Entwicklung eines autothermen Methanol-Gasprozessorsystems für PEM-Brennstoffzellen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von Vladimir Valter aus Belgrad, 2014

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Joachim Ankerhold
Erstgutachter:	Prof. Dr. Werner Tillmetz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Arnulf Latz
Tag der Promotion:	21. Juli 2015

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis 6
Häufige Formelzeichen und deren Einheiten 7
Kurzzusammenfassung der Arbeit 8
1 Einleitung und Zielsetzung 9
1.1 Brennstoffzellen-Systeme für netzferne Anwendungen 10
1.2 Stand der Entwicklung 12
1.3 Motivation und Vorgehensweise 15
2 Stand der Technik und Anforderungen 16
2.1 Reformierungsprozesse 16
2.2 Methoden zur CO-Gasreinigung 18
2.3 Prozessrelevante Katalysatoren 23
2.3.1 Reformierung von Methanol 23
2.3.2 Katalysatoren zur Senkung des Kohlenstoffmonoxid-Anteils 26
2.4 Verbreitete Reaktortypen für Gasprozessoren 28
2.4.1 Schüttbett-Reaktoren 28
2.4.2 Beschichtete Monolithen 31
2.4.3 Beschichtete Plattenwärmeübertrager 35
2.4.4 Mikrostrukturierte Plattenreaktoren 37
2.4.5 Integrierter poröser Plattenreaktor 39
2.5 Anforderungen an Teilprozesse und deren Vorauswahl 40
2.5.1 Reformer 41
2.5.2 CO-Abreinigung 42
2.5.3 Anodenabgasbrenner 43
2.5.4 Verdampfung 45
3 Auslegung des Gasprozessors 46
3.1 Abstraktion der Brennstoffzelle 47
3.2 Definition des Gasprozessors 48
3.3 Modellierung und Konzeptentscheid 52
3.3.1 Systemanalyse 53
3.3.2 Festlegung der zu entwickelnden Prozesskette 57
3.3.3 Zusammenfassung der Auslegungsphase 59

4 Allgemeiner experimenteller Aufbau 60
4.1 Mechanischer und elektrischer Aufbau 61
4.2 Gasanalytik 64
5 Entwicklung und Umsetzung 67
5.1 Aktivmaterial auf Basis von Cu/ZnO/Al_2O_3-Katalysator 68
5.1.1 Fertigung der porösen Aktivzone 68
5.1.2 Vorversuchsreihen mit Katalysatoren auf Cu/ZnO/Al_2O_3-Basis 71
5.1.3 Aktive Scheiben für einen parallelisierten Reaktor 82
5.2 Reformer/Anodenabgasnutzungs-Modul 86
5.2.1 Konstruktion und Bau des Reformers 87
5.2.2 Validierung des Reformergeometrie einer Wiederholeinheit 97
5.2.3 Versuchsreihen zum Reaktor in voller Bauhöhe 100
5.3 CO-Reinigungs- und Verdampfungsmodul 103
5.3.1 Vorversuchsreihen 104
5.3.2 Schüttbettkonzept mit kommerziellem Katalysator 106
5.3.3 Skalierung der CO-Reinigung auf eine Größenordnung zu bis 1,2 kW 110
5.4 Qualifizierung an einem Funktionsmuster des Gasprozessors 117
5.4.1 Systemtechnischer Aufbau und Peripherie des Gasprozessors: 117
5.4.2 Kaltstart des Funktionsmusters 120
5.4.3 Charakterisierung des Reaktoren-Bauraums 121
5.4.4 Ergebnisse des Gasprozessors 128
5.5 Optimierungspotenziale des entwickelten Gasprozessors 130
5.5.1 Vorversuche zur Optimierung der Verteilerschicht 131
5.5.2 CO-Reinigungs-/Verdampfer-Modul 137
5.5.3 Reformer/Brenner-Modul 138
6 Diskussion und Ergebnisse des Experimentalteils 139
6.1 Aktivzone des Reformers 140
6.2 Reformer/Wärmeübertrager-Modul 143
6.3 CO-Reinigungs/Verdampfermodul 144
6.4 Funktionsmuster 145
7 Zusammenfassung und Ausblick 147
8 Anhang 152

