

Analyse von Verbesserungspotentialen der Gaserzeugung eines PEMFC-Hausenergiesystems

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Matthias Funke

aus

Papenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Mai 2010

1. Gutachter: PD Dr. Hans-Detlev Kühl
2. Gutachter: Prof. Dr. David Agar

Dortmund 2010

Kurzfassung

In den privaten Haushalten kann ein Brennstoffzellen-Hausenergiesystem wegen der hohen Stromkennzahl einen erheblichen Beitrag zur angestrebten Reduzierung der CO₂-Emissionen und des Primärenergiebedarfs leisten. Wesentlicher Bestandteil des Brennstoffzellensystems ist die Gaserzeugung und Gasreinigung zur Produktion von CO-freiem Wasserstoff aus Erdgas. Die bestehenden Prototypen der Gasprozessoren erreichen bislang noch nicht die avisierten Wirkungsgrade und Standzeiten. Daher ist eine stetige Weiterentwicklung erforderlich.

Ziel dieser Arbeit war daher, mittels Simulationsrechnungen die Möglichkeiten zu untersuchen, die Gaserzeugungseinheit einer Hausenergieversorgungsanlage durch konstruktive und verfahrenstechnische Veränderungen energetisch und sicherheitstechnisch zu verbessern.

Zu diesem Zweck wurde ein Modell der Gaserzeugung entwickelt, das die konstruktiven Gegebenheiten detailliert berücksichtigt und alle Energieflüsse innerhalb des Systems hinreichend genau erfasst (mehrdimensionales Modell).

Zur Untersuchung der verbesserten Energiezufuhr in den Reformierungsreaktor wurden verschiedene konstruktive Varianten zur Beheizung des Reaktors geprüft, um den Energieeintrag in den Reformier an der Stelle zu erhöhen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit und entsprechend der Energiebedarf am größten sind.

Großes Potential zur Steigerung der Effizienz des Gaserzeugungssystems bietet die Rückführung des Anodenrestgases auf den Reformierbrenner. Bei dieser Rezirkulation können allerdings Probleme wie z. B. Schwankungen in der Anodenrestgasmenge und Zusammensetzung auftreten, welche in allen Betriebszuständen beherrschbar sein müssen. Für den Normalbetrieb, für das Anfahren und für unvorhergesehene Störfälle wurden stationäre und dynamische Simulationen durchgeführt, mit denen die sicherheits- und verfahrenstechnischen Grenzen der Anodenrestgasrückführung ermittelt wurden.

Anhand von weiteren Simulationsrechnungen erfolgte eine Optimierung der Wärmeintegration und daraus resultierend die Entwicklung eines neuen Wärmeübertragernetzwerkes. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde schließlich ein Vorschlag für eine Neukonstruktion des Gaserzeugungssystems erarbeitet, der die wesentlichen Schwachstellen des bestehenden Systems beseitigt. Durch vergleichende Simulationsrechnungen konnte belegt werden, dass sich der Wirkungsgrad der Gaserzeugung durch konstruktive Veränderungen, aber auch durch Optimierung der Betriebsparameter, noch erheblich steigern lässt.

Summary

Residential fuel cell power plants can contribute substantially to the desired reduction of CO₂-emissions and minimize the use of primary energy of private households due to their comparably high CHP coefficient. A substantial component of fuel cell system is the fuel processor for the production of CO-free hydrogen from natural gas.

So far the existing prototypes of the gas processors do not achieve the technically required efficiencies and lifetime. Therefore, these prototypes have to be substantially improved to obtain technically mature gas processors.

The goal of this work was the investigation of possibilities to improve the gas processor unit of a stationary fuel cell. Changes in the construction and process engineering modifications were analysed with respect to energetic and safety issues by means of numerical simulations.

For this purpose a detailed process model of the gas production was developed, which takes into account the constructive layout and considers all relevant heat flows inside the system (multidimensional model).

Different design modifications were analysed to improve the heating of the steam reformer from the combustion chamber and the outside flue gas jacket in such a way, that the heat flow to the reformer is maximized, where the reaction rate and the energy requirements are highest.

Great potential for an increase of the gas processor efficiency is given by the recirculation of the anode off-gas to the burner. Fluctuations of the anode off-gas mass flow and composition that come along with the recirculation may lead to control problems, which have to be tackled in all operating conditions. The constraints of the anode off-gas recirculation for normal operation, start-up and unexpected incidents were determined by means of stationary and dynamic simulations.

Further simulations were carried out to optimise the heat integration and to develop a new heat exchanger network. Finally, based on the presented results a concept for a redesign of the gas processor unit was developed. This new design eliminates major weak points of the existing system. It has been demonstrated by simulation based sensitivity analysis, that the efficiency of the gas processor can be considerably increased by constructional changes and in addition by optimization of the operating parameters.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermodynamik des Fachbereichs Bio- und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Dortmund. Große Teile der Ergebnisse wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderten Forschungsvorhabens „Erdgasbetriebene PEMFC-Hausenergieversorgungsanlage II + III – innovativer Beitrag zur Recoupcenschonung und Energiereduktion“ erzielt, das von der Firma Viessmann koordiniert wurde. Ich bedanke mich an dieser Stelle für die angenehme Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung.

Ohne die Mitwirkung und Hilfe zahlreicher Menschen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn PD Dr. Hans-Detlev Kühl, für die Anregung zu dieser Arbeit und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Seine hilfreichen fachlichen Diskussionen, Denkanstöße und wertvollen Ratschläge haben erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Insbesondere danken möchte ich auch Frau Prof. Dr. Gabriele Sadowski für die freundliche Aufnahme am Lehrstuhl Thermodynamik und die engagierte Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. David Agar für die freundliche Übernahme des Korreferates, Herrn Prof. Dr. Hans Fahlenkamp für die Mitwirkung an der Promotionsprüfung und Herrn Prof. Dr. Peter Ehrhard für die Übernahme des Kommissionsvorsitzes.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls sei für ihre Hilfsbereitschaft herzlich gedankt. Als besonders schöne Erfahrung werden mir die freundschaftliche Atmosphäre und die zahlreichen geselligen Aktivitäten in Erinnerung bleiben.

Eine große Hilfe waren auch die Studien- und Diplomarbeiter Liisa Mäenpää, Arne Vortisch, Emir Musemic und Alexandra Becker sowie die zahlreichen studentischen Mitarbeiter, die mit ihrem engagierten Einsatz bei der Bearbeitung der gestellten Themen einen wertvollen Beitrag zur vorliegenden Arbeit geleistet haben.

Besonders meiner Frau Doris danke ich von ganzem Herzen für ihre Geduld und verständnisvolle Unterstützung, ihre Liebe und Motivation. Nicht zuletzt sorgten meine Kinder Ben und Lilli für den rechten Ausgleich in der Zeit des Abfassens dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

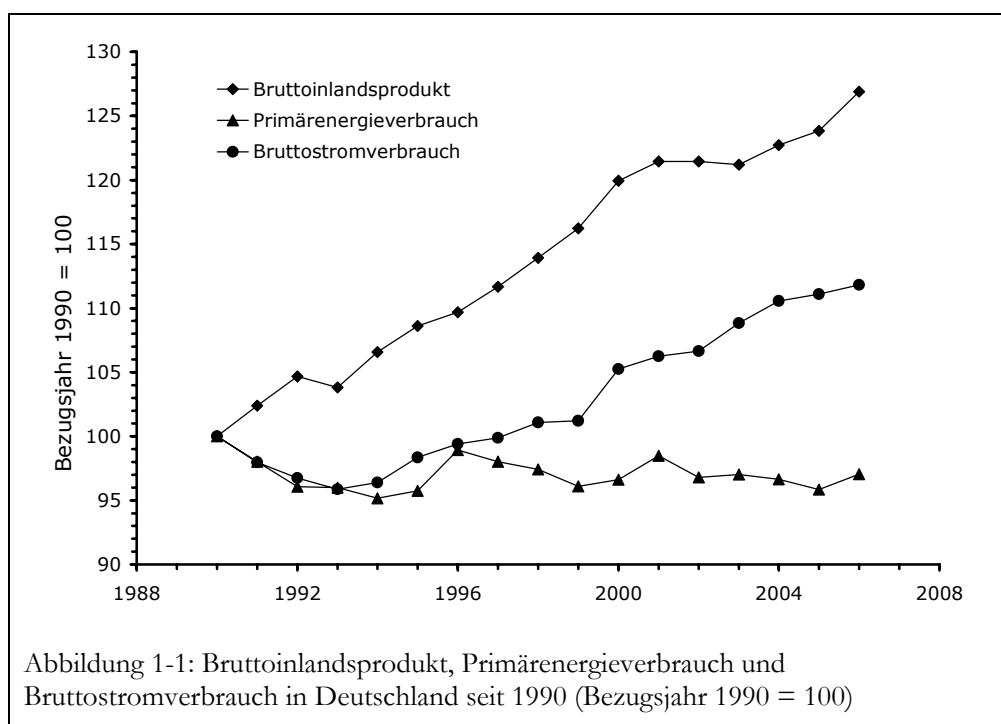
Kurzfassung.....	I
Summary.....	III
Vorwort.....	V
Inhaltsverzeichnis.....	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Energiewirtschaftliche Situation in Deutschland.....	1
1.2 Motivation für den Einsatz von Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung.....	3
1.3 Kosten und Wirtschaftlichkeit der Brennstoffzellen-Hausenergiesysteme.....	4
1.4 Zielsetzung der Arbeit.....	6
2 Grundlagen.....	9
2.1 Funktionsweise der Brennstoffzelle.....	9
2.2 Die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC).....	10
2.3 Wasserstofferzeugung für die PEM-Brennstoffzelle.....	11
2.4 Das PEM-Brennstoffzellen-Hausenergiesystem (PEMFC-HES).....	16
3 Modellierung von Reformern und Gaserzeugungssystemen.....	21
3.1 Modellierung verfahrenstechnischer Prozesse.....	21
3.2 Existierende Reformersmodelle.....	23
3.3 Grenzen der bestehenden Modelle.....	28
4 Entwicklung des dynamischen Modells der Gaserzeugung.....	31
4.1 Allgemeines.....	31
4.2 Brennraummodell.....	31
4.3 Verdampfermodelle.....	39
4.4 Reformersmodell.....	47
4.5 Eduktvorwärmung.....	52
4.6 Deckelwärmeübertrager.....	54
4.7 Modell der Single-Shift- und Methanisierungsstufe.....	55
4.8 Simulationstools.....	58

5	Parameteranpassung und Modellvalidierung.....	59
5.1	Anpassung an stationäre Versuchsdaten.....	59
5.2	Anpassung an dynamische Versuchsdaten	64
6	Untersuchung von konstruktiven Veränderungen zur verbesserten Energiezufuhr.....	69
6.1	Veränderung der Brennergeometrie.....	69
6.2	Veränderte Reaktorbeheizung.....	76
7	Untersuchung der Anodenrestgasaufschaltung.....	91
7.1	Erläuterungen zur Anodenrestgasaufschaltung (ARG-Aufschaltung)	91
7.2	Anodenrestgasaufschaltung im Regelbetrieb.....	92
7.3	Anodenrestgasaufschaltung beim Anfahren.....	97
7.4	Anodenrestgasaufschaltung im Störfall	101
7.5	Ergebnisse zur Anodenrestgasaufschaltung	103
8	Optimierung der Wärmeintegration	105
8.1	Aufbau, Verschaltung und Defizite des bestehenden Systems.....	105
8.2	Verbesserung der Systemverschaltung.....	107
9	Konstruktionsvorschlag für eine optimierte Gaserzeugung	125
9.1	Konstruktiver Aufbau	125
9.2	Vergleich des bestehenden Systems mit dem neuen Konstruktionsvorschlag	127
10	Zusammenfassung.....	131
	Literaturverzeichnis.....	133
	Abkürzungsverzeichnis.....	143
	Symbole.....	145
	Anhang A Einstrahlzahlbrechnung	149
	Anhang B Randbedingungen.....	151
	Anhang C Kinetische Parameter.....	157
	Anhang D Simulationsdaten Gaserzeugungssystem.....	159
	Lebenslauf.....	163

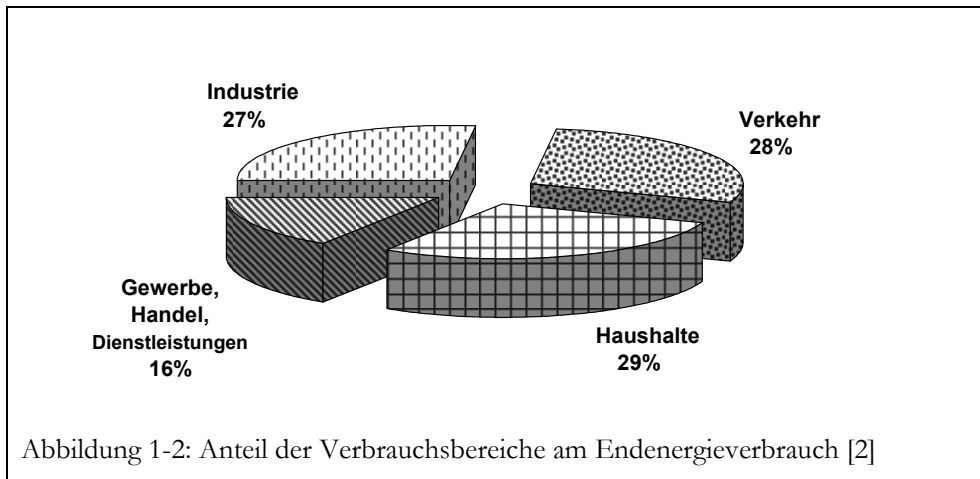
1 Einleitung

1.1 Energiewirtschaftliche Situation in Deutschland

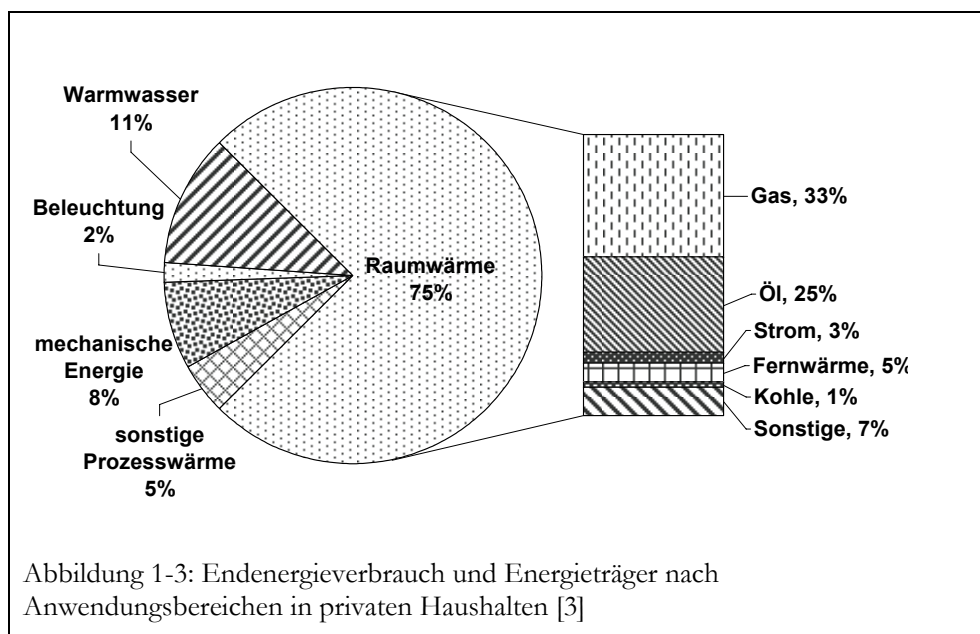
Die Entwicklung des Primärenergieverbrauchs hat sich seit dem Jahr 1990 nur unwesentlich verändert (Abbildung 1-1). Die Schwankungen der letzten Jahre liegen in einem engen Korridor von rund 2 %. Im Vergleich zu 1990 wurde der Primärenergieverbrauch sogar um fast drei Prozent reduziert [1]. Im selben Zeitraum stieg der Bruttostromverbrauch um fast 12 %. Das Bruttoinlandsprodukt hat sich zwischen 1990 und 2006 sogar um 27 % erhöht, was auf eine gestiegene Energieeffizienz schließen lässt. Die Daten zeigen auch, dass sich das Verhältnis von Bruttostromverbrauch zum Primärenergieverbrauch zunimmt, wie in Abbildung 1-1 zu sehen ist.



In Abbildung 1-2 ist der Endenergieverbrauch nach Bereichen dargestellt. Die Verteilung zeigt, dass der Haushaltssektor mit 29 % den größten Anteil am Endenergieverbrauch besitzt. Innerhalb des Sektors macht der Raumwärmebedarf dabei etwa 75 % aus (Abbildung 1-3). Gleichzeitig wird in den privaten Haushalten auch Strom für mechanischen Antrieb, Beleuchtung und sonstige Prozesswärme benötigt. Somit ist die Kraft-Wärme-Kopplung im Hausenergiebereich ein guter Ansatz zur Ressourceneinsparung und zur Verringerung des CO₂-Ausstoßes.

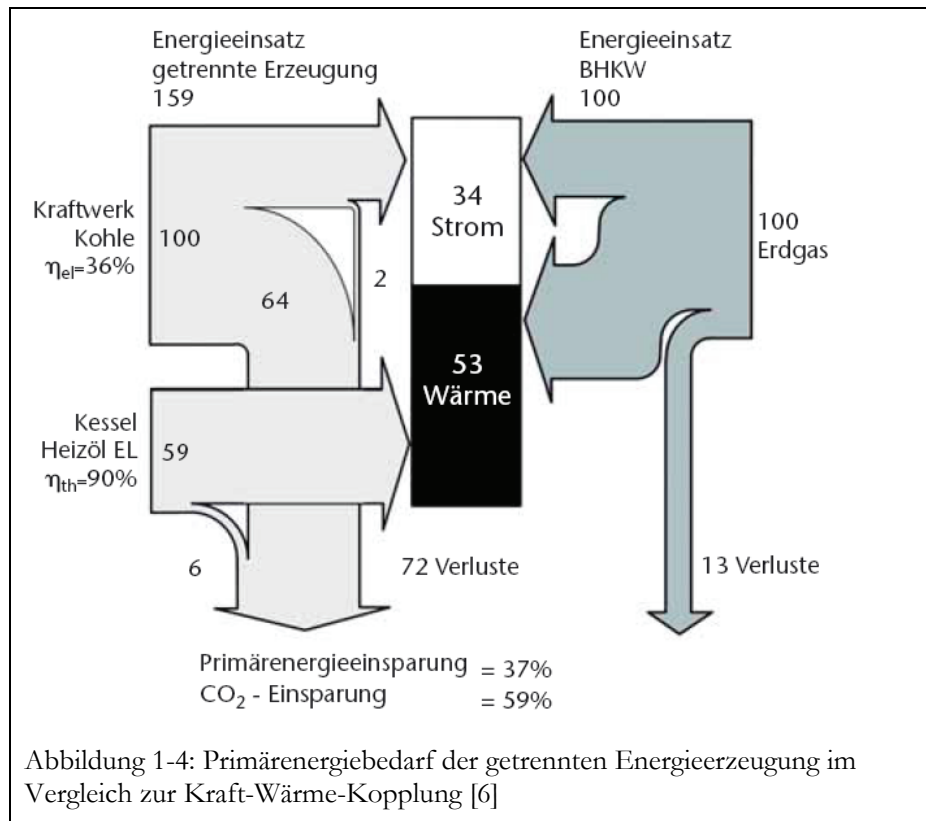


Im Vergleich zur getrennten Energieerzeugung durch Großkraftwerke und konventionellen Heizkesseln können bei der KWK mit Brennstoffzellentechnik rund 37 % Primärenergie eingespart werden (Abbildung 1-4) zu sehen ist. Damit dieses Potential auch voll ausgeschöpft werden kann, müssen die Brennstoffzellen-Hausenergiesysteme einen elektrischen Wirkungsgrad von weit über 30 % und einen Gesamtwirkungsgrad von fast 90 % erreichen. Die getrennte Produktion von Strom und Wärme erreicht zurzeit lediglich einen Gesamtwirkungsgrad von etwas über 60 %. Somit bietet ein Brennstoffzellen-Energiesystem einen deutlichen Wirkungsgradvorteil.



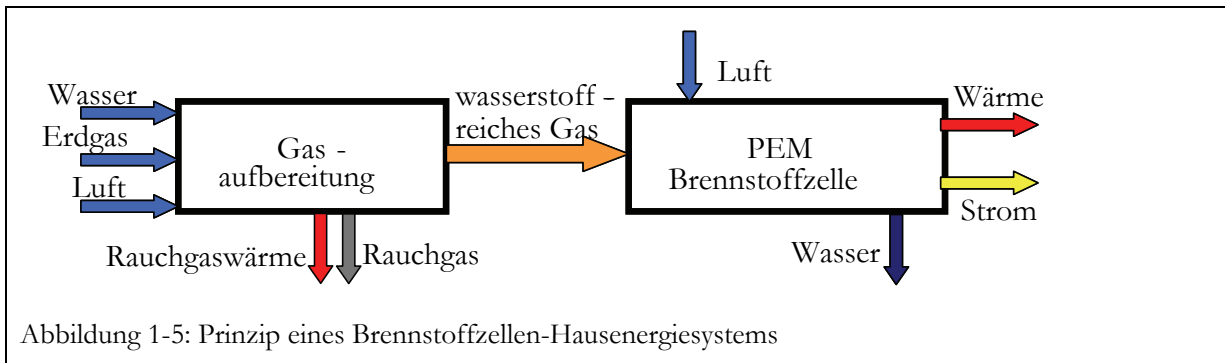
Solange die Energieversorgungssysteme auf fossile Energieträger ausgerichtet sind, wird die Brennstoffzelle die konventionelle Heiztechnik nicht verdrängen. Brennstoffzellensysteme können nur dann wirklich erfolgreich sein, wenn es gelingt, eine flächendeckende Wasserstoffinfrastruktur aufzubauen und den Wasserstoff aus regenerativen Energien zu erzeugen. Dann wäre diese Technik wirklich schadstofffrei und auch nachhaltig. Es wird vermutlich noch weit über das

2010 hinaus dauern, bis eine solche Infrastruktur eingeführt ist [4, 5]. Solange bleibt die Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas eine sinnvolle Zwischenlösung zur Einführung der Brennstoffzellentechnik, da eine Erdgas-Infrastruktur bereits gegeben ist.



1.2 Motivation für den Einsatz von Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung

Aufgrund des steigenden Bedarfs an Strom und der sich daraus ergebenden Steigerung des Primärenergieverbrauchs im Bereich der Stromerzeugung werden Konzepte zur Kraft-Wärme-Kopplung weiter an Bedeutung gewinnen. Neben motorischen Blockheizkraftwerken (BHKW) und Stirling-Maschinen werden zurzeit vor allem stationäre Brennstoffzellen-Systeme entwickelt, die in der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) als Hausenergiesysteme eingesetzt werden sollen. Brennstoffzellen erzeugen durch direkte Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffes, im allgemeinen Wasserstoff, elektrische und thermische Energie (s. Abbildung 1-5). Daher besitzen sie ein hohes Potential, die Leistungsfähigkeit der modernen Heizungsanlagen durch Kraft-Wärme-Kopplung zu erhöhen. Sie können damit einen Beitrag zur Verringerung der CO₂-Emissionen und zur Ressourcenschonung leisten.



Bei der konventionellen Stromerzeugung kann nur ein Teil der eingesetzten Primärenergie in hochwertige elektrische Energie umgewandelt werden. Die restliche Energie steht als thermische Energie zur Verfügung, kann aber aufgrund des Temperaturniveaus nicht weiter technisch genutzt werden. Eine Möglichkeit diese Energie zu verwerten ist die Bereitstellung von Fernwärme. Hierzu sind jedoch aufwendige Versorgungsnetze notwendig. Zudem ergeben sich bei der Fernwärme, je nach Entfernung bis zum Abnehmer, zum Teil erhebliche Verluste.

Im Gegensatz zur konventionellen Stromerzeugung haben kleine KWK-Systeme den Vorteil, dass sie den Strom und die Wärme dort zur Verfügung stellen, wo der Bedarf ist. Durch diese dezentrale Versorgung entfallen Transportverluste. Zudem können die kleineren Einheiten flexibler reagieren und so dem Strom- bzw. Wärmebedarf besser folgen [7].

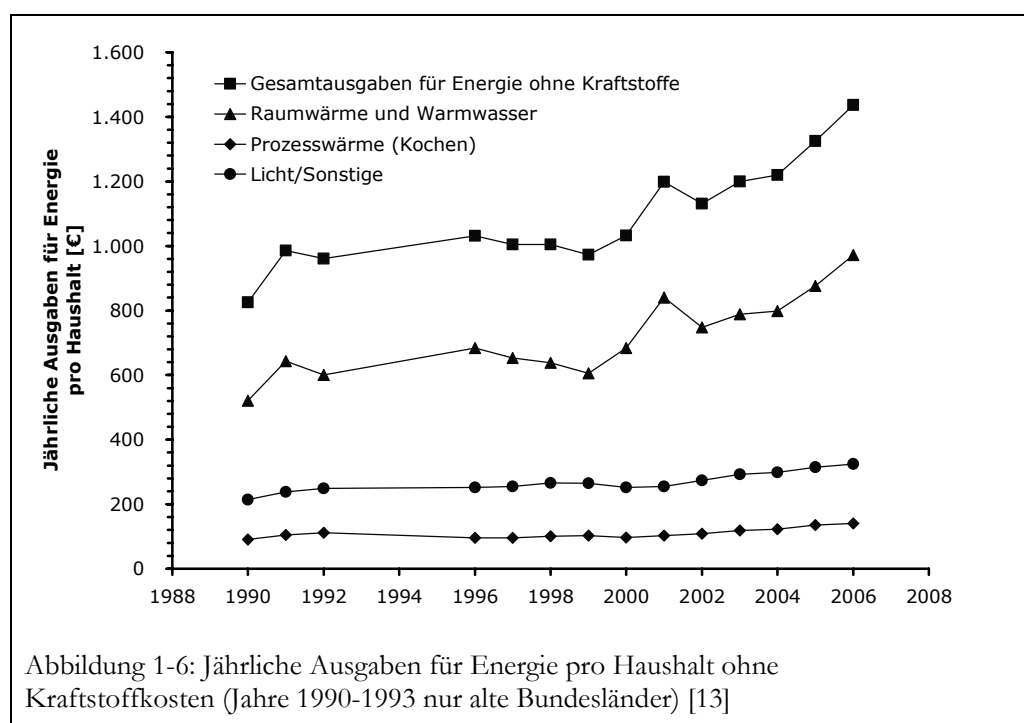
Daher wird der Haupteinsatzbereich von stationären Brennstoffzellen vor allem in der Hausenergieversorgung für Ein- und Mehrfamilienhäuser liegen. Aufgrund dieser Zielsetzung werden Brennstoffzellensysteme im Leistungsbereich 1-10 kW_{el} entwickelt. Falls höhere Leistungen gewünscht werden, können diese aufgrund des modularen Aufbaus der BZ-Systeme bei gleichem Wirkungsgrad leicht realisiert werden. Brennstoffzellen besitzen im Vergleich zu konventionellen Techniken der Hausenergieversorgung (wie z.B. motorischen BHKW's oder dezentraler Heizung und Netzstrom) einige wesentliche Vorteile. Sie weisen eine höhere Stromkennzahl auf, was einem höheren elektrischen Wirkungsgrad entspricht. Damit sind sie besser geeignet, Ressourcen und CO₂-Emissionen einzusparen, da BZ-Heizungen eher dem deutlich sinkenden Wärmebedarf von Niedrigenergiehäusern bei gleich bleibendem Strombezug gerecht werden [8]. Weiterhin steigt der Wirkungsgrad mit sinkender Last an, was zu einem ausgezeichneten Teillastverhalten führt. Die Emissionen von weiteren Schadgasen wie CO und NO_x ist bedingt durch die Art der Energieumsetzung (kalte Verbrennung) sehr gering. Die geringen Geräuschemissionen sind ein weiterer Vorteil des Einsatzes von Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung [9].

1.3 Kosten und Wirtschaftlichkeit der Brennstoffzellen-Hausenergiesysteme

Eine weitere Motivation für den Einsatz der KWK ist der zunehmend steigende Preis für die fossilen Rohstoffe. Der Rohölpreis ist seit Beginn des Jahrtausends rasant angestiegen. Mit einer

leichten zeitlichen Verzögerung ist auch der Gaspreis enorm angestiegen. Insgesamt haben sich dadurch die jährlichen Ausgaben privater Haushalte für Energie zwischen dem Jahren 2000 und 2006 um mehr als 40 % erhöht. Die Entwicklung der Energiekosten in den letzten Jahren für private Haushalte ist in Abbildung 1-6 dargestellt. Diese Entwicklung hat erheblichen Einfluss auf die wirtschaftlichen Chancen von alternativen und neuen Technologien sich am Markt zu behaupten. Die Einsparung an Rohstoffkosten erlaubt teilweise deutliche höhere Invest-Kosten im Bereich der anspruchsvollen und aufwendigen Technik.

Mit einem Brennstoffzellen-Hausenergiesystem ergeben sich für ein Einfamilienhaus durchaus Einsparpotentiale. Die Firma Viessmann hat in einer Simulation unter Betrachtung eines BZ-HEVA mit einem Spitzenlastkessel und einem Kombispeicher (Warmwasser/Heizungswasser) eine durchschnittliche Energiekosteneinsparung von 23 % gegenüber einem konventionellen Gaswandgerät und reinem Netzstrombezug für ein durchschnittliches Einfamilienhaus ermittelt [10]. Die Ergebnisse der Firma Viessmann decken sich sehr gut mit den berechneten Einsparmöglichkeiten, die von JUNGBLUTH ET AL. vorgestellt wurden [11]. Aufbauend auf einer Datenbasis gemessener Jahresganglinien wurden die Bedarfsganglinien standardisierter Wohngebäude nachgebildet. Sie prognostizieren eine Kosteneinsparung von etwa 150 € für ein zukünftiges Passivhaus, ca. 300 € für ein neues Einfamilienhaus und sogar fast 500 € für ein Einfamilienhaus aus dem Bestand bei einer installierten Brennstoffzellenleistung von 2 kW_{el} . Die spezifischen Einsparpotentiale bezogen auf die installierte elektrische Leistung sind bei kleinen Systemen sogar noch größer und können bei bis zu 800 € pro Kilowatt und Jahr liegen. Für eine erfolgreiche Etablierung im Hausenergiesektor müssen laut BURGER UND ROGATTY die Investitionskosten auf unter 1500 € pro kW elektrische Leistung gesenkt werden [12].



EICHER ET AL. kalkulierten ausgehend von üblichen Kostenregressionsfaktoren und heutigen Systemkosten die Mehrkosten für ein BZ-Hausenergiesystem gegenüber konventionellen Heizungsanlagen [4]. Die Mehrkosten bei Serienfertigung könnten zwischen 1300 bis 2500 €/kW_d liegen. KLINDER berichtet, dass Vaillant die Kosten für das Brennstoffzellenheizgerät innerhalb von zwei Jahren um fast 60 % reduziert hat [14]. Weiterhin gibt es laut Vaillant noch weitere Einsparmöglichkeiten bei den Herstellungskosten durch Systemvereinfachung und Produktionsverfahren der Serienherstellung.

ARNDT UND WAGNER haben die Brennstoffzellen-HEVA mit der aktuellen und zukünftigen konventionellen Strom- und Wärmeproduktion verglichen [15]. Im Vergleich zum aktuellen Kraftwerksmix und Heizkesseln mit unterschiedlichem Alter und Technikstand erreichen die Brennstoffzellen-KWK-Anlagen einen deutlich besseren Wirkungsgrad. Allerdings können die Brennstoffzellen-Hausenergiesysteme auch mit zukünftiger Technik konkurrieren. Hierzu wurde für die zentrale Stromerzeugung der Zukunft ein Wirkungsgrad von 55 % (GuD-Kraftwerke) und für die Wärmeerzeugung die Brennwertechnik mit knapp 96 % Wirkungsgrad angenommen. Sowohl für diese konventionelle, zukünftige Technik als auch für das BZ-System wurde eine Primärenergieeinsparung im Vergleich zur aktuellen Technik von 23 % ermittelt. Die Einsparung bei den CO₂-Emissionen wurde dort für beide Varianten ebenfalls mit 23 % angegeben. Diese Studie zeigt, dass die Brennstoffzellenhausenergiesysteme nicht Gefahr laufen, in absehbarer Zeit hinter modernen Kraftwerkstechniken zurückzufallen, zumal bei der Betrachtung für die Brennstoffzelle sehr konservative Annahmen getroffen wurden. Die Brennstoffzellen-KWK-Anlagen sind also nicht nur aus heutiger Sicht, sondern auch mit Blick in die Zukunft ein geeignetes Instrument zur Ressourcen- und CO₂-Einsparung und gleichzeitig wirtschaftlich attraktiv.

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Die Motivation zum Einsatz der Brennstoffzellentechnik beruht vor allem auf der Ressourcen- und CO₂-Einsparung im Vergleich zu konventionellen Techniken ohne Kraft-Wärme-Kopplung. Gegenüber anderen KWK-Anlagen wie z.B. Stirlingmaschinen und motorischen BHKW's besitzt die Brennstoffzelle eine vergleichsweise hohe Stromkennzahl, was deren Einsatz besonders attraktiv macht, da in Zukunft der Wärmebedarf weiter sinkt, während der Strombedarf voraussichtlich unverändert bleibt oder sogar noch ansteigt. Dass die Brennstoffzellen-Hausenergieversorgungsanlagen das nötige technische Potential haben, wurde in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt. Ebenso wurde auf die wirtschaftlichen Chancen der Systeme hingewiesen, die mit steigenden Energiepreisen sich in den nächsten Jahren sogar noch weiter erhöhen. Damit diese Hausenergiesysteme tatsächlich auch die Erwartungen erfüllen, die man heute an sie stellt, müssen die Anlagen noch deutlich verbessert und vereinfacht werden.

Generell gibt es drei Bereiche, in denen die aktuellen Systeme der verschiedenen Hersteller weiteren Verbesserungsbedarf haben. Dies ist zum einen die Lebensdauer der Anlagen. Die Anforde-

nung liegt hier bei über 40.000 Stunden [16]. Bislang ist keine Anlage bekannt, die auch nur annähernd diese Lebensdauer aufweisen kann. Die Firma Vaillant hat für ihre einzelnen Feldtestgeräte Betriebszeiten von etwa 2.000 bis etwa 5.000 Stunden angegeben [17]. Der zweite zu verbessernde Bereich ist die Leistung der Systeme. Gerade beim elektrischen und dem Gesamtwirkungsgrad besteht weiterer Optimierungsbedarf. Zwar besitzen die meisten Feldtestgeräte bereits einen elektrischen Wirkungsgrad von etwa 30 %. Das Ziel muss jedoch sein, Wirkungsgrade von 35 % und mehr zu erreichen [18], damit die Brennstoffzelle einen Vorteil gegenüber anderen KWK-Anlagen besitzt und so auch die deutlichen Mehrkosten rechtfertigt. Zur Erreichung der hohen Systemwirkungsgrade besteht weiterer Optimierungsbedarf bei der Erzeugung des wasserstoffreichen Gases. Hier müssen der Reformersumsatz und die Wasserstoffausbeute gesteigert werden. Gleichzeitig ist es erforderlich, die Wärmeverluste zu verringern und so den Energiebedarf für die Reformierung herabzusetzen. Der dritte Bereich, in dem noch erheblicher Arbeitsbedarf besteht, ist der Systemaufbau. Die aktuellen Systeme sind sehr komplex und beinhalten sehr viel Regelungs- und Messtechnik. Auch sind die Konstruktionen sehr aufwendig, so dass die Herstellung kompliziert und teuer ist. Hier gilt es die Anlagen zu vereinfachen. Gerade im Hinblick auf die spätere Wartung solcher Anlage durch die Heizungsmonteuere, müssen die Systeme einfacher und bedienungsfreundlicher werden.

Ein wesentlicher Bestandteil der Brennstoffzelle ist die Gaserzeugung und Gasreinigung zur Produktion von CO-freiem Wasserstoff. Da das Brennstoffzellen-Hausenergiesystem eine thermische und elektrische Leistung von nur wenigen Kilowatt hat, besteht die Schwierigkeit in der Entwicklung eines Gaserzeugungs- und Gasreinigungssystems mit niedriger Kapazität und hoher Effizienz. Die Gaserzeugung hat erheblichen Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad des Hausenergiesystems. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, das Gaserzeugungssystem zur Herstellung von Wasserstoff zu optimieren. Hierfür wird ein mathematisches Modell der Gaserzeugung basierend auf physikalisch/chemischen Gesetzmäßigkeiten entwickelt, welches die hohe Systemintegration und die technische Konstruktion des Gasprozessors berücksichtigt. Die Erfassung aller Wärme Flüsse durch Strahlung, Konvektion und Leitung ist zwingend notwendig, da die kleine Leistungsklasse des Systems zu erheblichen unerwünschten thermischen Kopplungen und Wärmeverlusten führen kann. Im nächsten Schritt werden unter Zuhilfenahme des Modells die bestehenden Prototypen der Gaserzeugung auf Schwachstellen hinsichtlich der Energieausnutzung und Reaktionsführung untersucht. Zudem sollen Untersuchungen zur Betriebssicherheit und Zuverlässigkeit durchgeführt und kritische Betriebszustände aufgedeckt werden. Die Simulationen dienen dabei als Ergänzung zu riskanten Experimenten, die eine Gefahr für die teureren Prototypen darstellen oder einen erheblichen, zusätzlichen Messaufwand bedeuten.

Zur Eliminierung möglicher Schwachstellen sollen schließlich Vorschläge erarbeitet werden, damit der Wirkungsgrad und die Lebensdauer des Gasprozessors die avisierten Zielwerte erreichen.

2 Grundlagen

2.1 Funktionsweise der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die wasserstoffreiche Gase mit Sauerstoff zu Wasser umsetzen und aus diesem Prozess direkt elektrische Energie und Wärme gewinnen. Brennstoffzellen bestehen aus einer Kathode, einer Anode und einem Elektrolyten. Die Arbeitsweise der Brennstoffzelle beruht auf der elektrochemischen Reaktion von einem Brennstoff (z.B. Wasserstoff oder Methanol) mit Luftsauerstoff.

Da die Oxidation und Reduktion getrennt voneinander ablaufen, werden Ionen über den Elektrolyten transportiert, damit diese für eine Ladungsneutralität sorgen. Gleichzeitig fließt über Stromabnehmer ein elektrischer Strom zwischen Anode und Kathode. Durch Umwandlung in Wechselstrom kann dieser für elektrische Verbraucher genutzt werden. Es existieren mehrere Typen von Brennstoffzellen, die aufgrund des eingesetzten Elektrolyten und der Betriebstemperatur eingeteilt werden (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Einteilung der Brennstoffzellentypen nach Temperatur und Elektrolyt [19]

Temperaturklasse	Kurzzeichen	Typ	Elektrolyt	Temperaturbereich
Niedertemperatur	AFC	Alkalische BZ	Lauge (6-7 molare KOH)	60-120 °C
	PEMFC (PEFC)	Polymerelektrolyt BZ	protonenleitende Kunststoffmembran	60-90 °C
Mitteltemperatur	PAFC	Phosphorsäure BZ	hochkonzentrierte Phosphorsäure	200 °C
Hochtemperatur	MCFC	Karbonatschmelze BZ	Lithium- und Kaliumcarbonat	650 °C
	SOFC	Oxidkeramische BZ	Sauerstoffionenleitfähige Keramik	800-1000 °C

Tabelle 2-2: Reaktionsgleichungen an der Anode und Kathode der verschiedenen Brennstoffzellentypen

BZ-Typ	Anodenreaktion	Kathodenreaktion
AFC	$H_2 + 2OH^- \longleftrightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \longleftrightarrow 2OH^-$
PEMFC	$H_2 \longleftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2O$
PAFC	$H_2 + 2H_2O \longleftrightarrow 2H_3O^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \longleftrightarrow 3H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \longleftrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \longleftrightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \longleftrightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longleftrightarrow O^{2-}$

Der theoretische elektrische Wirkungsgrad für eine Wasserstoff-Brennstoffzelle beträgt $\eta_{BZ,el} = 0,83$ und ist wie folgt definiert:

$$\eta_{BZ,el} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-n \cdot F \cdot E_0}{-n \cdot F \cdot E_0^H} \quad \text{mit } E_0^H = 1,48V \quad (2-1)$$

Die Thermoneutralspannung E_0^H wird dann erreicht, wenn die Zelle weder Wärme aufnimmt noch abgibt. Bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck ist maximal eine Zellspannung von $E_0 = 1,23V$ erreichbar. Im Lastbetrieb sinkt die Zellspannung abhängig von der abgegriffenen Stromstärke deutlich ab [20]. Die restliche Reaktionsenergie, die nicht in Strom umgewandelt wird, wird als Wärme frei gesetzt. Bei dem Hausenergiesystem wird diese Wärme für das Heizungssystem oder die Warmwasserbereitung genutzt.

2.2 Die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC)

Bei einer PEM-Brennstoffzelle wird als Elektrolyt eine Polymermembran eingesetzt, die nur Protonen durchlässt. Diese Membran ist zusätzlich mit einem edelmetallhaltiger Katalysator beschichtet, damit der Wasserstoff und der Sauerstoff (aus der Luft) ohne große Aktivierungsenergie miteinander reagieren. Die PEM-Brennstoffzelle arbeitet in einem niedrigen Temperaturbereich von 60-90 °C und verzichtet auf den Einsatz von aggressiven Medien (s. Tabelle 2-1), was sich auf die Lebensdauer und Investitionskosten auswirkt. Aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur eignet sich die PEM-Brennstoffzelle für stationäre Anwendungen, bei denen schnelle Lastwechsel erforderlich sind.

Nachstehend sind einige generelle Vorteile der Energiegewinnung mit PEM-Brennstoffzellen aufgezählt [21]:

- Hoher Wirkungsgrad
- Geringe Schadstoffemissionen
- Geringe Schallemissionen
- Gutes Teillastverhalten
- Schnelle Antwort auf Lastwechsel
- Modulare Bauweise (leichte Leistungsanpassung)
- Kein mechanischer Verschleiß, keine beweglichen Teile

Die PEM-Brennstoffzelle wurde deshalb für das Hausenergiesystem ausgewählt, da für diese in Zukunft eine deutliche Kostendegression erwartet wird, nicht zuletzt auch durch die Automobilindustrie, die starke Forschungsanstrengungen im Bereich der PEMFC unternimmt. Die Kostenziele für die BZ-Anwendungen in Fahrzeugen sind noch wesentlich ehrgeiziger als bei stationären Anwendungen. Dieser Kostenvorteil der PEM-Brennstoffzelle überwiegt gegenüber der hohen CO-Unverträglichkeit und dem komplizierten Wasserhaushalt.

2.3 Wasserstofferzeugung für die PEM-Brennstoffzelle

2.3.1 Allgemeines

Die PEM-Brennstoffzelle benötigt für ihren Betrieb Wasserstoff. Aufgrund der Tatsache, dass keine Infrastruktur und keine ausreichenden Speichermöglichkeiten für Wasserstoff existieren, muss der Wasserstoff dezentral hergestellt werden. Die Herstellung von Wasserstoff kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Er kann aus fossilen Rohstoffen, Biomasse und Wasser gewonnen werden [22, 23]. Aufgrund der Verfügbarkeit und der gut ausgebauten Infrastruktur bietet sich Erdgas als Primärenergieträger an. Die Umwandlung des Erdgases zum wasserstoffreichen Gas für die Brennstoffzelle muss zur geforderten Zeit und in der erforderlichen Menge und Qualität stattfinden. Folglich ist eine Reformierung verbunden mit einer Gasreinigung notwendig, damit Wasserstoff in erforderlicher Reinheit für die Brennstoffzelle zur Verfügung zu steht.

Für die Umwandlung des Erdgases zum wasserstoffreichen Gas gibt es eine Reihe von Verfahrensvarianten. Die einzelnen Verfahrensschritte werden zum Teil bei der großtechnischen Herstellung von Wasserstoff angewendet. In der Versuchsanlage ist die Verfahrensvariante realisiert, die in Abbildung 2-1 durch dicke Pfeile und farblich hinterlegte Felder hervorgehoben ist.

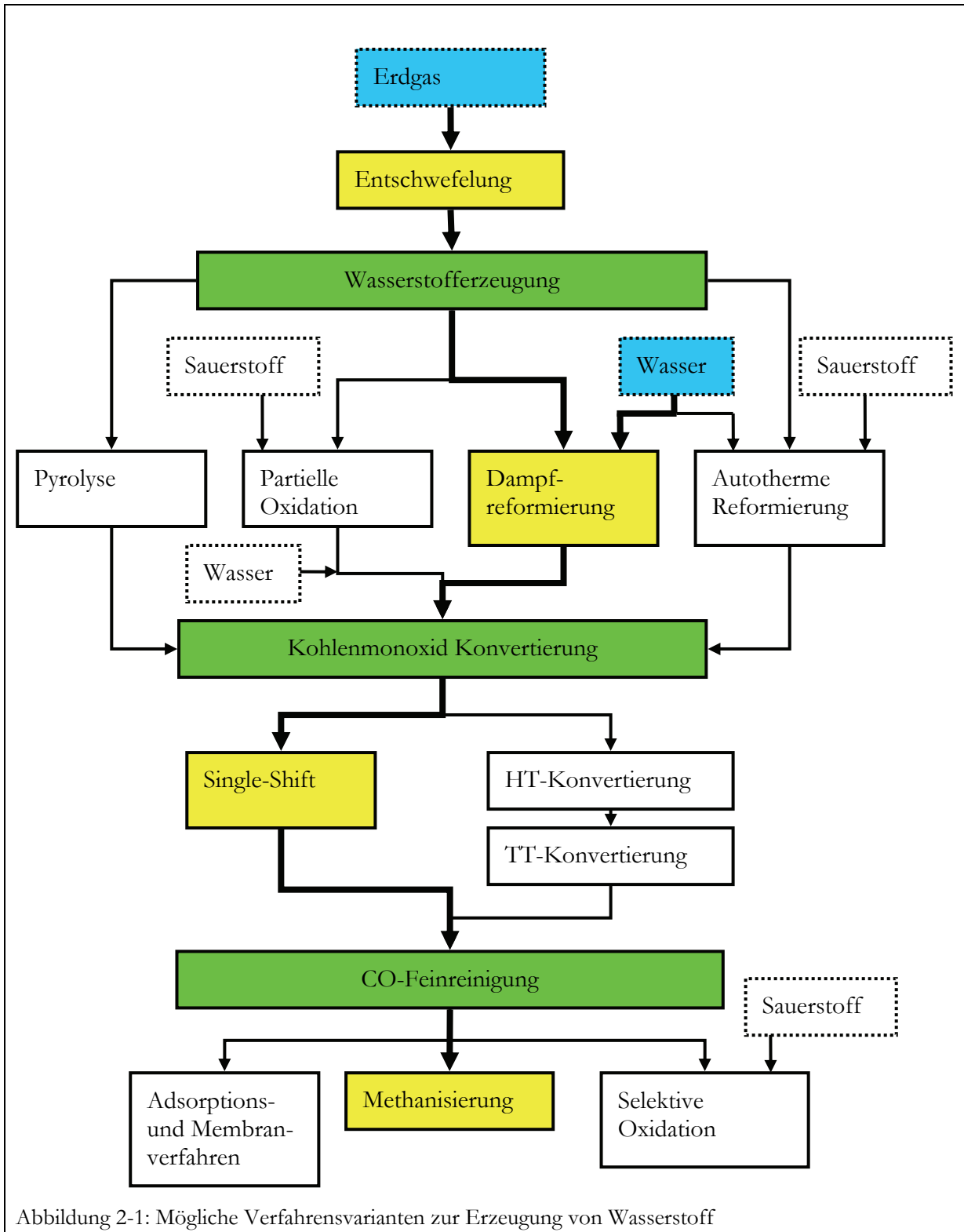


Abbildung 2-1: Mögliche Verfahrensvarianten zur Erzeugung von Wasserstoff

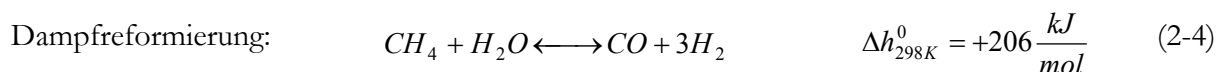
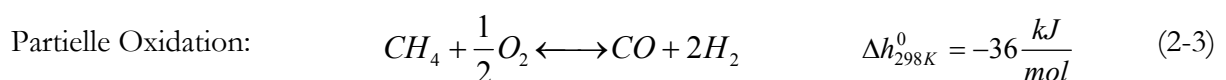
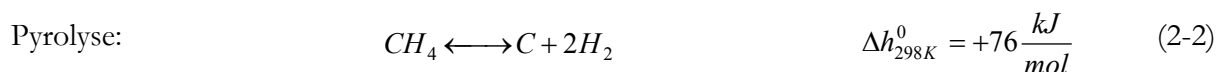
2.3.2 Entschwefelung

Erster Schritt ist die Entschwefelung des Erdgases, um ein Vergiften der Katalysatoren in den nachfolgenden Stufen und mögliche Korrosionsschäden zu minimieren. Prinzipiell können Absorption, Adsorption oder oxidative Verfahren eingesetzt werden [24]. Die physikalischen und

chemischen Absorptionen eignen sich jedoch wegen der komplexen Waschmittelkreisläufe nicht für dezentrale Anwendungen [25, 26]. Bei den niedrigen Rohgaskonzentrationen werden Reinigungspatronen zur Entschwefelung eingesetzt, die auf dem Prinzip der oxidativen Verfahren oder der Adsorption beruhen. Eine gängige Methode ist die Verwendung von Zinkoxid-Patronen, einem oxidativen Verfahren, mit dem Schwefelwasserstoff entfernt werden kann. Das Zinkoxid reagiert mit dem Schwefelwasserstoff zu Wasser und Zinksulfid. Mercaptane können mit Zinkoxid ebenfalls entfernt werden. Für den Fall, dass das Erdgas mit Thiophenen odoriert ist, muss eine hydrierende Entschwefelung mittels Cobalt/Molybdän-Katalysator vorgeschaltet werden, um die organische Schwefelverbindung aufzuspalten [27]. Eine Alternative sind adsorptive Gasreinigungspatronen (Zeolithe, Molekularsiebe) oder Kombinationen aus Adsorption und chemischer Reaktion [28].

2.3.3 Wasserstoffherzeugung (Reformierung)

In der anschließenden Stufe bieten sich vier verschiedene Verfahren zur Konvertierung des Erdgases an. Wichtige Kriterien für die Auswahl des Verfahrens sind Zuverlässigkeit, einfache Handhabung und eine hohe Wasserstoffausbeute.



Die erste Möglichkeit ist die Pyrolyse (2-2), bei der üblicherweise Ni/SiO₂-Katalysatoren eingesetzt werden. Der bei der Reaktion entstehende Kohlenstoff muss in regelmäßigen Abständen abgebrannt werden. Der große Vorteil der Pyrolyse ist die hohe Reinheit des produzierten Wasserstoffes, da die Bildung von Kohlenstoffoxiden ausgeschlossen wird. Dadurch kann auf weitere Verfahrensschritte verzichtet werden. Trotz der Bemühungen Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis zu entwickeln, die eine größere Beladung ermöglichen [29, 30], ist der Aufwand zur Entfernung des Kohlenstoffes für dezentrale Anwendungen nicht vertretbar. Zur großtechnischen Wasserstoffherstellung und bei speziellen Anwendungen können Pyrolyse-Verfahren, wie z.B. das Kvaerner-Verfahren, jedoch durchaus zum Einsatz kommen [31, 28].

Die partielle Oxidation (2-3) ist eine exotherme Umsetzung von Erdgas zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff, die katalysiert oder thermisch ablaufen kann. Sie zeichnet sich durch ein gutes Ansprechverhalten bei Lastwechseln und kurze Start-up-Zeiten aus. Die beim Umwandlungsprozess freigesetzte Wärme kann allerdings die Einhaltung der Reaktionsbedingungen im Reaktionsraum erschweren. Der große Nachteil dieser Verfahrensvariante ist der geringe Wasserstoffgehalt des Produktgases. Durch den Einsatz von Membranreaktoren kann fast reiner Wasserstoff gewonnen

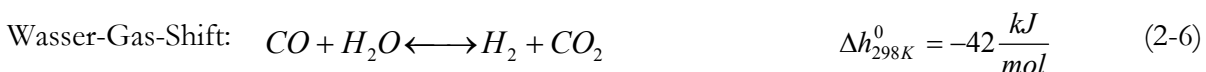
werden, allerdings sinkt aufgrund des hohen Druckes im Reaktor der thermodynamisch mögliche Methanumsatz auf ca. 40 % [32]. Die partielle Oxidation wird in großtechnischen Anlagen angewendet und kann bei der Konvertierung von höheren Alkanen vorteilhaft sein [33].

Die Dampfreformierung (2-4) ist eine katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf. Die nötige Energie für die endotherme Reaktion wird durch eine externe Beheizung bereitgestellt. Dieser Brenner wird mit Erdgas betrieben, kann aber auch wasserstoffhaltige Gase verbrennen. Zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Produkte wird die Reaktion der Dampfreformierung im Wasserüberschuss geführt. Dadurch kann ein Methanumsatz von 80-90 % erreicht werden. Das Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff (S/C) ist daher eine wichtige Kenngröße der Dampfreformierung [27, 22].

$$\text{S/C-Verhältnis:} \quad S/C = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4}} \quad (2-5)$$

Die autotherme Reformierung ist eine Kombination aus Dampfreformierung und partieller Oxidation. Die benötigte Energie für die Dampfreformierung wird durch die Reaktionswärme der partiellen Oxidation im Reaktionsraum selbst erzeugt. Die Wasserstoffausbeute ist daher im Vergleich zur Dampfreformierung aufgrund des Stickstoffanteils der Oxidationsluft geringer.

Aufgrund des höchsten Wasserstoffanteiles im Reformat ist die Dampfreformierung gewählt worden. Der Wasserstoffgehalt des trockenen Reformates liegt bei der partiellen Oxidation und der autothermen Reformierung bei etwa 35-38 Vol-%. Demgegenüber stehen 75-80 Vol-% bei der Dampfreformierung [33]. Bei der Dampfreformierung können zwei weitere wichtige Nebenreaktionen ablaufen. Diese sind die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (2-6) und das Boudouard-Gleichgewicht (2-7).



Die Wasser-Gas-Shift-Reaktion ist eine erwünschte Reaktion. Sie führt zu einer Erhöhung der Wasserstoffausbeute und einer Reduktion des Kohlenmonoxids. Das Boudouard-Gleichgewicht ist eine unerwünschte Reaktion. Die Bildung von Kohlenstoff kann zu einer Degradation des Katalysators führen. Durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann das Gleichgewicht weitestgehend auf der Seite des Kohlenmonoxids gehalten werden.

2.3.4 CO-Konvertierung (Shift)

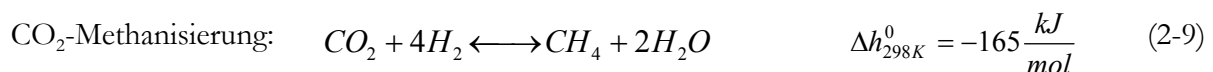
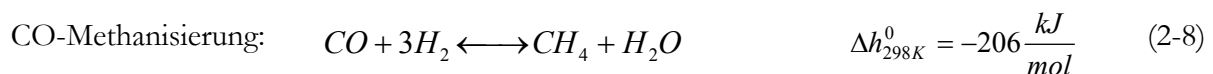
Der nächste Verfahrensschritt der Gasaufbereitung ist die Kohlenmonoxidkonvertierung. Hier findet wiederum die Wasser-Gas-Shift-Reaktion statt. Der Reaktor ist in der Regel zweistufig. In der ersten Stufe verläuft die Hochtemperaturkonvertierung bei 350-450 °C mit Fe_3O_4/Cr_2O_3 als

Katalysator. Die anschließende Tieftemperaturkonvertierung erfolgt bei 200-240 °C an CuO/ZnO-Katalysatoren [34]. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes lässt sich erst unterhalb von 250 °C der Restgehalt an Kohlenmonoxid auf 0,5 % senken [22]. Durch die vorgesehene niedrige Betriebstemperatur des Dampfreformers von 600 °C und den Einsatz neuer Katalysatoren ist der Einsatz einer einstufigen Konvertierung (Single-Shift) bei 240 °C möglich [16].

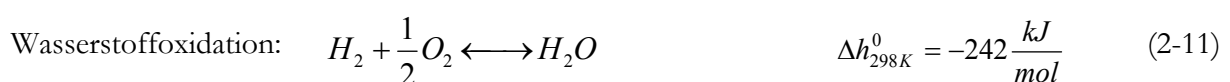
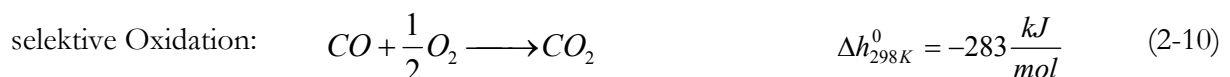
2.3.5 Gasfeinreinigung

In der abschließenden Gasfeinreinigung muss der Kohlenmonoxidgehalt auf eine Restkonzentration von 10-100 ppm reduziert werden. Die erste Möglichkeit hierzu bietet die Druckwechseladsorption. Die hohen Betriebsdrücke und der apparative Aufwand beschränken jedoch den Einsatz auf zentrale Reformieranlagen [35]. Ein weiteres Verfahren ist die Reinigung des Wasserstoffes mit Membranen. Mit Silber-Palladium-Membranen können höchste Reinheitsanforderungen erfüllt werden. Nachteilig sind derzeit die Kosten für die Membranen, die hohen Drücke und die Lebensdauer [24].

In der betrachteten Anlage wird die selektive Kohlenmonoxid-Methanisierung genutzt (2-8). Es ist die Rückreaktion der Dampfreformierung (2-4). Die Methanisierung von Kohlendioxid ist eine unerwünschte Nebenreaktion (2-9) [36]. Durch die Temperaturführung und Katalysatoreinsatz wird die Nebenreaktion unterdrückt und der Restgehalt an Kohlenmonoxid unter 100 ppm reduziert.



Alternativ kann auch die selektive Oxidation von Kohlenmonoxid angewendet werden (2-10) [37]. In Anwesenheit von Platin- oder Rutheniumkatalysatoren wird durch geringe Luftzufuhr das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert. Eine mögliche Nebenreaktion ist die Oxidation des Wasserstoffes (2-11), die durch genaue Dosierung der Luftmenge unterbunden werden kann. Dieses kann jedoch zu Problemen bei Lastwechseln führen [27].



2.4 Das PEM-Brennstoffzellen-Hausenergiesystem (PEMFC-HES)

2.4.1 Vorstellung des Hausenergiesystems

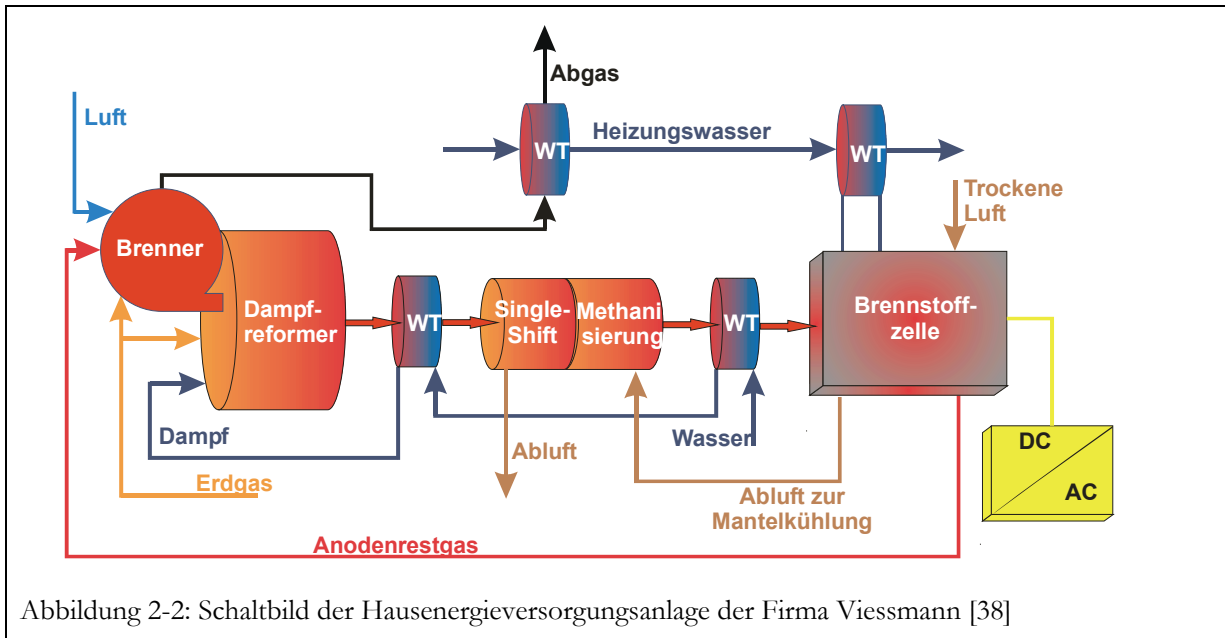


Abbildung 2-2: Schaltbild der Hausenergieversorgungsanlage der Firma Viessmann [38]

Das Hausenergiesystem der Firma Viessmann ist für ein Einfamilienhaus ausgelegt. Die Einfamilienhäuser bilden den zahlenmäßig größten Anteil im Gebäudebestand und sind somit der bedeutendste Markt für Heizungsanlagen [39]. Daher besitzt die Hausenergieversorgungsanlage eine elektrische Leistung von 2 kW_{el} (AC) und 5 kW thermische Leistung. In Tabelle 2-2 sind die wichtigsten Eckdaten des Systems aufgelistet. Die Hausenergieanlage kann in drei verschiedenen Bereiche eingeteilt werden:

1. Der **verfahrenstechnisch-chemische Bereich** beinhaltet mehrere Reaktionsstufen, in denen ein wasserstoffreiches Gas für die Brennstoffzelle erzeugt wird. In der ersten Reaktionsstufe wird Erdgas mit Wasser zu CO und H_2 umgesetzt. In den beiden folgenden chemischen Reaktoren wird dieses Gasgemisch vom Brennstoffzellenschadgas Kohlenstoffmonoxid befreit.
2. Der **elektrochemisch-elektrische Bereich** umfasst die Brennstoffzelle und den Wechselrichter. An der Brennstoffzelle läuft die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ab. Im Wechselrichter wird der erzeugte Gleichstrom der BZ in Wechselstrom umgewandelt.
3. Beim **hydraulisch-thermischen Bereich** handelt es sich um den Heizungs- und Warmwasserkreislauf zur Auskopplung von überschüssiger thermischer Energie aus der Brennstoffzelle und dem Gasprozessor.

Der hydraulisch-thermische Bereich weist im Vergleich zu bisherigen, konventionellen Heizungsanlagen nur einige zusätzliche Wärmeübertrager auf, da beim BZ-Energiesystem Wärme aus

mehreren Quellen genutzt werden soll. Somit kann ein solches System auch leicht in einen bestehenden Heizungskreislauf integriert werden, ohne dass große Veränderungen im Gebäude notwendig sind.

Tabelle 2-3: Auslegungsdaten für das Viessmann Brennstoffzellen-Heizgerät [40]

Bereich	Zielgröße	Zielwert
Brennstoffzellen-Stack	PEM FC	2,4 kW DC
	Modulation	5 : 1
	Druck	drucklos, Umgebung
	CO-Toleranz	< 20 ppm, kein air bleed
	Betriebsspannung	> 650 mV bei 0,6 A/cm ²
	Anodenumsatz	> 80 %
	Kathodenumsatz	> 60 %
Gaserzeugung/ Gasaufbereitung	Reformer	Dampfreformer
	CO-Reinigung	Single-Shift, Methanisierung
	CO-Konzentration	< 20 ppm
	H ₂ -Konzentration	möglichst hoch
Gesamtsystem (ohne Zusatzheizgerät)	Elektrische Leistung	2 kW AC
	Heizleistung	5 kW
	Gesamtwirkungsgrad	> 87 %
	Lebensdauer	> 40.000 h
	Elektr. Wirkungsgrad	> 32 %
	Abmessungen	60 x 70 x 100 cm
	Kaltstartzeit (20 °C)	< 15 min
Gewicht	120 kg	

Für die Betriebsweise eines Brennstoffzellen-Energiesystems gibt es im Wesentlichen drei Varianten. Die beiden ersten Betriebsweisen sind vom lokalen Energiebedarf geführt [41], während eine weitere Möglichkeit der Betriebsführung durch externen Zugriff auf das Hausenergiesystem besteht [42, 43]. Diese drei Betriebsarten werden im Folgenden kurz beschrieben.

1. Beim **wärmegeführten Betrieb** wird die Leistung der Anlage so angepasst, dass der aktuelle Wärmebedarf des Hauses für Heizung und Warmwasser vollständig gedeckt wird. Der gleichzeitig produzierte Strom wird im Haus verbraucht oder, sofern über den Hausbedarf hinaus produziert wird, in das Stromnetz eingespeist. Wenn keine Wärme im Gebäude benötigt wird, muss der Strom aus dem Netz bezogen werden. Dies gilt auch für eine erhöhte Stromanforderung.
2. Der **stromgeführte Betrieb** erlaubt die Führung der Anlage in Abhängigkeit des aktuellen Strombedarfs im Gebäude. Ist der Strombedarf größer als die maximale elektrische Leistung der Anlage, so erfolgt ein Bezug über das Stromnetz. Eine Stromeinspeisung findet nur statt,

wenn die Stromanforderung unter der Mindestleistung des Energiesystems liegt. Die gleichzeitig erzeugte Wärmeenergie wird dem Haus zur Verfügung gestellt oder an den Speicher abgegeben.

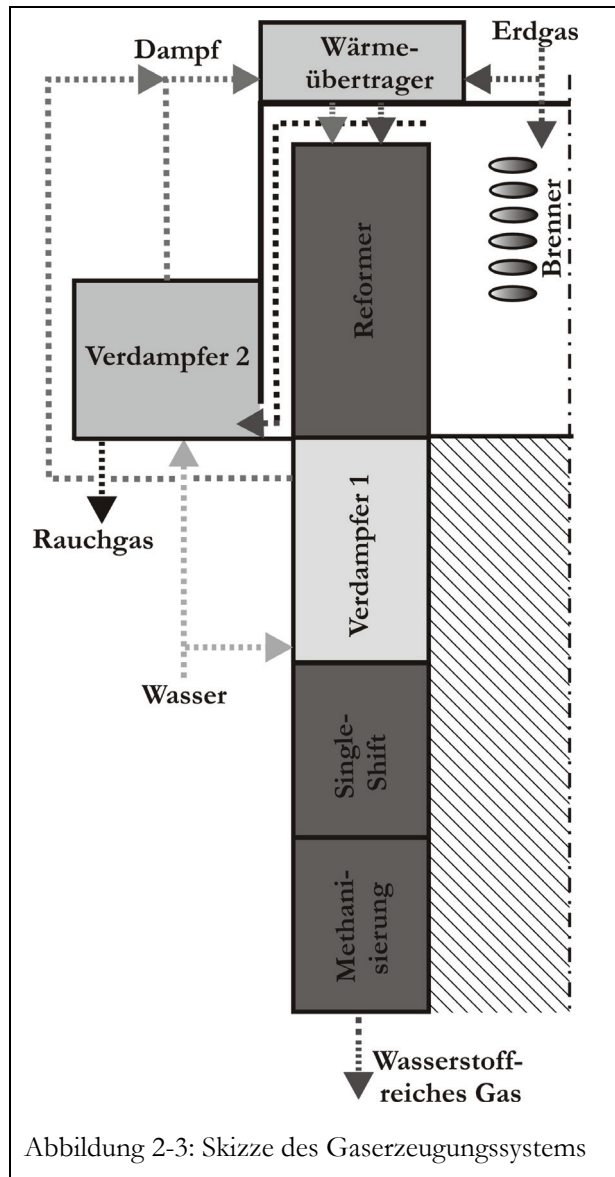
3. Beim **netzgeführten Betrieb** werden die Hausenergieversorgungsanlagen als *virtuelles Kraftwerk* zentral gesteuert. So wird bei entsprechend hoher Anzahl der Anlagen die Einspeiseleistung koordiniert und eine Spitzenlastabdeckung im Netz möglich. Der Spitzenlaststrom wird mit hohen Preisen vergütet, so dass sich die erhöhten Ausgaben für den Regelungszugriff rechnen könnten. Der Strom wird also auf Anforderung der zentralen Steuerungseinheit produziert und eingespeist. Gleichzeitig anfallende Wärme wird im Gebäude genutzt oder in den Speicher gefahren. Randbedingungen für diese Art des Betriebes sind allerdings der Wärmebedarf des Gebäudes und die Kapazität des Wärmespeichers.

