des Wassers die Reaktionsordnung der Produktwasserlimitierung verwendet, wenn kein Wasser im Eduktstrom ist. Ist Wasser im Edukt des Katalytbrenners enthalten, wird der Wassereinfluss mittels der für das Wasser bestimmten Reaktionsordnung beschrieben.

6 Simulationsrechnungen

In den folgenden Unterkapiteln sollen Ergebnisse von Simulationsrechnungen zur Thermohydraulik und zur Totaloxidation der brennbaren Komponenten eines Anodenrestgases vorgestellt und diskutiert werden. Alle Simulationsrechnungen wurden dreidimensional durchgeführt. Die dreidimensionale Geometriebeschreibung erfordert aufgrund der größeren Anzahl an notwendigen Kontrollvolumina längere Rechenzeiten, allerdings verändert sich zwischen der zwei- und dreidimensionalen Geometriebeschreibung das Verhältnis des Volumens respektive der Fläche der porösen Katalysatorstruktur zum Gesamtvolumen beziehungsweise zur Gesamtfläche. Der erhöhte Rechenaufwand ist somit für die Simulationsrechnungen zur katalytischen Oxidation zu akzeptieren. Die Rechnungen zur Thermohydraulik erfolgen aus Konsistenzgründen dreidimensional. Bei der Thermohydraulik liegt ein besonderer Schwerpunkt auf der Minimierung des Druckverlustes, da der Druckverlust bei der Auslegung thermischer Apparate die limitierende Größe darstellt. Bei chemischen Reaktoren wird neben der isothermen Reaktionsführung, die zum Beispiel technisch durch eine Siedewasserkühlung realisiert werden kann, die adiabate Temperaturführung betrachtet. Für alle untersuchten Größen erfolgt in einem ersten Schritt die Validierung der getroffenen Modellannahmen durch den Vergleich von Simulationsergebnissen mit experimentellen Daten.

6.1 Simulationsrechnungen zur Thermohydraulik

6.1.1 Modellverifikation

Für die Simulationsrechnungen zum Druckverlust wird entsprechend der experimentellen Gegebenheiten von der Strömung von Luft bei Umgebungstemperatur ausgegangen. Die geometrischen Modelle entsprechen weitestgehend dem experimentellen Aufbau, wobei die Länge der Zu- und Ableitungen mit kreisförmigem Strömungsquerschnitt zur Begrenzung der Gittergröße und damit der notwendigen Rechenzeit auf 5 mm verkürzt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit wird senkrecht zur Strömungsrichtung vorgegeben. Das Strömungsprofil am Eintritt entspricht bei dieser Randbedingung einer Kolbenströmung. Die Ausbildung des laminaren, parabolischen Strömungsprofils erfolgt innerhalb der betrachteten Kanalströmung. Bild 6.1 stellt Ergebnisse von Simulationsrechnungen experimentell bestimmten Druckverlusten für vier unterschiedliche Kanalgeometrien gegenüber. Die für die Simulation gewählten Strömungsgeschwindigkeiten entsprechen zum Teil *Re*-Zahlen größer 2.320. Der in Kapitel 3.1.3 dargestellte frühere laminar-turbulente Strömungsumschlag bei kleineren Strukturen bleibt bei der Wahl der Strömungsgeschwindigkeit unberücksichtigt. Die Extrapolation des Modells in das Übergangsgebiet soll die Modellgrenzen aufzeigen.

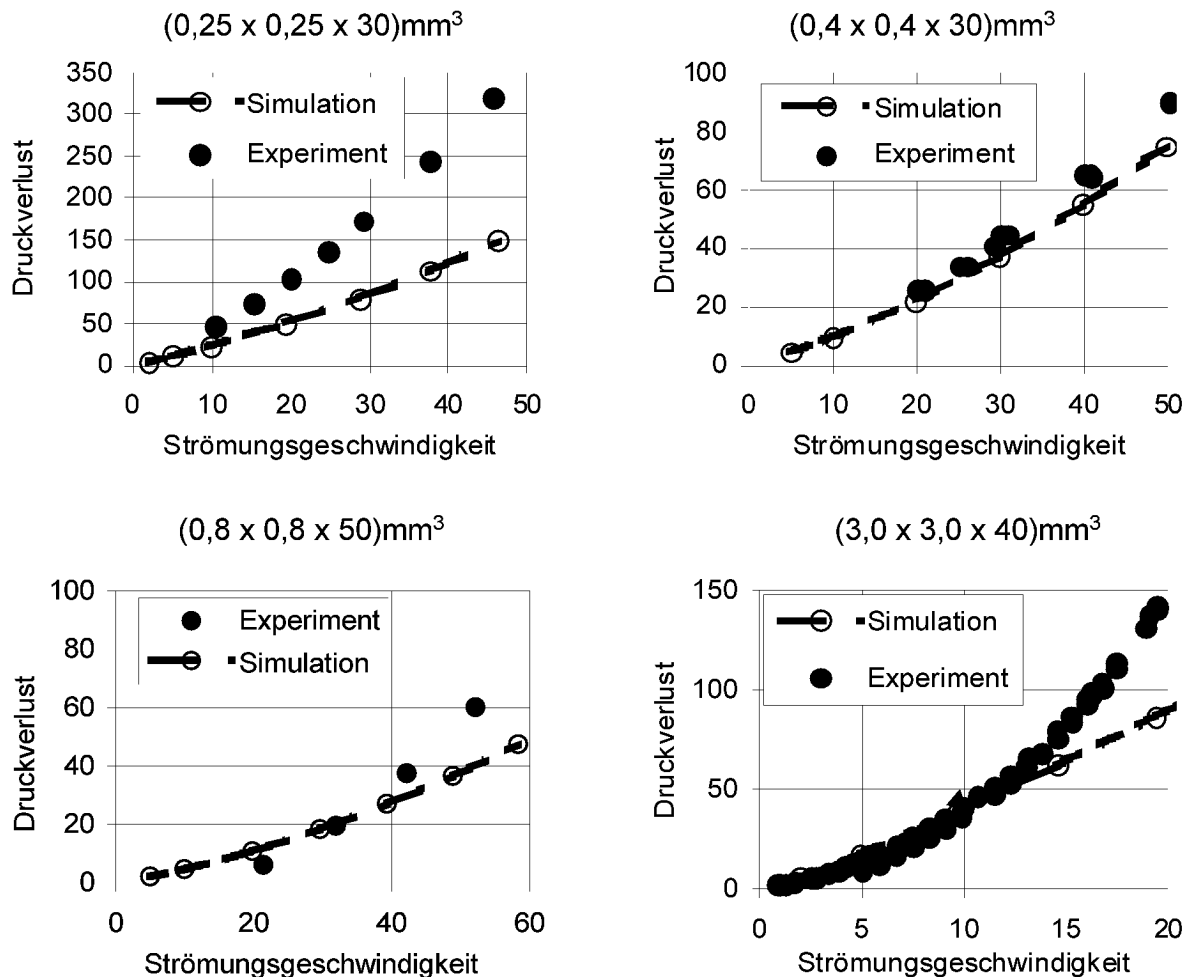


Bild 6.1: Vergleich experimenteller Druckverluste mit Ergebnissen von Simulationsrechnungen für unterschiedliche Strukturabmessungen (Druckverlust in mbar, Strömungsgeschwindigkeit in m/s)

Bei einer Kanalgeometrie von $(0,25 \times 0,25 \times 30) \text{ mm}^3$ (Bild 6.1, links oben) sind bereits ab Geschwindigkeiten von über 10 m/s signifikante Abweichungen zwischen den Simulationsrechnungen und den experimentellen Daten festzustellen. Diese Abweichungen sind auf einen schadhafte Versuchsträger zurückzuführen. Im Gegenlichtmikroskop zeigen sich eine leichte Deformation der Kanalstruktur und ein Spalt entlang der Lötnaht. Dieser führt wahrscheinlich über die Ausbildung von Sekundärströmungen, die sich bis in den Strömungskern hinein auswirken, zu höheren Druckverlusten bei den Experimenten. Eine Verletzung der Modellannahme der laminaren Strömung kann bei *Re*-Zahlen unter 200 als Ursache für die Abweichungen ausgeschlossen werden, auch wenn ein früherer laminar-turbulenter Strömungsumschlag (Kapitel 3.1.3) in Betracht gezogen wird.

Bei einer Kanalgeometrie von $(0,4 \times 0,4 \times 30) \text{ mm}^3$ (Bild 6.1, rechts oben) kann zwischen den Simulationsrechnungen und den experimentellen Daten eine zufrieden stellende Übereinstimmung festgestellt werden. Ab einer Geschwindigkeit von über 40 m/s deuten sich immer größer werdende Abweichungen zwischen Simulation und Experiment an. Diese Geschwindigkeiten entsprechen einer *Re*-Zahl von größer 1.000. Dies entspricht dem *Re*-Zahlbereich,

in dem sich bei den Experimenten der laminar-turbulente Strömungsumschlag bei der betrachteten Kanalgeometrie andeutet (Bild 3.2). Die sich bereits vor dem vollständigen Umschlag der Strömung ausbildenden Sekundärströmungen, die den Druckverlust erhöhen, können bei dem verwendeten Modell durch die Simulationsrechnungen nicht abgebildet werden. Zudem wird die im Modell zugrunde gelegte Inkompressibilität der Strömung zunehmend verletzt und die *Ma*-Zahlen bewegen sich in einer Größenordnung zwischen 0,1-0,3.

Bei einer Kanalgeometrie von $(0,8 \times 0,8 \times 30) \text{ mm}^3$ (Bild 6.1, links unten) sind ab Strömungsgeschwindigkeiten oberhalb von 40 m/s höhere Abweichungen zwischen den Simulationsrechnungen und den experimentellen Daten festzustellen. Geschwindigkeiten oberhalb von 40 m/s entsprechen bei Raumtemperatur *Re*-Zahlen größer 2.000 und damit einer Größenordnung des laminar-turbulenten Strömungsumschlages. Erste sich bei den Experimenten ausbildende Sekundärströmungen erhöhen den Druckverlust, sind bei den Simulationsrechnungen entsprechend der getroffenen Annahmen hingegen nicht berücksichtigt. Im Weiteren überschreitet die *Ma*-Zahl 0,1, so dass die Annahme der Inkompressibilität ebenfalls in steigendem Maße verletzt wird. Der kompressible Charakter des Gases kann allerdings nicht ursächlich für die Größe der Abweichungen sein, da stichpunktartig durchgeführte Simulationsrechnungen mit einem kompressiblen, idealen Gas lediglich einen um circa 10 % höheren Druckverlust voraussagen, der auf die zu leistende Kompressionsarbeit zurückzuführen ist.

Bei einer Kanalgeometrie von $(3,0 \times 3,0 \times 40) \text{ mm}^3$ (Bild 6.1, rechts unten) zeigt sich bis zu einer Geschwindigkeit von circa 14 m/s eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Simulationsrechnungen und den experimentellen Daten. Bei höheren Geschwindigkeiten werden die Abweichungen größer. Dies kann auf eine Verletzung der Modellannahme der laminaren Strömung zurückgeführt werden. Bei einer Geschwindigkeit von 14 m/s ergibt sich bei den vorliegenden Verhältnissen eine *Re*-Zahl von circa 2.800. Die Strömung kann sich somit bereits im Übergangsbereich zur turbulenten Strömung befinden. Die in diesem Bereich auftretenden Sekundärströmungen, die eine Erhöhung des Druckverlustes hervorrufen, werden durch die Simulation nicht berücksichtigt, wodurch zu niedrige Druckverluste durch die Simulationsrechnungen vorausgesagt werden.

Insgesamt kann somit eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsrechnungen festgestellt werden. Abweichungen resultieren aus experimentellen Schwierigkeiten und den Grenzen der verwendeten Modellannahmen. Die Auslegung und Optimierung von mikrostrukturierten Apparaten ist hinsichtlich der elementaren Größe des Druckverlustes bei den untersuchten Größenordnungen der Strukturen und geeigneter Modellgestaltung mit den Mitteln der fluiddynamischen Modellierung möglich. Eine Anpassung der bei der Ableitung der *Navier-Stokes*-Gleichung getroffenen Annahmen, wie zum Beispiel der Haftbedingung an einer Feststoffoberfläche, ist nicht notwendig.

Experimentelle Ergebnisse und Ergebnisse von Simulationsrechnungen bezüglich des Wärmeübergangs vergleicht Bild 6.2 in der dimensionslosen Darstellung in Form der *Nu*-Zahl

als Funktion der Re -Zahl für zwei unterschiedliche hydraulische Durchmesser (0,4 und 0,8 mm). Die geometrischen Modelle entsprechen denen, die bei der Simulation des Druckverlustes eingesetzt wurden. Als thermische Randbedingung wird in Anlehnung an die experimentellen Gegebenheiten eine konstante Wandtemperatur angenommen. Die Eintrittstemperatur der Luft in den Kanal beträgt bei den Simulationsrechnungen 20 °C. Über eine geeignete Wahl der weiteren Randbedingungen am Eintritt kann bei den Simulationsrechnungen im Gegensatz zu den Experimenten gewährleistet werden, dass das Gas mit dieser geringen Temperatur in den Kanal eintritt. Die experimentellen Daten sind für Versuchsträger unterschiedlicher Längen aufgetragen. Im Weiteren sind Nu -Zahlen dargestellt, die sich über konventionelle Berechnungsvorschriften ergeben (Gleichungen 3.11 und 3.12).

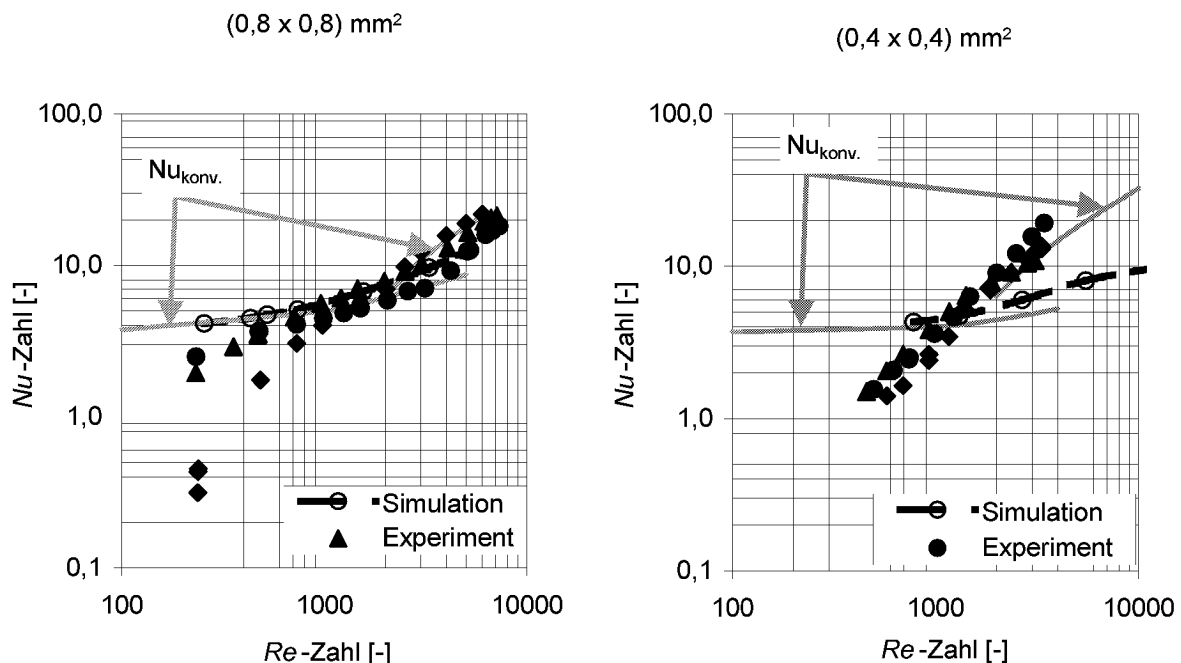


Bild 6.2: Vergleich experimenteller und simulierter Nu -Zahlen als Funktion der Re -Zahl (Experimentelle Daten bei unterschiedlichen Längen)

Die Simulationsrechnungen sagen unabhängig vom betrachteten Strömungsquerschnitt einen leichten Anstieg der Nu -Zahlen bei steigender Re -Zahl voraus. Im Bereich laminarer Strömungen kann dies mit den verbesserten thermischen Eigenschaften der Ein- und Anlaufströmung begründet werden, deren Länge mit steigender Geschwindigkeit zunimmt. Werden Simulationsergebnisse mit experimentellen Werten bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,8 mm verglichen (Bild 6.2, links), sind die Simulationen nur im mittleren Re -Zahlbereich in der Lage, die experimentellen Ergebnisse korrekt wiederzugeben. Größere Abweichungen werden bei kleinen Re -Zahlen ($< \text{circa } 900$) und im Bereich höherer Re -Zahlen ($> \text{circa } 2.500$) festgestellt. Die gegenüber der Simulation größeren, experimentell bestimmten Wärmeübergangskoeffizienten bei hohen Re -Zahlen folgen aus der Verletzung der Modellannahme der laminaren Strömung. Dies bestätigt die gute Wiedergabe der Messwerte durch die konventionelle Berechnungsvorschrift nach *Gnielinski* (Gleichung 3.12). Der Wärmeübergang verbessert sich infolge eines radialen Massentransportes, der durch laminare Simulationsrechnungen nicht erfasst werden kann. Im Bereich kleiner Re -Zahlen

folgen die Abweichungen aus der in Kapitel 3.1.4 diskutierten Problematik bei der Auswertung der experimentellen Daten über ein integrales Konzept für die gesamte Versuchsstrecke. Die experimentell bestimmten Nu -Zahlen sind zu klein. Diese Problematik ist prinzipiell auch bei den Simulationsrechnungen existent, verschiebt sich aber infolge geringerer Gaseintrittstemperaturen zu kleineren Re -Zahlen. Dass die Simulationsrechnungen mit der Theorie konsistente Ergebnisse liefern, zeigt der Vergleich mit theoretisch berechneten Nu -Zahlen (Gleichung 3.11). Betrachtet man einen hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm (Bild 6.2, rechts), können die experimentell bestimmten Wärmeübergangskoeffizienten über den gesamten untersuchten Re -Zahlbereich nicht durch die Simulationsrechnungen wiedergegeben werden. Im Bereich kleiner Re -Zahlen begründet sich dies analog zum größeren Strömungsquerschnitt mit den Problemen bei der Auswertung der experimentellen Daten. Die fehlende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei Re -Zahlen größer 1.000 bis 2.000 folgt aus dem Übergang der Strömung in das turbulente Strömungsregime, der durch die Simulationsrechnungen bei dem verwendeten Modell nicht abgebildet werden kann und bei kleineren Strukturabmessungen bereits bei Re -Zahlen unterhalb von 2.300 erfolgt (Kapitel 3.1.3). Dies bestätigt die gute Übereinstimmung der experimentellen Nu -Zahlen mit Nu -Zahlen, die mit der Gleichung von *Gnielinski* berechnet werden (Gleichung 3.12). Auch die wärmetechnische Auslegung und Optimierung von mikrostrukturierten Apparaten ist bei geeigneter Modellgestaltung mit den Mitteln der fluiddynamischen Modellierung möglich.

6.1.2 Optimierungspotenziale für mikrostrukturierte Apparate

Der Druckverlust ist, wie in Kapitel 3 dargestellt, eine kritische Größe bei der Auslegung von mikrostrukturierten Apparaten für die mobile Anwendung. Im Folgenden sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, durch vergleichsweise einfache Geometrieänderungen, den Druckverlust zu verringern. Neben dem hydraulischen Durchmesser sind der Ein- und der Auslauf, das Aspektenverhältnis – definiert als das Verhältnis der Seitenlängen eines rechteckigen Strömungsquerschnittes – und die Länge wesentliche Einflussgrößen auf den Druckverlust. Die Kanallänge ist hierbei nur bedingt frei wählbar, da sie durch weitere Randbedingungen bestimmt wird, wie zum Beispiel einer definierten Temperaturänderung des strömenden Fluids. Die Kanallänge stellt trotzdem ein gewisses Potenzial dar, weil die Verweilzeit durch eine intensivere Parallelisierung von kürzeren Kanälen konstant gehalten werden kann.

Bild 6.3 zeigt den Einfluss unsteter Querschnittsänderungen am Ein- und Austritt auf den Druckverlust in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Größe der Querschnittsänderung wird von der Gestaltung des Übergangs von den makroskopischen Zu- und Ableitungen auf eine Vielzahl von Mikrokanälen bestimmt.