Literaturverzeichnis 156
Danksagung 162
Im Verbund mit der Dissertation angefertigten Abschlussarbeiten 163
Erklärung 164
Curriculum Vitae 165

Abkürzungsverzeichnis

H/C:	molares Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in einem zu reformierenden Kohlenwasserstoff – (aus engl. **h**ydrogen **to c**arbon ratio)
S/C:	molares Verhältnis von Wasser zu Kohlenstoff – hier: Methanol – (aus engl. **s**team **to c**arbon ratio)
(NT-)PEM-BZ	(**N**ieder**t**emperatur-)**P**olymer**e**lektrolyt**m**embran-**B**rennstoff**z**elle
BoP	Systemperipherie (aus engl. **B**alance **o**f **P**lant)
SR	Dampfreformierung (aus engl. **S**team **R**eforming)
POX	**P**artielle **Ox**idation
ATR	**A**uto**t**herme **R**eformierung
RWGS	Rückreaktion der Wassergas-Shift Reaktion (aus engl. **R**eversed **W**ater-**G**as **S**hift)
SelOx	**Sel**ektive **Ox**idation von CO
SelMeth	**Sel**ektive **Meth**anisierung von CO
WHSV / GHSV	auf Masse / volumetrisch bezogene Raumgeschwindigkeit (aus engl. **w**eight / **g**as **h**ourly **s**pace **v**elocity)
CPSI	Anzahl Kanäle eines Monolithen je Flächeneinheit (aus engl. **c**ells **p**er **s**quare **i**nch)
LHV	unterer Heizwert (aus engl. **l**ower **h**eating **v**alue)
NDIR	**N**icht-**d**ispersive **I**nfra**r**ot-Spektroskopie
WLD	**W**ärme**l**eitfähigkeits**d**etektor
FID	**F**lammen-**I**onisations-**D**etektor
GC	**G**as**c**hromatograph
REM	**R**aster-**E**lektronen-**M**ikroskopie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (aus engl. **E**nergy-**d**ispersive **X**-ray spectroscopy)

Häufige Formelzeichen und deren Einheiten

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
ΔH^0	Molare Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen	kJ/mol
$\Delta G(Reakt)^{\vartheta}_{mol}$	Molare freie Enthalpie bei Reaktionstemperatur	kJ/mol
WHSV	auf Katalysatormassen bezogene Raumgeschwindigkeit	L/(g·h)
GSHV	auf Katalysatorvolumen bezogene Raumgeschwindigkeit	1/h
P_{el}	elektrische Leistung	W
$P_{äq}$	Hilfsgröße: Angabe von Reaktantenströmen als Leistungs-äquivalent bei Verstromung an einer definierten BZ	W, $W_{äq}$
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W_{th}
ϑ	Angabe von Prozesstemperaturen	°C
$\Delta\vartheta$	Angabe von Temperaturunterschieden	K
p	Überdruck an gegebener Position	bar
Δp	Angaben des Druckverlustes	bar, mbar
X(i)	molarer Anteil der Komponente i in Gemischen	%
X(i) [Spuren]	Angabe von Spurenanteilen	ppm
V_0	Volumen bei Normbedingungen (1013 hPa - 273,15 K)	nL
$\dot{V}_0$	Gasvolumenstrom bei Normbedingungen	nL/min
$\dot{V}$(i)	Volumenstrom flüssig dosierter Spezies i	mL/min
$\dot{n}$(i)	Stoffmengenstrom der Spezies i	mmol/min
U	Umsatz [an entsprechender Stelle definiert]	%
η	Wirkungsgrad [an entsprechender Stelle definiert]	%
λ	verbrennungstechn. Verhältnis von O_2 zu Brennstoff	-
κ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	W/(m·K)

Kurzzusammenfassung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde ein kompaktes Gasprozessorsystem zur Bereitstellung von wasserstoffhaltigem Reformat aus Methanol für Niedertemperatur-Brennstoffzellen entwickelt. Die Prozesskette wurde für die im portablen Bereich angesetzte Zielgröße von 1 kW elektrischer Nutzlast ausgelegt.