Eine weitere Möglichkeit der Betriebsführung ergibt sich z.B. durch gemischten strom- und wärmegeführten Betrieb, der jahreszeitabhängig eingesetzt werden kann [16]. Bei vorhandenem Heizwärmebedarf im Winter erfolgt der Betrieb wärmegeführt und im Sommer bei niedrigem Wärmebedarf wird auf Stromführung umgestellt. Allerdings muss auch dann sichergestellt sein, dass die entstehende Wärme an das Hausheizungssystem abgegeben werden kann. Das Hausenergiesystem der Firma Viessmann ist für den wärmegeführten Betrieb entwickelt, könnte jedoch auch auf stromgeführten Betrieb umgestellt werden.

2.4.2 Aufbau des Gaserzeugungssystems

Der Platzbedarf für das Brennstoffzellenheizgerät darf nur sehr gering sein, damit es in einem Einfamilienhaus zum Einsatz kommen kann. Hierdurch ergibt sich die Notwendigkeit eines kompakten Aufbaus der einzelnen Komponenten. Das Gaserzeugungssystem ist so gestaltet, dass die einzelnen Reaktionsstufen in einem Strang hintereinander angeordnet sind. Oben befindet sich der Reformier mit dem Brennraum im Zentrum des zylindrischen Aufbaus. Dieser stellt die Energie für die endotherme Reformierungsreaktion zur Verfügung. Das Reformat strömt dann weiter in den Eduktverdampfer 1. Hier wird ein Teilstrom des Wassers, welches in einer vorangehenden Entsalzungsanlage deionisiert wird, verdampft und überhitzt. Das Reformat kühlt sich auf die vorgegebene Eintrittstemperatur der Single-Shift-Stufe ab. Nach der Konvertierung strömt das Gasgemisch weiter in den Methanisierungsreaktor, wo der CO-Gehalt auf die für die Brennstoffzelle zulässige Konzentration herabgesetzt wird. Das wasserstoffreiche Gas wird anschließend weiter abgekühlt und gelangt dann in die Brennstoffzelle. Das Rauchgas aus dem Brennraum strömt außen am Reformier entlang in den Verdampfer 2. Dieser ist außen um den Reformier angeordnet. Dort wird der zweite Teilstrom des Wassers erwärmt, verdampft und überhitzt. Der erzeugte Dampf aus den beiden Verdampfern wird zusammen mit dem entschwefelten Erdgas in den Deckelwärmeübertrager geführt, wo das Dampf/Erdgas-Gemisch durch Energiezufuhr aus dem Brennraum weiter aufgeheizt wird.

Das hier vorgestellte Gaserzeugungssystem der PEMFC-Hausenergieversorgungsanlage wird später in einem dynamischen Modell abgebildet (Kapitel 4) und umfasst alle Komponenten und Stoffströme, die in diesem Abschnitt vorgestellt wurden. Konstruktive Besonderheiten der Reaktoren, Verdampfer und Wärmeübertrager werden bei der Vorstellung der Modelle erläutert.



3 Modellierung von Reformern und Gaserzeugungssystemen

3.1 Modellierung verfahrenstechnischer Prozesse

Modelle werden in der Verfahrenstechnik heute weit verbreitet eingesetzt (Tabelle 3-1). Sie dienen der Analyse und Untersuchung verschiedenster Fragestellungen. Ein reales System in Form von Gleichungen abzubilden ist die Grundlage der Modellbildung, so dass die Charakteristik des realen Systems richtig wiedergegeben wird [44]. Die Einsatzmöglichkeiten und der Nutzen des Modells bestehen formal in den Bereichen Diagnose (Ursachenermittlung für ein Systemverhalten) und Prognose (Vorhersage vom Systemverhalten) [45]. Beide Bereiche dienen dem Erkenntnisgewinn, so dass das Wissen über einen Prozess vermehrt wird.

Tabelle 3-1: Anwendungsgebiete der Modellierung in der chemischen Verfahrenstechnik [45]

Anwendungsgebiet	Nutzen und Ziele der Modellierung
Verfahrensentwicklung	Machbarkeitsstudien neuer Verfahren und Designs Technische, wirtschaftliche und ökonomische Bewertung Effekt der Veränderung von Prozessparametern auf die Leistung Optimierung der Verfahren durch strukturelle Veränderungen Analyse von Prozesswechselwirkungen Ökologische Betrachtungen (Müllvermeidung)
Regelungstechnik	Untersuchung der regulären Regelstrategien Analyse der Dynamik von Sollwertänderungen und Störungen Entwicklung optimaler Strategien zur Regelung von Batchprozessen und Mehrproduktanlagen Optimierung der Prozeduren für das An- und Abfahren der Anlagen
Problemlösung	Identifizierung von Ursachen für Qualitätsprobleme Identifizierung von Ursachen für Prozessabweichungen
Sicherheitstechnik	Erkennung von gefährlichen Betriebsbereichen Untersuchung der Auswirkungen von Stofffreisetzungen Abschätzung von Störfallauswirkungen
Operatortraining (Simulator)	An- und Abfahren des regulären Betriebs Training der Abläufe für den Notfall Routine-Betriebsübungen
Umwelteinfluss	Quantifizierung von Emissionsraten für spezifische Designs Verteilungsvorhersagen für Freisetzungen in Luft und Wasser Abschätzung der Effekte von akuten Unfällen (Feuer, Explosion)

Das Ziel der Modellierung bestimmt den Typ und somit die mathematische Form des eingesetzten Modells. Je nach Aufgabenstellung werden mechanistische, empirische, stochastische oder deterministische Modelle ausgewählt, die eine bestimmte mathematische Form aufweisen (Tabelle 3-2). Bei der Untersuchung von Reformern und Gaserzeugungssystemen kommen fast ausschließlich deterministische Modelle zum Einsatz. Mit diesen Modellen kann einer Ursache eine bestimmte Wirkung zugeschrieben werden, was für die Optimierung der Systeme von großer Bedeutung ist. Im Bereich der Regelungstechnik sind dynamische Modelle mit konzentrierten Parametern meist ausreichend. Bei mechanischen Problemstellungen sind ein- oder mehrdimensionale Modelle gefragt, um Aussagen über das Materialverhalten zu erzielen. Dynamische, mehrdimensionale Simulationen werden zur Strömungssimulation eingesetzt, wodurch zeitlich veränderliche (turbulente) Wärme- und Stoffflüsse berechnet werden können. Damit komplizierte Modelle numerisch berechnet werden können, überführt man die kontinuierlichen Systeme in zeit- und ortsdiskrete Systeme. Somit werden Differenzgleichungen erhalten, die mit Rechnern gelöst werden können.

Tabelle 3-2: Formen der Modellgleichungen für unterschiedliche Modelltypen [45]

Modelltyp	Gleichungstyp	
	Stationäres Problem	Dynamisches Problem
Deterministisch	Nichtlinear algebraisch	DGL/partielle.DGL
Stochastisch	Algebraisch/Differenzen	Stochastische DGL o. Differenzen
Konzentrierte Parameter (nulldimensional)	algebraisch	DGL
Verteilte Parameter (ein-/mehrdimensional)	Elliptische (partielle) DGL	Parabolische (partielle) DGL
Linear	Linear algebraisch	Lineare DGL
Nicht linear	Nichtlinear algebraisch	Nichtlineare DGL
Kontinuierlich	algebraisch	DGL
Diskret	Differenzen	Differenzen

Aufgrund verschiedener Fragestellungen und Einsatzgebiete gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Modellen mit unterschiedlichen Detaillierungs- und Skalierungsgraden. Die Maßstäbe eines Modells können von der Nano-Skala (z.B. Molekularsimulationen) über die Mikro-, Meso-Skala bis hin zur Makroebene sehr unterschiedlich sein. Ein Black-Box-Modell kann lediglich durch Eingangs- und Ausgangsströme gekennzeichnet sein. Andererseits kann das System durch Berücksichtigung von Fluidodynamik, Temperatur- und Strömungsprofilen in Grenzschichten sowie lokalen Stoffeigenschaften etc. beliebig kompliziert dargestellt werden.

Für den Themenbereich Erdgas-Reformierung existieren bereits zahlreiche Modelle, die mit unterschiedlichsten Zielsetzungen erstellt wurden. Eine Reihe dieser Simulationsmodelle werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

3.2 Existierende Reformermodelle

3.2.1 Großtechnische Reformer

In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche Modelle für Reformer verschiedener Bauarten erstellt. Bis zum Ende des letzten Jahrzehnts, als die Brennstoffzellentechnik noch nicht im Fokus der Wissenschaft stand, waren es im wesentlichen Simulationsmodelle für großtechnische Reformer zur industriellen Synthesegas- und Wasserstofferzeugung. Im Fokus standen dort bereits Fragestellungen, wie sie jetzt auch bei den kleineren Reformern für die HES auftreten. Ein wichtiger Punkt ist auch bei den industriellen Reformern die Energieintegration, um gute Wirkungsgrade zu erhalten und den Primärenergieeinsatz zu minimieren.

POSADA UND MANOUSIOUTHAKIS haben die Dampfreformierung von Methan zur Herstellung von reinem Wasserstoff untersucht [46]. Ihr Ziel war die Energie- und Wärmeintegration dieses Prozesses zu verbessern, indem durch überschüssigen Dampf Strom produziert wird. Zur Verbesserung der Energieintegration haben sie eine Pinchanalyse in Verbindung mit einer Optimierungsrechnung durchgeführt. Auch RAJESH ET AL. haben sich mit der Optimierung der Prozessbedingungen beschäftigt und eine Optimierungsrechnung mit mehreren Zielfunktionen durchgeführt [47]. Dazu haben sie ein stationäres rigoroses Prozessmodell eines industriellen Reformers mit der Kinetik von XU UND FROMENT [48] entwickelt. NANDASANA ET AL. erweiterten dieses Modell zu einem dynamischen Prozessmodell, mit dem neben Optimierungsrechnungen auch sicherheitstechnische Aspekte betrachtet wurden [49].

Eine wichtige Größe bei der Simulation der endothermen Reformierung ist die genaue Berechnung des Energieeintrages in den Reaktor. RAJESH ET AL. und NANDASANA ET AL. berücksichtigen den Energieeintrag in den Reaktor durch einen Boltzmann-Strahlungsterm zwischen dem Rauchgas und der Reaktorauswand. Eine größere Gewichtung auf die Berechnung des Energieeintrages in einen technischen Reformer legten PLEHIERS ET AL [50]. In ihrem Simulationsmodell wird der Energieeintrag in die Reaktorrohre durch ein Zonenmodell nach RAO ET AL. (basierend auf der Zonemethode nach HOTTEL [51]) bestimmt. Das stationäre Reformermmodell beinhaltet die Kinetik von XU UND FROMENT unter der Berücksichtigung einer Stofftransportlimitierung.

Ein Modell, das ebenfalls den Energieeintrag besonders berücksichtigt, benutzten GREVSKOTT ET AL. bei der Simulation eines Reformers zur Syngas-Herstellung [52]. Die Strahlung des Rauchgases auf die Reaktorwand wird durch ein *composite flux model* berechnet, bei dem der Strahlungswinkel unterteilt ist und für die einzelnen Teilwinkel die Wärmeflussdichten durch die Erhaltungsgleichungen berechnet werden. Die Reaktionen im Rohrreaktor werden durch einen kinetischen Ansatz von FROMENT UND BISCHOFF beschrieben [53].

Im Fall der industriellen und großtechnischen Wasserstofferzeugung wird als Produkt Wasserstoff von sehr hoher Reinheit (> 99 %) für weitere industrielle Prozesse erhalten. Dies unter-

scheidet sich deutlich von der Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen. Hier genügt ein wasserstoffreicher Gasstrom, der z.T. größere Mengen an CO_2 , Wasser und Methan enthält. Allerdings darf dieser Wasserstoffstrom nur sehr geringe Anteile von Kohlenmonoxid (CO) aufweisen, da CO die PEM-Brennstoffzelle teilweise irreversibel schädigt. Bei der Synthesegas-Herstellung ist eine Gasmischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff das Zielprodukt, die z.B. im Fischer-Tropsch-Prozess zu weiteren Produkten umgesetzt werden kann. Im Syngas sollte der CO_2 -Anteil meist möglichst gering sein. Deshalb wird das Temperaturniveau so gewählt, dass das Gleichgewicht der Shift-Reaktion (Gleichung (2-6)) weit auf der Seite der Edukte liegt.

Die Modellierung der großtechnischen Reformer behandelt, wie oben gezeigt wurde, ähnliche Fragestellungen, wie sie bei der Gaserzeugung für Brennstoffzellen auftreten. Allerdings sind die Zielprodukte (Produktzusammensetzungen) und die Randbedingungen (höhere Drücke und Temperaturen) der großtechnischen Verfahren andere als bei kleineren Reformersystemen für den Brennstoffzelleneinsatz, auch wenn die ablaufenden Reaktionen identisch sind. Die eindeutigen Differenzen spiegeln sich jedoch in den entsprechenden Maßstäben der Reformierungsreaktoren wieder. Aufgrund der Tatsache, dass die Skalen sich um etwa zwei Zehnerpotenzen unterscheiden, kann nicht von einer direkten Übertragbarkeit von Auslegungsdaten und Betriebsparametern ausgegangen werden. Wie in der Verfahrenstechnik beim Scale-Up von Labor- zum Anlagenmaßstab [54], so stecken beim Scale-Down der Reformer auf Kompaktanlagen viele Probleme im Detail und müssen genau analysiert werden. Aus diesem Grund beschäftigt sich eine ganze Reihe von Wissenschaftlern [55-77, 46, 78-80] mit der Entwicklung von Gasprozessoren zur Wasserstoffherstellung für Brennstoffzellen. Dabei werden vielfach Simulationsmodelle parallel und ergänzend zu Versuchsanlagen eingesetzt, um die Kompaktanlagen zur Gaserzeugung zu optimieren.

3.2.2 Gaserzeugungssysteme für Brennstoffzellen

Da es sich bei den industriellen Reformern um großtechnische Apparate und dementsprechende Prozesstechnik handelt, können die oben genannten Simulationsmodelle nicht ohne weiteres auf die Reformer für Brennstoffzellenanlagen übertragen werden. Es gibt markante Unterschiede in den Prozessbedingungen und den Produktvorgaben, z. B. Druck, Temperatur und auch gewünschte H_2 - und zulässige CO-Konzentration. So wurden mit der intensivierten Forschung auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnik auch die Modelle von Reformersystemen zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen zahlreicher. Einige dieser Simulationsmodelle werden im Folgenden unterteilt nach stationären und dynamischen Modellen vorgestellt.

3.2.2.1 Stationäre Modelle

Die Anwendungsgebiete der stationären Modelle für Gaserzeugungssysteme von Brennstoffzellen sind vergleichbar mit denen der großtechnischen Reformer. Sie werden häufig zur Verbesserung der Systemintegration (Pinch-Analyse) und zur Bestimmung geeigneter Betriebsparameter eingesetzt, da diese wesentlich die Effizienz des Gasprozessors bestimmen.

GODAT UND MARECHAL [81] ermittelten mit einem Modell bestehend aus Gaserzeugungseinheit und Brennstoffzelle (inklusive Nachverbrennung) die optimalen Betriebsparameter des Systems. Sie nutzen dabei eine kommerzielle Software zur Prozesssimulation (*Belsim-VALI III*). Wesentliche Annahmen der Simulation sind chemisches Gleichgewicht bei Reaktionsbedingungen, eine minimale Temperaturdifferenz ΔT für die Wärmeübertragung von 10 K am Pinch bzw. 25 K am Reformer und ein 95 %iger Anodenumsatz. MARECHAL ET AL. [82] nutzten dieses stationäre Modell zur Vielparameter-Optimierung mit thermo-ökonomischen Hintergrund.

Eine ähnliche Zielsetzung wie GODAT UND MARECHAL verfolgten auch GIUNTA ET AL. [64]. Die Systemintegration eines Gaserzeugungssystems auf Basis von Bioethanol wurde anhand der Pinchanalyse untersucht. Zur Simulation wurde die Software *Aspen[®] Hysys* eingesetzt. Es wurde eine minimale Temperaturdifferenz von 25 K für alle Wärmeübertrager und Reaktoren festgelegt. Wärmeverluste wurden nicht berücksichtigt. Aufgrund von weiteren optimistischen Annahmen (Anodenumsatz 100 %) ermittelten GIUNTA ET AL. einen elektrischen Wirkungsgrad von $> 55\%$, was doch weit entfernt von der Realität erscheint.

WALLMARK UND ALVFORS [83] nutzten ein *Matlab*-Modell zur Pinch-Analyse und zur Erstellung eines Wärmetauschernetzwerkes. Außerdem nutzten sie die Simulation zur Auslegung des Brennstoffzellensystems und untersuchten, ob das System mit dem angenommenen Modulationsbereich den Anforderungen eines Gebäudes in Schweden gerecht wird. Aufgrund des hohen Wärmebedarfs des Gebäudes in Schweden konnte das System trotz niedriger Stromkennzahl mehr Strom produzieren als benötigt und den Gesamtenergiebedarf zu mehr als 60 % decken. Die Annahmen, die beim Heizenergiebedarf gemacht wurden, sind für Gebäude in Deutschland allerdings nicht realistisch.

ECHIGO UND TABATA [84] ermittelten auf Grundlage einer energetischen Bilanzierung des Prozesses den maximalen Wirkungsgrad einer Gaserzeugungseinheit für Brennstoffzellen. Wesentliche Parameter waren das Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) im Reformer und das Sauerstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnis (O₂/CO) in der Stufe zu selektiven CO-Oxidation. Die Produktzusammensetzung wurde über das Reaktionsgleichgewicht berechnet. Die Rauchgasaustrittstemperatur wurde auf 100 °C festgelegt. Verluste wurden pauschal durch eine fixierte Gehäusetemperatur, einen äußeren Wärmeübergangskoeffizienten und eine geschätzte Oberfläche berücksichtigt. Sie stellten für das System einen maximalen Wirkungsgrad bei einem S/C-Verhältnis von rund 2 im Dampf reformer fest.

Barz et al. beschränkten sich auf eine reine thermodynamische Betrachtung der Reaktionsgleichgewichte für die Dampf reformierung, der Autothermen Reformierung und der Partiellen Oxidation [85]. Besonders Augenmerk legten sie auf die mögliche Bildung von Kohlenstoff. Anhand der Simulationen ermittelten sie die theoretisch optimalen Reaktionsbedingungen z.B. für das Steam reforming eine Reaktortemperatur von 700 - 850 °C, Druck 1 - 2 bar und ein S/C-Verhältnis von 2,75 - 3.

Weiterhin wurden stationäre Modelle zur Diagnose des Anlagenverhaltens und zur Vorhersage von experimentellen Daten genutzt. GIGLIUCCI ET AL. erstellten beispielsweise ein Modell einer kompletten HEVA in *Aspen Plus*[®] [86]. Die Brennstoffzelle beschrieben sie durch ein Black-box-Modell in *Fortran*. Für die *Balance of Plant* und die übrigen Apparate wurden Modelle aus der Modellbibliothek von *Aspen Plus*[®] verwendet. Zunächst haben sie ihre Simulationen mit Messdaten einer realen Versuchsanlage verglichen. Der elektrische und besonders der thermische Wirkungsgrad wurden viel zu optimistisch wiedergegeben. Da neben den Rauchgasverlusten keine weiteren Wärmeverluste eingerechnet wurden, verwundert dies jedoch kaum. In weiteren Simulationen haben sie dann durch eine verbesserte Systemverschaltung und geänderte Annahmen für die BZ das Optimierungspotential der HEVA aufgezeigt. Als Systemverbesserungen wurden die Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas und der Wasserdampfkondensation sowie die Verringerung des Dampf/Erdgas-Verhältnisses aufgezeigt.

LIN ET AL. haben ein stationäres Modell auf Basis eines Versuchsreformers in [72] vorgestellt. Im Modellansatz wurden die Kinetiken für Reformierung, CO-Konvertierung und Selektiver Oxidation berücksichtigt. Verluste des Systems und der Brenner wurden nicht explizit modelliert. Die Reformierwandtemperatur, die den Energieeintrag in den Reformer bestimmt, und kinetische Parameter wurden an Messdaten angepasst. Bei der anschließenden Sensitivitätsanalyse (Reformiereintrittstemperatur, S/C) stand die Vorhersage der Gaszusammensetzung mehr im Vordergrund als die Bestimmung der Temperaturen im System.

SEO ET AL. versuchten einen kompakten Dampfreformer mit Shift-Stufe mittels CFD-Simulation mathematisch zu beschreiben [79]. Der Reformer wurde durch ein heterogenes Reaktormodellgleichungen beschrieben, wobei aber keine Wärmeverluste berücksichtigt wurden. Der Vergleich der Simulation mit Messdaten zeigte grundsätzlich eine gute Übereinstimmung, wobei die Temperatur im Shift-Reaktor am Eintritt um 100 °C zu niedrig berechnet wurde. Den Einfluss des S/C-Verhältnisses im Reformierungsreaktor sowie des Kühlstroms am Shift-Reaktor untersuchten sie anschließend mit dem validierten Modell. Sie gaben an, dass das S/C-Verhältnis so hoch eingestellt werden sollte, wie Dampf zu vertretbaren Kosten erzeugt werden kann.

Eine weitere Gruppe von Autoren analysierte die Kombination der endothermen Dampfreformierung mit der katalytischen Verbrennung über eine gemeinsame Trennwand, die als Wärmeaustauschfläche dient. Die beiden Seiten der Wand sind mit den entsprechenden Katalysatoren für die katalytische Verbrennung und Reformierung beschichtet. EIGENBERGER ET AL. und KOLIOS ET AL. betrachteten verschiedene Medienführungen (Gleich- und Gegenstrom) sowie unterschiedliche Verschaltungen zum Vorheizen und Abkühlen der Edukt- und Produktströme mit einem eindimensionalen Modell [87-90]. Sie zeigten, dass im Reaktor ein ausgeprägtes Temperaturmaximum existiert. Zudem besteht bei Gegenstromführung die Gefahr von *Hot Spots* im Reaktor. Dies wiederum kann zur homogenen Reaktion auf der Verbrennungsseite führen. Auch im Gleichstrombetrieb ist die Reaktion mit gekoppelter Verbrennung sehr sensitiv für kleinste Abweichungen vom eigentlichen Betriebspunkt. Für die gleiche Reaktionsführung untersuchten ZANFIR UND GAVRIILIDIS den Einfluss der Kanalhöhe im Mikroreaktor und der Dicke der Kata-

lysatorschicht, die für die Wärmeübertragung zwischen Verbrennung und Reformierung eine wichtige Rolle spielt [91]. Dazu entwickelten sie ein zweidimensionales stationäres Simulationsmodell. Sie ermittelten, dass der Effektivitätsfaktor der katalytischen Reaktion um eine Größenordnung höher sein kann als beim konventionellen Reformier mit nichtkatalytischer Verbrennung.

Wie die zuvor genannten Autoren betrachteten STUTZ UND POULIKAKOS ausschließlich die Reaktion der Reformierung und die dazugehörige Thermodynamik. Sie untersuchten den Einfluss der Wandstärke eines Reaktormonolithen auf die Effektivität eines autothermen Reformers [92]. Dabei fanden sie heraus, dass die Berücksichtigung der Wand in der Modellierung des Reaktors bedeutend ist für die korrekte Vorhersage des Reaktorverhaltens und des Umsatzes. Aufgrund der exothermen-endothermen Natur der autothermen Dampfreformierung ist die axiale Temperaturverteilung im Reaktor nicht monoton. Durch eine Veränderung der Wanddicke und somit der Wärmeleitfähigkeit durch die Wand verschiebt sich das Temperaturprofil im Reaktor. Hierdurch wiederum wird auch das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst. In einer weiteren Veröffentlichung zeigten sie den Einfluss der Katalysatorbeladung und der Katalysatorgeometrie auf den Umsatz [93].

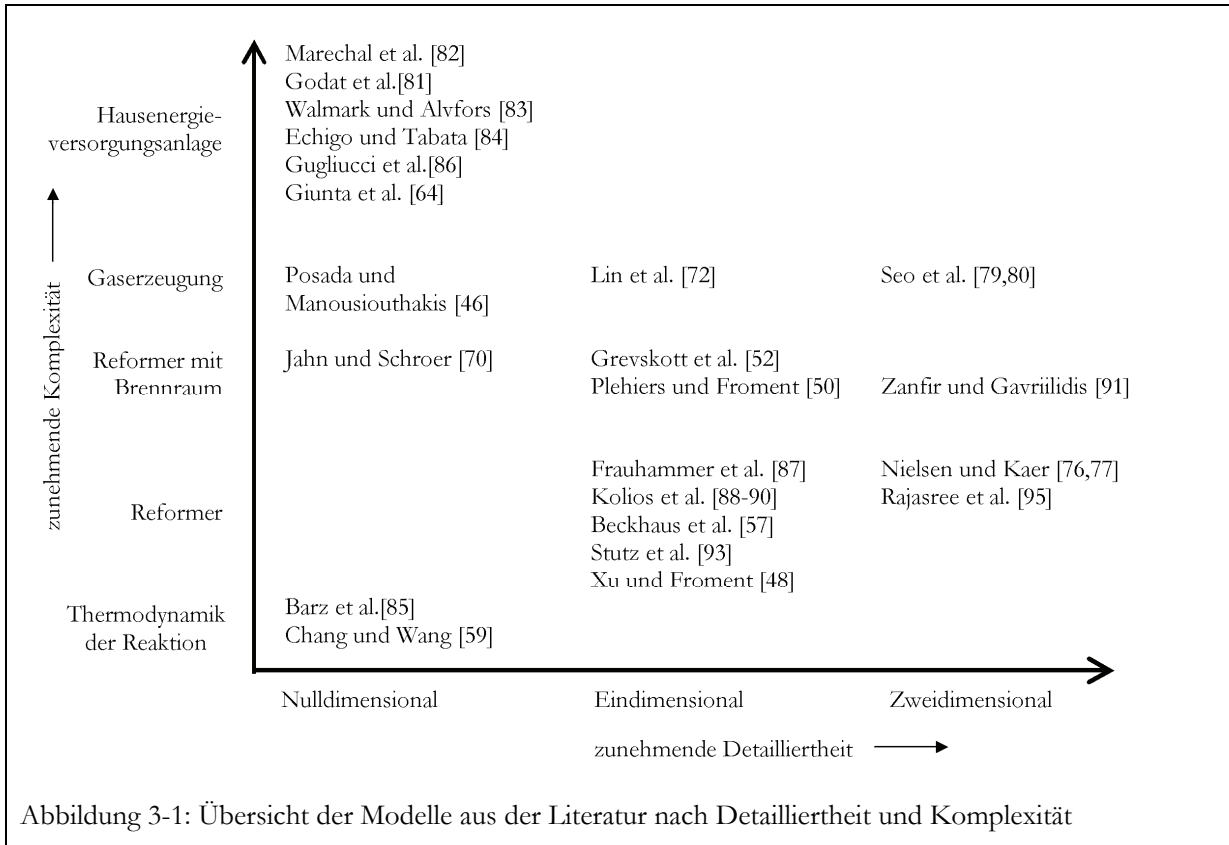
3.2.2.2 Dynamische Modelle

Die wesentlichen Anwendungsgebiete für dynamische Modelle sind die Regelungstechnik und die Sicherheitstechnik. Zusätzlich werden sie sowohl als Simulatoren für das Operatortraining eingesetzt als auch bei der Auslegung von Anlagen mit instationären Betriebsweisen (z.B. Adsorptions- und Desorptionsvorgängen, zyklischer Reaktorbetrieb, regenerative Wärmeübertragung). Die dynamischen Modelle sind oft von geringerer räumlicher Komplexität als stationäre Modelle, da die dynamische Simulation in der Regel einen erheblich höheren Rechenbedarf bedeutet. Aus den zuvor genannten Gründen beschränkt sich der Einsatz eines instationären Modells auf wenige Bereiche. Abbildung 3-1 zeigt eine Übersicht der stationären und dynamischen Modelle aus der Literatur nach Systemkomplexität und geometrischer Detailliertheit.

JAHN UND SCHROER haben ein dynamisches Simulationsmodell eines Dampfreformers zur Systemanalyse und Betriebsführung erstellt [70, 42]. Das Modell besteht aus zusammengefassten Elementen (*lumped elements*) und beschreibt die wesentlichen Bestandteile des Systems. Zur Vereinfachung des Modells wurde chemisches Gleichgewicht im Reaktor angenommen. Die Wärmeübergänge und der Strahlungsterm für den Energieeintrag in den Reaktor wurden an Messdaten angepasst. Der Vergleich von Simulation und Experiment zeigt aufgrund der einfachen Struktur des Modells Abweichungen in den Konzentrationen und Temperaturen.

Ein sehr vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Dynamik der Wasserstofferzeugung durch Dampfreformierung haben BECKHAUS ET AL. vorgestellt [57]. Zur Bestimmung des transienten Wasserstoffvolumenflusses an der Brennstoffzelle wurde der dynamische Druckverlust im System anhand einer Drosselgleichung und vorgegebenen Druckverlusten in den Reaktoren bestimmt. Die Reaktion wurde durch eine Kinetik erster Ordnung und über die Abweichung des Methanpartialdrucks vom Gleichgewichtspartialdruck beschrieben. NIELSEN UND KAER haben

ebenfalls ein einfaches dynamisches Modell eines Steamreformers vorgestellt [76, 77]. Der Reaktor wurde unter Berücksichtigung von Kinetik, Stofftransportlimitierung und Druckverlust als Rohrreaktor beschrieben. Der Brennraum und weitere Apparate wurden allerdings nicht in die Modellierung einbezogen.



Ein Dampfreformermodell zur Wasserstoffherzeugung von Carbonat-Brennstoffzellen wurde von HE ET AL. entwickelt. Das Modell dient der Berechnung der Systemantwort in Bezug auf Lastfolgeverhalten und Störungen. Es beinhaltet keine Betrachtung des Brenners und der Verdampfung, sondern ausschließlich die Reaktionen und Wärmeübertragungen im Reformer. Trotz der Nichtbetrachtung der Verdampfung wurden für Lastwechsel sehr große Zeitkonstanten ermittelt (~5000s). Somit müssen der Reaktor und die Wärmeübertrager sehr große Speicherkapazitäten besitzen, was für eine kompakte Gaserzeugungseinheit mit Blick auf An- und Abfahrvorgänge sehr ungünstig ist.

3.3 Grenzen der bestehenden Modelle

Die in Unterkapitel 3.2 beschriebenen Reformermodelle wurden für sehr unterschiedliche Untersuchungen und Zielsetzungen entwickelt. Etliche dieser Modelle wurden genutzt um die Systemintegration zu untersuchen und zu verbessern, allerdings zumeist unter Benutzung von Standard-Simulationsmodellen aus vorhandenen Modellbibliotheken. Diese Modelle chemischer Apparate sind in der Regel aber zur Beschreibung großtechnische Anlagen gedacht. Ein *Scale-down* der

Komponenten durch die Simulation kann wegen unterschiedlicher Verhältnisse von Oberflächen- und Volumeneffekten nicht ohne genauere Betrachtung der einzelnen Gegebenheiten und Bedingungen erfolgen [94]. Wie das *Scale-Up* verfahrenstechnischer Prozesse Nichtlinearitäten aufweist, so kommt es bei der Maßstabsverkleinerung eines Systems zu den gleichen Problemen [54, 24]. Damit realistische Daten und verlässliche Untersuchungsergebnisse erhalten werden können, müssen gesonderte Modelle für kleine Anlagen und Systeme mit geringen Durchsätzen erstellt und validiert werden. Durch die verhältnismäßig kleinen Stoff- und Energieströme haben bereits kleine Abweichungen von Betriebsparametern und Betriebszuständen großen Einfluss auf das Systemverhalten. Zahlreiche Autoren berücksichtigen diese Problematik und entwickeln detaillierte Modelle für die geringen Stoffdurchsätze. Sie beschränken sich dabei ausschließlich auf die Simulation des Reformers, da sie lediglich die Reaktion bzw. die Thermodynamik betrachten. Wenn zusätzliche Komponenten in den Modellansätzen betrachtet werden, so dienen diese Modelle vor allem zur Entwicklung von Regelungskonzepten. Es handelt sich dabei meist um *Lumped Parameter* – Modelle. Diese meist an Versuchsdaten angepassten Modelle können Umsätze und zum Teil auch Austrittskonzentrationen recht gut bestimmen. Allerdings erlauben sie keine Bestimmung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen. Diese Modelle sind daher wenig geeignet zur reaktionstechnischen und thermischen Optimierung des Reaktors.

Auffällig ist, dass in einigen Simulationen der thermische Wirkungsgrad des Reformers deutlich überschätzt wird. Ursachen sind häufig die Vernachlässigung der Wärmeverluste (GIUNTA ET AL. [64]) und unrealistische Annahmen für den Energieeintrag in den Reformer (JAHN [42], RAJASREE ET AL. [95] und RATNAMALA ET AL. [78]). Gerade bei der Simulation von Reaktoren zur Wasserdampfreformierung muss die Wärmezufuhr für die endotherme Reaktion ausreichend genau beschrieben werden. Hier wird aber vielfach nur eine konstante Wandtemperatur für den Reaktor angenommen, was eine sehr idealisierte Annahme darstellt und kaum mit den realen Bedingungen übereinstimmt.

Zur korrekten Beschreibung des thermischen Verhaltens von kompakten Reformern und Gaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen ist neben einer detaillierten Betrachtung der Reaktion vor allem Augenmerk auf die Energieströme innerhalb des Systems zu legen. Dazu gehören neben dem Energieeintrag in den Reaktor auch Wärmeverluste und ungewollte Wärmeströme innerhalb der Apparate durch Wärmeleitung. Damit diese allerdings berechnet werden können, müssen Anordnung der Apparate und konstruktiver Aufbau genauer in die Modellierung einfließen. Vielfach kann aufgrund der Vernachlässigung der Konstruktion keine quantitative Beschreibung des thermischen Verhaltens mit den Simulationsmodellen erzielt werden, da die Wärmeverluste zu ungenau abgeschätzt und die Kopplung von thermischen Quellen und Senken nicht ausreichend betrachtet werden. Bei der Entwicklung eines kompakten und effizienten Gaserzeugungssystems sind Kenntnisse des thermischen Verhaltens notwendig. Schließlich ist auch die Thermodynamik der endothermen Reaktion durch die vorherrschende Reaktionstemperatur bestimmt. Für eine gezielte Optimierung der Reaktionsbedingungen müssen daher die tatsächlichen Temperaturen und die energetischen Flüsse im System genau bekannt sein. Nur dann kann auch gezielt Einfluss

auf die Reaktionsbedingungen genommen und so der Wirkungsgrad gesteigert werden. Auch hinsichtlich der mechanischen Belastung können die Temperaturen und Temperaturprofile im System zumindest qualitativ Aufschluss geben. Gerade Bereiche mit stark unterschiedlichen Temperaturen und steilen Temperaturgradienten sind hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt [96]. Nicht selten kommt es an solchen Stellen infolge von Spannungen zu Rissen und Materialversagen. An den Reformersystemen der Firma Viessmann ist dies mehrfach aufgetreten. Die Reformereinheit war anschließend nicht weiter verwendbar und musste ausgetauscht werden, da durch die Leckagen der Betrieb der Gaserzeugung für ein Hausenergiesystem nicht nur sicherheitstechnisch bedenklich, sondern teilweise unmöglich wird.

Damit das thermische Verhalten eines kompakten Reaktors oder Gaserzeugungssystems mit niedrigem Durchsatz ausreichend genau beschrieben werden kann, müssen die konstruktiven Details im Modell zwingend berücksichtigt werden. Dies erfordert einen erhöhten Modellierungsaufwand und gegebenenfalls auch höhere Rechenleistungen. Wie exakt die konstruktive Beschreibung zu erfolgen hat und ob bestimmte Bereiche mehrdimensional abgebildet werden müssen, hängt vom geometrischen Aufbau der Konstruktion und der zur Verfügung stehenden Rechenleistung ab.

Hier setzt die Aufgabenstellung dieser Arbeit an, indem für die Gaserzeugung des Hausenergiesystems der Firma Viessmann ein dynamisches Simulationsmodell erstellt wird, das den konstruktiven Aufbau und die Anordnung der Apparate berücksichtigt. Für jeden Apparat bzw. Reaktor werden spezielle Teilmodelle erstellt, die verknüpft das modular aufgebaute Gesamtsystem ergeben. Das Ziel ist schließlich die Weiterentwicklung der Gaserzeugungseinheit zur Steigerung der Effizienz und der Lebensdauer.

4 Entwicklung des dynamischen Modells der Gaserzeugung

4.1 Allgemeines

Die Modellierung soll bei der Entwicklung des Gaserzeugungssystems für eine HEVA in verschiedenen Bereichen einen Beitrag leisten. Mit dem Modell wird angestrebt die Zuverlässigkeit, die Sicherheit und die Effektivität der Wasserstoffherzeugung zu steigern. Dazu soll die Modellierung dort eingesetzt werden, wo:

- Experimente sehr aufwändig und teuer sind.
- Messungen schwer zugänglich oder nicht möglich sind.
- der Zeitaufwand durch Simulationen deutlich reduziert werden kann.
- Gefahr der irreversiblen Schädigung für die Anlage (Prototypen) durch bestimmte Versuchsbedingungen besteht.
- Optimierungen und Voraussagen notwendig sind.

Es wird daher versucht, ein detailliertes Abbild des Gaserzeugungssystems durch physikalisch-mathematische Gleichungen zu erhalten, die das reale System ausreichend genau beschreiben (deterministisches Modell). Da vor allem die Effizienz des Gaserzeugungssystems verbessert werden soll, muss auch das thermische Verhalten gut beschrieben werden. Eine detaillierte Berücksichtigung der Konstruktion ist dabei ein wesentlicher Punkt der Modellbildung, um die thermischen Verschaltungen des Systems richtig zu erfassen (mehrdimensionales Modell). Selbst kleine Wärmeströme haben aufgrund von geringen Wärmekapazitätsströmen in der Anlage großen Einfluss auf Temperaturniveaus, Reaktionsverhalten und Effektivität. Das gesamte Gaserzeugungssystem wurde aus simulationstechnischen Gründen modular aufgebaut. Zusätzlich lassen sich so die Teilmodelle auch separat nutzen um kleinere Bereiche einzeln und gezielt zu optimieren.

4.2 Brennraummodell

Für die Modellierung des Gaserzeugungssystems ist es von entscheidender Bedeutung, die Energieströme innerhalb des Systems zu kennen. Gerade mit Blick auf die Reformierungsreaktion ist es zwingend notwendig, den Energieeintrag in den Reformier berechnen zu können, da dieser das Temperaturprofil und somit die Reaktionsgeschwindigkeit und die Lage des Reaktionsgleichgewichtes im Reaktor beeinflusst. Das Gleichgewichtsmodell, welches genutzt wird, um die Temperaturen in der Brennkammer und die Wärmeflussdichten durch deren Wände zu beschreiben, ist

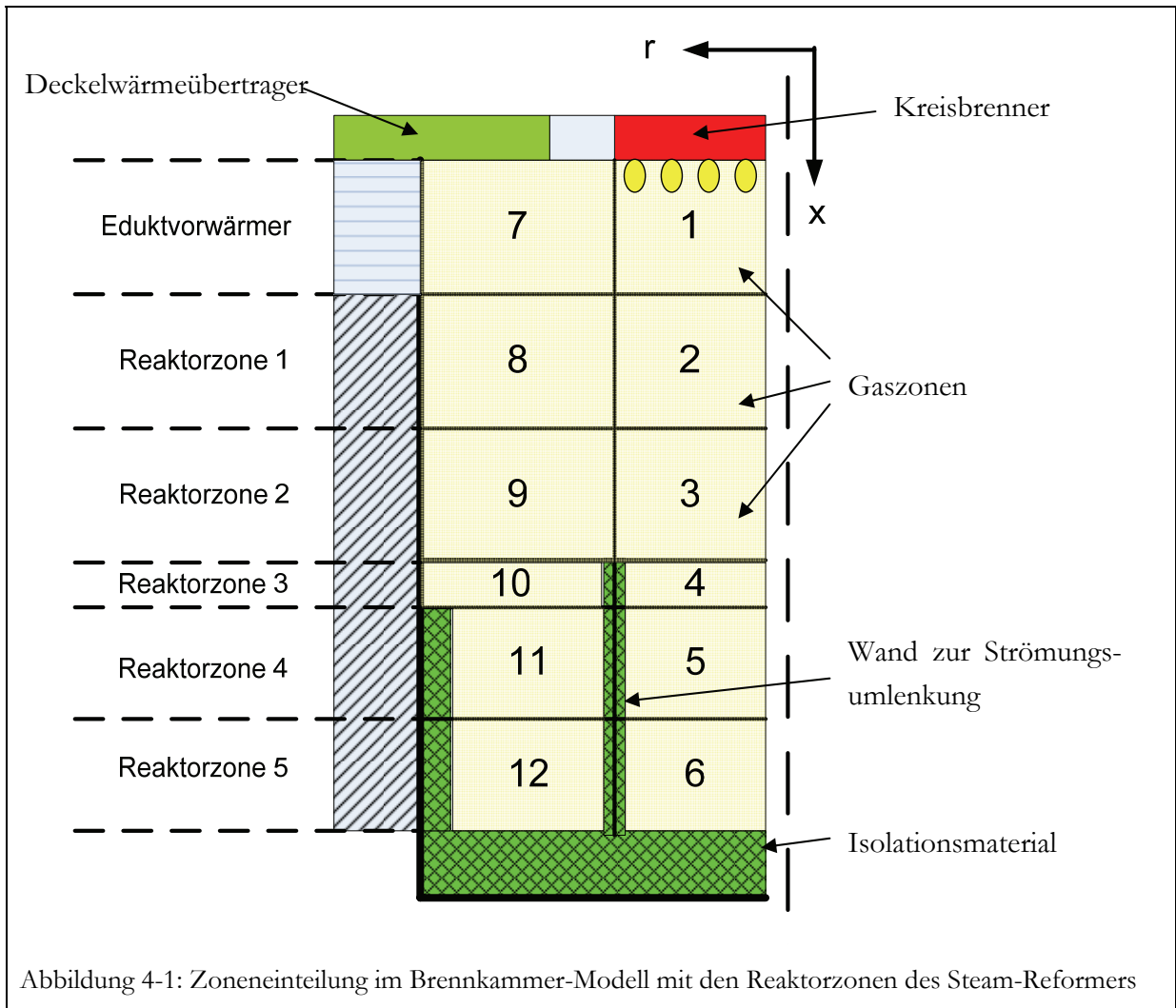
ein Modell zur Berechnung des Strahlungswärmeaustausches in Brennkammern nach SCHOLAND [97, 98]. Es handelt sich dabei um ein vereinfachtes Zonenmodell nach HOTTEL [51]. Das Brennkammermodell nach SCHOLAND wurde für eindimensionale Aufgabenstellungen entwickelt. Daher werden Temperaturgradienten und Stoffströme lediglich in einer Richtung betrachtet. Dieses Modell wurde zu einem zweidimensionalen Modell erweitert, welches nun Temperaturgradienten und Stoffströme in zwei Richtungen berücksichtigt.

Das Zonenmodell unterteilt die Brennkammer in verschiedene Gaszonen, in denen ein Gleichgewichtszustand besteht. Eine einzelne Zone verhält sich dabei wie ein idealer Rührkessel, da innerhalb der Zonengrenzen eine konstante Gleichgewichtstemperatur angenommen wird. Die Einteilung der Zonen ist willkürlich und ergibt sich aus der Brennraumgeometrie sowie installierten Einbauten und den Strömungsverhältnissen. Der Strahlungsaustausch wird numerisch unter Berücksichtigung des Austausches zwischen allen beteiligten Gas- und Wandzonen berechnet. Die Wärmeübertragungsvorgänge, die im Brennkammermodell berücksichtigt werden, umfassen die Wärmestrahlung, die konvektive Wärmeübertragung und die Wärmeleitung durch die Wände. Das verwendete Zonenmodell berücksichtigt keine Wärmeleitung in der Gasphase, da diese bei niedrigem Druck nicht ins Gewicht fällt und daher im Vergleich zum konvektiven und Strahlungswärmetransport vernachlässigt werden kann.

Für die Modellierung einer Brennkammer nach dem Zonenmodell müssen folgende Informationen gegeben sein:

- Abmessungen der Brennkammer und der darin befindlichen Einbauten
- Strömungsfeld des Rauchgases
- Wärmequellenfelder oder alternativ Konzentrationsfelder der Gaskomponenten
- Wärmeübertragungskoeffizienten

Die Modellierung basierend auf dem Zonenmodell ermöglicht dann sowohl die Berechnung der Temperaturfelder in den Gasvolumina und an den Oberflächen sowie der Wärmeflussdichten durch die Brennkammerwand. Die vorgenommene Zoneneinteilung in zwölf Zonen ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Trotz der groben Zoneneinteilung und der Näherungen gilt das Zonenmodell nach SCHOLAND als sehr genau. Durch seine Flexibilität kann dieses Modell durch Erweiterungen und Modifikationen an eine bestimmte Aufgabenstellung angepasst werden. Zudem ist es ein einfaches und schnelles Berechnungsverfahren, so dass es als Unterprogramm zur Berechnung des Energieeintrags in den Reformierungsreaktor gut geeignet ist.



4.2.1 Einstrahlzahlen

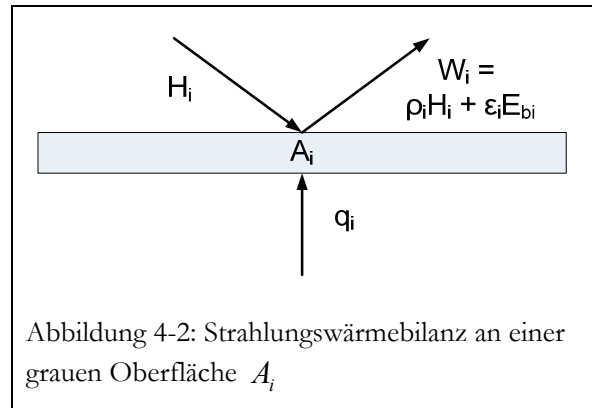
Die geometrische Zuordnung zweier Oberflächen i und j , welche sich im Strahlungsaustausch befinden und räumlich beliebig zueinander ausgerichtet sind, wird durch so genannte Einstrahlzahlen F_{ij} erfasst. Für diffus strahlende Flächen wird die Einstrahlzahl F_{ij} wie folgt berechnet:

$$F_{ij} = \frac{1}{A_i} \cdot \iint_{A_i, A_j} \frac{\cos \Theta_i \cdot \cos \Theta_j}{\pi \cdot r^2} \cdot dA_j \cdot dA_i \quad (4-1)$$

Θ_i und Θ_j sind die Neigungswinkel zur jeweiligen Flächennormalen, unter denen der Strahl das Flächenelement dA_i verlässt, beziehungsweise dA_j erreicht. Hierbei ist r der die Länge des Strahls zwischen den beiden Flächenelementen. Die Bestimmung der Einstrahlzahlen kann durch eine Lösung des Doppelflächenintegrals in Gl. (4-1) erfolgen. Diese erfolgt in der Regel numerisch. Die numerische Berechnung kann aber für einfache Flächenkonfigurationen entfallen, da in diesen Fällen auf analytische Berechnungsgleichungen für Einstrahlzahlen aus der Literatur zurückgegriffen werden kann [99, 100].

4.2.2 Strahlungswärmeaustausch

Das Brennkammermodell berechnet bei Vorgabe der äußeren Temperaturen und der Brennerleistung die Wärmeströme, die durch die einzelnen Bilanzflächen der Brennkammer an die Umgebung abgegeben werden. Betrachtet man eine *reale* Fläche, so empfängt diese vom Gas und von sichtbaren Flächen die Strahlungsflussdichte H_i (Abbildung 4-2). Ein Teil davon, nämlich $\rho_i H_i$, wird reflektiert. Die Fläche emittiert aufgrund ihrer Eigentemperatur ebenfalls Wärmestrahlung, die für den vorliegenden Fall einer grauen Wand als $\varepsilon_i E_{bi}$ beschrieben wird.



Die Nettowärmestromdichte ist die Differenz zwischen dem eintretenden Strahlungsfluss H_i und dem austretenden Strahlungsfluss W_i :

$$q_i = W_i - H_i = (\rho_i - 1)H_i + \varepsilon_i E_{bi} \quad (4-2)$$

E_{bi} ist die Strahlungsemission eines schwarzen Körpers. ε_i bezeichnet das Emissionsverhältnis und ρ_i das Reflexionsverhältnis der Fläche A_i , wobei $\varepsilon_i + \rho_i = 1$ gilt. Für die Nettowärmestromdichte kann daher auch geschrieben werden:

$$q_i = \frac{\varepsilon_i (E_{bi} - W_i)}{1 - \varepsilon_i} \quad (4-3)$$

Besteht die strahlende Umgebung der Fläche A_i aus mehreren Flächen mit verschiedenen Temperaturen und einer Gaszone, ergibt sich der folgende Ausdruck für die einfallende Strahlungsdichte H_i [97]:

$$H_i = \varepsilon_{gi} \sigma T_g^4 + \frac{1}{A_i} \sum_{j=1}^n A_j W_j F_{ji} \tau_{ji} \quad (4-4)$$

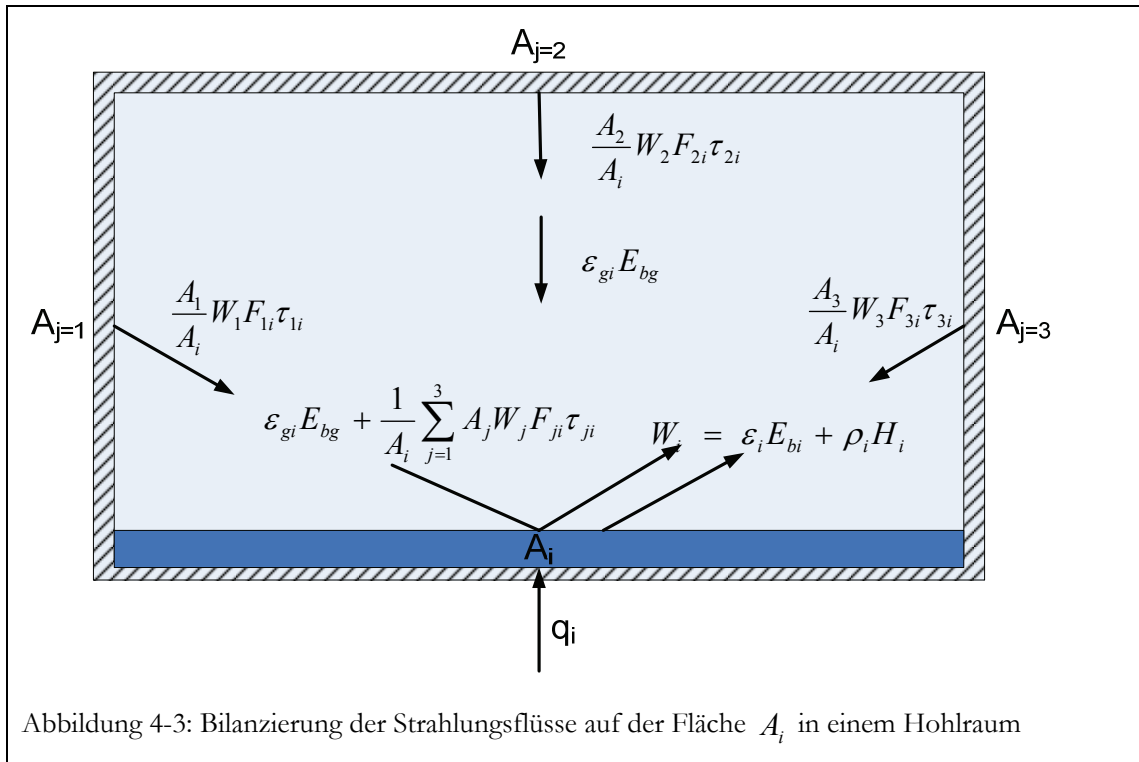
Die Summe in Gl. (4-4) fasst hierbei die Strahlungsflüsse aller anderen sichtbaren Flächen A_j auf die Fläche A_i zusammen. In der Summe enthalten ist der Transmissionsgrad $\tau_{j,i}$, welcher die Abschwächung der Strahlung beim Durchgang durch die zwischen den Flächen liegende Gaszone

ne berücksichtigt. Der Term $\varepsilon_{gi} \cdot \sigma \cdot T_{gi}^4$ beschreibt dabei die Strahlung der Gaszone auf die Fläche A_i .

Analog zur einfallenden Strahlungsflussdichte H_i lässt sich auch die emittierte Strahlungsflussdichte W_i berechnen. Sie setzt sich zusammen aus der reflektierten eingefallenen Strahlung und der emittierten Strahlung der Fläche A_i .

$$W_i = \varepsilon_i E_{bi} + \rho_i H_i = \varepsilon_i E_{bi} + \rho_i \varepsilon_{gi} \sigma T_g^4 + \rho_i \frac{1}{A_i} \sum_{j=1}^n A_j W_j F_{ji} \tau_{ji} \quad (4-5)$$

Ist die Gaszone vollkommen mit Flächen umschlossen, so spricht man von einem Hohlraum. Dieser Zustand ist im Zonenmodell in jeder einzelnen Zone gegeben und in Abbildung 4-3 dargestellt.



Die Nettowärmestromdichte q_i durch die Fläche A_i ergibt sich somit durch Einsetzen der Gleichungen (4-4) und (4-5) in Gl.(4-2) unter Berücksichtigung der grauen Flächen.

$$q_i = \varepsilon_i E_{bi} + (\rho_i - 1)H_i = \varepsilon_i E_{bi} + \varepsilon_i \left(\varepsilon_{gi} \sigma T_g^4 + \frac{1}{A_i} \sum_{j=1}^n A_j W_j F_{ji} \tau_{ji} \right) \quad (4-6)$$

Für graue Gase im thermodynamischen Gleichgewicht gilt das Reziprozitätsprinzip:

$$A_i \cdot F_{ij} \cdot \tau_{ij} = A_j \cdot F_{ji} \cdot \tau_{ji} \quad (4-7)$$

Durch Umformen der Gl. (4-5) unter Berücksichtigung, dass $E_{bi} = \sigma T_g^4$ ist, erhält man für den Fall eines grauen Gases den folgenden Zusammenhang:

$$\sum_{j=1}^n A_i W_j F_{ij} \tau_{ij} - \frac{W_i}{\rho_i} = \sum_{j=1}^n \left(A_i F_{ij} \tau_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{\rho_i} \right) \cdot W_j = -\frac{\varepsilon_i}{\rho_i} \sigma T_i^4 - \varepsilon_{gi} \sigma T_g^4 \quad (4-8)$$

δ_{ij} ist hier das Kronecker-Delta, welches berücksichtigt, dass nur die Fläche A_i Eigenstrahlung emittiert. Für $i = j$ gilt also $\delta_{ij} = 1$, andernfalls gilt $\delta_{ij} = 0$. Die Gl. (4-8) kann jetzt nach W_i umgestellt werden, um so die von A_i emittierte Strahlungsflussdichte zu bestimmen. Schreibt man die Gleichung für alle n Flächen eines Hohlraums auf, so erhält man ein lineares Gleichungssystem mit n Gleichungen und n Unbekannten. In Matrixschreibweise und mit vier strahlenden Flächen ergibt sich:

$$\begin{bmatrix} F_{11}\tau_{11} - \frac{1}{\rho_1} & F_{12}\tau_{12} & F_{13}\tau_{13} & F_{14}\tau_{14} \\ F_{21}\tau_{21} & F_{22}\tau_{22} - \frac{1}{\rho_2} & F_{23}\tau_{23} & F_{24}\tau_{24} \\ F_{31}\tau_{31} & F_{32}\tau_{32} & F_{33}\tau_{33} - \frac{1}{\rho_3} & F_{34}\tau_{34} \\ F_{41}\tau_{41} & F_{42}\tau_{42} & F_{43}\tau_{43} & F_{44}\tau_{44} - \frac{1}{\rho_4} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \\ W_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\varepsilon_1}{\rho_1} \sigma T_1^4 & -\varepsilon_{g1} \sigma T_g^4 \\ -\frac{\varepsilon_2}{\rho_2} \sigma T_2^4 & -\varepsilon_{g2} \sigma T_g^4 \\ -\frac{\varepsilon_3}{\rho_3} \sigma T_3^4 & -\varepsilon_{g3} \sigma T_g^4 \\ -\frac{\varepsilon_4}{\rho_4} \sigma T_4^4 & -\varepsilon_{g4} \sigma T_g^4 \end{bmatrix} \quad (4-9)$$

oder in Tensorschreibweise:

$$\overline{M} \cdot \overline{W} = \overline{C} \quad (4-10)$$

Den gesuchten Strahlungsvektor \overline{W} erhält man durch Multiplikation der inversen Matrix \overline{M}^{-1} mit dem Lösungsvektor \overline{C} :

$$\overline{W} = \overline{M}^{-1} \cdot \overline{C} \quad (4-11)$$

Für den emittierten Strahlungsfluss einer Fläche A_i von insgesamt n Flächen im Hohlraum erhält man so folgendes Element des Strahlungsvektors:

$$W_i = -\sum_{j=1}^n M_{ij}^{-1} \left(\frac{\varepsilon_j}{\rho_j} E_{bj} + \varepsilon_{gj} E_{bg} \right) \quad (4-12)$$

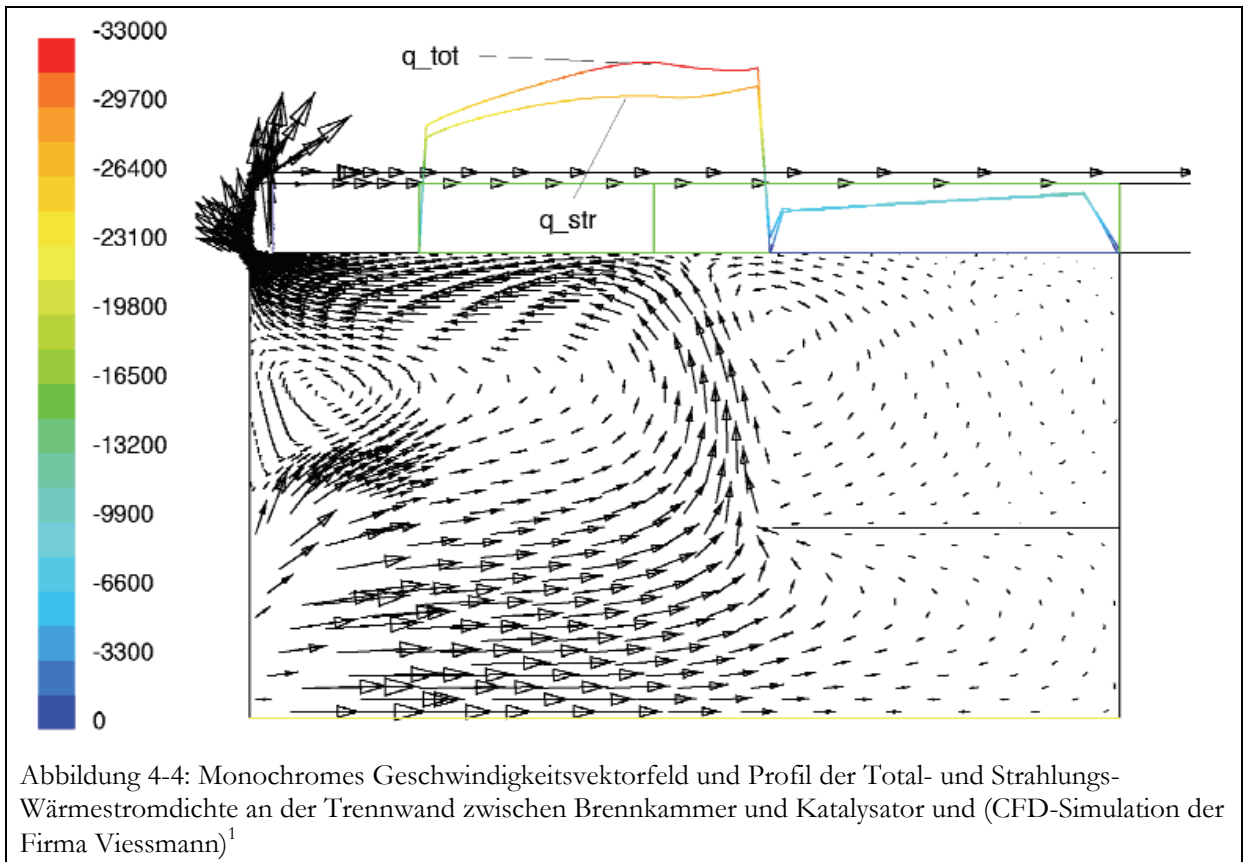
Für die gesuchte Nettowärmestromdichte durch die Fläche A_i erhält man durch Einsetzen der Gl. (4-12) in Gl. (4-3) folgenden Ausdruck:

$$q_i = \frac{\varepsilon_i}{\rho_i} \left(E_{bi} + \sum_{j=1}^n M_{ij}^{-1} \left(\frac{\varepsilon_j}{\rho_j} E_{bj} + \varepsilon_{gj} E_{bg} \right) \right) \quad (4-13)$$

Ist A_i eine adiabate Fläche, so ist die Nettowärmestromdichte $q_i = 0$. Es findet eine vollständige Reflexion der auf die Fläche A_i auftreffenden Strahlung statt. Um adiabate Flächen bei der Lösung des linearen Gleichungssystems (4-9) zu berücksichtigen, müssen dort alle $\rho_i = 1$ und alle $\varepsilon_i = 0$ gesetzt werden.

4.2.3 Überlagerung von Strahlung und Konvektion

Der Wärmeaustausch zwischen den einzelnen Gaszonen erfolgt zum einen durch Strahlung, zum anderen durch konvektiven Wärmetransport. Für die betrachtete Brennkammer wurde mittels CFD-Simulation das in Abbildung 4-4 dargestellte Strömungsfeld berechnet.¹



Aus dieser Strömungssimulation werden die Nettomassenströme berechnet, die zwischen den Zonen ausgetauscht werden. Hierzu wird angenommen, dass in der Gaszone 1 (siehe Abbildung 4-1) eine Stoffstromquelle vorliegt. Diese Nettomassenströme bilden die Grundlage zur Berücksichtigung eines konvektiven Energietransports. Der von einer Gaszone n in eine Gaszone $n+1$ transportierte Enthalpiestrom durch Konvektion wird wie folgt bestimmt:

$$\dot{H}_{n,n+1} = \dot{m}_{n,n+1} \cdot \bar{c}_{p,RG,n} \cdot T_{g,n} \quad (4-14)$$

¹ Firma Viessmann, V. Pawlik, "Interner Bericht zum Strömungsfeld des Reformerbrenners" 2005.

$\dot{m}_{n,n+1}$ ist hierbei der Nettomassenstrom an Rauchgas, der von Zone n zur Zone $n+1$ fließt. $\bar{c}_{p,RG}$ ist dabei die spezifische, integrale Wärmekapazität des Rauchgases bezogen auf eine Temperatur von $T_{g,0} = 273,15K$. $T_{g,n}$ ist die Gastemperatur der jeweiligen Zone.

Durch das Vorhandensein der Strömung wird neben der Strahlung auch der konvektive Wärmeübergang an der Bilanzfläche i der Brennkammer berücksichtigt. Bei einem bekannten Wärmeübergangskoeffizient α_i kann die konvektive Wärmestromdichte an der Fläche i wie folgt bestimmt werden:

$$\dot{q}_{i,konv} = \alpha_i \cdot (T_i - T_g) \quad (4-15)$$

Die gesamte Wärmeflussdichte durch die Fläche i ergibt sich dann durch Addition der konvektiven Wärmestromdichte und der Wärmestromdichte durch Strahlung (siehe Gl. (4-13)):

$$q_{i,ges} = W_i - H_i + q_{i,konv} = \frac{\varepsilon_i}{\rho_i} \left(E_{bi} + \sum_{j=1}^n M_{ij}^{-1} \left(\frac{\varepsilon_j}{\rho_j} E_{bj} + \varepsilon_{gj} E_{bg} \right) \right) + \alpha_i \cdot (T_i - T_g) \quad (4-16)$$

4.2.4 Berechnung der Brennraumtemperaturen

Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird durch die Wände und über das Rauchgas aus dem Brennraum abgeführt. Wenn die zylindrische Brennkammerwand Wärme an die Umgebung abgibt, kann die Wärmestromdichte durch die Wand wie folgt ermittelt werden:

$$q_{i,ges} = \frac{\lambda}{s} \cdot (T_i - T_a) \cdot \frac{A_{i,ln}}{A_i} \quad (4-17)$$

$A_{i,ln}$ ist hierbei die logarithmisch gemittelte Durchtrittsfläche der Zylindergeometrie, λ die Wärmeleitfähigkeit und s die Dicke der Wand.

Bei einer vorgegebenen Außentemperatur T_a kann nun durch Gleichsetzen der Gleichungen (4-16) und (4-17) die Gleichgewichtstemperatur der Brennkammerwand T_i berechnet werden. Mit der Temperatur lässt sich dann die gesamte Wärmestromdichte durch die Wand i berechnen, wobei nun alle Wärmeübertragungsvorgänge in der Brennkammer berücksichtigt werden.

Die im Brennraummodell verwendeten Außentemperaturen sind die entsprechenden Temperaturen der Innenwand im Reformierungsreaktor. Sie werden in der Gesamtsimulation bestimmt und an das Brennraummodell übergeben. Das Brennraummodell berechnet dann die Energieflussdichte durch die Bilanzflächen in den Reaktor und die Rauchgasaustrittstemperatur aus dem Brennraum. Diese Informationen werden vom Brennraummodell an das Gesamtmodell übergeben.

4.3 Verdampfermodelle

4.3.1 Vorbemerkung

Bei den Verdampfern handelt es sich um Spiralwendeln, bei denen unten Wasser zugeführt wird und oben Dampf austritt. Die Energie zur Verdampfung des Wassers wird vom Rauchgas und dem Reformat bereitgestellt. Die Modellierung der Verdampfer erfolgt durch vereinfachte Modelle, in denen die Strömungsbedingungen nicht im Detail betrachtet werden. Eine detaillierte Simulation des Verdampfungsprozesses kann nicht in das Gesamtmodell eingebunden werden, da es die Möglichkeiten des Simulationsprogramms übersteigen würde. Daher werden vereinfachte Modelle verwendet, die eine dynamische Simulation des Gesamtsystems ermöglichen, und trotzdem die Besonderheiten der Verdampfer berücksichtigen.

4.3.2 Quasi-homogenes Verdampfermodell (Verdampfer 1)

4.3.2.1 Aufbau des Verdampfers

Der im Folgenden beschriebene Verdampfer erwärmt, verdampft, und überhitzt das für die Reformierung benötigte Wasser in einer Rohrwendel. Diese besitzt einen sehr kleinen Strömungsquerschnitt, wodurch sich eine hohe Strömungsgeschwindigkeit für den Dampf ergibt. Energielieferant ist das heiße Reformat. Dies verlässt bei einer Temperatur von ca. 600 °C den Reformier und muss auf die Shift-Reaktor-Eintrittstemperatur von etwa 230°C abgekühlt werden. In einem zylindrischen Ringspalt befindet sich die Rohrwendel, so dass das Reformat an den einzelnen Wendeln nacheinander vorbei strömt. Zwischen den Wänden des Ringspalts windet sich die Rohrwendel, in der das Wasser von unten zugegeben wird. Es bestehen aufgrund der stark unterschiedlichen Strömungsquerschnitte wesentliche Unterschiede zum zweiphasigen Verdampfermodell, das im nachfolgenden Abschnitt erläutert wird, weshalb für den Verdampfer 1 auch andere Annahmen gelten.