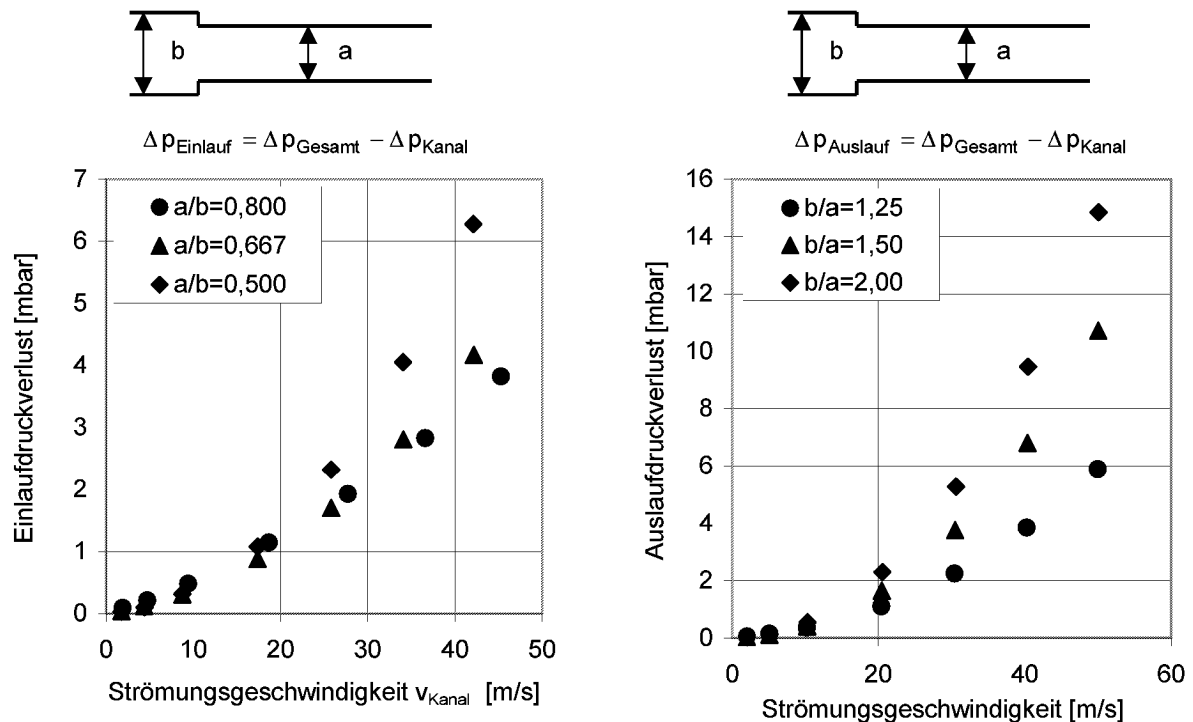


Bild 6.3: Einfluss der Ein- und Auströmgeometrie auf den Druckverlust

Wie Bild 6.3 verdeutlicht, können sowohl die Druckverluste infolge der Einstromung als auch der Ausstromung unabhängig vom entsprechenden Längenverhältnis a/b bei Geschwindigkeiten unterhalb von 10 m/s vernachlässigt werden. Mit zunehmender Geschwindigkeit gewinnen diese zusätzlichen Druckverluste an Bedeutung. Es ist eine nicht-lineare Abhängigkeit zu festzustellen. Der additiv aufzubringende Druckverlust steigt bei zunehmender Größe der Querschnittsänderung stark an. Der Einfluss der Querschnittserweiterung am Austritt weist hierbei deutlich höhere Werte auf. Dies kann in Teilen auf die Auswertung der Daten zurückgeführt werden, da die Strahlkontraktion am Eintritt als eine wesentliche Ursache für den Einlaufdruckverlust dem Kanal zugeschrieben wird. Die Strahlaufweitung bei der Querschnittserweiterung wird hingegen vollständig bei der Querschnittsänderung berücksichtigt.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 m/s und einer Querschnittserweiterung von $b/a=2$ ergibt sich bei einem Druckverlust des Kanals von circa 73 mbar ein zusätzlicher Druckverlust infolge der Ausströmung von 15 mbar. Wird zusätzlich der Einlauf bei der gleichen Geometrie berücksichtigt, summieren sich die Ein- und Auslaufverluste auf circa $\frac{1}{4}$ des gesamten Druckverlustes. Die Prozentangaben beziehen sich auf einen Kanal der Dimension $(0,4 \times 0,4 \times 50) \text{ mm}^3$. Bei einer Reduktion der Länge nimmt der prozentuale Anteil weiter zu, da die Ein- und Ausströmdruckverluste nicht maßgeblich von der Kanalströmung beeinflusst werden. Möglichst geringe Querschnittsänderungen sind daher sowohl am Ein- als auch Austritt apparativ umzusetzen. Eine Verringerung des Verhältnisses auf 0,8 am Eintritt und entsprechend einer gleichen Geometrie auf 1,25 am Austritt reduziert bei einer Geschwindigkeit von 50 m/s den additiven Druckverlust auf lediglich 12 % des Gesamtdruckverlustes.

Bild 6.4 zeigt als weitere geometrische Einflussfaktoren den Druckverlust für unterschiedliche Längen sowie den volumenspezifischen Druckverlust für verschiedene Aspektenverhältnisse bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm. Ein- und Auslaufverluste sind bei diesen Simulationen über eine geeignete Geometriebeschreibungen ausgeschlossen.

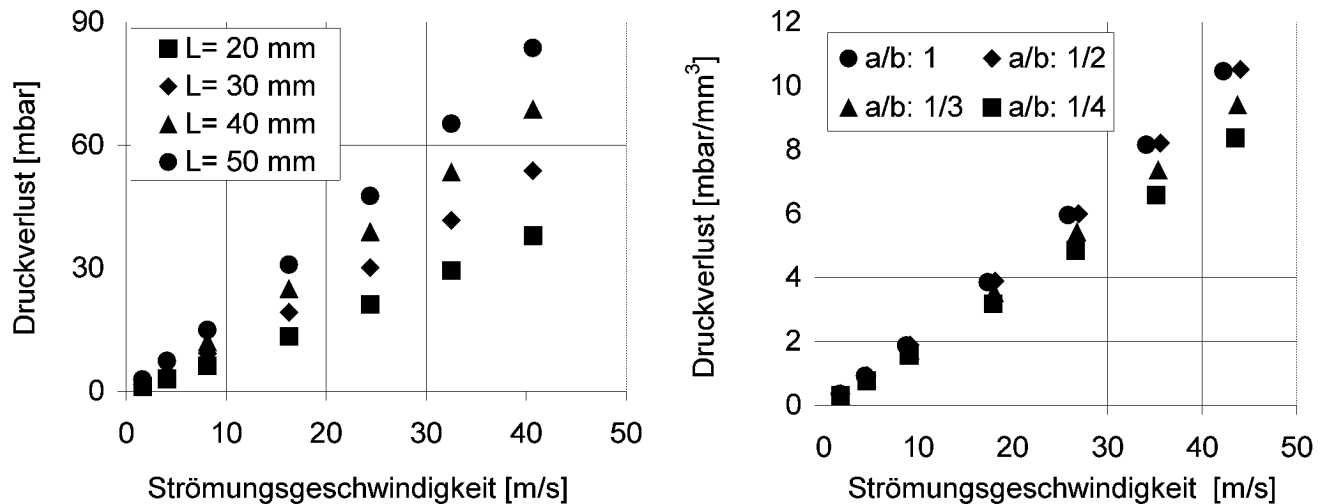


Bild 6.4: Weitere geometrische Einflussfaktoren

Wie Bild 6.4 verdeutlicht können bei Strömungsgeschwindigkeiten unterhalb von 10 m/s infolge der geringen Druckverluste keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten wird sowohl bei der Länge als auch beim Aspektenverhältnis ein Optimierungspotenzial ersichtlich.

Der Druckverlust nimmt bei kürzeren Kanälen ab. Wird die Kanallänge bei einer Geschwindigkeit von 40 m/s von 50 auf 20 mm reduziert, verringert sich der Druckverlust von circa 80 auf 40 mbar. Aufgrund des zunehmenden Einflusses der Anlaufströmung skaliert der Druckverlust nicht wie bei einer vollausgebildeten Rohrströmung linear mit der Länge. Durch kürzere Kanäle kann der Druckverlust deutlich gesenkt werden, so dass hinsichtlich der Minimierung des Druckverlustes eine größere Anzahl paralleler dafür aber kürzerer Kanäle bei der Apparatekonstruktion anzustreben ist.

Hinsichtlich des Aspektenverhältnisses nimmt der volumenspezifische Druckverlust auch bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten nur mäßig ab. Bei Geschwindigkeiten oberhalb von 40 m/s kann der volumenspezifische Druckverlust um 20 % gesenkt werden, wenn die Kanalgeometrie ausgehend von einem quadratischen Strömungsquerschnitt auf einen rechteckigen Strömungsquerschnitt mit einem Aspektenverhältnis von 1:4 verändert wird. Der geringere Druckverlust kann [54] nach auf eine Abnahme der reibungsbehafteten Oberfläche im Verhältnis zum Eduktvolumen zurückgeführt werden. Die Abnahme des volumenbezogenen Druckverlustes können ein Grund für die in der Literatur aufgeführten zum Teil sehr großen Aspektenverhältnisse von mikrostrukturierte Apparaten sein, wie zum Beispiel in [68]. Insgesamt ist der Einfluss eher gering, so dass das Aspektenverhältnis bei der Druckverlustminimierung nicht vorrangig betrachtet werden muss.

Die wesentlichste Einflussgröße auf den Druckverlust ist der hydraulische Durchmesser, wie Bild 6.5 verdeutlicht. Bild 6.5 zeigt den längenspezifischen Druckverlust unterschiedlicher Strömungsquerschnitte als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit. Ein massiver Einfluss der Strukturabmessung lässt sich bereits aus theoretischen Überlegungen ableiten. Neben den spezifischen Druckverlusten sind in der rechten Abbildung von Bild 6.5 die korrespondierenden, längenspezifischen Temperaturänderungen als Funktion des hydraulischen Durchmessers und der Strömungsgeschwindigkeit dargestellt. Dies soll visualisieren, dass bei einer einseitigen Minimierung des Druckverlustes die Wärmeübergangseigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Für die Simulation der längenspezifischen Temperaturänderung wird in Anlehnung an die experimentellen Gegebenheiten von einer konstanten Wandtemperatur (200 °C) ausgegangen. Eine Erwärmung des Gases vor dem Eintritt in den Kanal ist über eine geeignete Wahl der weiteren Randbedingungen ausgeschlossen.

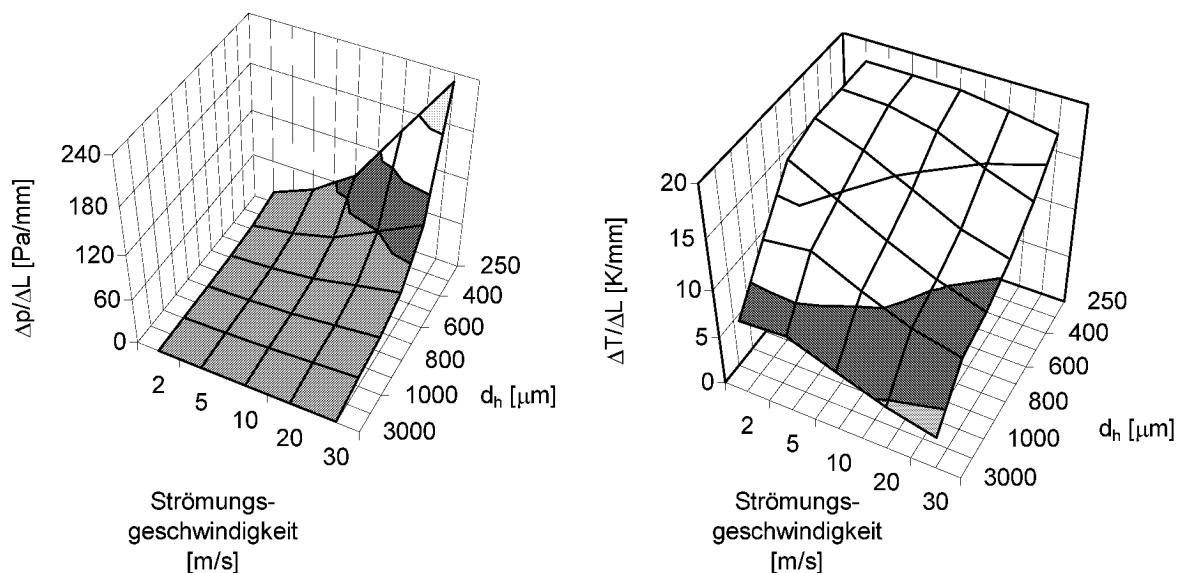


Bild 6.5: Änderungen des spezifischen Druckverlustes und der spezifischen Temperaturänderung bei Reduktion der charakteristischen Längenabmessung für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten

Der längenspezifische Druckverlust steigt bei einer Reduktion des Strömungsquerschnittes stark an. Dies zeigt sich bereits bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten von 2-5 m/s merklich. Die Zunahme verstärkt sich bei steigenden Strömungsgeschwindigkeiten und bei geringeren hydraulischen Durchmessern weiter. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 m/s erhöht und einer Reduktion des Strömungsquerschnittes von (0,8 x 0,8) auf (0,6 x 0,6) mm² erhöht sich der längenspezifische Druckverlust um einen Faktor von circa 1,7. Wird der Strömungsquerschnitt von (0,6 x 0,6) auf (0,4 x 0,4) mm² verringert, verdoppelt sich der längenspezifische Druckverlust. Beim Übergang von 0,4 auf 0,25 mm Kantenlänge ist der Druckverlust bei der kleineren Strukturabmessung bereits um das 2,5-fache höher als bei dem größeren freien Strömungsquerschnitt. Die Steigerungen bei der längenspezifischen Temperaturänderung liegen hingegen nur in einer Größenordnung von circa 10-20 %. Bei kleinen Geschwindigkeiten und geringen hydraulischen Durchmessern bildet sich bei der

spezifischen Temperaturänderung ein Plateau aus. Dies resultiert aus dem Erreichen der maximal möglichen spezifischen Temperaturänderung bei den gewählten Randbedingungen. In diesem Bereich werden die bei abnehmenden Strukturabmessungen verbesserten Wärmeübertragungseigenschaften durch die Simulationsrechnungen nicht korrekt wiedergegeben. Eine weitere Zunahme der spezifischen Temperaturänderung ist bei der Wahl anderer Randbedingungen für die Simulationsrechnungen zu erwarten. Aus dem überproportionalen Anstieg des Druckverlustes in Verbindung mit sich langsamer verbessernden Wärmeübertragungseigenschaften folgt, dass bei der Thermohydraulik mit Hinblick auf ein Gesamtoptimum eine übermäßige Miniaturisierung von Mikrostrukturen nicht sinnvoll ist. Da der Druckverlust besonders signifikant bei hydraulischen Durchmessern kleiner 0,4 mm ansteigt, liegen günstige Abmessungen von Mikrostrukturen bei der Auslegung von thermischen Apparaten wahrscheinlich in einer Größenordnung größer 0,4 und kleiner 1 mm.

6.2 Simulationsrechnungen zur katalytischen Oxidation

Die Simulation isothermer Reaktoren erfolgt in zwei Schritten. In einem ersten Schritt werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit experimentellen Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen verglichen und die Konzentrationsverläufe auf ihre Konsistenz geprüft. In einem zweiten Schritt werden Umsatz-Temperaturkurven simuliert und die Ergebnisse korrespondierenden experimentellen Daten gegenübergestellt. Dies wird für die beiden bei einem Katalytbrenner eines Abgasnachbehandlungssystems relevanten Komponenten Wasserstoff und Methan durchgeführt. Da, wie in Kapitel 5.4 aufgeführt, die kinetischen Ansätze auf die Partialdrücke umgestellt werden müssen, ist die Verwendung der experimentell bestimmten prä-exponentiellen Faktoren nicht möglich. Aus diesem Grund erfolgt für die Wasserstoff- und die Methanoxidation eine Anpassung des prä-exponentiellen Faktors an einen experimentellen Datenpunkt der jeweiligen kinetischen Experimente. Nach dieser einmaligen Anpassung wird der prä-exponentielle Faktor auf seinem neuen Wert konstant gesetzt und alle weiteren Simulationsrechnungen mit dem angepassten prä-exponentiellen Faktor durchgeführt.

6.2.1 Isotherme Wasserstoffoxidation

Bild 6.6 vergleicht experimentell bestimmte Austrittskonzentrationen mit Simulationsergebnissen für drei unterschiedliche Eintrittskonzentrationen und einen Temperaturbereich zwischen circa 360 bis 450 K. Die Anpassung des prä-exponentiellen Faktors erfolgte bei einer Temperatur von 360 K und einer Eintrittskonzentration von 5 Vol.-% Wasserstoff.

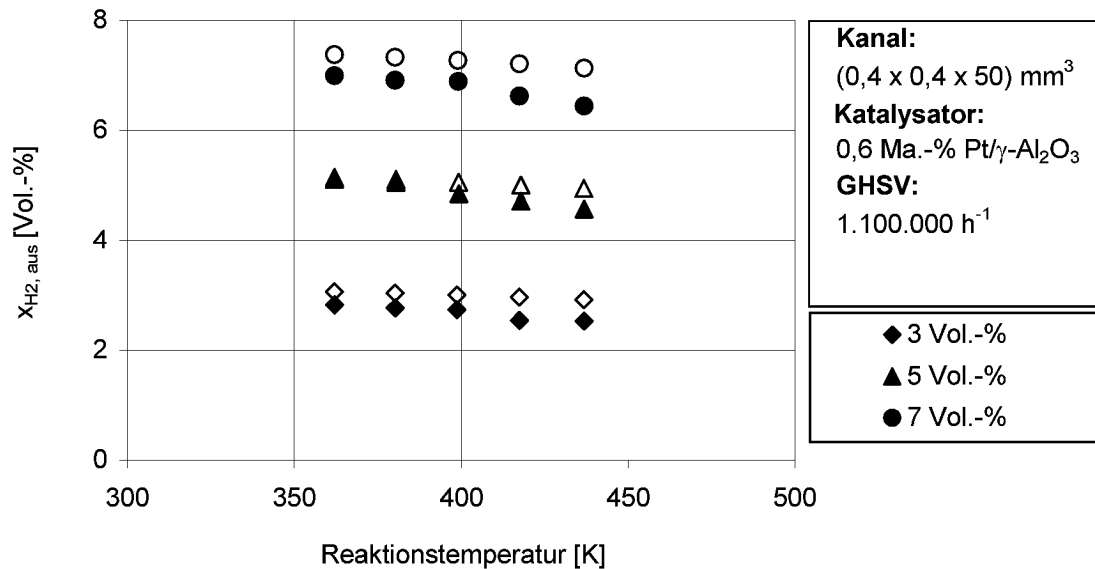


Bild 6.6: Vergleich experimenteller Austrittskonzentrationen mit Ergebnissen von Simulationsrechnungen

Der Fehler ist für den Datenpunkt, bei dem die Anpassung des prä-exponentiellen Faktors durchgeführt wurde, mit circa 0,6 % am geringsten. Auch bei den weiteren 14 untersuchten Datenpunkten kann eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen den experimentellen Austrittskonzentrationen und den Simulationsergebnissen festgestellt werden. Der mittlere Fehler beträgt circa 7,8 % und liegt damit im Bereich der experimentellen Schwankungsbreite. Der maximale Fehler beträgt 16,8 %. Beispielhaft für eine Eintrittskonzentration von circa 3 Vol.-% Wasserstoff und eine Temperatur von 160 °C sind in Bild 6.7 die Konzentrationsprofile des Wasserstoffes und des Produktwassers dargestellt, die sich auf der Modellmittelachse ausbilden.

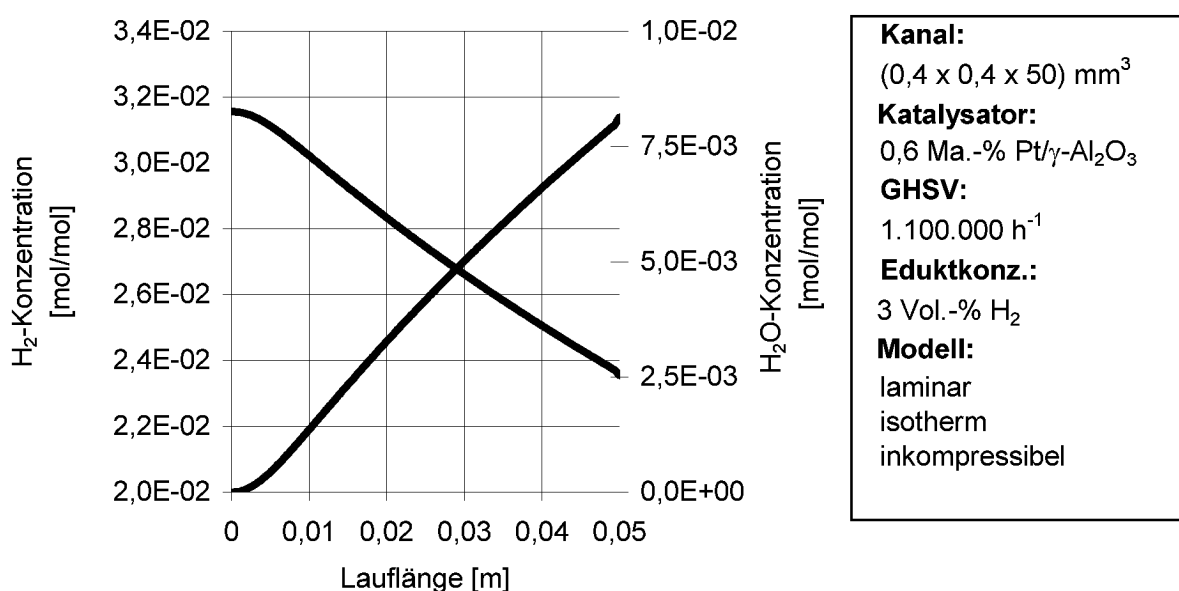


Bild 6.7: Konzentrationsprofile entlang der Modellmittelachse bei der Simulation der isothermen Wasserstoffoxidation

Bild 6.7 zeigt über einen weiten Bereich eine nahezu lineare Abnahme der Wasserstoffkonzentration und korrespondierend hierzu eine lineare ansteigende Wasserkonzentration mit zunehmender Lauflänge im Reaktor. Lediglich direkt am Reaktoreintritt bildet sich bei der jeweiligen Spezies ein Plateau aus und die Konzentrationen verharren auf ihrem anfänglichen Niveau. Der lineare Verlauf erklärt sich zum einen aus der isothermen Reaktionsführung und zum anderen aus den sehr geringen Konzentrationsänderungen, die in der Kinetik implementierte Konzentrationsabhängigkeiten noch nicht signifikant werden lassen. Die Plateaus am Eintritt folgen aus der geometrischen Lage der dargestellten Konzentrationsprofile auf der Modellmittelachse. Am Eintritt ist entsprechend der Randbedingung die Wasserstoffkonzentration über den gesamten Strömungsquerschnitt konstant, so dass unmittelbar am Eintritt auf der Mittelachse des Modells noch keine Triebkraft für den diffusiven Stofftransport existiert. Die Wasserstoffkonzentration bleibt konstant. Mit zunehmender Lauflänge bildet sich infolge der Reaktion des Wasserstoffes in der Katalysatorschicht ein Konzentrationsgradient aus und die Konzentration auf der Mittelachse des Modells nimmt ab. Die Simulationsrechnungen zeigen somit bei konsistenten Konzentrationsverläufen eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen von kinetischen Experimenten.