In der Literatur beschriebene gängige Teilprozesse, Katalysatoren und Reaktortypen wurden auf Eignung für ein effizientes, kompaktes System evaluiert. Ausgehend von definierten Anforderungen und prozesstechnischen Rahmenbedingungen wurden Prozessketten untersucht, welche die geforderten 660 mmol/min Wasserstoff für 1 kW elektrische Nutzlast möglichst effizient bereitstellen konnten. Nach deren thermodynamischer Modellierung unter idealisierten Bedingungen wurde das Konzept eines Reformers mit integrierter thermischer Stützung durch das Heizgas eines Anodenabgasbrenners verfolgt.

Der Reaktantenstrom wurde an einer monolithischen Sinterstruktur, basierend auf dem Prinzip des integrierten Plattenreformers, effizient und möglichst vollständig bei minimaler CO-Bildung reformiert. Für das Reformermodul wurde ein neuartiger, aus stapelbaren Wiederholeinheiten bestehender Reaktor mit integrierter Wärmeübertragerfunktion für das stützende Heizgas eines Anodenabgasbrenners entwickelt. Die Funktion zur Bereitstellung von Reformat für den Leistungsbereich von 1 kW wurde nachgewiesen. Das freigesetzte Reformat wurde durch eine aktiv mit Methanol/Wasser-Gemisch gekühlte Schüttung zur selektiven Oxidation von CO vorgereinigt. Eine abschließende Stufe zur selektiven Methanisierung senkte die CO-Gehalte auf < 50 ppm.

In anwendungsnahen Versuchsreihen wurde die Bereitstellung von Reformat durch eine Kopplung der neuartigen Module zu einem Gasprozessor gezeigt. Die erforderliche Gasqualität mit CO-Gehalten < 50 ppm wurde bei einem Wasserstoffstrom von 569 mmol/min für 1 kW Nutzlast erzielt.

An einer modifizierten Reformerscheibe konnte bei vergleichbaren Prozessbedingungen vollständiger Umsatz bei weiterhin verminderter CO-Entwicklung gezeigt werden. Im Ausblick zeigte der neue Scheibentyp das Potenzial die definierten Ziele in einem zukünftigen System zu ermöglichen.

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit voranschreitender Entwicklung der modernen Gesellschaft stiegen deren Bedürfnisse an Ressourcen kontinuierlich an. Hierunter fällt auch die allgemeine Energieversorgung. Seit der Industrialisierung wurde der Fortschritt mit endlichen Energieträgern wie Kohle, Kohlenwasserstoffen und zuletzt nuklearem Spaltmaterial vorangetrieben. Ein immer größer werdender Teil der Weltbevölkerung erreicht diesen hohen technologischen Lebensstandard, der einen verhältnismäßig hohen Energiebedarf pro Kopf mit sich bringt[1]. Trotz des Auffindens neuer und Erschließung zuvor nicht rentabler Lagerstätten zeichnet sich ab, dass bei der aktuellen Wachstumsrate des Energiebedarfs eine kontinuierliche und ausreichende Bereitstellung der konventionellen Energieträger in absehbarer Zukunft nicht mehr erfolgen kann. Neben der Herausforderung der Endlichkeit ist die Energiegewinnung aus fossilen und nuklearen Brennstoffen mit ökologischen Problemen verbunden. Die kurz- bis langfristigen Auswirkungen werden weiterhin diskutiert. Es zeigt sich jedoch im Grundsatz, dass eine drastische Senkung der Nutzung, im Idealfall sogar Abkehr von konventionellen Energieträgern notwendig sein wird, um die in der Öffentlichkeit diskutierten öko- und geopolitischen Ziele zu erreichen[1].

Als Ansatz gilt, zusätzlich zu weiterer Optimierung der Energieverbraucher auf Effizienz, die vermehrte Einführung regenerativer Energiequellen. Neben der direkten Einspeisung aus beispielsweise Wind-, Wasser- und Solaranlagen müssen energetische Reservoirs geschaffen werden, aus denen der anstehende Bedarf auch bei Zeiten der Unterproduktion gedeckt werden kann. Netzferne Anwendungen wie etwa ein Großteil des Verkehrs sind ebenfalls auf Energie aus einem mitgeführten Speicher angewiesen. Die benötigten Mengen können unabhängig von der Endanwendung in chemischen Energieträgern zwischengespeichert werden[1,2]. Signifikante Fortschritte in der Entwicklung sekundärer Batterietechnologie ermöglichen bereits das Vorhalten von Energiemengen im Bereich mehrerer Kilowattstunden. Diese sind effizient und direkt in elektrischer Form wieder abrufbar. Als Paradebeispiel hierfür ist das Aufkommen kommerziell vertriebener, batterieelektrischer PKW anzuführen. Der Energieinhalt der eingesetzten Speicher reicht jedoch in den meisten Fällen noch nicht aus, um Reichweiten konventioneller, mit Verbrennungsmotoren bestückter Fahrzeuge zu erzielen. Sollen größere Beträge gespeichert werden, bietet vor allem die Synthese von strukturell einfachen chemischen Verbindungen einen Lösungsweg.

Bei hoher volumetrischer und vorzugsweise spezifischer Energiedichte können diese in größeren Mengen gelagert und auf konventionellen, zum Teil bestehenden Versorgungspfaden, an die Verbraucher geliefert werden[2,3]. Die Freisetzung der gespeicherten Energie erfolgt dort in einem von der Anwendung definierten Prozess. Die chemisch gebundene Energie kann durch etablierte Verbrennungsprozesse thermisch freigesetzt oder auch zu elektrischer Energie umgewandelt werden. Durch direkte elektrochemische Umsetzung an Brennstoffzellen können verlustbehaftete thermische Zwischenschritte vermieden werden. Der Energieträger ist hierzu, je nach Bedarf des Brennstoffzellen-Typs, zuvor in einen vom System verwertbaren Zustand zu überführen. Dies erfolgt durch einen Reformierungsvorgang, bei dem in der Regel Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Gasgemische freigesetzt werden.

1.1 Brennstoffzellen-Systeme für netzferne Anwendungen

Als am weitesten entwickelt gelten Brennstoffzellensysteme, die Wasserstoff elektrochemisch umsetzen. Dieser kann in Reinform bereitgestellt werden. Um angemessene volumetrische Energiedichten zu erreichen, muss der Energieträger unter entsprechend hohem Druck oder mit erheblichem technischem Aufwand, kryogen als Flüssigkeit oder in Feststoffspeichern mitgeführt werden[2]. Durch Einsatz von Reformertechnologie kann der benötigte Wasserstoffstrom aus einfacher zu handhabenden Energieträgern gewonnen werden. In Reformern werden Verbindungen mit chemisch gebundenem Wasserstoff zu wasserstoffhaltigen Gasmischungen umgesetzt. Als gängige Energieträger werden hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und Alkohole im Reformierungsprozess eingesetzt[4,5]. Ein Maß für die Menge gebundenen Wasserstoffs stellt das molare H/C-Verhältnis innerhalb eines Moleküls dar. Je höher das Verhältnis, desto mehr Wasserstoff ist pro Kohlenstoffeinheit gebunden. Dieses Verhältnis sinkt mit zunehmender Länge des Kohlenstoffgerüsts. Durch die Stärke der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist mit zunehmender Länge des Trägermoleküls zudem ein höherer prozesstechnischer und energetischer Aufwand notwendig, um den gespeicherten Wasserstoff wieder katalytisch freizusetzen[4].

Technische Relevanz finden darum vor allem möglichst kurzkettige Moleküle, die sich mit geringem Aufwand in großen Mengen synthetisieren und beim Nutzer wieder in wasserstoffhaltiges Gas überführen lassen. Im Idealfall werden C_1-Körper reformiert, sodass die Problematik der katalytischen Bindungsspaltung eines Kohlenstoffgerüsts entfällt.

Im Fall von Methan und Methanol liegt zudem das maximale H/C-Verhältnis von 4 vor. