

Modellierung eines Dampfreformers unter Berücksichtigung von intra- und extrapartikulären Transportphänomenen

J. Nitzsche¹; R. Steinbrück²; D. Trimis²; H. Krause¹; B. Otto²

¹ DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg

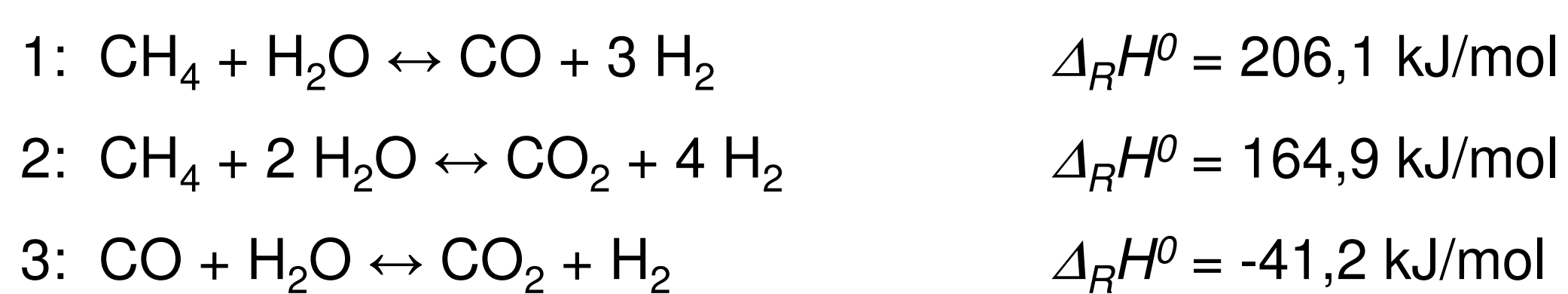
² TU Bergakademie Freiberg, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik

Motivation

Die katalytische Dampfreformierung gilt als effektivstes Verfahren der Wasserstoffherstellung aus Erdgas. Die Auslegung des Reformers ist ein Kernpunkt für ein effizientes Gaserzeugungssystem in Brennstoffzellensystemen. Aufgrund stark gekoppelter chemisch-physikalischer Phänomene ist dies nur mit Hilfe eines robusten, leistungsfähigen und möglichst genauen mathematischen Modells zu lösen. Für die Simulation der Katalysatorschüttung von Dampfreformern hat sich als Standard der Einsatz eines quasihomogenen Modells mit dem kinetischen Ansatz von Xu und Froment [Xu_89] unter Verwendung eines zum Teil als konstant angesehenen Katalysatornutzungsgrades durchgesetzt. Diese Vorgehensweise wurde durch Einzelpartikelmodellierung am Beispiel von sechs kommerziellen Katalysatoren mit Hilfe experimentell basierter Parameter überprüft und widerlegt. Nur durch Einbeziehung der extrapartikulären Transportwiderstände lässt sich ein ausreichend genaues Modell erstellen. In einem zweidimensionalen Modell eines Reaktorrohres wurden die Einflüsse der Prozessbedingungen, Katalysatoreigenschaften und der Reformergeometrie untersucht.

Das Modell

Reaktionssystem:



Energiebilanz:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r A_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(A_{ax} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\dot{m}_{fl}}{A} \cdot c_{p,fl} \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_i A_i h_i \cdot r_i$$

Massebilanzen:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) - \frac{\dot{m}_{fl}}{A \rho_{fl}} \frac{\partial c_i}{\partial z} + R_i$$

Reaktionsgeschwindigkeit [Iglesia_04]:

$$r_i = \Omega P_{\text{CH}_4} k_1 P_{\text{kat}} (1 - \epsilon_{\text{bed}}) \left[1 - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} K_1} \right]$$

Gesamtnutzungsgrad (Ω) [Sco_06]:

$$\Omega = \frac{\eta_{\text{por}}}{1 + \eta_{\text{por}}} \frac{k \cdot V_p}{\beta_{\text{CH}_4} \cdot S_p}$$

Externer Temperaturgradient (ΔT_e) [Lee_69]:

$$k_1 = A(k_1) \exp \left[-\frac{E_a}{R(T - \Delta T_e)} \right]$$

Modellparameter

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde über eigene Messungen an sechs kommerziellen zerkleinerten Katalysatoren in einem Laborreaktor bestimmt. Dazu wurden zehn weit verbreitete kinetische Ansätze aus der Literatur an die Aktivität der verwendeten Katalysatoren angepasst. Der Ansatz von Iglesia [Igl_04a/b] stellt dabei einen guten Kompromiss zwischen Robustheit und exakter Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeiten dar.