Im zweiten Schritt wird eine experimentell bestimmte Umsatz-Temperaturkurve simuliert. Die Versuchsbedingungen bei den kinetischen Experimenten werden in dem Bestreben ausgewählt, geringe Umsätze zu realisieren (Kapitel 4.4.1). Wird ausgehend von diesen Versuchsbedingungen das Umsatz-Temperaturverhalten simuliert, entspricht dies einer Extrapolation der kinetischen Daten in einen anderen Temperaturbereich. Die kinetischen Parameter können, müssen aber nicht, ihre Gültigkeit bei diesen in der Regel höheren Temperaturen beibehalten. Bild 6.8 zeigt Simulationsergebnisse zum Umsatz-Temperaturverhalten und stellt ihnen experimentelle Ergebnisse gegenüber.

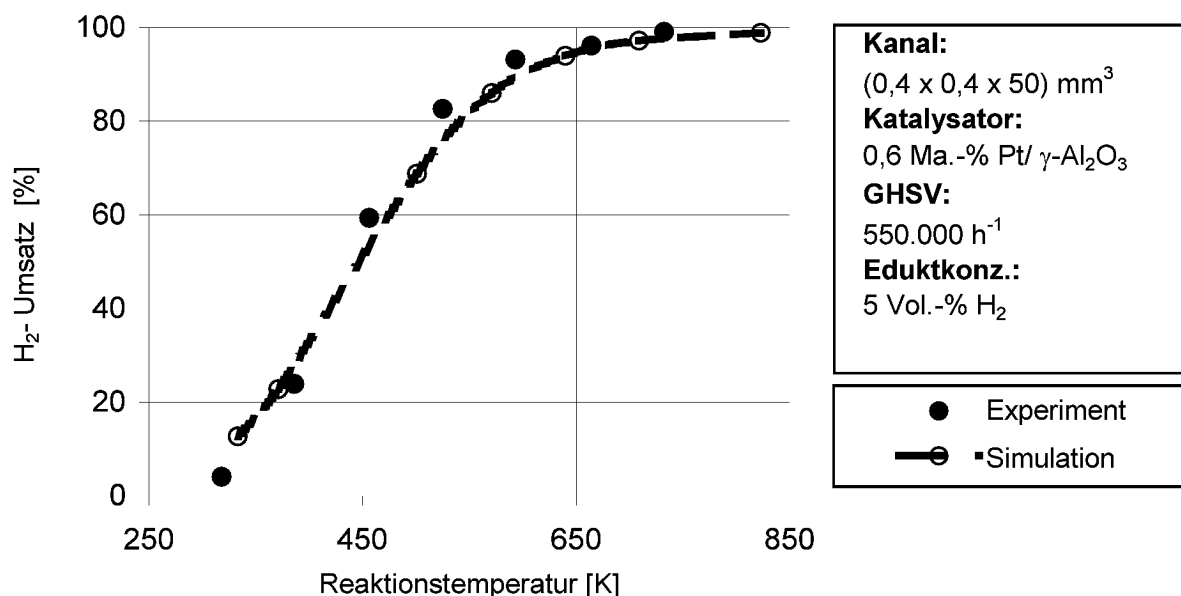


Bild 6.8: Vergleich simulierter und experimenteller Umsätze als Funktion der Reaktionstemperatur

Wie Bild 6.8 zeigt, kann eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Ergebnissen der Simulationsrechnungen festgestellt werden. Auch die simulierte Kinetik zündet bei annähernd Raumtemperatur und bildet die charakteristische so genannte S-kurvenförmige Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur aus. Bei hohen Temperaturen ist der Stofftransport zunehmend limitierend und die Umsätze steigen weniger stark an, wenn die Temperatur weiter erhöht wird. Der bei den Simulationen auch bei annähernd 850 K im Gegensatz zu den experimentellen Daten noch unvollständige Wasserstoffumsatz folgt aus der hohen Auflösung bei den Simulationsrechnungen. Bei den Simulationen ergeben sich Austrittskonzentrationen, die bei den Experimenten messtechnisch aufgrund der Nachweisgrenze der verwendeten Analytik nicht mehr nachgewiesen werden können und somit für die Experimente ein vollständiger Umsatz berechnet wird.

Um das Modell mit den extrapolierten kinetischen Parametern weiter auf seine Plausibilität zu prüfen, werden relevante Betriebsparameter variiert. Um die Anzahl der benötigten Simulationsrechnungen zu begrenzen, wird ein einfacher so genannter 2^3 -Versuchsplan nach [122] für die Betriebsparameter Temperatur, Eintrittskonzentration und Raumgeschwindigkeit aufgestellt. Bild 6.9 zeigt die Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen in Form der sich ergebenden Regressionsebenen, die für die statistische Versuchsplanung charakteristisch sind.

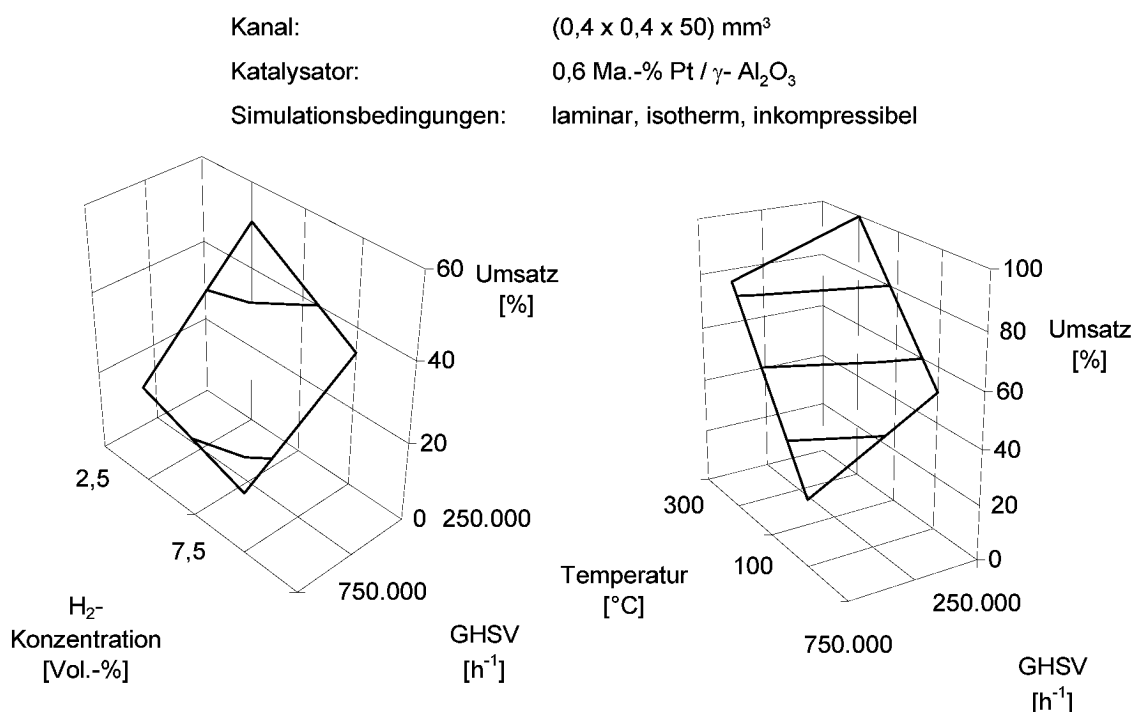


Bild 6.9: Einfluss der Raumgeschwindigkeit, Temperatur und der Eintrittskonzentration auf den Wasserstoffumsatz

Bei der isothermen Simulation zeigt sich lediglich ein geringer Konzentrationseinfluss. Der Umsatz nimmt trotz einer positiven Reaktionsordnung des Wasserstoffes leicht mit steigender Konzentration ab. Dies kann entweder auf die bei höheren Eintrittskonzentrationen größere Bezugsgröße bei der Umsatzberechnung oder auf die Kompensation des positiven Einflusses höherer Wasserstoffkonzentrationen durch den negativen Einfluss

größerer Produktwassermengen zurückgeführt werden. Die umgesetzte Stoffmenge nimmt zu. Die Raumgeschwindigkeit hat im Vergleich zur Konzentration einen stärkeren Einfluss auf den Umsatz. Die Reduktion der GHSV um einen Faktor 3 auf 250.000 h^{-1} führt bei einer Eintrittskonzentration von 2,5 Vol.-% zu einer Verdopplung des Umsatzes. Bei einer Eintrittskonzentration von 7,5 Vol.-% steigt der Umsatz bei einer analogen Reduktion der Katalysatorbelastung von 15 auf 34 %. Den größten Einfluss auf den Umsatz hat die Temperatur. Bei einer Eintrittskonzentration von 2,5 Vol.-% und einer Raumgeschwindigkeit von 750.000 h^{-1} erhöht sich der Umsatz um circa das 3,5-fache, wenn die Temperatur von 100 auf 300 °C gesteigert wird. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 250.000 h^{-1} ist eine Zunahme lediglich um einen Faktor 2 zu beobachten. Die geringere Umsatzsteigerung bei der geringeren Raumgeschwindigkeit folgt aus Umsätzen nahe 100 %, bei denen sich die Stofftransportlimitierung besonders deutlich auswirkt. Das Modell reagiert plausibel auf veränderte Betriebsparameter.

Als letzter Schritt der Plausibilitätsprüfung wird der Einfluss der Strukturabmessung untersucht. Gemäß der experimentellen Ergebnisse muss eine Reduktion des hydraulischen Durchmessers bei konstanter Reaktionstemperatur zu steigenden Umsätzen führen. Bild 6.10 zeigt den Struktureinfluss bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Die Randbedingungen für die Simulation sind an die experimentellen Gegebenheiten angelehnt.

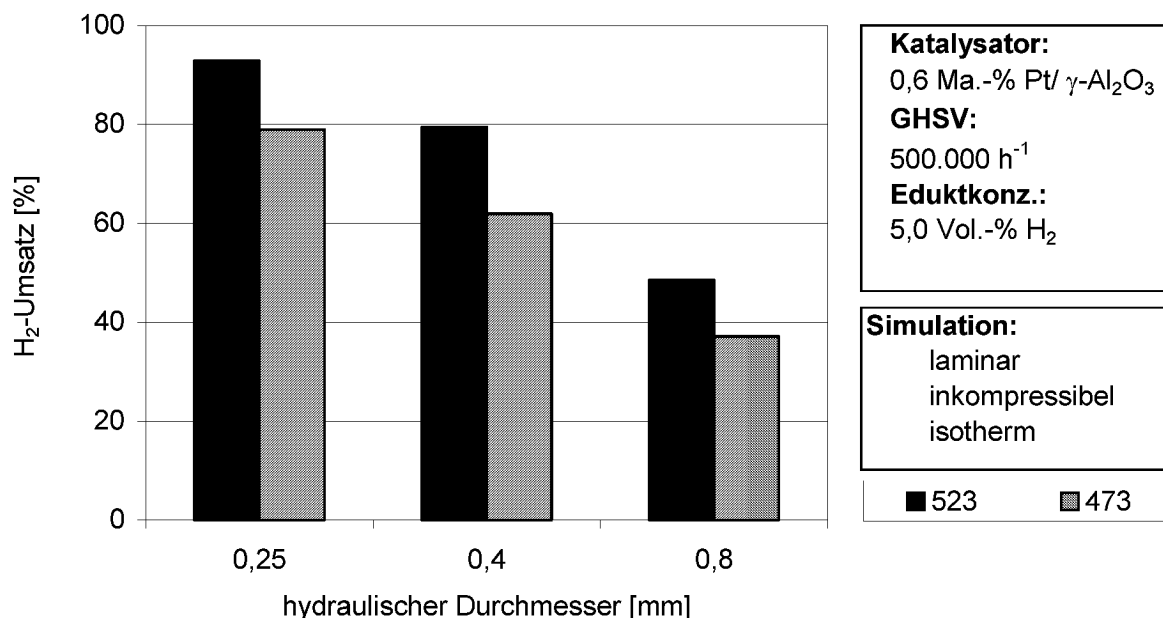


Bild 6.10: Umsatzsteigerung infolge reduzierter Strukturabmessungen

Wie Bild 6.10 verdeutlicht, wird der experimentell nachgewiesene positive Einfluss geringerer Strukturabmessungen durch die Simulation korrekt wiedergegeben. Die Dicke der porösen Katalysatorschicht wurde entsprechend den experimentellen Gegebenheiten konstant angenommen. Die Ursache für die Umsatzsteigerung kann somit wiederum der verbesserte Stofftransport aus dem Strömungskern beziehungsweise die Zunahme der volumenspezifischen Katalysatormasse sein.

Auch bei der Extrapolation der kinetischen Daten können die Kinetik und das implementierte Stofftransportmodell die katalytische Totaloxidation von Wasserstoff richtig beschreiben. Die Auslegung und Optimierung eines wasserstoffbasierten Katalytbrenners sind auf Basis des vorgestellten Modells möglich.

6.2.2 Isotherme Methanoxidation

Bei der Simulation der Methanoxidation wird entsprechend der in Kapitel 6.2.1 angewandten Strategie vorgegangen. Da kein Wasser im Edukt enthalten ist, wird der in Gleichung 4.17 enthaltene Einfluss der Wassers auf das Produktwassers gemäß Kapitel 4.4.3 beschränkt. Bild 6.11 zeigt beispielhaft experimentelle Austrittskonzentrationen und Ergebnisse von Simulationsrechnungen als Funktion der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Eintrittskonzentrationen und Raumgeschwindigkeiten. Der prä-exponentielle Faktor wurde bei einer Methaneintrittskonzentration von 20 Vol.-%, einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹ und einer Temperatur von 702 K an das Experiment angepasst.

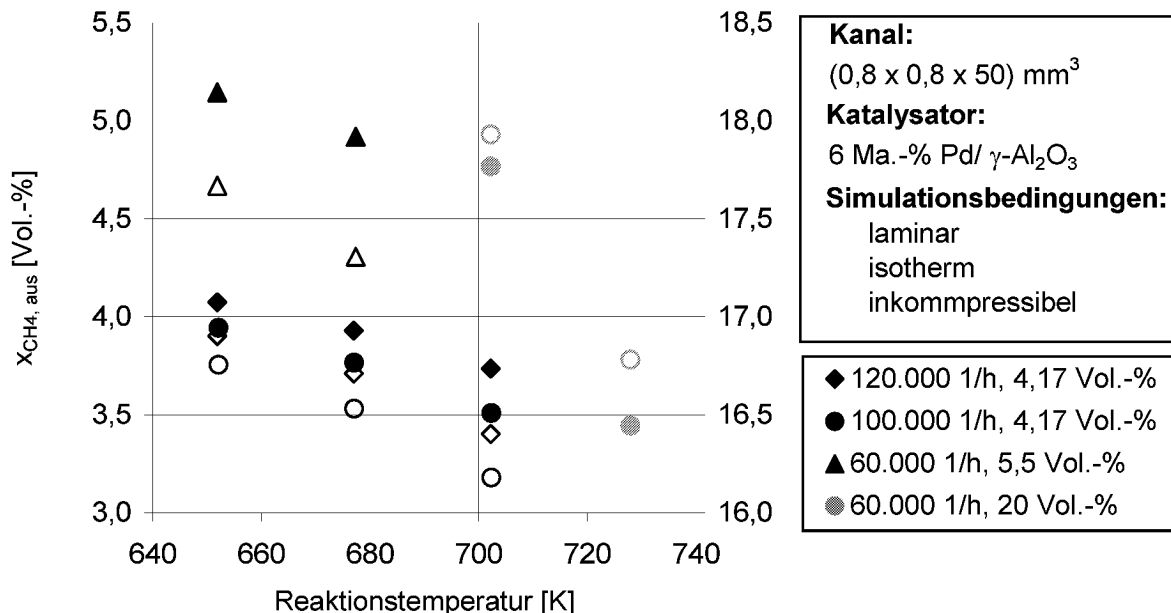


Bild 6.11: Vergleich experimenteller Austrittskonzentrationen mit Ergebnissen von Simulationsrechnungen

Wie Abbildung Bild 6.11 zeigt, können die Simulationsrechnungen die kinetischen Experimente zur Totaloxidation von Methan bei der gewählten Anpassungsstrategie mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben. Analog zur Wasserstoffoxidation ist der Fehler bei der direkten Anpassung des prä-exponentiellen Faktors mit 0,9 % am geringsten. Der mittlere Fehler beträgt 7,9 %. Der maximale Fehler weist eine Größe von 15,7 % auf.

Bild 6.12 zeigt typische Konzentrationsprofile für Methan und Kohlendioxid, wie sie sich auf der Modellmittelachse darstellen.

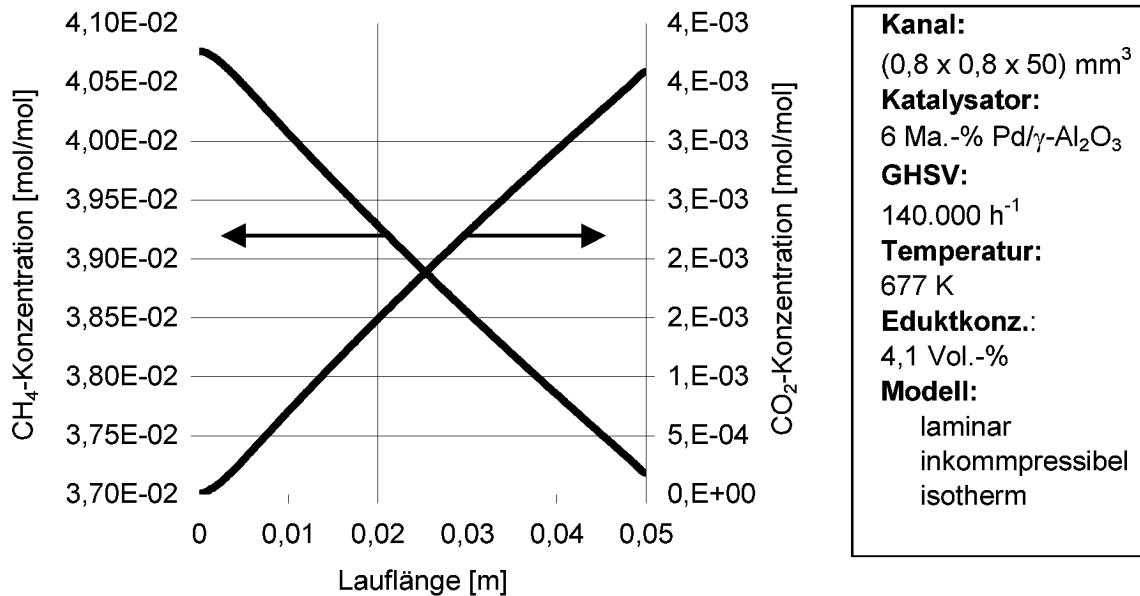


Bild 6.12: Konzentrationsprofile entlang der Modellmittellachse bei der Simulation der isothermen Methanoxidation

Es zeigen sich analoge Konzentrationsprofile für das Methan und das Kohlendioxid, wie diese bei der Wasserstoffoxidation für den Wasserstoff und das Reaktionsprodukt Wasser beobachtet werden. Nach einem anfänglichen Plateau bilden sich annähernd lineare Konzentrationsprofile aus, die sich entsprechend Kapitel 6.2.1 erklären.

Gemäß der gewählten Vorgehensweise wird in einem zweiten Schritt das für Katalysatoren charakteristische Umsatz-Temperaturverhalten simuliert. Bild 6.13 zeigt den Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und experimentellen Daten.

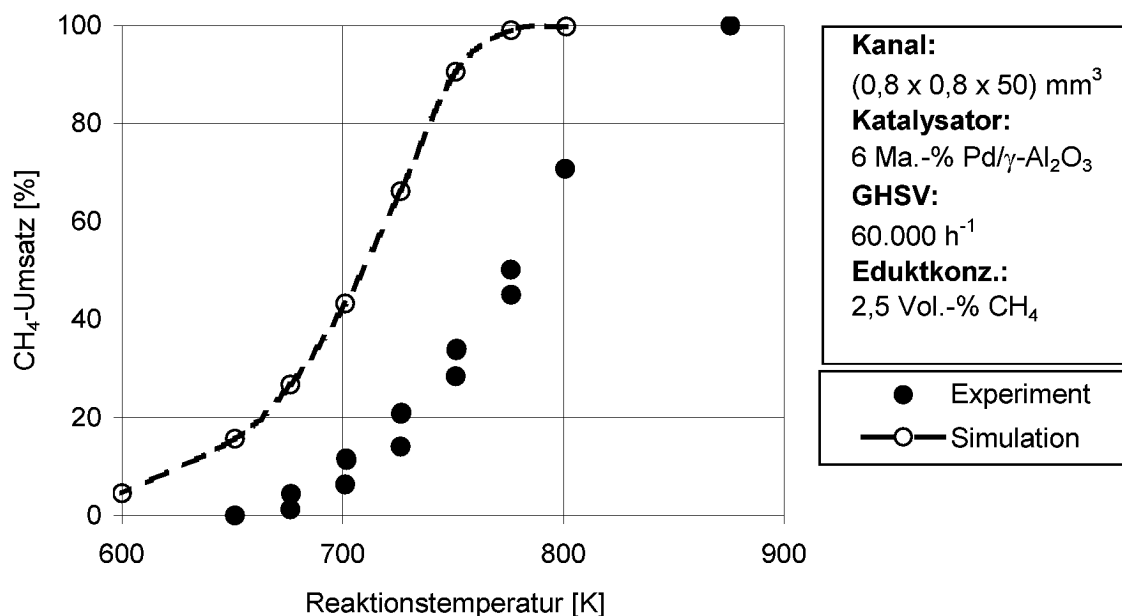


Bild 6.13: Vergleich simulierter und experimenteller Umsätze als Funktion der Reaktionstemperatur

Im Gegensatz zur Wasserstoffoxidation zeigen sich bei der Methanoxidation deutliche Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und dem Experiment. Wiederum ist für die Simulation des Umsatz-Temperaturverhaltens die Extrapolation der experimentell bestimmten Kinetik in einen anderen Temperaturbereich notwendig. Dies ist wahrscheinlich die Ursache für die größeren Abweichungen zwischen Experiment und Simulationsergebnis. Es gilt, dass die simulierte Umsatz-Temperaturkurve von ihrer prinzipiellen Temperaturabhängigkeit mit der experimentell bestimmten charakteristischen Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur übereinstimmt, gegenüber den experimentellen Ergebnissen aber parallel zu geringeren Temperaturen verschoben ist. Sind bei den Experimenten Temperaturen von circa 875 K notwendig, um die Nachweisgrenze für Methan zu erreichen, ist der Umsatz bei den Simulationsrechnungen bereits bei Temperaturen von 800 K in technischem Sinne als vollständig anzusehen. Die Extrapolation der Kinetik ist somit im Falle der Methanoxidation nur bedingt möglich.

Um die Kinetik, trotz der vorhandenen Abweichungen, weiter auf ihre Plausibilität zu prüfen, werden wiederum die charakteristischen Betriebsparameter Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Methankonzentration in Form eines 2^3 -Versuchsplans variiert. Die Ergebnisse des Versuchsplans fasst Bild 6.14 in Form der entsprechenden Regressionsebenen zusammen. Die linke Abbildung ergibt sich für eine konstante Temperatur von 650 K, in der rechten Abbildung von Bild 6.14 ist die Eintrittskonzentration des Methans konstant.

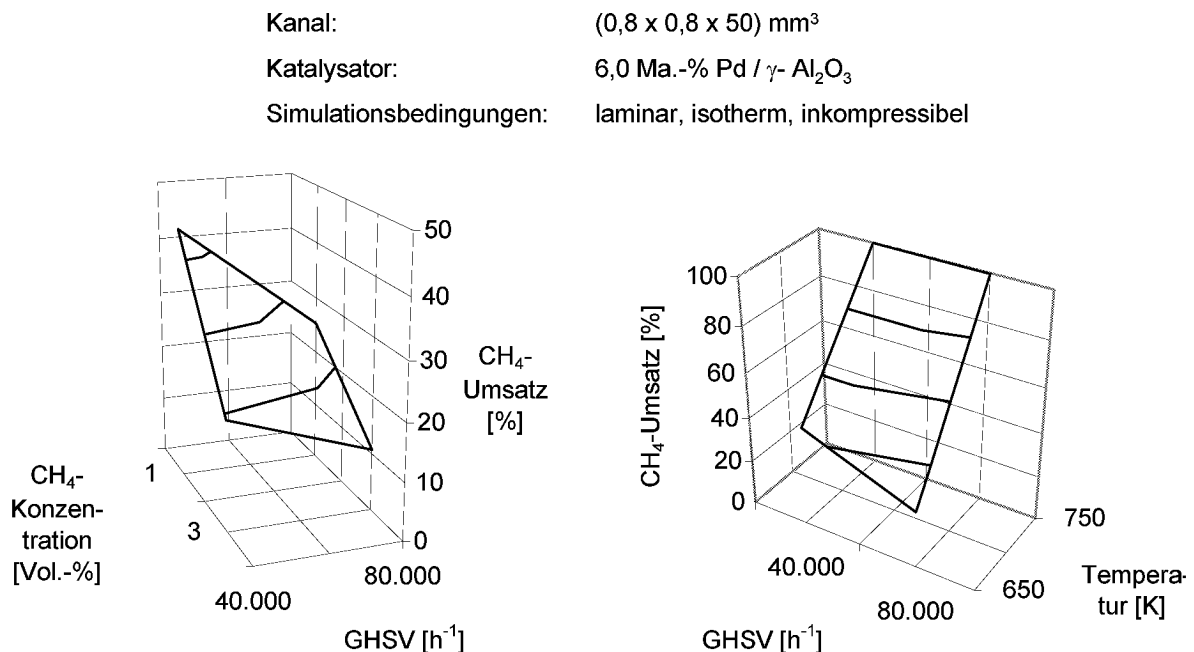


Bild 6.14: Einfluss der Raumgeschwindigkeit, Temperatur und der Eintrittskonzentration auf den Methanumsatz

Analog zur Wasserstoffoxidation ist bei isothermen Reaktionsbedingungen der Einfluss der Konzentration der brennbaren Komponente vergleichsweise gering (Bild 6.9, links). Die umgesetzte Stoffmenge erhöht sich, wenn die Eintrittskonzentration steigt. Die in der Kinetik hinterlegten Konzentrationseinflüsse treten noch nicht deutlich hervor beziehungsweise kom-

pensieren sich gegenseitig. Wird die Raumgeschwindigkeit von 80.000 auf 40.000 h^{-1} halbiert, verdoppelt sich der Umsatz bei einer Temperatur von 650 K annähernd. Bei der höheren Temperatur von 750 K kann kein deutlicher Einfluss der Raumgeschwindigkeit beobachtet werden, da sich die Umsätze bei beiden Raumgeschwindigkeiten in einer Größenordnung von circa 100% bewegen. Den größten Einfluss auf den Umsatz hat in Analogie zur Wasserstoffoxidation die Temperatur. Steigt die Temperatur bei einer *GHSV* von 40.000 h^{-1} um 100 K , nimmt der Umsatz um einen Faktor größer 2 von circa 44 auf $99,99 \%$ zu. Die Austrittskonzentration ist kleiner 1 ppm und der Umsatz somit technisch als vollständig anzusehen. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 80.000 h^{-1} resultiert aus einer Temperaturerhöhung von 100 K eine Umsatzsteigerung von circa 400% . Die Austrittskonzentration des Methans beträgt 30 ppm . Die Umsatzsteigerung lediglich um einen Faktor von 2 bei der geringeren Raumgeschwindigkeit ist somit auf die nahezu vollständigen Umsätze zurückzuführen.

Als letzter Schritt der Plausibilitätsprüfung wurde der hydraulische Durchmesser variiert. Auch bei der Methanoxidation zeigen die Experimente einen positiven Einfluss kleinerer Strukturabmessungen auf den Umsatz bei konstanter Temperatur (Anhang 10.2). Bild 6.15 vergleicht simulierte Umsätze bei zwei unterschiedlichen Temperaturen und hydraulischen Durchmessern zwischen $0,25$ bis $0,8 \text{ mm}$. Bei einer Eintrittskonzentration des Methans von $2,5 \text{ Vol.-%}$ beträgt die Raumgeschwindigkeit bei allen Simulationsrechnungen 60.000 h^{-1} .

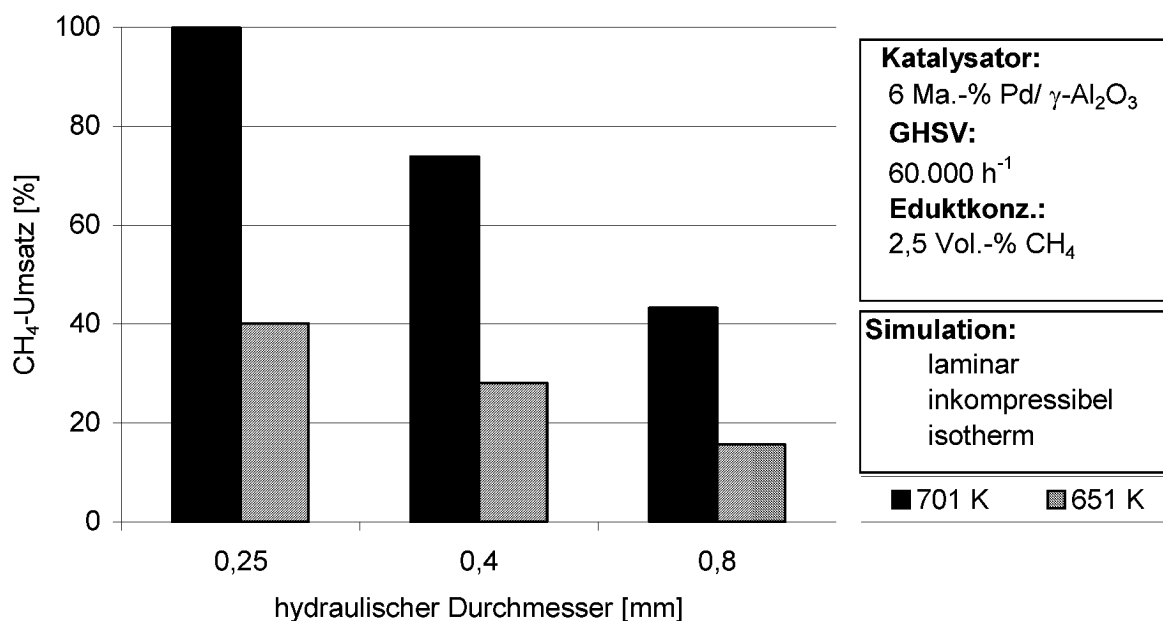


Bild 6.15: Umsatzsteigerung infolge reduzierter Strukturabmessungen

Der experimentell nachgewiesene Struktureinfluss zeigt sich auch bei den Simulationsrechnungen. Bei einer Temperatur von 701 K erhöht sich der Umsatz von $43,3$ auf $99,9 \%$, wenn der hydraulische Durchmesser um $0,55 \text{ mm}$ von $0,8$ auf $0,25 \text{ mm}$ reduziert wird. Bei dieser Temperatur und der kleinsten Strukturabmessung beträgt die Austrittskonzentration des Methans 25 ppm . Bei einer Temperatur von 651 K kann der Umsatz durch die gleiche Verringerung des hydraulischen Durchmessers von $15,6$ auf $40,2 \%$ gesteigert werden. Die prinzi-

pielle Wiedergabe der Strukturabhängigkeit der Totaloxidation von Methan ist somit unter Verwendung der getroffenen Modellannahmen möglich.

Mit der experimentell bestimmten Kinetik und den weiteren Modellannahmen können die prinzipiellen Abhängigkeiten der Methanoxidation untersucht und hinsichtlich wesentlicher Einflussgrößen optimiert werden. Eine exakte Auslegung eines Katalytbrenners ist mit der zurzeit vorhandenen Kinetik hingegen nicht möglich.

6.2.3 Adiabater Katalytbrenner

Die Kopplung der Energie- und Massenbilanz über eine Exponentialfunktion führt bei adiabaten Randbedingungen gegenüber der isothermen Reaktionsführung zu einer deutlich größeren Anzahl an notwendig werdenden Iterationsschritten bis das fluiddynamische Problem konvergiert. Aus diesem Grund wird die Geometrie verkleinert und die Länge der Kanäle beträgt bei einem hydraulischen Durchmesser von 0,4 mm nur noch 25 statt 50 mm. Bei einer ähnlichen Auflösung der verwendeten Rechengitter kann auf diese Weise die Anzahl der Rechenzellen vermindert und damit die benötigte Rechenzeit begrenzt werden. Bild 6.16 zeigt Konzentrationsprofile für das Methan und den Wasserstoff auf der Modellmittelachse. Die Randbedingungen für diese Simualtionsrechnung entsprechen Eintrittsbedingungen in den Katalytbrenner, die sich für eine Systemauslegung nach [19, p. 110] ergeben. Im Weiteren ist in Bild 6.16 die Temperaturverteilung in Form eines zweidimensionalen Schnittes durch das dreidimensionale Modell dargestellt.

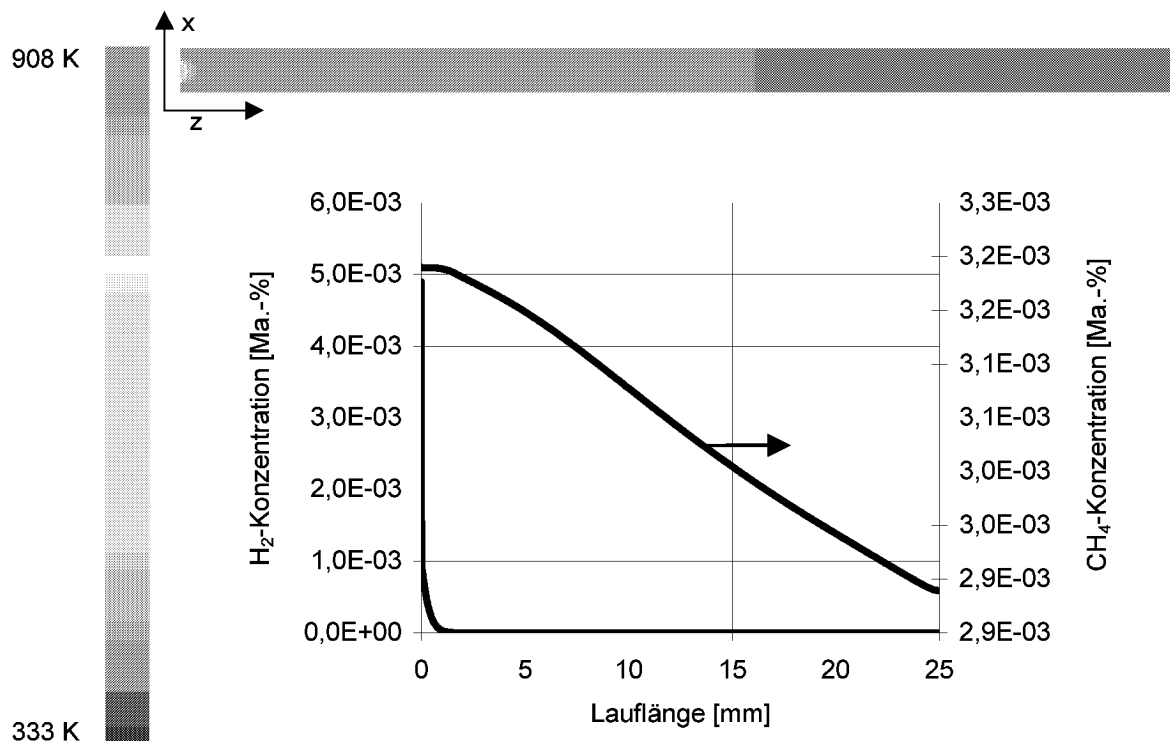


Bild 6.16: Temperaturverteilung und Konzentrationsprofile von Wasserstoff und Methan bei der adiabaten Verbrennung eines Anodenrestgases einer PEFC

Wie Bild 6.16 verdeutlicht, zündet die Wasserstoffoxidation bei üblichen Eintrittstemperaturen in einen Katalytbrenner von 60 °C, wie sie für die Simulationsrechnung verwendet wird. Die Temperatur steigt im Eintrittsbereich des Katalytbrenners infolge der großen Exothermie der Wasserstoffoxidation stark an. Nach weniger als 5 mm ist der Wasserstoff vollständig oxidiert. Die Temperatur entspricht circa der adiabaten Verbrennungstemperatur der Wasserstoffoxidation. Diese Temperaturerhöhung ist ausreichend, um die Zündtemperatur der Methanoxidation zu erreichen. Auf diesen positiven Einfluss des Wasserstoffes auf die Oxidation von Methan wird bereits in [123] anhand zweidimensional durchgeführter Simulationsrechnungen hingewiesen. Die Umsetzung des Wasserstoffes ist entsprechend der experimentell ermittelten Abhängigkeiten für die Auslegung des Katalytbrenners unkritisch. Nachdem der Wasserstoff verbraucht ist, kann infolge der geringen Methanumsätze kein signifikanter weiterer Temperaturanstieg beobachtet werden. Auch der adiabate Betrieb des Katalytbrenners entspricht bei den vorliegenden Verhältnissen bezüglich der Methanoxidation weitestgehend isothermen Verhältnissen. Entsprechend den isothermen Simulationen fällt die Methankonzentration annähernd linear mit zunehmender Lauflänge ab. Am Austritt beträgt der Anteil des Methans noch 0,029 Ma.-% beziehungsweise circa 0,5 Vol.-%. Der Auslegungspunkt ist somit aufgrund eines unvollständigen Methanumsatzes unzulässig, wenn die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Kinetik für die Methanoxidation als Basis verwendet wird. Bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführte isotherme Experimente ohne Wasser im Edukt zeigen einen vollständigen Methanumsatz (Kapitel 4.3.5). Der unvollständige Umsatz ist somit wahrscheinlich auf die starke Limitierung der Methanoxidation durch das Wasser zurückzuführen.

Eine weitreichende Variation der Betriebsparameter ist aufgrund des voranstehend vorgestellten Ergebnisses sowie der besonderen Anforderungen der mobilen Anwendung nicht sinnvoll. Anzustrebende geringere Wasserkonzentrationen können bei der vorliegenden technischen Applikation nur schwer realisiert werden. Bei der mobilen Anwendung erfolgt die Wärmeabfuhr bei der Kondensation gegen die Umgebung. Die Kondensation muss auch bei erhöhten Außentemperaturen möglich sein. Die in den Katalytbrenner eintretenden Wasserpartialdrücke entsprechen bereits vergleichsweise tiefen Sättigungstemperaturen zwischen 40-50 °C. Eine weitere Möglichkeit, den Methanumsatz zu steigern, ist eine Anhebung der Adiabaten temperatur im Katalytbrenner durch höhere Wasserstoffkonzentrationen. Soll die Wasserstoffkonzentration im Katalytbrenner erhöht werden, ist die Brenngasnutzung in der Brennstoffzelle zu verringern. Aus einer geringeren Brenngasnutzung folgt eine Abnahme des Systemwirkungsgrads. Dies erscheint für den vorliegenden Fall ebenfalls nicht sinnvoll. Eine Reduktion der Raumgeschwindigkeit als dritter Möglichkeit den Methanumsatz zu erhöhen ist ebenfalls nicht sinnvoll. Der Simulationsrechnung liegt bereits eine geringe Raumgeschwindigkeit von 20.000 h^{-1} zugrunde. Wird die Raumgeschwindigkeit noch weiter reduziert, führt dies zu einem größeren Apparatevolumen, das nicht toleriert werden kann.

Bei für mobile Anwendungen vertretbaren Raumgeschwindigkeiten, Wasser- und Wasserstoffkonzentrationen ist somit eine direkt in den Katalytbrenner integrierte Auskopplung von Reaktionswärme nicht möglich, wenn die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Mikrokinetik der Methanoxidation zugrunde gelegt wird. Die hohen Adiabaten temperaturen der Wasserstoff-

oxidation sind für die Methanumsetzung zwingend erforderlich. Erst hinsichtlich der Methanoxidation deutlich aktivere Katalysatoren können die Möglichkeit einer integrierten Wärmeabfuhr eröffnen.

6.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Druckverlust, Wärmeübergang und chemische Reaktion können mit den Mitteln der fluid-dynamischen Modellierung bei geeigneter Auswahl der Modelle mit ausreichender Genauigkeit abgebildet werden.

Simulationsrechnungen zeigen, dass der Druckverlust von mikrostrukturierten Apparaten bereits durch vergleichsweise einfache Geometrieänderungen reduziert werden kann. Bei einer einseitigen Minimierung des Druckverlustes verschlechtern sich die Wärmeübergangseigenschaften von einem hohen Niveau ausgehend. Bei Kanälen mit rechteckigem Strömungsquerschnitt ergibt sich als Prioritätsliste der geometrischen Parameter, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, der hydraulische Durchmesser, die Kanallänge, die Größe der unsteten Querschnittsänderungen am Ein- und Austritt und das Aspektenverhältnis. Wie die Experimente zeigen auch die Simulationsrechnungen, dass eine sehr weitgehende Miniaturisierung bei den bestehenden Restriktionen hinsichtlich des Druckverlustes nicht sinnvoll ist. Optimale Strukturabmessungen für die Auslegung von thermischen Apparaten bewegen sich wahrscheinlich in einer Größenordnung zwischen 0,4 bis 1 mm.

Bei der Simulation der isothermen katalytischen Wasserstoffoxidation zeigt das entwickelte Modell eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Simulationsrechnungen. Dies gilt sowohl für die kinetischen Experimente als auch für das charakteristische Umsatz-Temperaturverhalten. Das Stofftransportmodell reagiert in Verbindung mit der Kinetik plausibel auf veränderte Betriebsparameter sowie die charakteristische Abmessung des Strömungskanals. Eine Auslegung eines wasserstoffbetriebenen Katalytbrenners ist somit mit dem entwickelten Modell möglich.

Bei der Methanoxidation können hinsichtlich der kinetischen Experimente sowie der Reaktion auf Betriebsbedingungen und konstruktive Parameter wie bei der Wasserstoffoxidation zufrieden stellende Ergebnisse festgestellt werden. Bei den Simulationsrechnungen zum Umsatz-Temperaturverhalten sind hingegen größere Abweichungen zu beobachten, die wahrscheinlich auf eine Extrapolation der kinetischen Parameter zu höheren Temperaturen zurückzuführen sind.

Soll das entwickelte Modell zur Auslegung eines Katalytbrenners verwendet werden, bei dem Methan im Edukt enthält, ist dieses Defizit bei der Methanoxidation durch eine Anpassung der Kinetik zu beheben. Da die Temperaturabhängigkeit der Methanoxidation durch die Simulationsrechnungen richtig wiedergegeben wird, ist wahrscheinlich lediglich eine Anpassung des prä-exponentiellen Faktors an entsprechende experimentelle Datenpunkte notwendig.

Bei der Simulation eines adiabaten Katalytbrenners zeigt sich, dass die bei der Wasserstoffoxidation freiwerdende Reaktionswärme das Gas innerhalb einer kurzen Wegstrecke aufheizt. Die adiabate Temperaturerhöhung der Wasserstoffoxidation ist ausreichend, um die Zündtemperatur der Methanoxidation zu erreichen. Der Wasserstoffumsatz ist bereits nach weniger als 5 mm vollständig. Der Methanumsatz ist hingegen auch am Reaktoraustritt unvollständig. Der simulierte Betriebspunkt des Katalytbrenners ist vor dem Hintergrund des geforderten vollständigen Methanumsatzes unzulässig. Da die Möglichkeiten, den Methanumsatz weiter zu steigern, bei den gewählten Randbedingungen für die Simulation weitestgehend ausgeschöpft sind, kann bei der vorliegenden Kinetik für die Methanoxidation keine Wärme aus dem Katalytbrenner ausgekoppelt werden. Eine direkte Kombination von Wärmeübergang mit chemischer Reaktion ist zurzeit nicht möglich.

Die Simulationsrechnungen zeigen, dass die Auslegung und Optimierung von mikrostrukturierten Apparaten mit den Mitteln der fluiddynamischen Modellierung möglich sind. Diese Möglichkeit kann auf monolithische Apparatkonzepte übertragen werden, da sich die charakteristischen Abmessungen der Strömungskanäle bei Zelldichten handelsüblicher Monolithe in der gleichen Größenordnung bewegen wie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturabmessungen. Alle verwendeten Modelle gehen von einer Gleichverteilung der Medien über den gesamten Apparat aus, lösen dafür aber die einzelnen Kanäle fluidmechanisch auf. Sollen bei der Modellierung auch Volumina berücksichtigt werden, die aus Sicht der Apparatetechnik notwendig sind, kann diese hohe Auflösung der Modelle aufgrund der zur Verfügung stehenden Rechenleistung voraussichtlich nicht beibehalten werden. In diesen Fällen sind weitere Modellvereinfachungen notwendig, die zum Beispiel die Auflösung der einzelnen Strömungskanäle vernachlässigen. Diese Modellvereinfachungen können anhand der experimentellen Daten oder der hochauflösenden Modellierung verifiziert werden.

.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz von Mikrostrukturen in mobilen Brenngaserzeugungseinheiten experimentell und theoretisch untersucht. Die Untersuchungen umfassen den Druckverlust, den Wärmeübergang und am Beispiel der Prozessstufen eines an Diesel angepassten Gasnachbehandlungssystems chemische Reaktionen. Die experimentellen Arbeiten im Bereich der Thermohydraulik beinhalten hierbei nicht nur eine vereinfachte Versuchsanordnung, sondern auch den Test von ersten Prototypen. Die vereinfachten Versuchsanordnungen bestehen aus einzelnen Mikrokanälen unterschiedlicher Geometrie. Für die katalytischen Experimente sind diese mit geeigneten Katalysatoren beschichtet. Im Bereich chemischer Reaktoren sind die experimentellen Arbeiten aus Gründen der Kosten- und Zeitersparnis durch die Entwicklung eines fluiddynamischen Modells ersetzt worden. Die für die Modellierung benötigten Kinetiken wurden experimentell bestimmt. Die Ermittlung der kinetischen Daten erfolgte für die Prozessstufe der Gas- beziehungsweise Abgasnachbehandlung, für die eine Kombination von Wärmeübergang mit chemischer Reaktion in einem Apparat sinnvoll erscheint.

Die Arbeit ordnet sich mit dieser apparatetechnischen Ausrichtung auf Wärmeübertrager und chemische Reaktoren der Gas- beziehungsweise Abgasnachbehandlung in die Abfolge der am Institut vorangegangenen Arbeiten zur Brenngaserzeugung auf Basis von Dieseldieselkraftstoffen ein, deren Schwerpunkte im Bereich der Reformierung und des Systementwurfs angesiedelt sind. Ziel dieser Entwicklung ist die Bereitstellung einer Brenngaserzeugungseinheit für die Bordstromversorgung oder für den Antriebsstrang von Kraftfahrzeugen auf Basis der Brennstoffzellentechnologie und eines dieselveilgleichbaren, flüssigen Kraftstoffes. Für eine erfolgreiche Markteinführung muss diese allen Erfordernissen der mobilen Anwendung hinsichtlich des Volumens, der Masse und der Kosten gerecht werden. Im Folgenden sollen wesentliche Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und die Konsequenzen diskutiert werden.

Wie die Experimente zur Strömungsmechanik zeigen, steigt der Druckverlust bei der Reduktion der charakteristischen Längenabmessung des Strömungsquerschnittes deutlich an. Dieser Anstieg kann bereits aus theoretischen Überlegungen abgeleitet werden und ist eine im starken Maße nicht-lineare Funktion des hydraulischen Durchmessers und der Strömungsgeschwindigkeit. Eine Beschichtung der Kanäle mit einer porösen Katalysatorstruktur erhöht den Druckverlust zusätzlich. Diese Erhöhung ist in chemischen Reaktoren bei Raumgeschwindigkeiten deutlich unter $1.000.000 \text{ h}^{-1}$ infolge der geringen Strömungsgeschwindigkeiten vernachlässigbar. Der laminar-turbulente Umschlag der Strömung ist bei freien Strömungsquerschnitten unter 1 mm^2 eine Funktion des hydraulischen Durchmessers. Turbulente Strömungsverhältnisse sind bei geringeren Längenabmessungen bereits bei Re -Zahlen unterhalb des klassischen Lehrwertes von 2.320 zu beobachten.

Die Wärmeübergangsübertragungseigenschaften verbessern sich bei einer Reduktion der charakteristischen Abmessung in den Submillimeterbereich. Die Wärmeübergangskoeffi-

zienten, die an einzelnen Mikrokanälen ermittelt werden, sind im Bereich kleiner Strömungsgeschwindigkeiten und geringer Strukturabmessungen als konservative Abschätzungen anzusehen, da sie zu niedrig sind. Dies resultiert aus experimentellen Schwierigkeiten, die sich prinzipbedingt aus den geringen Wärmekapazitätsströmen und der Güte des zu messenden Wärmeübergangsproblems ergeben. Die Wärmeübergangskoeffizienten bewegen sich bei diesen experimentellen Randbedingungen immer noch in einer Größenordnung, die in der Literatur als Richtwert für den Wärmeübergang Gas-Gas bei niedrigen bis mäßigen Drücken angegeben wird. Die Abhängigkeit der Nu -Zahl vom hydraulischen Durchmesser kann anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend bewertet werden. Eine konstante Nu -Zahl und somit eine Proportionalität des Wärmeübergangskoeffizienten zum Kehrwert des hydraulischen Durchmessers wird nicht beobachtet.

Stellt man Wärmeübergangskoeffizienten, die für einen einzelnen Mikrokanal bestimmt werden, experimentellen Ergebnissen eines Prototypen gegenüber, zeigt sich unter der Voraussetzung einer vergleichbaren Geometrie eine zufrieden stellende Übereinstimmung. Bei Betrachtung des aktiven Kernstücks des Wärmeübertragers weisen die beiden untersuchten Prototypen hohe masse- beziehungsweise volumenspezifische Leistungen auf. Wird die zurzeit bei beiden Wärmeübertragern realisierte Gehäusekonstruktion in die Berechnungen einbezogen, verschlechtern sich die Leistungsdaten signifikant. Die Wärmeübertrager sind bei einphasigem Wärmeübergang und zulässigen Druckverlusten unter 100 mbar nicht mehr als kompakt zu bezeichnen, wenn das Gehäuse berücksichtigt wird. Aufgrund der Dimensionierung des experimentell getesteten Düsenträgers kann für die Verdampfung von Wasser in einem Trägergasstrom nur eine generelle Eignung des Prinzips festgestellt werden.

Aus dem überproportionalen Anstieg des Druckverlustes bei abnehmendem hydraulischen Durchmesser folgt, dass eine sehr weitgehende Miniaturisierung bei der Betrachtung von thermischen Apparaten nicht sinnvoll erscheint, da sich die Wärmeübertragungseigenschaften nicht in gleichem Ausmaß verbessern. Weil die experimentellen Ergebnisse vom Einzelkanal und des Prototypen hinsichtlich Druckverlust und Wärmeübergang vergleichbar sind, ist eine etwaige Optimierung der Kanalstruktur von Mikro-Wärmeübertragern mit einfachen, kostengünstigen Experimenten möglich. Der zulässige Druckverlust limitiert die thermische Leistung von mikrostrukturierten Apparaten. Er ist somit ein vorrangiges Ziel einer Geometrieoptimierung. Da sich die Gehäusekonstruktion bei den untersuchten Prototypen sehr negativ auf die massen- beziehungsweise volumenspezifischen Leistungsdaten auswirkt, muss diese konstruktiv umgestaltet werden. Gute Wärmeübertragungseigenschaften von Mikrostrukturen führen in Verbindung mit ihrem hohen Oberfläche/Volumenverhältnis zu einer kompakten, leichtgewichtigen Apparatebauweise bei Wärmeübertragern, wie dies bereits die ersten Prototypen andeuten. Die Masse des in einer Brenngaserzeugungseinheit zu installierenden Wärmeübertragernetzwerkes kann durch die Verwendung von Mikrostrukturen wahrscheinlich merklich reduziert werden.

Die anwendungsorientierten, katalytischen Experimente zeigen für die untersuchten Shift-Katalysatoren lediglich eine mäßige Aktivität. Der edelmetallbasierte Katalysator ist hierbei

deutlich aktiver, bei der hydraulischen Beschichtung auf einem metallischen Substrat allerdings nicht ausreichend langzeitstabil. Für den unedlen Katalysator kann ein positiver Einfluss des Wasserpartialdruckes auf den Umsatz nicht festgestellt werden. Die katalytische Aktivität verringert sich hingegen merklich, wenn statt eines Modellgases aus Wasser, Kohlenmonoxid und Stickstoff ein synthetisches Reformat eingesetzt wird. Bei einer Reduktion der Strukturabmessung steigt der Umsatz bei konstanter Temperatur. Dies begründet sich entweder aus verbesserten Stofftransporteigenschaften aus dem Strömungskern oder aus einer höheren volumenspezifischen Katalysatormasse in kleineren Strukturen. Die Zunahme der volumenspezifischen Katalysatormasse bei abnehmendem hydraulischen Durchmesser folgt aus einer konstanten Schichtdicke der porösen Katalysatorstruktur bei allen untersuchten Strömungsquerschnitten. Die Wahl einer konstanten Schichtdicke folgt aus dem Bestreben, die Stofftransportphänomene in der Trägerstruktur des Katalysators unabhängig vom hydraulischen Durchmesser zu gestalten. Überschlägige Berechnungen der für den Wärmeübergang benötigten respektive mit Katalysatormaterial zu beschichteten Fläche zeigen für die maximal möglich erscheinende Raumgeschwindigkeit einen starken Überhang zu Ungunsten der Reaktionsfläche. Dieser Überhang rechtfertigt eine direkte Integration eines Wärmeübertragers in die Shift-Stufe zum jetzigen Zeitpunkt nicht.

Der für präferenzielle CO-Oxidation getestete Edelmetallkatalysator zeigt ein enges Temperaturfenster, in dem ein optimaler Reaktorbetrieb möglich ist. Werden die Temperaturen zu niedrig gewählt, können die für einen Langzeitbetrieb einer *PEFC* benötigten CO-Umsätze nicht erreicht werden. Bei zu hohen Temperaturen sind in einer wasserstoffreichen Atmosphäre annähernd vollständige CO-Umsätze ebenfalls nicht möglich. Nur innerhalb des Temperaturfensters werden CO-Konzentrationen erreicht, die von einer *PEFC* im Dauerbetrieb toleriert werden. Das optimale Temperaturfenster kann in gewissem Umfang durch die Luftzahl beeinflusst werden. Es verschiebt sich bei höheren Luftzahlen zu tieferen Temperaturen. Die Luftzahl ist hierbei auf die für die CO-Oxidation stöchiometrisch benötigte Luftmenge zu beziehen. Bei insgesamt mäßiger Aktivität ist in Analogie zur Shift-Reaktion eine Strukturabhängigkeit des Umsatzes festzustellen. Die mäßige Aktivität ist im Falle der präferenziellen CO-Oxidation auf Probleme bei der Beschichtung der Versuchsträger zurückzuführen. Dies offenbart ein Reproduktionstest zur Beschichtung an zwei laut dem Hersteller identisch beschichteten Versuchsträgern. Die Abweichungen beim Umsatz betragen bis zu 100 %. Analog zum Shift-Reaktor ergibt sich aufgrund der mäßigen Aktivität und der nach heutigen Verfahrensauslegungen geringen CO-Eintrittskonzentrationen in den *PrOx*-Reaktor ein ungünstiges Verhältnis zwischen der Fläche, die mit Katalysator zu beschichten ist, und der Fläche, die für den Wärmeübergang zur Verfügung gestellt werden muss. Eine in den Reaktor integrierte Wärmeauskopplung erscheint somit auch für die Prozessstufe der präferenziellen CO-Oxidation nicht sinnvoll. Diese Aussage unterstellt, dass der Reaktor zur Einstellung seines optimalen Temperaturfensters bei wechselnden Betriebsbedingungen nicht aktiv durch einen Wärmeträgerkreislauf geregelt werden muss.

Bei der katalytischen Totaloxidation der brennbaren Komponenten eines Anodenrestgases einer *PEFC* zeigt sich ein deutlich limitierender Einfluss der Methanoxidation auf die Auslegung eines Katalytbrenners. Wasserstoff kann bei hohen Raumgeschwindigkeiten und ge-

ringen Reaktionstemperaturen oxidiert werden. Eine Verringerung der Beladung mit kostenintensiver, aktiver Komponente ist hinsichtlich Wasserstoffoxidation möglich. Von den beiden im Rahmen der Arbeit untersuchten auf Platin- beziehungsweise Palladium basierenden Oxidationskatalysatoren ist der Platin-Kontakt für die Wasserstoffoxidation geeigneter. Bei der Methanoxidation sind nur noch Raumgeschwindigkeiten um eine Größenordnung niedriger möglich. Im Weiteren sind Reaktionstemperaturen notwendig, die deutlich höher sind als bei der Wasserstoffoxidation. Für die Methanoxidation ist der Palladiumkatalysator geeigneter. Die Schwierigkeit Methan umzusetzen, folgt aus der sterischen Stabilisierung der C-H-Bindung, die für die katalytische Oxidation aktiviert werden muss. Hinsichtlich des Einflusses der Konzentrationen der brennbaren Komponenten auf ihre eigene Totaloxidation zeigt sich ein unterschiedliches Bild. Fördern in einem mittleren Temperaturbereich höhere Wasserstoffkonzentrationen die Totaloxidation des Wasserstoffes, führen höhere Methankonzentrationen im gesamten untersuchten Temperaturbereich bei einer konstanten Reaktionstemperatur zu geringeren Umsätzen. Eine Reduktion des hydraulischen Durchmessers wirkt sich unabhängig von der betrachteten Komponente positiv auf den Umsatz aus. Der Struktureinfluss ist voraussichtlich auch vom verwendeten Katalysator unabhängig, wurde aber für den Palladiumkatalysator experimentell nicht untersucht.

Trotz des limitierenden Einflusses der Methanoxidation bei der Katalytbrennerauslegung identifiziert das Katalysatorscreening den Katalytbrenner als am ehesten geeignet für eine integrierte Wärmeauskopplung. Der Katalytbrenner vereinigt hohe Reaktionswärmen und Konzentrationen an umzusetzenden Komponenten mit vergleichsweise schnellen, effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Apparat. Aus diesem Grund wurden die mikrokinetischen Ansätze für diese Reaktionen experimentell ermittelt, um sie für die Modellierung zur Verfügung zu stellen. Bei beiden Komponenten wird ein leicht positiver Einfluss der Komponente selbst auf die Mikrokinetik ihrer eigenen Totaloxidation beobachtet. Wasser hat bei beiden Komponenten einen negativen Einfluss. Der negative Einfluss des Wassers ist hierbei bereits für das Produktwasser der Oxidationsreaktionen experimentell nachweisbar. Besonders signifikant wird der Wassereinfluss bei der Methanoxidation, wenn Wasser im Edukt enthalten ist. Auch Wasserstoff weist in der Mikrokinetik der Methanoxidation eine negative Reaktionsordnung auf und verlangsamt somit die Methanoxidation. Dieser negative Einfluss ist voraussichtlich auf das Produktwasser der Wasserstoffoxidation zurückzuführen. Kohlendioxid hat bei der Methanoxidation im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich keinen Einfluss. Die Aktivierungsenergie ist bei der Methanoxidation circa um einen Faktor 5 höher als bei der Wasserstoffoxidation. Diese deutlich höhere Aktivierungsenergie der Methanoxidation implementieren bereits die Ergebnisse der anwendungsorientierten Messungen. Aus den kinetischen Experimenten ist die Forderung nach möglichst geringen Wasserpartialdrücken im Katalytbrenner abzuleiten.

Die theoretischen Arbeiten im Bereich der fluiddynamischen Modellierung beschäftigten sich parallel mit der Thermohydraulik und der Totaloxidation von Wasserstoff und Methan. Neben den Kinetiken wurde für den Katalytbrenner ein geeignetes Stofftransportmodell in eine kommerziell erhältliche *CFD*-Software implementiert. Dieses unterscheidet beim Stofftransport mittels Diffusion zwischen dem Strömungskern und der porösen Katalysatorschicht. Die

Notwendigkeit, das Modell zu unterteilen, folgt aus unterschiedlichen dominierenden Stofftransportphänomenen in den beiden Strömungszonen.

Die Simulationsrechnungen zur Thermohydraulik zeigen sowohl hinsichtlich des Druckverlustes als auch des Wärmeübergangs eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen. Größere Abweichungen sind auf experimentelle Schwierigkeiten und auf Verletzungen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modellannahmen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zurückzuführen.

Da sich bei der experimentellen Charakterisierung der Prototypen der Druckverlust bei der Auslegung von thermischen Apparaten als limitierende Größe herausstellte, wurde die Modellierung genutzt, um für die Kanalgeometrie Optimierungspotenziale aufzuzeigen. Als Prioritätsliste der untersuchten geometrischen Parameter ergibt sich der hydraulische Durchmesser, die Kanallänge, die Größe der unsteten Querschnittsänderungen am Ein- und Austritt sowie das Aspektenverhältnis. Wie die Simulationsrechnungen zeigen, nimmt bei einer einseitigen Minimierung des Druckverlustes durch größere Strukturabmessungen die Güte des Wärmeübergangs ab. Optimale hydraulische Durchmesser sind bei der Betrachtung von thermischen Apparaten voraussichtlich in Größenordnung oberhalb von 0,4 bis circa 1 mm anzusiedeln. Bei einer konstanten Verweilzeit ist eine größere Anzahl parallel geschalteter, kürzerer Kanäle einer geringeren Anzahl dafür aber längeren Kanälen vorzuziehen.

Bei der isothermen Wasserstoffoxidation sind die Simulationen in der Lage, die kinetischen Experimente mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Auch bei einer Extrapolation der Kinetik zu höheren Temperaturen zeigen die auf dem Modell aus Stofftransport und Kinetik basierenden Simulationsrechnungen eine zufrieden stellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dies belegt der Vergleich einer simulierten und einer experimentell bestimmten Umsatz-Temperaturkurve. Wird das Modell bezüglich wesentlicher Betriebsparameter und des hydraulischen Durchmessers auf seine Plausibilität geprüft, geben die Simulationsergebnisse die experimentell ermittelten Abhängigkeiten korrekt wieder. Bei der isothermen Methanoxidation gelingt ebenfalls die Wiedergabe der kinetischen Experimente durch die Simulationsrechnungen. Eine Extrapolation der kinetischen Daten in andere Temperaturbereiche ist hingegen nur bedingt möglich. Die simulierten Umsätze liegen bei einer analogen Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu den experimentellen Daten auf einem höheren Niveau. Die Kinetik reagiert plausibel auf variierte Betriebsbedingungen und konstruktive Parameter. Aus den isothermen Simulationsrechnungen zur Methan- und Wasserstoffoxidation folgt, dass wesentliche Abhängigkeiten mit dem Modell untersucht werden können. Eine Auslegung eines Katalytbrenners, bei dem das Edukt Methan enthält, ist bei der bestehenden Forderung nach einem vollständigen Methanumsatz zurzeit nur mit einem ausreichend großem Sicherheitszuschlag möglich.

Die Simulationsrechnungen zur adiabaten Verbrennung eines Anodenrestgases einer *PEFC* zeigen, dass die bei der Wasserstoffoxidation innerhalb der ersten Millimeter im Reaktor frei werdende Reaktionswärme zwingend für die Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches

benötigt wird, um das Methan zu oxidieren. Trotz einer massiven Temperaturerhöhung ist der Methanumsatz bei dem gewählten Auslegungspunkt nicht vollständig und der Betriebspunkt somit unzulässig. Eine Absenkung der Adiabatentemperatur durch eine in den Katalytbrenner integrierte Kühlung ist auf Basis der zurzeit vorliegenden Kinetik der Methanoxidation nicht zulässig.

Die direkte Kombination von Wärmeübergang mit chemischer Reaktion in einem Apparat ist somit für keine der untersuchten Prozessstufen der Gas- beziehungsweise Abgasnachbehandlung möglich, wenn die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren verwendet werden.

Ausblickend sollten sich weitere Arbeiten im Bereich der Thermohydraulik auf eine Geometrieoptimierung konzentrieren. Neben rechteckigen Strömungsquerschnitten sollten auch alternative Querschnittsformen auf ihre Anwendbarkeit untersucht werden. Alternative Querschnittsformen können hierbei in einem ersten Schritt mittels der *CFD*-Modellierung bewertet werden. Eine optimierte Kanalstruktur ist abschließend experimentell zu verifizieren. Hierfür kann die im Rahmen der Dissertation aufgebaute einfache und kostengünstige Versuchsanordnung verwendet werden, die für die Untersuchung sehr geringer Strukturabmessungen beziehungsweise sehr geringer Wärmekapazitätsströme weiter zu optimieren ist. Dies betrifft insbesondere eine Absenkung der Eintrittstemperatur des Gases sowie die Positionsgenauigkeit der Thermolemente zur Erfassung der relevanten Gastemperaturen. Bei der Entwicklung zukünftiger Wärmeübertrager-Prototypen ist eine Optimierung der Gehäusekonstruktion zwingend erforderlich. Auch das Kernstück der Wärmeübertrager ist gegebenenfalls zu überarbeiten. Mögliche Entwicklungsziele sind hierbei geringere unsteile Querschnittsänderungen am Ein- und Austritt sowie alternative Strömungsführungen. Im Weiteren bleibt zu prüfen, inwieweit andere Materialien mit einer deutlich geringeren Dichte als Edelstahl im Niedertemperaturbereich der Brenngaserzeugungseinheit eingesetzt werden können, ohne die Systemfunktionalität auch bei kurzfristig auftretenden Störungen zu gefährden. Mögliche Werkstoffalternativen sind hierbei zum Beispiel Aluminium sowie hochtemperaturbeständige Kunststoffe.

Die katalytischen Experimente zeigen die Notwendigkeit, ein kontinuierliches Katalysatorscreening in Bereich der Gas- beziehungsweise Abgasnachbehandlung durchzuführen. Neuere Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften eröffnen zurzeit ein großes Entwicklungspotenzial hinsichtlich kleinerer Apparatvolumina. Im Weiteren beeinflusst die Katalysatoraktivität massiv mögliche Apparatekonstruktionen. Der Einsatz einer integrierten Kühlung ist bei deutlich aktiveren Katalysatoren erneut zu prüfen. Diese Prüfung kann in einem ersten Schritt durch überschlägige Berechnungen auf Basis im Rahmen dieser Arbeit ermittelter Wärmeübergangskoeffizienten sowie notwendiger Reaktionsflächen erfolgen. Für die Shift-Reaktion und die präferenzielle CO-Oxidation sind die Herstellerangaben bezüglich erreichbarer Beladungsdichten zu konkretisieren. Für ein kostengünstiges Katalysatorscreening kann die im Rahmen der Arbeit in Betrieb genommene Versuchsanordnung verwendet werden. Grundvoraussetzung für die Verwendung dieser Versuchsanordnung ist eine Optimierung der Beschichtung der metallischen Substrate seitens der Katalysatorhersteller.

Alternativ können kleine keramische Monolithe eingesetzt werden, bei denen die Beschichtungstechnik als ausgereifter anzusehen ist. Der Anschluss an die Gasversorgung ist in diesem Fall zu adaptieren und eine gleichmäßige Beaufschlagung aller Kanäle der Monolithe mit Reaktionsgemisch durch konstruktive Maßnahmen im Einlauf zu gewährleisten.

Im Bereich der Modellierung kann das entwickelte Modell für die Auslegung von chemischen Reaktoren verwendet werden. Für den Katalytbrenner ist hierbei eine Anpassung der Kinetik der Methanoxidation notwendig. Für die anderen Prozessstufen der Gasnachbehandlung sollten die entsprechenden Kinetiken durch experimentelle Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden. Eine Adaption des Stofftransportmodells ist nicht notwendig, solange keine höheren Kohlenwasserstoffe als Methan berücksichtigt werden sollen. Das Modell gilt nur, wenn alle Kanäle des Reaktors gleichmäßig mit Reaktionsgemisch beaufschlagt werden. Sollen monolithische oder mikrostrukturierte Apparate modelliert werden, die aus Sicht der Apparatechnik notwendige Volumina enthalten, kann das vorgestellte Modell nur noch bedingt eingesetzt werden, wenn die zurzeit zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten zugrunde gelegt werden. Hierfür sind weiter vereinfachte Modelle zu entwickeln. Als ein erster Schritt sollte durch eine entsprechende Adaption des vorliegenden Modells geklärt werden, inwieweit eine aktive Temperaturregelung des *PrOx*-Reaktors notwendig ist. Dieses Ergebnis kann dann in die Prototypenentwicklung einfließen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] http://europa.eu.int/comm/energy_transport/etif/enviroment, Zugriff 15.03.2003
- [2] Green Paper: Towards a European strategy for security in energy supply, Europäische Kommission (Hrsg.), Luxemburg, Luxemburg, pp. 16-17, 2001
- [3] Lariminie, J. et al.: Fuel Cell Systems Explained, Weinheim, Deutschland, 2000
- [4] Fuel Cells for transportation: 2001 Annual progress report, U.S. Department of Energy (Hrsg.), 2001, <http://www.cartecch.doe.gov/pdfs/FC/156.pdf>, Zugriff 14.03.2003
- [5] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 6. Auflage, Kapitel Microreactors, Weinheim, Deutschland, p. 3, 1999
- [6] Hönicke, D.: Mikroreaktionstechnik: Stand und Perspektiven, DECHEMA-Tätigkeitsbericht, Frankfurt a. M., Deutschland, pp. 8-15, 1997
- [7] Peters, R. et al.: Scouting study about the use of microreactors for gas supply in a PEM fuel cell system for traction, in: Proceedings of the 1st International conference on Microreaction Technology, Ehrfeld W. (Hrsg.), Frankfurt a. M., Deutschland, pp. 27-33, 1997
- [8] Montel, S.: Brenngaserzeugung aus Dieselkraftstoff für den Einsatz in Brennstoffzellenantrieben, Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums, JÜL-4051, Jülich, Deutschland, 2002
- [9] Menz, W. et al.: Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 2. Auflage, Weinheim, Deutschland, 1997
- [10] Beitz, W. et al. (Hrsg.): Dubbel: Taschenhandbuch für den Maschinenbau, 15. Auflage, Berlin, Deutschland, 1986
- [11] Krause, T. et al.: Autothermal reforming catalysis, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Californien, USA, pp. 571-574, 2002
- [12] Rostrup-Nielsen, J. R.: Catalytic steam reforming, in: Catalysis-Science and Technology, Volume 5, Anderson, J. R. et al. (Hrsg.), Berlin, Deutschland, pp. 1-4, 1984
- [13] de Wild, P. J. et al.: Removal of sulphur containing odorants from natural gas for PEMFC-based micro-combined heat and power applications, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Californien, USA, pp. 227-230, 2002
- [14] Escribano, S. et al.: Electrochemical characterisation of CO poisoning in PEMFCS, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Californien, USA, pp. 89-92, 2002
- [15] Balakos, M. W. et al.: High-performance water-gas shift catalysts for fuel processing, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Californien, USA, pp. 687-690, 2002

- [16] Hajima, I. et al.: Low-temperature water gas shift reaction over Pt-Re/TiO₂ catalyst for PEMFC, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Californien, USA, pp. 713-716, 2002
- [17] Kahlich, M. J. et al.: Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H₂-rich gas over Au/ α -Fe₂O₃, Journal of Catalysis, **182**, pp. 430-440, 1999
- [18] Gelin, P. et al.: Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review, Applied Catalysis B: Environmental, **39**, pp. 1-37, 2002
- [19] Peters, R. et al.: HERA: Brenngaserzeugungseinheit hoher Leistungsdichte, Abschlussbericht für den Zeitraum 1. September 2000 bis 30. Juni 2002, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, IWW-3, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland, 2002
- [20] Rapp, R. et al.: Charakterisierung des elektrochemischen Analysesystems ELMAS, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5842, Karlsruhe, Deutschland, 1996
- [21] Bier, W. et al.: Gas to gas heat transfer in micro heat exchangers, Chemical Engineering and Processing, **32**, pp. 33-43, 1993
- [22] Palo, D. R. et al.: Fuel processor development for a soldier-portable fuel cell system, in: Microreaction Technology IMRET 5, Proceedings of the 5th international Conference on Microreaction Technology, Matlozs et al. (Hrsg.), Strasbourg, Frankreich, pp. 359-367, 2001
- [23] Palm, B.: Heat transfer in microchannels in: Proceedings of Heat transfer and transport phenomena in microscale, Celata G. P. (Hrsg.), Banff, Canada, pp. 54-64, 2000
- [24] Mehendale, S. S. et al.: Heat exchangers at micro- and meso-scale, in: Proceedings of Compact Heat Exchangers and Enhancement Technology for process industries, Shah, R. K. et al. (Hrsg.), Banff, Canada, pp. 55-74, 1999
- [25] Wu, P. Y. et al.: Measurement of friction-factors for the flow of gases in very fine channels used for microminiatured Joule-Thompson refrigerators, Cryogenics, pp. 273-278, Mai 1983
- [26] Truckenbrodt, E.: Fluidmechanik Band 1: Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge dichtebeständiger Fluide, 4. Auflage, Berlin, Deutschland, 1996
- [27] Choi, S. B. et al.: Fluid flow and heat transfer in microtubes, in: Proceedings of ASME Winter Annual Meeting, DSC-Vol. 32, Cho, D. et al. (Hrsg.), Atlanta, Georgia, USA, pp. 123-134, 1991
- [28] Vauck, W. R. et al.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 8. Auflage, Weinheim, Deutschland, 1990
- [29] Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 7. Auflage, Düsseldorf, Deutschland, 1994

- [30] Bailey, D. K. et al.: Single phase forced convection heat transfer in microgeometries- A review, in: Proceedings of the 30th Intersociety Energy Conversion Conference, Vol. 2, Goswami D. Y. et al. (Hrsg.), Orlando, Florida, USA, pp. 301-310, 1995
- [31] Peng, X. F. et al.: Boiling nucleation during liquid flow in micro channels, International Journal of Heat and Mass transfer, **41**, pp. 101-106, 1998
- [32] Peng, X. F. et al.: Cluster dynamics and fictitious boiling in microchannels, International Journal of Heat and Mass Transfer, **43**, pp. 4259-4265, 2000
- [33] Brauer, H.: Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, Aarau, Schweiz, 1971
- [34] Triplett, K. A. et al.: Gas-liquid two phase flow in microchannels, Part I: Two-phase flow patterns, International Journal of Multiphase Flow, **25**, pp. 377-394, 1999
- [35] Tran, T. N. et al.: Small circular- and rectangular-channel boiling with two refrigerants, International Journal of Multiphase Flow, **22**, pp. 485-498, 1996
- [36] Wang, B.-X. et al.: Study on laminar condensation for vapour flow in a inclined small/mini-diameter tube, International Journal of Heat and Mass transfer, **43**, pp. 1859-1868, 2000
- [37] Försterling, H.-D. et al.: Moleküle und Molekülanhäufungen: Eine Einführung in die physikalische Chemie, Berlin, Deutschland, 1983
- [38] Keil, F.: Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoffkatalyse, Berlin, Deutschland, 1999
- [39] Gad-el-Hak, M.: The fluid mechanics of microdevices – the Freeman scholar lecture, Journal of Fluids Engineering, **121**, pp. 5-33, 1999
- [40] Schubert, K. et al. (Erfinder), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH (Inhaber): Verfahren zur Herstellung von Feinstrukturen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, Patentschrift DE 3709278 C2, 1989
- [41] http://www.fzk.de/pmt/arbeits Themen/datenblaetter_deutsch/mechanik.pdf, Zugriff 15.01.2003
- [42] <http://www.imm-mainz.de/Leistungsspektrum/Technologien/Mikrostrukturierungsverfahren/EDM, UP-Zerspannungstechnik>, Zugriff 16.01.2003
- [43] Koch, O. et al.: Recent progress in micro-electro discharge machining - Part I: Technology, www.agieus.com/Literatur/EDM-Progress.pdf, Zugriff 16.01.2003
- [44] Michel, F. et al.: EDM for Microfabrication- Technology and applications, www.agieus.com/Literatur/EDM-Progress.pdf, Zugriff 16.01.2003
- [45] Waitkat, P. et al. (Erfinder), DBB Fuel Cell Engines GmbH (Inhaber): Verfahren zum Löten von metallischen strukturierten Blechen, Patentschrift DE 19801374 C1, 1999
- [46] <http://www.tu-harburg.de/~aluii/schweisstechnik/node15.html>, Zugriff 17.01.2003

- [47] Seba, J. et al. (Erfinder), Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha (Inhaber): Multi-purpose microchannel micro-component, Patentschrift WO 02/103268 A2, 2002
- [48] Lippert, M. et al. (Erfinder), Ballard Power Systems AG (Inhaber): Method for producing a compact catalytic reactor, Patentschrift US 6 470 569 B1, 2002
- [49] Schmid, P. et al. (Erfinder), Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH (Inhaber): Mikroreaktor zur Durchführung chemischer Reaktionen mit starker Wärmetönung, Patentschrift DE 3926466 A1, 1991
- [50] Weißmeier, G.: Monolithischer Mikrostruktur-Reaktor mit Mikroströmungskanälen und regelmäßigen Mesoporensystem für selektive, heterogen-katalysierte Gasphasenreaktionen, Berichte aus der Verfahrenstechnik, Aachen, Deutschland, 1997
- [51] Hwang, H. S. et al. (Erfinder), Engelhard Cooperation (Inhaber): Process for generating hydrogen-rich gas, Patentschrift US 6 436 363 B1, 2002
- [52] Swartz, S. L. et al.: Ceria-based water-gas-shift catalysts, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Californien, USA, pp. 587-590, 2002
- [53] Flink, A. et al. (Erfinder), Bayer AG, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (Inhaber): Verfahren zur Phosgenierung von Aminen in der Gasphase unter Einsatz von Mikrostrukturmischern, Patentschrift EP 0928785 A1, 1999
- [54] Schubert, K. et al. (Erfinder), Bayer AG, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (Inhaber): Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen mittels eines Mikrostruktur-Lamellenmischers, Patentschrift WO 97/17130, 1997
- [55] Schubert, K. et al. (Erfinder), Bayer AG, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (Inhaber): Statischer Mikrovermischer, Patentschrift DE 19540292 C1, 1997
- [56] Schubert, K. et al. (Erfinder), Bayer AG (Inhaber): Process for carrying out chemical reactions using a microlaminar mixer, Patentschrift US 6 299 657 B1, 2001
- [57] http://www.fzk.de/pmt/arbeits Themen/datenblaetter_deutsch/apparate.html, Zugriff 25.03.2002
- [58] Stief, T. et al.: Numerical investigations on optimal heat conductivity in micro heat exchangers, AIChE 2000 Spring National Meeting, Atlanta, Georgia, March 5-9, Topical Conference Proceedings, Renard, I. et al. (Hrsg.), New York, USA, pp. 314-321, 2000
- [59] Bier, W. et al.: Manufacturing and testing of compact micro heat exchangers with high volumetric heat transfer coefficients, in: Microstructures, sensors and actuators, Cho, D. et al. (Hrsg.), ASME Symposium, New York, USA, pp. 189-197, 1990
- [60] Weißmeier, G.: Untersuchungen zur heterogen katalysierten Oxidation von Propen in einem Mikroreaktor, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland, 1991

- [61] Janicke, M. T. et al.: The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst, *Journal of Catalysis*, **191**, pp. 282-293, 2000
- [62] Vesper, G.: Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor, *Chemical Engineering Science*, **56**, pp. 1256-1273, 2001
- [63] Pattekar, A. V. et al.: A microreactor for in-situ hydrogen production by catalytic methanol reforming, in: *Microreaction Technology, IMRET 5: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology*, Matlosz, M. et al. (Hrsg.), Strasbourg, Frankreich, pp. 332-342, 2001
- [64] Ogura, N. et al.: Small PEMFC system with microreactor, in: *Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, Californien, USA, pp. 243-246, 2002
- [65] Cremers, C. et al.: Directly fired micro-structured methane steam-reformer for fuel cell systems, in: *Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, Californien, USA, pp. 643-646, 2002
- [66] Wegeng, R. S. et al. (Erfinder), Battelle Memorial Institute (Inhaber): Microcomponent chemical process sheet architecture, Patentschrift US 5 811 062, 1998
- [67] Wegeng, R. S. et al. (Erfinder), Battelle Memorial Institute, (Inhaber): Micro-component sheet architecture, Patentschrift US 5 611 214, 1997
- [68] Tonkovich, A. L. Y. et al.: Microchannel chemical reactors for fuel processing, *AIChE 1998 Spring National Meeting*, New Orleans, Louisiana USA, <http://www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/microchemical/spring98aichefp.pdf>, Zugriff 29.04.2003
- [69] Homepage PNNL, www.pnl.gov/microcats/fullmenu/compfuelproc.html, Zugriff 29.01.2003
- [70] Tonkovich, A. L. Y. et al.: Microchannel chemical reactors for fuel processing applications II: Compact fuel vaporization, in: *Microreaction Technology, IMRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology*, Ehrfeld, W. (Hrsg.), Frankfurt a. M., Deutschland, pp. 364-371, 1999
- [71] Franz, A. J. et al.: Palladium membran microreactors, in: *Microreaction Technology, IMRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology*, Ehrfeld, W. (Hrsg.), Frankfurt a. M., Deutschland, pp. 267-276, 1999
- [72] Kranik, S. V. et al.: Palladium based micro-membrane for water gas shift reaction and hydrogen separation, in: *Microreaction Technology, IMRET 5: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology*, Matlosz, M. et al. (Hrsg.), Strasbourg, Frankreich, pp. 295-302, 2001
- [73] Tonkovich, A. L. Y. et al.: The catalytic partial oxidation of methane in a microchannel chemical reactor, *AIChE 1998 National Meeting*, New Orleans, Louisiana, USA,

- March 1998, <http://www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/microchemical/paper-lee.pdf>, Zugriff 29.04.2003
- [74] Tonkovich, A. L. Y. et al. (Erfinder), Battelle Memorial Institute (Inhaber): Chemical reactor and method for gas phase reactant catalytic reactions, Patentschrift US 6 488 838 B1, 2002
- [75] Daymo E. A. et al.: Microchannel fuel processing for man portable power, AIChE 2000 Spring National Meeting, Atlanta, Georgia USA <http://www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/microchemical/manportpower-rev1.PDF>, Zugriff 29.04.2003
- [76] Jones, E. et al.: Sub-watt power using an integrated fuel processor and fuel cell, in: Microreaction Technology, IMRET 5: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology, Matlosz, M. et al. (Hrsg.), Strasbourg, Frankreich, pp. 277-285, 2001
- [77] Irving, P. et al.: Catalytic micro-reactor-system for hydrogen generation, in: Microreaction Technology, IMRET 5: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology, Matlosz, M. et al. (Hrsg.), Strasbourg, Frankreich, pp. 286-294, 2001
- [78] Elsner, N. et al.: Grundlagen der technischen Thermodynamik, Band 2: Wärmeübertragung, 8. Auflage, Berlin, Deutschland, 1993
- [79] Shah, R. K. et al.: Laminar flow forced convection in ducts: A source book for compact heat exchanger analytical data, New York, USA, 1978
- [80] Schlünder, E.-U. et al.: Einführung in die Wärmeübertragung, 8. Auflage, Braunschweig, Deutschland, 1995
- [81] Perry, R. H. et al. (Hrsg.): Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7. Auflage, New York, USA, 1997
- [82] Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 5. Auflage, Düsseldorf, Deutschland, pp. Ca1-Ca4, p. Ca20, 1988
- [83] Persönliche Mitteilung R. Peters, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3: Energieverfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland, 2002
- [84] Schubert, K. et al. (Erfinder), Bayer AG, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (Inhaber): Verfahren und Vorrichtung zur Oxidation organischer Verbindungen in flüssiger Phase unter Verwendung peroxidischer Oxidationsmittel, Patentschrift EP 0903174 A1, 1998
- [85] Drescher, I.: Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung, Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-3699, Jülich, Deutschland, p. 12, 1999
- [86] Baerns, M. et al.: Chemische Reaktionstechnik: Lehrbuch der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, Weinheim, Deutschland, 2002

- [87] Atkins. P. W.: Physikalische Chemie, 1. Auflage, Weinheim, Deutschland, p. 149, 1990
- [88] Persönliche Mitteilung Dr. C. Palm, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3: Energieverfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland, 2001
- [89] Persönliche Mitteilung Dr. J. Pasel, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3: Energieverfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland, 2003
- [90] Oevesen, C. V. et al.: Microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions, *Journal of Catalysis*, **158**, pp. 170-180, 1996
- [91] Bohlbro, H.: The kinetics of the water-gas conversion at atmospheric pressure, *Acta Chemica Scandinavica*, **15**, pp. 502-520, 1961
- [92] Baumann, F. et al.: Water-gas shift catalysts as key components for fuel processing efficiency, in: *Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, Californien, USA, pp. 801-804, 2002
- [93] Persönliche Mitteilung Dr. Bernd, Engelhard Technologies, 2001
- [94] Korotkikh, O. et al.: Selective catalytic oxidation of CO in H₂: Fuel cell application, *Catalysis Today*, **62**, pp. 249-254, 2000
- [95] Manasilp, A. et al.: Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, pp. 17-25, 2002
- [96] Snytnikov, P. V. et al.: Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts, *Applied Catalysis: A General*, **239**, pp. 149-156, 2003
- [97] Emonts, B.: Catalytic radiant burner for stationary and mobile applications, *Catalysis Today*, **47**, pp. 407-414, 1999
- [98] Cullis, C. F. et al.: Oxidation of methane over supported precious metal catalysts, *Journal of Catalysis*, **83**, pp. 267-283, 1983
- [99] Oh, S. H. et al.: Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives, *Journal of Catalysis*, **132**, pp. 287-301, 1991
- [100] Ribeiro, F. H. et al.: Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts, *Journal of Catalysis*, **146**, pp. 537-544, 1994
- [101] Escandon, L. S. et al.: Methane oxidation over vanadium-modified Pd/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, **2825**, pp. 1-6, 2002
- [102] Ghenciu, A. F.: Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems, *Solid State and Material Science*, **6**, pp. 389-399, 2002

- [103] Lee, S. H. et al.: The development of highly compact PrOx system for on-board fuel processor, in: Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Californien, USA, pp. 992-995, 2002
- [104] Docter, A. et al.: Reformer für Benzin und benzinähnliche Kraftstoffe, VDI-Berichte Nr. 1565, Düsseldorf, Deutschland, pp. 399-411, 2000
- [105] Emonts, B. et al.: Entwicklung katalytischer Methanol/Wasserstoffbrenner zur Bereitstellung von Prozesswärme, Abschlussbericht für den Zeitraum 01.03.1994 bis 28.02.1998, BMBF-Projekt PEM-Brennstoffzellen für mobile Anwendungen, Institut für Energieverfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland, p. 6, 1998
- [106] Gidaspow, D. et al.: Surface combustion of hydrogen: Part I. On platinum coated alumina, Part II. On oxidized Nickel, A.I.Ch.E. Journal, 10, pp. 707-716, 1964
- [107] Haruta, M. et al.: Catalytic combustion of hydrogen I- Its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials, International Journal of Hydrogen Energy, 6, pp. 601-608, 1981
- [108] Hayes R. E. et al.: The palladium catalysed oxidation of methane: Reaction kinetics and the effect of diffusion barriers, Chemical Engineering Science, 56, pp. 4815-4835, 2001
- [109] Fujimoto, K. I. et al.: Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures, Journal of Catalysis, 179, pp. 431-442, 1998
- [110] Groppi, G. et al.: High-temperature combustion of CH₄ over PdO/Al₂O₃: Kinetic measurements in a structured annular reactor, Chemical Engineering Science, 56, pp. 831-839, 2001
- [111] Versteeg H. K. et al.: An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method, Essex, England, 1995
- [112] Ackmann, T.: Dreidimensionale Modellierung des Stoff- und Wärmetransports in den Kanälen und Feststoffen einer planaren Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC), Dissertation RWTH Aachen, in Vorbereitung zur Veröffentlichung als JÜL-Bericht, Jülich, Deutschland, 2003
- [113] http://www.arias.ch/project/hydrodynamik_pdf/kapitel9.pdf, Zugriff 27.03.2003
- [114] Truckenbrot, E.: Fluidmechanik, Band 2: Elementare Strömungsvorgänge dichte- veränderlicher Fluide sowie Potential- und Grenzschichtströmungen, 3. Auflage, Berlin, Deutschland, 1992
- [115] Smith, L. W. et al.: Film models for multicomponent mass transfer: A statistical comparison, Industrial Engineering Chemistry: Fundamentals, 22, pp. 97-104, 1983
- [116] Thom, F.: Modellierung von Stofftransportphänomen in porösen Anodensubstraten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) mit interner Methan-Dampfreformierung, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3:

- Energieverfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland, pp. 14-21, 1998
- [117] Thom, F.: Technische Entwicklung und wirtschaftliche Bewertung neuer Kühlungsverfahren für planare Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC), Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-3972, Jülich, Deutschland, 2002
- [118] Schneider, P. et al.: Direct transport parameters measurement versus the estimation from mercury penetration in porous solids, Chemical Engineering Science, **40**, pp. 1093-1099, 1985
- [119] Arnost, D. et al.: Dynamic transport of multicomponent mixtures of gases in porous solids, The Chemical Engineering Journal, **57**, pp. 91-99, 1995
- [120] Renz, U.: Skript zur Vorlesung Wärme- und Stoffübertragung, Version 01.01.03, Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen, <http://www.wuek.rwth-aachen.de/de/html/download/skripte.html>, Aachen, Deutschland, 2003
- [121] Kaviany, M.: Principles of heat transfer in porous media, in: Mechanical Engineering Series, Ling, F. F. (Hrsg.), 2. Auflage, Berlin, Deutschland, pp. 119-120, 1995
- [122] Scheffler, E.: Statistische Versuchsplanung und -auswertung, 3. Auflage, Stuttgart, Deutschland, pp. 62-71, 1997
- [123] Deutschmann O. et al.: Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum, Catalysis Today, **59**, pp. 141-150, 2000

9 Nomenklatur

Deutsche Formelzeichen

a:	Formfaktor (Gleichung 3.1)	[-]
	Temperaturleitkoeffizient (Gleichung 3.12)	[m ² /s]
a _{i,k} :	empirische Korrekturfaktoren (Gleichung 3.14)	[-]
A:	Fläche	[m ²]
b:	Konstante (Gleichung 3.11)	[-]
B:	Permeabilitätskoeffizient	[m ²]
c:	Schallgeschwindigkeit	[m/s]
c _i :	Konzentration der Komponente i	[mol/m ³ , Vol.-%]
c _p :	spezifische isobare Wärmekapazität	[J/(kg K)]
c _v :	spezifische isochore Wärmekapazität	[J/(kg K)]
d:	Durchmesser	[m]
D _{ij} :	binärer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
Δ H _{ads.} :	Adsorptionswärme	[kJ/mol]
Δ H _{des.} :	Desorptionswärme	[kJ/mol]
Δ H _R :	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
Δ H _v :	spezifische Verdampfungsenthalpie	[kJ/(kg K)]
E _{ads.} :	Aktivierungsenergie der Adsorption	[kJ/mol]
E _A :	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
E _{des.} :	Aktivierungsenergie der Desorption	[kJ/mol]
E _{hom} :	Aktivierungsenergie der homogenen Gasphasenreaktion	[kJ/mol]
E _S :	scheinbare Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
f _B :	massenbezogene Schwerkraft	[N/kg]
f _P :	massenbezogene Druckkraft	[N/kg]
f _Z :	massenbezogene Zähigkeitskraft	[N/kg]
GHSV:	Raumgeschwindigkeit	[1/h]
k:	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/(m ² K)]
	<i>Boltzmann</i> -Konstante (Gleichung 2.19)	[J/K]

k_{∞} :	prä-exponentieller Faktor	$\left[\text{m}^{3\kappa_i} / (\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{\kappa_i-1}) \right]$
l :	Länge	[m]
m :	Masse	[kg]
m_i :	Molekülmasse der Komponente i	[kg]
$\dot{m}$:	Massenstrom	[kg/s]
M_i :	Molare Masse der Komponente i	[kg/kmol]
n :	zur Bezugsebene senkrechte Raumrichtung	
$\dot{n}_i$:	Molenstrom der Komponente i	[mol/s]
N_A :	Avogadro-Konstante	[mol ⁻¹]
$\dot{N}_i$:	Stoffstromdichte der Komponente i	[mol/(m ² s)]
p :	Druck	[bar, Pa]
p_i :	Partialdruck der Komponente i	[Pa]
$\dot{Q}$:	Wärmestrom	[W]
Q_D :	Dissipationsterm	[J/(m ³ s)]
r :	Reaktionsgeschwindigkeit	$[\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{Kat.}})]$
$\langle r \rangle$:	mittlerer Porenradius, 2. Strukturparameter <i>MTPM</i>	[m]
R :	allgemeine Gaskonstante	[J/(mol K)]
R_G :	spezifische Gaskonstante	[J/(kg K)]
t :	Zeit	[s]
T :	Temperatur	[K]
u :	Geschwindigkeit (x-Koordinate)	[m/s]
U :	Umfang	[m]
v :	Geschwindigkeit (y-Koordinate)	[m/s]
V :	Volumen	[m ³]
$\dot{V}$:	Volumenstrom	[m ³ /s]
x, y, z :	Raumkoordinaten	
x_i :	Molenbruch der Komponente i	[mol/mol]

Griechische Formelzeichen

α :	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m ² K)]
δ :	Schichtdicke	[m]

	Labyrinthfaktor	[-]
Δ :	Differenz, Dimension entsprechend der jeweiligen Bezugsgröße	
ε :	Porosität	[-]
Φ :	Quell- und Senkenterm	[J/(m ³ s)]
κ :	isentropen Koeffizient	[-]
κ_i :	Reaktionsordnung der Komponente i	[-]
λ :	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]
ϕ :	normierte Temperaturänderung	[-]
Λ :	mittlere freie Weglänge	[m]
η :	dynamische Viskosität	[kg/(m s)]
ν :	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ :	Dichte	[kg/m ³]
σ :	Stoßquerschnitt	[m ²]
τ :	Verweilzeit	[s]
Θ :	dimensionslose Temperatur	[-]
ζ :	Reibungsbeiwert	[-]
ξ :	Umsatz	[%,-]
Ψ :	1. Strukturparameter <i>MTPM</i>	[-]

Indizes

a:	außen
abs.:	absolut
aus:	Austritt
An:	Anlauf
Diff:	Diffusion
eff.:	effektiv
ein:	Eintritt
elek.:	elektrisch
Fluid:	Fluid
Gas:	Gas
Gegen:	Gegenstromführung

ges.:	gesamt
h:	hydraulisch
i, j:	Komponente i beziehungsweise j, innen (bei Durchmessern)
Kn:	Knudsen
Kreuz:	Kreuzstromführung
ln:	logarithmisch
m:	molekular
max.:	maximal
quer:	Querschnitt
s:	Sättigungszustand
solid:	Feststoff
Wand:	Wand

Dimensionslose Kennzahlen

Kn:	Knudsen-Zahl	$\text{Kn} = \frac{l}{\Lambda}$
Ma:	Mach-Zahl	$\text{Ma} = \frac{v}{c}$
Nu:	Nusselt-Zahl	$\text{Nu} = \frac{k \cdot l}{\lambda}$
Pr:	Prandtl-Zahl	$\text{Pr} = \frac{c_p \cdot \eta}{\lambda}$
Re:	Reynolds-Zahl	$\text{Re} = \frac{\rho \cdot l \cdot v}{\eta} = \frac{v \cdot l}{\nu}$

Akronyme

APU:	auxiliary power unit, Aggregat zur Bordstromversorgung
ATR:	autotherme Reformierung
CB:	catalytic burner, Katalytbrenner
CFD:	computational fluid dynamics, numerische Strömungsmechanik
cpsi:	cells per square inch, Zelldichte von Monolithen
Fa.:	Firma
FSG:	Ansatz nach Fuller, Schettler und Giddings

HSR:	heated steam reforming, beheizte Dampfreformierung
HTS:	Hochtemperatur-Shift
LIGA:	Lithografie, Galvanoumformung und Abformung
Ma.-%:	Masseprozent
MTPM:	Mean Transport Pore Model
NEFZ:	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NTS:	Niedertemperatur-Shift
PEFC:	Polymer-Elektrolyt Fuel Cell, Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle
PEM:	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle
POx:	partielle Oxidation
ppm:	parts per million
PrOx:	präferenzielle Oxidation
psi:	pressure per square inch, im angelsächsischen Raum verbreitete Dimension des Druckes (circa 0,07 bar)
SelOx:	selektive Oxidation
SOFC:	solid-oxide fuel cell, keramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle
udf:	user-defined function, C-Subroutine
Vol.-%:	Volumenprozent
WGS:	Wasser-Gas-Shift

10 Anhang

10.1 Experimentelle Untersuchungen zur Thermohydraulik

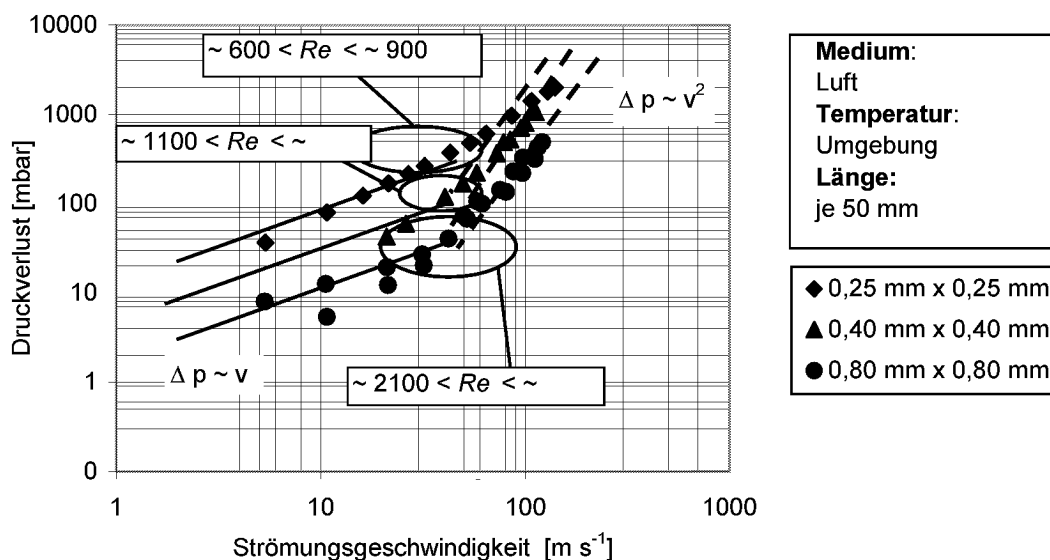


Bild 10.1: Experimentell für Mikrokanäle unterschiedlicher Geometrie bestimmte Druckverluste als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit

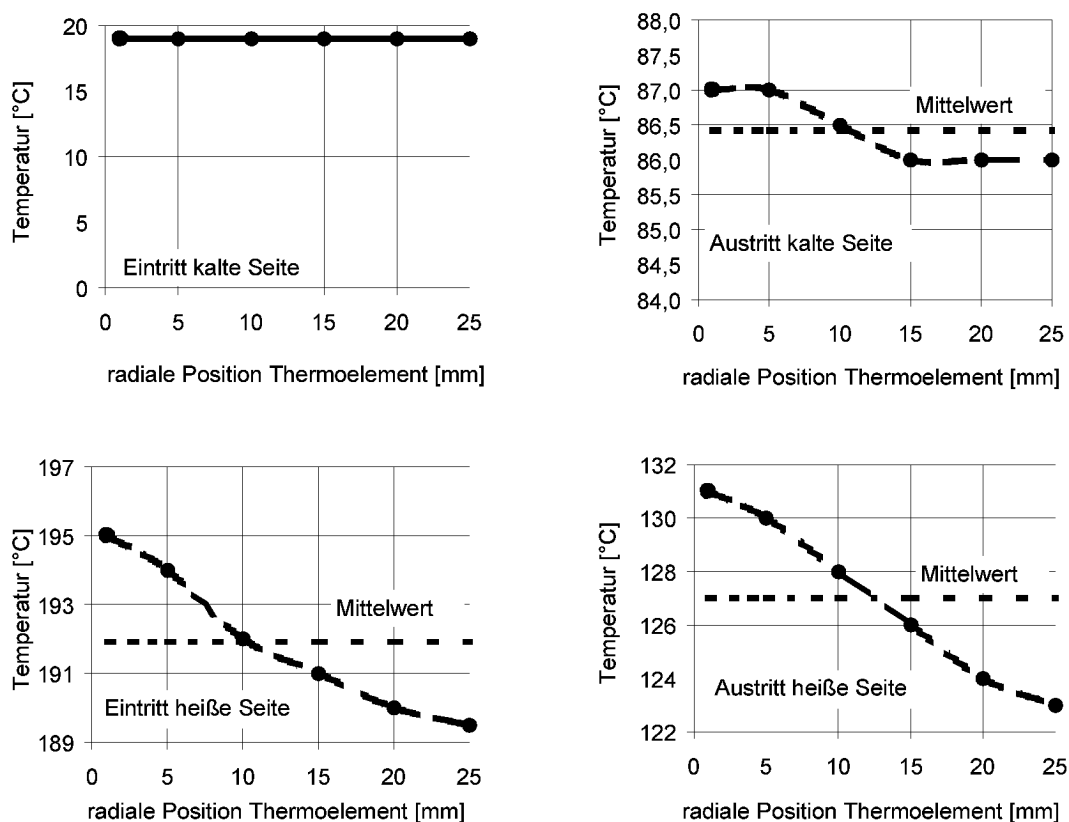


Bild 10.2: Bestimmung der mittleren Eingangs- und Ausgangstemperaturen aus den radialen Temperaturprofilen bei der Charakterisierung von Mikro-Wärmeübertragern (Gasströme je $80 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

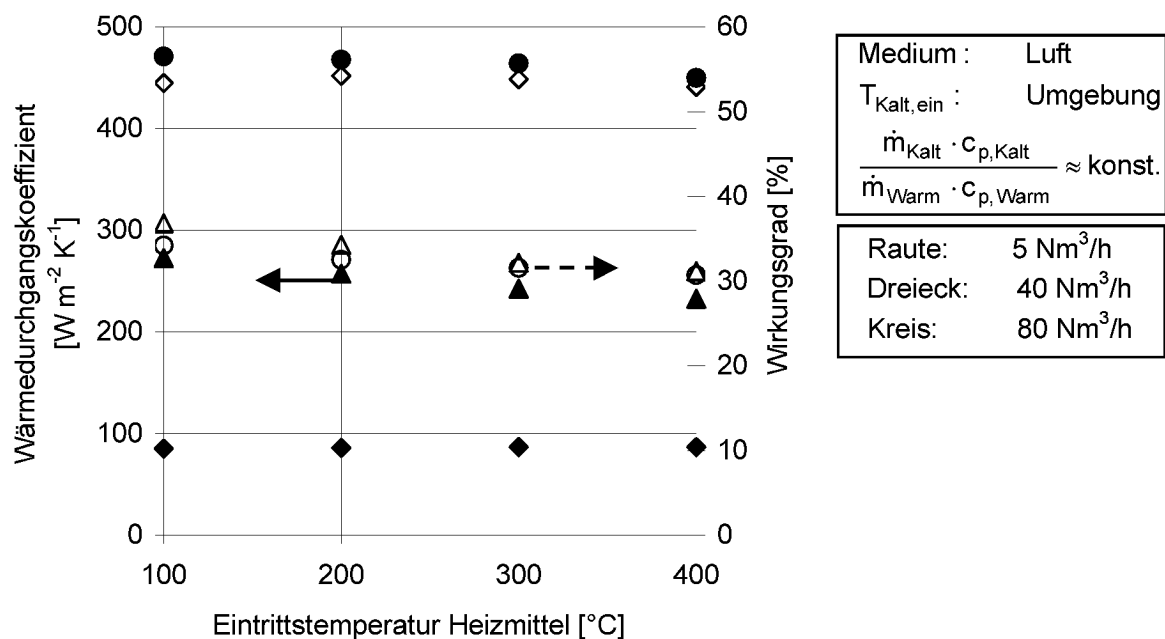


Bild 10.3: Wirkungsgrad und Wärmedurchgangskoeffizient eines Gas-Gas-Mikro-Wärmeübertragers in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz am Eintritt

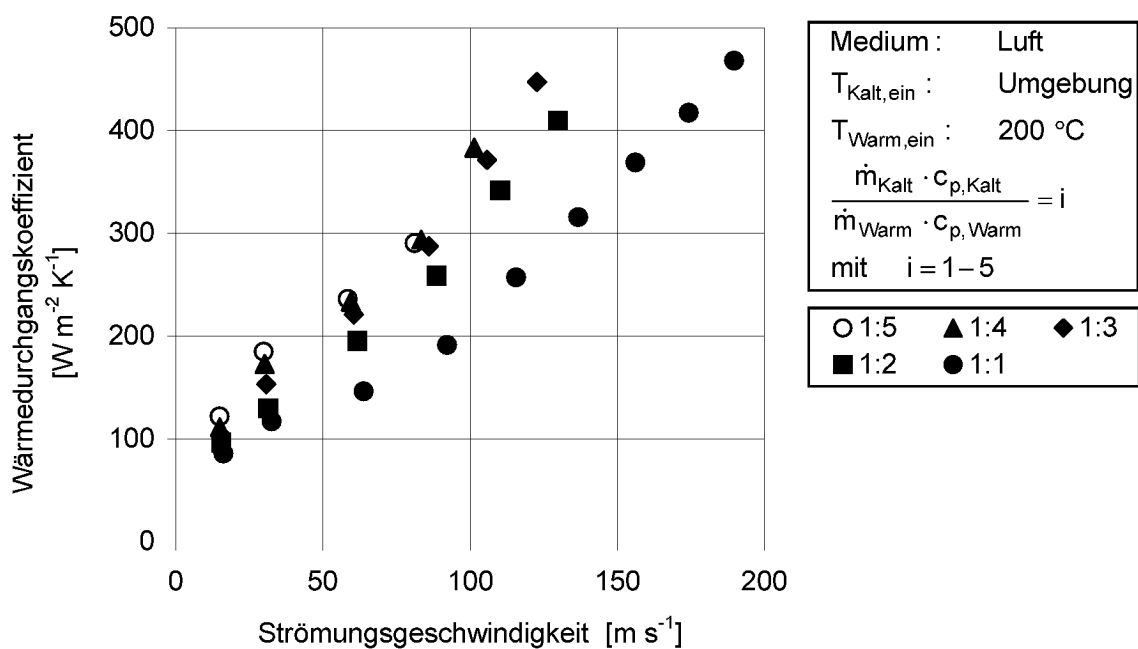


Bild 10.4: Einfluss des Wärmekapazitätsstromverhältnisses auf den Wärmedurchgangskoeffizienten

10.2 Katalytische Untersuchungen

Wasser-Gas-Shift-Reaktion

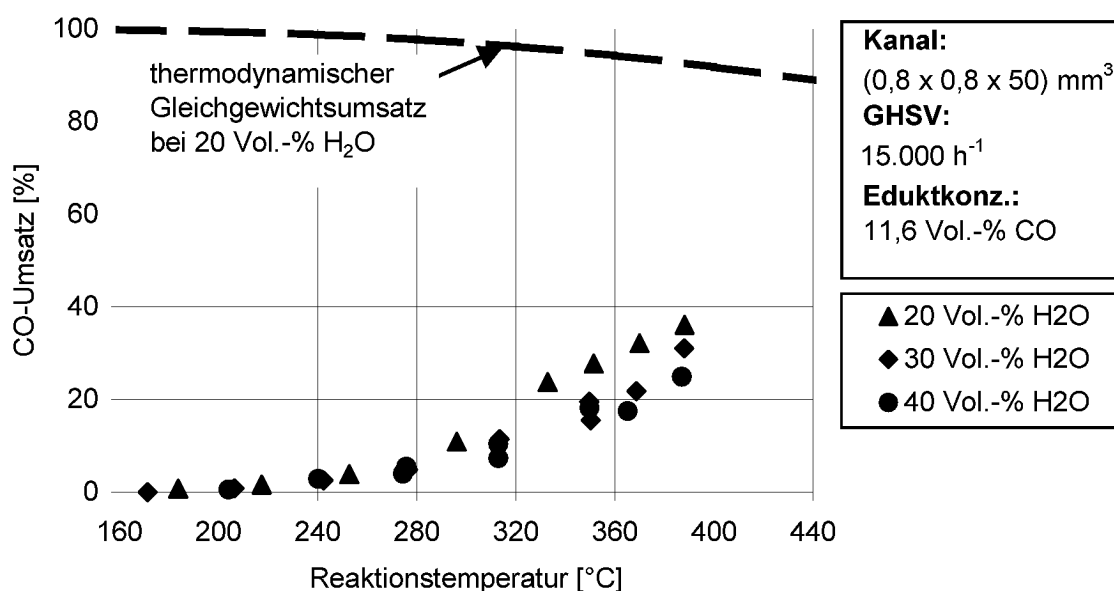


Bild 10.5: Einfluss des Eduktwassers auf den Umsatz bei der WGS-Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Katalysator der Fa. A

Präferenzielle CO-Oxidation

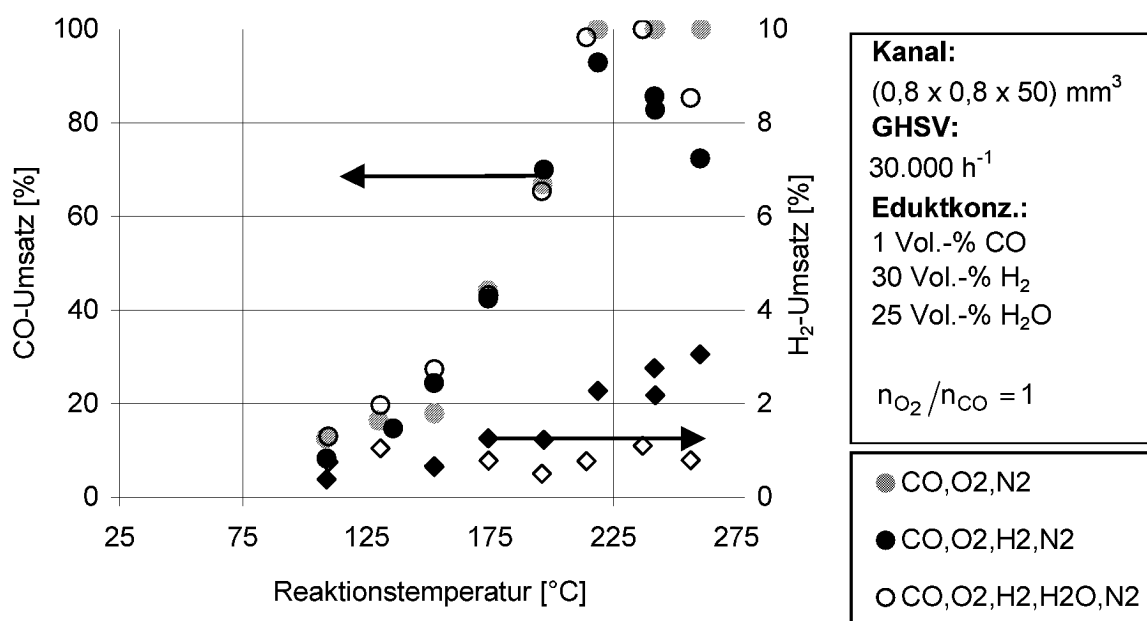


Bild 10.6: Einfluss des Eduktwassers auf die selektive CO-Oxidation in einem wasserstoffreichen Synthesegas als Funktion der Reaktionstemperatur

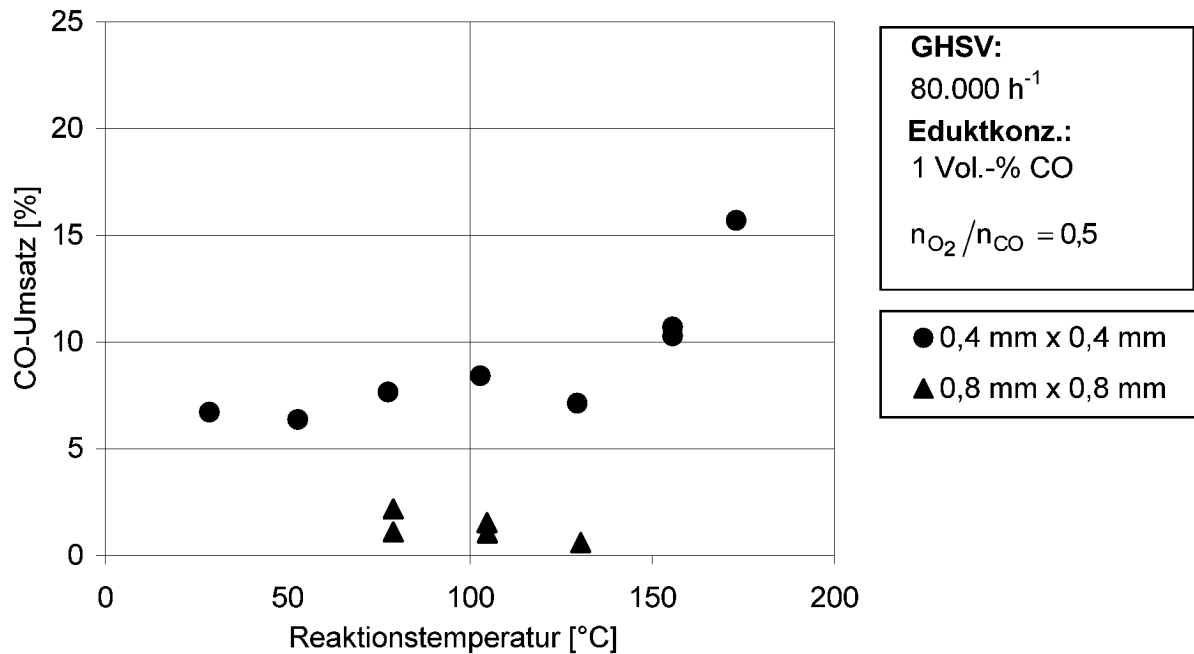


Bild 10.7: Strukturabhängigkeit der selektiven CO-Oxidation

Katalytische Totaloxidation der brennbaren Komponenten eines Anodenrestgases einer *PEFC*

Aktivierungsprozedur für die Oxidationskatalysatoren

Die Proben werden über Nacht in einem N_2 -Strom auf circa 300°C erhitzt. Anschließend wird zur Reduktion der Katalysatoren für einen Zeitraum von circa 5 Stunden ein H_2/N_2 -Gemisch mit einem Volumenanteil von 7 Vol.-% H_2 über die Katalysatoren geleitet. Im Anschluss erfolgt die Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur und die erneute Aufheizung auf circa 500°C in einer Stickstoffatmosphäre. In einem nächsten Schritt werden die Katalysatoren einem Gemisch aus 5 Vol.-% H_2 in Luft über circa 5 Stunden bei Temperaturen zwischen 470 bis 550°C ausgesetzt. Abschließend werden die Proben in einer H_2 -Luftatmosphäre auf annähernd Raumtemperatur abgekühlt.

Totaloxidation von Methan an einem Platinkatalysator

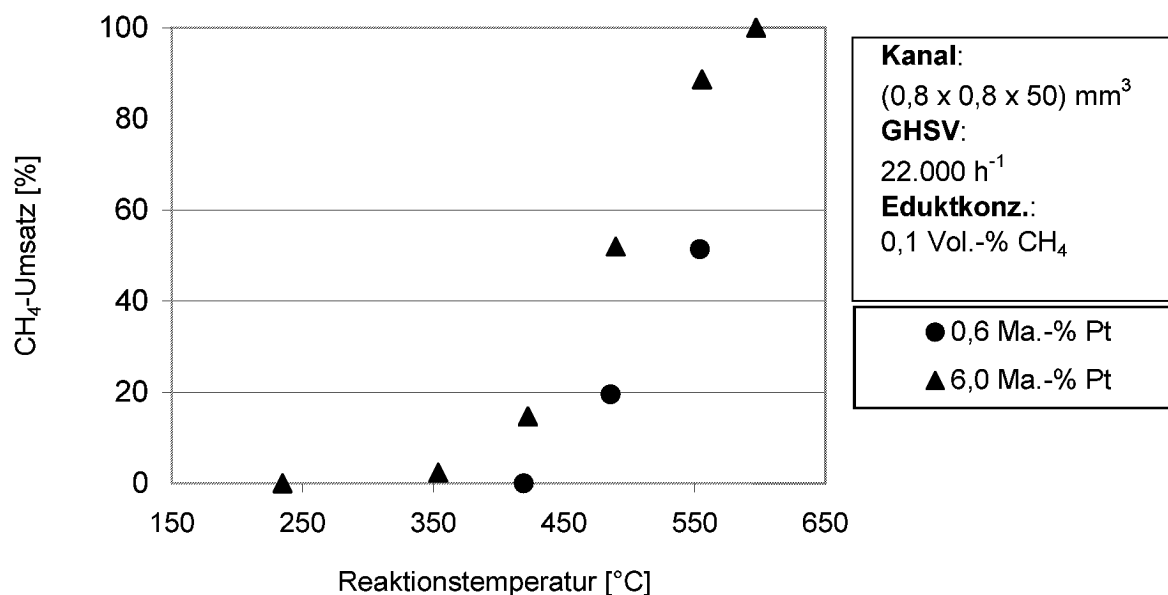


Bild 10.8: Methanumsätze bei unterschiedlichen Beladungen mit aktiver Komponente als Funktion der Reaktionstemperatur

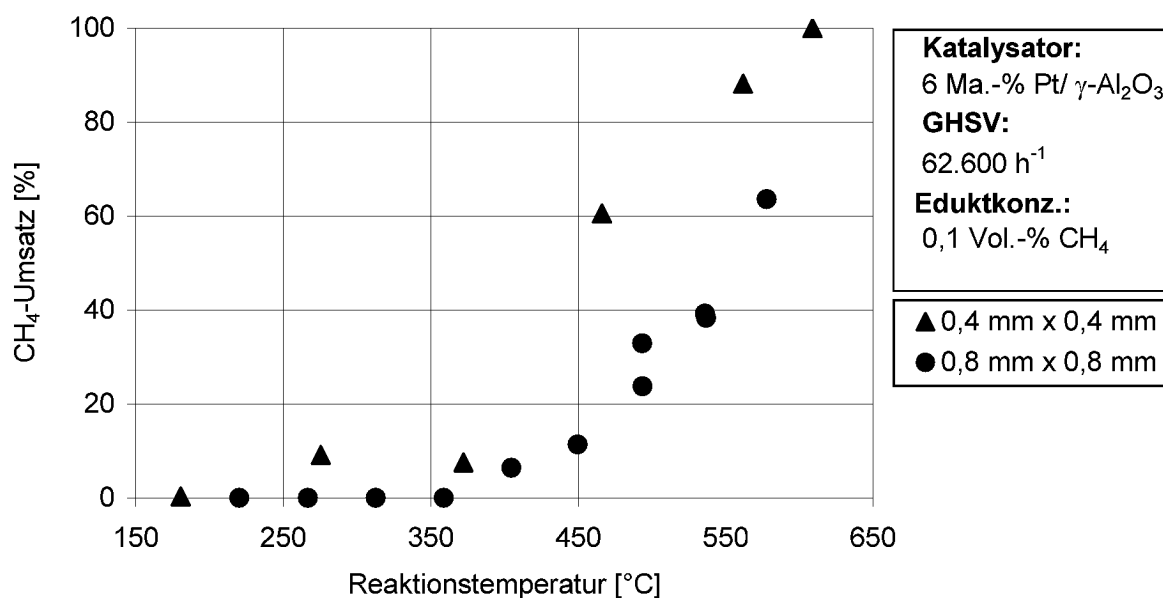


Bild 10.9: Strukturabhängigkeit der Totaloxidation von Methan an einem Pt-basierten Oxidationskatalysator

Totaloxidation eines synthetischen Katalytbrennergemisches an einem Platin-katalysator

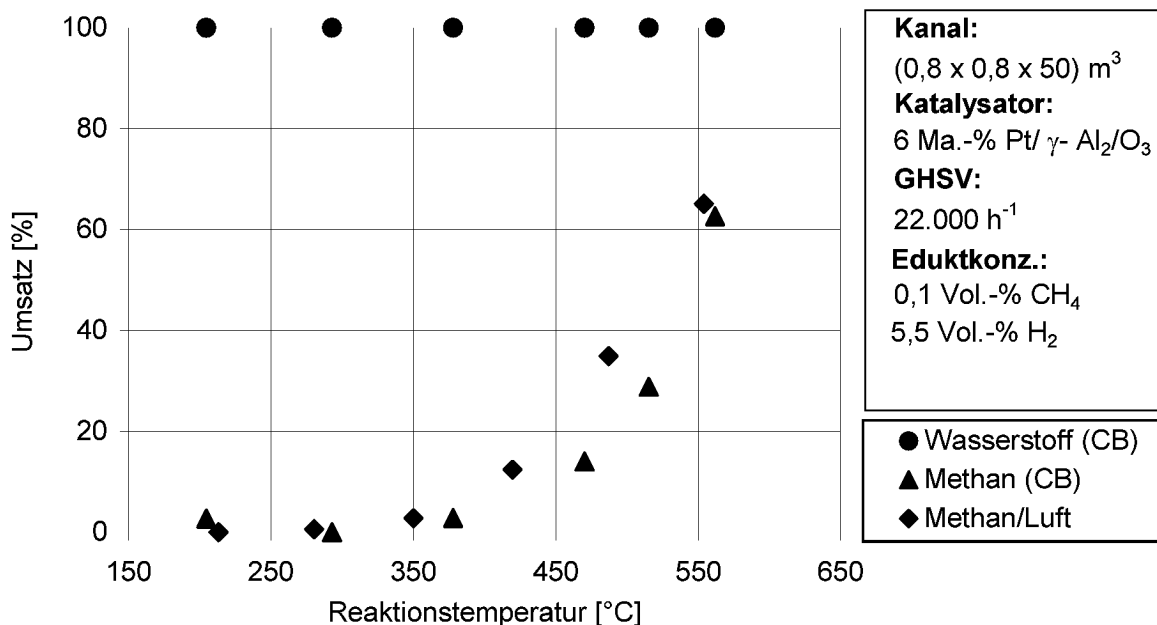


Bild 10.10: Umsatz-Temperaturverhalten bei der Totaloxidation eines synthetischen Katalytbrennergemisches an einem Pt-basierten Oxidationskatalysator

Kinetik der Wasserstoffoxidation

Tabellarische Zusammenstellung experimentell bestimmter kinetischer Parameter

	Konzentration in Vol.-%				Fehler in %
	1	3	5	7	-
E_A in kJ mol ⁻¹	24,17	20,67	20,08	27,01	11,53
k_∞^a	18754	7651	6492	37949	60,07
	Temperatur in °C				
	100	120	140	160	180
κ_{H_2}	0,48	0,61	0,89	0,93	0,72
					20,28

Tabelle 10.1: Zusammenstellung experimentell ermittelter kinetischer Parameter der Totaloxidation von Wasserstoff an einem Pt-basierten Katalysator (0,6 Ma.-% Pt/ γ -Al₂O₃, a: Dimension entsprechend Kapitel 9)

Kineik der Methanoxidation

Reaktionsordnung des Kohlendioxids

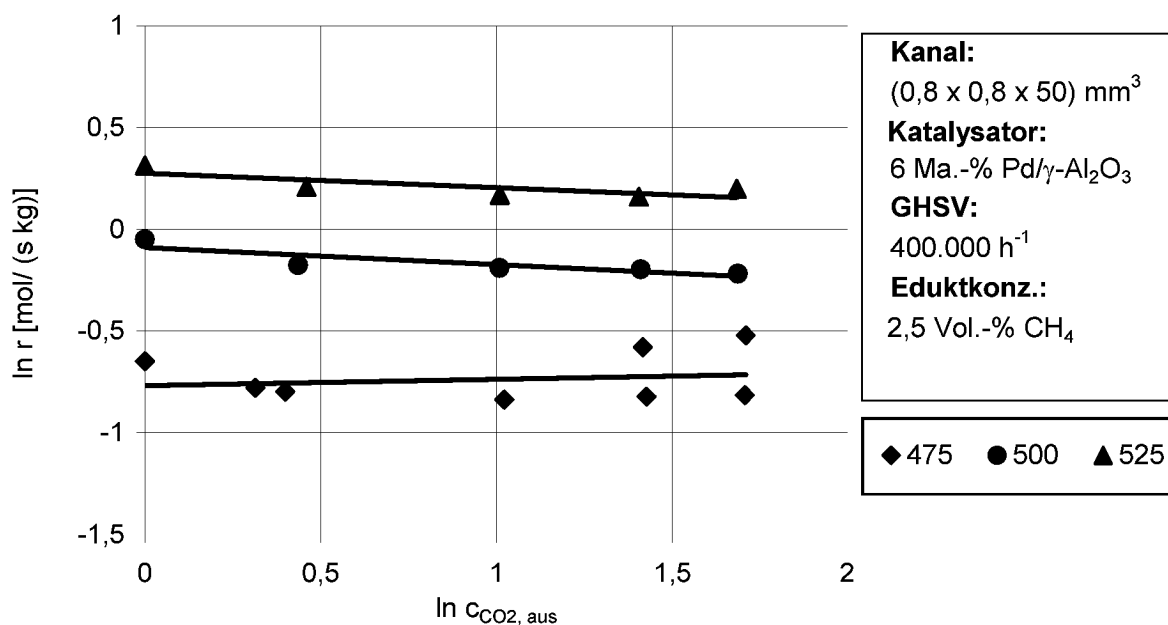


Bild 10.11: Reaktionsordnung des Kohlendioxids bei der Totaloxidation von Methan

Tabellarische Zusammenstellung experimentell bestimmter kinetischer Parameter

	Konzentration in Vol.-%						Fehler in %
	2,5 ^a	2,7	3,8	5,42	9	20	-
E_A in kJ mol ⁻¹	85,25	113,74	99,83	109,80	82,52	111,11	11,13
k_∞ ^a	$2,3 \cdot 10^6$	$1,99 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^7$	$9,4 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^8$	90,78
	Temperatur in °C						
	300	325	350	375	385	400	-
κ_{CH_4}	0,33	0,19	0,12	0,26	0,33	0,33	27,4
	475 ^b		575 ^c		600 ^c		
κ_{H_2O}	-0,75		-0,85		-0,77		5,06
	525 ^c		550 ^c		575 ^c		
κ_{H_2}	-0,74		-0,86		-0,88		6,99

Tabelle 10.2: Zusammenstellung experimentell ermittelter kinetischer Parameter der Totaloxidation von Methan an einem Pd-basierten Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹ (6,0 Ma.-% Pd/γ-Al₂O₃, a: Dimension entsprechend Kapitel 9, b: GHSV= 400.000 h⁻¹, c: GHSV= 300.000 h⁻¹)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWW-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Beim Institutsleiter des IWW-3 und meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten, bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten Promotionsthemas, für die Förderung meiner Arbeit und zahlreiche wertvolle Anregungen fachlicher und formaler Natur.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Henning Wallentowitz danke ich ganz herzlich für die Übernahme des Koreferats beziehungsweise des Prüfungsvorsitzes seitens der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Großer Dank gebührt meinem Abteilungsleiter, Herrn Dr.-Ing. Ralf Peters. Sein lebhaftes Interesse an meiner Arbeit und die stete Unterstützung haben in Verbindung mit vielen intensiven und konstruktiven Diskussionen maßgeblich zum Erfolg beigetragen.

Darüber hinaus danke ich ganz besonders Herrn Dr. rer. nat. Joachim Pasel, Herrn Paul Cremer, Herrn Rudolf Dahl, Herrn Uwe Klüttgen, Herrn Dirk Schmitt und Herrn Bert Sobotta für deren tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten und für die stete Bereitschaft zur fachlichen Diskussion über Ergebnisse und Methoden.

Bei den Arbeiten zur fluiddynamischen Modellierung war mir Herr Dieter Froning eine große Hilfe. Ihm danke ich für viele hilfreiche Anregungen sowie die mir entgegengebrachte Geduld.

Allen anderen nicht namentlich aufgeführten Mitarbeitern des IWW-3 danke ganz herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit und das angenehme Betriebsklima.

Juni 2003, Jülich

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4120
März 2004
ISSN 0944-2952