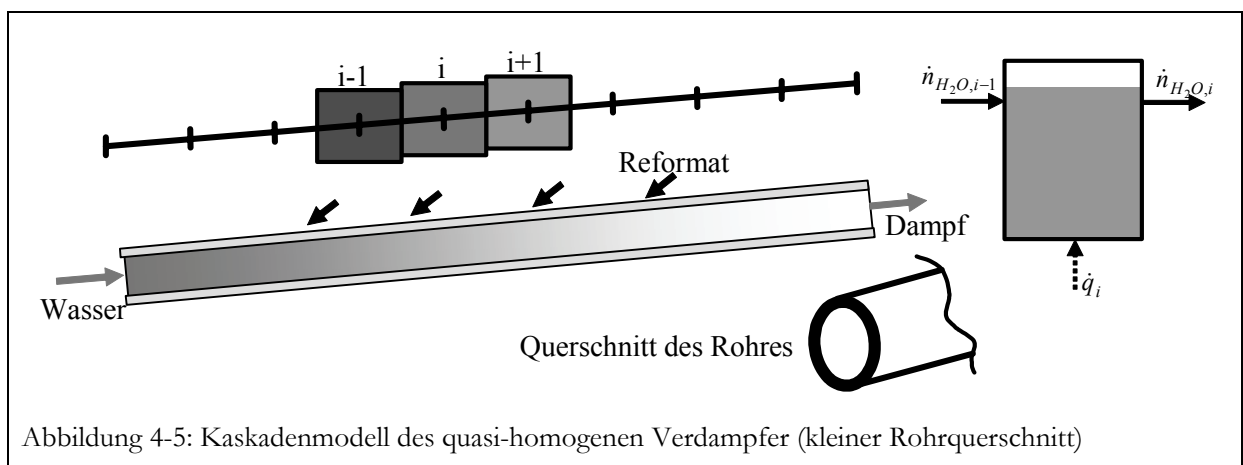


Abbildung 4-5: Kaskadenmodell des quasi-homogenen Verdampfers (kleiner Rohrquerschnitt)

4.3.2.2 Modellannahmen

Das quasi-homogene Verdampfermodell basiert auf einem Kaskadenmodell, jedoch wird nicht zwischen Flüssig- und Dampfphase unterschieden. Es wird vielmehr angenommen, dass die Geschwindigkeit von Wasser und Dampf gleich ist. Die Strömungen und die Rohrwendel werden nur eindimensional beschrieben. Dies beruht auf der Vorstellung, dass das verdampfende Wasser die Flüssigkeit wegen des geringen Strömungsquerschnitts mitreißt. Dampf- und Flüssigphase besitzen die gleiche Temperatur, da die Durchmischung im kleinen Rohrquerschnitt sehr gut ist.

Die Modellannahmen lauten:

- Zweiphasenströmung
- Bestimmung des Dampfanteils aus der molaren Enthalpie
- Thermisches Gleichgewicht zwischen Wasser und Dampf in jeder Stufe
- Gleiche Geschwindigkeiten von Wasser- und Dampfströmung

4.3.2.3 Modellgleichungen des quasi-homogenen Verdampfermodells

Die Stoff- und Energiebilanz für das Wasser bzw. den Wasserdampf im quasi-homogenen Verdampfermodell lauten wie folgt:

$$V_{Stufe} \cdot \left(\rho_{H_2O,i} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial t} + z_i \cdot \frac{\partial \rho_{H_2O,i}}{\partial t} \right) = \dot{n}_{H_2O,i-1} - \dot{n}_{H_2O,i} \quad (4-18)$$

$$\rho_{H_2O,i} \cdot \frac{\partial h_{H_2O,i}}{\partial t} \cdot z_i \cdot V_{Stufe} = \dot{n}_{H_2O,i-1} \cdot (h_{H_2O,i-1} - h_{H_2O,i}) + \alpha \cdot z_i \cdot A_{WÜ} \cdot (T_{RW,i} - T_{H_2O,i}) \quad (4-19)$$

In den Gleichungen (4-18) und (4-19) ist z_i , anders als im zweiphasigen Verdampfermodell, der dimensionslose Absolutfüllstand von Wasser und Dampf und nicht nur der des flüssigen Wassers. Das Restvolumen wird als mit Inert gefüllt angenommen, sofern der Füllstand nicht vollständig erreicht ist.

Die Berechnung des Dampfanteils erfolgt über die Enthalpie des strömenden Fluids und die Enthalpien bei Sättigung für Dampf und Flüssigkeit:

$$x_{Dampf} = \frac{h_{H_2O} - h'_{H_2O}}{h''_{H_2O} - h'_{H_2O}} \quad (4-20)$$

Unterhalb der Enthalpie von siedendem Wasser h' ist der Dampfanteil Null, oberhalb der Enthalpie von gesättigtem Dampf ist er Eins. Der Gleichgewichtsdampfanteil ist gleichzeitig der Strömungsdampfanteil im Modell. Die Dichte der bilanzierten Fluidphase wird abhängig vom Dampfanteil aus den Dichten des reinen Wassers und des Wasserdampfes berechnet.

$$\rho_{H_2O} = \frac{1}{\frac{x_{Dampf}}{\rho_{H_2O}^V} + \frac{(1 + x_{Dampf})}{\rho_{H_2O}^l}} \quad (4-21)$$

Der Wärmeübergang an das Wasser wird nach STEPHAN [101] für Strömungssieden berechnet. Die übrigen Wärmeübergänge werden nach VDI-WÄRMEATLAS [99] für Strömung im Ringspalt und Querströmung um einzelne Rohrreihen und Rohrbündel bestimmt.

Die Bilanz für das Reformat im Ringspalt lautet:

$$\begin{aligned} \rho_{Gas} \cdot c_{p,Gas} \cdot \frac{\partial T_{Gas}}{\partial t} = & - \frac{\dot{n}_{Gas}}{A_{Q,RS}} \cdot c_{p,Gas} \cdot \frac{\partial T_{Gas}}{\partial x} \\ & - \alpha_{RS} \cdot \frac{\pi}{A_{Q,RS}} \cdot (d_{RS,a} \cdot (T_{Gas} - T_{AW}) + d_{RS,i} \cdot (T_{Gas} - T_{IW})) \\ & - \alpha_{RW} \cdot \frac{d_{RW,a} \cdot \pi}{A_{Q,RS}} \cdot \frac{L_{RW}}{H_{RW}} \cdot (T_{Gas} - T_{RW}) \end{aligned} \quad (4-22)$$

Die Temperatur der Rohrwendel berechnet sich aus Wärmeleitung und aus zugeführter Wärme des Reformatstroms bzw. abgegebener Wärme an die Wasserströmung:

$$\begin{aligned} \rho_{RW} \cdot c_{RW} \cdot \frac{\partial T_{RW}}{\partial t} = & \lambda_{RW} \cdot \left(\frac{H_{RW}}{L_{RW}} \right)^2 \cdot \frac{\partial^2 T_{RW}}{\partial x^2} \\ & + \alpha_{RW} \cdot \frac{d_{RW,a} \cdot \pi}{A_{Q,RW}} \cdot (T_{Gas} - T_{RW}) - \alpha_{SS} \cdot \frac{d_{RW,i} \cdot \pi}{A_{Q,RW}} \cdot (T_{RW} - T_{H_2O}) \end{aligned} \quad (4-23)$$

Die Bilanzierung erfolgt in axialer Richtung entlang der Hauptrichtung des Systems. Da die Rohrwendel gegenüber dieser Richtung um einen Winkel φ geneigt ist, ergibt sich im Term der Wärmeleitung der Ausdruck $\frac{H_{RW}}{L_{RW}}$, der dem Sinus des Neigungswinkels φ entspricht. Dieser

Berücksichtigt, dass die Wärmeleitung nur entlang der Rohrwendel erfolgen kann.

Die Bilanzen für die metallische Innen- und Außenwand des zylindrischen Ringspaltes lauten:

$$\rho_{IW} \cdot c_{IW} \cdot \frac{\partial T_{IW}}{\partial t} = \lambda_{IW} \cdot \frac{\partial^2 T_{IW}}{\partial x^2} + \alpha_{gas} \cdot \frac{d_{RS,i} \cdot \pi}{A_{Q,IW}} \cdot (T_{Gas} - T_{IW}) \quad (4-24)$$

$$\begin{aligned} \rho_{AW} \cdot c_{AW} \cdot \frac{\partial T_{AW}}{\partial t} = & \lambda_{AW} \cdot \frac{\partial^2 T_{AW}}{\partial x^2} \\ & + \alpha_{gas} \cdot \frac{d_{RS,a} \cdot \pi}{A_{Q,AW}} \cdot (T_{Gas} - T_{AW}) + \lambda_{Iso} \cdot \frac{\partial T_{Iso}}{\partial y} \Big|_{y=0} \cdot \frac{\pi \cdot d_{AW,a}}{A_{Q,AW}} \end{aligned} \quad (4-25)$$

In der Gleichung (4-25) für die äußere Wand wird der Verlustwärmestrom über die Isolierung berücksichtigt. Das Temperaturprofil der Isolierungsschicht und die Gehäusetemperatur werden über separate DGL's berechnet.

Bilanz der Isolierung:

$$\rho_{Iso} \cdot c_{Iso} \cdot \frac{\partial T_{Iso}}{\partial t} = \lambda_{Iso} \cdot \frac{\partial^2 T_{Iso}}{\partial x^2} + \lambda_{Iso} \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T_{Iso}}{\partial y} + \frac{\partial^2 T_{Iso}}{\partial y^2} \right) \quad (4-26)$$

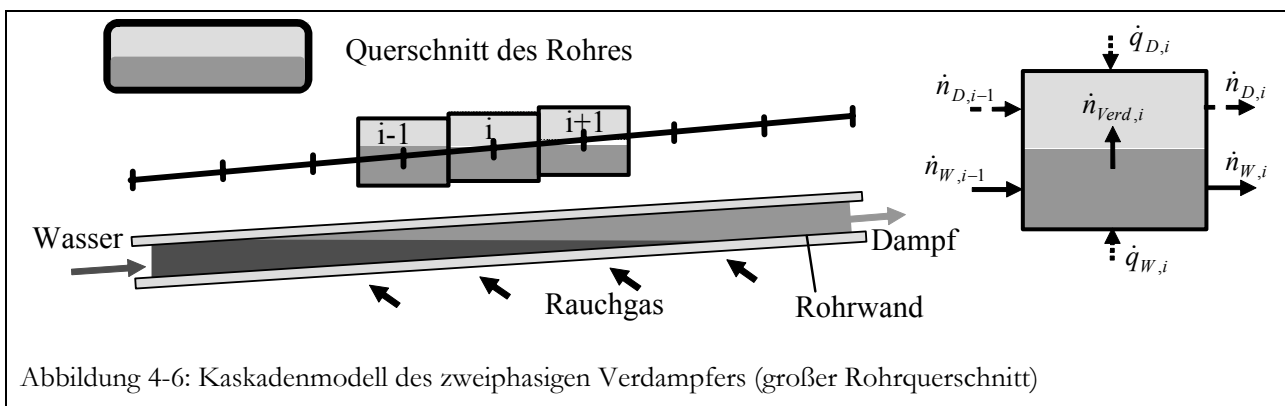
Bilanz der Gehäusewand:

$$\rho_{Geh} \cdot c_{Geh} \cdot \frac{\partial T_{Geh}}{\partial t} = \lambda_{Geh} \cdot \frac{\partial^2 T_{Geh}}{\partial x^2} - \lambda_{Iso} \cdot \frac{\partial T_{Iso}}{\partial y} \Big|_{y=L} \cdot \frac{\pi \cdot d_{Geh,i}}{A_{Q,Geh}} - a_{Geh} \cdot \frac{\pi \cdot d_{Geh,i}}{A_{Q,Geh}} \cdot (T_{Geh} - T_{Umg}) \quad (4-27)$$

4.3.3 Zweiphasiges Verdampferkaskadenmodell (Verdampfer 2)

4.3.3.1 Aufbau des Verdampfers

Dieser Verdampfer besteht aus einer Rohrwendel mit sehr großem, annähernd rechteckigem Rohrquerschnitt und engen Spalten zwischen den Rohren. Energielieferant zur Verdampfung ist das noch heiße Rauchgas, das aus dem Brennraum über den Rauchgasspalt in den Verdampfer eintritt. Eine Pumpe dosiert das für die Reformierung benötigte Wasser von unten in die Verdampferrohrwendel, wo es verdampft und überhitzt. Das Rauchgas strömt von innen durch die engen Spalten zwischen der Rohrwendel hindurch und kühlt sich dabei bis auf die Rauchgasaustrittstemperatur ab. Die Verdampferrohrwendel ist so angeordnet, dass außen ein Ringkanal das Rauchgas sammelt und von dort in den Abgaskanal ableitet.



4.3.3.2 Modellannahmen

Für die Modellierung der Verdampfung wurde ein vereinfachtes Modell entwickelt, das es erlaubt, diesen Verdampfer mit vertretbarem Aufwand zu simulieren. Es handelt sich dabei um ein Kaskadenmodell, bei dem die Rohrwendel in mehrere Stufen unterteilt wird.

Die im Modell getroffenen Annahmen sind wie folgt:

- An der Grenzfläche zwischen Wasser und Dampf herrscht annähernd thermisches Gleichgewicht, während die Mitteltemperaturen für die Wasser- und Dampfphase unterschiedlich sein können
- Neben Dampf kann die Gasphase Inerte enthalten (z.B. im Falle des Anfahrens)
- Die Rohrwand und die Gasströmung werden zweidimensional modelliert, die Strömung von Wasser und Dampf eindimensional
- Flüssiges Wasser sammelt sich im unteren Teil des Verdampferrohres und strömt nicht mit dem Dampf (Behälter-Sieden)
- Der Zu- und Abfluss an Wasser in einer Kaskadenstufe hängt nur von den Flüssigkeitsständen benachbarten Stufen ab
- Die Verdampfung erfolgt bei der entsprechenden Siedetemperatur der Flüssigkeit entsprechend dem Partialdruck des Dampfes

4.3.3.3 Modellgleichungen des zweiphasigen Verdampfermodells

Zuerst wird mittels der Antoine-Gleichung der Sättigungspartialdruck des Wassers abhängig von der Temperatur der Flüssigkeit berechnet. Es wird angenommen, dass sich dieser Partialdruck des Wassers spontan in den einzelnen Kaskadenstufen einstellt.

$$\ln \frac{p_{W,i}^{LV}}{\text{mbar}} = 19,0160 - \frac{4064,95}{\frac{T_{W,i}}{^{\circ}\text{C}} + 236,25} \quad (4-28)$$

Mit dem Sättigungspartialdruck des Wassers kann nun die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Dampfbzusammensetzung bestimmt werden.

$$\frac{dy_{D,H_2O,i}}{dT_{W,i}} = \frac{1}{p_{ges}} \exp\left(19,0160 - \frac{4064,95}{(T_{W,i} + 236,25)}\right) \cdot \frac{4064,95}{(T_{W,i} + 236,25)^2} \quad (4-29)$$

Zu Beginn der Verdampfung liegt kein Dampf vor. Es wird angenommen, dass die Rohrwendel nur mit Inertgas (Luft) gefüllt ist und die Zusammensetzung der Dampfphase daher aus dem Wasseranteil in der Dampfphase berechnet werden kann.

$$y_{D,Inert} = (1 - y_{D,H_2O}) \quad (4-30)$$

Die Dichte von flüssigem Wasser und Wasserdampf (inklusive Inerte) wird über die programm-internen Stoffdatenroutinen abhängig von Druck und Temperatur berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte kann ebenfalls aus den Stoffdatenprozeduren bestimmt werden. Somit können die zeitlichen Ableitungen der Dichte von Wasser und Wasserdampf wie folgt angegeben werden:

$$\frac{\partial \rho_{W,i}}{\partial t} = \frac{\partial \rho_{W,i}}{\partial T_{W,i}} \cdot \frac{\partial T_{W,i}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \rho_{D,i}}{\partial t} = \frac{\partial \rho_{D,i}}{\partial T_{D,i}} \cdot \frac{\partial T_{D,i}}{\partial t} \quad (4-31)$$

In jeder Kaskadenstufe ist die Stoffbilanz für das flüssige Wasser über den ein- bzw. austretenden Wasserstrom und dem verdampften Wasserstrom gegeben. Diese liefert den dimensionslosen Wasserfüllstand $x_{W,i}$ einer Kaskadenstufe i .

$$V_{\text{Stufe}} \cdot \left(\rho_{W,i} \cdot \frac{\partial x_{W,i}}{\partial t} + x_{W,i} \cdot \frac{\partial \rho_{W,i}}{\partial t} \right) = \dot{n}_{W,i-1} - \dot{n}_{\text{Verd},i} - \dot{n}_{W,i} \quad (4-32)$$

Wenn in einer Kaskadenstufe i weniger Wasser verdampft, als aus der Kaskadenstufe $i-1$ zufließt ($\dot{n}_{W,i-1} - \dot{n}_{\text{Verd},i} \geq 0$), so ergibt sich ein Wasserstrom $\dot{n}_{W,i}$ in die nächste Kaskadenstufe. Zur Vermeidung von unstetigen Übergängen (siehe Abbildung 4-7) gilt für den Wasserstrom $\dot{n}_{W,i}$ folgende Beziehung:

$$\dot{n}_{W,i} \cdot (1 - x_{W,i}) = \left(\frac{\partial x_{W,i}}{\partial t} \cdot \rho_{W,i} + \frac{\partial \rho_{W,i}}{\partial t} \cdot x_{W,i} \right) \cdot V_{\text{Stufe}} \quad (4-33)$$

Physikalisch kann diese Gleichung durch mitgerissene Wassertröpfchen in der Dampfphase begründet werden, wodurch der Wasserstrom in die nächste Kaskadenstufe bereits vor Erreichen des Maximalfüllstandes einen Wert größer Null annimmt.

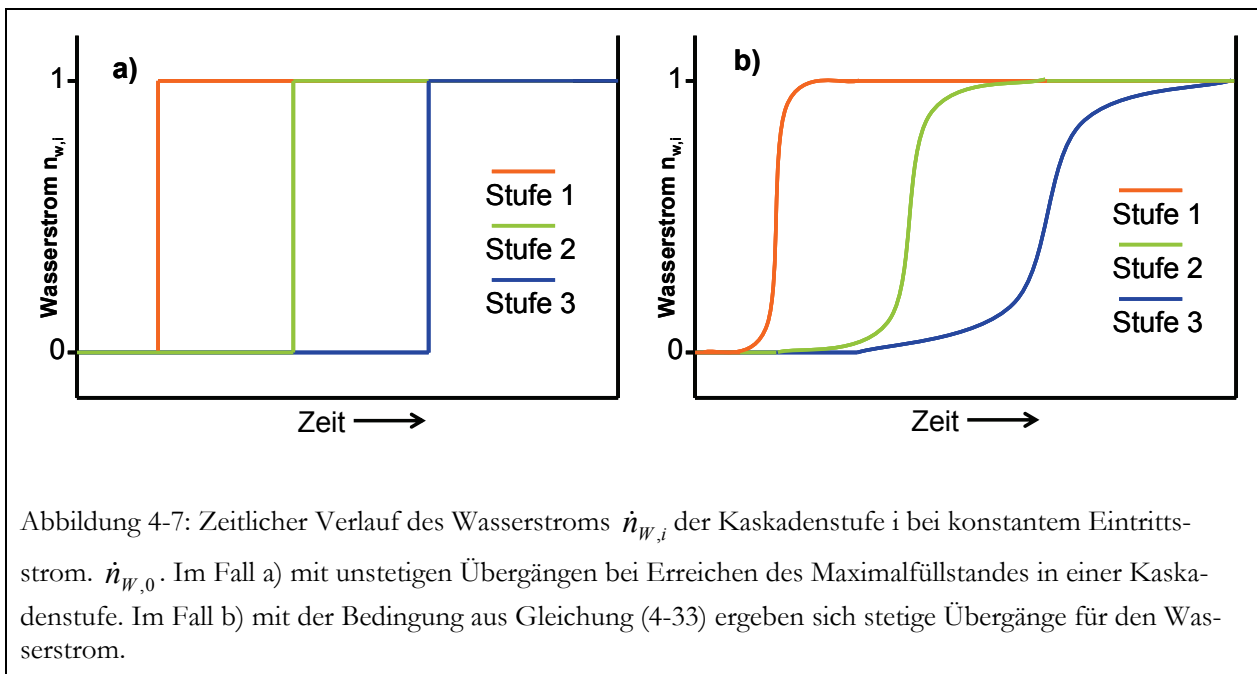


Abbildung 4-7: Zeitlicher Verlauf des Wasserstroms $\dot{n}_{W,i}$ der Kaskadenstufe i bei konstantem Eintrittsstrom, $\dot{n}_{W,0}$. Im Fall a) mit unstetigen Übergängen bei Erreichen des Maximalfüllstandes in einer Kaskadenstufe. Im Fall b) mit der Bedingung aus Gleichung (4-33) ergeben sich stetige Übergänge für den Wasserstrom.

Wenn mehr Wasser verdampft als zufließt ($\dot{n}_{W,i-1} - \dot{n}_{\text{Verd},i} \leq 0$), kann naturgemäß Wasser aus der Stufe $i+1$ in die darunter liegende Stufe i zurück fließen:

$$\dot{n}_{W,i} = \left(\frac{\partial x_{W,i}}{\partial t} \cdot \rho_{W,i} + \frac{\partial \rho_{W,i}}{\partial t} \cdot x_{W,i} \right) \cdot V_{Stufe} \cdot x_{W,i+1} \quad (4-34)$$

Über die Stoffbilanz der Dampfphase wird der austretende Dampfstrom $\dot{n}_{D,i}$ ermittelt.

$$V_{Stufe} \cdot \left(-\frac{\partial x_{W,i}}{\partial t} \cdot \rho_{D,i} + (1 - x_{W,i}) \cdot \frac{\partial \rho_{D,i}}{\partial t} \right) = \dot{n}_{Verd,i} + \dot{n}_{D,i-1} - \dot{n}_{D,i} \quad (4-35)$$

Die Berechnung des Molenstroms an verdampftem Wasser erfolgt über eine Komponentenbilanz Wasser in der Dampfphase.

$$\rho_{D,i} \cdot (1 - x_{W,i}) \cdot V_{Stufe} \cdot \frac{\partial y_{D,H_2O,i}}{\partial t} = \dot{n}_{Verd,i} \cdot (1 - y_{D,H_2O,i}) + \dot{n}_{D,i-1} \cdot (y_{D,H_2O,i-1} - y_{D,H_2O,i}) \quad (4-36)$$

Die Änderung der Zusammensetzung im Dampfraum lässt sich über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Dampfzusammensetzung und die zeitliche Änderung der Wassertemperatur ermitteln.

$$\frac{\partial y_{D,H_2O,i}}{\partial t} = \frac{dy_{D,H_2O,i}}{dT_{W,i}} \cdot \frac{\partial T_{W,i}}{\partial t} \quad (4-37)$$

Für beide Phasen wird in jeder Kaskadenstufe i die mittlere Temperatur aus der Enthalpiebilanz bestimmt.

$$\frac{\partial T_{W,i}}{\partial t} \cdot c_{p,W,i} \cdot \rho_{W,i} \cdot V_{Stufe} \cdot x_{W,i} = \dot{n}_{W,i-1} \cdot (h_{W,i-1} - h_{W,i}) - \dot{n}_{Verd,i} \cdot (h_{Verd,i} - h_{W,i}) + \dot{Q}_{zu,W,i} \quad (4-38)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{D,i}}{\partial t} \cdot c_{p,D,i} \cdot \rho_{D,i} \cdot V_{Stufe} \cdot (1 - x_{W,i}) &= \dot{n}_{D,i-1} \cdot (h_{D,i-1} - h_{D,i}) \\ &+ \dot{n}_{Verd,i} \cdot (h_{Verd,i} - h_{D,i}) + \dot{Q}_{zu,D,i} \end{aligned} \quad (4-39)$$

Bei der Berechnung des übertragenen Wärmestroms auf die Dampf- und Flüssigphase wird die Wärmeübertragungsfläche im Verhältnis der Volumenanteile den beiden Phasen zugeordnet.

$$\dot{Q}_{zu,W,i} = \alpha_W \cdot x_{W,i} \cdot \sum_j (T_{RW,i,j} - T_{W,i}) \cdot dA_{WÜ,j} \quad (4-40)$$

$$\dot{Q}_{zu,D,i} = \alpha_D \cdot (1 - x_{W,i}) \cdot \sum_j (T_{RW,i,j} - T_{D,i}) \cdot dA_{WÜ,j} \quad (4-41)$$

Während die Modellierung der Kaskadenstufen eindimensional erfolgt, werden die Rohrwendel selbst und die Gasströmung im Spalt zweidimensional simuliert. Deshalb wird das Produkt der Temperaturdifferenzen und differentiellen Wärmeübertragungsflächen entlang der zweiten Koordinatenrichtung aufsummiert.

Bei der Gasströmung kann keine deutliche Quervermischung angenommen werden, wie bei der Wasser- und Dampfströmung durch den Siedevorgang. Für die Gasströmung im Spalt gilt daher:

$$\rho_{RG,i,j} \cdot H_{Spalt} \cdot \frac{\partial h_{RG,i,j}}{\partial t} = -\frac{\dot{n}_{RG}}{L_{RW}} \cdot \frac{\partial h_{RG,i,j}}{\partial r} - \alpha_{RW,i,j} \cdot (T_{RG,i,j} - T_{RW,i,j}) \quad (4-42)$$

Die Energiebilanz der Rohrwendel berücksichtigt die Wärmeleitung in beide Koordinatenrichtungen, sowie die Wärmeübergänge an Gas, Wasser und Dampf:

$$\begin{aligned} c_{RW} \cdot \rho_{RW} \cdot \frac{\partial T_{RW,i,j}}{\partial t} = & \lambda_{RW} \cdot \left(\left(\frac{H_{RW}}{L_{RW}} \right)^2 \cdot \frac{\partial^2 T_{RW,i,j}}{\partial x^2} + \frac{1}{r_j} \cdot \frac{\partial T_{RW,i,j}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{RW,i,j}}{\partial r^2} \right) \\ & + \frac{\alpha_{RW}}{S_{RW}} \cdot (T_{Gas,i,j} - T_{RW,i,j}) \\ & - \frac{\alpha_W}{S_{RW}} \cdot x_{W,i} \cdot (T_{RW,i,j} - T_{W,i}) - \frac{\alpha_D}{S_{RW}} \cdot (1 - x_{W,i}) \cdot (T_{RW,i,j} - T_{D,i}) \end{aligned} \quad (4-43)$$

Da auch in diesem Verdampfer die Rohrwendel gegenüber der axialen Bilanzrichtung um einen Winkel φ geneigt ist, findet sich im Term der Wärmeleitung der Ausdruck H_{RW}/L_{RW} , der dem Sinus des Neigungswinkels φ entspricht, wieder.

Der Wärmeübergang an das Wasser wird nach STEPHAN [101] für Blasensieden berechnet. Die Wärmeübergänge an den Dampf und an das Rauchgas werden nach dem VDI-WÄRMEATLAS für Strömung im ebenen Spalt und Rohrströmung errechnet [99].

Um eine hohe Gehäusetemperatur und große Wärmeverluste an die Umgebung zu vermeiden, wird zwischen dem äußeren Rauchgaskanal und der Gehäusewand ein Strahlungsschutzblech eingebracht. Das Strahlungsschutzblech und die Gehäusewand stehen sich wie zwei konzentrische Zylinder gegenüber. Unter Berücksichtigung der diffusen Strahlung wird die Temperatur des Strahlungsschutzblechs durch folgende DGL beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{SSB}}{\partial t} \cdot c_{p,SSB} \cdot \rho_{SSB} = & \alpha_{Geh,i} \cdot (T_{RG} - T_{SSB}) \cdot \frac{\pi \cdot d_{SSB,i}}{A_{Q,SSB}} \\ & - \frac{\sigma \cdot \pi \cdot d_{SSB,a}}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{SSB,a}} + \frac{d_{Geh,i}}{d_{SSB,a}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{Geh,i}} - 1 \right) \right)} \cdot \frac{(T_{SSB}^4 - T_{Geh}^4)}{A_{Q,SSB}} \end{aligned} \quad (4-44)$$

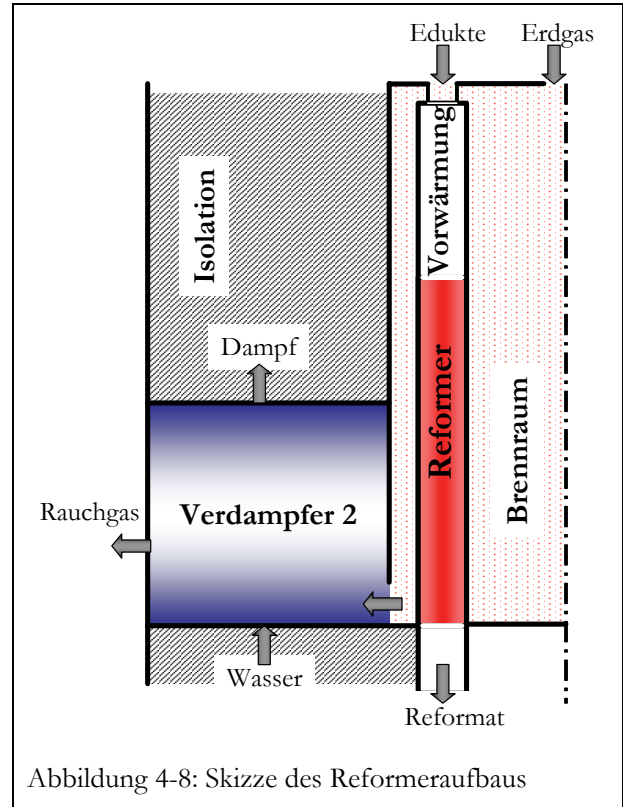
Die Bilanz für die Gehäusewand umfasst die Strahlung zwischen Strahlungsschutzblech und Gehäuse, sowie den Wärmeübergang durch freie Konvektion an die Umgebung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{Geh}}{\partial t} \cdot c_{Geh} \cdot \rho_{Geh} = & \frac{\sigma}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{SSB,a}} + \frac{d_{Geh,i}}{d_{SSB,a}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{Geh,i}} - 1 \right) \right)} \cdot (T_{SSB}^4 - T_{Geh}^4) \cdot \frac{d_{Geh,i} \cdot \pi}{A_{Q,Geh}} \\ & + \alpha_{Geh} \cdot (T_{Geh} - T_{Umg}) \cdot \frac{d_{Geh,a} \cdot \pi}{A_{Q,Geh}} \end{aligned} \quad (4-45)$$

4.4 Reformersmodell

4.4.1 Reformeraufbau

Der Reformierungsreaktor befindet sich in einem ca. 1 cm breiten Ringspalt, der nach innen an die Brennkammer grenzt. Außen um den Reaktor befindet sich ein schmaler Spalt durch den das Rauchgas aus dem Brennraum außen am Reaktor vorbeiströmt und so den Reaktor zusätzlich beheizt. Anschließend wird das Rauchgas zur Verdampfung und Überhitzung des Wassers im Verdampfer 2 genutzt. Der eigentliche Reaktor besteht aus einer metallischen Wabe, auf den der katalytische Washcoat aufgebracht ist. Oberhalb des Reaktors ist der Ringspalt verlängert, so dass dort eine Vorwärmzone für das Edukt vorhanden ist. Hier wird das Erdgas-Wasserdampf-Gemisch aus dem Deckelwärmeübertrager bis auf die Reaktoreintrittstemperatur erhitzt und die Strömung gleichmäßig auf den Umfang des Ringspaltes verteilt. Am unteren Ende des Reformerringspaltes befindet sich der Reaktoraustritt, an dem das Reformat in den Verdampfer 1 eintritt.



4.4.2 Modellannahmen

Als Teil des modular aufgebauten Gesamtmodells wird der Reformer als zweidimensionaler Strömungsreaktor mit einer Zylinderspaltgeometrie modelliert. Bei diesem Modellierungsansatz handelt es sich um ein heterogenes Festbettreaktormodell. Innerhalb des Reaktors wird aufgrund der Wabenstruktur eine Propfenströmung unter Vernachlässigung eines radialen Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofils angenommen. Ein Strahlungsenergieaustausch im Reformer muss nicht berücksichtigt werden, da die Wabenwände innerhalb des Reaktors wie eine Vielzahl kleiner Strahlungsschutzbleche wirken.

Weitere Annahmen im Reformersmodell sind:

- ideales Gasverhalten der Fluidphase
- konstanter Druck im gesamten Reaktor
- Adsorption und Reaktion auf der Katalysatorwabenoberfläche

- Stofftransport durch den Grenzfilm ist schneller als Reaktion (keine Stofftransportlimitierung)
- ideale Strömungsgleichverteilung in allen Kanälen der Katalysatorwabe

Der Reformierungsreaktor wird in die Bilanzräume Reformerwabe, Innenwand, Außenwand, Rauchgasspalt, Spaltmantel und Gasphase unterteilt, da nicht nur die Temperatur und die Zusammensetzung des Reformates von Bedeutung sind, sondern auch die Materialtemperaturen im Apparat. Es kann somit für extreme oder kritische Betriebsbedingungen die thermische Belastung der Werkstoffe ermittelt werden.

4.4.3 Modellgleichungen des Reformers

Zur Beschreibung der freien Fluidphase wird für ein differentielles Volumenelement jeweils eine Stoffbilanzgleichung für jede beteiligte Komponente aufgestellt. Porendiffusion wird aufgrund der geringen Schichtdicken des Washcoats auf dem Trägermaterial vernachlässigt. Die Filmdiffusion ist nur zu betrachten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten im Verhältnis zum Stofftransport durch die Grenzschicht sehr groß sind. Unter Vernachlässigung dieser Stofftransportwiderstände ergibt sich die Stoffbilanz der Komponenten K:

$$\varepsilon_{Kat} \cdot \frac{\partial c_K}{\partial t} = -\varepsilon_{Kat} \cdot \frac{\partial(u \cdot c_K)}{\partial x} + \varepsilon_{Kat} \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_K}{\partial x^2} + \sum_m v_{K,m} \cdot r_m \quad (4-46)$$

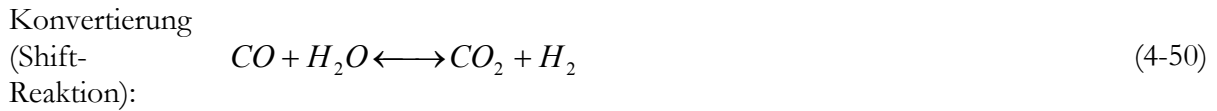
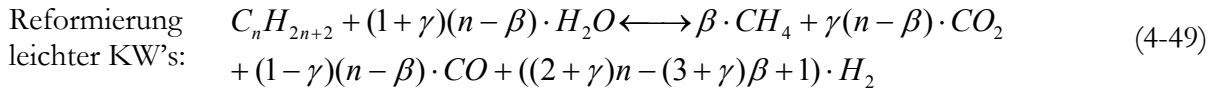
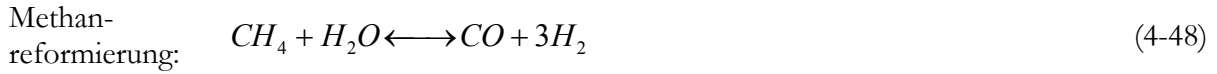
Der Dispersionsterm in der Massenbilanz erfasst alle von einer idealen Propfenströmung abweichenden Rückvermischungseffekte mit Hilfe des axialen Konzentrationsgradienten als treibender Kraft. Die Dispersion kann bei Bodensteinzahlen $Bo > 100$ nach BERNES ET AL. vernachlässigt werden [102]. Die Berechnung der Bodensteinzahl erfolgt über die Strömungsgeschwindigkeit, die Reaktorlänge und den axialen Dispersionskoeffizienten:

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (4-47)$$

Ab einen Lastpunkt von ca. 30 % der Volllast wird im Reformer eine Bodensteinzahl von $Bo > 100$ erreicht ($Re = 2,2$ bis $6,6$). Die axiale Dispersion ist vernachlässigbar, da Betriebszustände unterhalb dieser Last nicht angestrebt und nicht modelliert werden. Die radiale Quervermischung braucht aufgrund der Wabenstruktur nicht betrachtet zu werden. In der Wabe sind kleine schmale, parallel angeordnete Kanäle vorhanden. Die Abgrenzung dieser Kanäle verhindert eine Quervermischung bzw. begrenzt diese auf einen sehr kleinen Querschnitt.

Die Stoffdaten (thermodynamische Größen und Transportgrößen) der Fluidphase werden abhängig von Zusammensetzung, Druck und Temperatur über programminterne Stoffdatenprozeduren berechnet. Das Programm *AspenCustomModeler*[®] verfügt hierzu über eine eigene Datenbank, in der die Parameter für die Stoffdatenberechnung der betrachteten Stoffe hinterlegt sind [103].

Die betrachteten Reaktionen im Reformiermodell sind die Reformierungsreaktionen von Methan und leichten Kohlenwasserstoffen und die Shiftreaktion.



Die Reformierung der leichten Kohlenwasserstoffe (4-49) wird mit den stöchiometrischen Faktoren nach ZSCHERPE beschrieben [104]. Hierbei gibt n die Anzahl der C-Atome an, β die Menge an gebildetem Methan, und γ das Verhältnis von gebildetem CO und CO₂. Die Werte für die Koeffizienten sind $\beta = 1$ für $n \geq 2$ und $\gamma \approx 0.5$ wie von ZSCHERPE vorgeschlagen. Für die Reaktion wird ein Geschwindigkeitsansatz erster Ordnung angenommen.

$$r_{C_nH_{2n+2}} = k_n \cdot p_{C_nH_{2n+2}} \quad \text{für } n > 1 \quad (4-51)$$

Diese Annahme ist zulässig, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruttoreaktion die Aufspaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist. Mangels Literaturangaben für diese Kinetik wird die Annahme getroffen, dass diese Reaktionen bei der Reformierungstemperatur sehr schnell (spontan) ablaufen [105].

Zur Simulation der Methanreformierung und der Shiftreaktion wurden vom Lehrstuhl Technische Chemie B der Technischen Universität Dortmund angepasste Kinetiken zur Verfügung gestellt [106]. Hierbei handelt es sich um einen formalkinetischen Ansatz. Aktivierungsenergie und Stoßfaktor wurden an Messdaten aus einer Versuchsanlage angepasst. Mit der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius

$$k_m = k_{0m} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad \text{für alle } m \text{ Reaktionen} \quad (4-52)$$

gilt folgende Kinetik im Modell:

$$r_{Ref} = k_1 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \cdot \left(1 - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \cdot K_{GGW,Ref}}\right) \quad (4-53)$$

$$r_{Shift} = k_2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot \left(1 - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot K_{GGW,Shift}}\right) \quad (4-54)$$

Das Temperaturprofil der Fluidphase lässt sich über die folgende Energiebilanz ermitteln:

$$\rho_{Gas} \cdot c_{p,Gas} \cdot \varepsilon_{Kat} \cdot \frac{\partial T_{Gas}}{\partial t} = -\varepsilon_{Kat} \frac{\partial(\rho_{Gas} \cdot u \cdot T_{Gas} \cdot c_{p,Gas})}{\partial x} + \lambda_{Gas} \cdot \frac{\partial^2 T_{Gas}}{\partial x^2} + \alpha \cdot a_{spez} \cdot (T_{Kat} - T_{Gas}) \quad (4-55)$$

Hier kann bei großen thermischen Peclet-Zahlen, ähnlich zum Stofftransport, die Wärmeleitung des Gases vernachlässigt werden [107]. Die Gleichgewichtskonstanten werden für die beiden Reaktionen nach XU UND FROMENT [48] bzw. CHOI UND STENGER [61] berechnet.

Die spezifische Oberfläche a_{spez} der Katalysatorwabe wurde vom Hersteller mit $4600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ angegeben. Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wabe und Gas wird nach HAWTHORN [108] bestimmt. Das Temperaturprofil für die Katalysatorwabe ergibt sich aus der folgenden Energiebilanz:

$$\rho_{Kat} \cdot c_{Kat} \cdot (1 - \varepsilon_{Kat}) \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial t} = \lambda_{Kat,ax} \cdot \frac{\partial^2 T_{Kat}}{\partial x^2} + \lambda_{Kat,rad} \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{Kat}}{\partial r^2} \right) + \alpha \cdot a_{spez} \cdot (T_{Gas} - T_{Kat}) + r_{Ref} \cdot \Delta H_{Ref}^R + r_{Shift} \cdot \Delta H_{Shift}^R + \sum_n r_{C_n H_{2n+2}} \cdot \Delta H_{C_n H_{2n+2}}^R \quad (4-56)$$

Die einzelnen Terme dieser Energiebilanz beschreiben die Wärmeleitung innerhalb der Katalysatorwabe in axialer und radialer Richtung, den Wärmeübergang zur Gasphase und die Reaktionen. Die Wärmeleitungen von den Reaktorwänden in radialer Richtung in die Reaktorwabe werden über die Randbedingungen berücksichtigt, die in Anhang B angegeben sind.

Seitlich wird die Reaktorwabe durch die Außen- und Innenwand begrenzt. Die Bilanzgleichungen hierfür lauten:

$$\rho_{IW} \cdot c_{IW} \cdot \frac{\partial T_{IW}}{\partial t} = \lambda_{IW} \cdot \frac{\partial^2 T_{IW}}{\partial x^2} - \lambda_{Kat,rad} \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial r} \Big|_{r=r_{IW}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{IW}}{A_{Q,IW}} + \dot{q}_{Brenner} \cdot \frac{\pi \cdot d_{IW}}{A_{IW}} \quad (4-57)$$

$$\rho_{AW} \cdot c_{AW} \cdot \frac{\partial T_{AW}}{\partial t} = \lambda_{AW} \cdot \frac{\partial^2 T_{AW}}{\partial x^2} - \lambda_{Kat,rad} \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial r} \Big|_{r=r_{AW}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{AW}}{A_{Q,AW}} + \frac{\sigma \cdot \pi \cdot d_{RGS,a}}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{d_{RGS,a}}{d_{RGS,i}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \right)} \cdot \frac{(T_{RGSM}^4 - T_{AW}^4)}{A_{Q,AW}} + \alpha_{RG} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RGS,i}}{A_{Q,AW}} \cdot (T_{RG} - T_{AW}) \quad (4-58)$$

Die Innenwand des Reaktors ist gleichzeitig die Begrenzung der Brennkammer. Über die Wand gelangt somit ein Teil der benötigten Energie in den Reformierungsreaktor. Die Berechnung der Wärmeflussdichte $\dot{q}_{Brenner}$ aus dem Brennraum an die Wand erfolgt im Brennraummodell (Abschnitt 4.2) und wird an das Gaserzeugungsmodell übergeben. Das Rauchgas aus der Brennkammer strömt außen um den Reformier und beheizt in einem dünnen Ringspalt die Außenwand des Reaktors. Der Wärmeübergangskoeffizient α_{RG} im Rauchgas-Ringspalt wird für erzwungene Konvektion im konzentrischen Ringspalt nach VDI-WÄRMEATLAS [99] bestimmt.

Auch für das Rauchgas kann die Wärmeleitung in der Gasphase vernachlässigt werden, da der Energietransport durch Konvektion deutlich überwiegt. Seine Temperatur T_{RG} lässt sich daher durch die nachstehende Gleichung beschreiben:

$$\rho_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot \frac{\partial T_{RG}}{\partial t} = - \frac{\dot{n}_{RG} \cdot c_{p,RG}}{A_{Q,RGS}} \cdot \frac{\partial T_{RG}}{\partial x} - \alpha_{RG} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RGS,a}}{A_{Q,RGS}} \cdot (T_{RG} - T_{RGSM}) - \alpha_{RG} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RGS,i}}{A_{Q,RGS}} \cdot (T_{RG} - T_{AW}) \quad (4-59)$$

Der Rauchgasspaltaußenmantel schließt den Reaktor ab. Weiter nach außen folgen in radialer Richtung nur noch die Isolation und das Gehäuse des Gaserzeugungssystems bzw. im unteren Bereich der Rauchgasverdampfer. Für seine Temperatur T_{RGSM} gilt daher:

$$\rho_{RGSM} \cdot c_{RGSM} \cdot \frac{\partial T_{RGSM}}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T_{RGSM}}{\partial x^2} + \alpha_{RG} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RGS,a}}{A_{Q,RGSM}} \cdot (T_{RG} - T_{RGSM}) - \frac{\sigma \cdot \pi \cdot d_{RGS,a}}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{RGS,i}} + \frac{d_{RGS,a}}{d_{RGS,i}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{RGS,a}} - 1 \right) \right)} \cdot \frac{(T_{RGSM}^4 - T_{AW}^4)}{A_{Q,RGSM}} - \dot{q}_{Verl} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RGSM,a}}{A_{Q,RGSM}} \quad (4-60)$$

mit $\dot{q}_{Verl} = -\lambda_{Iso} \cdot \frac{\partial T_{Iso}}{\partial r} \Big|_{r=r_{RGS,a}}$ im Bereich der Isolation bzw. (4-61)

$\dot{q}_{Verl} = - \frac{\sigma}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{RGSM,a}} + \frac{d_{RW,EV2}}{d_{RGSM,a}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{RW,EV2}} - 1 \right) \right)} \cdot (T_{RW,EV2}^4 - T_{RGSM}^4)$ im Bereich des Verdampfers (4-62)

In der oberen Hälfte des Ringspaltaußenmantels ergibt sich dadurch ein Verluststrom durch die Isolation nach außen (4-61), in der unteren Hälfte erfolgt ein Wärmeverlust durch Strahlung an den Rauchgasverdampfer (4-62). Die Terme werden daher nur in den Bereichen berücksichtigt, in denen die Wärmeströme tatsächlich auftreten.

Die Gleichung für die Wärmeleitung innerhalb der Isolation lautet:

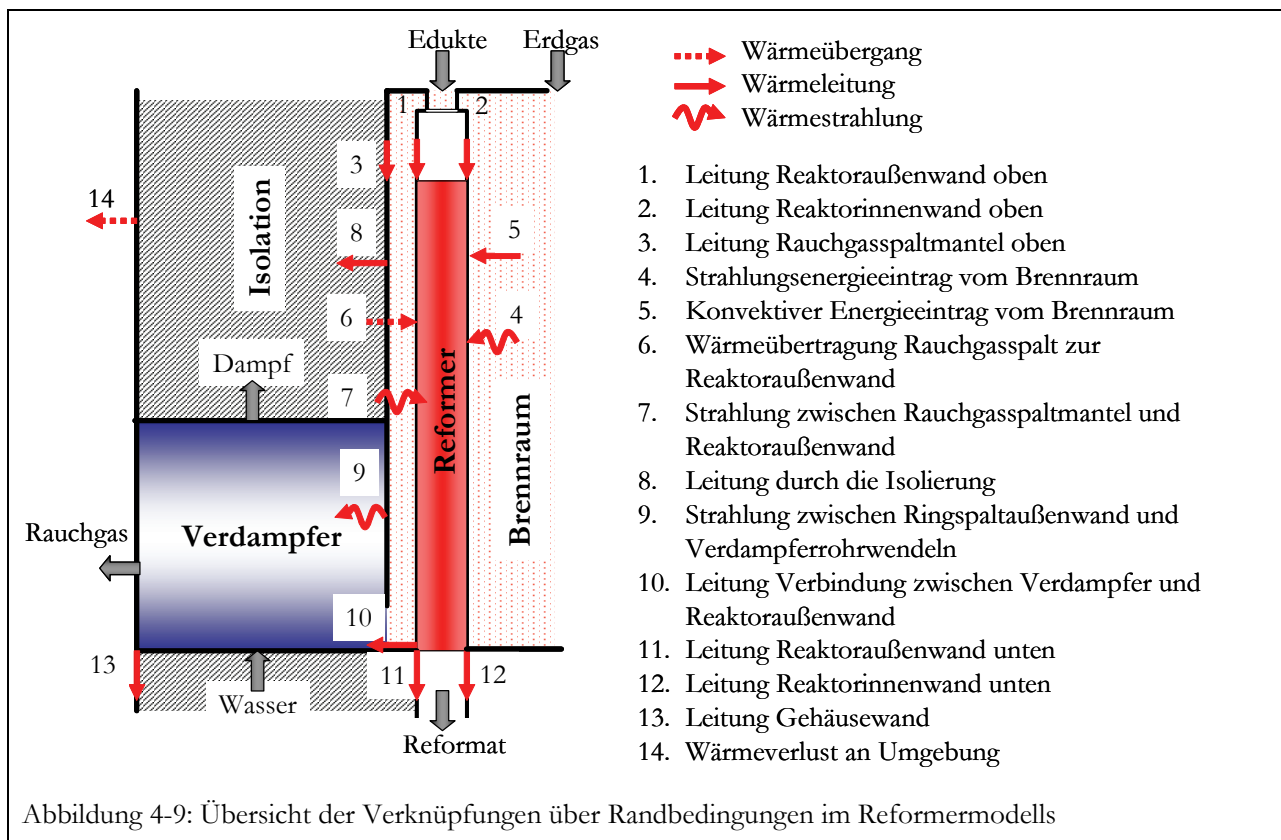
$$\rho_{Iso} \cdot c_{Iso} \cdot \frac{\partial T_{Iso}}{\partial t} = \lambda_{Iso} \left(\frac{\partial^2 T_{Iso}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{Iso}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{Iso}}{\partial r^2} \right) \quad (4-63)$$

Die Temperatur des Gehäuses T_{Geh} wird von der Wärmeleitung entlang der Gehäusewand, der Wärmeleitung durch die Isolation und dem Wärmeübergang an die Umgebung bestimmt (4-64).

$$\rho_{Geh} \cdot c_{Geh} \cdot \frac{\partial T_{Geh}}{\partial t} = \lambda_{Geh} \cdot \frac{\partial^2 T_{Geh}}{\partial x^2} - \lambda_{Iso} \cdot \frac{\partial T_{Iso}}{\partial r} \Big|_{r=r_{Geh,i}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{Geh,i}}{A_{Q,Geh}} - a_{Geh} \cdot \frac{\pi \cdot d_{Geh,i}}{A_{Q,Geh}} \cdot (T_{Geh} - T_{Umg}) \quad (4-64)$$

4.4.4 Randbedingungen des Reformersmodells

Über die Randbedingungen der Energiebilanz wird die thermische Kopplung des Reaktors zu den unmittelbar angrenzenden Apparaten wie Eduktvorwärmung, Verdampfer 1 und Verdampfer 2 berücksichtigt (siehe Abbildung 4-9).



Die Kopplungen beruhen in erster Linie auf Energietransport durch Wärmeleitung z.B. zum Eduktvorwärmer und zum Verdampfer 1. Zusätzlich erfolgt Strahlungsenergieaustausch zwischen dem Reformer und dem Rauchgasspaltaußenmantel. Eine weitere energetische Verknüpfung durch Wärmestrahlung existiert zwischen dem Eduktverdampfer 2 und dem Rauchgasspaltmantel. Außerdem erfolgt über das untere Abschlussblech des EV2 ein Energiefluss durch Wärmeleitung aus dem unteren Teil der Reformeraußenwand in den Verdampfer 2. Die gesamten Randbedingungen der Modelle sind im Anhang aufgeführt.

4.5 Eduktvorwärmung

4.5.1 Beschreibung

Die Eduktvorwärmung erfolgt im Ringspalt oberhalb des Reformierungsreaktors. Hier wird das Dampf/Methan-Gemisch, das den Deckelwärmeübertrager verlässt, weiter erwärmt und die

Strömung gleichmäßig verteilt. Das Modell der Eduktvorwärmung ist vergleichbar zum oberen Teil des Reformers aufgebaut, mit der Ausnahme, dass keine Reaktorwabe im Spalt existiert. Somit wird nur die Gasphase im Ringspalt beschrieben und der Reaktionsterm weggelassen. Die Eduktvorwärmung wird nur eindimensional beschrieben.

4.5.2 Modellgleichungen

Die Bilanz für das Eduktgas im Ringspalt beinhaltet neben dem Speicherterm und dem konvektiven Term noch die Wärmeübertragung an die Wände. Die Wärmeübertragungskoeffizienten α_{IW} und α_{AW} sind gleich und werden für den konzentrischen Ringspalt nach VDI-WÄRMEATLAS [109] berechnet.

$$\rho_{Gas} \cdot c_{p,Gas} \cdot \frac{\partial T_{Gas}}{\partial t} = -\dot{n}_{Gas} \cdot c_{p,Gas} \frac{\partial T_{Gas}}{\partial x} + \alpha_{IW} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RS,i}}{A_{Q,RS}} \cdot (T_{IW} - T_{Gas}) + \alpha_{AW} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RS,a}}{A_{Q,RS}} \cdot (T_{AW} - T_{Gas}) \quad (4-65)$$

Da der Ringspalt der Vorwärmzone keine Einbauten enthält, kann zwischen der Außenwand und der Innenwand ein Strahlungsenergieaustausch stattfinden. Für die Temperatur der Innen- und Außenwand T_{IW} bzw. T_{AW} gilt damit:

$$\begin{aligned} \rho_{AW} \cdot c_{AW} \cdot \frac{\partial T_{AW}}{\partial t} = & \lambda_{AW} \cdot \frac{\partial^2 T_{AW}}{\partial x^2} - \alpha_{AW} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RS,a}}{A_{Q,AW}} \cdot (T_{AW} - T_{Gas}) \\ & - \alpha_{RG} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RGS,i}}{A_{Q,AW}} \cdot (T_{AW} - T_{RG}) \\ & + \frac{\sigma \cdot \pi \cdot d_{RS,a}}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{RS,i}} + \frac{d_{RS,a}}{d_{RS,i}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{RS,a}} - 1 \right) \right)} \cdot \frac{(T_{IW}^4 - T_{AW}^4)}{A_{Q,AW}} \\ & + \frac{\sigma \cdot \pi \cdot d_{RGS,i}}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{RGS,i}} + \frac{d_{RGS,a}}{d_{RGS,i}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{RGS,a}} - 1 \right) \right)} \cdot \frac{(T_{AW}^4 - T_{RGS,i}^4)}{A_{Q,AW}} \end{aligned} \quad (4-66)$$

bzw.

$$\rho_{IW} \cdot c_{IW} \cdot \frac{\partial T_{IW}}{\partial t} = \lambda_{IW} \cdot \frac{\partial^2 T_{IW}}{\partial x^2} + \dot{q}_{Br} \cdot \frac{\pi \cdot d_{IW,i}}{A_{Q,IW}} + \frac{\sigma \cdot \pi \cdot d_{RS,i}}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{RS,i}} + \frac{d_{RS,a}}{d_{RS,i}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{RS,a}} - 1 \right) \right)} \cdot \frac{(T_{AW}^4 - T_{IW}^4)}{A_{Q,IW}} \quad (4-67)$$

Die sonstigen Gleichungen, d. h. die für den Rauchgasspalt und den Rauchgasringspaltmantel, sind identisch mit den Gleichungen aus dem Reformer-Modell.

4.6 Deckelwärmeübertrager

4.6.1 Beschreibung des Deckelwärmeübertragers

Der Deckelwärmeübertrager (DWÜ) besteht aus zwei rechteckigen Kanälen und bildet einen Ring, der oberhalb des Reaktors und der Brennkammer angebracht ist. Der Boden der beiden Kanäle bildet die Wärmeaustauschfläche zur Brennkammer und zum Rauchgas. Der Deckelwärmeübertrager dient zur weiteren Überhitzung des Eduktgemisches aus Wasserdampf und Methan. Gleichzeitig soll der DWÜ die Wärmeverluste über den Deckel des Reformers reduzieren. Das Eduktgemisch tritt von einer Seite in den inneren Kanal des Wärmeübertragers ein. An zwei gegenüberliegenden Stellen gelangt das Gas-/Dampf-Gemisch in den äußeren Kanal, von wo aus es über kleine Auslässe in die Vorwärmzone des Reaktors eintritt (Abbildung 4-10).

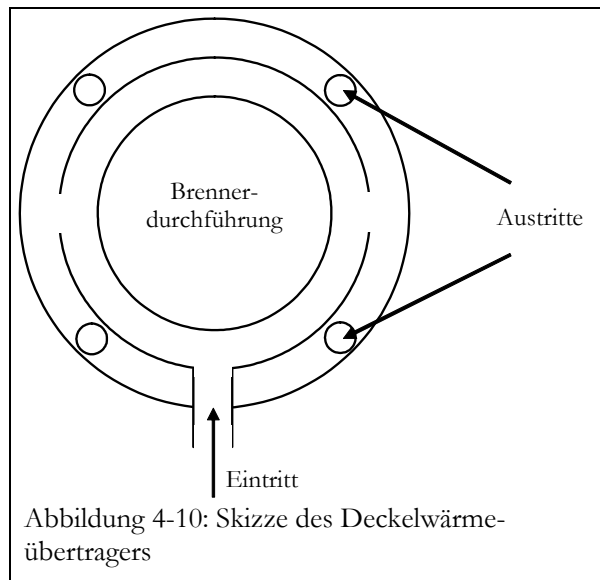


Abbildung 4-10: Skizze des Deckelwärmeübertragers

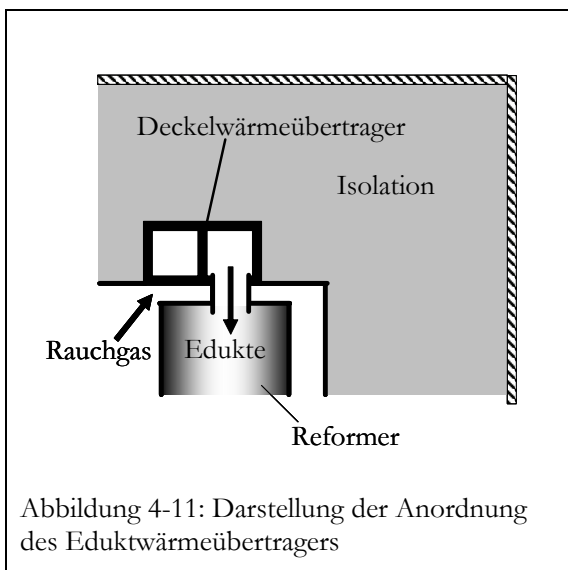


Abbildung 4-11: Darstellung der Anordnung des Eduktwärmeübertragers

Die Wärmezufuhr erfolgt durch Wärmestrahlung aus dem Brennraum und durch das heiße Rauchgas. Es strömt am Boden des Deckelwärmeübertragers vorbei, bevor es in den Rauchgasringspalt außen am Reformierungsreaktor gelangt (s. Abbildung 4-11). Die Geometrie der Kanalströmung ist recht kompliziert, weshalb die Gasströmung mathematisch schwierig zu beschreiben ist. Daher wurde einfaches Modell erstellt, das aus zwei Bilanzräumen besteht: die metallische Wandung der Kanäle und das Eduktgasgemisch in den Kanälen.

4.6.2 Modellgleichungen

Im Modell wird eine für die gesamte Wand gültige Temperatur berechnet. Dies entspricht im Großen und Ganzen auch den tatsächlichen Gegebenheiten, weil dem Boden des Wärmetauschers aus der Brennkammer im Querschnitt gleichmäßig Wärme zugeführt wird, und auftretende Temperaturdifferenzen im Metall durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit und kurze Strecken schnell ausgeglichen werden.

$$m_W \cdot c_W \cdot \frac{\partial T_W}{\partial t} = \dot{Q}_{\text{Brennraum}} - \alpha_{\text{Gas}} \cdot A_{WÜ, \text{Gas}} \cdot (T_W - T_{\text{Gas}}) - k_{\text{Iso}} \cdot A_{WÜ, \text{Iso}} \cdot (T_W - T_{\text{Umg}}) \quad (4-68)$$

Über die Kanalwand findet die Wärmeübertragung vom Rauchgas aus der Brennkammer auf das strömende Eduktgemisch in den Kanälen statt. Die treibende Kraft für die Wärmeübertragung auf das Gas ist die Temperaturdifferenz zwischen Wand und Gas. Die Verluste über den Deckel an die Umgebung werden durch einen Wärmedurchgangskoeffizienten berücksichtigt. Der Energieeintrag aus dem Brennraum wird über das Brennraummodell in Abhängigkeit der Wandtemperatur des DWÜ bestimmt.

Über eine Energiebilanz wird die Austrittstemperatur des Eduktgemischstromes bestimmt.

$$\rho_{\text{Gas}} \cdot c_{p, \text{Gas}} \cdot V_{\text{Gas}} \cdot \frac{\partial T_{\text{Gas}}}{\partial t} = \frac{\partial (\rho_{\text{Gas}} \cdot c_{p, \text{Gas}} \cdot T_{\text{Gas}} \cdot u_{\text{Gas}})}{\partial x} + \alpha_{\text{Gas}} \cdot A_{WÜ, \text{Gas}} \cdot (T_W - T_{\text{Gas}}) \quad (4-69)$$

4.7 Modell der Single-Shift- und Methanisierungsstufe

4.7.1 Reaktorbeschreibung

Die CO-Reinigung des wasserstoffreichen Gases erfolgt über die Niedertemperatur-Single-Shift- und Methanisierungsstufe. Bei den Katalysatoren handelt es sich, ähnlich wie beim Reformier, um Ringspaltwaben. Die beiden Reaktoren besitzen außen einen Kühlmantel, über den ein Kühlluftstrom die Reaktionswärme abführt. Dadurch soll ein unbeabsichtigter Temperaturanstieg in den Reaktoren vermieden werden, denn speziell die Methanisierungsreaktion ist nur in einem engen Temperaturfenster selektiv bezüglich Kohlenmonoxid.

Aufgrund der Baugleichheit der Reaktionsstufen wird zur Simulation nur ein Modell erstellt. Dieses Modell kann für beide Reaktoren genutzt werden, indem die Stoffbilanz und die Kinetik entsprechend der ablaufenden Reaktionen geändert wird.

4.7.2 Modellannahmen

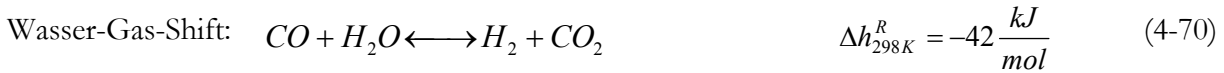
Die Modellannahmen, die bereits beim Reformier (Vgl. Abschnitt 4.4.2) getroffen wurden, sind bei der Single-Shift- und Methanisierungsstufe ebenfalls gültig. Die Annahmen lauten somit:

- Propfenströmung unter Vernachlässigung eines radialen Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofils
- ideales Gasverhalten der Fluidphase
- konstanter Druck im gesamten Reaktor
- Adsorption und Reaktion auf der Katalysatorwabenoberfläche
- Stofftransport durch den Grenzfilm ist schneller als Reaktion (keine Stofftransportlimitierung)

Die Bilanzräume des Reaktormodells sind in Reaktorwabe, Gasphase, Innen- und Außenwand, Ringsspalt sowie Ringsspaltmantel eingeteilt.

4.7.3 Modellgleichungen

In der Single-Shift-Stufe läuft die Wasser-Gas-Shift-Reaktion zur Konvertierung von CO zu CO₂ ab. Hierbei wird Wasserstoff erzeugt, so dass die H₂-Konzentration in der Shift-Stufe weiter steigt.



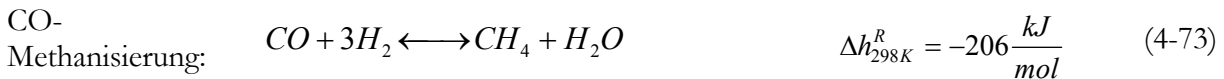
Die Stoffbilanz für die Gasphase wird für die Komponenten K aufgestellt und beinhaltet den Speicherterm, den konvektiven und dispersiven Stofftransport sowie den Reaktionsterm.

$$\varepsilon_{Kat} \cdot \frac{\partial c_K}{\partial t} = -\varepsilon_{Kat} \cdot \frac{\partial(u \cdot c_K)}{\partial x} + \varepsilon_{Kat} \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_K}{\partial x^2} + \sum_m v_{K,m} \cdot r_m \quad (4-71)$$

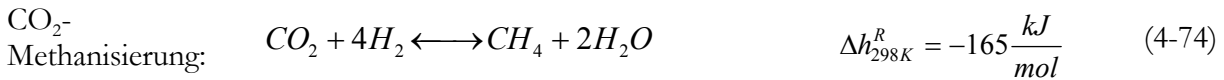
AYASTUY ET AL. haben die Tieftemperatur-Shift-Reaktion untersucht und zeigten, dass zur Beschreibung der Reaktion für die Reaktoroptimierung folgender formalkinetischer Ansatz genügt:

$$r_{Shift} = k_{0,Shift} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,Shift}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{CO}^a \cdot c_{H_2O}^b \cdot c_{H_2}^c \cdot c_{CO_2}^d \cdot \left(1 - \frac{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}{c_{CO} \cdot c_{H_2O} \cdot K_{GGW,Shift}}\right) \quad (4-72)$$

In der Methanisierungsstufe wird der CO-Gehalt im wasserstoffreichen Gas weiter verringert. Dazu wird CO mit H₂ zu Methan umgesetzt.



Beim eingesetzten Katalysator laufen neben der CO-Methanisierung zusätzlich noch die CO₂-Methanisierung und die Retro-Shift-Reaktion ab.



Die folgenden Kinetiken wurden für die einzelnen Reaktionen am Methanisierungskatalysator ermittelt [106]:

$$r_{CO-Meth} = k_{0,Meth} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot \frac{c_{H_2}^{0,46} \cdot c_{CO}^{0,73}}{\left(1 + K_{CO,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{CO}}{RT}} \cdot c_{CO}\right)^2} \quad (4-76)$$

$$r_{Retro-Shift} = k_{0,Retro-Shift} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot \frac{c_{H_2}^{1,28} \cdot c_{CO_2}^{0,7}}{\left(1 + K_{CO,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_{CO}}{RT}} \cdot c_{CO}\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{c_{CO} \cdot c_{H_2O}}{c_{H_2} \cdot c_{CO_2} \cdot K_{GGW,Retro-Shift}}\right) \quad (4-77)$$

$$r_{CO_2-Meth} = k_{0,CO_2-Meth} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot c_{H_2} \cdot c_{CO_2} \quad (4-78)$$

Die Energiebilanzen für die Gasphase, die Wände und den Rauchgasspalt des Shift-Reaktors sowie der Methanisierung werden analog zum Steamreformer aufgestellt.

Gasphase:

$$\rho_{Gas} \cdot c_{p,Gas} \cdot \varepsilon_{Kat} \cdot \frac{\partial T_{Gas}}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho_{Gas} \cdot u \cdot T_{Gas} \cdot c_{p,Gas})}{\partial x} \cdot \varepsilon_{Kat} + \lambda_{Gas} \cdot \frac{\partial^2 T_{Gas}}{\partial x^2} + \alpha \cdot a_{spez} \cdot (T_{Kat} - T_{Gas}) \quad (4-79)$$

Die Energiebilanz für den Shift- und Methanisierungskatalysator lautet:

$$\rho_{Kat} \cdot c_{Kat} \cdot (1 - \varepsilon_{Kat}) \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial t} = \lambda_{Kat,ax} \cdot \frac{\partial^2 T_{Kat}}{\partial x^2} + \lambda_{Kat,rad} \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{Kat}}{\partial r^2}\right) + \alpha \cdot a_{spez} \cdot (T_{Gas} - T_{Kat}) + \sum_k r_k \cdot \Delta H_k^R \quad (4-80)$$

Innen- und Außenwand:

$$\rho_{IW} \cdot c_{IW} \cdot \frac{\partial T_{IW}}{\partial t} = \lambda_{IW} \cdot \frac{\partial^2 T_{IW}}{\partial x^2} - \lambda_{Kat,rad} \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial r} \Big|_{r=r_{IW}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{IW}}{A_{Q,IW}} \quad (4-81)$$

$$\rho_{AW} \cdot c_{AW} \cdot \frac{\partial T_{AW}}{\partial t} = \lambda_{AW} \cdot \frac{\partial^2 T_{AW}}{\partial x^2} - \lambda_{Kat,rad} \cdot \frac{\partial T_{Kat}}{\partial r} \Big|_{r=r_{AW}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{AW}}{A_{Q,AW}} + \alpha_{KL} \cdot \frac{\pi \cdot d_{KLS,i}}{A_{Q,AW}} \cdot (T_{KL} - T_{AW}) \quad (4-82)$$

Der Kühlluftstrom wird im Kühlmantel im Gegenstrom zum Prozessgas geführt. Für diese Kühlung werden die folgenden Energiebilanzen für die Lufttemperatur des Kühlluftspalts T_{KL} und die Wandtemperatur des Kühlluftspaltmantels T_{KLSM} benötigt.

$$\rho_{KL} \cdot c_{p,KL} \cdot \frac{\partial T_{KL}}{\partial t} = - \frac{\dot{n}_{KL} \cdot c_{p,KL}}{A_{Q,KLS}} \cdot \frac{\partial T_{KL}}{\partial x} - \alpha_{KL} \cdot \frac{\pi \cdot d_{KLS,a}}{A_{Q,KLS}} \cdot (T_{KL} - T_{KLSM}) - \alpha_{KL} \cdot \frac{\pi \cdot d_{KLS,i}}{A_{Q,KLS}} \cdot (T_{KL} - T_{AW}) \quad (4-83)$$

$$\rho_{KLSM} \cdot c_{KLSM} \cdot \frac{\partial T_{KLSM}}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T_{KLSM}}{\partial x^2} + \alpha_{KL} \cdot \frac{\pi \cdot d_{KLS,a}}{A_{Q,KLSM}} \cdot (T_{KL} - T_{KLSM}) - \alpha_{Verl} \cdot \frac{\pi \cdot d_{RGSM,a}}{A_{Q,RGSM}} \cdot (T_{KLSM} - T_{Umg}) \quad (4-84)$$

Der Wärmeverlust über den Kühlmantel an die Umgebung wird durch den Wärmeübergang bei freier Konvektion an einer Wand berücksichtigt.

4.8 Simulationstools

Bei dem mathematischen Modell handelt es sich um ein System partieller Differentialgleichungen, dessen Lösungen zeitliche und räumliche Konzentrations- bzw. Temperaturverläufe beschreiben. Zur Lösung solcher Differentialgleichungssysteme, die nur numerisch möglich ist, werden in dynamische Prozesssimulationstools genutzt. Zur Simulation wurde die Software *Aspen[®] Custom Modeler* (ACM) genutzt. Das Simulationstool verfügt über eine Modellbibliothek mit vorgefertigten Modellen aus dem Bereich der Verfahrenstechnik sowie der Regelungstechnik. Die verfahrenstechnischen Modelle sind, wie in Unterkapitel 3.3 bereits erläutert, für das betrachtete Gaserzeugungssystem nicht brauchbar.

Ein Vorzug der Software sind die implementierten Stoffdatenprozeduren. Mit diesen können die thermodynamischen Größen sowie die Transportgrößen für das jeweilige Stoffgemisch berechnet und in den einzelnen Modellen verwendet werden. Ein weiterer Vorteil des Programms ist die Möglichkeit externe Prozeduren in *Fortran* oder *C++* in die Simulationsumgebung einzubinden. So wird das Brennraummodell, welches in der Programmiersprache *Fortran* geschrieben ist, als externe Prozedur in die ACM-Simulation des Gaserzeugungssystems implementiert. Dies ermöglicht die schnelle Berechnung der Strahlungsgleichungssysteme in Abhängigkeit der übrigen Systemtemperaturen.

Die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems erfolgt nach der Linienmethode (*method of lines*). Die Linienmethode basiert auf einer örtlichen Diskretisierung des Integrationsgebiets, so dass das partielle Differentialgleichungssystem in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen in der Zeit überführt wird. Die Integration des resultierenden Systems aus algebraischen und gewöhnlichen Differentialgleichungen in der Zeit wird dann ebenfalls numerisch durchgeführt [110].

Bei der örtlichen Diskretisierung können verschiedene Verfahren angewendet werden, wobei die Finite-Differenzen-Verfahren und die Methode der orthogonalen Kollokation die gebräuchlichsten Verfahren darstellen. Verwendet wurde ausschließlich das Finite-Differenzen-Verfahren. Bei diesem Verfahren ist die Annäherung der örtlichen Ableitungen mit Hilfe von Differenzenquotienten. Dabei existieren eine Reihe verschiedener Ansätze, die sich in der Zahl und Gewichtung der berücksichtigten Punkte bei der Berechnung der Differenzenquotienten unterscheiden [111]. In allen Bereichen, in denen Wärmeleitung oder Diffusionsvorgänge berücksichtigt wurden, wurde das zentrale Differenzen-Verfahren 4.Ordnung verwendet (CFD4). In andere Bereichen das rückwärtsgerichtete Differenzen-Verfahren 1.Ordnung (BFD1). Zur zeitlichen Integration des Systems aus algebraischen Gleichungen und Differentialgleichungen wird ein implizites Euler-Verfahren mit variabler Schrittweite verwendet.

5 Parameteranpassung und Modellvalidierung

5.1 Anpassung an stationäre Versuchsdaten

Die Parameterschätzung ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Erstellung von Modellen, die nicht nur qualitativ richtig sind, sondern einen Prozess auch quantitativ unter verschiedenen äußeren Bedingungen korrekt reproduzieren sollen. Die Methode der gewichteten Quadratsummenminimierung ist dabei ein häufig angewandtes Verfahren bei der Parameterschätzung und der Messdatenanpassung. Die Gewichtung der Messdaten erfolgt mit Hilfe des Kehrwertes der Standardabweichung σ_x , damit der Messgenauigkeit bei der Parameteranpassung Rechnung getragen wird.

Da das Modell vor allem zur thermischen Optimierung des Prozesses genutzt wird, liegt der Fokus der Parameteranpassung auf den Temperaturen des Prozesses und der Konstruktion. Die reaktionstechnischen Parameter und Größen (kinetische Parameter und Konzentrationen) werden in der Parameteranpassung nicht betrachtet. Diese wurden in einer separaten Untersuchung des Lehrstuhls Technische Chemie B der TU Dortmund bestimmt (siehe Abschnitt 4.4.3).

5.1.1 Auswahl und Güte der Messdaten

Zur Anpassung des Modells wurden von den vorhandenen Messgrößen diejenigen ausgewählt, die in der Simulation nicht als Eingangsgrößen oder als Sollwerte für die Regler dienen. Vorgabedaten sind z.B. das Stoffmengenverhältnis Dampf/Erdgas und die Last der Gaserzeugung. Die mittlere Reformtemperatur nach Verdampfer 1 und die mittlere Reformeraustrittstemperatur stellen die Sollwerte für die beiden Regler im Modell dar und sind daher nicht anzupassen. Die Prozessgasmenge wird proportional zur Last eingestellt. Desgleichen ist die Gesamtwassermenge durch das S/C-Verhältnis vorgegeben. Die Aufteilung des Wasserstroms auf die beiden Verdampfer wird dagegen bei der Anpassung berücksichtigt. Die verwendeten Messstellen zur Parameteranpassung sind in Tabelle 5-1 aufgelistet.

Für die betrachteten Messgrößen werden zunächst die geschätzten Standardabweichungen bestimmt. Bei Messgrößen, die mehrere über den Umfang verteilte Messstellen besitzen, werden aus den Einzelmessungen die Standardabweichungen ermittelt. Dazu wird zunächst der empirische Mittelwert gebildet. Die geschätzte Standardabweichung wird in die relative Standardabweichung umgerechnet, indem sie durch den Messwert geteilt wird. Der Kehrwert der relativen Standardabweichung wird als Gewichtung für Zielfunktion verwendet, die minimiert werden soll.

Bei vielen Temperaturmessungen liegen nur einzelne Messstellen in Form von Thermoelementen vor, so dass hier die Standardabweichung anhand der Messgenauigkeit und Erfahrungen abgeschätzt werden muss. Für die Temperaturen wird im betrachteten Messbereich eine Abweichung

von $\pm 10^{\circ}\text{C}$ angenommen. Die Annahme einer so großen Abweichung ist angebracht, da bei den über den Umfang verteilten Temperaturmessstellen bereits Differenzen von bis zu $\pm 20^{\circ}\text{C}$ auftreten. Für den Wassermassenstrom wird eine Abweichung von $\pm 0,05\text{ kg/h}$ zugrunde gelegt, was der Genauigkeit der entsprechenden Durchflussmessung entspricht.² Daraus ergeben sich die in Tabelle 5-1 aufgeführten Gewichtungen für die Zielfunktion.

Tabelle 5-1: Messstellen für die Parameterschätzung mit entsprechenden Gewichtungen

Datenart	Messstelle	$w = \frac{1}{s}$
Massenstrom	Wassermenge Verdampfer 1 [kg/h]	19,5
Temperaturen	Dampftemperatur nach Verdampfer 1 [$^{\circ}\text{C}$]	1,23
	Dampftemperatur nach Verdampfer 2 [$^{\circ}\text{C}$]	0,85
	Rauchgastemperatur Austritt Verdampfer 2 [$^{\circ}\text{C}$]	2
	Mischtemperatur Prozessgas/Dampf [$^{\circ}\text{C}$]	0,89
	mittlere Reformereintrittstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	6,4

5.1.2 Auswahl der Anpassungsparameter

Unter thermischen Gesichtspunkten erfolgt die Auswahl der Anpassungsparameter. Die vom Lehrstuhl Technische Chemie B der TU Dortmund angepasste Reaktionskinetik wird bei dieser Anpassung nicht verändert (Vgl. Kap. 4.4.3). Aufgrund der großen Sensitivität des Gaserzeugungssystems auf Veränderungen der Energieflüsse, werden lediglich die gaseitigen Wärmeübergangskoeffizienten im rauchgasbeheizten und im reformatbeheizten Verdampfer angepasst. Die Berechnung dieser Wärmeübergangskoeffizienten aus den Korrelationen (s. Kap. 4.3) liefern höhere Werte für den Wärmeübergang als anhand der experimentellen Daten ermittelt werden. Durch eine solche Überschätzung des gaseitigen Wärmeübergangs in den beiden Verdampfern werden die Gasaustrittstemperaturen in der Simulation zu niedrig und die Dampfaustrittstemperaturen zu hoch angegeben. Eine mögliche Ursache könnte eine Abweichung der theoretischen Spaltmaße sein. Durch die hohen Temperaturen und die damit verbundenen thermischen Spannungen könnte die Spaltbreite stellenweise deutlich größer bzw. kleiner sein als vorgesehen. Bedingt durch diese Abweichung wird die Wärmeübertragung mehrfach negativ beeinflusst. An einer Stelle mit großer Spaltbreite ist der Strömungswiderstand geringer, so dass mehr Gas hindurch strömt. Der an dieser Stelle höhere Wärmekapazitätsstrom sorgt dafür, dass das Gas nicht mehr auf entsprechend tiefe Temperaturen abgekühlt werden kann. An Stellen mit sehr kleiner Spaltbreite ist die Durchströmung wesentlich geringer bzw. eventuell gar nicht mehr vorhanden,

² Angaben Firma Viessmann

was zu einer insgesamt kleineren wirksamen Wärmeübertragungsfläche führen kann. Diese Effekte können sich gegenseitig verstärken und so die Wärmeübertragungsleistung erheblich reduzieren.

$$Nu_{lam} \approx const. = \frac{\alpha \cdot d_H}{\lambda} \Rightarrow \text{wenn } d_H \text{ steigt, dann sinkt } \alpha \quad (5-1)$$

Die Anpassung der Wärmeübergangskoeffizienten berücksichtigt diese nicht messbaren und nicht berechenbaren Phänomene, so dass das Modell nach der Anpassung den realen Verhältnissen Rechnung trägt. Nach WONG [100] gilt folgender Ansatz zur Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten für eine laminare Strömung in einem Spalt:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_H}{\lambda} = (C_1 + C_2 \cdot Re \cdot Pr)^{\frac{1}{3}} \quad (5-2)$$

$$Re = \frac{u \cdot d_H}{\nu} = \frac{\dot{V} \cdot d_H}{\nu \cdot A} \quad (5-3)$$

$$Pr = \frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} \quad (5-4)$$

Aus Gleichung (5-2) folgt mit (5-3) und (5-4):

$$\alpha = \left(C_1 \cdot \left(\frac{\lambda}{d_H} \right)^3 + C_2 \cdot \left(\frac{\lambda}{d_H} \right)^3 \cdot \frac{d_H \cdot \rho \cdot c_p}{A \cdot \lambda} \cdot \dot{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5-5)$$

Unter der Voraussetzung konstanter Stoffdaten kann daher vereinfachend geschrieben werden:

$$\alpha \approx (C_1 + C_2 \cdot \dot{V})^{\frac{1}{3}} \quad (5-6)$$

Aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeiten und der geringen Prandl-Zahl ergibt sich eine nahezu konstante Nusselt-Zahl und somit ein über die Last nur wenig veränderlicher Wärmeübergangskoeffizient. Die theoretisch berechneten Austrittstemperaturen von Rauchgas und Reformat sind erheblich niedriger und die Dampfaustrittstemperaturen deutlich höher als tatsächlich gemessene Werte des Versuchssystems. Die konstanten C_1 und C_2 werden in der Berechnungsvorschrift der Korrelation unterschätzt.

Mit Hilfe des Ansatzes (5-6) werden die Parameter C_1 und C_2 für die beiden Wärmeübergangskoeffizienten durch die gewichtete Quadratsummenminimierung ermittelt. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 5-2 wiedergegeben. Die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten vom Lastzustand der Gaserzeugung ist der Abbildung 5-1 zu entnehmen.

Tabelle 5-2 Angepasste Parameter für die Wärmeübergangskoeffizienten

Parameter	Verdampfer1	Verdampfer2
C_1	67,8	98,2
C_2	225172	5017,4

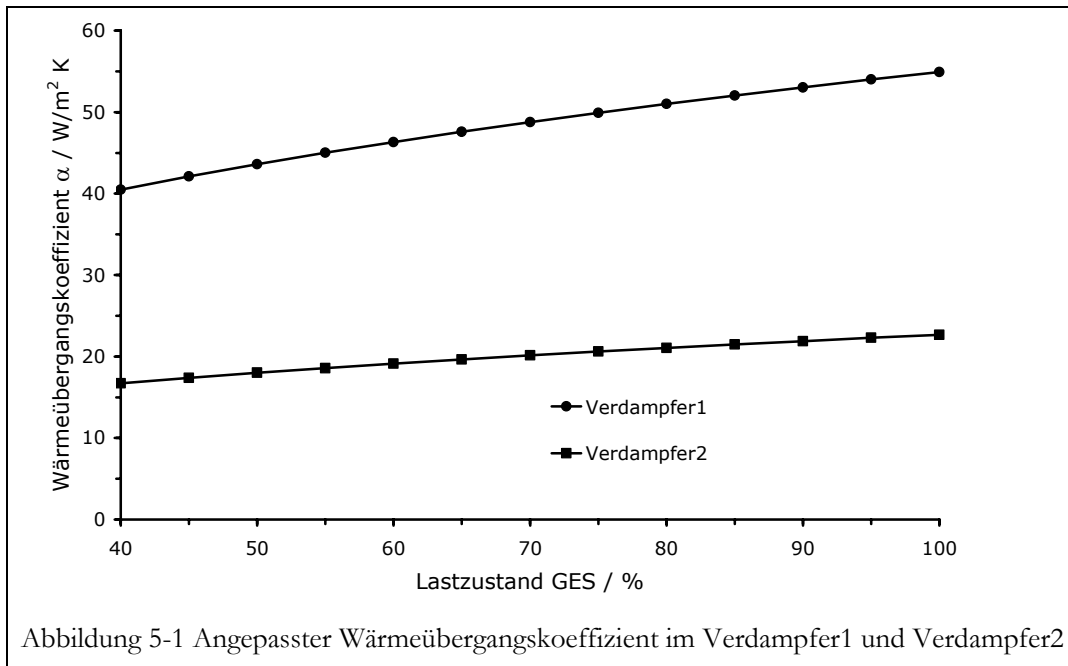


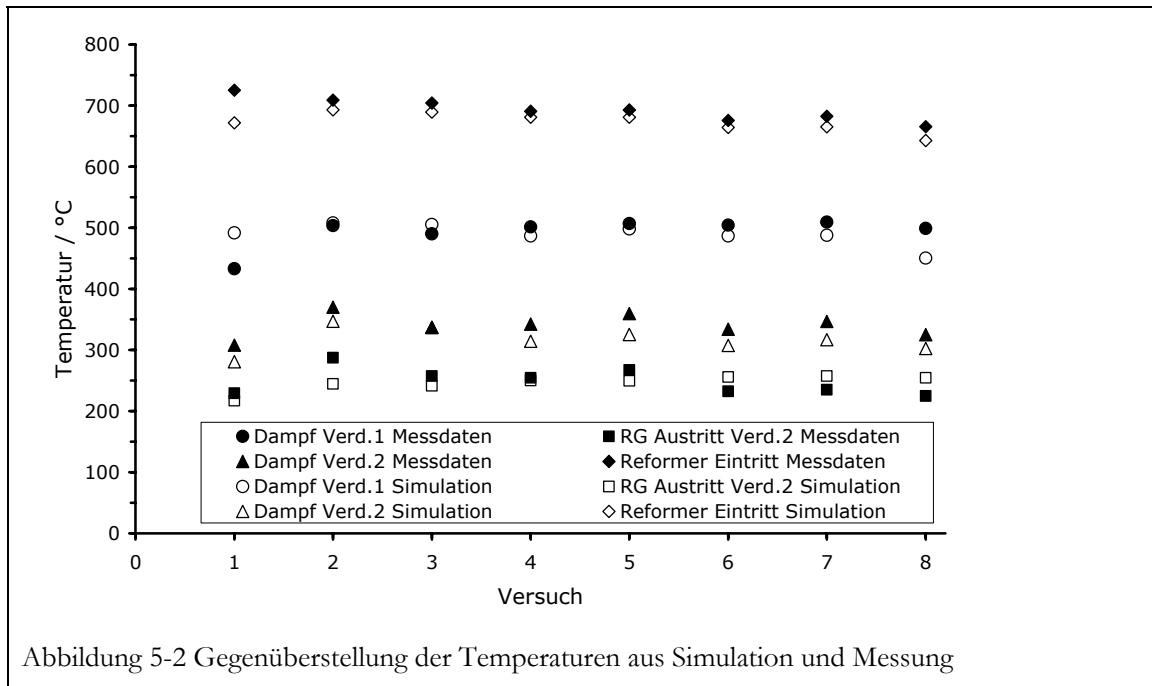
Abbildung 5-1 Angepasster Wärmeübergangskoeffizient im Verdampfer1 und Verdampfer2

5.1.3 Ergebnis der Anpassung

Mit den angepassten Koeffizienten der Wärmeübergänge werden stationäre Simulationen mit Vorgabeparametern vergleichbar zu den vorhandenen Experimenten durchgeführt (s. Tabelle 5-3). Die berechneten Daten für acht unterschiedliche Betriebszustände sind in Abbildung 5-2 den Messdaten der Versuchsanlage gegenübergestellt.

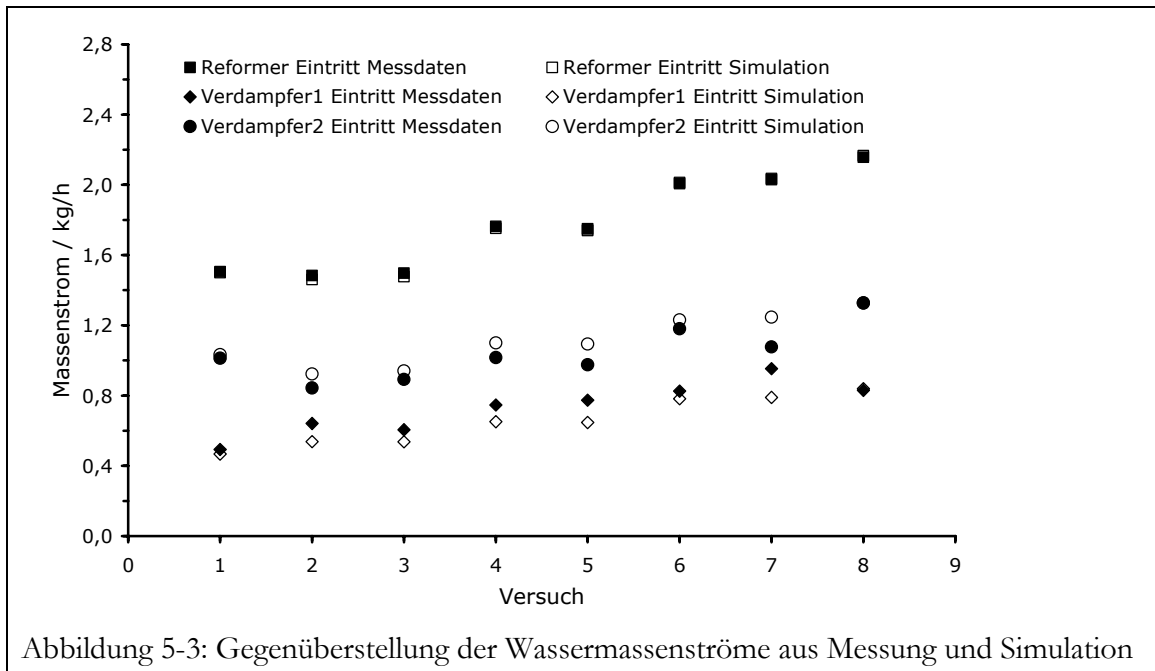
Tabelle 5-3: Versuchspunkte zur Parameteranpassung

Versuch	S/C [-]	Last [%]	$T_{\text{Verdampfer 1, ein}}$	$T_{\text{Reformer, aus}}$
1	4,94	49,2	229,1	580,2
2	4,05	58,4	221,9	602,3
3	4,10	58,5	221,9	599,0
4	4,14	68,5	220,1	602,6
5	4,11	68,5	220,5	602,2
6	4,11	79,4	217,9	600,2
7	4,16	79,4	219,2	602,6
8	3,93	89,3	215,3	589,8



Einige der Versuchspunkte unterscheiden sich nur geringfügig. So gibt es zum Beispiel zwischen Versuch 4 und Versuch 5 bei gleichem Lastzustand nur eine leichte Abweichung im S/C-Verhältnis (s. Tabelle 5-3). Trotzdem ergeben sich in den Messungen merkbare Unterschiede. Dies zeigt, wie sensitiv das Gaserzeugungssystem auf die Änderung bestimmter Parameter reagiert. Das Modell bildet auch diese geringen Schwankungen zuverlässig ab. Die größte Abweichung gibt es bei der Reformereintrittstemperatur. Hier gibt es bei zwei Versuchspunkten eine Differenz von ca. 50 K zwischen gemessener und berechneter Temperatur.

Sehr gut von der Simulation wiedergegeben wird die Aufteilung der Wassermassenströme, die in die beiden Verdampfer dosiert werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Gesamtwassermenge über das S/C-Verhältnis bestimmt wird. Die Teilwassermenge für den Eduktverdampfer 1 wird so geregelt, dass die Austrittstemperatur des Reformats von 230 °C erreicht wird. Der restliche Wassermassenstrom wird dem Verdampfer 2 zugeführt. Messung und Simulation stimmen bei der Aufteilung der Wassermengen gut überein (Abbildung 5-3).



5.2 Anpassung an dynamische Versuchsdaten

5.2.1 Der Anfahrprozesses

Der Anfahrvorgang des Gesamtsystems SofA3.2 wurde ausgewählt, um die Güte des dynamischen Modells zu überprüfen. Der Anfahrvorgang des Gaserzeugungssystems besteht aus einer komplexen Prozedur, bei der verschiedene Zustände durchlaufen werden [112]. Die einzelnen nacheinander ablaufenden Schritte werden durch unterschiedliche Schaltkriterien gestartet (Tabelle 5-4). Zuerst wird das System aufgeheizt, indem der Brenner bei minimaler Leistung Luft erwärmt, die durch den Reformer geleitet wird. Danach wird neben der Luft auch Wasser zudosiert. Nach Erreichen einer bestimmten Reformeraustrittstemperatur wird die Luftmenge in einer Rampe herunter gefahren. Nach einer kurzen Zeitspanne zum weiteren Aufheizen wird dann der Betrieb des Systems durch die Zudosierung von Erdgas in den Reformer gestartet, bevor das System schließlich in den Regelbetrieb umschaltet. In Abbildung 5-4 sind die wichtigsten Temperaturen und Prozessströme des Gaserzeugungssystems mit den verschiedenen Prozedurschritten während des Anfahrvorgangs dargestellt. Die Schaltkriterien sind in der Regel Temperaturgrenzwerte am Reaktoreintritt oder Reaktorausritt und keine festgelegten Zeitperioden. Die Schaltkriterien wurden im Modell in gleicher Weise übernommen, wie sie auch in der Versuchsanlage gelten, so dass die Zeitpunkte der Umschaltungen in der Simulation nicht zwingend die gleichen sein müssen wie im Experiment.

Tabelle 5-4: Anfahrprozedur des Versuchsystems

Nr.	Zustand	Prozessstrom / Leistung				Kriterien für Beendigung des Zustandes		
		Luft [Nm ³ /h]	Wasser [kg/h]	Brenner [kW]	Prozessgas [NL/h]	T _{Ref, aus} [°C]	T _{Verd1, aus} [°C]	Zeitspanne [s]
1	Aufheizen Luft	2,8	0	2,0 begrenzt	0	-	230	-
2	Aufheizen Luft-Wasser	2,8	0,5	2,0 begrenzt	0	560	-	-
3	Rampe Luft-Wasser	2,8 auf 0	0,5	2,6 begrenzt	0	-	-	200
4	Aufheizen Wasser	0	0,8	2,6 begrenzt	0	-	-	180
5	Start Reformierung Rampe	0	1,3	Regelung	0 auf 300	570 geregelt	225 geregelt	45
6	Reformierung Startlast	0	ca. 1	Regelung	ca. 300	570 geregelt	225 geregelt	bis Stack bereit

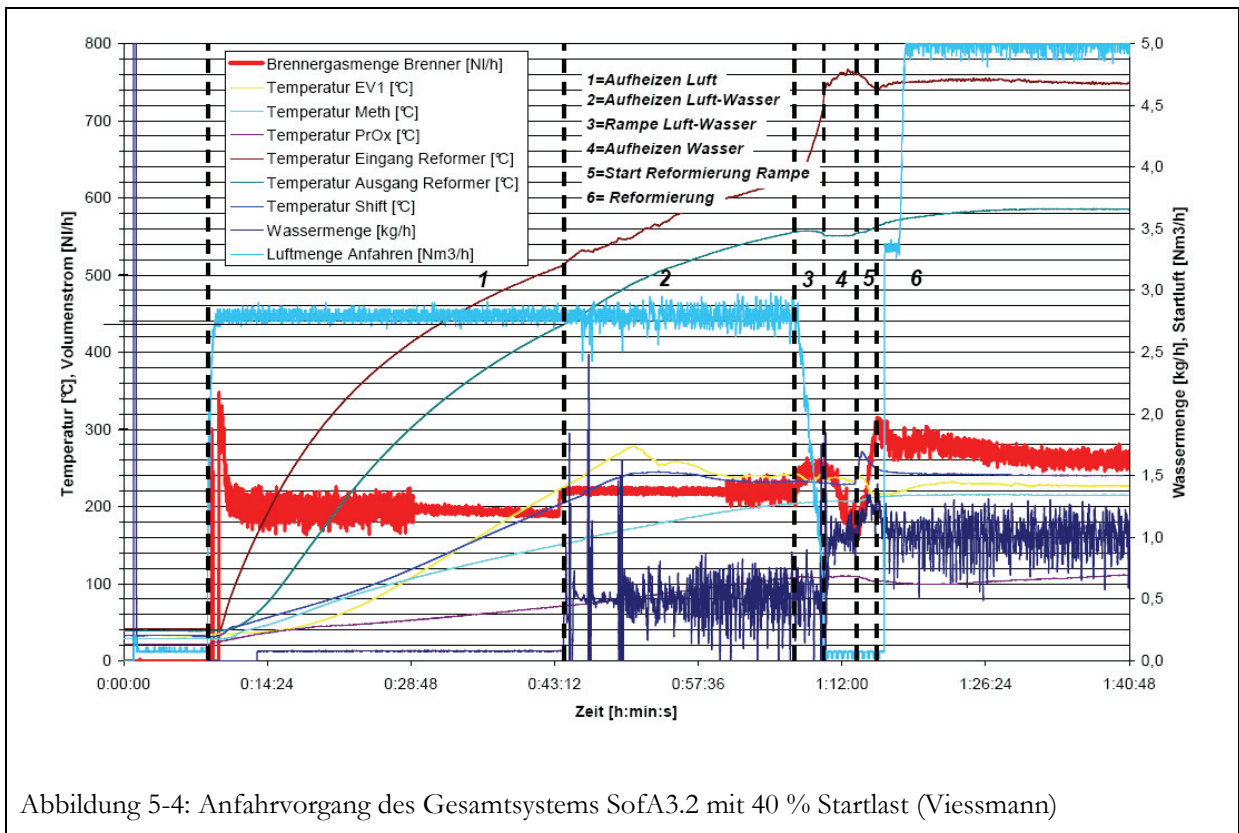


Abbildung 5-4: Anfahrvorgang des Gesamtsystems SofA3.2 mit 40 % Startlast (Viessmann)

5.2.2 Korrektur der Speicherterme

Im erstellten Simulationsmodell für das Gaserzeugungssystem sind alle Bauteile, die für den Prozess erforderlich sind, erfasst. Nicht berücksichtigt hingegen sind Halterungen bzw. Stützkonstruktionen, die lediglich aus mechanischer Sicht notwendig sind. Trotzdem haben diese Bauteile einen indirekten Einfluss, da sie wie alle anderen Konstruktionselemente auch Wärme aufnehmen und speichern können. In der dynamischen Simulation kommt jetzt zum tragen, was bei den stationären Simulationen keinen Einfluss hat. Aus diesem Grund werden den Speichertermen im Modell, in dessen unmittelbarer Umgebung sich diese zusätzlichen Bauteile befinden, Korrekturfaktoren hinzugefügt, die diese Speichermassen berücksichtigen. Zur Berechnung der Faktoren

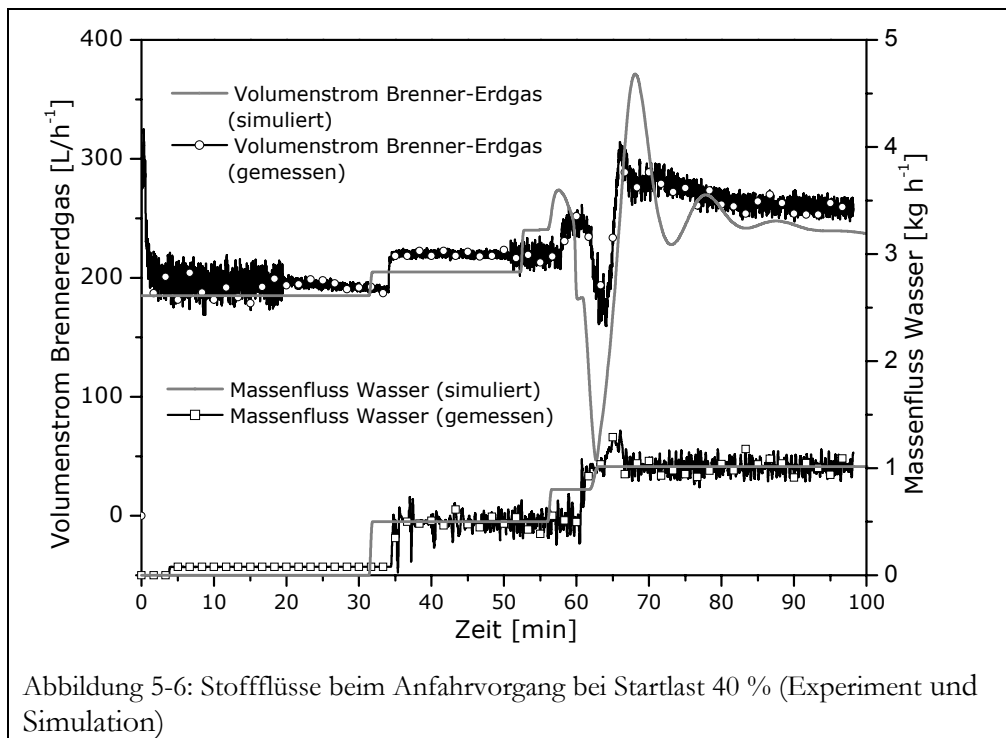
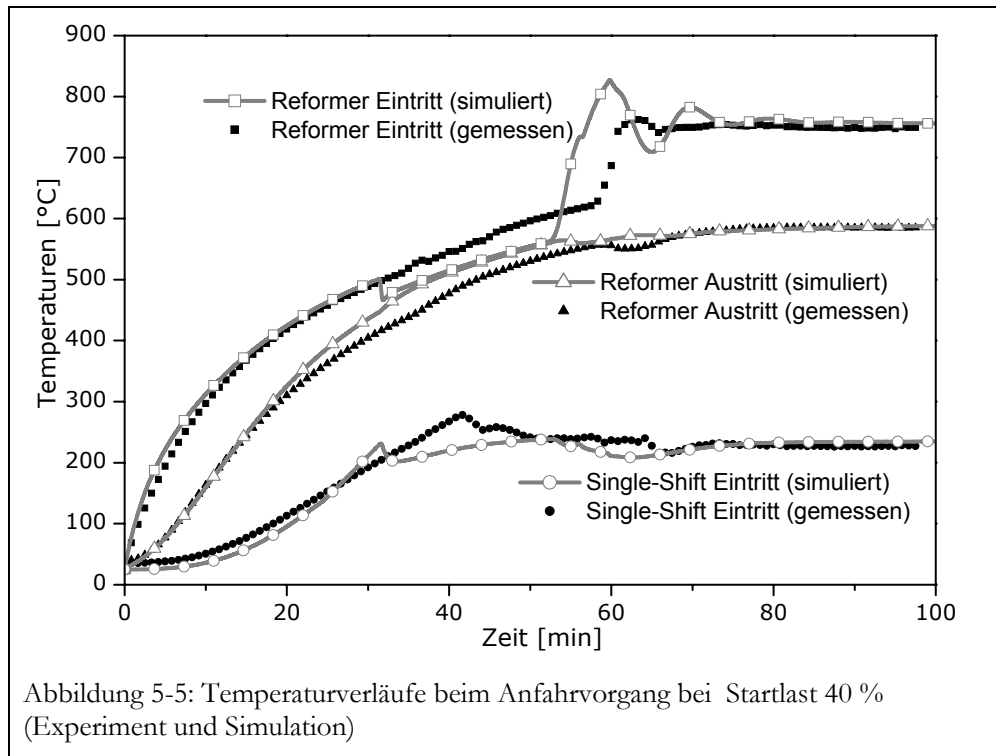
wurden die Massen aus der CAD-Konstruktionszeichnung mit den Massen im Modell verglichen. Diese Faktoren liegen im Wertebereich zwischen 1 und maximal 1,6 (siehe Tabelle 5-5). Für die nicht in der Tabelle aufgeführten Konstruktionselemente waren keine Faktoren erforderlich.

Tabelle 5-5: Korrekturfaktoren für nicht berücksichtigte Massen im Modell

Bezeichnung	Masse aus CAD-Konstruktion [kg]	Berücksichtigte Masse im Modell [kg]	Korrekturfaktor [-]
Deckelwärmeübertrager	1,096	0,835	1,31
Wendel Eduktverdampfer 2	2,755	1,719	1,60
Ummantelung Verdampfer 2	1,266	1,02	1,24
Reformerwabe mit Wand	2,117	2,09	1,01
Rauchgasspaltmantel	1,467	0,992	1,48
Wendel Eduktverdampfer 1	0,992	0,895	1,11
Ummantelung Verdampfer 1	1,110	1,05	1,06
Deckeldämmung	4,280	3,93	1,09
Außendämmung	2,995	2,407	1,24

5.2.3 Ergebnis der Anpassung

Abbildung 5-5 zeigt den Vergleich zwischen experimentellen und simulierten zeitlichen Temperaturprofilen an verschiedenen Positionen. Wird der Einfluss der unterschiedlichen Umschaltzeitpunkte berücksichtigt, so zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung der Kurven. Zu Beginn des Anfahrvorgangs steigt die Reformereintrittstemperatur deutlich schneller an als die Austrittstemperatur, obwohl der Reaktor durch Wärmestrahlung und konvektivem Wärmetransport direkt aus dem Brennraum beheizt wird. Andererseits jedoch gibt der Reaktor selbst Wärme durch Wärmeleitung und Strahlung an andere Systemkomponenten wie z.B. die Verdampfer ab, wodurch die eigene Heizrate verringert wird. Dadurch sinkt die Temperatur des Luftstromes im Reaktor, auch ohne eine Reaktion. Die Reformereintrittstemperatur fällt in der Simulation zu dem Zeitpunkt ab, an dem Wasser in die Verdampfer gegeben wird (nach ca. 30 min.). Dieser Effekt ist in der experimentellen Kurve nicht erkennbar. Die vereinfachten Verdampfermodelle unterschätzen die Überhitzung des Dampfes bei der ersten Zudosierung von Wasser. Aufgrund der Bedingung, dass in einer Kaskadenstufe mehr Wasser zuströmt als Wasser verdampft (Gleichung (4-33)), ergibt sich ein Wasserstrom in die nachfolgende Stufe. Folglich ist in jeder Kaskadenstufe zumindest eine minimale Menge an Wasser vorhanden. Somit verdampft in jeder Kaskadenstufe Wasser, wodurch die Temperatur des gesamten Dampfstromes herabgesetzt wird.



Nach ca. 60 Minuten startet die Zufuhr von Erdgas in den Reformer. Gleichzeitig wird die Heizleistung der Reformerbrenners und die Aufteilung der Wassermassenströme für die Regelung freigegeben, was zu einem signifikanten Abfall der Eintrittstemperatur führt. Der stationäre Zustand ist nach etwa 20 weiteren Minuten erreicht.

Abbildung 5-6 zeigt den Erdgasvolumenstrom zum Reformerbrenner und den Wassermassenstrom. Der simulierte Erdgasvolumenstrom, der mit dem Energiebedarf der endothermen Reaktion korrespondiert, ist in guter Übereinstimmung mit der Messung. Selbst der starke Abfall des Erdgasstromes im Experiment nach Umschaltung auf den Regelbetrieb (bei ca. 60 min.) wird vom Modell gut wiedergegeben. Die Regelung im Modell neigt im Vergleich zur Regelung des Versuchssystems zu stärkerem Überschwingen. Ursache hierfür könnten nicht erfasste Abweichungen von idealen Verhältnissen sein, wie z. B. Quervermischungseffekte bei Annahme der eindimensionalen Strömung.

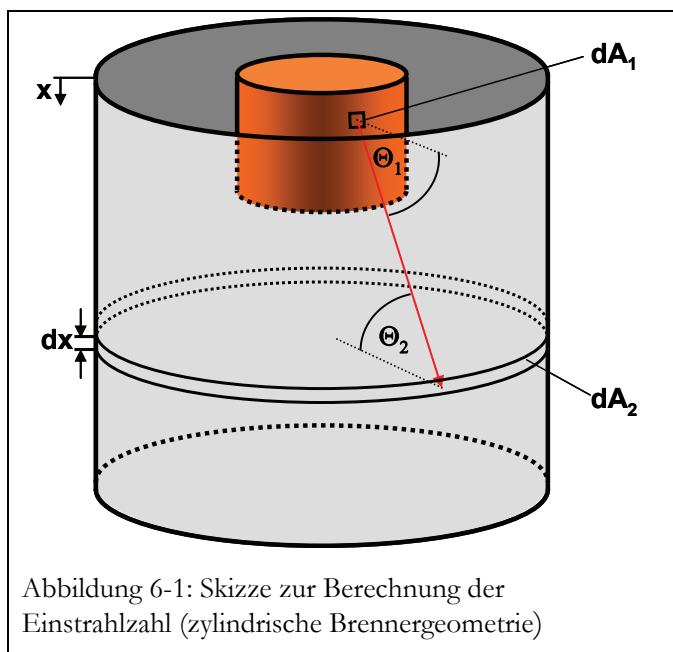
Die Modellvalidierung zeigt, dass sowohl stationäre und dynamische Simulationen hinreichend genaue Ergebnisse liefern. Hier zeigt sich der Vorteil des oben vorgestellten Modells gegenüber den Standardmodellen für chemische Reaktoren und Apparate. Da das entwickelte Modell die technische Konstruktion des Gasprozessors und die hohe Systemintegration berücksichtigt, können sehr globale Fragestellungen wie z.B. die Systemintegration aber auch sehr spezifische Probleme wie maximale Materialtemperaturen untersucht werden. Auf dieser Grundlage werden in den folgenden Abschnitten Untersuchungen mit unterschiedlicher Zielsetzung vorgestellt.

6 Untersuchung von konstruktiven Veränderungen zur verbesserten Energiezufuhr

6.1 Veränderung der Brennergeometrie

6.1.1 Berechnungen zum Strahlungseinfluss der Brennerfläche

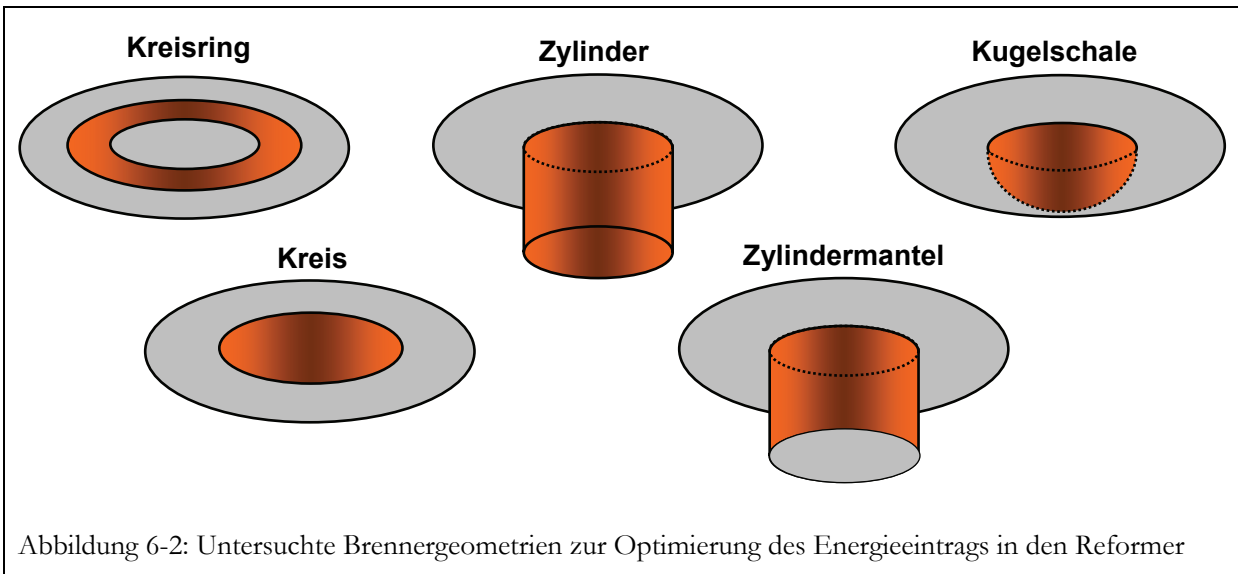
Zur Verbesserung der Reaktionsführung im Reformierungsreaktor wurde eine Veränderung der Brennerfläche in Betracht gezogen. Ziel ist es den Energieeintrag in den Reformier so zu beeinflussen, dass im Bereich der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten am Eintritt ein höherer Energieeintrag erreicht wird. Dort ist der Temperaturabfall im Katalysator am größten. Im Bereich nahe dem Austritt findet kaum noch eine Reaktion statt, da der Umsatz weit fortgeschritten und das thermodynamische Gleichgewicht nahezu erreicht ist. In diesem Bereich ist nur ein erheblich geringerer Energieeintrag notwendig, der die Wärmeverluste der Reformierwabe ausgleicht. Für einen verbesserten Energieeintrag in die Reaktorwabe ist zu überlegen, welche geometrischen Veränderungen der Brennerfläche Vorteile gegenüber der Brennerscheibe im Versuchssystem bringen. Das Augenmerk wird hierbei auf den Energieeintrag durch Strahlung gelegt, da dieser gegenüber der konvektiven Wärmeübertragung deutlich überwiegt.



Für die Strahlung zwischen zwei beliebig zugeordneten Flächen A_i und A_j in einem Raum berechnet sich die Einstrahlzahl über das Doppelflächenintegral aus Gleichung (4-1). Die Winkel Θ_i und Θ_j sind hierbei die Winkel zwischen der direkten Verbindungslinie der Flächen und der Flächennormalen.

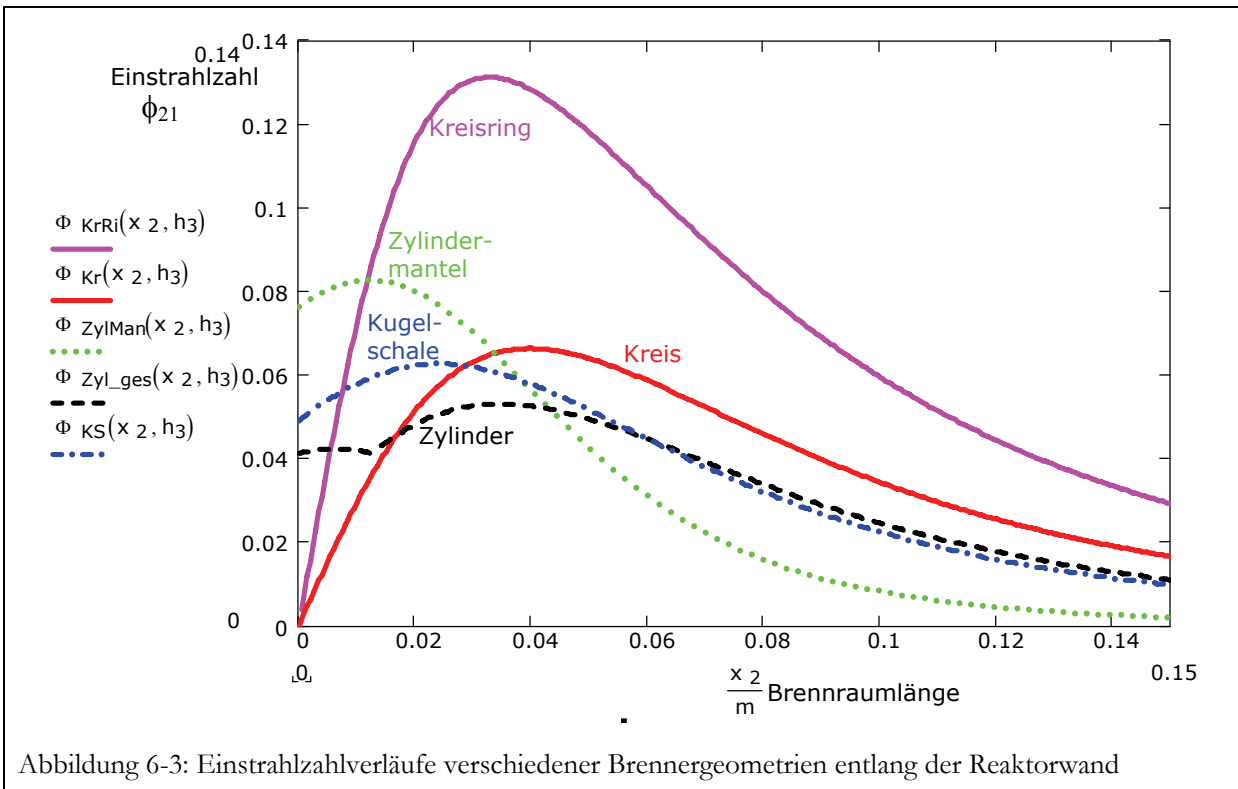
Zur Untersuchung des Strahlungsenergieeintrags in den Reformier werden verschiedene Brennergeometrien wie Kugelschale, Zylinder mit und ohne Stirnfläche, Kreis und Kreisring betrachtet (Abbildung 6-2).

Für einfache Geometrien wie den Kreis oder die Kreisscheibe können Formeln zur Berechnung der Einstrahlzahl aus der Literatur entnommen werden [51, 99]. Für die Kugelschale und den Zylinder wurden die Einstrahlzahlverläufe numerisch berechnet (Formeln siehe Anhang).



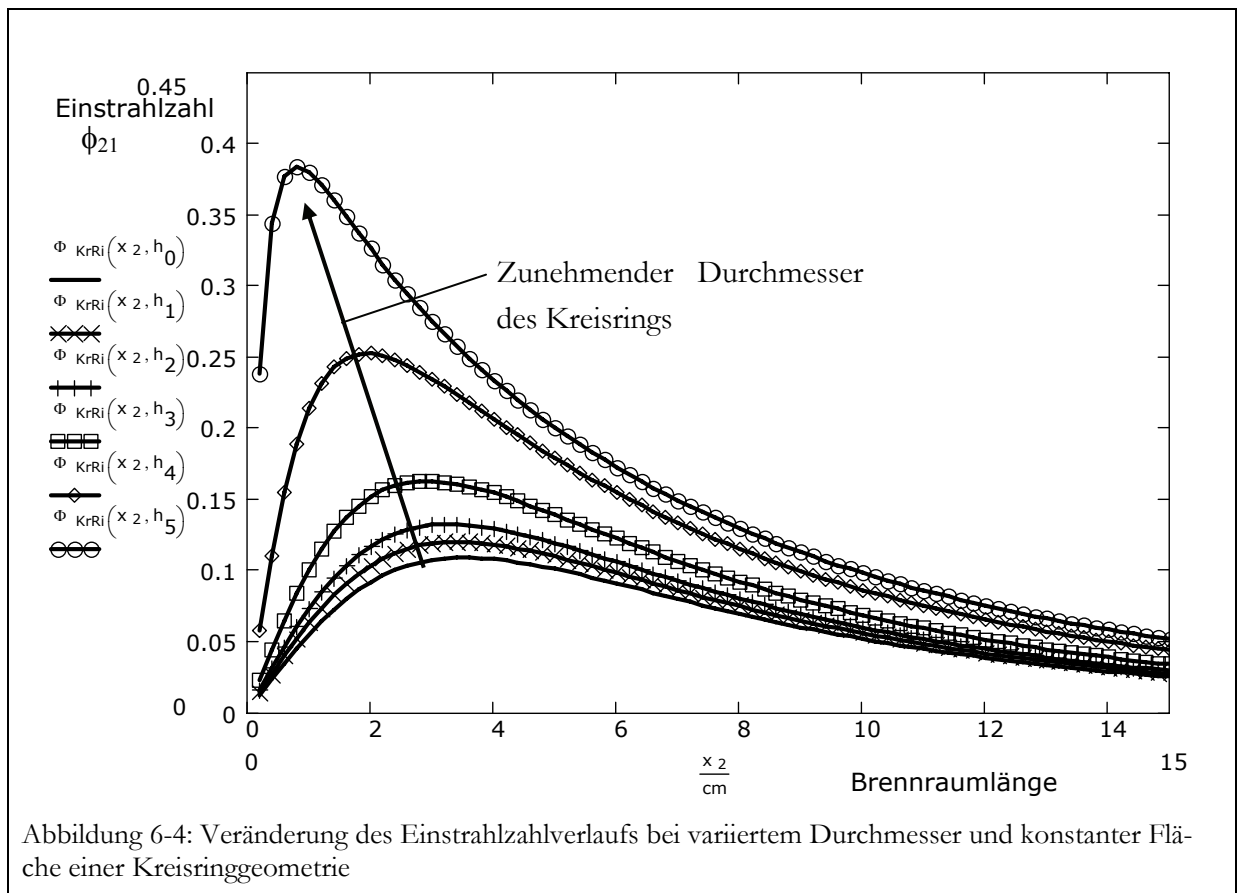
Um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Geometrien zu gewährleisten wird die Brenneroberfläche konstant gehalten, da davon ausgegangen wird, dass diese proportional zur Brennerleistung ist. Der Durchmesser der Halbkugel wird so berechnet, dass sie die gleiche Oberfläche aufweist wie die bisherige Brennerscheibe. Der Zylinderradius und der innere Radius des Kreisrings entsprechen dem des berechneten Kreischnitts der Halbkugel.

Wenn die Größe der Brenneroberfläche des Versuchssystems beibehalten wird, ergeben sich die in Abbildung 6-3 gezeigten Verläufe der Einstrahlzahlen entlang des differentiellen Rings $dA_2 = 2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot dx_2$ auf die Brennerfläche A_1 .



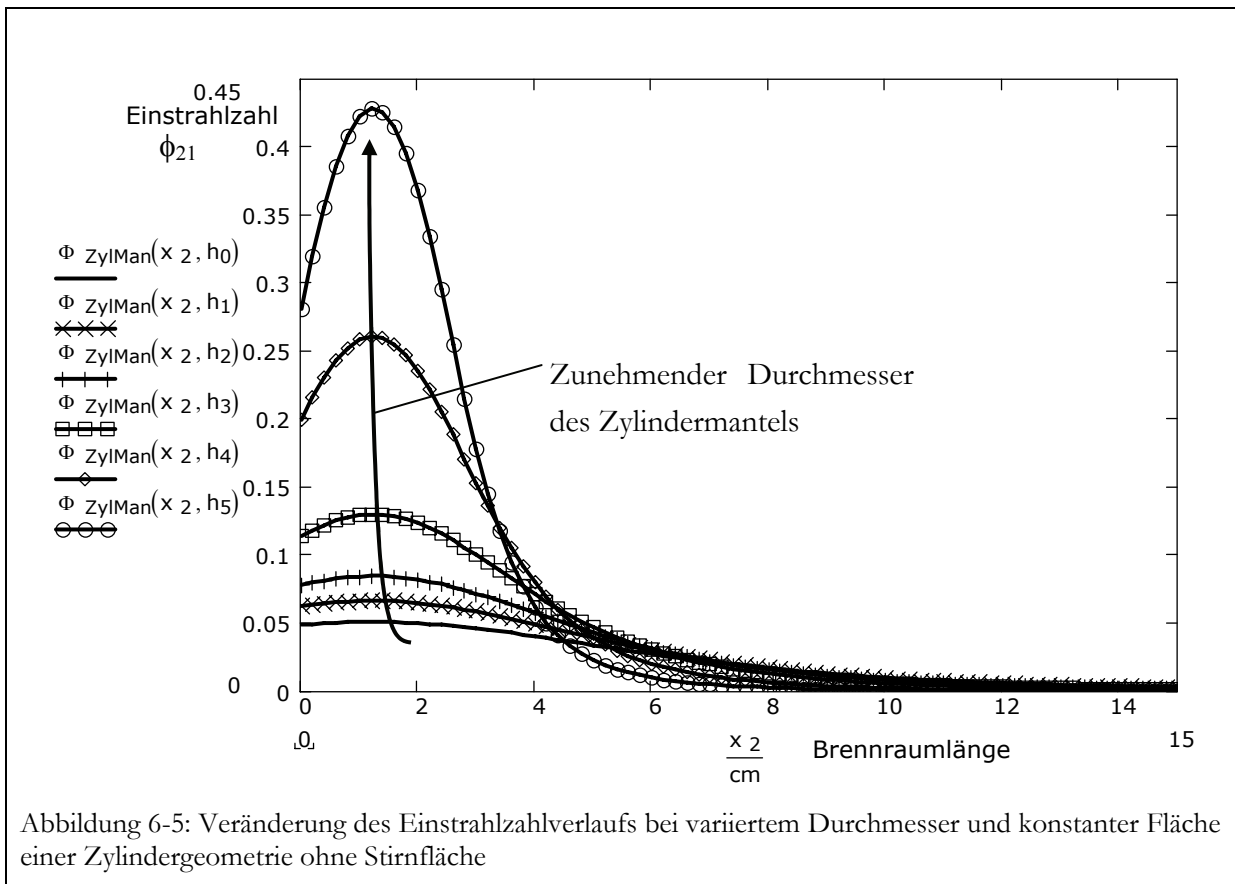
Es zeigt sich, dass die vorgeschlagenen Geometrien der Kugelschale oder des Kreisrings eine Verbesserung gegenüber der Kreisscheibe versprechen. Sie besitzen im oberen Bereich des Reformierungsreaktors eine höhere Einstrahlzahl als die bisherige Brennerscheibe. Weiter lässt sich feststellen, dass Brennergeometrien mit einer Fläche, welche direkt auf den Boden des Brennraumes zeigt, wesentlich niedrigere Einstrahlzahlen im oberen Bereich des Reformers besitzen. Daher ist eine Geometrie sinnvoll, bei der zumindest ein Teil der Brennerfläche direkt auf die seitliche Brennkammerwand zeigt. Dies wird durch die Verläufe der Einstrahlzahlen von Kugelschale und Zylinder deutlich.

Eine Variation der Durchmesser (Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5) belegt zudem, dass es vorteilhaft ist, die Brennerfläche dicht an die Wandung des Brennraumes zur Reaktorwabe zu positionieren. Punkte, die dabei beachtet werden müssen, sind die zulässige Größe des Grundkreises und der Wärmeeintrag zum Deckelwärmeübertrager. Damit keine Störungen der Flamme durch die benachbarte Wand auftreten, muss hier ein bestimmter Mindestabstand eingehalten werden. Außerdem muss gewährleistet werden, dass der Wärmeeintrag im unteren Teil des Reaktors noch ausreichend ist, um die Wärmeverluste in diesem Bereich auszugleichen.



Sobald ein Teil der Brennerfläche direkt auf die Reaktorwand gerichtet ist, strahlt diese Fläche einen Teil der Energie auf den Wärmeübertrager im Deckel ab. Daher muß kontrolliert werden, dass dort die zulässigen Temperaturen nicht überschritten werden und die Reaktoreintrittstempe-

ratur nicht übermäßig ansteigt. Das Eduktgemisch könnte dann so weit aufgeheizt werden, dass aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit ein noch größerer Temperaturabfall am Reaktoreintritt entsteht.



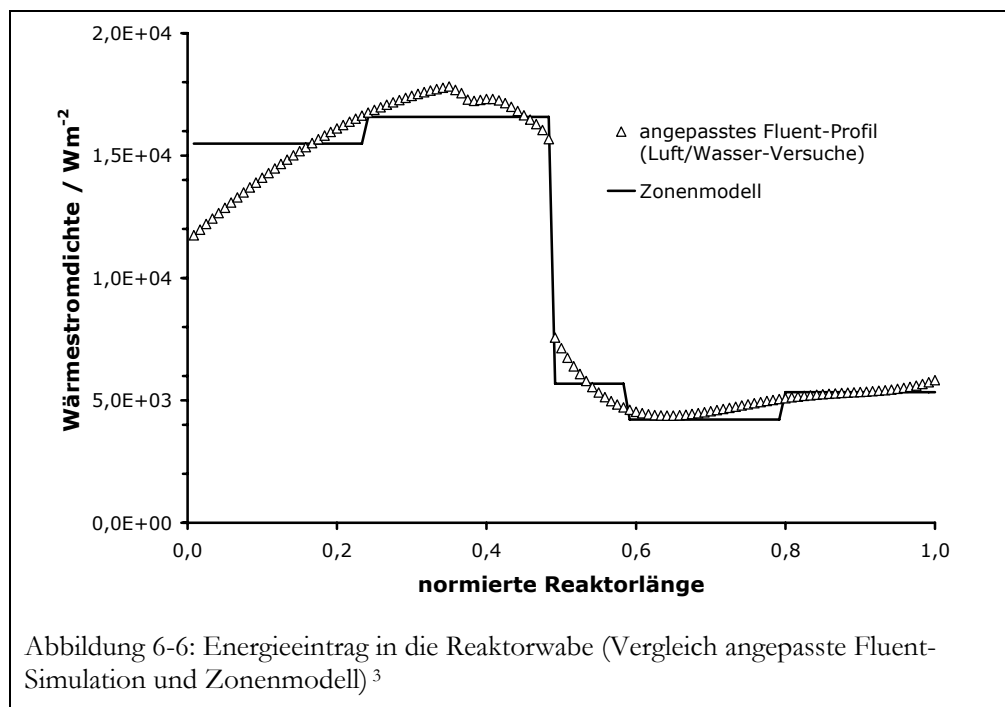
6.1.2 Berechnung des Energieeintrags verschiedener Brennergeometrien in den Reformierungsreaktor

Um den Wärmefluss von der Brennkammerseite in den Reaktor zu bestimmen, werden Experimente durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde dem Reaktor eine Mischung aus Wasser und Luft zugeführt und die Temperatur an mehreren Stellen entlang des Reaktorbettes gemessen³. Dieses Temperaturprofil wird anschließend benutzt, um das in Kapitel 4.2.3 erwähnte CFD-Simulationsmodell (Fluent) so anzupassen, dass die experimentellen Daten reproduziert werden können. Da die CFD-Simulation für eine Implementierung in das dynamische Gesamtmodell der Gaserzeugung zu komplex ist, wird das bereits erläuterte Zonen-Modell (Kap.4.2) genutzt, um den Wärmefluss vom Brennraum an den Reaktor zu bestimmen. Das Modell berechnet alle Gas-

³ D. Waterkamp, "Theoretische und experimentelle Untersuchungen zu einem Steam-Reformer als Bestandteil des Gaserzeugungssystems einer erdgasbetriebenen PEMFC-Hausenergieversorgungsanlage," Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl Technische Chemie B, Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2004.

temperaturen in jeder Zone des Modells und die Temperaturen aller fiktiven und realen Wände. Durch Vorgabe eines Temperaturprofils in der Reaktorwabe kann somit der Wärmefluss von der Brennkammer in die Reaktorwabe ermittelt werden. Zur Berechnung des Wärmeflusses in stationären und dynamischen Simulationen wird das Zonenmodell in das Gesamtmodell des Gasprozessors als Subroutine implementiert. Das Zonenmodell liefert zudem die Temperatur mit der das Rauchgas in die anderen Apparate eintritt.

Das mit dem Zonen-Modell erhaltene Simulationsergebnis weist eine gute Übereinstimmung mit dem angepassten Fluent-Profil auf (s. Abbildung 6-6). Lediglich in der Eintrittsregion des Reaktors berechnet das Zonenmodell einen leicht höheren Wärmefluss als die Fluent-Simulation. Die Stufe im Wärmeflussprofil ist bedingt durch einen keramischen Isolationsring im Brennraum. Dieser soll verhindern, dass zu viel Energie im unteren Bereich des Reaktors zugeführt wird, wo der Reaktionsumsatz bereits nahezu vollständig ist. Das Profil der Wärmeflussdichte entlang der Reaktorwand ermöglicht die Berechnung von Reaktionsraten, Konzentrationsprofilen in dynamischen Simulationen für unterschiedliche Erdgaszusammensetzungen, S/C-Werte und Reaktor-Austrittstemperaturen.



n das Zonenmodell werden anschließend die unterschiedlichen Brennergeometrien implementiert und die Veränderung des Energieeintrags durch Strahlung des Brenners an die Reaktorwand untersucht. Als Brennerflächen werden die Kreisfläche, die Kugelschale und der Zylindermantel verglichen, wie in Abbildung 6-7 dargestellt ist.

Unter Verwendung der in Abschnitt 6.1.1 bestimmten Einstrahlzahlen wurden die Energieeinträge der drei verschiedenen Brennergeometrien mit dem Zonenmodell berechnet (s. Abbildung 6-6).

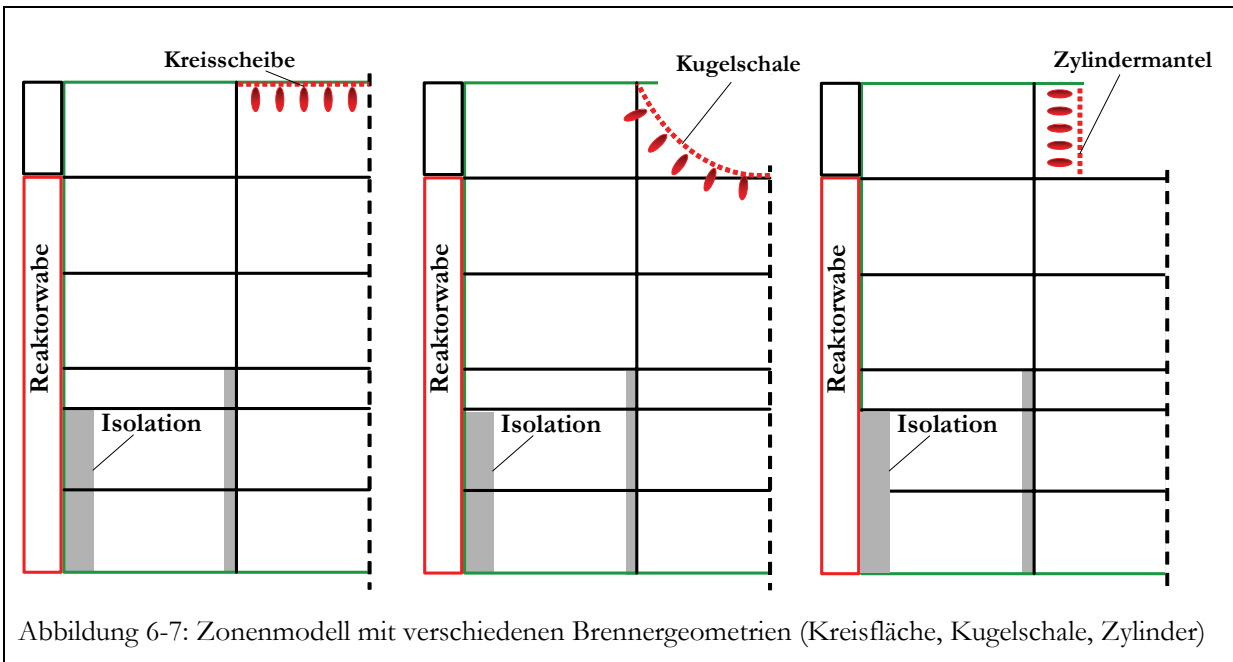


Abbildung 6-7: Zonenmodell mit verschiedenen Brennergeometrien (Kreisfläche, Kugelschale, Zylinder)

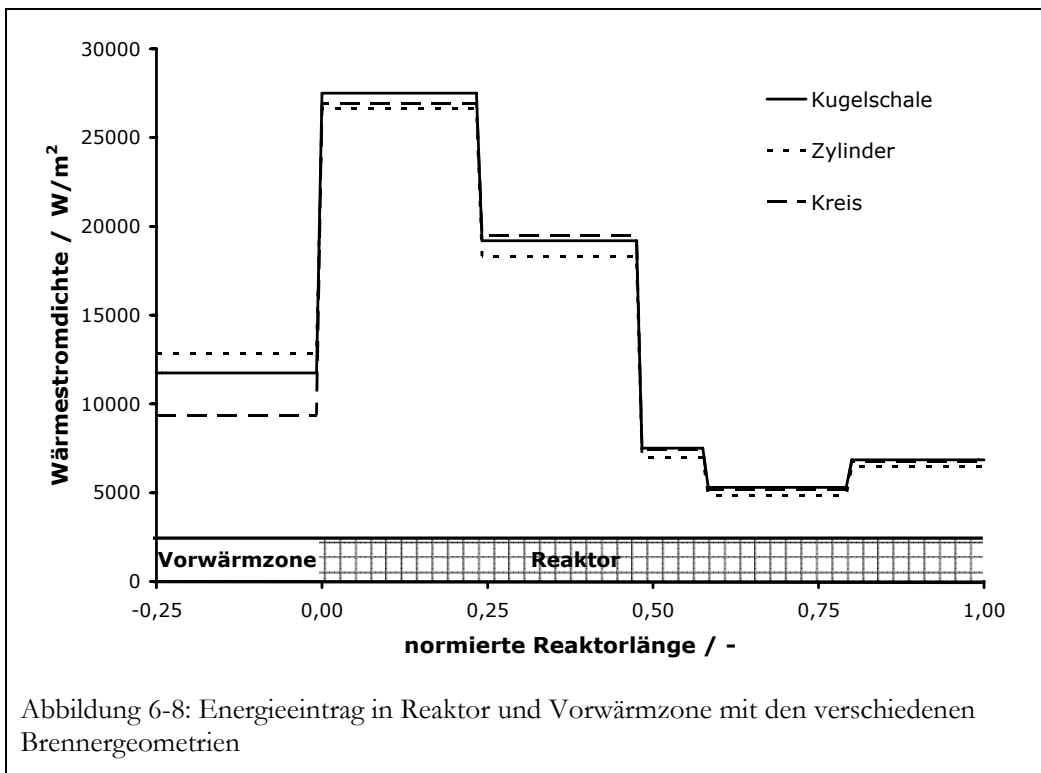


Abbildung 6-8: Energieeintrag in Reaktor und Vorwärmzone mit den verschiedenen Brennergeometrien

Es ist erkennbar, dass sich im Bereich der Eduktvorwärmung die größten Unterschiede ergeben. Der Zylindermantel zeigt dort einen deutlich höheren Wärmeeintrag, da die Brennerfläche der Wand direkt gegenübersteht. Die Kugelschale weist in diesem Bereich gegenüber der Kreisfläche ebenfalls einen höheren Eintrag auf, da zumindest ein Teil der Brennerfläche der Wand zugewandt ist. Betrachtet man den Energieeintrag über die gesamte Länge des Reaktors, so lässt sich feststellen, dass der Einfluss der Brennergeometrie immer weiter absinkt. Dieses kann zum Teil

auf das Zonenmodell zurückgeführt werden, da an jeder Zonengrenzfläche auch die Strahlung der realen Flächen diffus in den Nachbarräum weitergegeben wird. Dies bedeutet, je mehr fiktive Grenzflächen zwischen den realen, strahlenden Wänden liegen, umso stärker wird die Information der Strahlungsrichtung verfälscht. Dies ist aber ein grundsätzliches Problem der Zonenmethode [97]. Abgesehen von dieser Tatsache lässt sich weiter feststellen, dass die Veränderung im Energieeintrag nicht dem entspricht, was man sich anhand der berechneten Einstrahlzahlen von Brennerfläche zu Brennraumwand erhofft hat (Vgl. Kap.6.1.1). Dies bedeutet, dass die direkte Strahlung der Brennerfläche zur Brennraumwand nur einen kleinen Teil der Strahlung ausmacht. Der größte Anteil der Strahlung, die auf die Wand trifft, geht also vom strahlenden Gas aus. Da das Gas aber diffus strahlt, wirkt sich die Veränderung der Brennergeometrie nicht in gewünschter Weise aus.

6.1.3 Ergebnisse zur Veränderungen der Brennergeometrie

Tabelle 6-1 zeigt die Energieeinträge in die Reaktorwabe in den einzelnen Zonen und den Anteil des Strahlungsenergieeintrags. Man erkennt, dass im Bereich des Reaktoreintritts, wo die Wabentemperatur am stärksten abfällt, bereits der höchste Energieeintrag vorliegt. Das System regelt sich in gewisser Weise selbst, da der Wärmefluss durch die Brennkammerwand direkt von der Temperaturdifferenz zwischen Brennkammerwand und Wabe abhängt. Die Reaktorwabe bekommt dort mehr Energie, wo die Reaktortemperatur am niedrigsten ist, da der Wärmefluss zur vierten Potenz von der Temperatur des Gases und der Brennraumwand abhängt.

Tabelle 6-1: Energieeintrag und Strahlungsanteil

Brennergeometrie		Vorwärmzone			Reaktor		
		Zone1	Zone2	Zone3	Zone4	Zone5	Zone6
Kreis	Wärmeeintrag [W]	136,6	392,7	284,4	44,9	65,1	84,7
	Strahlungsanteil	59,9%	85,0%	82,3%	86,9%	95,7%	98,3%
Zylinder	Wärmeeintrag [W]	187,4	388,2	267	42	60,9	81,3
	Strahlungsanteil	75,2%	85,9%	82,9%	87,4%	95,9%	98,4%
Kugelschale	Wärmeeintrag [W]	171,3	400,9	279,8	45,2	66,5	86,1
	Strahlungsanteil	73,3%	86,6%	83,9%	88,5%	96,1%	98,4%

Aufgrund der Ergebnisse, die keine signifikante Verbesserung einer gezielten Wärmezufuhr aufgezeigt haben, ist eine tatsächliche Modifikation am Brenner nicht begründet. Eine weitere Verbesserung des konvektiven Energieeintrages auf der Brennraumseite durch zusätzliche Einbauten zur Strömunglenkung würde zu Lasten der Strahlung gehen. Da die Strahlung jedoch den Hauptanteil an der Energiezufuhr leistet, scheidet diese Option aus. Prinzipiell ungünstig ist der Einbau der Isolation in der Brennkammer. Sie fördert zwar die gezielte Steuerung des Energieeintrags in den Bereich ohne Isolation, jedoch reduziert sie gleichzeitig den möglichen Gesamtener-

gieeintrag in die Reaktorwabe. Als Folge verlässt das Rauchgas die Brennkammer mit einer hohen Temperatur. Das Edukt muss zwangsläufig auf eine hohe Eintrittstemperatur vorgewärmt werden, damit die geforderte Reaktoraustrittstemperatur erreicht wird.

6.2 Veränderte Reaktorbeheizung

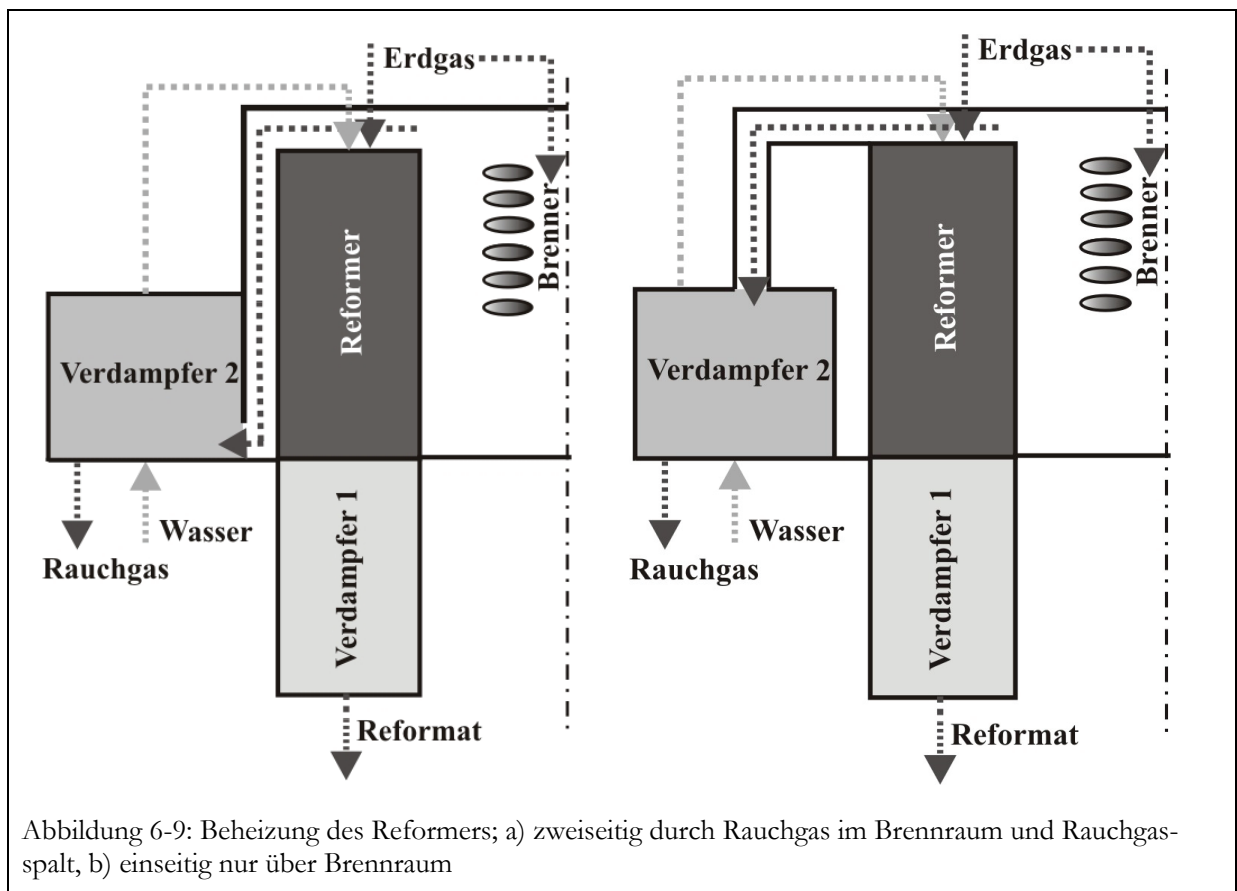
Die Beheizung des Reformierungsreaktors im Versuchssystem erfolgt von beiden Seiten durch das Rauchgas. Nach innen grenzt der Reaktor an die Brennkammer. Dort wird dem Reaktor wie in Kapitel 4.2 beschrieben Wärme überwiegend durch Strahlung, aber auch konvektiv zugeführt. Nachdem das Rauchgas den Brennraum verlässt, strömt es an der äußeren Wand des Reaktors entlang und beheizt den Reaktor hauptsächlich durch konvektiven Wärmetransport (Abbildung 6-9). Diese Strömungsführung des Rauchgases an der Außenseite des Reformers ist fertigungstechnisch sehr aufwendig. Damit die Strömung im Rauchgasspalt über den Umfang gleichmäßig erfolgt, muss das Spaltmaß sehr genau eingehalten werden. Besitzt der Spalt jedoch eine Stelle mit engerem Querschnitt, so wird hier die Energiezufuhr deutlich reduziert. Durch den höheren Strömungswiderstand ist der Rauchgasmassenstrom in diesem Bereich niedrig. Als Folge des geringen Wärmekapazitätsstroms kühlt sich das Rauchgas rasch ab. Der Energieeintrag ist somit erheblich verringert. Umgekehrt ist es an einer Stelle mit zu großem Spaltmaß. Hier ist der Wärmekapazitätsstrom aufgrund der Strömungsverteilung größer, so dass die Wärmezufuhr sehr groß werden kann. Diese Entstehung von heißen und kalten Strahlen hat auch Auswirkungen auf die nachfolgenden Reaktionsstufen; besonders auf die Methanisierung. Diese reagiert sehr empfindlich auf Schwankungen in der Eintrittstemperatur. Daher muss ein vorgegebenes Temperaturfenster in engen Grenzen eingehalten werden.

Damit derartige Schief lagen vermieden werden, ist eine einseitige Beheizung des Reformers ausschließlich aus dem Brennraum denkbar. Eine solche einseitige Beheizung hat zusätzlich den Vorteil der einfacheren Konstruktion und Strömungsführung. Dies würde nicht nur die Kosten des Gaserzeugungssystems verringern, sondern auch die thermische und mechanische Belastung des Reformers verringern.

Der einseitige Energieeintrag erfolgt von der Brennraumseite. Folglich muss die Verbrennungstemperatur so hoch sein, dass die Wärmestrahlung den Großteil des hohen Energiebedarfs decken kann. Hierdurch ist natürlich auch eine insgesamt höhere Heizleistung zu erwarten, da die Rauchgasaustrittstemperatur ansteigen dürfte. Das Rauchgas gibt diese Energie allerdings im System an die kalten Prozessströme ab, so dass diese Energie nicht als Verlust zu werten ist. Die Simulation soll klären, wie der Energiehaushalt des Systems beeinflusst wird. Zudem stellt sich die Frage, inwiefern bei ausschließlich brennerseitiger Reaktorbeheizung der Umsatz und der Gesamtwirkungsgrad des Reformers verändert werden, der durch Gleichung (6-1) gegeben ist.

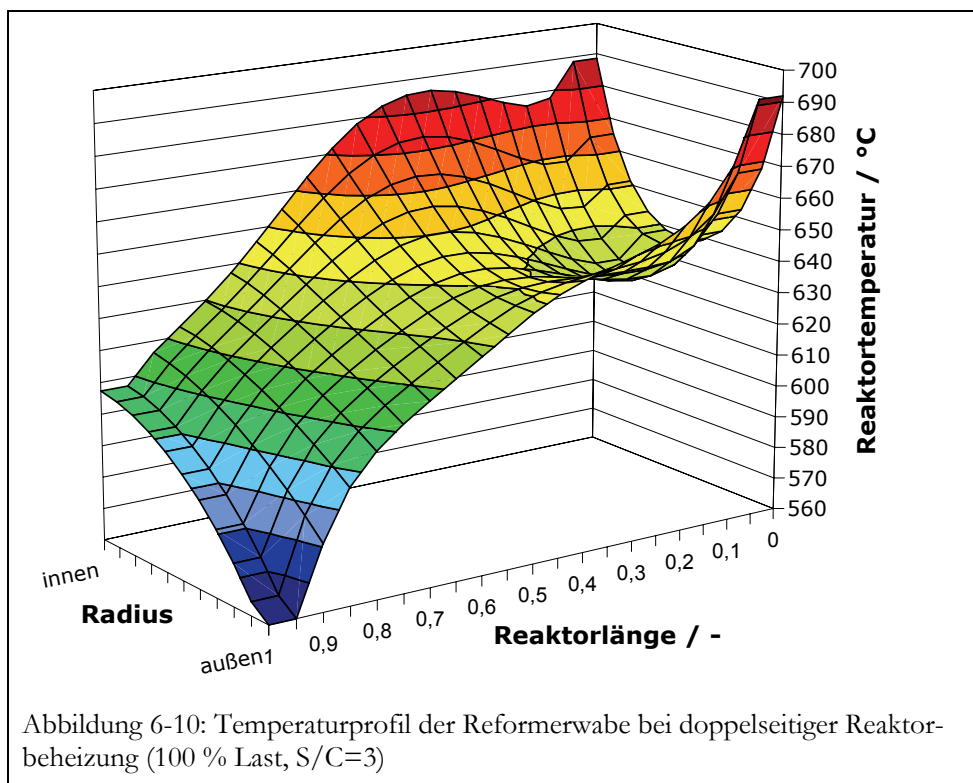
$$\text{Reformerwirkungsgrad: } \eta_{\text{Ref}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot h_{u,\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Br}} \cdot h_{u,\text{CH}_4,\text{Br}} + \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Ref}} \cdot h_{u,\text{CH}_4,\text{Ref}}} \quad (6-1)$$

Die Simulation der ausschließlich brennraumseitigen Energiezufuhr erfolgt durch „Ausschaltung“ des Wärmeübergangs am Rauchgasspalt im Modell. Das Rauchgas strömt also mit der Temperatur in den Verdampfer 2, mit der es den Brennraum verlässt, wie in Abbildung 6-9 dargestellt ist. Alle Berechnungen zur Untersuchung der Reaktorbeheizung wurden für einen Lastzustand des Gaserzeugungssystems von 100 % und einem S/C-Verhältnis von 3 durchgeführt.



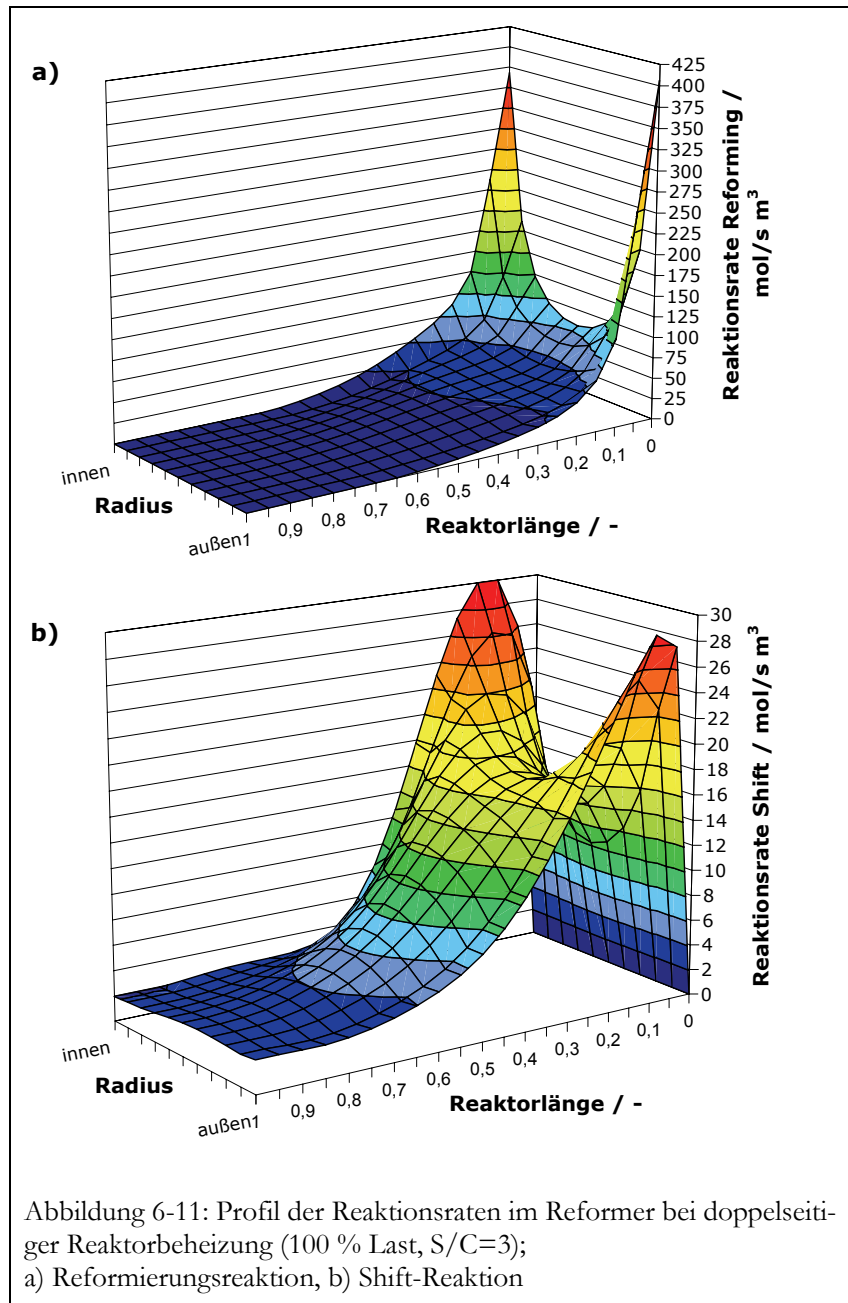
6.2.1 Zweiseitige Reaktorbeheizung

Bei der zweiseitigen Reaktorbeheizung wird der Reaktorwabe sowohl über die Wand zum Brennraum als auch über die Wand zum Rauchgasspalt Energie zugeführt. Die Wärmeübertragung im Brennraum erfolgt überwiegend durch Strahlung zwischen dem heißen Verbrennungsgasen und der Brennraumwand, die gleichzeitig die Reaktorwand ist. Im Rauchgasspalt findet die Wärmeübertragung an die Reaktorwabe fast ausschließlich konvektiv statt. Aufgrund dieser beidseitigen Energiezufuhr bildet sich im Reformier im oberen Bereich radial ein annähernd parabolisches Temperaturprofil aus (Abbildung 6-10).

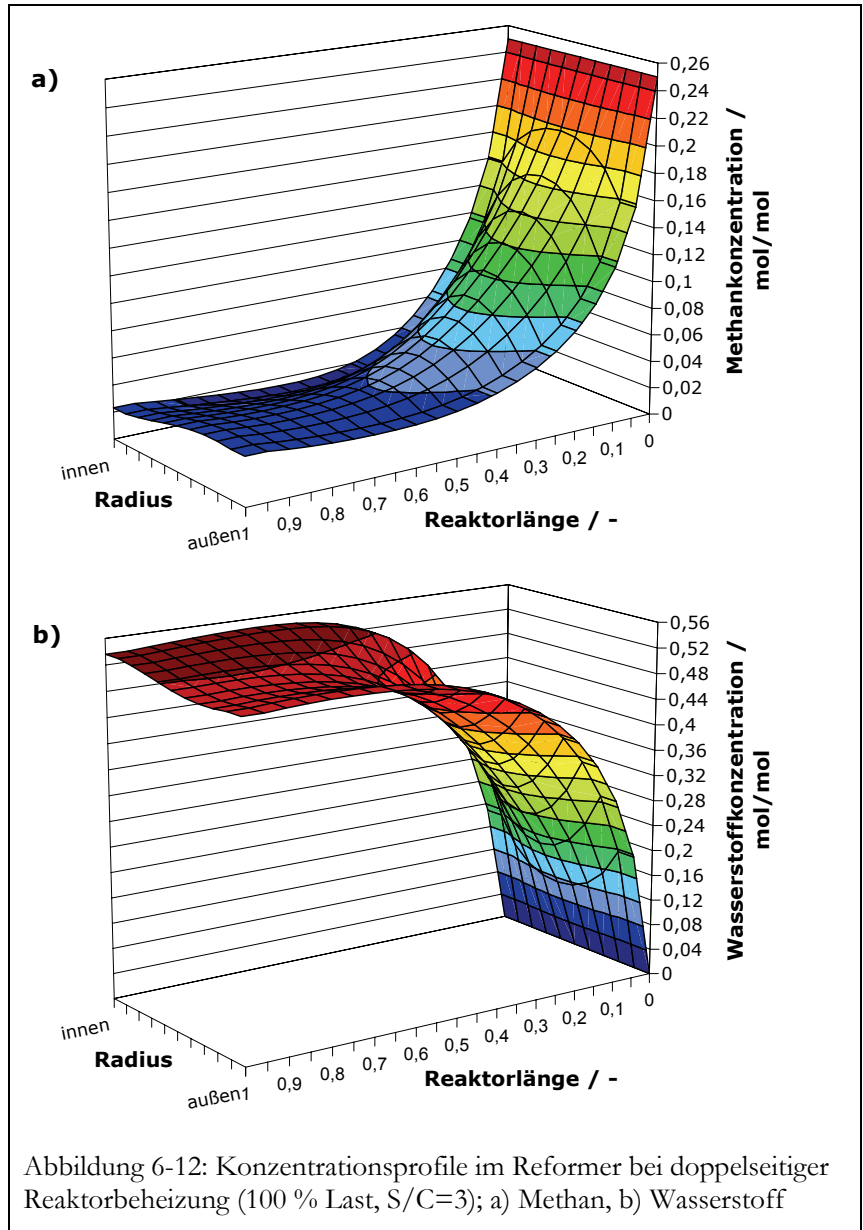


Der Temperaturabfall im Eintrittsbereich des Reformers ist bedingt durch die hohen Reaktionsraten der endothermen Reformierungsreaktion (Abbildung 6-11). Hier erfolgt der größte Teil der Methan-Umsetzung. Die Wärmezufuhr kann hier den Energiebedarf der Reformierungsreaktion nicht ausgleichen. Zur Hälfte der Reaktorlänge steigt die Temperatur wieder leicht an. Der Umsatz ist bereits weit fortgeschritten. Die Reaktionsraten sind bereits deutlich niedriger und der Energieeintrag übersteigt die benötigte Reaktionsenergie. Zum Reaktoraustritt hin sinkt die Temperatur wieder ab. Auf der Seite des Rauchgasspalt ist dieser Temperaturabfall stärker als auf der Innenseite. Dies hat zwei Gründe. Zum einen nähert sich die Rauchgastemperatur im Rauchgasspalt immer mehr der Reaktorwabentemperatur an. Da die Temperaturdifferenz ΔT die treibende Kraft für die Wärmeübertragung ist, wird der Energieeintrag auf dieser Seite zum Reaktor-

austritt hin geringer. Zum anderen gibt es vom Rauchgasspalt Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung an den Verdampfer 2, so dass bilanzmäßig sogar Energie aus dem Reformer abfließt. Am Reaktorausstritt ergibt sich somit radial ein Temperaturgradient von ca. 50 K über die Reaktorbreite von weniger als 1 cm.

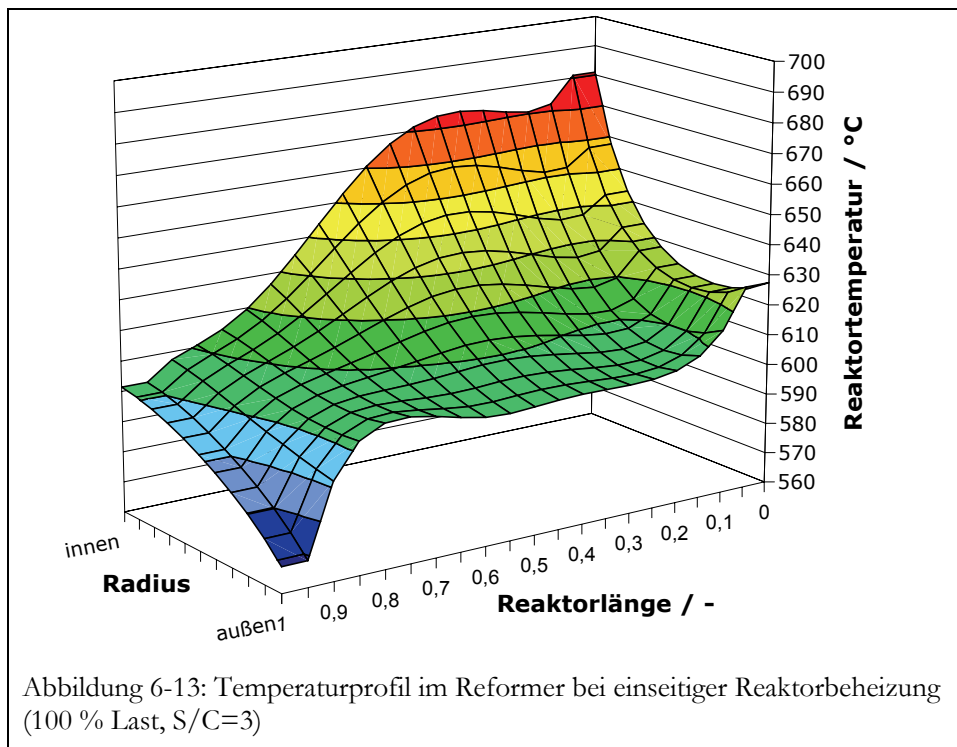


In der Nähe der heißen Reaktorwände läuft die Reformierungsreaktion etwas schneller ab als in der Wabenmitte (Abbildung 6-11). Dies führt am Austritt in Wandnähe zu den vergleichsweise niedrigen CH_4 - und hohen H_2 -Konzentrationen (Abbildung 6-12).

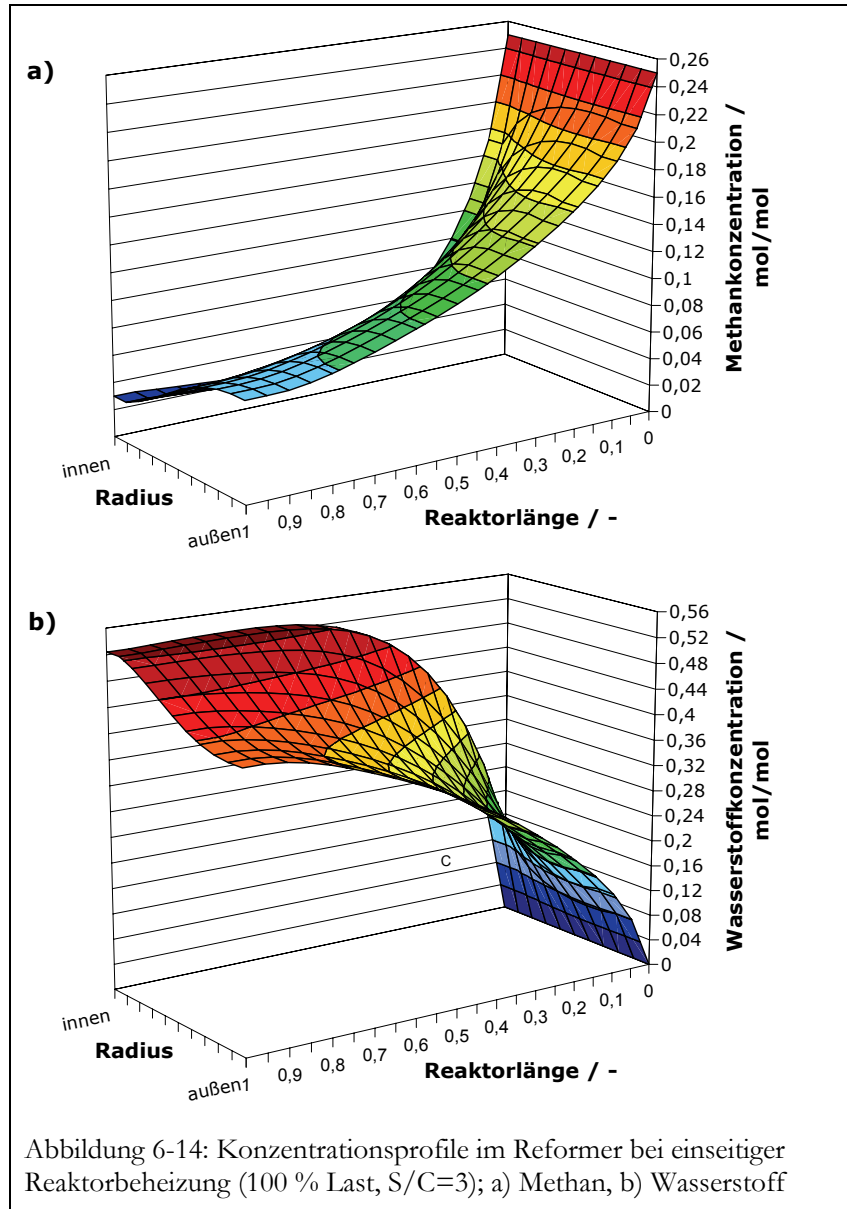


6.2.2 Einseitige Reaktorbeheizung

Die einseitige Reaktorbeheizung weist ein stark verändertes Temperaturprofil im Reaktor auf. Es hat sich ein starker radialer Gradient ausgebildet. Der Unterschied zwischen Innen- und Außenwandtemperatur beträgt im mittleren Reaktorbereich über 80 K verglichen mit 50 K bei zweiseitiger Reaktorbeheizung. Im Vergleich zur zweiseitigen Beheizung hat sich der Temperaturverlauf der Innenwand nur wenig geändert. Auf der Außenseite des Katalysatorrings fällt die Temperatur unterhalb des Eintritts schnell ab und steigt erst kurz vorm Austritt wieder leicht an. Dieser Anstieg ist durch die hohe Rauchgaseintrittstemperatur am Eduktverdampfer 2 bedingt, der unmittelbar an den Reaktor grenzt. Die große Temperaturdifferenz zwischen dem heißen Rauchgas und kälteren Reaktorwand führt zu einem Energieeintrag durch Strahlung in diesem Bereich. Bei der zweiseitigen Beheizung kühlt sich das Rauchgas aus dem Brennraum bei der Strömung entlang der Reaktoraußenwand bereits ab. Die Eintrittstemperatur in den Eduktverdampfer 2 liegt daher bei der doppelseitigen Wärmezufuhr erheblich niedriger und der Energieeintrag durch Strahlung ist geringer. Gleichzeitig erfolgt aber auch eine Wärmeleitung vom Reaktor zum Eduktverdampfer 2. Das untere Abschlussblech des Verdampfers 2 ist innen an den Reaktor angeschweißt und besitzt dort annähernd die Reaktortemperatur. Nach außen wird das Abschlussblech durch das zugeführte Prozesswasser gekühlt. Es besteht ein großes Temperaturgefälle im Blech, so dass große Wärmeströme über den Reaktor entzogen werden. Erkennbar ist dies am Temperaturabfall auf der Außenseite zum Ende des Reaktors.

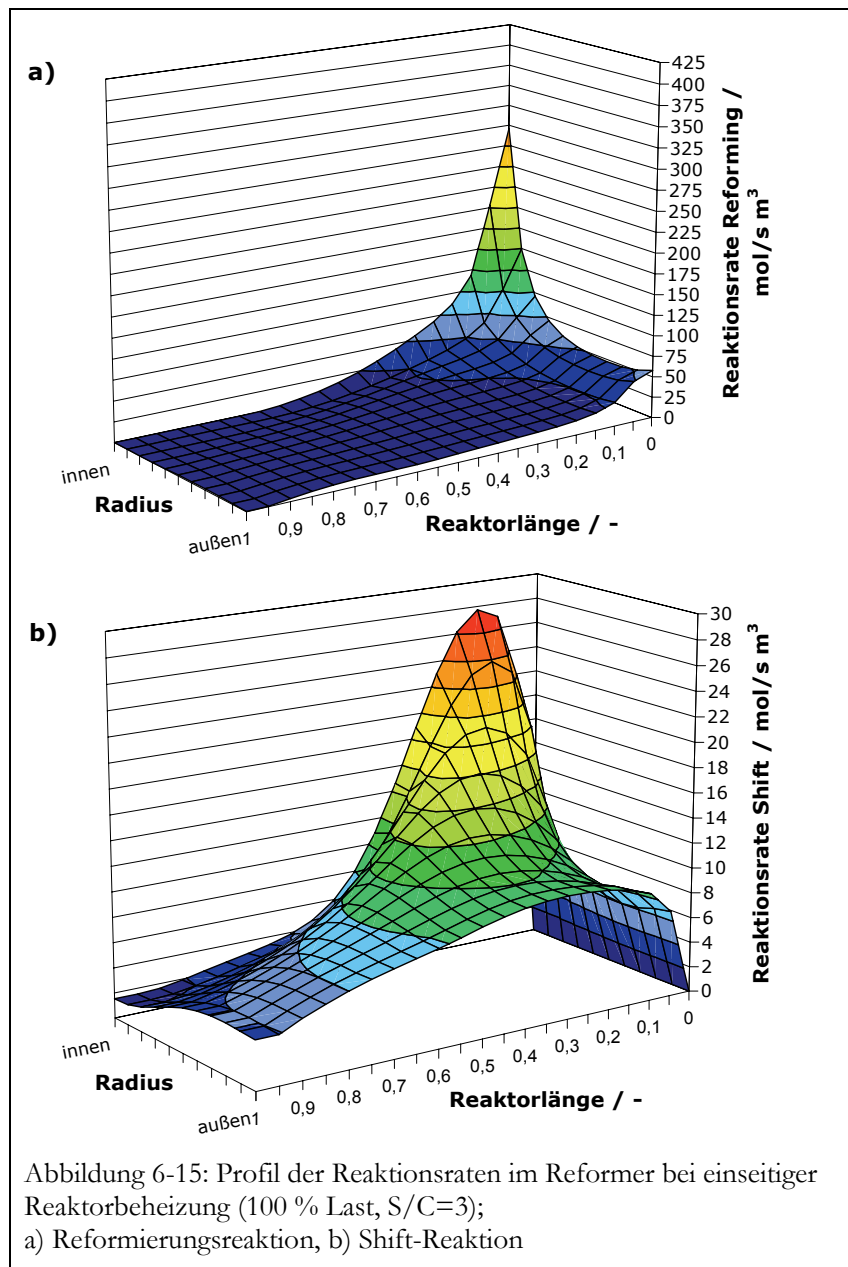


Obwohl am Reaktoraustritt auf die gleiche mittlere Austrittstemperatur geregelt wird, ist die Reaktormitteltemperatur im oberen und mittleren Reaktorbereich bei der einseitigen Beheizung herabgesetzt. Dieses hat deutliche Auswirkungen auf die Reaktion. Analog zum Temperaturprofil ergeben sich starke radiale Gradienten bei den Reaktions- und Konzentrationsprofilen (Abbildung 6-14 und Abbildung 6-15).



In Zonen mit einer niedrigen Temperatur läuft die Reaktion naturgemäß nur langsam ab. Zusätzlich verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht der endothermen Reformierungsreaktion weiter auf die Edukt-Seite und der Umsatz sinkt. Der Hauptumsatz findet auf der heißen Innenseite des Katalysators statt, so dass sich durch die ungleichmäßige Temperaturverteilung

eine stärkere Belastung des Katalysator an der Innenwand ergibt (s. Abbildung 6-15). Als Folge könnte der Katalysator in diesem Bereich schneller altern und deaktivieren.



Ebenfalls negativ bei der einseitigen Beheizung ist die hohe Rauchgasaustrittstemperatur. Das Rauchgas tritt mit sehr hohen Temperaturen in den Eduktverdampfer 2 ein und stellt einen höheren Wärmekapazitätsstrom als das Wasser dar, was thermodynamisch ungünstig ist [113]. Die Energie des austretenden Rauchgases kann somit nur teilweise auf das Wasser übertragen werden. Die hohe Brennerleistung, die für die ausschließlich brennraumseitigen Energieeintrag erforderlich ist, hat einen schlechteren Reformierwirkungsgrad zur Folge. Zusätzlich verringert der geringere Umsatz den Wirkungsgrad bei der einseitigen Beheizung des Reaktors (Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Simulationsergebnisse für die ein und zweiseitige Reaktorbeheizung

Beheizung Reformer	zweiseitig	einseitig	einseitig
Luftvorwärmung	nein	nein	ja
Lastzustand der Gaserzeugung [%]	100	100	100
S/C-Verhältnis [-]	3	3	3
Reformierungsreaktor			
Erdgas-Umsatz [-]	0,82	0,70	0,73
Reformerwirkungsgrad [-]	0,59	0,47	0,54
Eintrittstemperatur [°C]	708	682	691
Austrittstemperatur [°C]	590	590	590
Erdgasstrom Reforming [ℓ/h]	768	768	768
y_{CH_4} (tr.) [mol/mol]	0,046	0,083	0,075
y_{CO} (tr.) [mol/mol]	0,090	0,082	0,083
y_{CO_2} (tr.) [mol/mol]	0,119	0,118	0,118
y_{H_2} (tr.) [mol/mol]	0,746	0,717	0,724
Brennraum			
Brennerleistung [W]	4014	4884	4127
Erdgasstrom Brenner [ℓ/h]	366	445	332
Eintrittstemperatur Luft [°C]	25	25	400
Adiabate Verbrennungstemperatur [°C]	1697	1697	1991
Verdampfer 2			
Temperatur Rauchgas Eintritt [°C]	579	1093	1128
Temperatur Rauchgas Austritt [°C]	351	678	614
Temperatur Dampf Austritt [°C]	442	722	691
Temp. Rauchgas (nach Luftvorwärmung)	-	-	264

Damit die hohen Energieeinträge und Brennraumtemperaturen realisiert werden können, ohne eine hohe Brennerleistung in Kauf nehmen zu müssen, wäre eine Luftvorwärmung mit dem heiß austretendem Rauchgas denkbar. Dies kann den Wirkungsgrad der einseitigen Beheizung verbessern.

Die Reaktions- und Temperaturprofile im Reformierreaktor bleiben gegenüber der einseitigen Beheizung ohne Luftvorwärmung nahezu unverändert. Die höheren Verbrennungstemperaturen sorgen für einen verbesserten Strahlungsenergieaustausch zwischen Gas und Brennumwand zur Vorwärmzone und Reaktor. Die Edukte werden besser vorgewärmt, so dass die Reformiereintrittstemperatur leicht angehoben wird (Tabelle 6-2). Da mit der Vorwärmung bei gleicher Brennerleistung auch der Rauchgasmassenstrom abnimmt, verringert sich die Rauchgasaustrittstemperatur nach dem Eduktverdampfer 2. Insgesamt ist der Reformierwirkungsgrad bei einseitiger Beheizung mit Vorwärmung der Brennerluft dennoch deutlich niedriger als bei der zweiseitigen Wärmezufuhr, wie aus Tabelle 6-2 hervorgeht. Dies ist bedingt durch den niedrigen Umsatz, der den Reformierwirkungsgrad maßgeblich beeinflusst.

6.2.3 Beseitigung der thermischen Kopplung zum Verdampfer 2

Im Reformierreaktor wird thermische Energie für die endotherme Umsetzung von Methan und Wasser zu H_2 und CO_2 benötigt. Im unteren Reaktorbereich besteht, wie bereits in Abschnitt 6.2.2 erläutert, eine thermische Kopplung zum Eduktverdampfer 2. Dem Reaktor wird so ein Teil der Energie entzogen und dem Verdampfer zum Aufheizen des Wassers zugeführt. Um die tatsächlichen Auswirkungen der thermischen Kopplung zu ermitteln wird in dieser Simulationsvariante die Verknüpfung von Reaktor und Verdampfer 2 im Modell beseitigt. Die Energie zur Verdampfung des Wassers kann also ausschließlich aus dem Rauchgas bezogen werden.

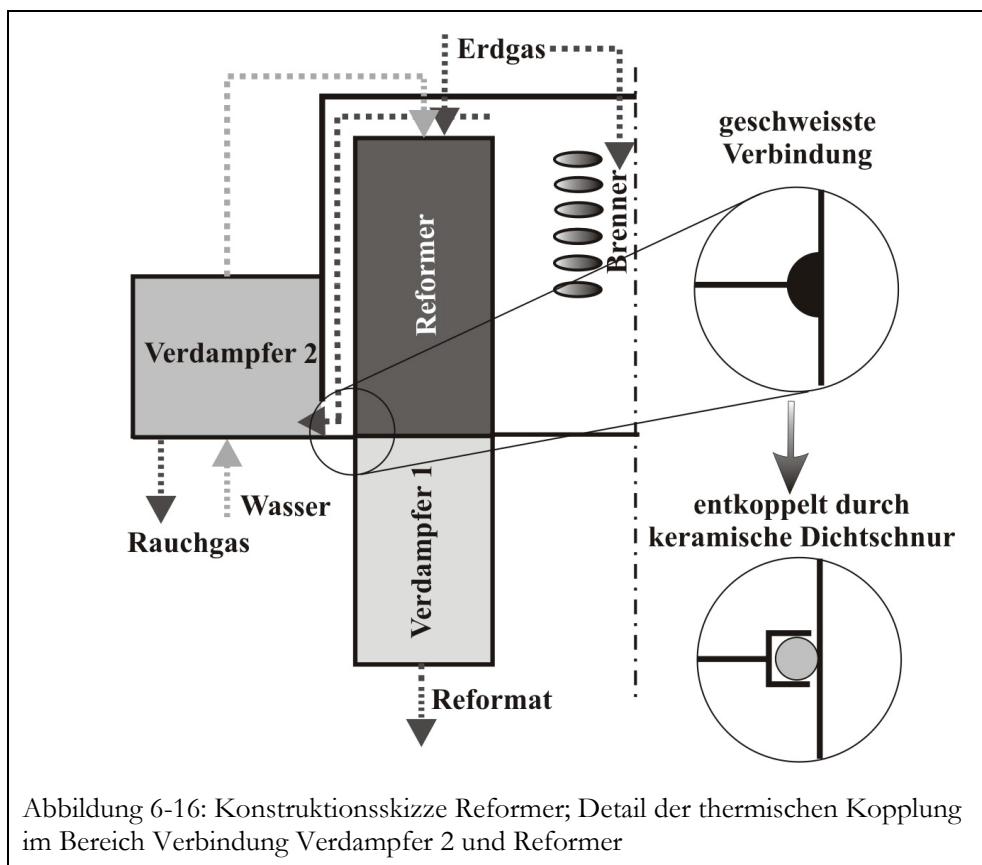
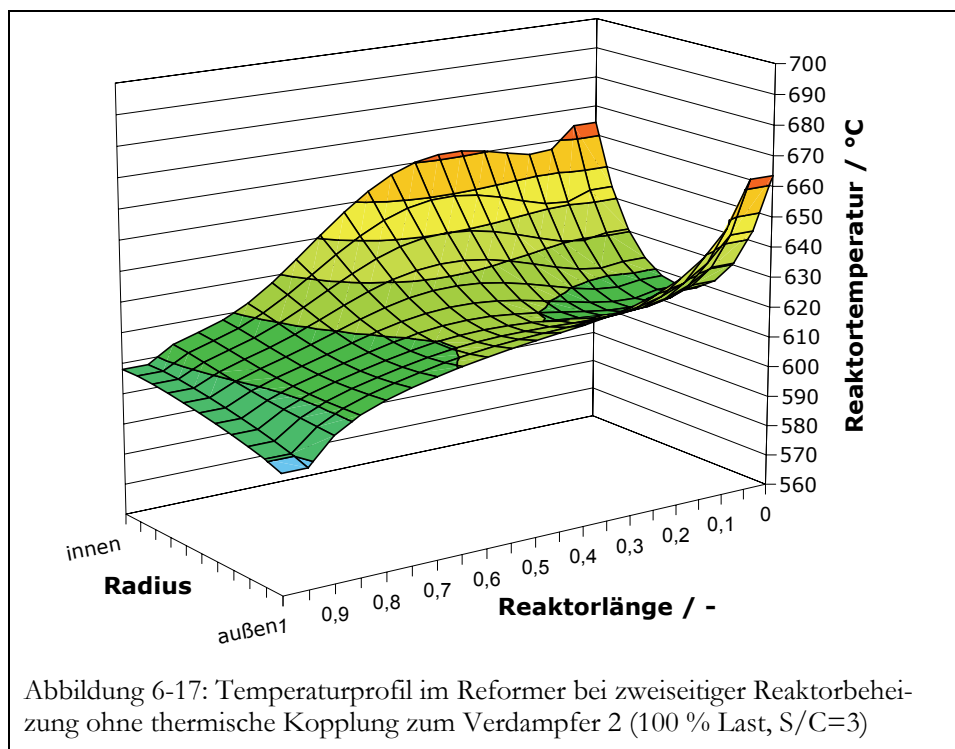


Abbildung 6-16: Konstruktionsskizze Reformier; Detail der thermischen Kopplung im Bereich Verbindung Verdampfer 2 und Reformier

Das auf dieser Grundlage berechnete Temperaturprofil für eine zweiseitige Reaktorbeheizung weist im unteren Bereich des Reaktors einen geringeren radialen Temperaturabfall auf, siehe Abbildung 6-17 im Vergleich zu Abbildung 6-10. Der axiale Temperaturabfall ist weiterhin vorhanden. Dieser ist bedingt durch die Verbindung der Wände zwischen Reaktor und Eduktverdampfer 1. Die Temperaturunterschiede zwischen Innen- und Außenwand sind weitaus geringer als bei Vorhandensein der thermischen Kopplung. Die Reaktoreintrittstemperatur ist deutlich gesunken, obwohl die Regeltemperatur um 15 °C angehoben werden musste (Abbildung 6-17), da sonst das Wasser im Eduktverdampfer 2 nicht vollständig verdampft werden könnte. Da das Rauchgas wegen der Kreuzstrom-Wärmeübertragung weiterhin bei annähernd gleicher Temperatur austritt, fehlt die Energie, die vorher dem Reaktor entzogen wurde, zur Erwärmung und Verdampfung des Wassers.



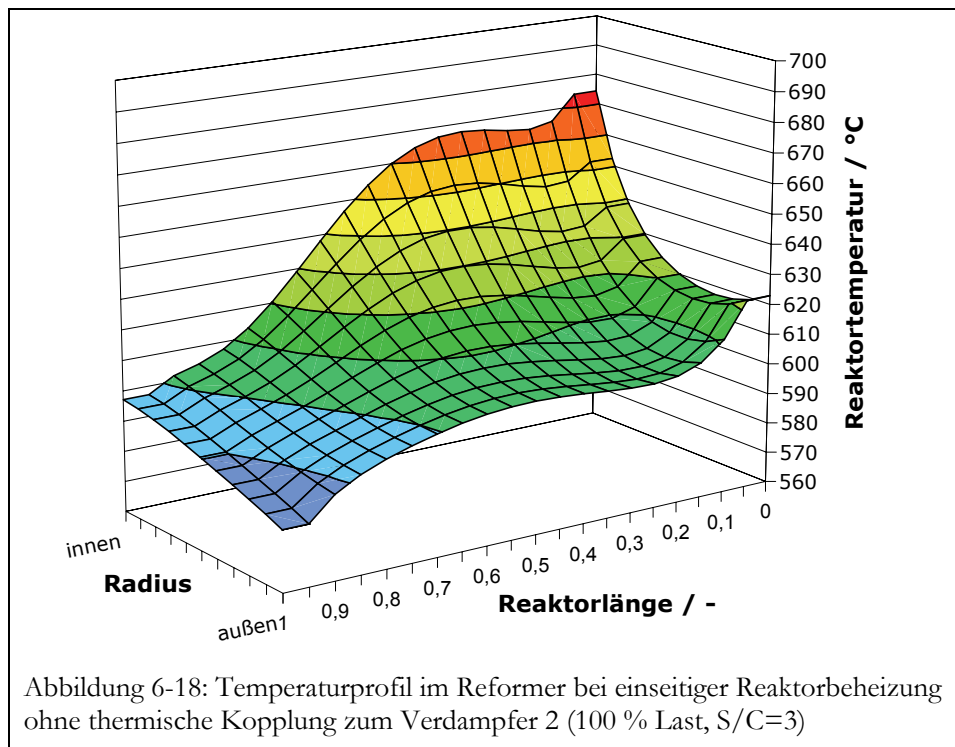
Anders als erwartet ist der Wirkungsgrad bei zweiseitiger Beheizung ohne thermische Kopplung etwas geringer, obwohl die benötigte Brennerleistung gesunken ist (Tabelle 6-3). Das gesamte Temperaturniveau im Reaktor ist durch den Wegfall der Wechselwirkung mit dem Verdampfer abgesenkt. Aufgrund des Prinzips von LE CHATELIER [114] begünstigt das niedrige Temperaturniveau die exotherme Shift-Reaktion, während die endotherme Reformierung negativ beeinflusst wird. Dies bedeutet, dass der Methan-Umsatz sinkt. Durch die schnelle Reaktion von CO zu CO₂ im Reformier sinkt der Wasserstoffanteil am Austritt des Reformiers jedoch nur gering. Im Reformier läuft somit die Reaktion vermehrt ab, die erst in der folgenden Shift-Stufe gewünscht ist. Das Methan kann hingegen nur im Reformier zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid umge-

setzt werden. Daher muss das Ziel sein ein möglichst hohes gleichmäßiges Temperaturniveau im Reformier zu erreichen.

Tabelle 6-3: Simulationsergebnisse für die ein- und zweiseitige Reaktorbeheizung mit und ohne thermischer Kopplung zum Verdampfer 2

Beheizung Reformier	zweiseitig	zweiseitig	einseitig	einseitig
Thermische Kopplung zum Verdampfer 2	ja	nein	ja	nein
Lastzustand der Gaserzeugung [%]	100	100	100	100
S/C-Verhältnis [-]	3	3	3	3
Reformierungsreaktor				
Umsatz [-]	0,82	0,76	0,68	0,70
Wirkungsgrad [-]	0,59	0,57	0,47	0,47
Eintrittstemperatur [°C]	708	631	671	682
Austrittstemperatur [°C]	590	605	590	590
Erdgasstrom Reforming [ℓ/h]	768	768	768	768
y_{CH_4} (tr.) [mol/mol]	0,0455	0,0644	0,0932	0,0829
y_{CO} (tr.) [mol/mol]	0,0898	0,0865	0,0792	0,0818
y_{CO_2} (tr.) [mol/mol]	0,1191	0,1179	0,118	0,118
y_{H_2} (tr.) [mol/mol]	0,7456	0,7312	0,7096	0,7173
Brennraum				
Brennerleistung [W]	4014	3574	4439	4884
Erdgasstrom Brenner [ℓ/h]	366	326	405	445
Eintrittstemperatur Luft [°C]	25	25	25	25
Verdampfer 2				
Temperatur Rauchgas Eintritt [°C]	579	616	1065	1093
Temperatur Rauchgas Austritt [°C]	351	214	589	678
Temperatur Dampf Austritt [°C]	442	129	712	722

Im Falle der einseitigen Beheizung ist das Temperaturprofile im Vergleich zur Variante mit der thermischen Kopplung nur unwesentlich verändert (vgl. Abbildung 6-13 und Abbildung 6-18). Im unteren Bereich des Reformiers ist durch den Wegfall der Wärmeleitung und -strahlung der radiale Temperaturgradient kleiner. Die Innenwandtemperatur ist etwa um 10 K niedriger, was zur Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierung in diesem Bereich um ca. 20 % zur Folge hat. Umsatz und Wirkungsgrad sind dementsprechend ebenfalls geringer (Tabelle 6-3).



6.2.4 Ergebnisse zur veränderten Reaktorbeheizung

Der Vergleich der Beheizungsmöglichkeiten zeigt bei der aktuellen Reaktorgeometrie, dass die einseitige Beheizung reaktionstechnisch zwar möglich ist, aber zu einer lokal stärkeren Belastung des Reformierungsreaktors führt. Zusätzlich führt eine Beheizung ausschließlich über den Brennraum zu einem deutlich schlechteren Reformierwirkungsgrad. Der Wirkungsgrad könnte über eine Luftvorwärmung theoretisch zwar etwas verbessert werden, allerdings müsste die Brennerluft dazu auf weit über 400 °C vorgewärmt werden. Fraglich ist hier, ob der aktuelle Brenner und die Brennraumkonstruktion dies überhaupt zulässt, besonders in Zusammenhang mit dem Brennstoffen Erdgas und dem wasserstoffhaltigem Anodenrestgas (siehe Kap.7).

Mit dem Simulationsmodell kann detailliert belegt werden, dass der konstruktiv aufwendigere Aufbau mit zweiseitiger Beheizung gerechtfertigt ist, denn die einseitige Beheizung führt zu hohen Rauchgastemperaturen nach dem Brennraum. Wenn das Rauchgas mit Temperaturen von über 1000 °C in den Verdampfer 2 eintritt, ergeben sich erhebliche thermische und mechanische Probleme. Die großen Temperaturdifferenzen im Verdampfer (Kreuzstrom) zwischen dem heißen Rauchgasstrom und dem eintretenden kalten Wasserstrom sind thermodynamisch ungünstig. Sie verursachen zudem thermische Spannungen im System, wodurch sich das Material verziehen und somit die Wirksamkeit des Wärmeübertragers merklich beeinträchtigen könnte.

Des Weiteren kann die Untersuchung mit dem Modell aufzeigen, welche Auswirkungen die Entfernung der Wärmeleitungsbrücke zwischen dem Reaktor und dem Verdampfer 2 nach sich zieht. Obwohl die Wärmeverluste des Reaktors durch die Entfernung der Verbindung verringert wur-

den, ist der Reformierwirkungsgrad gesunken. Der Wegfall der thermischen Kopplung zum Verdampfer 2 hat zur Folge, dass das Temperaturniveau im Reformierungsreaktor leicht abgesenkt wird. Hierdurch ergeben sich niedrigere Reaktionsraten und Umsätze. Gleichzeitig wird das Temperaturprofil in der Katalysatorwabe aber auch vergleichmäßigt. Es sollte deshalb überdacht werden, ob die Regeltemperatur des Reformers nicht sogar leicht angehoben werden kann. Dies würde den Umsatz merklich verbessern und den Reformierwirkungsgrad um mehrere Prozentpunkte steigern, denn der Wirkungsgrad reagiert wesentlich sensitiver auf Veränderungen des Umsatzes als auf Veränderungen in der Brennerleistung. Ein weiterer Effekt der Temperaturerhöhung und der damit verbundenen höheren Brennerleistung wäre eine bessere Überhitzung des Wasserdampfes.

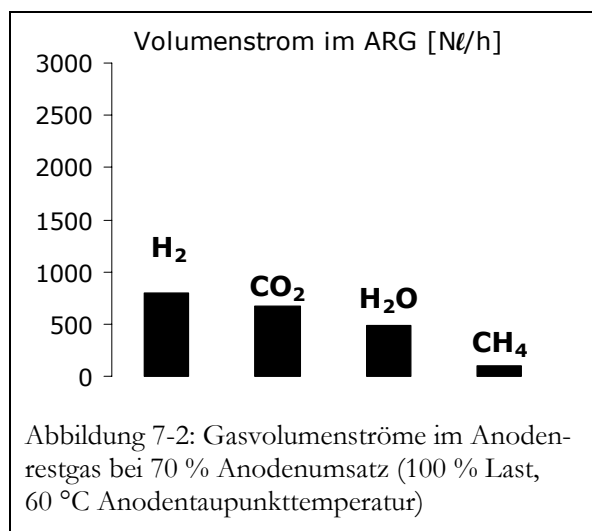
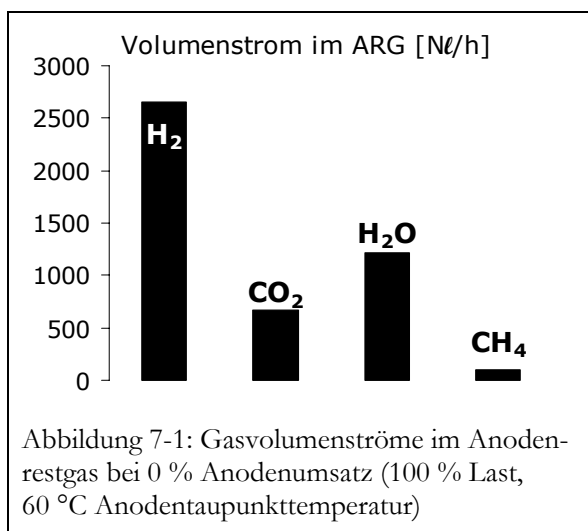
Aus energetischer Sicht ist es notwendig, den Reaktor beidseitig zu beheizen, damit der Reformierwirkungsgrad möglichst hoch ist. Je höher der Reformierwirkungsgrad, desto mehr Wasserstoff entsteht, der in der Brennstoffzelle umgesetzt werden kann. Somit ist der Reformierwirkungsgrad nicht nur für den Gesamtwirkungsgrad des Systems entscheidend, sondern in großem Maße auch für das Verhältnis von Strom- zu Wärmeproduktion. Die Stromkennzahl ist letztendlich entscheidend für den Erfolg eines Hausenergiesystems [115].

Aufgrund der Leistungsfähigkeit des detaillierten Simulationsmodells ergeben sich nicht nur eindeutige Ergebnisse für die untersuchten Reaktorbeheizungen, sondern zusätzlich auch Anhaltspunkte für optimierte Betriebsbedingungen. Mit einem Standardreaktionsmodell wären die oben genannten Analysen nicht durchführbar gewesen, da wesentliche Einflüsse wie ungewollte thermische Kopplungen dort nicht erfasst und somit nicht auswertbar sind.

7 Untersuchung der Anodenrestgasaufschaltung

7.1 Erläuterungen zur Anodenrestgasaufschaltung (ARG-Aufschaltung)

PEM-Brennstoffzellen, die im *offenen Betrieb (open-end)* arbeiten, haben einen Wasserstoff-Umsatz, der deutlich unter dem vollständigen Umsatz liegt [116]. An der Anode der Brennstoffzelle tritt an der Anode ein Gasgemisch aus, das Anodenrestgas (ARG) genannt wird. Dieses kann noch größere Mengen nicht umgesetzten Wasserstoffs enthalten. Die Konzentration an Wasserstoff (Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2) ist in der Regel so hoch, dass dieses Gas auf keinen Fall über den Abgaskanal abgeleitet werden darf [117]. Zudem ist der Energiegehalt des Gasgemisches so groß, dass sich eine thermische Verwertung in jedem Fall empfiehlt.



Prinzipiell gibt es dafür zwei Möglichkeiten im Hausenergiesystem, wie Abbildung 7-3. Das Anodenrestgas kann in einem separaten Brenner, in dem nur Anodenrestgas verbrannt wird, verfeuert werden. Die Wärmeenergie kann dann auf den Heizungskreislauf übertragen werden oder aber zur Erwärmung, Verdampfung und Überhitzung des Prozesswassers genutzt werden. Der Nachteil dieser Verwertung des Anodenrestgases ist, dass sowohl ein zusätzlicher Brenner mit separater Steuerung als auch ein zusätzlicher Verdampfer installiert werden müssen. Die zweite Möglichkeit, das Anodenrestgas zu verwerten, ist die Rückführung auf den Brenner Dampfreformers. Diese Variante weist im Gegensatz zum zusätzlichen Brenner zwei Problempunkte auf. Zum einen muss der Reformerbrenner sowohl für den Erdgasbetrieb als auch für den Wasserstoffbetrieb geeignet sein. Zum anderen wird die Energiezufuhr für den Reformier mit dem Umsatz der Brennstoffzelle gekoppelt. Die Regelung des Reformerbrenners muss Schwankungen in der Anodenrestgasmenge und Zusammensetzung durch genaues Zudosieren der notwendigen Erdgasmenge ausgleichen. Eine moderne Regelung ist durchaus in der Lage, dieses Problem zu be-

wältigen, solange der Energiegehalt des Anodenrestgases den Energiebedarf des Reformers nicht übersteigt. Dieser Fall kann bei niedrigen Umsätzen an der Anode der Brennstoffzelle eintreten. Für einen sicheren Betrieb der Testanlagen ist es daher von entscheidender Bedeutung, die möglichen Grenzen der Anodenrestgasaufschaltung zu bestimmen, damit die teuren Prototypen und Testsysteme keinen Schaden nehmen.

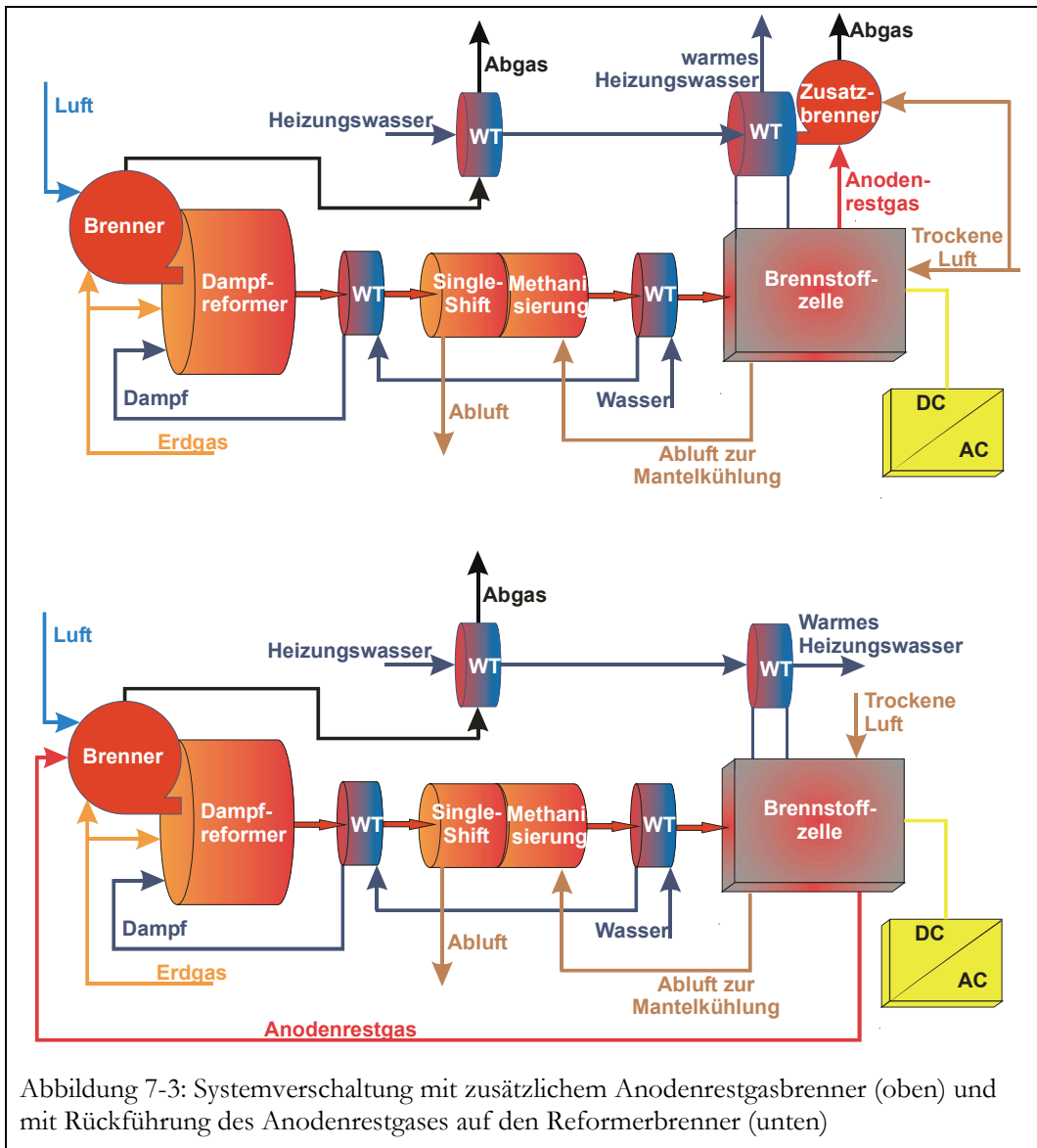
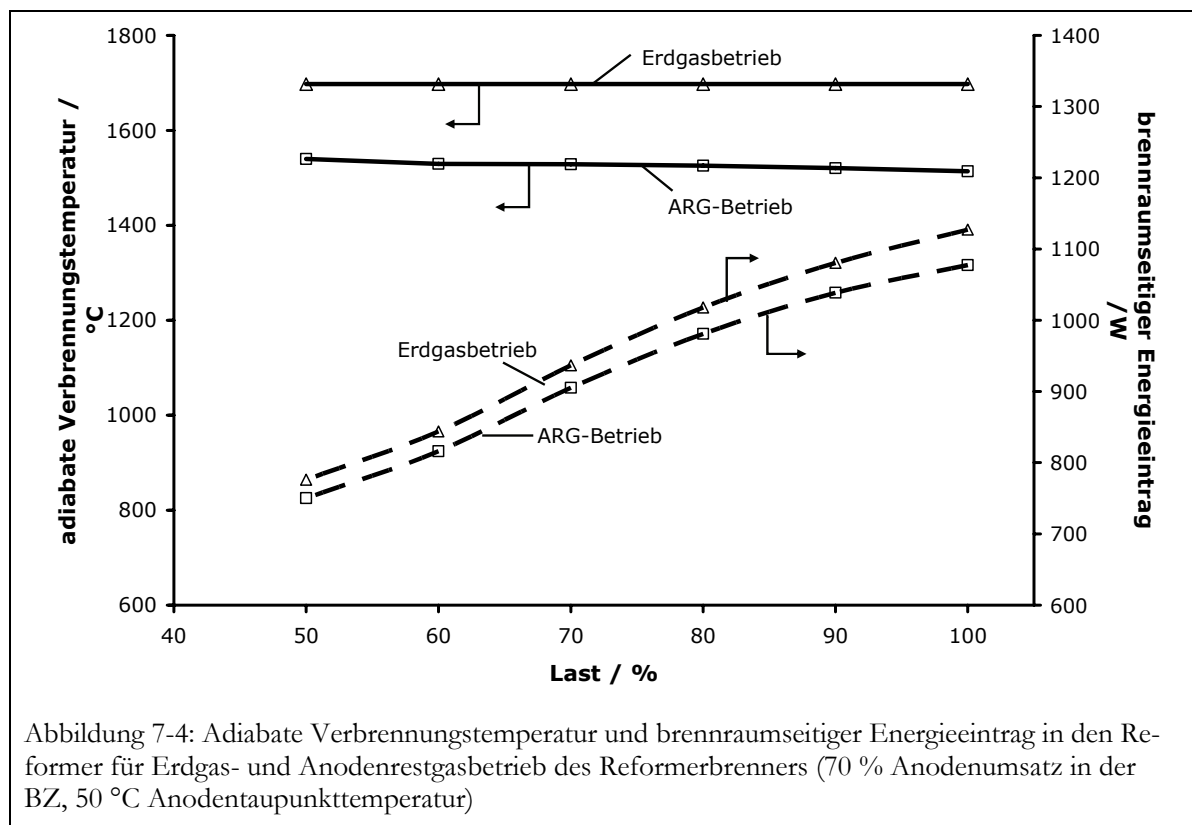


Abbildung 7-3: Systemverschaltung mit zusätzlichem Anodenrestgasbrenner (oben) und mit Rückführung des Anodenrestgases auf den Reformerbrenner (unten)

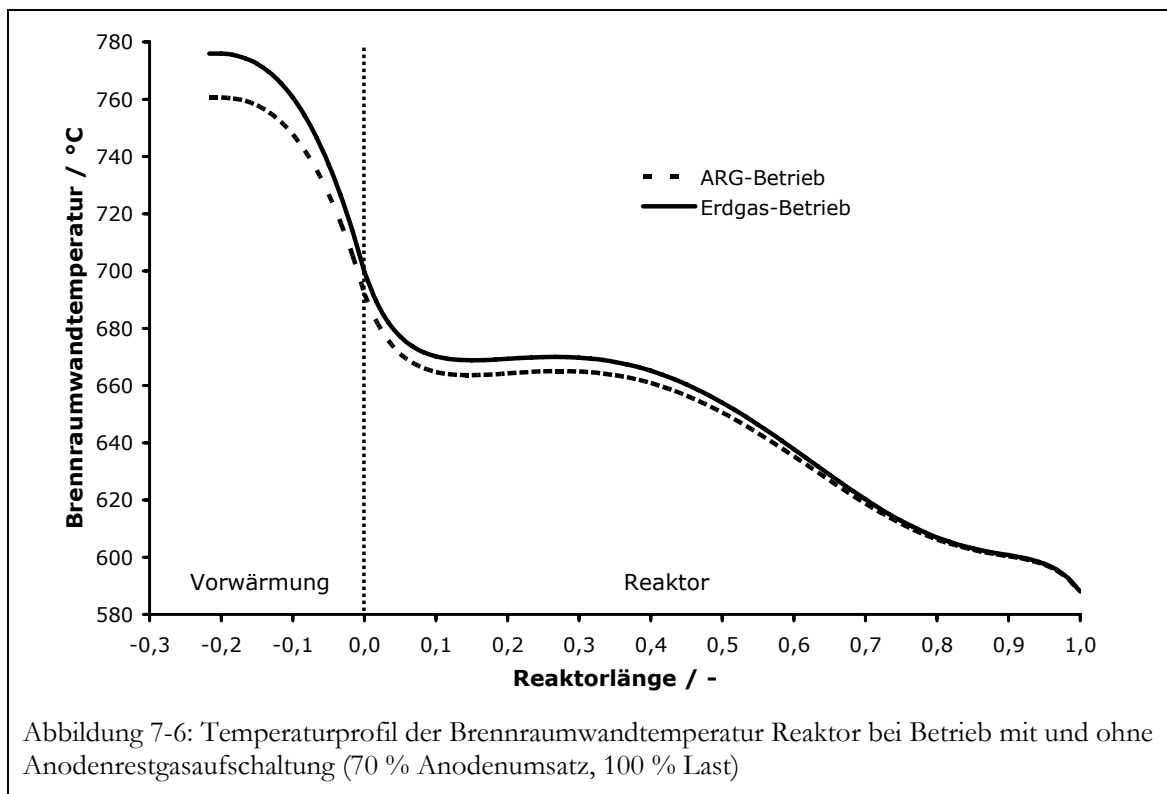
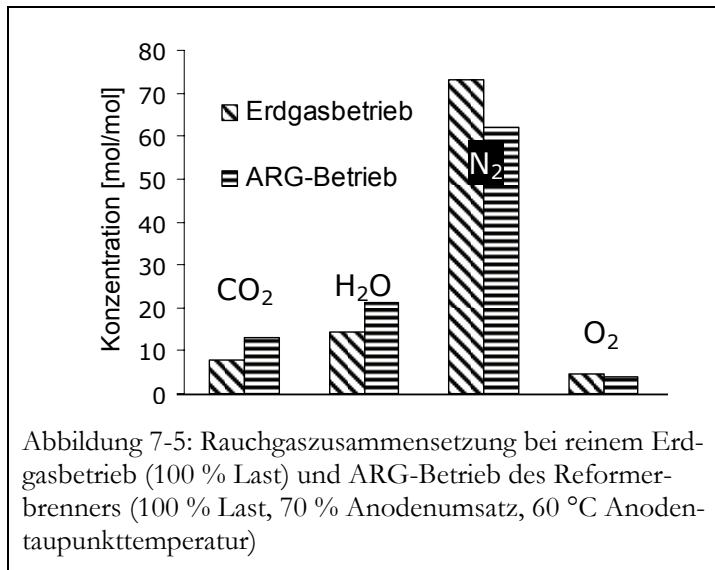
7.2 Anodenrestgasaufschaltung im Regelbetrieb

Mit dem Modell werden für den Betrieb des Reformers mit Anodenrestgasrückführung (ARG-Betrieb) auf den Reformerbrenner die Einsatzgrenzen bestimmt. Dazu wird betrachtet, ob sich der Energieeintrag in den Reformer bei Anodenrestgasaufschaltung verändert und wie sich die Temperaturen im System verhalten. Hohe Materialtemperaturspitzen müssen unbedingt vermie-

den werden. Durch die Anodengasrückführung werden sowohl das Temperaturniveau des Rauchgases als auch die Rauchgasmenge stark verändert. In Abbildung 7-4 sind die Verbrennungstemperatur und der Energieeintrag aus dem Brennraum in den Reaktor für reinen Erdgasbetrieb und Betrieb mit Anodenrestgas dargestellt. Wie zu erkennen ist, ergibt sich bei der Beaufschlagung des Brenners mit Anodenrestgas (70 % Anodenumsatz) eine adiabate Verbrennungstemperatur, die unterhalb derer der reinen Erdgasverbrennung liegt. Grund hierfür ist der hohe CO_2 - und Wasserdampfanteil im Anodenrestgas (siehe Abbildung 7-5). Diese Bestandteile des Gasgemisches besitzen eine erhebliche Wärmekapazität.



Aufgrund der niedrigeren Verbrennungstemperatur des Anodenrestgases ist der Strahlungsenergieeintrag in den Reaktor etwas niedriger als bei reinem Erdgas. Auch die Wandtemperaturen im Brennraum sind dadurch etwas niedriger, wie in Abbildung 7-6 zu sehen ist. Da mit Anodenrestgasaufschaltung der Massenstrom insgesamt jedoch wesentlich größer ist, erfolgt eine ausreichende Energiezufuhr in den Reformierungsreaktor, vor allem durch konvektive Wärmeübertragung im Rauchgasringspalt. Dies bedeutet also, dass bei einer ausreichend hohen Taupunkttemperatur an der Anode (Wasserdampfbeladung) und einem hohen Anodenumsatz in der Brennstoffzelle eine Überhitzung des Reformiers durch Anodenrestgasaufschaltung bei 70 % Anodenumsatz nicht auftritt. Alle Materialtemperaturen bleiben unter den kritischen Werten.

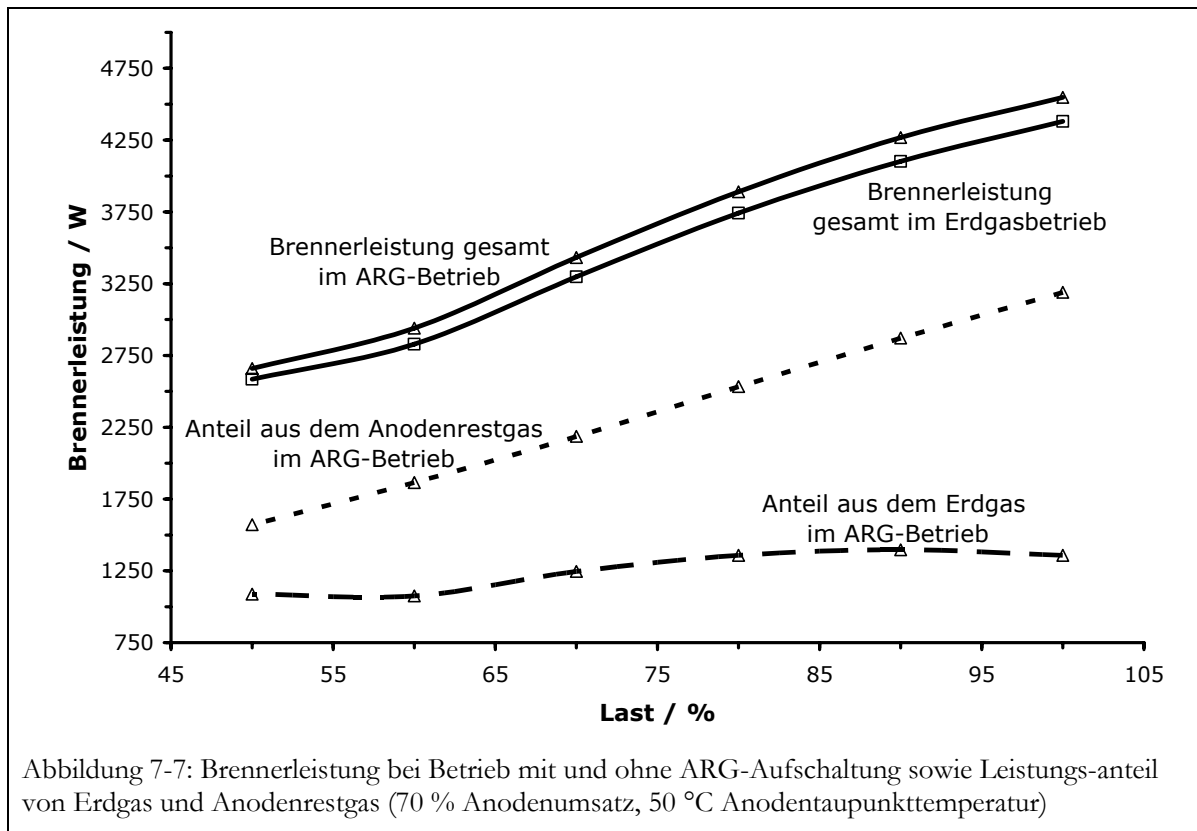


Sinkt der Anodenumsatz jedoch deutlich unter 70 % ab, so wird viel energiereiches Anodenrestgas zum Reformerbrenner zurückgeführt. Folglich muss zur Deckung des Energiebedarfs nicht mehr so viel Erdgas zudosiert werden. Die Frage ist also, ob bei niedrigen Anodenumständen ein Mindestvolumenstrom Erdgas unterschritten wird, bei dem die Regelfähigkeit des Systems nicht mehr gewährleistet werden kann.

Der minimale Anodenumsatz wird dann unterschritten, wenn dem Brenner mehr Wasserstoff und Methan aus dem Anodenrestgas zugeführt werden, als die Reaktion an Energie benötigt. Die

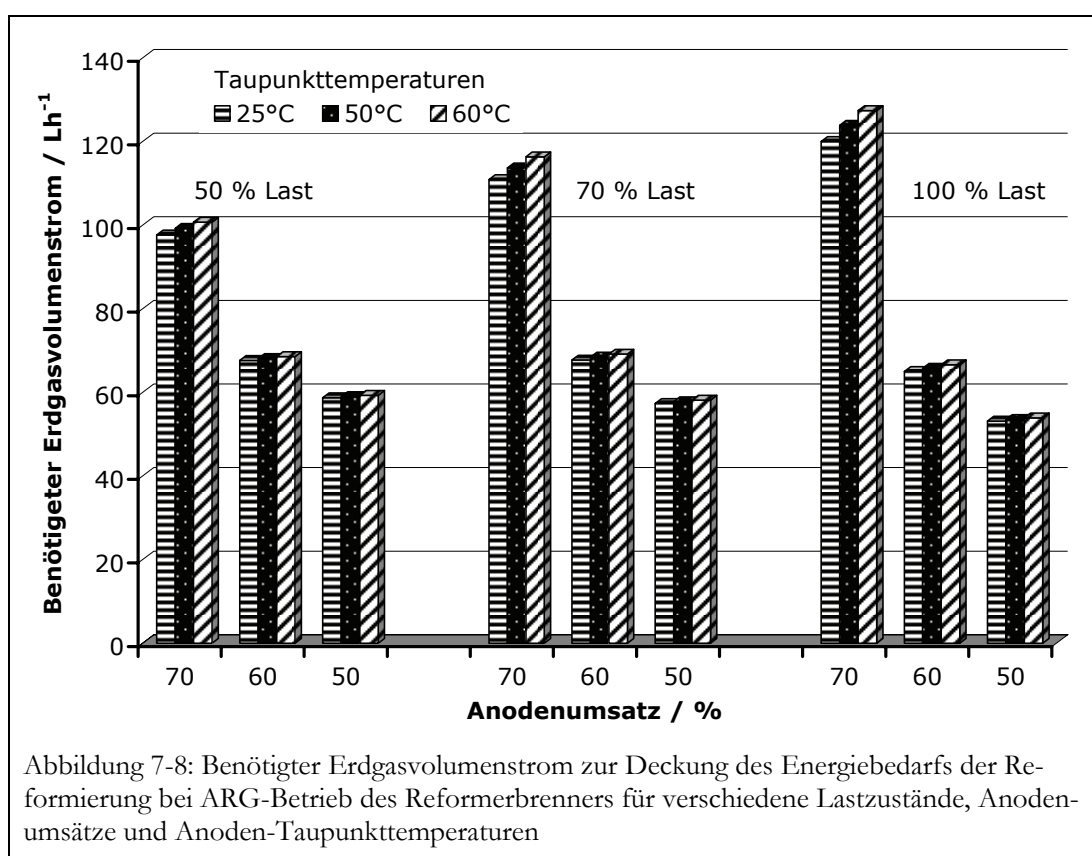
Reaktortemperatur steigt dadurch an und die Temperaturregelung des Reformierungsreaktors kann nicht mehr gegensteuern. Hinzu kommt, dass das Erdgas-Regelventil im Betrieb immer eine bestimmte Menge an Erdgas auf den Brenner leitet. Diese Erdgasmindestmenge beträgt beim installierten Brenner ca. 100 l/h. Daher darf eine bestimmte Grenze beim Anodenumsatz nicht unterschritten werden. Mit Hilfe der Simulationen kann berechnet werden, welche Erdgasmenge im stationären Betrieb vom Erdgas-Regelventil zudosiert werden muss, damit der Energiebedarf der Reaktion gedeckt wird. Liegt dieser Wert unter der Erdgasmindestmenge, so ist die Grenze des Anodenumsatzes unterschritten. Zuviel Wasserstoff gelangt jetzt von der Anode in den Reformerbrenner.

Der zusätzlich zum Anodenrestgas benötigte Erdgasvolumenstrom ist in Abbildung 7-8 für verschiedene Taupunkttemperaturen, Lastzustände und Anodenumsätze dargestellt. Dieser Erdgasstrom ist notwendig, um den Energiebedarf der Reformierung zu decken und die Regeltemperatur auf den gewünschten Wert zu halten. Aus dem Diagramm lässt sich entnehmen, dass die Taupunkttemperatur einen leichten Einfluss auf diese Erdgasmenge hat. Je höher die Taupunkttemperatur ist, desto mehr Wasser befindet sich im ARG. Dieses setzt die Verbrennungstemperatur im Reformerbrennraum herab. Das zusätzliche Wasser sorgt für höhere Rauchgasverluste durch den größeren Wärmekapazitätsstrom bei annähernd gleichen Rauchgasaustrittstemperaturen. Diese Verluste müssen durch das Erdgas ausgeglichen werden.



Die Leistung des Brenners im Betrieb mit Anodenrestgasrückführung und im reinen Erdgasbetrieb für verschiedene Lastzustände sind in Abbildung 7-7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beim ARG-Betrieb mehr Gesamtleistung notwendig ist. Wie zuvor schon erwähnt, ist dies durch den höheren Wärmekapazitätsstrom des Rauchgases und die daraus resultierenden Rauchgasverluste zu erklären.

Weiterhin ist zu sehen, dass bei 100 % Last mehr als zwei Drittel des Energiebedarfs aus dem ARG gedeckt werden kann, während die Deckung aus ARG bei 50 % Last nur etwas mehr als die Hälfte beträgt. Bei Anodenumständen von 50 % oder weniger wird sehr viel Wasserstoff zurückgeführt. Bezogen auf den Gesamtenergiebedarf ist dies bei großer Last mehr als bei kleiner Last, so dass bei höherer Last weniger zusätzliches Erdgas benötigt wird (siehe Abbildung 7-7).



Insgesamt sind die Erdgasvolumenströme bereits bei Anodenumständen von 70 % und geringer sehr niedrig. Da der Brenner einen Mindesterdgasvolumenstrom von etwa 100 l/h zudosiert bekommt, bleibt kaum noch Reserve für eine Regelung. Es ist daher notwendig, diesen minimalen Erdgasstrom deutlich herabzusetzen, damit auch bei kleineren Anodenumständen noch eine Regelung über den Erdgasstrom möglich ist. Ein Ziel wäre daher sicherlich einen minimalen Erdgasstrom von 30 l/h zu erreichen, so dass die Anodenrestgasaufschaltung bis hin zu sehr niedrigen Anodenumständen erfolgen könnte, ohne dass die Reformeraustrittstemperatur ansteigt. Die Schwierigkeit liegt allerdings in der Neuauslegung der Düse zur Erdgasdosierung. Nur wenige

Düsen ermöglichen einen derartig kleinen Leckagestrom. Zudem muss nach Veränderung der Düse die Auslegung des Brenners und Vermessung des Kennfeldes komplett neu erfolgen, was erhebliche Kosten nach sich zieht. Diese Investition lohnt sich aber, da durch die Anodenrestgasrückführung der Wirkungsgrad des Reformers nach Gleichung (6-1) deutlich gesteigert werden kann wie Tabelle 7-1 für den Betrieb mit und ohne Anodenrestgasaufschaltung zeigt.

Tabelle 7-1: Reformierwirkungsgrad mit und ohne Anodenrestgasaufschaltung

Lastzustand [%]	50	80	100
reiner Erdgasbetrieb: η_{Ref}	0,57	0,57	0,53
mit ARG-Aufschaltung: η_{Ref}	0,72	0,73	0,68

7.3 Anodenrestgasaufschaltung beim Anfahren

Im Normallastbetrieb wird von der Brennstoffzelle ein Anodenumsatz von ca. 70 % erreicht. Der nicht umgesetzte Wasserstoff darf jedoch nicht über den Abgaskanal abgeleitet werden, sondern muss vom Brenner verbrannt werden. Falls die Brennstoffzelle noch nicht aktiv ist oder ein Störfall vorliegt, muss der gesamte Wasserstoff auf den Brenner des Reformers aufgeschaltet werden. Diese Zustände, bei denen viel Wasserstoff im Brennraum verbrannt werden muss, sind für das System sehr kritisch, da hohe Temperaturen auftreten können.

Die Prozedur des Anfahrvorgangs aus Abschnitt 5.2.1 wird für die Untersuchung des Anfahrens mit Anodenrestgasaufschaltung entsprechend erweitert. Nach der eigentlichen Startphase der Gaserzeugung erfolgen mit kurzer zeitlicher Versetzung der Start der Brennstoffzelle und schließlich die Aufschaltung des Anodenrestgases. Die einzelnen Schritte sind in Tabelle 7-2 dargestellt. Hier ist zudem noch der Start der Reformierung etwas detaillierter ausgeführt. In der eigentlichen Rampe der Reformierung wird die Last kontinuierlich gesteigert. Da die Pumpe allerdings einen Mindestförderstrom Prozessgas besitzt, wird der Mindestvolumenstrom als Plateau (Zustand Nr.2 in Tabelle 7-2) berücksichtigt, bevor der gewünschte Volumenstrom den Mindestvolumenstrom übersteigt.

Tabelle 7-2: Zustände im Anfahrprozess beim Start der Reformierung mit Anodenrestgasaufschaltung

Nr.	Zustand	Reformer Prozessstrom / Leistung				Beendigung des Zustandes		
		Luft [Nm ³ /h]	Wasser [kg/h]	Brenner [kW]	Erdgas [NL/h]	T _{Ref, aus} [°C]	T _{Verd1, aus} [°C]	Zeitspanne [s]
1	Aufheizen Luft	2,8	0	2,0 begrenzt	0	-	230	-
2	Aufheizen Luft-Wasser	2,8	0,5	2,0 begrenzt	0	560	-	-
3	Rampe Luft-Wasser	2,8 auf 0	0,5	2,6 begrenzt	0	-	-	200
4	Aufheizen Wasser	0	0,8	2,6 begrenzt	0	-	-	180
5a	Ansteuerung Prozessgas	0	1,3	geregelt	0	-	-	10
5b	Minimale Prozessgasmenge	0	1,3	geregelt	150	-	-	60
5c	Reformierung Rampe	0	1,3	geregelt	150 auf 300	570 geregelt	225 geregelt	ca. 45
6a	Reformat auf Stack	0	ca.1	geregelt	300	-	-	ca. 30
6b	Luft auf Stack	0	ca.1	geregelt	300	-	-	ca. 30
6c	Zellspannungsfreigabe	0	ca.1	geregelt	300	-	-	ca. 10
6d	Wechselrichterfreigabe	0	ca.1	geregelt	300	-	-	ca. 60
6e	BZ-Startbetrieb	0	ca.1	geregelt	300	-	-	ca. 100
6f	BZ-Regelbetrieb	0	ca.1	geregelt	300	-	-	-

Die Simulation des Anfahrens mit Anodenrestgasaufschaltung bei 40 %-Startlast und 30 l/h Erdgasmindeststrom (Abbildung 7-9) zeigt eine um ca. 100 K höhere unmittelbar nach Start der Reformierung als bei Betrieb ohne die Anodengasrückführung (Vgl. Abbildung 5-5). Am Austritt des Reformierungsreaktors kommt es allerdings nur kurz zu einer geringen Temperaturerhöhung um ca. 25 K. Die Temperaturerhöhung am Reformereintritt kann nach dem Einsetzen des Normalbetriebes der Brennstoffzelle innerhalb weniger Minuten wieder abgefangen werden.

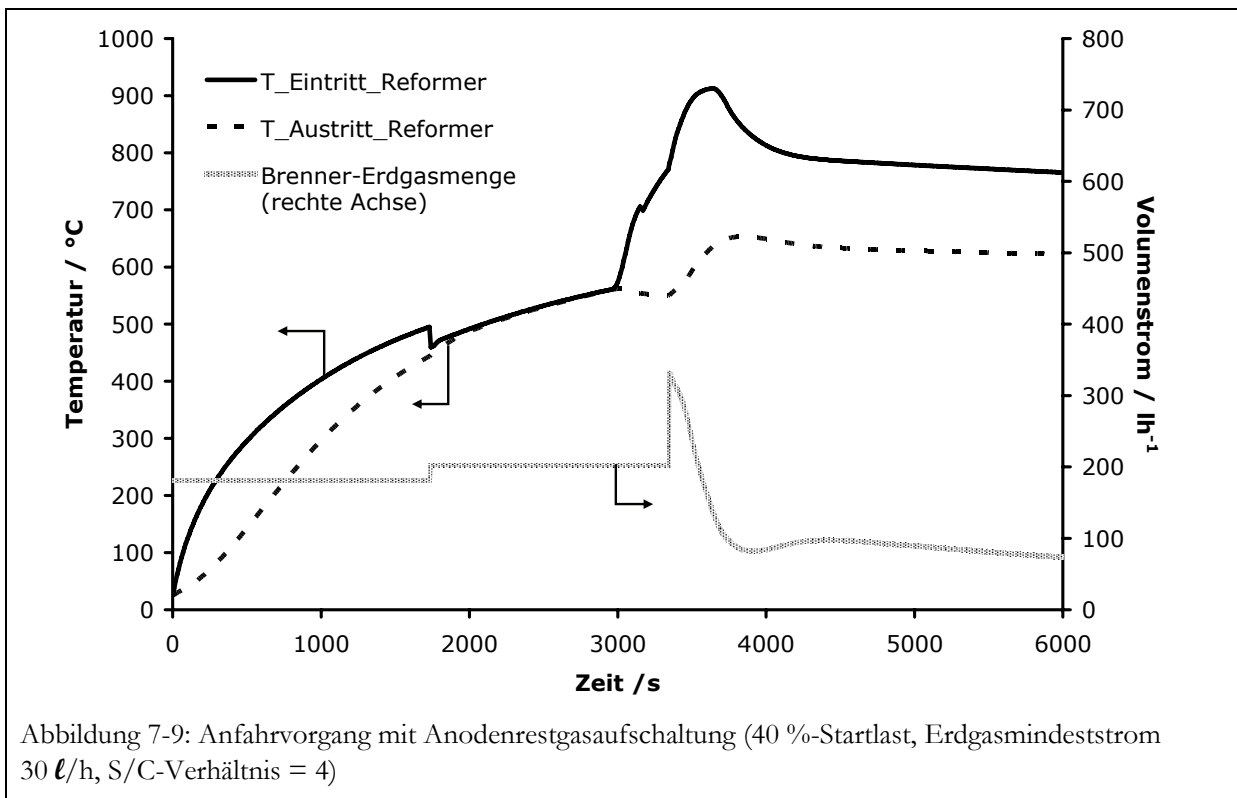
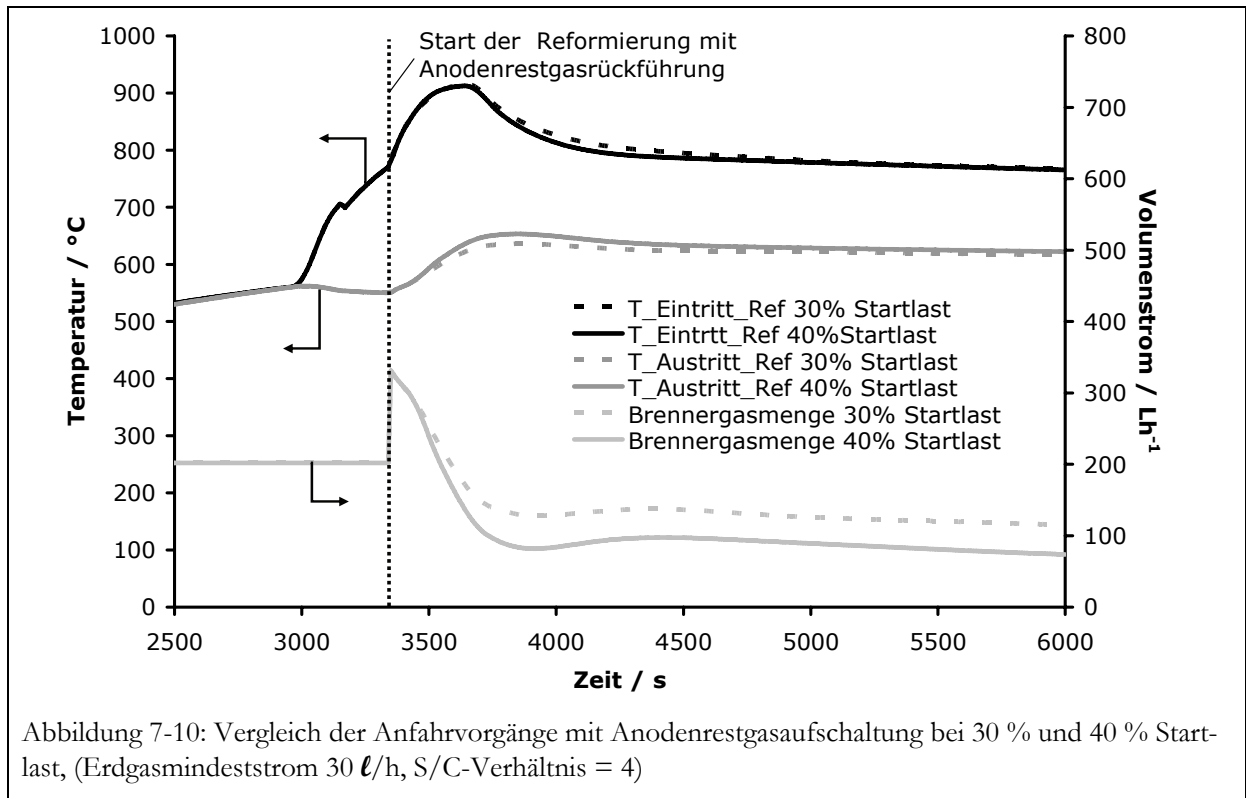


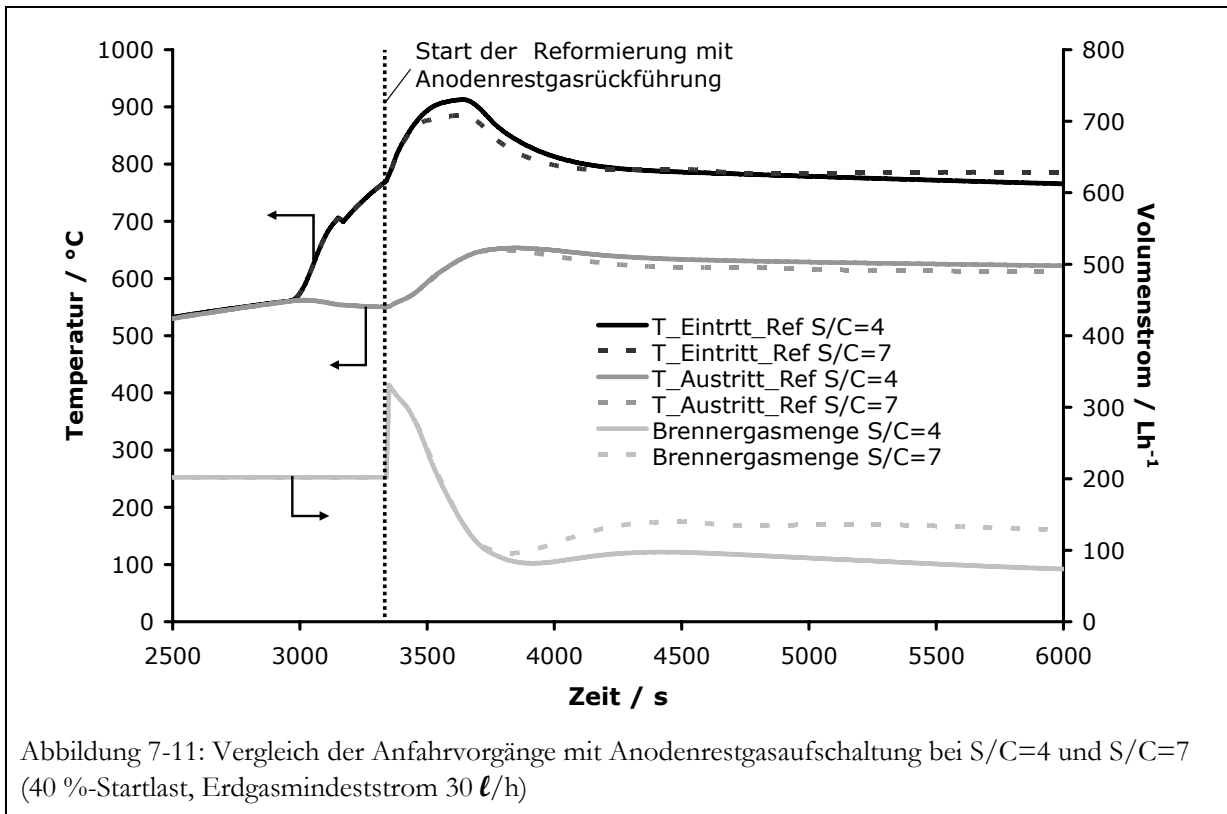
Abbildung 7-9: Anfahrvorgang mit Anodenrestgasaufschaltung (40 %-Startlast, Erdgasmindeststrom 30 l/h, S/C-Verhältnis = 4)

Nach diesem Simulationsergebnis stellt sich die Frage, ob eine niedrigere Startlast eine deutliche Verringerung der Überhitzung bewirkt. Die Simulation zeigt für eine Startlast von 30 %, dass es kleine Unterschiede in der Überhitzung im Vergleich zu 40 % Startlast gibt (Vgl. Abbildung 7-10).



Die Überhitzung am Reaktoraustritt fällt etwa 18 K geringer aus, wobei die maximale Reaktoreintrittstemperatur gegenüber der höheren Startlast nahezu unverändert ist. Deutlich höher ist die zudosierte Erdgasmenge beim Start mit 30 % Last. Durch die geringere Last wird auch weniger Anodenrestgas zurückgeführt und so wird der Energiebedarf durch mehr Erdgas gedeckt. Dadurch bleibt das System bei der niedrigen Startlast (30 %) weit über der minimalen Erdgasmenge. Die Simulation lässt darauf schließen, dass ein regelbarer Betrieb aber sowohl bei 30 % als auch bei 40 % Startlast möglich ist.

Eine weitere Überlegung die Temperaturen beim Anfahren mit Anodenrestgas niedrig zu halten, ist das S/C-Verhältnis zu erhöhen, damit der Wärmekapazitätsstrom in den Reaktor größer wird. Der Vergleich von zwei Anfahrvorgängen mit S/C-Verhältnissen von 4 und 7 zeigt, dass eine Überhitzung auch bei einem hohen S/C-Verhältnis nicht vermieden werden kann (Abbildung 7-11). Die gewünschte Regeltemperatur wird dagegen wesentlich schneller erreicht. Der Temperaturanstieg am Reaktoreintritt fällt darüber hinaus etwas geringer aus.



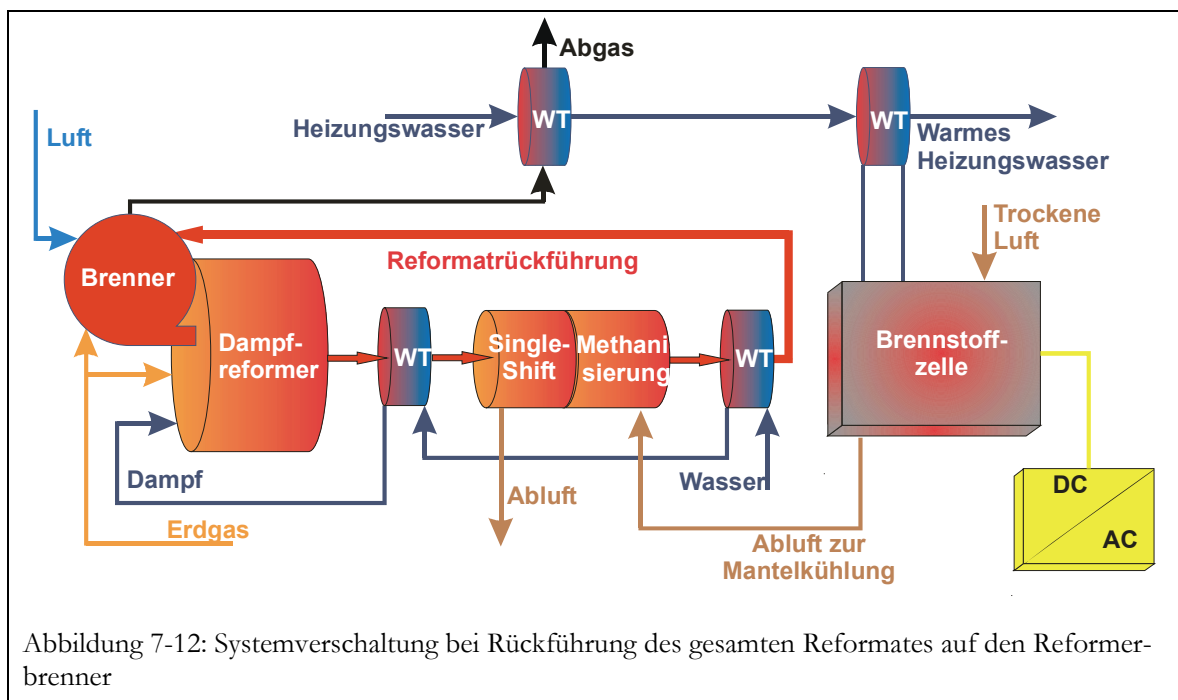
In Tabelle 7-3 sind die verschiedenen untersuchten Anfahrvarianten nochmals übersichtlich dargestellt. Zudem ist in der Tabelle die maximale Temperatur, die sich in allen Untersuchungen im Bereich der Vorwärmzone oberhalb des Reaktors befindet, angegeben. Erkennbar ist, dass diese Maximaltemperatur bei Anfahren mit und ohne Anodenrestgasaufschaltung deutlich unterschiedlich ist, aber bei den verschiedenen Anfahrvarianten mit Anodenrestgasaufschaltung nur sehr geringe Unterschiede feststellbar sind. Die maximale Wandtemperatur liegt auch beim Anfahren mit einem Mindesterdgasstrom von 100 l/h nicht höher als bei einem Leckagestrom von 30 l/h. Jedoch lässt sich mit dem höheren Leckagestrom die stationäre Regeltemperatur nicht mehr erreichen, was bereits in Kapitel 7.2 festgestellt wurde, so dass kein regelbarer Betrieb möglich ist.

Tabelle 7-3: Übersicht der untersuchten Anfahrvarianten mit der maximalen Wandtemperatur im Bereich des Reformers

	30 % Startlast				40 % Startlast			
	ohne	mit	mit	mit	ohne	mit	mit	mit
Anodenrestgasrückführung	ohne	mit	mit	mit	ohne	mit	mit	mit
Mindesterdgasstrom [l/h]	30	30	100	30	30	30	100	30
S/C-Verhältnis [-]	4	4	4	7	4	4	4	7
T _{Wand,max} [°C]	854	962	962	958	861	974	974	968

7.4 Anodenrestgasaufschaltung im Störfall

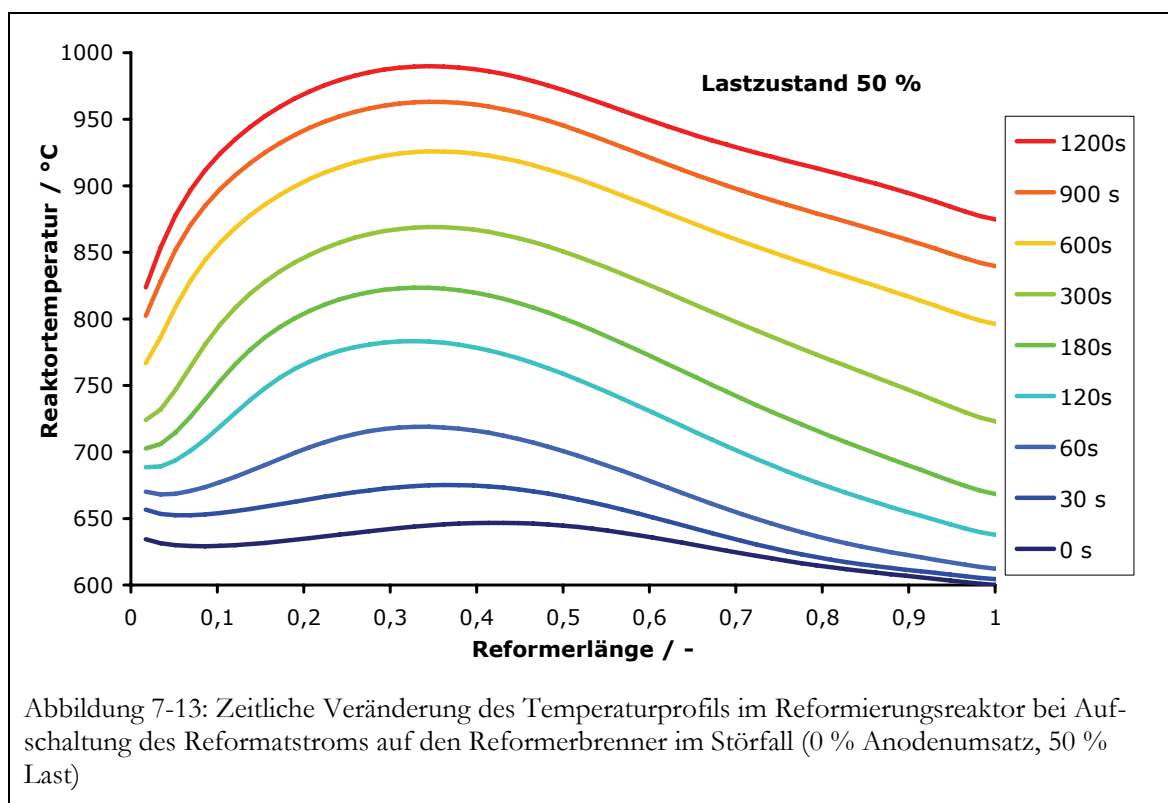
Es können im Betrieb des Brennstoffzellensystems bestimmte Störfälle auftreten, bei denen die Brennstoffzelle sofort abgeschaltet werden muss. Dies ist beispielsweise erforderlich, wenn der Wechselrichter z.B. aufgrund von Netzschwankungen ausfällt. Nach Ablauf einer Kontrollprozedur kann der Wechselrichter in der Regel nach kurzer Zeit wieder in Betrieb genommen werden. Ein Weiterbetrieb des Hausenergiesystems für einen solchen kurzzeitigen Ausfall des Wechselrichters ist dann verständlicherweise erwünscht. Bei überhöhten CO-Konzentrationen schaltet die Brennstoffzelle ebenfalls ab. Handelt es sich dabei nur um kurzzeitig erhöhte Konzentrationen, z.B. denkbar durch Ausreißer in der CO-Messung, ist ein weiterer Betrieb des Systems ebenfalls anzustreben. Auch bei diesem Szenario läuft zum Schutz der BZ eine Kontrollprozedur ab. Während dieser Ausfälle muss dann der komplette Reformatstrom auf den Brenner im Gaserzeugungssystem aufgeschaltet werden (Abbildung 7-12). Dies ist notwendig, da der Wasserstoff aufgrund gesetzlicher Bestimmungen nicht einfach über das Abgasrohr abgegeben werden kann [117].



Die Heizleistung des wasserstoffreichen Reformates zusammen mit dem Mindesterdgasstrom ist allerdings erheblich größer als die benötigte Heizleistung im Normalbetrieb des Reformers. Deshalb ist ein stationärer Weiterbetrieb der Anlage nicht mehr möglich. Durch die erhöhte Wärmezufuhr im Reformer steigen die Temperaturen im System an. Wichtig ist bei solchen Stör-

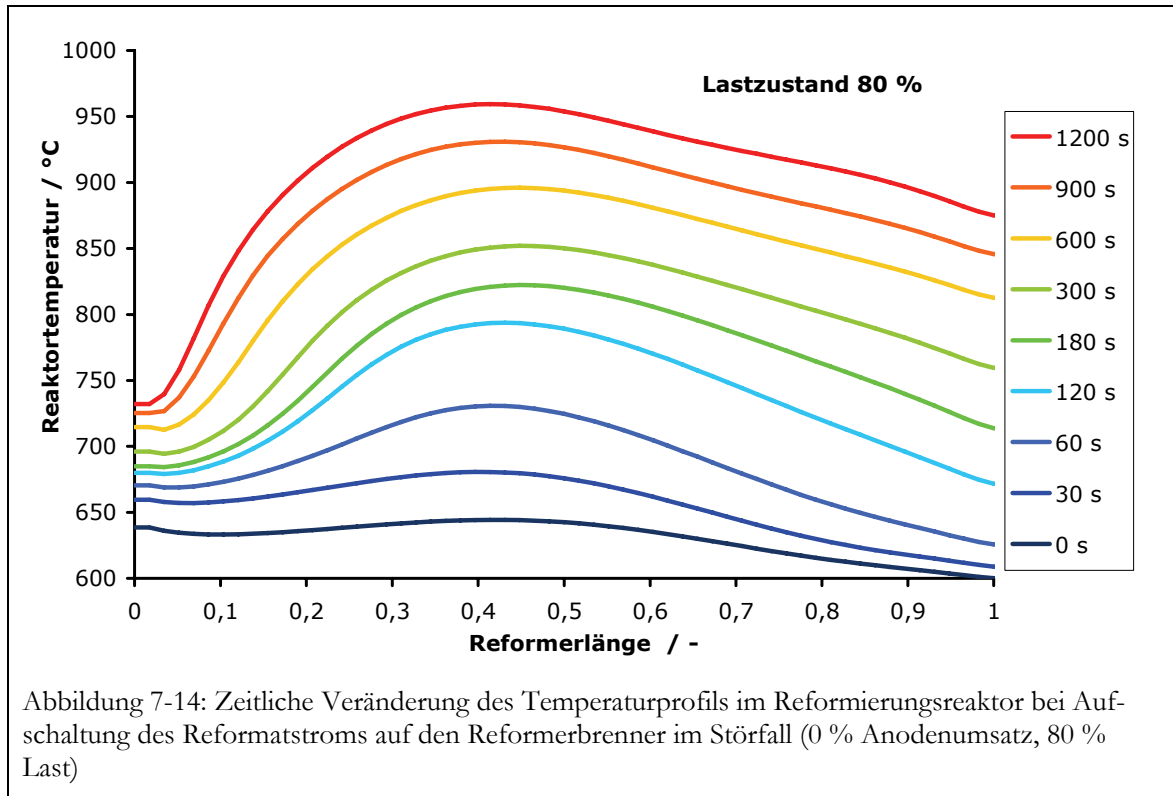
fällen daher zu wissen, welche Zeitdauer des Störfallbetriebes zulässig ist, ohne dass das System Schaden durch Überhitzung oder thermische Spannungen nimmt.

Im Störfall wird das nicht umgesetzte Reformat schlagartig auf den Brenner der Gaserzeugung gegeben. Die Regelung minimiert durch den plötzlichen Temperaturanstieg den Erdgasstrom auf den Mindeststrom; doch durch den hohen Energiegehalt des Reformatgases aufgrund des enthaltenen Wasserstoffs steigt die Temperatur im System schnell an. Zur Ermittlung der zulässigen Zeitdauer für die Rückführung des gesamten Reformatstroms auf den Reformerbrenner wird die zeitliche Temperaturänderung im System in Abhängigkeit der Ausfallzeit betrachtet. Aus Abbildung 7-13 und Abbildung 7-14 geht der zeitliche Temperaturverlauf im Reformierungsreaktor bei Reformat-Rückführung für Gaserzeugungslasten von 50 % bzw. 80 % hervor.



Anhand der Auftragungen ist zu erkennen, dass die Temperatur in der Mitte der Reformierwabe am stärksten ansteigt. Am Teststand der Firma Viessmann wird die Temperatur allerdings ausschließlich am Eintritt und am Austritt der Reaktorwabe gemessen. Dies bedeutet ein gewisses Risiko für das Testsystem, da die maximale Temperatur im Reaktor um weit über 100 K von den Temperaturen am Ein- und Austritt abweichen kann, ohne messtechnisch erfasst zu werden. Das bei der Versuchsanlage verwendete Katalysatormaterial ist laut Hersteller bis zu einer Temperatur

von maximal 800°C – 900°C einsetzbar⁴. Um einen sicheren Betrieb der Gaserzeugung zu gewährleisten wird eine maximal zulässige Temperatur von 800 °C festgelegt. Bereits 120 s nach dem Aufschalten des Anodenrestgases wird eine maximale Temperatur in der Wabe von ca. 800 °C erreicht. Somit werden nach nur wenigen Minuten Temperaturen in der Wabe festgestellt, bei denen es zu einer Schädigung des Materials kommen kann. Die Anlage muss daher bei einer Aufschaltung des gesamten Reformatstroms innerhalb einer Zeit von circa drei Minuten abgefahren werden oder in den normalen Betrieb zurückkehren.



7.5 Ergebnisse zur Anodenrestgasaufschaltung

Im Normalbetrieb muss die Anodenrestgasrückführung überwacht werden, da dieser Betriebszustand nur ab einem bestimmten Anodenumsatzes über längere Zeit möglich ist. Das Modell liefert hierzu die notwendigen Informationen, damit die Grenze des Anodenumsatzes im stationären Betrieb in Abhängigkeit von der Anodentaupunkttemperatur und der Regelbandbreite der Erdgasmenge des Reformerbrenners bestimmt werden kann. Dadurch kann für die Testsysteme der Einsatzbereich der Anodenrestgasaufschaltung genau festgelegt werden. Die Anodenrestgas-

⁴ Angaben Firma Umicore AG & Co. KG, S. Andersch, 2005.

rückführung lässt sich bei Taupunkttemperaturen ab 25 °C für alle Lastzustände bis zu Anodenumsätzen von nur 50 % realisieren, sofern sich eine minimale Erdgasmenge von 30 ℓ /h am Erdgasregelventil einstellen lässt.

Beim Anfahren erfolgt ein Temperaturanstieg im Reformierbrenner aufgrund des zurückgeführten energiereichen Reformatstroms zum Brenner. Die Höhe des Temperaturanstieges ist dabei abhängig von der Dauer der einzelnen Prozedurschritte, die während des Anfahrens durchlaufen werden, vom anfänglichen Lastzustand und dem S/C-Verhältnis. Mit dem Modell wurde der Anfahrprozess auf die maximalen Temperaturen im Bereich der Gaserzeugung untersucht. Anhand der Ergebnisse wird die Startlast auf 40 % Lastzustand, das S/C-Verhältnis auf 4 und die Sollwert für die Reaktortemperatur auf 600 °C festgelegt.

Eine weitere Untersuchung diente der Bestimmung des Temperaturanstieges im Falle einer Systemstörung, bei der der gesamte Reformatstrom im Reformierbrenner verbrannt werden muss. Die Simulationen mit dem Modell zeigten, dass die Maximaltemperatur in der Reaktormitte vorliegt, wo in den Testsystemen keine Temperaturmessungen eingebaut sind. Am Reformierreaktoreintritt hingegen ist der Temperaturanstieg erst spät festzustellen. Anhand der Berechnungen wurde die Zeitdauer des Betriebes im Störfall (vollständige Reformatrückführung) auf maximal drei Minuten festgelegt, da dann die zulässige Temperatur von 800 °C im Reaktor erreicht wird.

Die vorgestellten Untersuchungen in diesem Kapitel dienen allesamt dem Ziel der Optimierung der Sicherheit der Gaserzeugungsanlage. Mit den Simulationsrechnungen wurden die Grenzen des sicheren Betriebs der Gaserzeugungsanlage ermittelt. Es leistet damit einen großen Beitrag, da hierdurch die Prototypen des Hausenergiesystems nicht zerstört werden und gefährliche Betriebszustände im Voraus vermieden werden. Das Simulationsmodell kann neben der sicherheitstechnischen Optimierung aber auch in anderen Bereichen einen großen Beitrag zur Weiterentwicklung des Hausenergiesystems leisten. So kann mit dem Modell der Gaserzeugung auch eine energetische Optimierung erfolgen, wie im folgenden Kapitel die Untersuchung der Systemverschaltung aufzeigt.

8 Optimierung der Wärmeintegration

8.1 Aufbau, Verschaltung und Defizite des bestehenden Systems

Für eine optimale Ausnutzung des Brennstoffes muss zum einen die Verbrennung vollständig ablaufen und zum anderen die Energie zweckmäßig und effektiv genutzt werden. Die Energie, die bei der Verbrennung des Erdgases im Reformerbrenner freigesetzt wird, wärmt die Eduktströme auf die Reaktortemperatur vor und gleicht den Energiebedarf der endothermen Reaktion aus. Um die Erdgasmenge für diese Zwecke zu minimieren, sind interne Verschaltungen der Stoffströme im aktuellen System bereits vorhanden.

Der Aufbau der bisherigen Prototypen weist in einigen Bereichen noch erhebliches Verbesserungspotential auf, durch das sich der Wirkungsgrad der Gaserzeugungseinheit weiter steigern ließe.

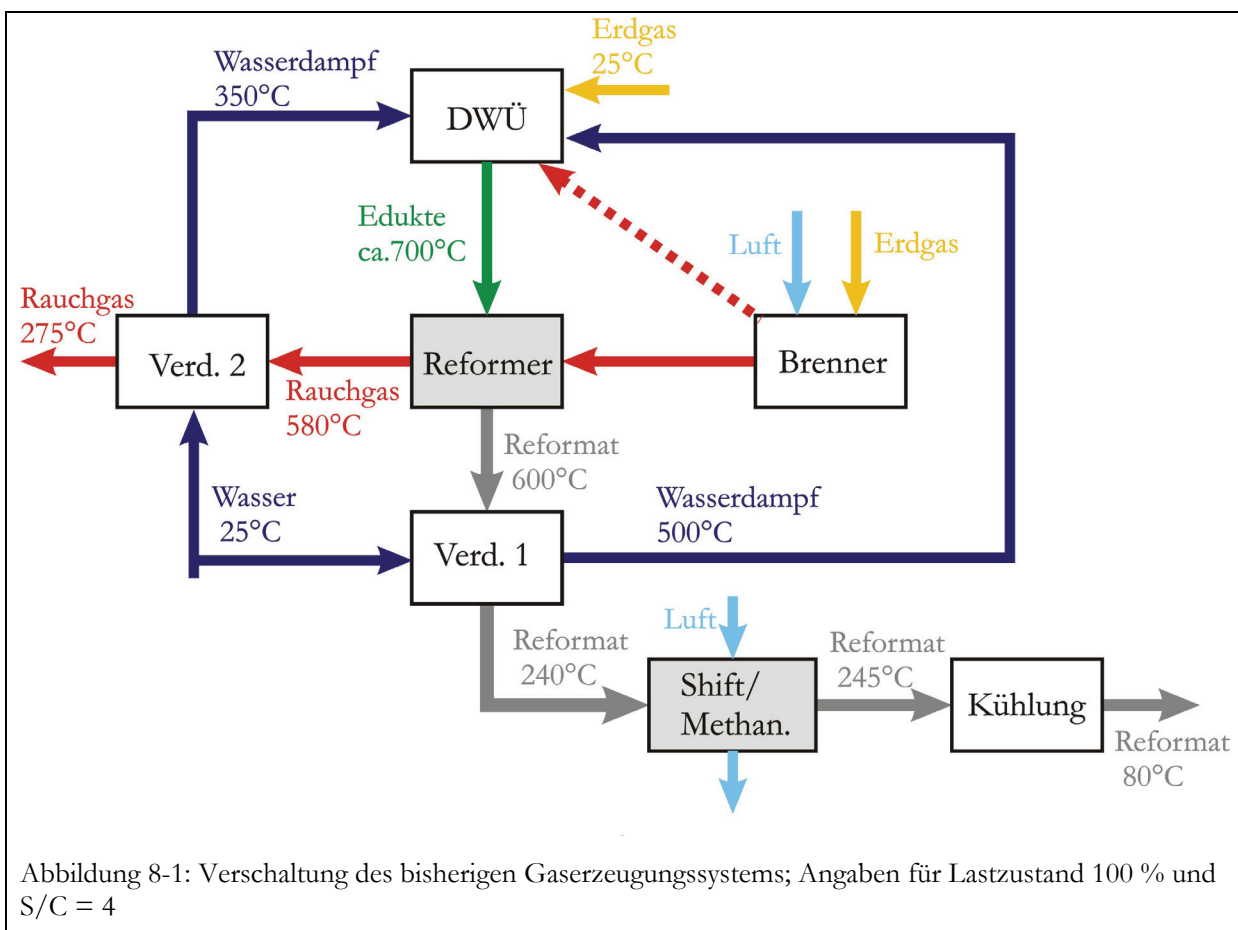
- Hohe Oberflächentemperaturen verursachen an den Systemaußenwänden große Wärmeverluste. Diese machen aufwändige Isolierungen notwendig, welche sowohl die Kosten steigern als auch das Systemvolumen erhöhen.
- Da der Vordruck aus der Erdgasleitung lediglich ca. 0,04 bar (Überdruck) beträgt, ist ein Gebläse notwendig um den Druckverlust der Rohrleitungen und Katalysatorstufen auszugleichen. Das Gebläse stellt wiederum einen elektrischen Verbraucher dar, der den Gesamtwirkungsgrad mindert. Zudem ist das Gebläse ein sicherheitstechnisch aufwendiges Gerät, das entsprechende, kostspielige Regelungstechnik erforderlich macht⁵.
- Eine weitere Schwachstelle ist der Eduktverdampfer 2. Das Prozesswasser wird in einem geometrisch und thermodynamisch ungünstigen Bauteil verdampft. Es handelt sich bei diesem Verdampfer um Kreuzstromverdampfer, wodurch die Energie der heißen Rauchgas- und Reformatströme nicht optimal ausgenutzt wird. Das Rauchgas tritt aus dem Verdampfer 2 mit über 200 °C aus, was erhebliche Energieverluste über das Abgas verursacht (Rauchgasverlust).
- Zusätzlich ergibt sich ein Problem aufgrund der Konstruktion des Eduktverdampfers 2. Durch wechselnde Flüssigkeitsstände im Verdampfer, kann die Benetzung von heißen Verdampferwänden auftreten, weshalb es zu spontaner Verdampfung und Siedeverzügen kommen kann. Hieraus ergeben sich Druckstöße, die sich durch das ganze System fortpflanzen und im Extremfall zum Abschalten der Brennstoffzelle führen.

⁵ Information Firma Viessmann, S. Faulhaber, 2004.

- Die drei Reaktionsstufen sind ringförmig und daher nicht sehr kompakt aufgebaut, so dass große Hohlvolumina im System vorhanden sind. Dadurch ergeben sich große äußere Oberflächen mit entsprechenden Wärmeverlusten. Einzelne Apparate sind sehr aufwendig gefertigt, was die Anforderung an die Fertigungsqualität und somit die Produktionskosten eines solchen Systems stark erhöht.

In Folge der genannten Defizite liegt der Wirkungsgrad des Gaserzeugungssystems deutlich unterhalb der selbst gesteckten Ziele der Firma Viessmann. Um das vorhandene Potential der Gaserzeugung voll ausschöpfen zu können, muss eine komplette Umgestaltung der Gaserzeugungseinheit erwogen werden.

Auf Grundlage einer Pinch-Analyse der Prozessschritte der Gaserzeugung und Erstellung eines Wärmeübertragernetzwerkes unter den Randbedingungen des aktuellen Systems (siehe Abbildung 8-1) wird im Folgenden eine verbesserte Systemverschaltung und daraus resultierend eine alternative Konstruktion für die Gaserzeugungseinheit vorgestellt.



8.2 Verbesserung der Systemverschaltung

8.2.1 Pinch-Analyse des Gaserzeugungsprozesses

Die Pinch-Methode ist eine thermodynamische Methode zur Erstellung der optimalen Energieversorgung für jeden Prozess [118]. Alle Prozessströme werden dabei mit ihren Anfangs- und Endtemperaturen sowie mit den Produkten aus spezifischer Wärme und Massenströmen oder ihren Verdampfungs- bzw. Kondensationsleistungen erfasst. Ströme, die erwärmt werden sollen, werden dabei als *kalte* Ströme, die abgekühlt werden müssen, als *heiße* Ströme bezeichnet. Die Einzelströme werden zu einer heißen und einer kalten Summenkurve addiert und im Temperatur-Energiefluss-Diagramm dargestellt. Diese Summenkurven (*Composite Curves*) stellen den kumulierten Kühlbedarf und den kumulierten Heizbedarf des Prozesses auf den jeweiligen Temperaturniveaus dar.

Die Summenkurven lassen sich entlang der Energiefluss-Achse beliebig verschieben. Der Abstand der beiden Kurven auf der Temperaturachse zeigt die für die Wärmeübertragung zur Verfügung stehende Temperaturdifferenz. Am *Pinch* nähern sich die beiden Summenkurven bis auf die minimale Temperaturdifferenz. In dem Bereich, in dem sich die beiden Kurven überlappen, kann Prozesswärme durch internen Wärmeaustausch zurück gewonnen werden. Dazu erfolgt eine Wärmeübertragung von heißen Strömen an die kalten Ströme. Die restliche Erwärmung der kalten Ströme muss mit heißen Betriebsmitteln (Dampf, Brenner) und die übrige Abkühlung der heißen Ströme muss mit kalten Betriebsmitteln (Kühlwasser, Kältemittel) durchgeführt werden.

Bevor die Pinch-Analyse durchgeführt werden kann, muss der Referenzzustand des Systems über die wesentlichen Prozessgrößen vorgegeben werden [119]:

- Der Erdgasstrom in den Reformier wird über den Lastfall festgelegt. Der Lastzustand wird für die Analyse auf 100 % festgesetzt.
- Das gewählte S/C-Verhältnis bestimmt die zuzuführende Wassermenge und somit die Gesamtmenge und Zusammensetzung des Eduktstroms und wird mit $S/C = 4$ vorgegeben.
- Die Austrittstemperatur des Reformiers ist ein wichtiger Parameter, da sie auf das gesamte Temperaturniveau im Reaktor und die Gaszusammensetzung am Reaktorausritt maßgeblichen Einfluss hat. Sie wird auf 600 °C fixiert, da bei dieser Temperatur die CO-Konzentration nach der Shift-Stufe ausreichend niedrig ist [16, 40].

Zur Entwicklung der optimalen Wärmeverschaltung wird keine Anodenrestgas-Aufschaltung berücksichtigt, da sich die Wärmeübertragung im Brennraum durch Strahlung und Konvektion nur gering ändert (s. Kap. 7.2). Allerdings werden die realen Verhältnisse im System berücksichtigt. Dazu zählen die polytropen Reaktionsbedingungen. Der bereits festgestellte Temperaturabfall im Reaktor von ca. 700 °C auf 600 °C wird auch für eine veränderte Systemverschaltung an-

genommen, da die Art der Reaktorbeheizung nicht geändert wird. Gleiches gilt für die Shift- und Methanisierungsstufe.

LINNHOF gibt für die Wärmeübertragung von rauchgasbeheizten Prozessströmen im industriellen Maßstab ein ΔT_{\min} von 40 K an [119]. Da auf Grund des kleinen Maßstabs des Gaserzeugungssystems mit Nichtidealitäten z. B. in der Strömungsgleichverteilung zu rechnen ist und viele Prozessströme gasförmig und die Wärmeübergangskoeffizienten niedrig sind, ist eine Mindesttemperaturdifferenz für den Wärmeaustausch am Pinch von mindestens 50 K technisch sinnvoll.

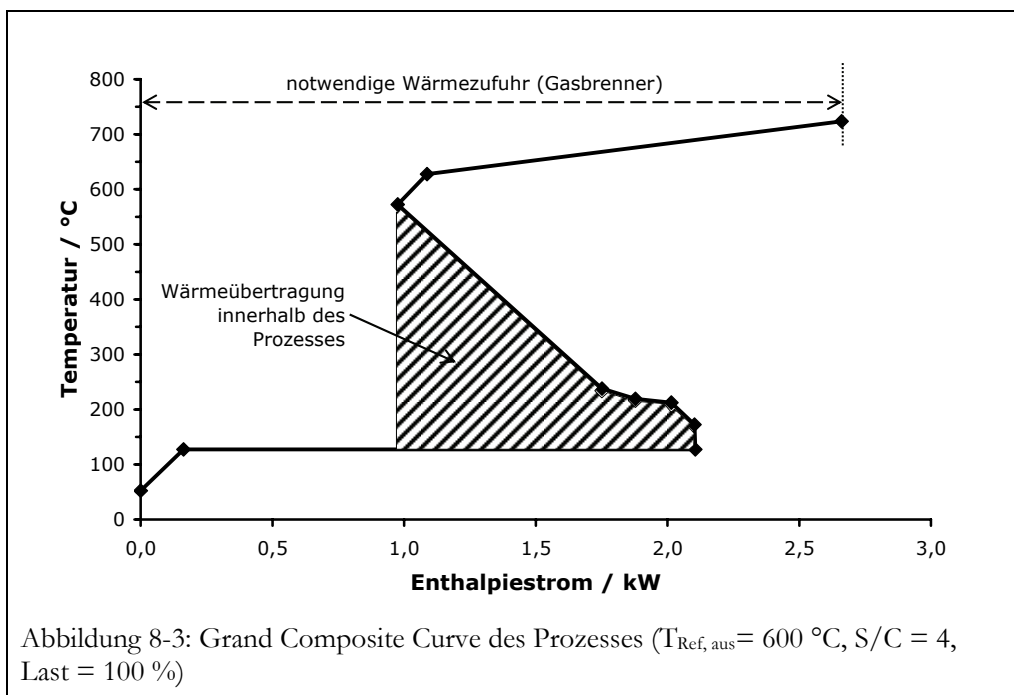
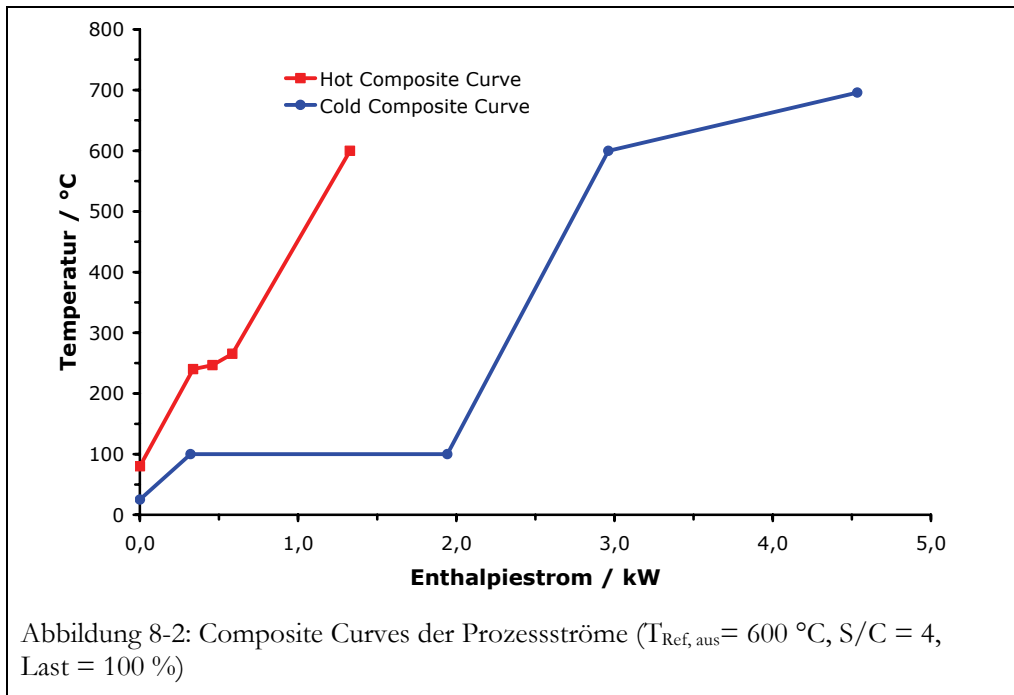
Die Eintrittstemperatur des Wassers wird auf 25 °C festgelegt. Da das Prozesswasser jedoch entsalzt werden muss, ist eine Rückgewinnung und Wiederverwendung denkbar. Die Wassereintrittstemperatur würde sich dann allerdings auf bis zu 80 °C erhöhen. Da jedoch keine Angaben über die eventuell nötige Zudosierung von Frischwasser vorliegen, wird die mögliche Wasserrückführung nicht betrachtet.

Für die betrachteten Prozessströme ergeben sich unter Verwendung der in Kap. 4 vorgestellten Modelle für Reformierung, Shift-Stufe und Methanisierung sowie der genannten Vorgaben die in Tabelle 8-1 aufgeführten Ein- und Austrittstemperaturen sowie die zu übertragenden Wärmemengen.

Tabelle 8-1: Auflistung der heißen und kalten Prozessströme im Gaserzeugungsprozess

Prozessströme	T_ein [°C]	T_aus [°C]	H_Strom [kW]	Strom-Nr.
Vorwärmung Reformer-Erdgas	25	696	-0,411	1
Wasser-Erwärmung	25	100	-0,274	2
Wasser-Verdampfung	100	100	-1,623	2
Wasser-Überhitzung	100	696	-0,849	2
Reformierungsreaktion	696	600	-1,379	3
Reformat Zwischenkühlung	600	240	0,800	4
Shift-Reaktion	240	265	0,859	4
Reformat Zwischenkühlung n. Shift	265	240	0,112	4
Methanisierungsreaktion	240	247	0,077	4
Reformat Abkühlung auf BZ-Temp.	247	80	0,413	4

Die Composite Curves in Abbildung 8-2 zeigen, dass der Pinch-Point bei der niedrigsten Prozessstemperatur liegt. Es handelt sich also um ein so genanntes *Threshold-Problem*, hier im Besonderen um ein *Hot End-Problem*. Hierbei können theoretisch alle heißen Prozessströme ihre Energie ohne Einschränkungen an die kalten Prozessströme abgeben. Aus der Grand-Composite-Curve (Abbildung 8-3) lässt sich unmittelbar ablesen, welche zusätzlich benötigte Energie durch Heizmedien zur Verfügung gestellt werden muss. Da für die Reformierung ohnehin Erdgas benötigt wird, bietet sich die zusätzliche Beheizung über Erdgas an.



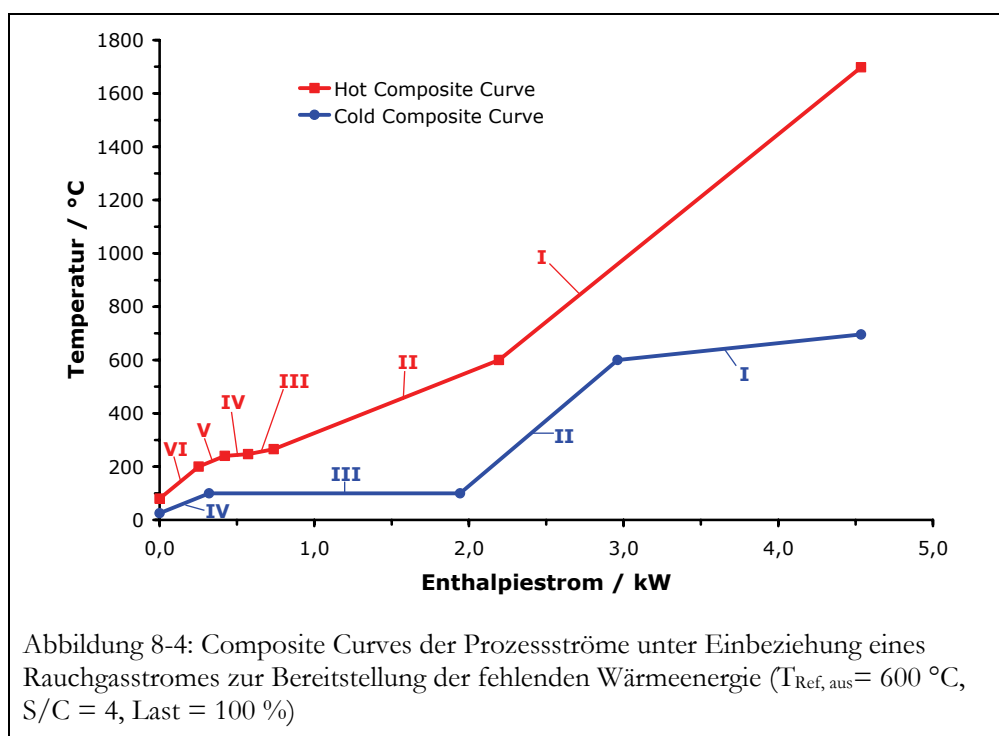
8.2.2 Erstellen eines neuen Wärmetauschernetzwerks

Bevor nun das Wärmeübertragernetzwerk erstellt wird, wird betrachtet, wie sich die heiße Stromsummenkurve verändert, wenn zur Beheizung ein Rauchgasstrom durch Erdgasverbrennung berücksichtigt wird. Die Austrittstemperatur des Rauchgases wird in Anlehnung an den bisherigen Prozess auf 200 °C festgesetzt. Die verbleibende Rauchgaswärme kann im Heizungskreislauf

zur Erwärmung des Wassers oberhalb der Brennstoffzellentemperatur dienen. Die benötigte Rauchgasmenge für den Prozess ergibt sich aus der Temperaturdifferenz zwischen adiabater Verbrennungstemperatur und festgelegter Austrittstemperatur sowie der vom Prozess benötigten Wärmemenge.