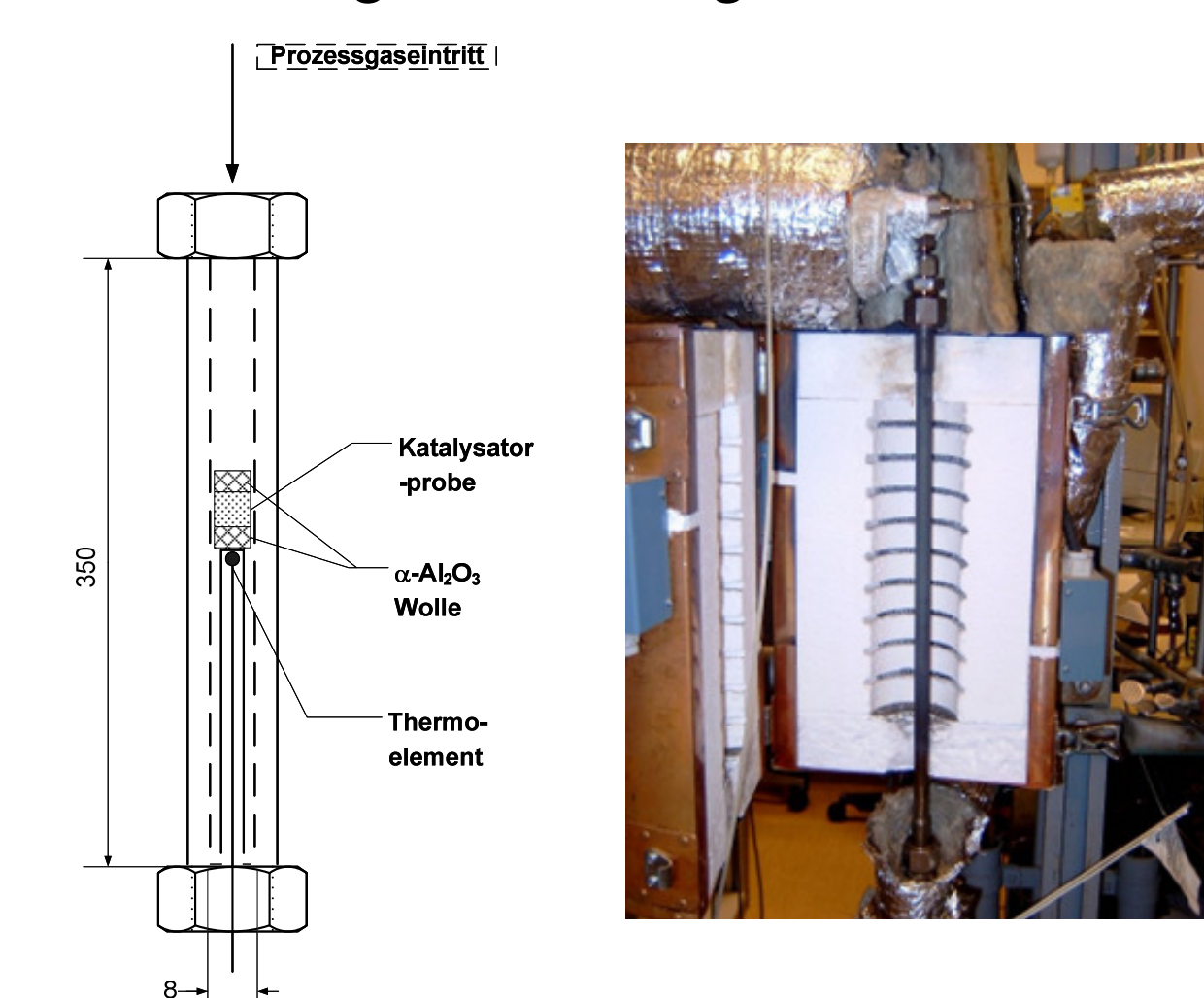


Abb. 1: Laborreaktor zur Bestimmung der Kinetik der Methan-Wasserdampf-Reaktion

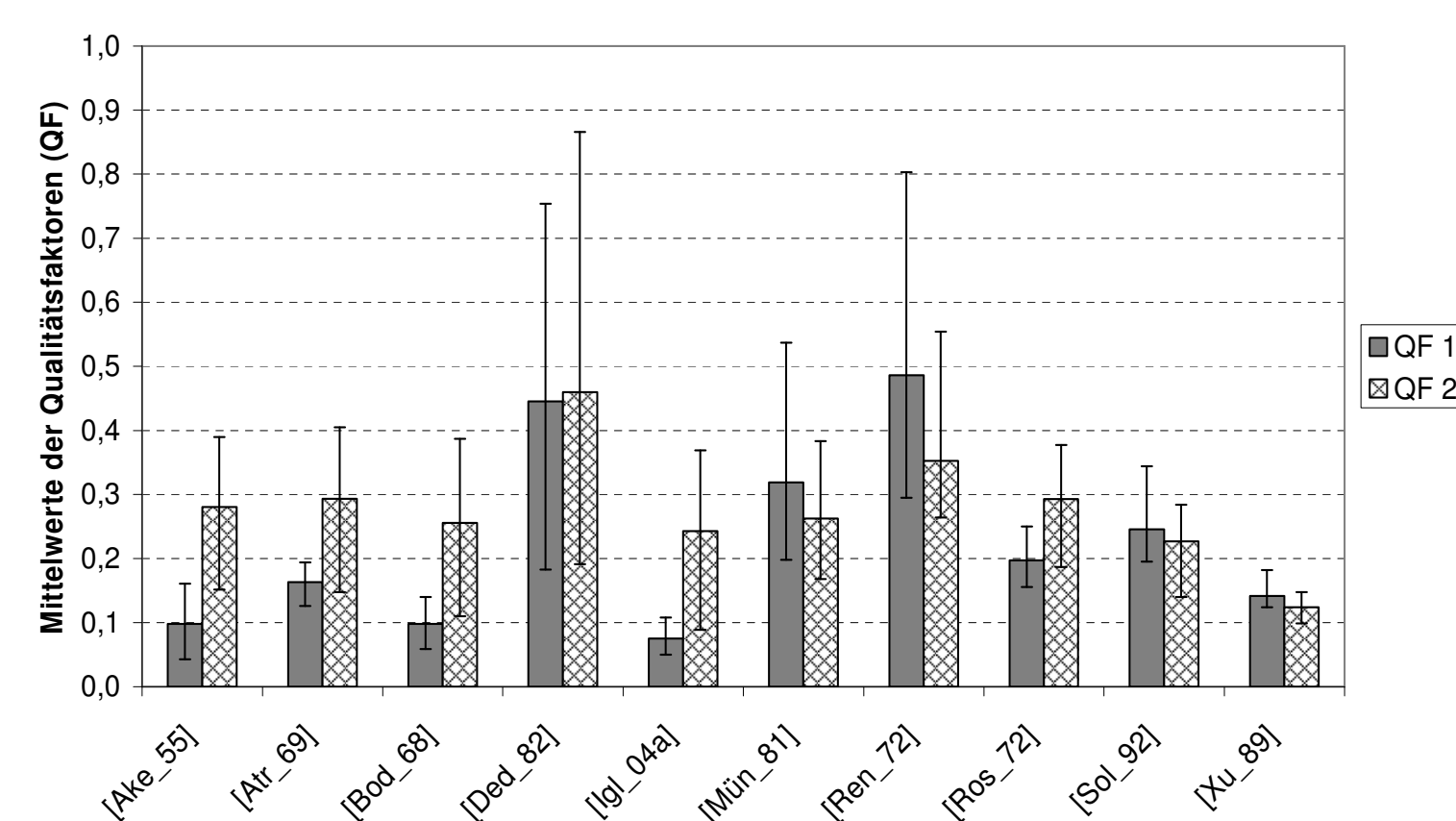


Abb. 2: Mittlere Abweichung (QF) und Variationsbreite der an die Aktivität der jeweils untersuchten Katalysatoren angepassten kinetischen Ansätze

Die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung wurde über das Modell der Einheitszelle von Zehner/Bauer/Schlünder berechnet und durch eigene Messungen in einer Zylinderapparatur verifiziert [Tso_06a].

Schließlich folgt die Dispersion im Katalysatorbett dem einfachen Modellvorstellungen nach Tsotsas, die das nichtisotrope Verhalten dieses Parameters berücksichtigt [Tso_06b].

Kontakt:

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
 Ansprechpartner: Dipl.-Ing. Jörg Nitzsche
 Telefon: (+49) 3731-4195 331
 Fax: (+49) 3731-4195 319
 E-Mail: joerg.nitzsche@dbi-gti.de
 Internet: www.dbi-gti.de

Autoren:

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg:
 Dipl.-Ing. Jörg Nitzsche
 Dr. Hartmut Krause
 TU Bergakademie Freiberg:
 Dipl.-Ing. Reinhard Steinbrück
 Prof. Dimosthenis Trimis

Danksagung:

Die Autoren danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die finanzielle Unterstützung des Projektes. (BMW Fkz: 03271411/J)
 Weiterhin möchten wir uns für die Zusammenarbeit bei der Messung der Reaktionskinetik bei der NTNU Trondheim, insbesondere bei Prof. Holmen und Prof. Chen, bedanken.

Ergebnisse

Als Ergebnis erhält man unter anderem die Verteilung der Temperatur und der Spezieskonzentrationen, aus der man den Verlauf des Methanumsatzes und der Kohlenmonoxidselektivität ableiten kann. Diese Werte wurden durch experimentelle Arbeiten an einem Zapfstellenreaktor verifiziert.

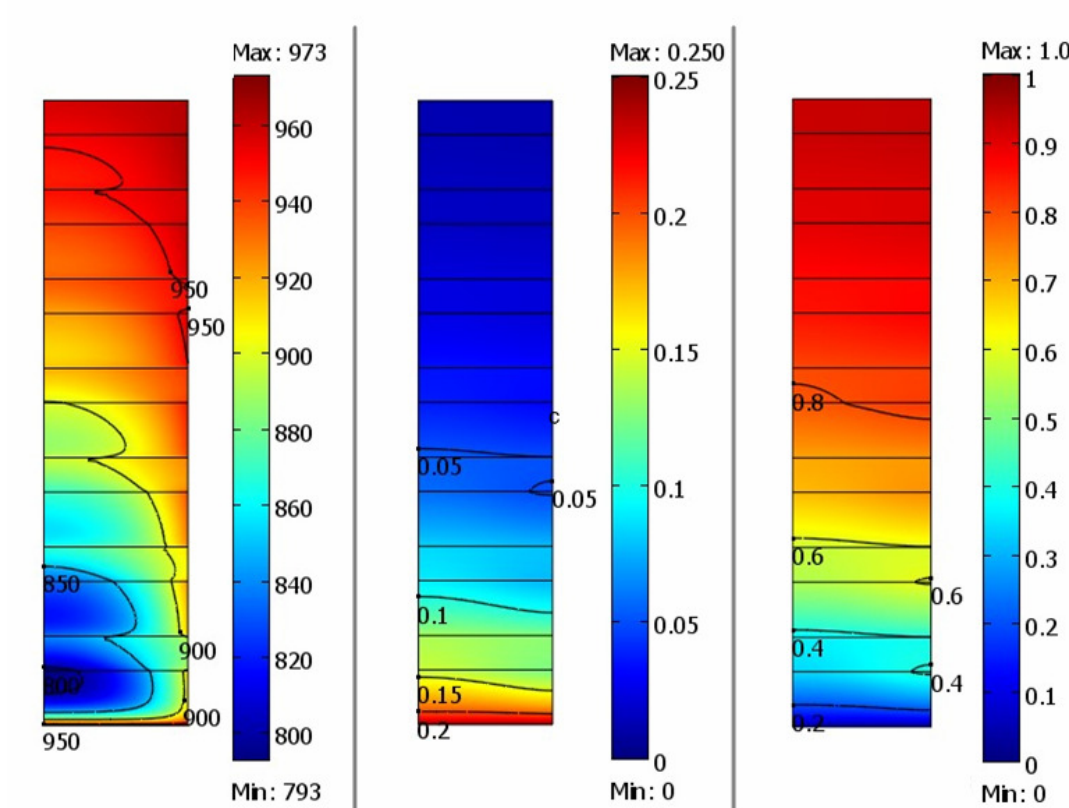


Abb. 3: Verteilung der Temperatur, des Molanteils an Methan sowie des Methanumsatzes im Rohrreaktor

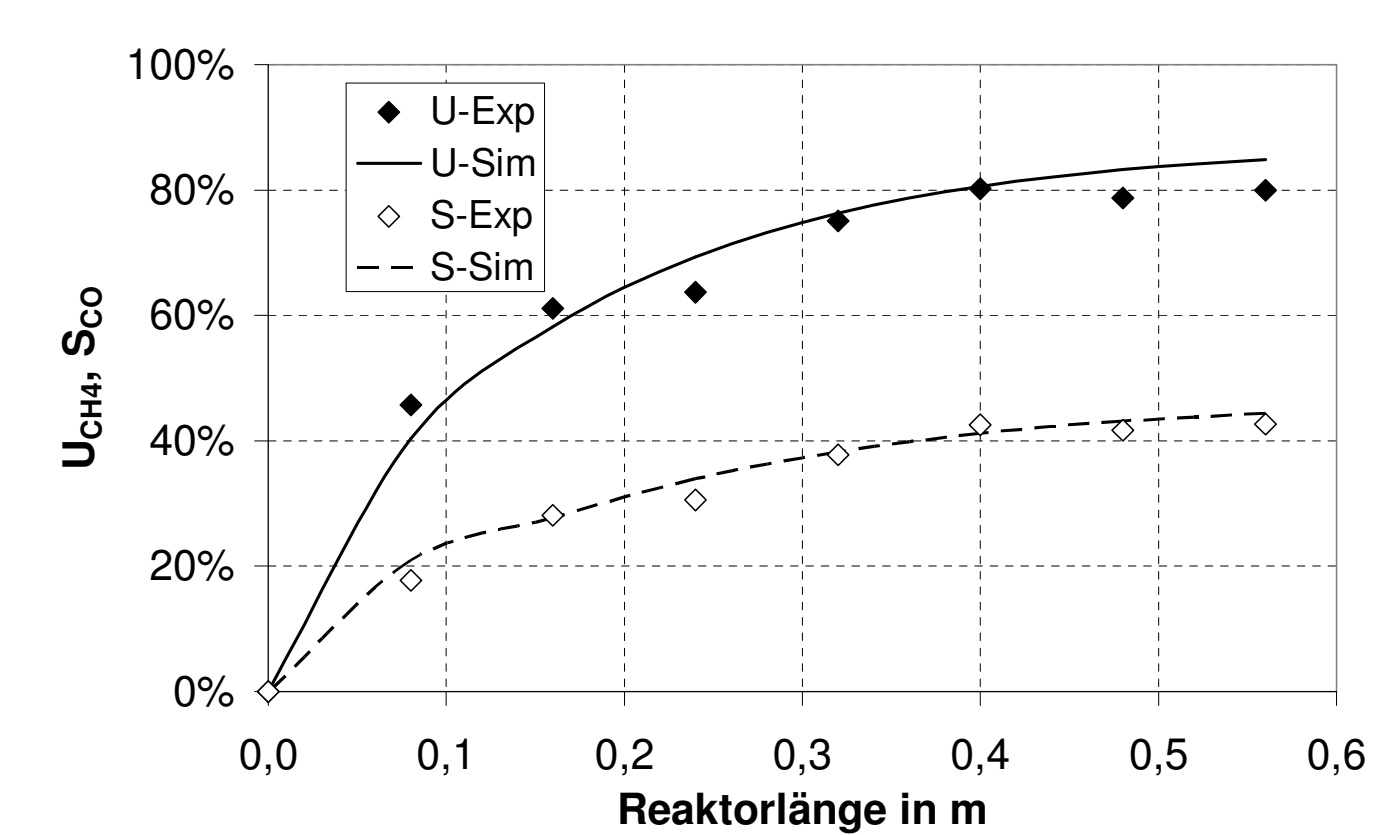


Abb. 4: Verlauf des berechneten Methanumsatzes (U_{CH_4}) und der Kohlenmonoxidselektivität (S_{CO}) im Vergleich mit Messwerten

Mit dem verifizierten Modell wurde nun eine eingehende Parameterstudie durchgeführt, welche die Einflüsse der Prozessbedingungen (T, p, S/C), Reaktorgeometrie und Katalysatoreigenschaften (Wärmetransport, Porenstruktur, Aktivität, Partikeldurchmesser) herausarbeitet.

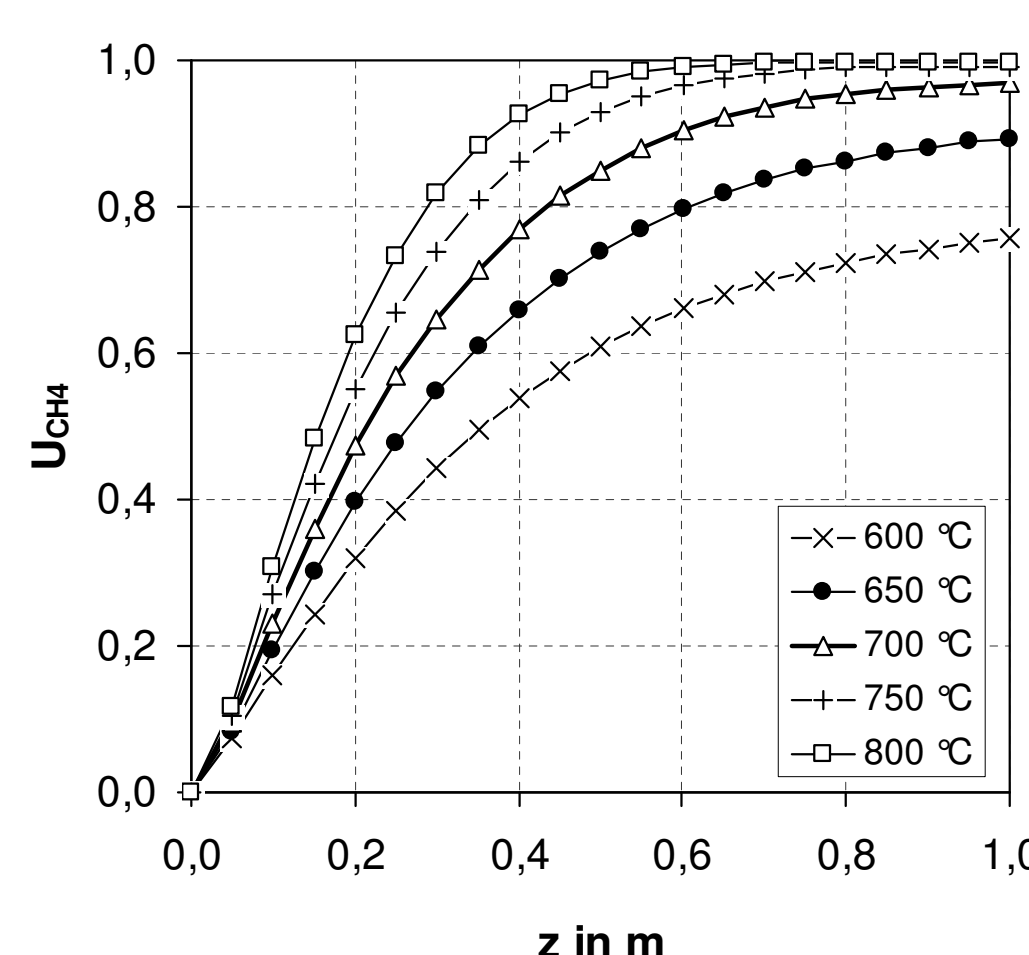


Abb. 5: Methanumsatz entlang des Reaktors in Abhängigkeit der Wandtemperatur

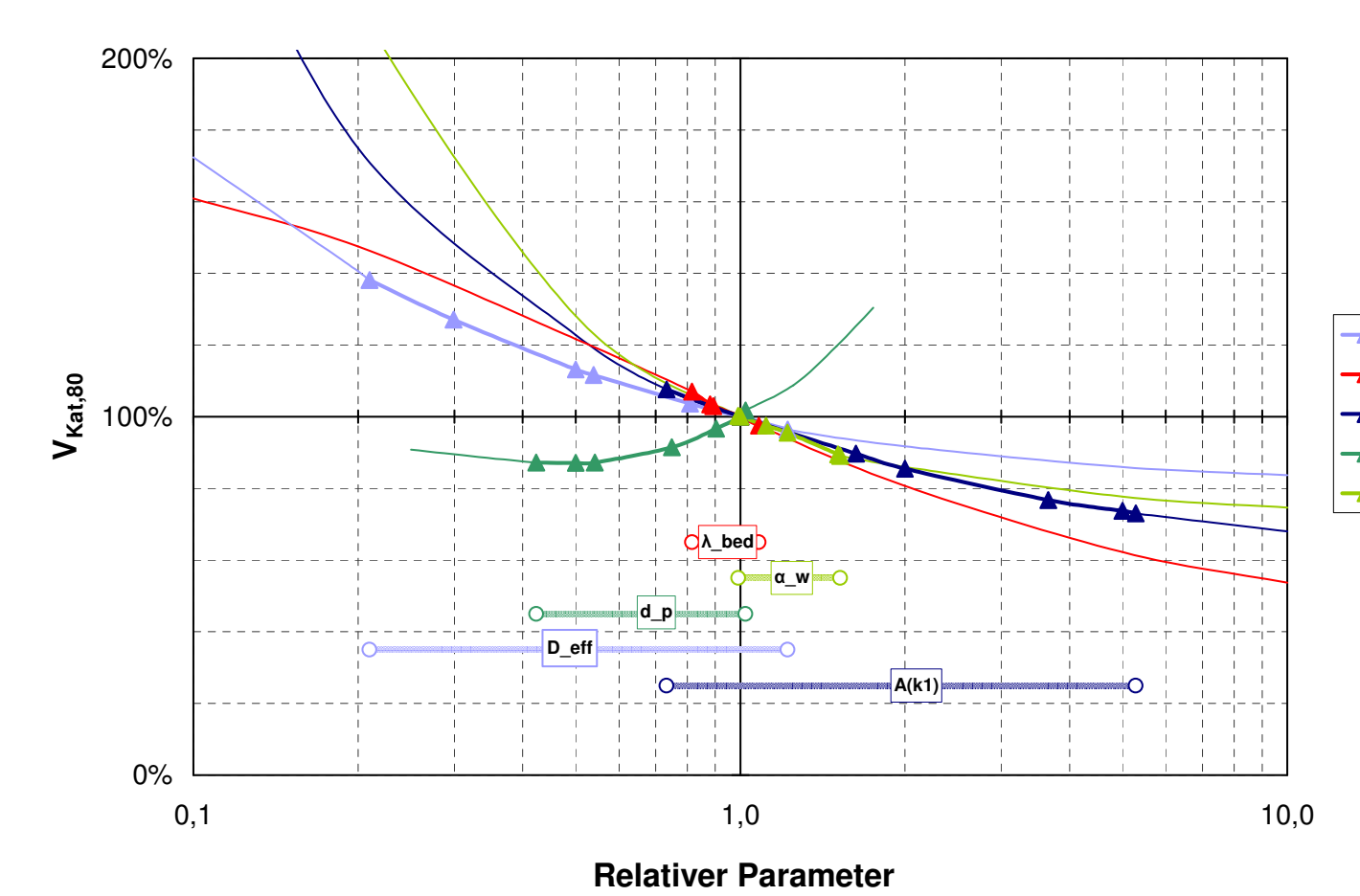


Abb. 6: Sensitivitätsanalyse – Benötigtes Katalysatorvolumen für 80% Methanumsatz ($V_{\text{Kat},80}$) gegen Katalysatoreigenschaften

Schlussfolgerungen

Die Auswertung der Parameterstudie erlaubt eine Eingrenzung optimaler Betriebsbedingungen und die Auswahl effektiver Katalysatoren für kleintechnische Dampfreformer für Brennstoffzellensysteme. Unter Verwendung des erarbeiteten robusten Modells der Katalysatorschüttung wurde ein innovativer, hoch wärmeintegrierter Reformer ausgelegt und konstruiert.

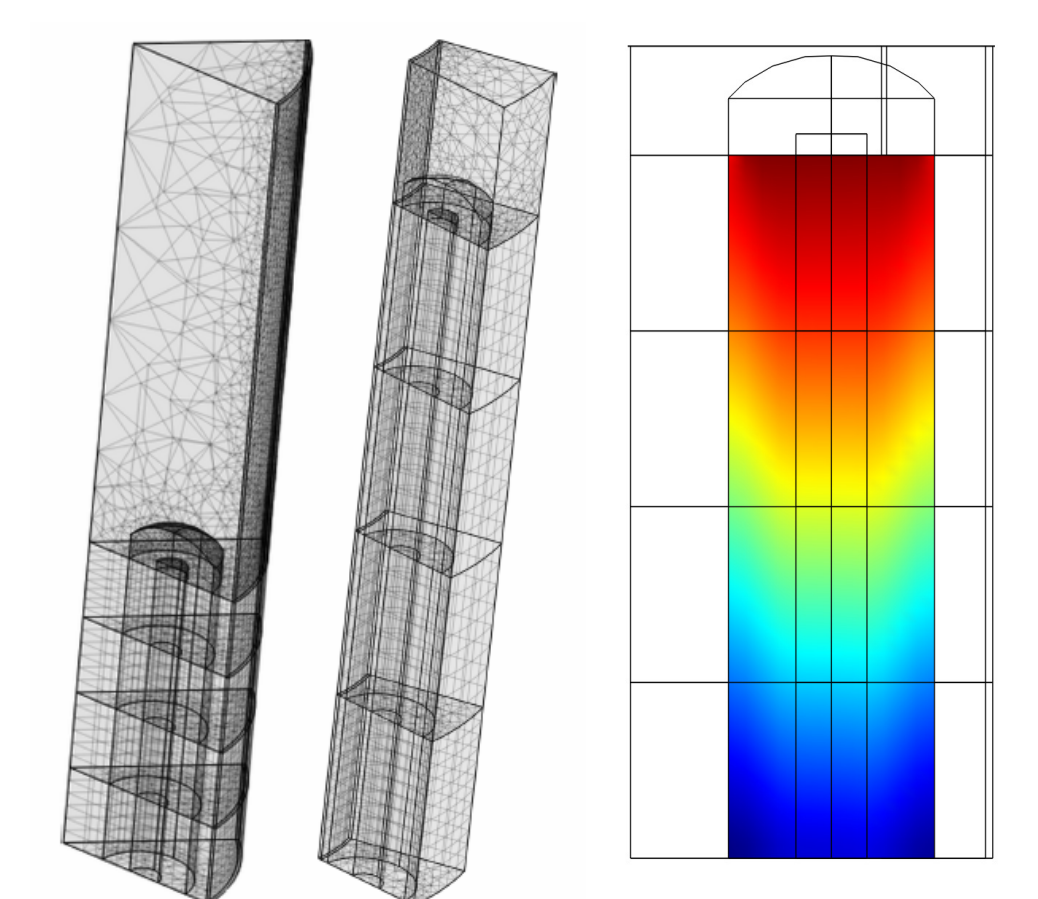


Abb. 7: Vernetzung und Simulationsergebnis des neu entwickelten Dampfreformers

Quellen

- [Ake_55] AIChE 1 (1955), S. 471
- [Atr_69] J. Appl. Chem. USSR 42 (1969), S. 1496
- [Bod_68] Kinetika i kataliz 9 (1968), S. 1065
- [Ded_82] ACS Symposium Series (1982), S. 181
- [Igl_04a] J. of Catalysis 224 (2004), S. 370
- [Igl_04b] J. of Catalysis 225 (2004), S. 116
- [Lee_69] Ind. a. Eng. Chem. Fund. 8 (1969), S. 596
- [Mün_81] J. of Catalysis 72 (1981), S. 279
- [Ren_72] Erdöl und Kohle 25 (1972), S. 22
- [Ros_73] J. of t. Chem. Soc. 69 (1973), S. 10
- [Sco_06] Elements of Chem. React. Eng. 4th ed. (2006)
- [Sol_92] J. of Chem. Tech. a. Biotech. 55 (1992), S. 131
- [Tso_06a] Wärmeleitfähigkeit von Schütschichten. In: VDI-Wärmeatlas 10. Aufl. (2006)
- [Tso_06b] Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schütsungen. In: VDI-Wärmeatlas 10. Aufl. (2006)