Durch das Einfügen des Rauchgasstromes verläuft die heiße Stromsummenkurve in einigen Bereichen etwas flacher und nähert sich mehr der kalten Stromsummenkurve an, wie Abbildung 8-4 zeigt. Dennoch bleibt die Mindesttemperaturdifferenz bei der niedrigsten Systemtemperatur bestehen. Das Wärmübertragernetzwerk kann somit unter Berücksichtigung des Rauchgasstromes und der folgenden Überlegungen aufgebaut werden:

Die Shift- und Methanisierungsreaktoren werden bei der Erstellung der Wärmeübertragernetzwerkes außen vor gelassen, da die beiden Reaktionsstufen temperaturempfindlich sind. Speziell die Methanisierung neigt schon bei geringfügig erhöhter Temperatur zum Durchgehen. Aus diesem Grund wird eine regelbare Kühlung mit Luft anstelle einer Wärmekopplung mit anderen Prozessschritten eingeführt. Zudem ist die Energie, die durch die Shift- und Methanisierungsreaktion frei gesetzt werden, verhältnismäßig gering.



Die Reformierungsreaktion kann aufgrund des sehr hohen Temperaturniveaus von $600 \text{ °C} - 700 \text{ °C}$ nur vom Rauchgas beheizt werden. Ebenso ist die Erhitzung der Edukte auf die vorgegebene Reformereintrittstemperatur ($\sim 700 \text{ °C}$) nur durch das Rauchgas möglich. Nach dem Reformierungsreaktor muss das Reformat auf die festgelegte Eintrittstemperatur der Shift-

Stufe von 240 °C abgekühlt werden. Nach der Methanisierung erfolgt eine weitere Absenkung der Temperatur auf 80 °C. Diese Ströme können somit zur Eduktvorwärmung genutzt werden.

Zur Vereinfachung der Systemtechnik soll das Verdichten des Reformers-Erdgases mit einer Dampfstrahlpumpe möglich sein, da diese den Erdgasstrom proportional zum Dampfstrom einstellt und keine zusätzliche Regelung benötigt. Hierbei ist zu beachten, dass das in die Dampfstrahlpumpe eintretende Wasser vollständig verdampft und überhitzt ist, damit bei der Ansaugung des Erdgasstroms keine Kondensation erfolgt.

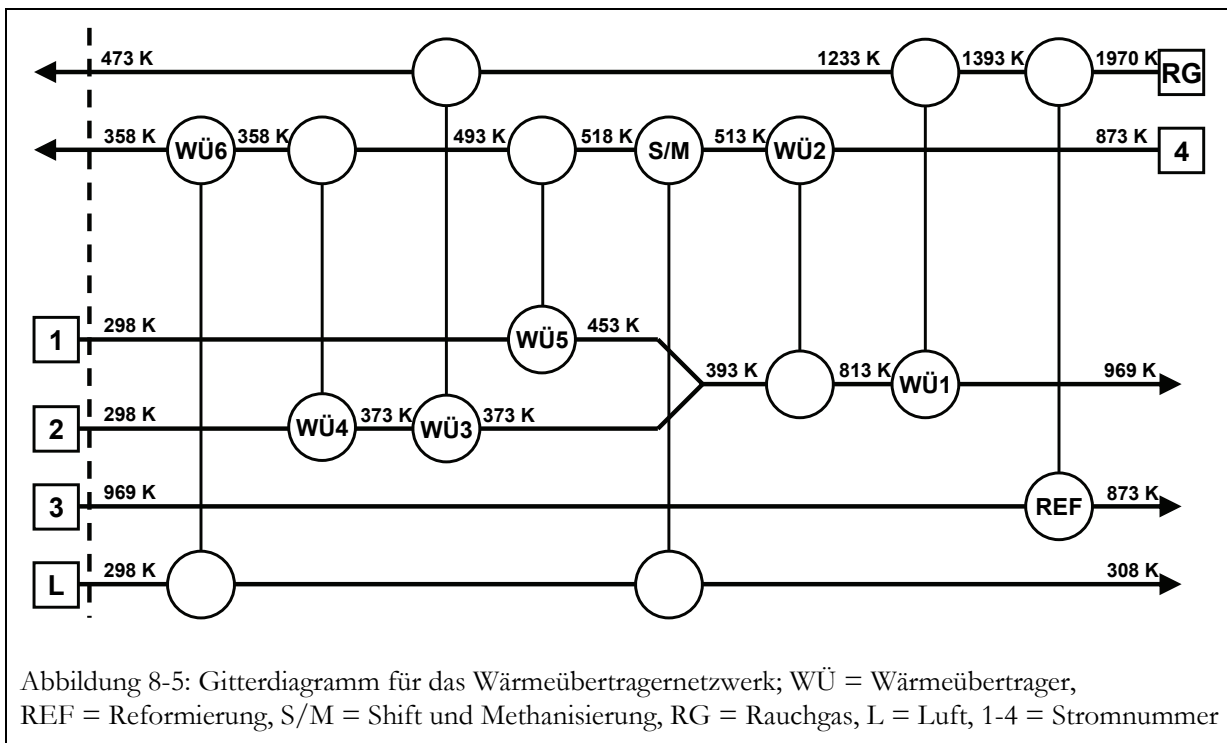
Um die Temperaturfenster der Abkühlungen des Reformats vom Reformierungsreaktor zum Eintritt Brennstoffzelle möglichst effektiv zur Eduktvorwärmung (25 – 700 °C) zu nutzen, sollte das Wasser vor Eintritt in die Dampfstrahlpumpe nicht überhitzt werden. Zudem bietet sich an, das Erdgas mindestens bis auf die Dampftemperatur vorzuwärmen. Es wurde dazu eine Vorwärmtemperatur des Erdgases von 180 °C willkürlich festgelegt.

Tabelle 8-2: Abschnitte der Composite Curves mit den überlagerten Prozessströmen

Bereiche	Bezeichnung der überlagerten Ströme
a) kalte Ströme	
I	Reformer-Erdgas + Wasserdampf + Reformierungsreaktion
II	Reformer-Erdgas + Wasserdampf
III	Wasser-Verdampfung
IV	Reformer-Erdgas + Wasser
b) heiße Ströme	
I	Rauchgas
II	Rauchgas + Zwischenkühlung Reformat
III	Rauchgas + Zwischenkühlung Reformat + Shift-Reaktion + Zwischenkühlung nach Shift-Stufe
IV	Rauchgas + Zwischenkühlung Reformat + Shift-Reaktion + Zwischenkühlung nach Shift-Stufe + Methanisierung + Abkühlung Reformat
V	Rauchgas + Abkühlung Reformat
VI	Abkühlung Reformat

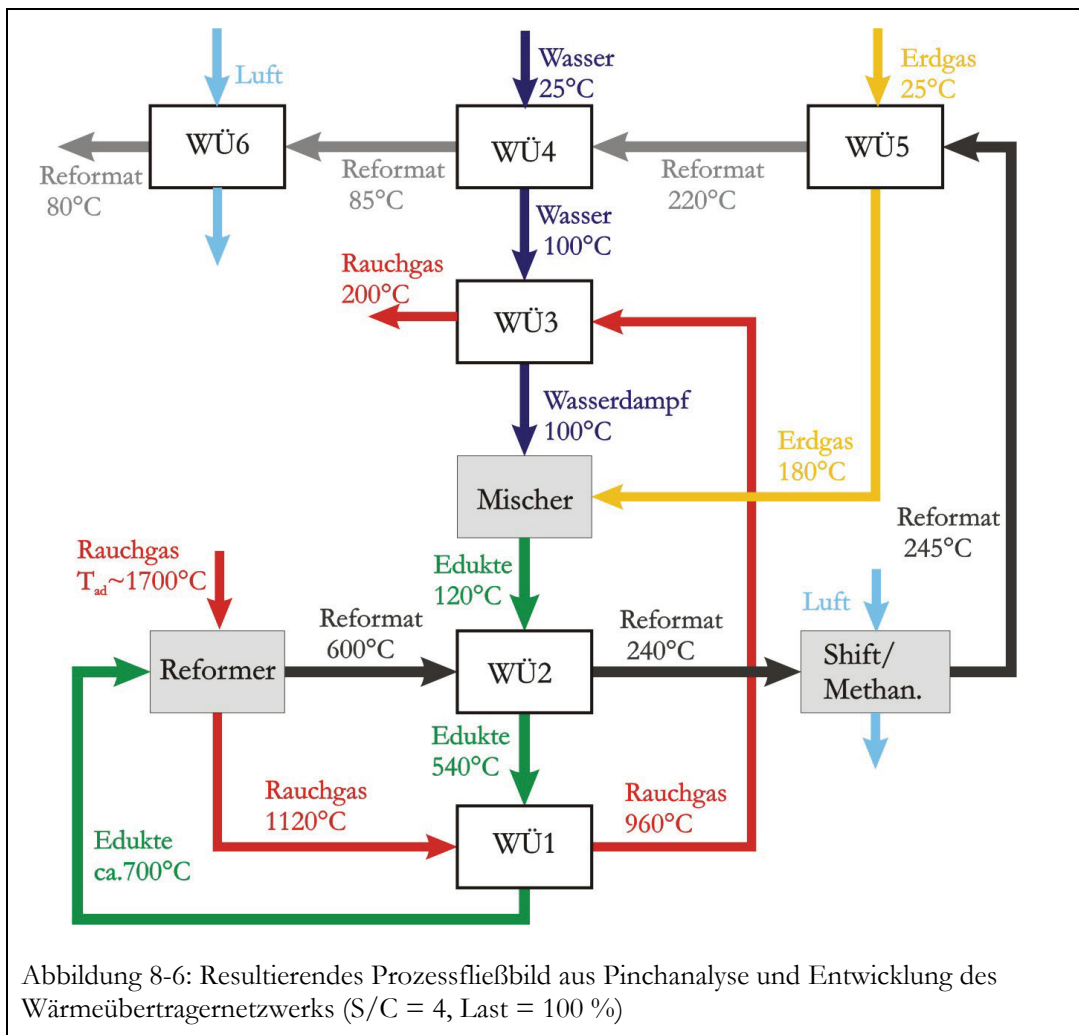
Bereits überschlägige Abschätzungen ergeben, dass die abgegebene Wärmeenergie des Reformatsstroms zwischen Shiftreaktor (240 °C) und Brennstoffzelle (80 °C) nicht ausreicht um das Wasser vollständig zu verdampfen. Daher muss das bereits teilweise abgekühlte Rauchgas den restlichen Energiebeitrag zur Verdampfung des Wassers liefern.

Durch die festgelegte Austrittstemperatur des Rauchgases von 200 °C wird eine hinreichende Temperaturdifferenz im Verdampfer selbst bei erhöhtem Systemdruck gewährleistet. Später wird gezeigt, dass die im Rauchgas verbleibende Energie teilweise über eine Brennerluftvorwärmung zurück gewonnen werden kann. Anhand der genannten Überlegungen und Randbedingungen ergibt sich das resultierende Wärmeübertragernetzwerk (Abbildung 8-5) und das Prozessfließbild (Abbildung 8-6).



Das Rauchgas beheizt zunächst den Reformer und die Erwärmung der Edukte auf Reaktoreintrittstemperatur (WÜ1) bevor es das vorgewärmte Wasser vollständig verdampft (WÜ3). Im Wärmeübertrager WÜ4 wird das eingesetzte Prozesswasser von 25 °C auf 100 °C erwärmt, jedoch nicht verdampft. Als Heizstrom wird das Reformat nach Austritt Methanisierung und Erdgasvorwärmung (WÜ5) genutzt. Die Wärmeübertragung im WÜ4 reicht nicht zur geforderten Abkühlung des Reformats auf die Brennstoffzelleneintrittstemperatur (80 °C). Daher wird im Modell der Wärmeübertrager WÜ6 eingeführt, der diese Restabkühlung durch Luft realisiert. Real dürften sich hingegen Wärmeverluste ergeben, die der Leistung der Kühlung an dieser Stelle entsprechen. Somit dürfte diese zusätzliche Abkühlung entfallen. Die weitere Überhitzung des Eduktstroms (Wasser/Erdgas) erfolgt durch Abkühlen des Reformats auf Shift-Eintrittstemperatur (WÜ2). Eine Kopplung mit einem nicht frei regelbaren Prozessstrom kann nicht zur Kühlung der Shift- und Methanisierungsreaktion eingesetzt werden, da vor allem die Methanisierung sehr empfindlich auf Änderungen der Eintrittstemperaturen reagiert und sogar zum durchgehen neigt.

Daher wird Luft als Kühlmedium verwendet. Die notwendige Luftmenge ist dabei von der Eintrittstemperatur und der zulässigen Erwärmung der Luft abhängig.



Durch die Bestimmung von optimalen Betriebsparameter und Betriebsweisen, kann das Potential des Gaserzeugungssystems mit der neuen Verschaltung der Stoffströme aufgezeigt werden.

8.2.3 Bestimmung der optimalen Betriebsparameter und Betriebsweisen

Generelles Ziel der Gaserzeugung ist die Bereitstellung von Wasserstoff für die Brennstoffzelle. Die Herstellung des Wasserstoffs soll dabei so effektiv wie möglich erfolgen. Hierzu kann als Kennzahl der Wirkungsgrad der Gaserzeugung in Analogie zum Reformerwirkungsgrad herangezogen werden:

$$\eta_{\text{Gaserzeugung}} = \frac{\dot{n}_{H_2, \text{Austritt}} \cdot H_{u, H_2}}{(\dot{n}_{CH_4, \text{Brenner}} + \dot{n}_{CH_4, \text{Reformer}}) \cdot H_{u, CH_4}} \quad (8-1)$$

Zur Maximierung des Wirkungsgrades werden verschiedene Betriebsparameter analysiert. Die Betriebsparameter werden dazu in bestimmten, technisch realisierbaren Bereichen variiert um einen Satz von Parametern zu finden, der den höchsten Wirkungsgrad für die Gaserzeugung aufweist.

Wie aus Gleichung (8-1) ersichtlich ist, sind zur Erreichung dieses Zieles die beiden folgenden Wege denkbar:

1. die Vergrößerung des Umsatzes der Edukte zu Wasserstoff
2. die Verringerung des generellen Energiebedarfs sowie der Energieverluste

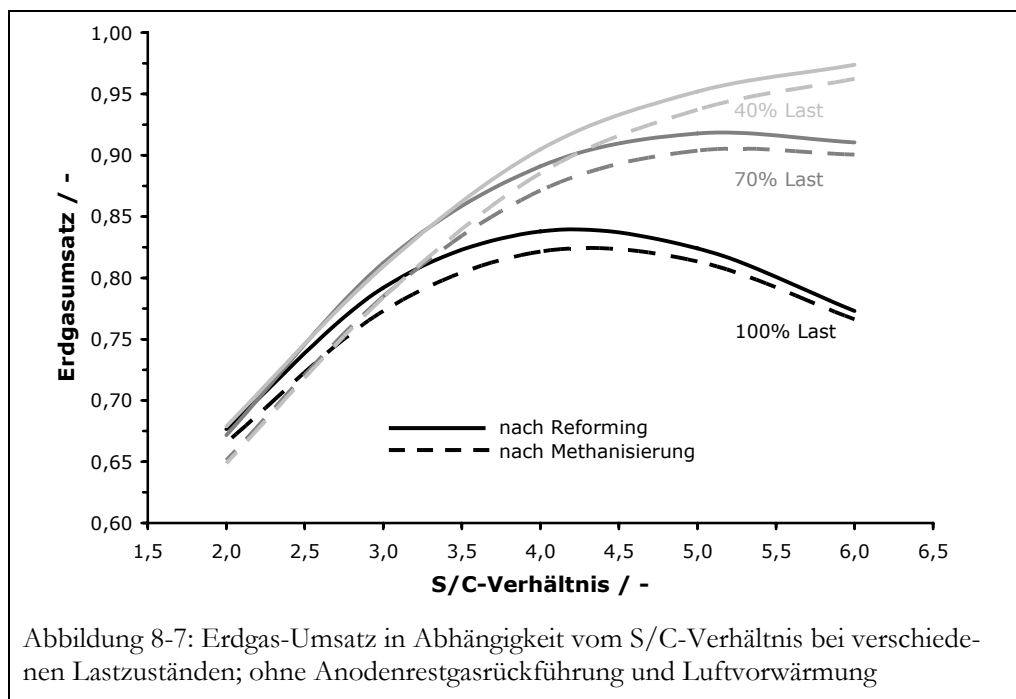
Mit der zuvor vorgestellten neuen Systemverschaltung werden nachstehende Betriebsparameter variiert und Betriebsweisen überprüft:

- S/C-Verhältnis
Das Verhältnis der Edukte beeinflusst die Lage der Gleichgewichte der einzelnen Reaktionen. Ebenso wirkt ein hohes S/C-Verhältnis durch den erhöhten Massenstrom im Reaktor auch als thermischer Puffer, der z.B. in den exothermen Shift- und Methanisierungsstufen den Temperaturanstieg des Reformatstroms begrenzt.
- Reformer-Austrittstemperatur
Diese beeinflusst über die Reaktionskinetik die Lage des Gleichgewichtes und bestimmt somit erheblich den Umsatz im Reformer. Gleichzeitig beeinflusst die Reaktortemperatur auch den Energieeintrag in den Reaktor. Je höher die Reaktionstemperatur, desto mehr Erdgas wird benötigt, um die Rauchgastemperatur im Brennraum entsprechend anheben zu können.
- Dampfstrahlpumpe zur Systemdruckerhöhung
Ein gewisser Vordruck der Edukte ist nötig zur Kompensation der Druckverluste im Gaserzeugungssystem. Für das Erdgas wird hierzu bisher ein Gebläse genutzt, welches sicherheitstechnisch und regelungstechnisch sehr aufwendig ist. Mit der Dampfstrahlpumpe könnte das Gebläse ersetzt werden und ein höherer Systemdruck realisiert werden, der auch an der Brennstoffzelle Vorteile bieten würde.
- Brennerluftvorwärmung
Damit eine hohe Stromkennzahl und ein hoher Wirkungsgrad für die Gaserzeugung erreicht werden, sollte das Gaserzeugungssystem möglichst wenig Abwärme produzieren. Hierzu sollen die Energieströme möglichst intern verschaltet werden. Eine Luftvorwärmung kann erheblich zur Reduktion der Verlustwärme und zur Verringerung des Energiebedarfs beitragen.
- Anodenrestgasnutzung
Das Anodenrestgas (ARG) kann wie bereits in Kap.7.1 erwähnt zur internen Energieverschaltung genutzt werden. Für die überarbeitete Systemverschaltung ist zu prüfen, ob die durch die ARG-Aufschaltung gelieferte Energie im System abgenommen werden kann.

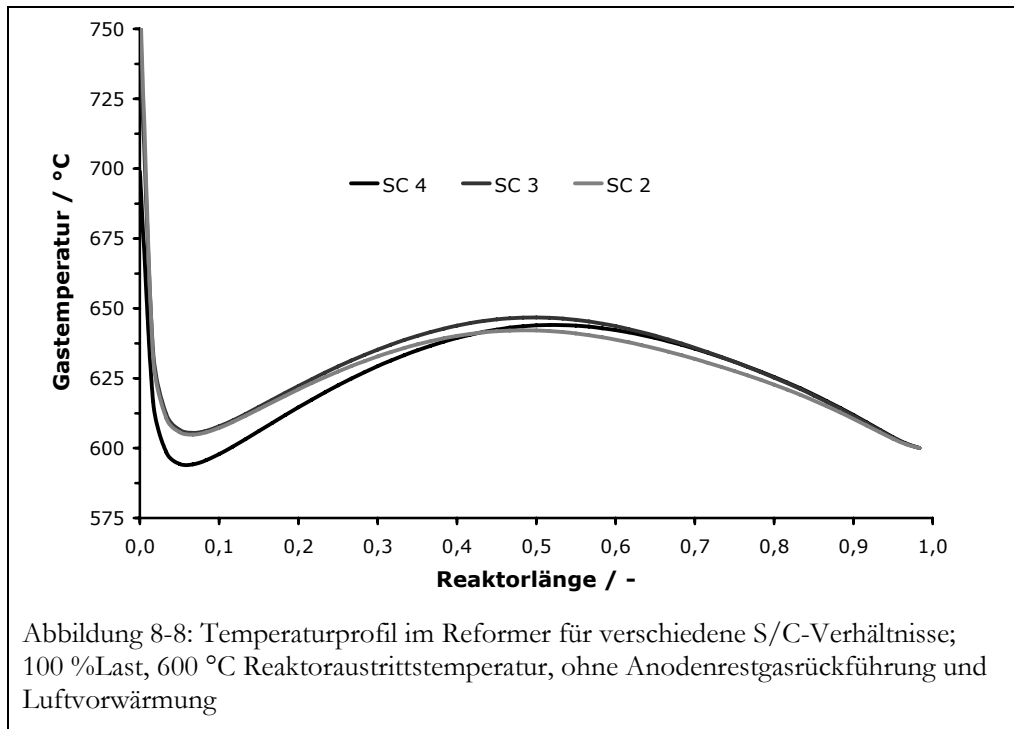
8.2.3.1 Einfluss des Steam to Carbon – Verhältnisses (S/C)

Über das S/C- Verhältnis lässt sich Einfluss auf die Reformierungsreaktion und den Energiehaushalt des Gaserzeugungssystems nehmen. Je mehr Wasserdampf dem Reformier im Verhältnis zum Erdgas zugeführt wird, desto größer wird der Umsatz im Reformier. Andererseits wird für die Verdampfung und Überhitzung des Wasserdampfes auf Reaktortemperatur viel Energie benötigt.

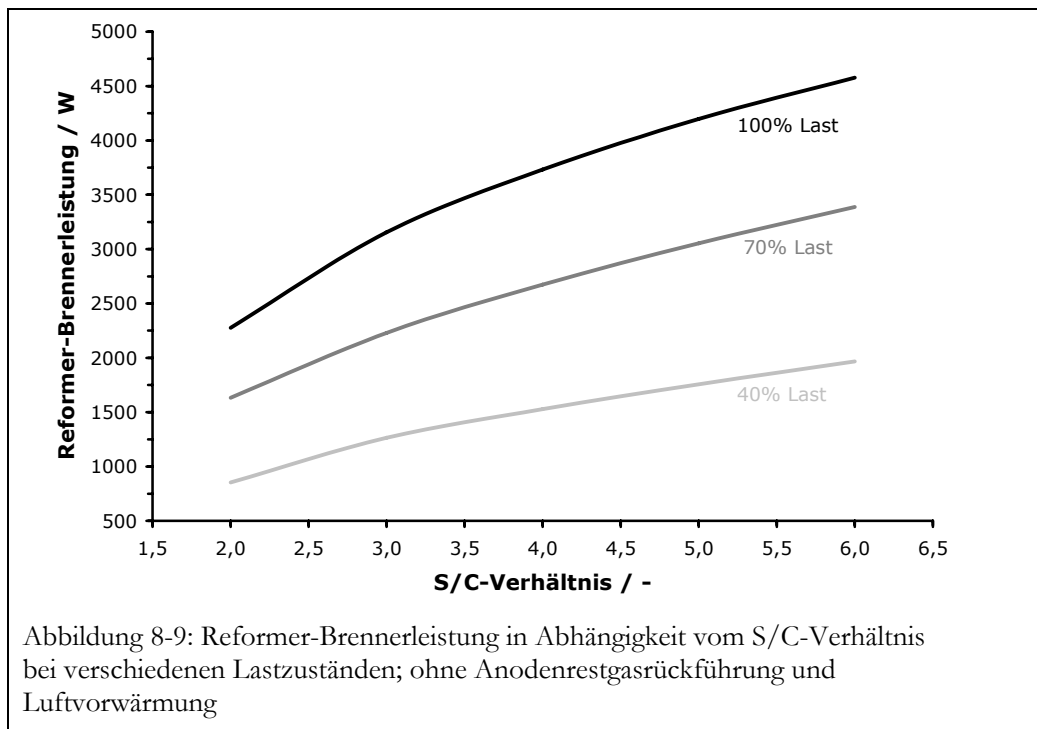
Betrachtet man die Reaktion der Reformierung (s. Kap. 4.4.3) so sollte der Umsatz mit steigendem S/C stetig zunehmen, da das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben wird. Tatsächlich stellt sich jedoch kein stetig steigender Wasserstoffanteil mit zunehmenden S/C ein. Vielmehr ergibt sich eine parabelförmige Kurve (siehe Abbildung 8-7). Dieser Parabelverlauf erklärt sich durch Probleme beim Energieeintrag in den Reformier-Katalysator.



Je größer das S/C-Verhältnis, desto schneller läuft die Reaktion am Reaktoreintritt ab und umso größer ist der Temperaturabfall an dieser Stelle aufgrund der endothermen Reaktion (Abbildung 8-8). Dies führt dazu, dass der maximal mögliche Energieeintrag aus dem Brennraum nicht ausreicht, um die Temperatur auf einem hinreichend hohem Niveau zu halten. Am Reaktorausstritt wird die Temperatur zwar auf einen festgelegten Wert geregelt, dennoch ergeben sich leicht unterschiedliche Maxima in den Temperaturprofilen bei verschiedenen S/C-Verhältnissen. Bei kleineren Lastzuständen der Gaserzeugung ist dieser Einfluss weniger ausgeprägt. Wegen des insgesamt geringeren Energiebedarfs für die Reaktion wird der kritische Energieeintrag erst bei sehr hohen S/C-Werten ($S/C > 7$) erreicht.

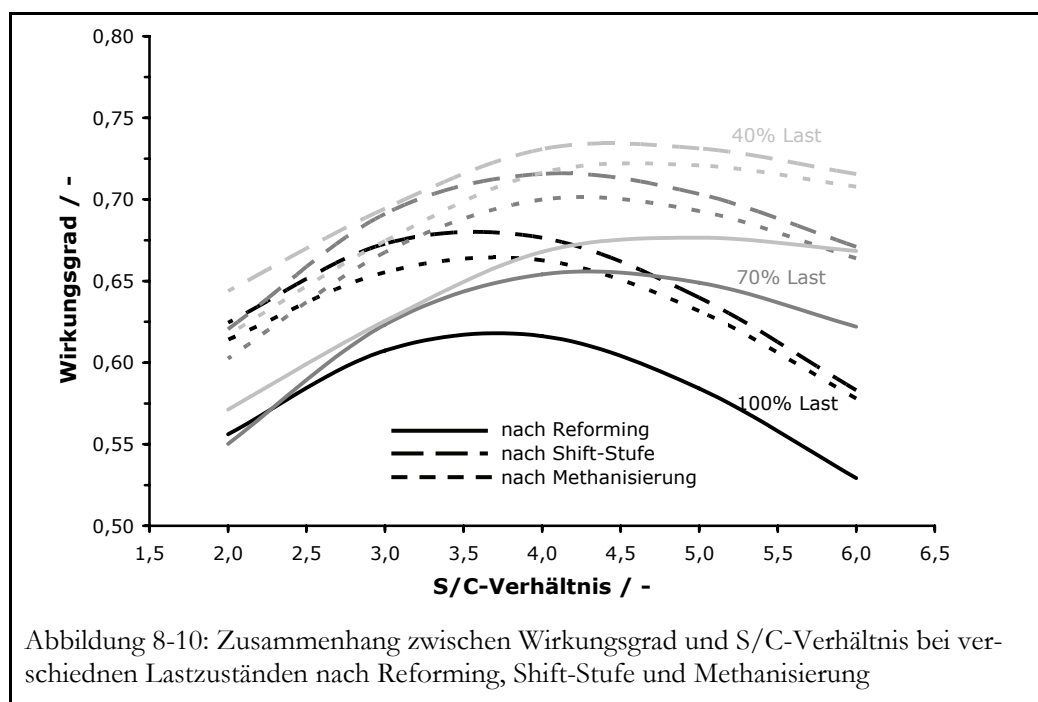


Die für die Reformierung benötigte Brennerleistung nimmt steigendem S/C stetig zu, da mehr Wasser erwärmt, verdampft und überhitzt werden muss (Abbildung 8-9). Zu hohen S/C-Verhältnissen hin wird diese Zunahme der Brennerleistung etwas geringer, da der Umsatz und somit die benötigte Reaktionsenergie nicht mehr so stark ansteigt.



Anhand von Gleichung (8-1) ist zu erkennen, dass der Umsatz allein in den Zähler der Wirkungsgrad-Definition einfließt. Die Erdgasmenge für den Reformerbrenner geht hingegen zusammen mit der Reformier-Erdgasmenge in den Nenner der Definition ein. Da der Erdgasstrom in den Reformier etwa doppelt so groß ist wie der Brenner-Erdgasstrom ($R/B\text{-Verhältnis} \geq 2$), wirken sich Veränderungen der Brennerleistung und somit des Brenner-Erdgasstroms nicht so stark auf den Wirkungsgrad aus.

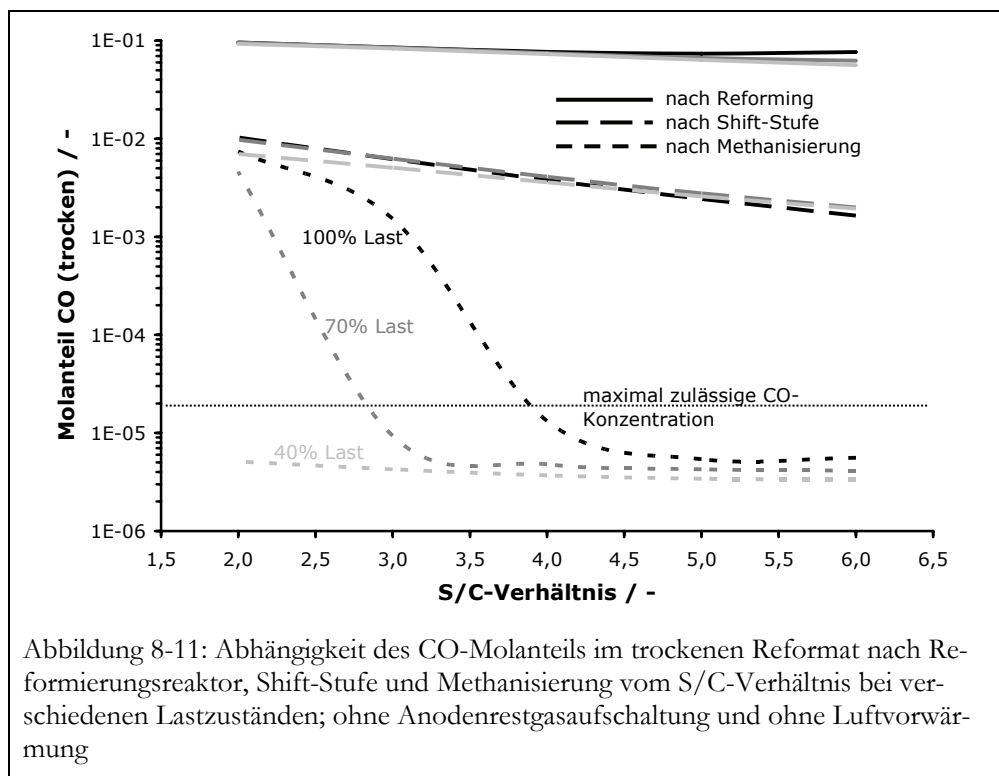
Der Wirkungsgrad wird also deutlich vom Erdgas-Umsatz beeinflusst, wie in Abbildung 8-10 zu erkennen ist. Zur Optimierung des Wirkungsgrades ist es daher zweckmäßig, günstige Reaktionsbedingungen zu schaffen und dadurch den Umsatz positiv zu beeinflussen. Die Minimierung der Brennerleistung zur Steigerung des Wirkungsgrades sollte erst an zweiter Stelle stehen.



Es bleibt festzuhalten, dass der Wirkungsgrad ein kinetisch und energetisch begründetes Optimum bezüglich des S/C-Verhältnisses aufweist. Dieses liegt bei 100 % Lastzustand etwa bei $S/C = 3,7$ und verschiebt sich mit kleinerer Last zu höheren S/C-Werten (Abbildung 8-10). Diese Ergebnisse decken sich mit denen von RAJESH UND GUPTA [47], und LEE ET AL. [71] die ebenfalls ein optimales S/C-Verhältnis zwischen 3 und 5 angeben. In anderen Literaturquellen angegebene optimale S/C-Verhältnisse von 2 - 2,5 gründen auf Gleichgewichtsbetrachtungen ohne Limitierung durch die Kinetik und Wärmeübertragung [85, 120, 81].

Das S/C-Verhältnis beeinflusst über die Reaktionen natürlich auch die CO-Konzentration am Austritt der Gaserzeugung. Gerade diese ist eine kritische Größe des Prozesses, da das Kohlenstoffmonoxid ein Katalysatorgift für die katalytisch aktive Membran der Brennstoffzelle ist. Die Konzentration an CO darf daher am Austritt der Gaserzeugung nicht über 20 ppm liegen [62].

Kleine S/C-Werte führen zu leicht höheren CO-Konzentrationen am Reformeraustritt als hohe S/C-Verhältnisse. Noch deutlicher ist dies nach der Shift-Stufe zu sehen (siehe Abbildung 8-11), was auf eine zu kleine Kapazität derselben hinweist. Die sich anschließende Methanisierung ist nicht in der Lage, die hohen CO-Konzentrationen am Austritt der Shift-Stufe bei kleinen S/C-Werten abzufangen, weshalb sehr hohe Austrittskonzentrationen auftreten. Wie in Abbildung 8-11 zu erkennen ist, wird die Zielvorgabe von maximal 20 ppm CO für den 100 % Lastfall schon bei einem S/C-Verhältnis kleiner als 4 deutlich verletzt. Je nach Betriebsparametern ist also eine Vergrößerung der Shift- und Methanisierungsstufe erforderlich.

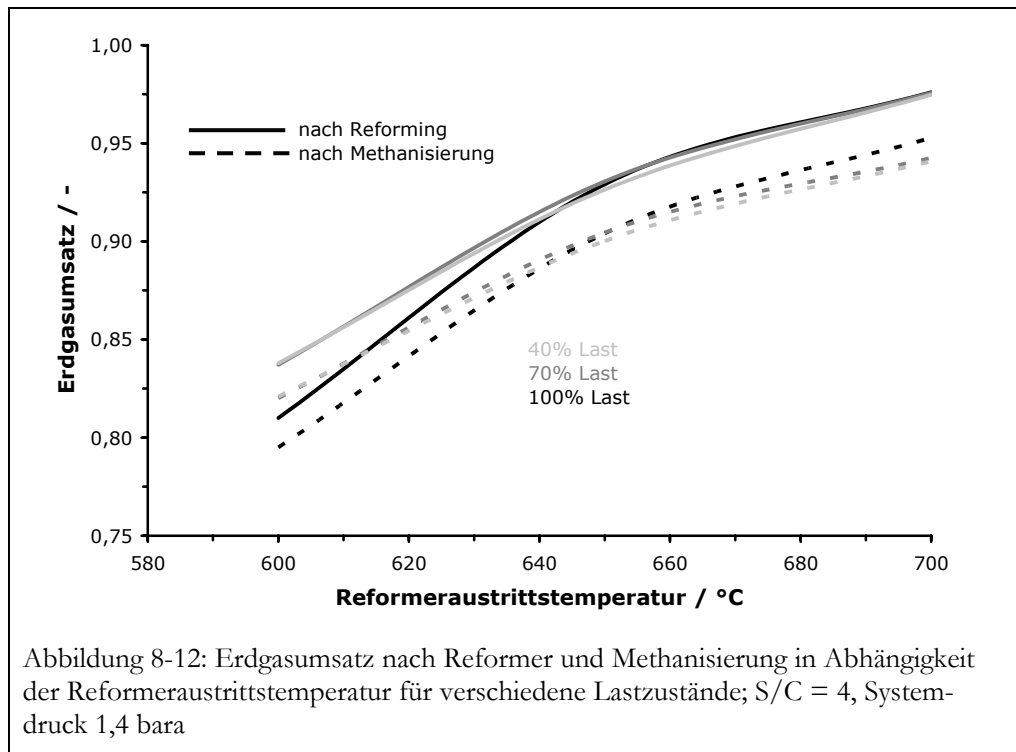


8.2.3.2 Einfluss der Reformier-Austrittstemperatur

Eine Regelgröße im Hausenergiesystem ist die Reformier-Austrittstemperatur. Sie bestimmt das Temperaturniveau im Reformierungsreaktor und dadurch gleichzeitig die Kinetik der Reformierungsreaktion. Eine Temperaturerhöhung im Reformier sorgt bei der endothermen Reaktion erwartungsgemäß für einen Umsatzanstieg. In Abbildung 8-12 ist der Umsatz bei unterschiedlichen Reaktorausstrittstemperaturen für einen Systemdruck von 1,4 bar (absolut) und ein S/C-Verhältnis von 4 dargestellt.

Bei 600 °C liegt der Umsatz bei nur etwa 80 %. Wird das Reformiertemperaturniveau allerdings auf 650 °C angehoben, so steigt der Umsatz bereits auf fast 90 % an. Eine Steigerung der Reformieraustrittstemperatur auf 700 °C bringt einen zusätzlichen Reaktionsfortschritt um weitere 3 %. Die Ergebnisse decken sich mit Berechnungen des Gleichgewichtsumsatzes der Reformierung

bei $S/C = 3$ für verschiedene Reaktortemperaturen und Drücke von MATHIAK [121]. Sie zeigen gleichzeitig auch, dass im betrachteten Reformier nahezu das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird.



Eine Erhöhung der Reaktortemperatur bedeutet auch eine Erhöhung der Brennerleistung, da die Edukte weiter aufgeheizt werden müssen und der Energieeintrag in den Reaktor auf dem entsprechenden Temperaturniveau erfolgt. Wie jedoch in Abschnitt 8.2.3.1 aufgezeigt, wird der Wirkungsgrad vom Umsatz dominiert, so dass eine höhere Brennerleistung nicht stark ins Gewicht fällt. Der Umsatzanstieg durch eine Temperaturerhöhung am Austritt des Reformierungsreaktors kompensiert den höheren Energiebedarf vollständig. Daher steigt der Wirkungsgrad der Gaserzeugung mit zunehmender Reaktortemperatur stetig an. Besonders bei kleinen S/C -Verhältnissen wirkt sich eine Temperaturanhebung positiv auf die Reaktionsbedingungen aus, wodurch der Wirkungsgrad erheblich verbessert wird (Abbildung 8-13).

Nachteilig wirkt sich eine Temperaturerhöhung auf die CO -Konzentration am Reformieraustritt aus. Diese steigt mit der Reformiertemperatur deutlich an (siehe Abbildung 8-14). Daher ist nach HEIKRODT UND BRITZ [16, 122] eine Beschränkung der Reformiertemperatur auf etwa 600 °C notwendig, da ansonsten der Anstieg der CO -Konzentration zu einer Schädigung der Brennstoffzelle führt. Dieses wird durch die Simulationen prinzipiell bestätigt, wie in Abbildung 8-14 zu sehen ist. Hier ist bei einem Lastzustand von 100% und $S/C = 4$ die zulässige CO -Konzentration bei $T > 650\text{ °C}$ bereits überschritten. Da die Fälle von 40% und 70% Last annähernd ähnliche CO -Austrittskonzentrationen nach der Shift-Stufe aufweisen, liegt die Vermutung

nahe, dass hier kein generelles Problem der Reaktionsbedingungen vorliegt. Vielmehr zeigt sich erneut, dass der Problematik durch eine Vergrößerung der Shift- und Methanisierungsstufe entgegen gewirkt werden könnte, da die Kapazitäten dieser Reaktoren für die Durchsätze nicht ausreichend erscheinen (Vgl. Abschnitt 8.2.3.1).

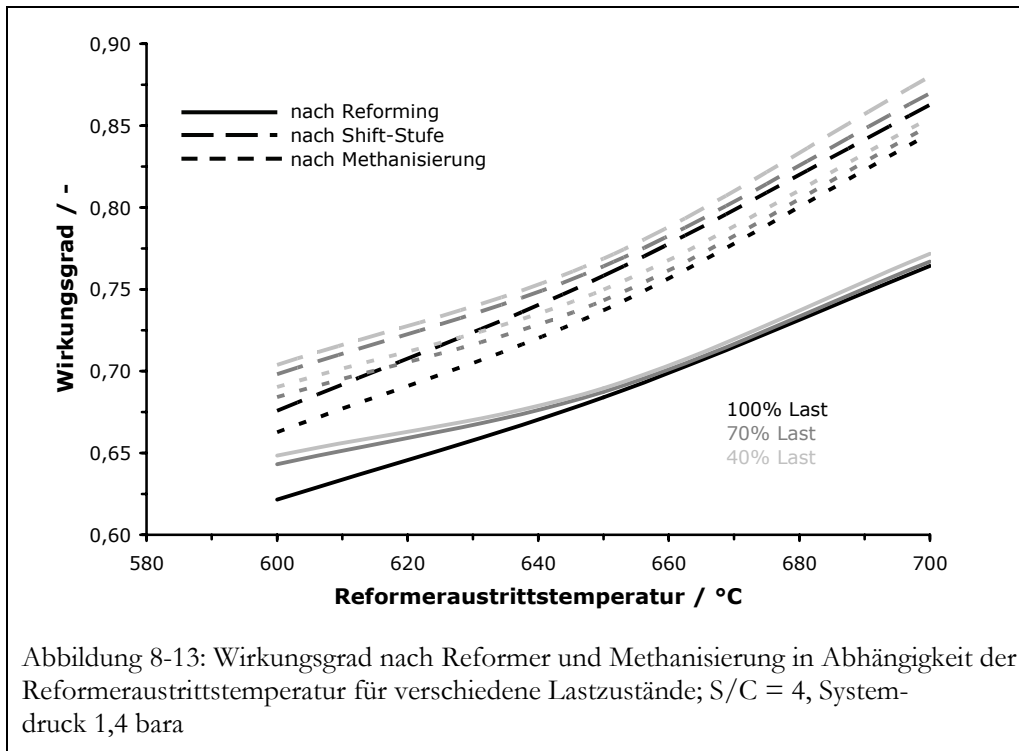


Abbildung 8-13: Wirkungsgrad nach Reformier und Methanisierung in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur für verschiedene Lastzustände; S/C = 4, Systemdruck 1,4 bara

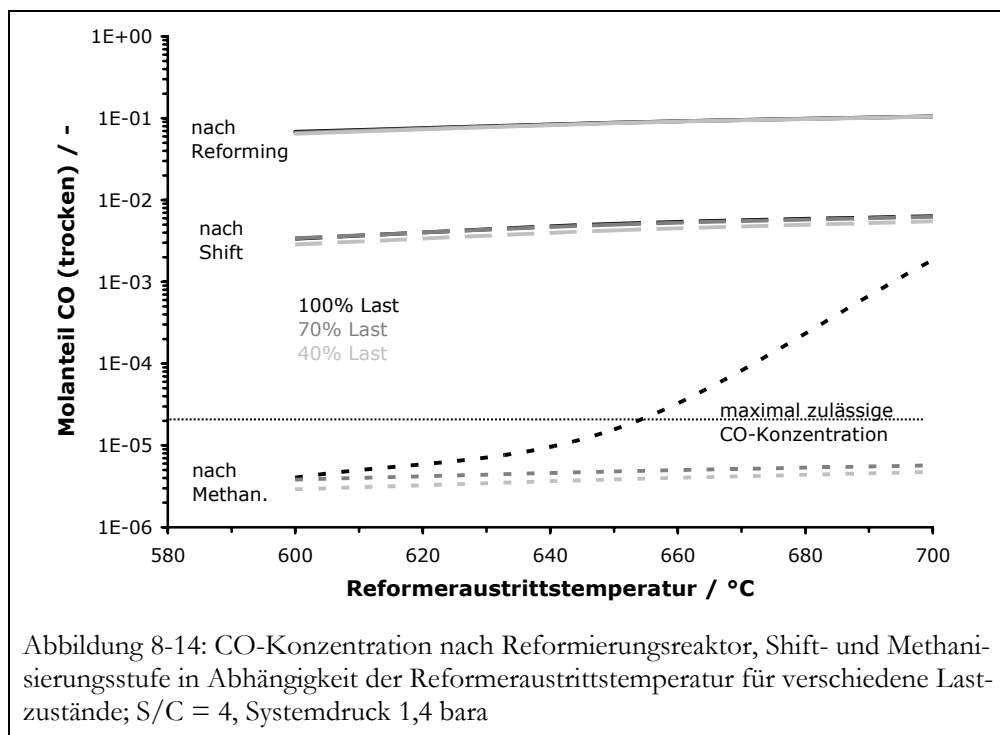
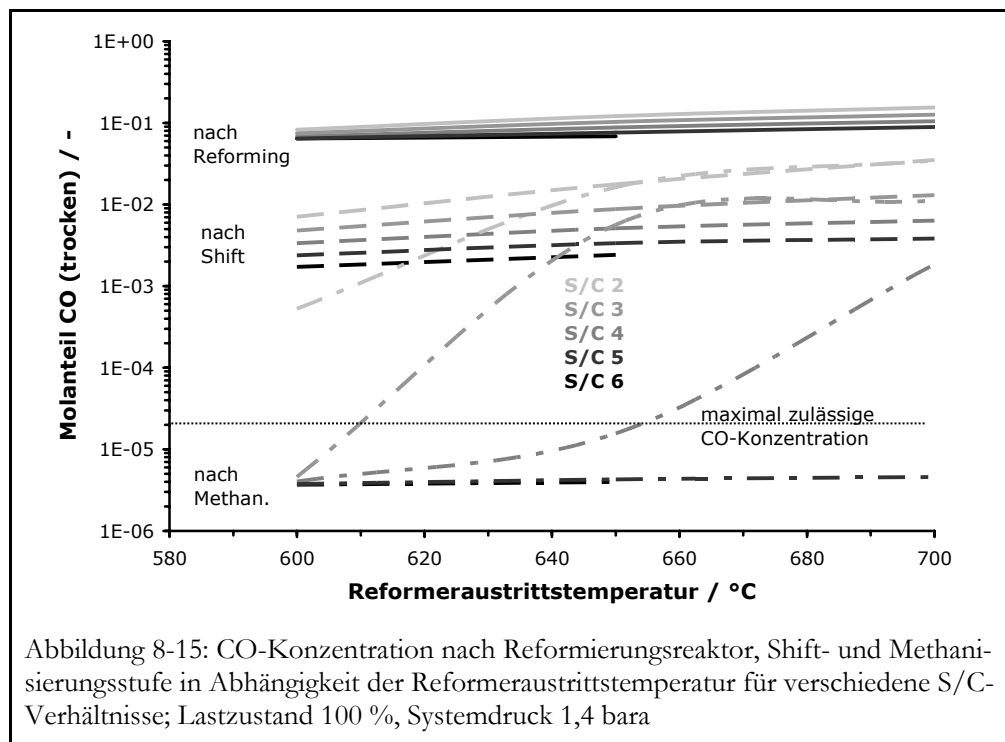
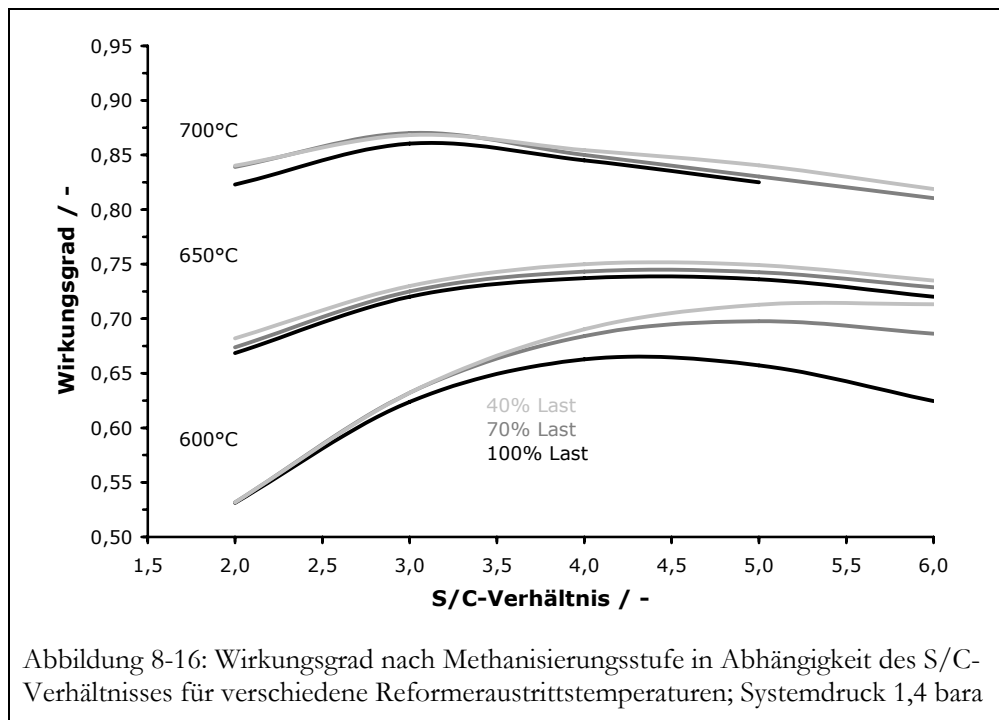


Abbildung 8-14: CO-Konzentration nach Reformierungsreaktor, Shift- und Methanisierungsstufe in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur für verschiedene Lastzustände; S/C = 4, Systemdruck 1,4 bara

Generell wächst die CO-Konzentration mit steigender Reformier-Austrittstemperatur an, andererseits nimmt die CO-Menge mit steigendem S/C-Werten aufgrund des verbesserten Umsatzes in der Shift-Stufe ab. Damit ein Betrieb bei einer Reformertemperatur von 700 °C mit dem aktuellen Katalysatorkapazitäten möglich ist, müsste das erforderliche S/C-Verhältnis auf mindestens $S/C = 5$ angehoben werden. Erst ab diesem Wert ist die Einhaltung der geforderten CO-Konzentration am Brennstoffzellen-Eintritt für 700 °C Reformertemperatur und bis 100 % Last zu gewährleisten (Abbildung 8-15).

Die aufgrund der CO-Problematik geforderten hohen S/C-Werte wirken sich negativ auf den Wirkungsgrad der Gaserzeugung aus. Das bezüglich des Wirkungsgrades optimale S/C-Verhältnis sinkt mit zunehmender Reformertemperatur. Einerseits wirkt sich also bei erhöhter Reformier-Austrittstemperatur ein S/C-Verhältnis von 3 bis maximal 4 positiv auf den Wirkungsgrad aus, andererseits erfordert die Problematik der CO-Reinigung S/C-Werte von 4 und mehr. Als Kompromiss wird ein S/C von 4 für den optimalen Betrieb favorisiert. Die neue Reformier-Austrittstemperatur wird auf 700 °C festgelegt, da der dadurch erreichte Wirkungsgradanstieg deutlich ist (Abbildung 8-16). Dies macht auf Grund der eventuellen Probleme mit der erhöhten CO-Konzentration bei 100 % Last eine Vergrößerung der Kapazität von Shift- und Methanisierungsstufe erforderlich.





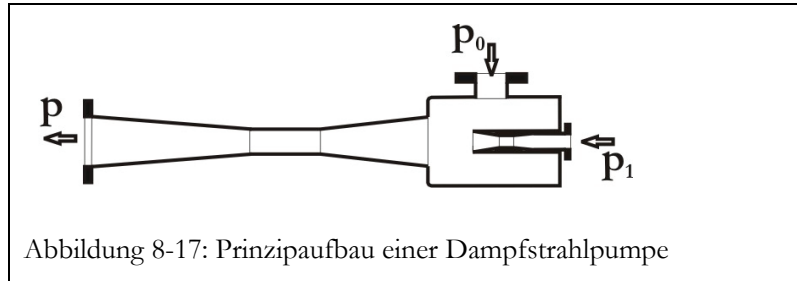
8.2.3.3 Dampfstrahlpumpe zur Erhöhung des Systemdrucks

Die Erdgas-Versorgungsleitungen der Energieversorger besitzen nur einen geringen Überdruck von max. 100 mbar. Beim Endkunden liegen oftmals nur 30 bis 50 mbar Leitungsdruck an [123]. Zwar arbeiten die bisherigen Prototypensysteme „drucklos“, doch zur Überwindung der Druckverluste in den einzelnen Apparaten muss beim Erdgas ein Gebläse eingesetzt werden, welches diese Verluste ausgleicht. An das Gebläse werden aus Sicherheitsgründen große regelungstechnische Anforderungen gestellt. Des Weiteren verursacht es durch die komplizierte Regelung hohe Kosten, wie bereits in Kapitel 8.1 erläutert wurde.

Aus oben genannten Gründen empfiehlt sich eine Druckerhöhung mittels Dampfstrahlpumpe, um die im System auftretenden Druckverluste zu kompensieren (Abbildung 8-17). Die Regelung der Dampfstrahlpumpe ist erheblich einfacher als die eines Zusatzgebläses. Die Druckerhöhung mittels Dampfstrahlpumpe wird in einigen Reformern bereits erfolgreich erprobt. Ein besonderer Vorteil ist die Einstellung des S/C-Verhältnisses, welches über ein Ventil an der Dampfstrahlpumpe reguliert wird [124-126]. Die Dampferzeugung bei Überdruck stellt kein Problem dar, da zum einen die Temperaturdifferenz bei der Verdampfung zwischen dem Wasser und dem Rauchgas groß genug ist und zum anderen der Wasserdruck in der Versorgungsleitung ausreichend hoch ist, so dass nur für das Recycling-Wasser eine kleine Flüssigkeitspumpe notwendig ist.

Das für eine optimierte Konstruktion benötigte Druckniveau kann noch nicht genau bestimmt werden, da die genauen apparativen Ausführungen der Systembauteile noch nicht feststehen. Zunächst wird daher nur der notwendige Druck des Treibmediums abgeschätzt. Das maximale Druckverhältnis zwischen Treibmedium (Wasserdampf) und angesaugtem Medium (Erdgas) darf

nach Angabe von JORISCH [127] einen Wert von $p_1/p_0 = 1,73$ nicht überschreiten. Andernfalls kann dies zu Verdichtungsstößen im engsten Querschnitt am Austritt der Strahlpumpe führen. Dies beschränkt bei einem maximalen Erdgasvordruck aus der Niederdruck-Versorgungsleitung von $p_0 \leq 1,1 \text{ bar}$ (abs.) den Druck des Wasserdampfes auf $p_1 < 1,9 \text{ bar}$ (abs.).



Durch die oben gemachte Einschränkung wird der Druck der Wasserverdampfung auf maximal $p_1 = 2 \text{ bar}$ festgelegt. Wahrscheinlich ist dieser Druck unter Ausnutzung des Vordrucks der Versorgungsleitungen (ohne Zusatzaggregate) und nach der vorgesehenen Wasserentsalzung noch gut realisierbar. Der Gegendruck des Eduktgemisches wird damit auf maximal $p = 1,4 \text{ bar}$ abgeschätzt. Die real nötige Druckerhöhung liegt wahrscheinlich deutlich unterhalb dieses Wertes.

Da der Umsatz der Reformierung mit zunehmenden Prozessdruck absinkt [128, 48], wird betrachtet, welche Auswirkungen sich dadurch ergeben. Abbildung 8-18 zeigt, dass sich das optimale S/C-Verhältnis beispielsweise mit höherem Druck zu höheren S/C-Werten verschiebt. Die Anhebung des Drucks von 1 auf 1,4 bar (abs.) verschiebt das optimale S/C bei Lastzustand von 100 % von 3,7 auf deutlich über 4. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad wird durch eine Anhebung des Reformierdrucks merklich herabgesetzt.

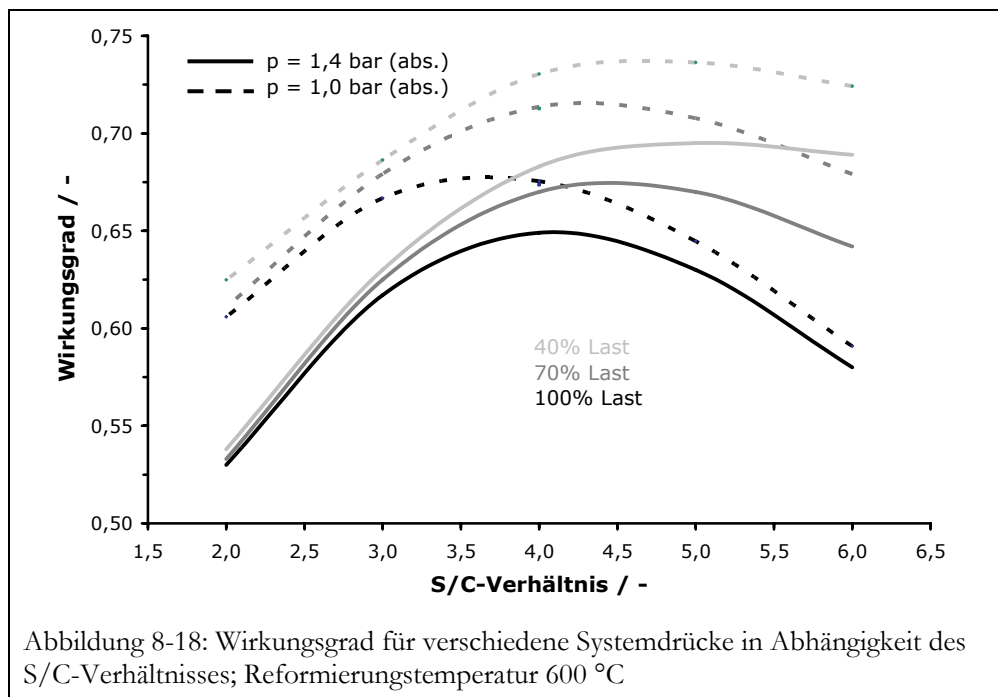


Abbildung 8-18: Wirkungsgrad für verschiedene Systemdrücke in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses; Reformierungstemperatur 600 °C

Durch den verminderten Umsatz infolge der Druckerhebung in der Gaserzeugung ergibt sich ein kleinerer Wasserstoffstrom und somit ein Leistungsverlust an der Brennstoffzelle. Energetisch betrachtet ist eine Druckerhöhung daher erst dann sinnvoll, wenn der Strombedarf des Zusatzgebläses größer ist als der Leistungsverlust an der Brennstoffzelle. Zur Berechnung der Minderleistung der Brennstoffzelle durch höhere Systemdrücke ist der Verstromungs-Wirkungsgrad heran zu ziehen:

$$\eta_{Strom} = X_{BZ} \cdot \eta_{BZ} \cdot \eta_{WR} \quad (8-2)$$

Hierbei werden für den Brennstoffzellen-Umsatz $X_{BZ} = 75\%$, den Brennstoffzellen-Wirkungsgrad $\eta_{BZ} = 55\%$ und den Wirkungsgrad des Wechselrichters $\eta_{WR} = 90\%$ angenommen. Der Leistungsverlust durch Druckerhöhung berechnet sich damit als

$$P_{Verlust} = \Delta \dot{n}_{H_2} \cdot h_{u,H_2} \cdot \eta_{Strom} \quad (8-3)$$

wobei $\Delta \dot{n}_{H_2}$ der Verringerung des Wasserstoffstroms an der Brennstoffzelle entspricht.

Die elektrischen Leistungsverluste, die dem verminderten Wasserstoffstrom an der Brennstoffzelle entsprechen, sind in Tabelle 8-3 für einige Lastzustände angegeben. Auch wenn die Leistungseinbußen in der Größenordnung der Gebläseleistung (ca.40-50 W) liegen, so ist es dennoch sinnvoll, eine Druckerhöhung im System vorzunehmen, da dadurch die aufwendige Regelung des Zusatzgebläses eingespart und der Umsatz an der Brennstoffzelle erhöht werden kann.

Tabelle 8-3: Reduzierter Wasserstoffstrom und Leistungseinbuße an der Brennstoffzelle infolge einer Druckerhöhung im Gaserzeugungssystem

Druckerhöhung	1 → 1,2 bar (abs.)		1 → 1,4 bar (abs.)	
Lastzustand [%]	100	40	100	40
Reduzierter H ₂ -Strom $\Delta \dot{n}_{H_2}$ [mol/h]	1,33	1,80	3,51	3,56
Leistungsverlust BZ $P_{Verlust}$ [W]	33,2	45,0	87,6	88,8

9 Konstruktionsvorschlag für eine optimierte Gaserzeugung

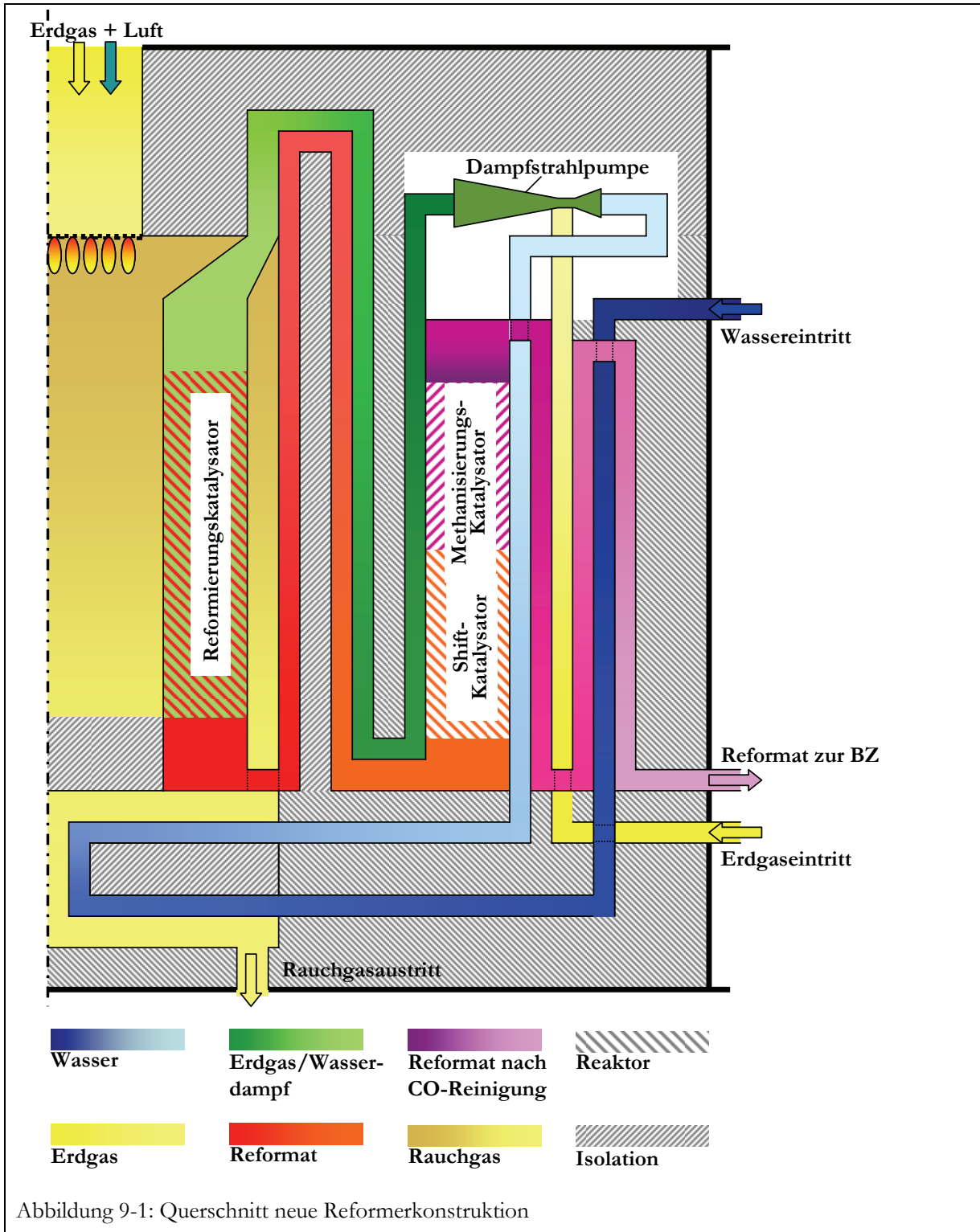
9.1 Konstruktiver Aufbau

Ausgehend vom bestehenden Prototyp der Gaserzeugung wird in diesem Kapitel ein Vorschlag für eine effektivere Gaserzeugung vorgestellt. Generell ist gewünscht, eine möglichst vollständige Wärmeverschlusung innerhalb der Gaserzeugung zu erreichen. Je weniger Abwärme über das Rauchgas und die Brennstoffzelle abgegeben wird, desto mehr Strom kann bei einem vorgegebenen Wärmebedarf produziert werden. Fällt zuviel Abwärme an, die nicht sinnvoll abgenommen werden kann (z.B. keine Verwendung im Heizungskreislauf bei vollem Warmwasserspeicher), so ist die KWK bei der Stromerzeugung mittels Brennstoffzelle nicht möglich. Daher muss ein Ziel sein, die Energie der Rauchgase aus dem Reformerbrenner so gut wie möglich innerhalb der Gaserzeugung auszunutzen.

Die optimierte Konstruktion des Gasprozessors wird, wie der bisherige Prototyp, einen zylindrischen Aufbau besitzen. Die zuvor genannten Schwachstellen sollen durch Änderungen im konstruktiven Aufbau beseitigt werden. So werden beispielsweise die hohen Oberflächentemperaturen dadurch verhindert, dass die heißen Stoffströme konsequent nur im inneren Bereich der Konstruktion geführt werden. Mit sinkender Temperatur werden die Stoffströme dann immer weiter nach außen gelenkt, so dass der kälteste Prozessstrom möglichst entlang der Oberfläche des Gaserzeugungssystems strömt. Durch diesen Aufbau nach dem Zwiebelschalenprinzip mit hohen Temperaturen innen und kalten Temperaturen außen können die Wärmeverluste deutlich reduziert werden. Da für die neue Konstruktion kein neues Modell erstellt worden ist, können die Verluste nicht genau angegeben werden. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Verluste der bestehenden Gaserzeugung von ca. 350 Watt bei Vollast durch den veränderten Systemaufbau merklich reduziert werden.

Im Zentrum der Konstruktion wird analog zum Viessmann-Prototyp der Brennraum mit Brenner angeordnet (s. Abbildung 9-1). Der Reformier des bisherigen Systems ist sehr großzügig ausgelegt und kann im Konstruktionsvorschlag kleiner dimensioniert werden (Vgl. Kap. 8.2.3). Gleichzeitig lässt sich auch das Brennraumvolumen verringern, so dass Reformier insgesamt kompakter wird. Als Brenner bleibt der Kreisflächenbrenner mit Vormischung im Einsatz. Eine veränderte Brennergeometrie bewirkt keine deutliche Verbesserung der Energiezufuhr in den Reformier, wie in Kapitel 6.1 ausgiebig erläutert wurde. Der Einsatz alternativer Brenner wie z.B. eines Poren- oder FLOX[®]-Brenners [129-132] bedeutet einen erneuten, erheblichen Entwicklungsaufwand. Das Rauchgas wird wie zuvor von oben über die Brennerfläche in den Brennraum einströmen, im Brennraum zirkulieren und oben seitlich in den äußeren Rauchgaskanal einströmen. Dort überhitzt es das Eduktgemisch auf die Reformiereintrittstemperatur und beheizt den

Reformierungsreaktor auf der äußeren Seite. Diese aufwendige Spaltkonstruktion zur Rauchgasführung wird aus reaktionstechnischen Gründen beibehalten (siehe Kap.6.2). Nach der Reaktorbeheizung wird das Rauchgas in den Wärmeübertrager im Boden der Apparatur geleitet, wo das bereits vorgeheizte Prozesswasser bei erhöhtem Druck (ca. 2 bar) verdampft wird. Die noch verbleibende Restwärme des Rauchgases wird anschließend zur Vorwärmung der Brennerluft genutzt.



Der erzeugte Wasserdampf aus dem Wärmeübertrager im Boden steigt durch einen weiteren Ringspalt entlang des Methanisierungs- und Konvertierungsreaktors zum oberen Ende auf. Dort tritt der Wasserdampf überhitzt in die Dampfstrahlpumpe als Treibmedium ein. Durch diese Stromführung wird die Separation von dampfförmigem und flüssigem Wasser gewährleistet. Zugleich werden die Wärmeübertragungen zum Shift- und Methanisierungskatalysator und zum Reformat ermöglicht. Hierdurch werden sowohl die exothermen Reaktionen als auch das noch heiße Reformat abgekühlt. Der überhitzte Dampfstrom saugt in der Strahlpumpe das Erdgas für die Reformierung an und sorgt für eine Druckerhöhung im System. Das Erdgas/Dampf-Gemisch strömt weiter im Gegenstrom zum heißen Reformat und Rauchgas über Umlenkungen zum Reformierungskatalysator.

Der Rücksprung zwischen Eduktvorwärmung und dem Shift- bzw. Methanisierungskatalysator (siehe Abbildung 9-1) gewährleistet eine Trennung der unterschiedlichen Temperaturniveaus dieser Prozessstufen und reduziert neben ungewollten Wärmeströmen in den Methanisierungsreaktor auch die thermischen Spannungen. Nach der Reaktion geht der Weg des Reformates zurück über die gerade beschriebene Eduktvorwärmung zum Shift- und Methanisierungskatalysator. Es schließen sich die Erdgas- und Wasservorwärmung an, die das Reformat auf die Brennstoffzellen-Eintrittstemperatur von ca. 80 °C abkühlen. Die gesamte Konstruktion ist von einer Isolierung umgeben. Zusätzlich kann die Luftzufuhr zum Reformerbrenner über die Gehäuseoberfläche geführt werden, damit ein großer Anteil des Wärmeverluststroms in das System zurückgeführt wird.

Alle in Abbildung 9-1 angedeuteten Rohrdurchführungen sind über den Umfang mehrfach vorhanden. Sie verfügen im Falle von Zuleitungen in die Zylindergeometrie im Anschluss über ein ringförmiges Lochblech oder Drahtgeflecht, das den Stoffstrom gleichmäßig über den Querschnitt verteilt. Im Falle der Ableitungen (z.B. zur Dampfstrahlpumpe) werden die Rohrstücke gebündelt und zu einer Zuleitung zusammengefasst.

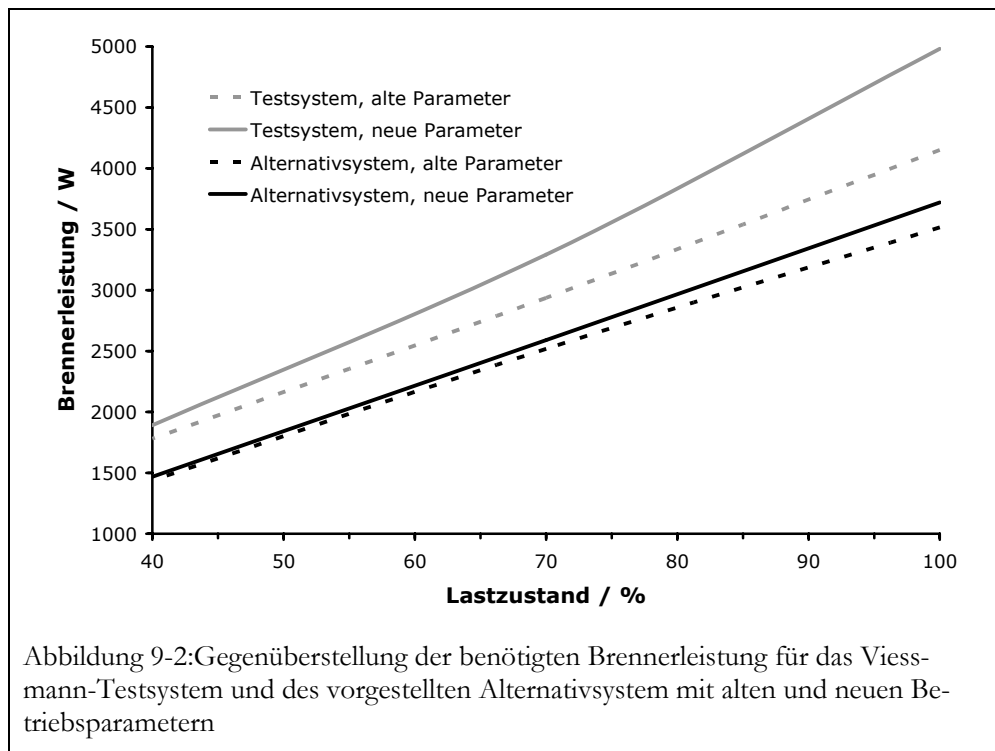
Der hier vorgestellte Konstruktionsvorschlag dient als Grundlage zur Optimierung der Gaserzeugung des Hausenergiesystems. Er beinhaltet alle in der Arbeit aufgezeigten Verbesserungspotentiale, die in den vorher durchgeführten theoretischen Untersuchungen aufgezeigt wurden.

9.2 Vergleich des bestehenden Systems mit dem neuen Konstruktionsvorschlag

Die Wärmeerschaltung des neuen Systems wirkt wesentlich komplexer als beim bisherigen Versuchssystem. Dennoch gelingt es, diese Verschaltung in einem kompakten Aufbau zusammenzufassen. Dies ist ein wichtiges Kriterium, da die Gaserzeugungseinheit nur eine der vielen Komponenten im Hausenergiesystem ist und daher nur wenig Platz in Anspruch nehmen darf. Jedoch bleibt der wichtigste Prüfstein für die vorgestellte Konstruktion die Effektivität der Wasserstoffherzeugung. Deshalb wird der Vorschlag für die Neukonstruktion theoretisch mit dem bestehen-

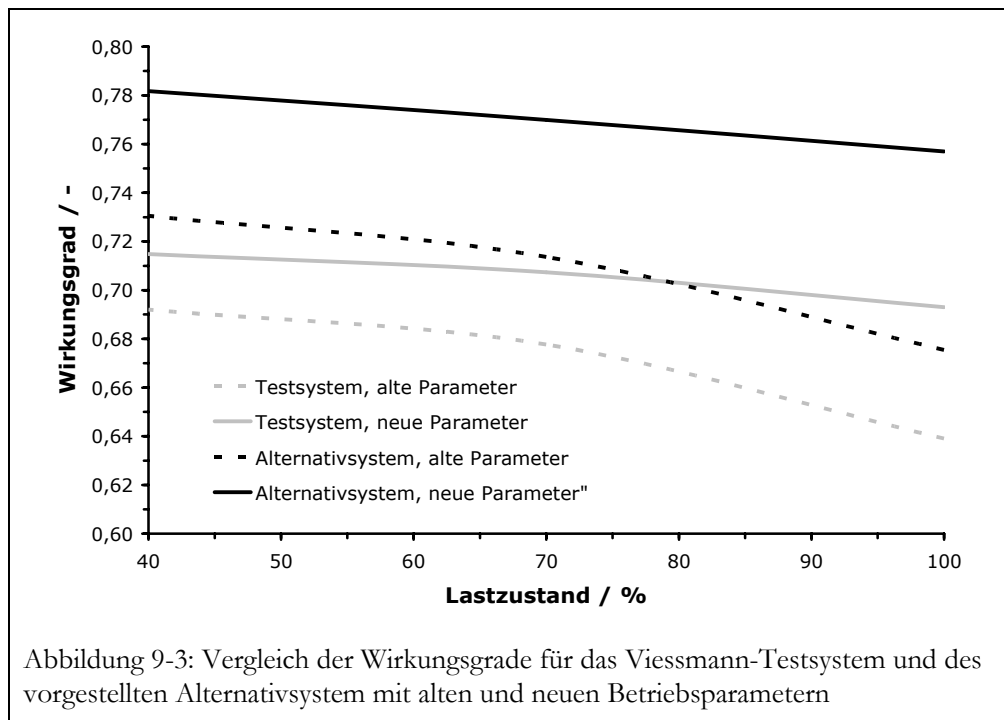
den System verglichen. Dabei wird zum Vergleich der benötigten Brennerleistungen von existierender und alternativer Konstruktion Verluste in gleicher Höhe angenommen. Der Reformer selbst wird für beide Konstruktionen mit dem gleichen Modell abgebildet. Aufgrund eines ähnlichen Aufbaus im Bereich des Brennraums und des Reformers-Katalysators wird davon ausgegangen, dass das neue System somit vergleichbare Umsätze erzielt. Die Berechnungen zum Systemvergleich erfolgen sowohl für die alten als auch für die neuen Betriebsparameter, die in Abschnitt 8.2.3 vorgestellt sind.

Bezüglich der Brennerleistung lässt sich feststellen, dass sich diese allein durch Änderung der Systemverschaltung um bis zu 19 % reduziert werden kann (Abbildung 9-2). Unter Einbeziehung der neuen Betriebsparameter ergibt sich sogar eine Verringerung um bis zu 25 % bezogen auf die Brennerleistung des Viessmann-Testsystems.



Die Einsparung an Erdgas für den Reformerbrenner wirkt sich nach Gleichung (8-1) auch auf den Wirkungsgrad aus. In die Berechnung des Wirkungsgrades fließt außerdem auch der produzierte Wasserstoffstrom mit ein, der vom Umsatz abhängt. Da der Umsatz in den Reaktoren für die beiden Konstruktionen mit dem gleichen Reformersmodell berechnet wurden, spiegelt der Wirkungsgrad beider Konstruktionen somit im Wesentlichen die unterschiedliche benötigte Brennerleistung wider (Abbildung 9-3). Doch allein unter diesem Gesichtspunkt und der Annahme, dass die Verluste beider Konstruktionen identisch sind, ließe sich theoretisch eine Wirkungsgradsteigerung von bis zu 10 % erreichen. Gut zu erkennen ist auch die Effizienzsteigerung der Wasserstofferzeugung durch Änderung der Betriebsparameter. Durch die Anhebung der Re-

formertemperatur wird der Umsatz gesteigert, was einen Wirkungsgradanstieg von etwa 8 % bedeutet.



Diese Ergebnisse belegen, welches Potential zur Steigerung des Wirkungsgrades der Gaserzeugungseinheit vorhanden ist. Die zuvor vorgestellten Berechnungen zeigen, dass durch Veränderung von einzelnen Parametern erheblich bessere Wasserstoffausbeuten erzielt werden können. Durch eine veränderte, thermisch optimierte Konstruktion ist nochmals eine weitere Steigerung möglich. In Verbindung mit der Anodenrestgasaufschaltung (Kap. 7.2) lassen sich dann Wirkungsgrade für die Wasserstoff-Erzeugung erzielen, die als Ziel von der Firma Viessmann ausgegeben wurden.

10 Zusammenfassung

Die Kraft-Wärme-Kopplung gewinnt durch die angestrebte Reduzierung der CO₂-Emissionen und des Primärenergiebedarfs immer mehr an Bedeutung. In den privaten Haushalten kann ein Brennstoffzellen-Hausenergiesystem wegen der hohen Stromkennzahl hierzu einen erheblichen Beitrag leisten. Ein wesentlicher Bestandteil des Brennstoffzellensystems ist die Gaserzeugung und Gasreinigung zur Produktion von CO-freiem Wasserstoff aus Erdgas. Die bestehenden Prototypen der Gasprozessoren erreichen bislang noch nicht die avisierten Wirkungsgrade und Standzeiten. Daher ist eine stetige Weiterentwicklung bis zur technischen Reife erforderlich.

Als Werkzeug für eine qualitative und quantitative Analyse der Verbesserungspotentiale wurde zunächst ein Prozessmodell für die gesamte Gaserzeugungseinheit entwickelt. Mit diesem Modell können sowohl stationäre als auch dynamische Simulation durchgeführt werden. Um den Einfluss von thermischen Kopplungen und Verlustströmen beschreiben zu können, mussten die konstruktiven Details der Gaserzeugungseinheit im Prozessmodell implementiert werden. Daher wurde ein speziell an die konstruktiven Gegebenheiten des PEMFC-Hausenergiesystems angepasstes Simulationsmodell erstellt, welches die kleinen Maßstäbe und entsprechenden Oberfläche/Volumen-Verhältnisse der Hausenergieversorgungsanlage hinreichend berücksichtigt. Es besteht aus den modular aufgebauten Teilmodellen für Brennraum, Reformier-, Single-Shift-Stufe, Methanisierung, Verdampfer und Wärmeübertrager. Für die beiden Verdampfer wurden dynamische Modelle erstellt, die auf einem Kaskadenprinzip beruhen. Damit ist eine dynamische Beschreibung der Verdampfer möglich, ohne die Strömungsverhältnisse innerhalb der Verdampferrohre detailliert beschreiben zu müssen. Die einzelnen Reaktionsstufen wurden durch heterogene Festbettreaktormodelle modelliert. Beim Brennraummodell wurde ein Strahlungs-Zonen-Modell genutzt, das den Energieeintrag in den Reformierungsreaktor und angrenzende Apparate berechnet.

Erster Ansatzpunkt zur Erhöhung der Effizienz der Gaserzeugung waren konstruktive Veränderungen für eine optimierte Energiezufuhr vom Reformierbrennraum in den Reformierungsreaktor. Zur Überprüfung des optimalen Energieeintrages wurden für unterschiedliche Brennergeometrien die Wärmeströme entlang der brennraumseitigen Reaktorwand in den Reformierbereich berechnet. Dadurch konnten Geometrien ermittelt werden, die im oberen Reformierbereich, wo die Reaktionsraten am größten sind, eine höhere direkte Strahlung zur Reformierwand aufweisen als der einfache Kreisbrenner. Mit dem so gewonnenen Verständnis für die Wärmeströme innerhalb des Gaserzeugungssystems wurden weitere Optionen zur Vereinfachung der Konstruktion betrachtet.

Als geeignete Maßnahme zur Anhebung des Wirkungsgrades der Gaserzeugungseinheit wurde anschließend die Rückführung des Anodenrestgases auf den Reformierbrenner überprüft. Zunächst musste geklärt werden, unter welchen Bedingungen eine Anodenrestgasrückführung auf

den Reformerbrenner sicherheitstechnisch und verfahrenstechnisch möglich ist. Für den Normalbetrieb ist entscheidend, welche minimalen Erdgasströme regelbar sein müssen, da diese die Anforderungen an das Erdgasregelventil und den Brenner definieren. Die minimale Erdgasmenge ist abhängig vom Energieanteil für die endotherme Reformierungsreaktion, der aus dem Anodenrestgas gedeckt werden kann. Mit Hilfe des Modells konnten Bereiche des Anodenumsatzes und des Lastzustandes charakterisiert werden, bei denen ein stationärer Betrieb mit Anodenrestgasrückführung möglich ist. Beim Anfahren muss der gesamte erzeugte wasserstoffreiche Gasstrom im Reformerbrenner verbrannt werden, solange die Brennstoffzelle noch nicht betriebsbereit ist. Diese Maßnahme führt beim Anfahren mit Anodenrestgasrückführung zu einer höheren Reaktoreintrittstemperatur, die bei der späteren Umschaltung in den Normal-Betrieb aber schnell wieder abfällt. Im Störfall hingegen, wenn das gesamte Reformat auf den Reformerbrenner zurückgeführt wird, ist die Energiezufuhr so groß, dass innerhalb einer sehr kurzen Zeit die Reaktortemperatur über den zulässigen Wert ansteigt. Es bleibt dann eine Zeitspanne von ca. 3 Minuten, in der die Anlage abgefahren oder in den stabilen Zustand zurückkehren muss, damit das System nicht thermisch überlastet wird.

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Gaserzeugungseinheit nicht optimal ausgelegt ist. Deshalb wurden mittels Pinchanalyse eine neue Systemverschaltung und ein neues Wärmeübertragernetzwerk aufgestellt. Zudem wurden für die neue Verschaltung des Gaserzeugungssystems die entsprechenden optimalen Betriebsparameter ermittelt. Eine Vergrößerung des Single-Shift-Reaktors ist notwendig, damit die höheren CO-Konzentrationen nach dem Reformierungsreaktor auf für die Brennstoffzelle zulässige Werte gesenkt werden können.

Auf Grundlage der veränderten Verschaltung und der verbesserten Betriebsparameter wurde ein Vorschlag für eine neue Reformerkonstruktion vorgestellt und deren theoretischer Wirkungsgrad durch Vergleichsrechnungen zu den bestehenden Prototypen bestimmt.

Für die Gaserzeugungseinheit des PEMFC-Hausenergiesystems besteht noch erhebliches Potential zur Steigerung der Effektivität. Für die Weiterentwicklung des Hausenergiesystems bis zur Marktreife kann das in dieser Arbeit entwickelte modular aufgebaute Simulationsmodell für weitergehende modellgestützte Untersuchungen zur Beschreibung der Gaserzeugung eingesetzt werden. Es ist ein flexibles Werkzeug und bietet die Möglichkeit, die Anlagensicherheit weiter zu optimieren oder Betrachtungen zur Erhöhung der Lastwechseldynamik durchzuführen. Parallel zur Feldversuchsphase des Entwicklungsprojektes könnte das Modell zur Überwachung der Prozessgüte in den Feldversuchsanlagen und zur Schwachstellenanalyse eingesetzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Thöne and U. Fahl, *Energiewirtschaftliche Gesamtsituation*, BWK, 59 (2007), 34-50.
- [2] *Struktur des Energieverbrauchs*, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2007.
- [3] *Endenergieverbrauch nach Anwendungsbereichen*, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2007.
- [4] H. Eicher, W. Ott and R. Rigassi, *Entwicklung von Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung*, EuroHeat&Power, 33 (2004), 46-49.
- [5] P. Kruger, Electric power required in the world by 2050 with hydrogen fuel production - Revised, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005), 1515-1522.
- [6] ASUE, Die ökologische Steuerreform - Vorteil für Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen, Kaiserslautern, 2003.
- [7] Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen, Projekt Info 05/00 (2000).
- [8] H. Wendt, Stationäre Brennstoffzellen: Stand der Entwicklung, Kostensituation, Marktaussichten, *Brennstoff Wärme Kraft* (2006), 46-50.
- [9] ASUE, Stationäre Brennstoffzellen - Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten, Stand der Technik, Perspektiven, (2000).
- [10] J. Pawlik, H. Klaschinsky and R. Dippel, *Simulation von Energiekosten und CO₂-Emissionsbilanzen*, *Brennstoff Wärme Kraft*, 58 (2006), 1.
- [11] C. Jungblut, M. Fishedick and D. Stolten, *Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen*, VDI-Berichte, Nr. 1874 (2005), 285-288.
- [12] H. Burger and W. Rogatty, Aktuelle Entwicklungen im Bereich Brennstoffzellen-Heizsysteme, *BHKS-Almanach*, 2004, pp. 33-38.
- [13] *Energiekosten der privaten Haushalte*, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2007.
- [14] K. Klinder, Ganzheitliche Kostenbetrachtung bei stationären Brennstoffzellen-Heizgeräten, VDI-Berichte, Nr. 1752 (2003), 117-123.
- [15] U. Arndt and U. Wagner, Energiewirtschaftliche Auswirkungen eines Virtuellen Brennstoffzellen-Kraftwerks, VDI Berichte, Nr. 1688 (2003), 163-176.
- [16] K. Heikrodt and P. Britz, *Erdgasbetriebende Hausenergieversorgungsanlage*, VDI Verlag, Düsseldorf, 2004.

- [17] A. Dauensteiner and M. Koschowitz, *Das Vaillant Brennstoffzellen-Heizgerät*, VDI Berichte, Nr. 1874 (2005), 147-158.
- [18] J. Garche and L. Jörissen, Übersicht und Einführung zur Technik der Brennstoffzelle und erste Betriebserfahrungen, in Z. f. S.-u. W.-F. Baden-Württemberg, Hrsg., Dokumentation der Fachtagung des Instituts für Energietechnik an der Technischen Universität Berlin und der Kooperationsstelle Wissenschaft/Arbeitswelt Ulm, 2002.
- [19] *Zukünftiger Einsatz der Brennstoffzelle in der Hausenergieversorgung*, 2002, <http://www.fz-juelich.de>.
- [20] J. Jörissen, *Skriptum zur Vorlesung Chlorchemie*, Dortmund, 2002.
- [21] M. Stefener, *Praktikum Brennstoffzellen*, Praktikumsskript, München, 2006.
- [22] U. Onken and A. Behr, *Chemische Prozeßkunde*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- [23] *Wasserstoff - Möglichkeiten der Herstellung*, Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm e.V., 07.01.2004, http://www.wbzu.de/infopool/Wasserstoff_herstellung.pdf.
- [24] R. Reimert, M. Jahn and A. Schulz, *Erdgasaufbereitung für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen*, Brennstoff - Wärme - Kraft (BWK), 54 (2002), 62-68.
- [25] R. Peters, *Brennstoffe und Brenngaserzeugung*, Weiterbildungsseminar Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2002.
- [26] R. Peters and J. Meissner, *Gasaufbereitung für Brennstoffzellen*, Chemie - Ingenieur - Technik, 76 (2004), 1555-1557, insges. 3 S.
- [27] W. Weindorf and U. Bünger, Verfahren zur Reinigung von Wasserstoff aus der Erdgasreformierung für den Einsatz in Brennstoffzellen, Brennstoff - Wärme - Kraft (BWK), 49 (1997), 62-65.
- [28] A. L. Dicks, Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow, *Journal of Power Sources*, 61 (1996), 113-124.
- [29] N. Muradov, *Thermocatalytic CO₂ - free production of hydrogen from hydrocarbon fuels*, Technical paper on the development of an economical hydrocarbon fuel-to-hydrogen process presented at the 2002 Annual Hydrogen Review, 2002.
- [30] N. Muradov, CO₂ - free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel, *Energy & Fuels*, 12 (1998), 41-48.
- [31] *Wasserstoff - Möglichkeiten der Herstellung*, Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm e.V., 07.01.2004, http://www.wbzu.de/infopool/Wasserstoff_herstellung.pdf.
- [32] L. Paturzo and A. Basile, Methane conversion to syngas in a composite palladium membrane reactor with increasing number of pd layers, *Industrial and engineering chemistry research*, 41 (2002), 1703-1710.

- [33] P. Hübner, Reformierung von Kohlenwasserstoffen zur Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen, Freiburg, 2002.
- [34] D. C. Grenoble and M. M. Estadt, *The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction* Journal of Catalysis, 67 (1981), 90-102.
- [35] K. Ledjeff-Hey, J. Roes and R. Wolters, *CO₂-scrubbing and methanation as purification system for PEFC*, Journal of Power Sources, 86 (2000), 556-561.
- [36] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Manson Publishing, London, 1996.
- [37] S. H. Oh, Carbon Monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation, Journal of Catalysis, 142 (1993).
- [38] R. Dippel, Das Viessmann Brennstoffzellenheizgerät - Stand der Entwicklung, 3. Brennstoffzellenforum Hessen, 2005.
- [39] K. Heikrodt, Reformierung und Feinreinigung von Erdgas, 5. Fachtagung Brennstoffzelle, VDI-Berichte 1874, VDI-Verlag, Hamburg, 2005, pp. 133–141.
- [40] K. Heikrodt, Reformierung und Feinreinigung von Erdgas - Ergebnisse aus dem Viessmann Brennstoffzellen-Projekt, VDI Berichte, Nr. 1874 (2005), 133-141.
- [41] J. Lang, *Hausenergiesysteme mit Brennstoffzellen*, BINE Informationsdienst, 2004.
- [42] H. J. Jahn, *Systemanalyse und Betriebsführung eines Brennstoffzellen-BHKW*, Dissertation, Universität Ulm, Ulm, 2006.
- [43] K. Heikrodt, C. Wittwer and J. Scholta, Brennstoffzellen im Einsatz als dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung, FVS, 2004.
- [44] H. Schmidt-Traub, *Simulation dynamischer Prozesse/ Dynamics Process Simulation*, Vorlesungsskript, Dortmund, 2003/04.
- [45] K. M. Hangos and I. T. Cameron, Hrsg., *Process Modelling and Model Analysis*, Academic Press, London, 2001.
- [46] A. Posada and V. Manousiouthakis, *Heat and Power Integration of Methane Reforming Based Hydrogen Production*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (2005), 9113-9119.
- [47] J. K. Rajesh, S. K. Gupta, G. P. Rangaiah and A. K. Ray, *Multi-Objective Optimization of Industrial Hydrogen Plants*, Chemical Engineering Science, 56 (2001), 999-1010.
- [48] J. G. Xu and G. F. Froment, Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift .1. Intrinsic Kinetics, Aiche Journal, 35 (1989), 88-96.
- [49] A. D. Nandasana, A. K. Ray and S. K. Gupta, *Dynamic model of an industrial steam reformer and its use for multiobjective optimization*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42 (2003), 4028-4042.

- [50] P. M. Plehiers and G. F. Froment, *Coupled simulation of heat transfer and reaction in a steam reforming furnace*, Chemical Engineering Technology, 12 (1989), 20-26.
- [51] H. C. Hottel and A. F. Sarofim, *Radiative transfer*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [52] S. Grevskott, T. Rusten, M. Hillestad, E. Edwin and O. Olsvik, *Modelling and simulation of a steam reforming tube with furnace*, Chemical Engineering Science, 56 (2001), 597-603.
- [53] G. F. Froment and K. B. Bischoff, *Chemical reactor analysis and design*, Wiley, New York, 1990.
- [54] M. Zlokarnik, *Scale-up - Modellübertragung in der Verfahrenstechnik*, Wiley VCH, Weinheim, 2000.
- [55] S. Abanades and G. Flamant, *Production of hydrogen by thermal methane splitting in a nozzle-type laboratory-scale solar reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005), 843-853.
- [56] S. Ahmed and M. Krumpelt, *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001), 291-301.
- [57] P. Beckhaus, A. Heinzl, J. Mathiak and J. Roes, *Dynamics of H₂ production by steam reforming*, Journal of Power Sources, 127 (2004), 294-299.
- [58] L. Blum and R. Peters, *Zukünftiger Einsatz der Brennstoffzelle in der Hausenergieversorgung*, Seminar Brennstoffzelle in der Hausenergieversorgung, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2002.
- [59] S. H. Chan and H. M. Wang, *Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications*, International Journal of Hydrogen Energy, 25 (2000), 441-449.
- [60] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz and R. Williams, *Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. PartA: Performance and emissions*, International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005), 747-767.
- [61] Y. Choi and H. G. Stenger, *Water gas shift reaction kinetics and reactor modelling for fuel cell grade hydrogen*, Journal of Power Sources, 123 (2003), 432-439.
- [62] T. V. Choudhary and Goodman D W, *CO-free fuel processing for fuel cell applications. Erzeugung CO-freier Brennstoffe für Brennstoffzellen-Anwendung*, Catalysis Today (2002).
- [63] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer and D. W. Goodman, *Hydrogen production via catalytic decomposition of methane*, Journal of Catalysis, 199 (2001), 9-18.
- [64] P. Giunta, C. Mosquera, N. Amadeo and M. Laborde, *Simulation of a hydrogen production and purification system for a PEM fuel-cell using bioethanol as raw material*, Journal of Power Sources, 164 (2007), 336-343.
- [65] A. Heinzl, C. Palm and B. Vogel, *Reformierung von Kohlenwasserstoffen*, (1999).

- [66] A. Heinzl, J. Roes and J. Mathiak, Gasprozessoren für PEM-Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung, 2003.
- [67] A. Heinzl, B. Vogel and P. Hubner, Reforming of natural gas - hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, *Journal of Power Sources*, 105 (2002), 202-207.
- [68] J. Herle van, A. Schuler, L. Dammann, M. Bosco, T. B. Truong, E. De Boni, F. Hajbolouri, F. Vogel and G. G. Scherer, *Fuels for Fuel Cells: Requirements and Fuel Processing*, *Chimia - Zurich-*, 58 (2004), 887-895.
- [69] P. Hübner, Reformierung von Kohlenwasserstoffen zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen, 2002.
- [70] H. J. Jahn and W. Schroer, Dynamic simulation model of a steam reformer for a residential fuel cell power plant, *Journal of Power Sources*, 150 (2005), 101-109.
- [71] D. Lee, H. C. Lee, K. H. Lee and S. Kim, A compact and highly efficient natural gas fuel processor for 1-kW residential polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 165 (2007), 337-341.
- [72] S. T. Lin, Y. H. Chen, C. C. Yu, Y. C. Liu and C. H. Lee, *Modelling an experimental methane fuel processor*, *Journal of Power Sources*, 148 (2005), 43-53.
- [73] J. Meusinger, E. Riensche and U. Stimming, *Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems*, *Journal of Power Sources*, 71 (1998), 315-320.
- [74] T. Miyata, Hydrogen Production System based on Membrane Reformer, 66th Annual Meeting of Society of Chemical Engineers, Japan, 2001.
- [75] K. Nakagawa, M. Nishitani-Gamo and T. Ando, *Hydrogen production from methane for fuel cell using oxidized diamond-supported catalysts*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005), 201-207.
- [76] M. P. Nielsen and S. K. Kaer, *Modelling a PEM Fuel Cell Gas Reformer*, *ECOS 2003*, Copenhagen, Denmark, 2003.
- [77] M. P. Nielsen and S. K. Kaer, *Modeling A PEM Fuel Cell Natural Gas Reformer*, Aalborg University, Aalborg, 2006.
- [78] G. M. Ratnamala, N. Shah, V. Mehta, P. V. Rao and S. Devotta, *Integrated fuel cell processor for a 5-kW proton-exchange membrane fuel cell*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005), 1535-1541.
- [79] Y. S. Seo, D. J. Seo, Y. T. Seo and W. L. Yoon, Investigation of the characteristics of a compact steam reformer integrated with a water-gas shift reactor, *Journal of Power Sources*, 161 (2006), 1208-1216.
- [80] Y. T. Seo, D. J. Seo, J. H. Jeong and W. L. Yoon, *Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs*, *Journal of Power Sources*, 163 (2006), 119-124.

- [81] J. Godat and F. Marechal, *Optimization of a fuel cell system using process integration techniques*, Journal of Power Sources, 118 (2003), 411-423.
- [82] F. Marechal, F. Palazzi, J. Godat and D. Favrat, *Thermo-economic modelling and optimisation of fuel cell systems*, Fuel Cells, 5 (2005), 5-24.
- [83] C. Wallmark and P. Alvfors, *Design of stationary PEFC system configurations to meet heat and power demands*, Journal of Power Sources, 106 (2002), 83-92.
- [84] M. Echigo and T. Tabata, *Safety, Environment and Energy - Simulation of the Natural Gas Steam Reforming Process for PEFC Systems*, Journal of chemical engineering of Japan, 37 (2004), 723-730, insges. 8 S.
- [85] D. P. J. Barz, U. K. Trägner, V. M. Schmidt and M. Koschowitz, *Thermodynamics of hydrogen generation from methane for domestic polymer electrolyte fuel cell systems*, Fuel Cells 3(2003), 199-207.
- [86] G. Gigliucci, L. Petruzzi, E. Cerelli, A. Garzisi and A. La Mendola, *Demonstration of a residential CHP system based on PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, 131 (2004), 62-68.
- [87] J. Frauhammer, G. Eigenberger, L. von Hippel and D. Arntz, *A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions*, Chemical Engineering Science, 54 (1999), 3661-3670.
- [88] G. Kolios, J. Frauhammer and G. Eigenberger, *Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions*, Chemical Engineering Science, 57 (2002), 1505-1510.
- [89] G. Kolios, B. Glockler, A. Gritsch, A. Morillo and G. Eigenberger, *Heat-integrated reactor concepts for hydrogen production by methane steam reforming*, Fuel Cells, 5 (2005), 52-65.
- [90] G. Kolios, A. Gritsch, B. Glockler, G. Sorescu and J. Frauhammer, *Novel reactor concepts for thermally efficient methane steam reforming: Modeling and simulation*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (2004), 4796-4808.
- [91] M. Zanfir and A. Gavriilidis, *Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor*, Chemical Engineering Science, 58 (2003), 3947-3960.
- [92] M. J. Stutz and D. Poulidakos, *Effects of microreactor wall heat conduction on the reforming process of methane*, Chemical Engineering Science, 60 (2005), 6983-6997.
- [93] M. J. Stutz, N. Hotz and D. Poulidakos, *Optimization of methane reforming in a microreactor - effects of catalyst loading and geometry*, Chemical Engineering Science, 61 (2006), 4027-4040.
- [94] M. R. von Spakovsky and B. Olsommer, *Fuel cell systems and system modeling and analysis perspectives for fuel cell development*, Energy Conversion and Management 43 (2002), 1249-1257.

- [95] R. Rajasree, V. R. Kumar and B. D. Kulkarni, Performance Enhancement of Steam Methane Reforming Using Tubular Packed-Bed Microreactors and Dilution by Adsorbent, *Energy & fuels*, 20 (2006), 463-472, insges. 10 S.
- [96] H.-J. Bargel and G. Schulze, Hrsg., *Werkstoffkunde*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [97] E. Scholand, Ein einfaches mathematisches Modell zur Berechnung des Strahlungswärmeaustausches in Brennkammern, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1982.
- [98] E. Scholand, A Simple Mathematical-Model for the Calculation of the Radiation Heat-Exchange in Combustion-Chambers, *Brennstoff-Waerme-Kraft*, 35 (1983), 64-65.
- [99] *VDI-Wärmeatlas*, Verein Deutscher Ingenieure, Springer Verlag, Heidelberg, 1997.
- [100] H. Y. Wong, *Heattransfer for engineers*, Longman, London, 1977.
- [101] K. Stephan, *Heat transfer in condensation and boiling*, Springer, Berlin, 1992.
- [102] M. Baerns, H. Hofmann and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, George Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- [103] Aspen Custom Modeler Manual 11.1, AspenTech, 2001.
- [104] J. Zscherpe, Beitrag Zur Kinetik Der Katalytischen Dampfreformierung Leichter Kohlenwasserstoffe, *Chemische Technik (Leipzig)*, 25 (1973), 15-20.
- [105] F. Joensen and J. R. Rostrup-Nielsen, *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 105 (2002), 195-201.
- [106] A. Wick, Untersuchung zur Desaktivierung und Regeneration von Katalysatoren zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellensysteme, TU Dortmund, Dortmund, 2008.
- [107] H. D. Baehr, *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [108] J. Votruba, O. Mikus, K. Nguen, V. Hlavacek and J. Skrivanek, *Heat and Mass Transfer in Honeycomb Catalyst-II*, *Chemical Engineering Science*, 30 (1975), 201-206.
- [109] *VDI-Wärmeatlas*, Springer, Berlin, 2006
- [110] C. Großmann and H.-G. Roos, *Numerik partieller Differentialgleichungen*, Teubner, Stuttgart, 1992.
- [111] S. Larsson and V. Thomee, *Partielle Differentialgleichungen und numerischen Methoden*, Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [112] K. Heikrodt, M. Dzubiella, P. Britz, N. Zartenar and J. Holtorf, *Verfahren zum Betrieb eines Apparats zur Erzeugung von Wasserstoff und Apparate zur Durchführung der Verfahren*, Viessmann Werke GmbH & Co, Patent: EP 1 273 553.

- [113] H. Herwig, Wärmeübertragung A - Z : Systematische und ausführliche Erläuterungen wichtiger Größen und Konzepte, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [114] E. Fitzer and W. Fritz, Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, Springer, Berlin, 1989.
- [115] S. Karamanolis, Brennstoffzellen - Schlüsselemente der Wasserstofftechnologie, Vogel Buchverlag, 2003.
- [116] W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gassteiger, Hrsg., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Wiley, 2003.
- [117] *Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen (1. BImSchV)*, (BGBl. I 1997, S. 490), 14. März 1997, zuletzt geändert durch Artikel 4 der Verordnung vom 14. August 2003.
- [118] B. Linnhoff, *New Concepts in Thermodynamics for Better Chemical Process Design*, Chemical Engineering Research and Design, 61 a (1983), 207 -223.
- [119] Linnhoff and March, *Introduction to Pinch Technology*, Linnhoff March, 1998
- [120] M. Echigo and T. Tabata, *Simulation of the natural gas steam reforming process for PEFC systems*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 37 (2004), 723-730.
- [121] J. Mathiak, *Verfahrensanalyse zur dezentralen Hausenergieversorgung auf Basis von PEM-Brennstoffzellen*, Berlin: Logos-Verl., 2003.
- [122] P. Britz and N. Zartenar, *PEM-fuel cell system for residential applications*, Fuel Cells, 4 (2004), 269-275.
- [123] *Erdgas-Kompass: Wegweiser für Energie und Umweltfragen*, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 2005.
- [124] J. A. Wüning, *COMPACT STEAM REFORMER*, WS REFORMER GMBH, Patent: EP1379465.
- [125] J. A. Wüning, *Compact Steam Reformer*, Patent.
- [126] *Schlüsseltechnologie für die dezentrale Energie- und Wasserstoffherzeugung*, 28.07.08, <http://www.wsreformer.de>.
- [127] W. Jorisch, *Vakuumtechnik in der chemischen Industrie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [128] K. Kochloefel, *Steam Reforming*, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1997, 1819-1831.
- [129] S. Diezinger, *Mehrstofffähige Brenner auf Basis der Porenbrennertechnik für den Einsatz in Brennstoffzellensystemen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2006.
- [130] J. A. Wüning, *Compact Steam Reformer*, Patent.

- [131] J. A. Wüning, Verfahren und Vorrichtung zum Verbrennen von Brennstoff in einem Verbrennungsraum, Patent: EP 0463218 A1.
- [132] T. Rampe, Entwicklung eines Bioethanol-Dampfreformers zur Erzeugung von Wasserstoff für den Einsatz in einem PEM-Brennstoffzellen-BHKW, Universität Duisburg-Essen, Essen, 2004.

Abkürzungsverzeichnis

AC	Alternating Current (Wechselstrom)
AFC	Alkaline Fuel Cell (Alkalische Brennstoffzelle)
ARG	Anodenrestgasaufschaltung
BHKW	Blockheizkraftwerk
BZ	Brennstoffzelle
CFD	Computational Fluid Dynamics (Numerische Strömungsmechanik)
DC	Direct Current (Gleichstrom)
DGL	Differentialgleichung
DWÜ	Deckelwärmeübertrager
HES	Hausenergiesystem
HEVA	Hausenergieversorgungsanlage
HT	Hochtemperatur
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MCFC	Molton Carbonate Fuel Cell (Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsäure-Brennstoffzelle)
PEMFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
R/B	Reformer-Erdgas/Brenner-Erdgas-Verhältnis
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Festoxidbrennstoffzelle)
S/C	Steam to Carbon Ratio (Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis)
TT	Tieftemperatur
WÜ	Wärmeübertrager

Symbole

Lateinische Buchstaben

a_{spec}	Volumenspezifische Oberfläche	$[\text{m}^2 \text{m}^{-3}]$
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
c	Konzentration	$[\text{mol m}^{-3}]$
c_p	Wärmekapazität	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
c	Wärmekapazität von Feststoffen	$[\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$
\vec{C}	Lösungsvektor	$[-]$
d	Durchmesser	$[\text{m}]$
D_{ax}	Axiale Dispersion	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
E_0	Zellspannung	$[\text{V}]$
E	Strahlungsemission	$[\text{W m}^{-2}]$
E_b	Strahlungsemission eines schwarzen Körpers	$[\text{W m}^{-2}]$
F	Faraday-Konstante	$[\text{C mol}^{-1}]$
F	Einstrahlzahl	$[-]$
ΔG	Änderung der freien Energie	$[\text{J}]$
h	Spezifische Enthalpie	$[\text{J mol}^{-1}]$
H	Einfallende Strahlungswärmestromdichte	$[\text{W m}^{-2}]$
H	Höhe	$[\text{m}]$
ΔH	Enthalpieänderung	$[\text{J}]$
Δh^{R}	Reaktionsenthalpie	$[\text{J mol}^{-1}]$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	$[\text{J}]$
L	Länge	$[\text{m}]$
\bar{M}	Koeffizientenmatrix	$[-]$
n	Stoffmenge	$[\text{mol}]$
n	Anzahl	$[-]$
\dot{n}	Molenstrom	$[\text{mol s}^{-1}]$
p	Partialdruck	$[\text{bar}]$
\dot{q}	Wärmestromdichte	$[\text{W m}^{-2}]$
\dot{Q}	Wärmestrom	$[\text{W}]$
r	Radius	$[\text{m}]$

Symbole

r	Reaktionsrate	[mol m ⁻³ s ⁻¹]
s	Wanddicke/ Spaltweite	[m]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
u	Geschwindigkeit	[m s ⁻¹]
V	Volumen	[m ³]
W	Ausgesandte Strahlungswärmestromdichte	[W m ⁻²]
\vec{W}	Vektor der abgegebenen Strahlung in einem Hohlraum	[W m ⁻²]
y	Molanteil	[-]
x	Axiale Länge	[m]
x _l	Dimensionsloser Flüssigkeitsstand	[-]
x	Dimensionsloser Füllstand	[-]
X	Umsatz	[-]

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W m ⁻² K ⁻¹]
α	Strahlungs-Absorptionsverhältnis	[-]
β	Anteil Bildung CH ₄ beim Zerfall von C H _{2n+2}	[-]
δ	Kronecker-Delta	[-]
ε	Strahlungs-Emissionsverhältnis	[-]
ε	Katalysator-Hohlvolumen	[-]
ϕ	Winkel	[-]
Φ	Einstrahlungsverlauf	[-]
φ	Winkel	[-]
γ	Verhältnis Bildung CO/CO ₂	[-]
η	Wirkungsgrad	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	[-]
ν	Kinematische Viskosität	[m ² s ⁻¹]
π	Kreiszahl	[-]
Θ	Raumwinkel	[-]
ρ	Dichte	[kg mol ⁻¹ bzw. kg m ⁻³]
ρ	Strahlungs-Reflexionsverhältnis	[-]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	[-]
τ	Strahlungs-Transmissionsverhältnis	[-]

Indizes

0	bei Standardbedingungen	lv	Flüssig-Dampf-Gleichgewicht
a	außen	Q	Querschnitt
ab	abgeführt	Ref	Reformer
AW	Außenwand	RG	Rauchgas
BZ	Brennstoffzelle	RGS	Rauchgasspalt
D	Dampf	RGSM	Rauchgasspaltmantel
Gas	Reformatgas	RW	Rohrwendel
Geh	Gehäuse	SSB	Strahlungsschutzblech
ges	gesamt	Stufe	Kaskadenstufe des Verdampfers
i	Diskrete, Stufen	Umg	Umgebung
Iso	Isolierung	v	dampfförmig (vapour)
IW	Innenwand	Verd	Verdampft
j	Diskrete, Stufen	Verl	Verlust
Kat	Katalysator	VWZ	Vorwärmzone
K	Komponente	W	Wasser
konv	konvektiv	WÜ	Wärmeübertragung
l	flüssig (liquid)	zu	zugeführt

Anhang A Einstrahlzahlberechnung

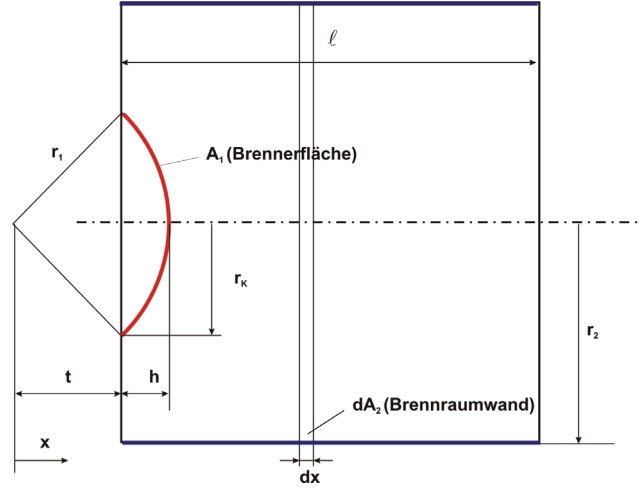
A.1 Einstrahlzahlberechnung Kugelschale

$$X = \frac{x+t}{r_1}$$

$$R = \frac{r}{r_1}$$

$$\psi_{\max} = a \cos\left(\frac{t}{r_1}\right)$$

$$\cos\varphi = \min\left(1, \max\left(-1, \frac{1-X \cdot \cos\psi}{R \cdot \sin\psi}\right)\right)$$

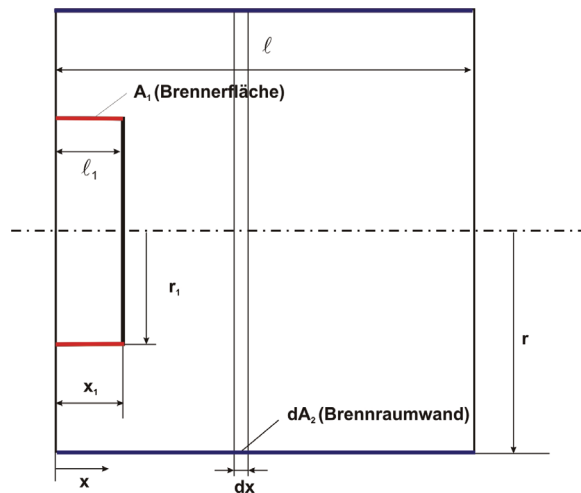


$$\Phi_{21,KS} = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\psi_{\max}} \left[\frac{-a \cos(\cos\varphi) + \frac{1}{2} \cdot (R^2 - 1 + X^2) \cdot \sin\psi \cdot (R^2 + 2X \cdot \cos\psi - 1 - X^2) \cdot \sqrt{1 - \cos^2\varphi}}{4 \cdot R \cdot \left[(1 + R^2 + X^2 - 2X \cdot \cos\psi)^2 \right] \cdot (1 + R^2 + X^2 - 2X \cdot \cos\psi - 2R \cdot \sin\psi \cdot \cos\varphi)} \right. \\ \left. + \frac{2R \cdot \sin^2\psi \cdot (R^2 + 1 - X \cdot \cos\psi)}{\left[(1 + R^2 + X^2 - 2X \cdot \cos\psi)^2 - 4R^2 \cdot \sin^2\psi \right]^{\frac{3}{2}}} \right. \\ \left. + \frac{1 + R^2 + X^2 - 2X \cdot \cos\psi}{4R} \cdot \left[(1 + R^2 + X^2 - 2X \cdot \cos^2\psi)^2 + 4R^2 \cdot (2\cos^2\psi + X \cdot \cos\psi - 3) \right] \right] \cdot \sin\psi \cdot d\psi \\ \cdot 2a \tan \left[\sqrt{\frac{1 + \left(\frac{R + \sin\psi}{X - \cos\psi}\right)^2}{1 + \left(\frac{R - \sin\psi}{X - \cos\psi}\right)^2}} \cdot \frac{1 - \cos\varphi}{1 + \cos\varphi} \right]$$

A.2 Einstrahlzahlberechnung Zylindermantel

$$X = \frac{x-l_1}{r_1}$$

$$R = \frac{r}{r_1}$$



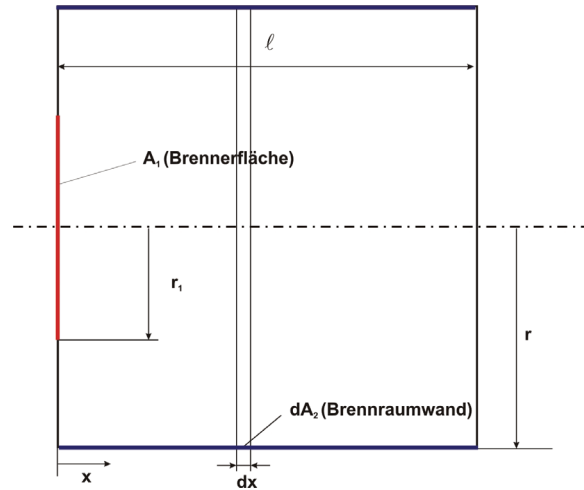
$$\Phi_{21, \text{Zyl}} = \frac{2}{\pi} \cdot \int_{\frac{x}{r_1}}^{\frac{x}{r_2}} \left[\frac{1}{4R} \cdot a \cos\left(\frac{1}{R}\right) - \frac{\left[(R^2 + 1) \cdot (R^2 + 1 + X^2) - 2R^2 - \frac{1}{2} \cdot (R^2 + 1 + X^2)^2 \right] \cdot \left(1 - \frac{1}{R^2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left[(R^2 + 1 + X^2)^2 - 4R^2 \right] \cdot (R^2 - 1 + X^2)} \right. \\ \left. + \frac{2 \cdot \left[R \cdot (-R^2 - 1 + X^2) + \frac{1}{4R} \cdot (R^2 + 1 + X^2) \cdot \left[8R^2 - (R^2 + 1 + X^2)^2 \right] \right]}{\left[(R^2 + 1 + X^2)^2 - 4R^2 \right] \cdot (R^4 - 2R^2 + 2R^2 \cdot X^2 + 1 + 2X^2 + X^4)^{\frac{1}{2}}} \right] \cdot a \tan \left[\frac{\left[(R^2 + 1 + X^2 + 2R) \cdot \left(1 - \frac{1}{R}\right) \right]^{\frac{1}{2}}}{\left[(R^2 + 1 + X^2 - 2R) \cdot \left(1 + \frac{1}{R}\right) \right]^{\frac{1}{2}}} \right] dX$$

A.3 Einstrahlzahlberechnung Kreis

$$X = \frac{x}{r_1}$$

$$R = \frac{r}{r_1}$$

$$\Phi_{21, \text{Kr}} = \frac{1}{4R} \cdot \left[-2X + \frac{2 \cdot (R^2 + 1 + X^2) \cdot X}{\left[(R^2 + 1 + X^2)^2 - 4R^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \right]$$



Anhang B Randbedingungen

B.1 Randbedingungen Quasi-homogenes Verdampfermodell

Temperatur Gas Eintritt: $T_{Gas} \Big|_{x=0} = T_{Gas,ein} = T_{Gas,Reformer} \Big|_{x_{Reformer}=L}$

Temperatur Gas Austritt: $\frac{\partial T_{Gas}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Temperatur Innenwand oben: $T_{IW} \Big|_{x=0} = T_{IW,Reformer} \Big|_{x_{Reformer}=L}$

Temperatur Innenwand unten: $\frac{\partial T_{IW}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Temperatur Außenwand oben: $T_{AW} \Big|_{x=0} = T_{AW,Reformer} \Big|_{x_{Reformer}=L}$

Temperatur Außenwand unten: $\frac{\partial T_{AW}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Temperatur Rohrwendel oben: $\frac{\partial T_{RW}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$

Temperatur Rohrwendel unten: $\frac{\partial T_{RW}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Enthalpie am Eintritt $h_{H_2O} \Big|_{x=0} = h_{H_2O}^l(T_{H_2O,ein})$

Enthalpie am Austritt $\frac{\partial h_{H_2O}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Stoffstrom am Eintritt $\dot{n}_{H_2O} \Big|_{x=0} = \dot{n}_{Wasser,ein}$

Stoffstrom am Austritt $\frac{\partial \dot{n}_{H_2O}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

B.2 Randbedingungen Zweiphasiges Verdampfermodell

Temperatur Rauchgas Eintritt: $T_{RG} \Big|_{y=0} = T_{RG,ein} = T_{RG,Reformer} \Big|_{x_{RGS}=L}$

Temperatur Rauchgas Austritt: $\frac{\partial T_{RG}}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0$

Temperatur Rauchgas oben $\frac{\partial T_{RG}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$

Temperatur Rauchgas unten: $\frac{\partial T_{RG}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Temperatur Rohrwendel oben:	$\left. \frac{\partial T_{RW}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Rohrwendel unten:	$\left. \frac{\partial T_{RW}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Rohrwendel innen:	$\left. \frac{\partial T_{RW}}{\partial y} \right _{y=0} = 0$; Ausnahme: $T_{RW} _{x=0,y=0} = T_{AW,Reformer} _{x_{Reformer}=L}$
Temperatur Rohrwendel unten:	$\left. \frac{\partial T_{RW}}{\partial y} \right _{y=L} = 0$
Temperatur Wasser am Eintritt	$T_W _{x=0} = T_{W,ein}$
Temperatur Wasser am Austritt	$\left. \frac{\partial T_W}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Dampf am Eintritt	$T_D _{x=0} = T_{W,ein}$
Temperatur Dampf am Austritt	$\left. \frac{\partial T_D}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Stoffstrom Wasser am Eintritt	$\dot{n}_W _{x=0} = \dot{n}_{Wasser,ein}$
Stoffstrom Wasser am Austritt	$\left. \frac{\partial \dot{n}_W}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Stoffstrom Dampf am Eintritt	$\dot{n}_D _{x=0} = 0$
Stoffstrom Dampf am Austritt	$\left. \frac{\partial \dot{n}_D}{\partial x} \right _{x=L} = 0$

B.3 Randbedingungen Reformer

Konzentration Gaseintritt:	$c_{Gas} _{x=0} = c_{Gas,ein}$, da axiale Dispersion vernachlässigt.
Konzentration Gasaustritt:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Konzentration Gas innen:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_i} = 0$
Konzentration Gas innen:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_a} = 0$
Temperatur Gas am Eintritt:	$T_{Gas} _{x=0} = T_{Gas,ein}$
Temperatur Gas am Austritt:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Gas innen:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_i} = 0$

Temperatur Gas außen:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_a} = 0$
Temperatur Wabeneintritt:	$\left. \frac{\partial T_{Kat}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Wabenaustritt:	$\left. \frac{\partial T_{Kat}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Wabe innen:	$T_{Kat} \Big _{r=R_i} = T_{IW}$
Temperatur Wabe außen:	$T_{Kat} \Big _{r=R_a} = T_{AW}$
Temperatur Innenwand oben:	$T_{IW} \Big _{x=0} = T_{IW,VWZ} \Big _{x_{VWZ}=L}$
Temperatur Innenwand unten:	$T_{IW} \Big _{x=L} = T_{IW,Verdampfer1} \Big _{x_{Verdampfer1}=0}$
Temperatur Außenwand oben:	$T_{AW} \Big _{x=0} = T_{AW,VWZ} \Big _{x_{VWZ}=L}$
Temperatur Außenwand unten:	$-\lambda_{AW} \cdot A_{Q,AW} \cdot \left. \frac{\partial T_{AW}}{\partial x} \right _{x=L} = -\lambda_{AW} \cdot A_{Q,AW} \cdot \left. \frac{\partial T_{AW,Verd1}}{\partial x} \right _{x_{Verd1}=0} - \lambda_{AW} \cdot A_{Q,Blech} \cdot \left. \frac{\partial T_{RW,Verd2}}{\partial r} \right _{r_{Verd2}=R_i}$
Temperatur Rauchgasspaltmantel oben:	$T_{RGSM} \Big _{x=0} = T_{RGSM,VWZ} \Big _{x_{VWZ}=L}$
Temperatur Rauchgasspaltmantel unten:	$\left. \frac{\partial T_{RGSM}}{\partial x} \right _{x=L_{RGSM}} = 0$
Temperatur Isolierung oben:	$\left. \frac{\partial T_{Iso}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Isolierung unten:	$\left. \frac{\partial T_{Iso}}{\partial x} \right _{x=L_{Iso}} = 0$
Temperatur Isolierung innen:	$\left. \frac{\partial T_{Iso}}{\partial r} \right _{r=R_{Iso,i}} = T_{RGSM}$
Temperatur Isolierung außen:	$\left. \frac{\partial T_{Iso}}{\partial r} \right _{r=R_{Iso,a}} = T_{Geh}$
Temperatur Gehäuse oben:	$T_{Geh} \Big _{x=0} = T_{Geh,VWZ} \Big _{x_{VWZ}=L}$
Temperatur Gehäuse unten:	$T_{Geh} \Big _{x=L} = T_{Geh,Verdampfer1} \Big _{x_{Verdampfer1}=0}$

B.4 Randbedingungen Vorwärmung

Temperatur Gas am Eintritt: $T_{Gas} \Big|_{x=0} = T_{Gas,ein} = T_{Gas,DWÜ,aus}$

Temperatur Gas am Austritt: $\frac{\partial T_{Gas}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Temperatur Innenwand oben: $\frac{\partial T_{IW}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$

Temperatur Innenwand unten: $-\lambda_{IW} \cdot \frac{\partial T_{IW}}{\partial x} \Big|_{x=L} = -\lambda_{IW,Re former} \cdot \frac{\partial T_{IW,Re former}}{\partial x} \Big|_{x_{Re former}=0}$

Temperatur Außenwand oben: $\frac{\partial T_{AW}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$

Temperatur Außenwand unten: $-\lambda_{AW} \cdot \frac{\partial T_{AW}}{\partial x} \Big|_{x=L} = -\lambda_{AW,Re former} \cdot \frac{\partial T_{AW,Re former}}{\partial x} \Big|_{x_{Re former}=0}$

Rauchgasspaltmantel oben: $\frac{\partial T_{RGSM}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$

Rauchgasspaltmantel unten: $-\lambda_{RGSM} \cdot \frac{\partial T_{RGSM}}{\partial x} \Big|_{x=L} = -\lambda_{RGSM,Re former} \cdot \frac{\partial T_{RGSM,Re former}}{\partial x} \Big|_{x_{Re former}=0}$

Temperatur Isolierung oben: $\frac{\partial T_{Iso}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$

Temperatur Isolierung unten: $\frac{\partial T_{Iso}}{\partial x} \Big|_{x=L_{Iso}} = 0$

Temperatur Isolierung innen: $\frac{\partial T_{Iso}}{\partial r} \Big|_{r=R_{Iso,i}} = T_{RGSM}$

Temperatur Isolierung außen: $\frac{\partial T_{Iso}}{\partial r} \Big|_{r=R_{Iso,a}} = T_{Geh}$

Temperatur Gehäuse oben: $\frac{\partial T_{Geh}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$

Temperatur Gehäuse unten: $-\lambda_{Geh} \cdot \frac{\partial T_{Geh}}{\partial x} \Big|_{x=L} = -\lambda_{Geh,Re former} \cdot \frac{\partial T_{Geh,Re former}}{\partial x} \Big|_{x_{Re former}=0}$

B.5 Randbedingungen Single-Shift-Reaktor

Konzentration Gaseintritt: $c_{Gas} \Big|_{x=0} = c_{Gas,ein}$, da axiale Dispersion vernachlässigt.

Konzentration Gasaustritt: $\frac{\partial c_{Gas}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$

Konzentration Gas innen:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_i} = 0$
Konzentration Gas innen:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_a} = 0$
Temperatur Gas am Eintritt:	$T_{Gas} \Big _{x=0} = T_{Gas,ein}$
Temperatur Gas am Austritt:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Gas innen:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_i} = 0$
Temperatur Gas außen:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_a} = 0$
Temperatur Wabeneintritt:	$\left. \frac{\partial T_{Kat}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Wabenaustritt:	$\left. \frac{\partial T_{Kat}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Wabe innen:	$T_{Kat} \Big _{r=R_i} = T_{IW}$
Temperatur Wabe außen:	$T_{Kat} \Big _{r=R_a} = T_{AW}$
Temperatur Innenwand oben:	$\left. \frac{\partial T_{IW}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Innenwand unten:	$T_{IW} \Big _{x=L} = T_{IW,Methanisierung} \Big _{x_{Methanisierung}=0}$
Temperatur Außenwand oben:	$\left. \frac{\partial T_{AW}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Außenwand unten	$T_{AW} \Big _{x=L} = T_{AW,Methanisierung} \Big _{x_{Methanisierung}=0}$
Temperatur Rauchgasspaltmantel oben:	$\left. \frac{\partial T_{KLSM}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Rauchgasspaltmantel unten:	$\left. \frac{\partial T_{KLSM}}{\partial x} \right _{x=L_{KLSM}} = 0$

B.6 Randbedingungen Methanisierungsreaktor

Konzentration Gaseintritt:	$c_{Gas} \Big _{x=0} = c_{Gas,ein} = c_{Gas,Single-Shift} \Big _{x=L_{Single-Shift}}$
Konzentration Gasaustritt:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Konzentration Gas innen:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_i} = 0$

Konzentration Gas innen:	$\left. \frac{\partial c_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_a} = 0$
Temperatur Gas am Eintritt:	$T_{Gas} \Big _{x=0} = T_{Gas,ein} = T_{Gas,Single-Shift} \Big _{x=L_{Single-Shift}}$
Temperatur Gas am Austritt:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Gas innen:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_i} = 0$
Temperatur Gas außen:	$\left. \frac{\partial T_{Gas}}{\partial r} \right _{r=R_a} = 0$
Temperatur Wabeneintritt:	$\left. \frac{\partial T_{Kat}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Wabenaustritt:	$\left. \frac{\partial T_{Kat}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Wabe innen:	$T_{Kat} \Big _{r=R_i} = T_{IW}$
Temperatur Wabe außen:	$T_{Kat} \Big _{r=R_a} = T_{AW}$
Temperatur Innenwand oben:	$\lambda_{IW} \cdot T_{IW} \Big _{x=0} = \lambda_{IW,Single-Shift} \cdot T_{IW,Single-Shift} \Big _{x_{Single-Shift}=0}$
Temperatur Innenwand unten:	$\left. \frac{\partial T_{IW}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Außenwand oben:	$\lambda_{AW} \cdot T_{AW} \Big _{x=0} = \lambda_{AW,Single-Shift} \cdot T_{AW,Single-Shift} \Big _{x_{Single-Shift}=0}$
Temperatur Außenwand unten	$\left. \frac{\partial T_{AW}}{\partial x} \right _{x=L} = 0$
Temperatur Kühlluftspaltmantel oben:	$\left. \frac{\partial T_{KLSM}}{\partial x} \right _{x=0} = 0$
Temperatur Kühlluftspaltmantel unten:	$\left. \frac{\partial T_{KLSM}}{\partial x} \right _{x=L_{KLSM}} = 0$

Anhang C Kinetische Parameter

Tabelle C.1: Kinetische Parameter der Reformierung

Kinetik	$E_{A,Ref}$ [kJ/mol]	$k_{0,Ref}$	$E_{A,Shift}$ [kJ/mol]	$k_{0,Shift}$
Xu, Froment [48]	24	$1,002 \cdot 10^{15}$	67	$2,0 \cdot 10^6$
Modellgestützte Anpassung [106]	24,2	$2,75 \cdot 10^{15}$	66,4	$1,2 \cdot 10^6$

Tabelle C.2: Kinetische Parameter der Single-Shift-Stufe

Kinetik	$k_{0,Single-Shift}$ [$\text{mol}^{0,54}/\text{m}^{0,38}\text{s}$]	$E_{A,Single-Shift}$ [kJ/mol]	a	b	c	d
Modellgestützte Anpassung [106]	1,619	64,87	0,32	0,32	-1	-0,09

Tabelle C.3: Kinetische Parameter der Methanisierung

Reaktion	k	E_A	$K_{CO,0}$	ΔH_{CO}
CO-Methan.	$27.600 \text{ m}^{4,57}/\text{mol}^{0,19}\text{s}$	37 kJ/mol	$4,06 \text{ m}^3/\text{mol}$	9,006 kJ/mol
Retro-Shift	$18.000 \text{ m}^{5,14}/\text{mol}^{0,98}\text{s}$	70 kJ/mol	$4,06 \text{ m}^3/\text{mol}$	9,006 kJ/mol
CO ₂ -Methan.	$27.600 \text{ m}^3/\text{mol s}$	50 kJ/mol	-	-

Anhang D Simulationsdaten Gaserzeugungssystem

Tabelle D.1: Geometrische Daten der Reformierungsstufe

Beschreibung	Bezeichnung	Einheit	Wert
Innendurchmesser der Wabe	$d_{Wabe,i}$	m	0,162
Außendurchmesser der Wabe	$d_{Wabe,a}$	m	0,180
Länge der Wabe	L_{Wabe}	m	0,12
Breite des Rauchgasspaltes	s_{RGS}	m	0,0015
Lückengrad der Wabe	ε	-	0,84
Spezifische Oberfläche der Wabe	a_{apez}	m ² /m ³	4600
Dicke der Reformerisolierung	s_{Iso}	m	0,07

Tabelle D.2: Geometrische Daten der Single-Shift- und Methanisierungsstufe

Beschreibung	Bezeichnung	Einheit	Wert
Innendurchmesser der Wabe	$d_{Wabe,i}$	m	0,138
Außendurchmesser der Wabe	$d_{Wabe,a}$	m	0,180
Länge der Wabe	L_{Wabe}	m	0,0745
Dicke der Wände	s_{Wand}	m	0,0015
Breite des Kühlluftspaltes	s_{KLS}	m	0,0015
Dicke des Kühlluftspaltemantels	s_{KLMS}	m	0,0015
Lückengrad der Wabe	ε	-	0,80
Spezifische Oberfläche der Wabe	a_{apez}	m ² /m ³	5500
Dicke der Isolierung	s_{Iso}	m	0,038

Tabelle D.3: Geometrische Daten der Eduktvorwärmung

Beschreibung	Bezeichnung	Einheit	Wert
Innendurchmesser des Ringspalts	$d_{RS,i}$	m	0,162
Außendurchmesser des Ringspalts	$d_{RS,a}$	m	0,180
Länge des Ringspalts	L_{RS}	m	0,025
Breite des Rauchgasspaltes	s_{RGS}	m	0,0015

Tabelle D.4: Daten des quasi-homogenen Verdampfers

Beschreibung	Bezeichnung	Einheit	Wert
Innendurchmesser des Verdampferingspalts	$d_{RS,i}$	m	0,078
Außendurchmesser des Verdampferingspalts	$d_{RS,a}$	m	0,090
Länge des Verdampferrohrwendel	L_{RW}	m	2,64
Höhe der Verdampferrohrwendel	H_{RW}	m	0,123
Innendurchmesser des Rohres	$d_{RW,i}$	m	0,008
Außendurchmesser des Rohres	$d_{RW,a}$	m	0,010

Tabelle D.5: Daten des zweiphasigen Verdampfers

Beschreibung	Bezeichnung	Einheit	Wert
Innendurchmesser des Verdampferingspalts	$d_{RS,i}$	m	0,078
Außendurchmesser des Verdampferingspalts	$d_{RS,a}$	m	0,090
Länge des Verdampferrohrwendel	L_{RW}	m	2,694
Höhe der Verdampferrohrwendel	H_{RW}	m	0,063
Breite des Rohres	b_{RW}	m	0,034
Höhe des Rohres	a_{RW}	m	0,011
Höhe des Gasspaltes	H_{Spalt}	m	0,0015

Tabelle D.6: Daten des Deckelwärmeübertragers

Beschreibung	Bezeichnung	Einheit	Wert
Innendurchmesser Innenkanal	$d_{RS,i}$	m	0,12
Außendurchmesser Innenkanal	$d_{RS,a}$	m	0,15
Innendurchmesser Außenkanal	$d_{RS,i}$	m	0,154
Außendurchmesser Außenkanal	$d_{RS,a}$	m	0,184
Höhe des Kanals	H_{RW}	m	0,012

Tabelle D.7: Sonstige Daten

Beschreibung	Bezeichnung	Einheit	Wert
Dicke der Wände	s_{Wand}	m	0,002
Wärmeleitfähigkeit der Wände (20 °C/900 °C)	λ_{Wand}	W/mK	15/26,5
Wärmeleitfähigkeit Isolierung (200 °C/600 °C)	λ_{Iso}	W/mK	0,05/0,14
Wärmeleitfähigkeit der Wabe (20 °C/900 °C)	λ_{Wabe}	W/mK	13/22,5
Emissionsgrad der Wände	ε_1	-	0,79
Wärmekapazität der Wände	c_{Wand}	kJ/kgK	0,5
Wärmekapazität der Isolierung	c_{Iso}	kJ/kgK	0,9
Wärmekapazität der Wabe	c_{Wabe}	kJ/kgK	0,49
Dichte der Wände	ρ_{Wand}	kg/m ³	7900
Dichte der Wabe	ρ_{Wabe}	kg/m ³	7160
Dichte der Isolierung	ρ_{Iso}	kg/m ³	400

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am 16. April 1975 in Papenburg

verheiratet, zwei Kinder

Berufliche Tätigkeiten

Seit 11/2007	Angestellter der RWE Power AG Technische Planung, Kraftwerksregion Ost
09/2003 – 09/2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Lehrstuhl Thermodynamik, Universität Dortmund
06/2003 – 08/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter FB Verfahrenstechnik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Hochschulstudium

10/1997 – 06/2003	Studium der Chemietechnik an der Universität Dortmund Diplomarbeit „Untersuchung zur Mikrostrukturierung heterogener, katalytischer Mehrschrittreaktionen“
-------------------	---

Schul- und Berufsausbildung

1994 – 1997	Ausbildung zum Chemielaboranten BASF AG Ludwigshafen
1987 – 1994	Staatliches Gymnasium Papenburg Abschluss: Abitur
1981 – 1987	Grundschule und Orientierungsstufe Dörpen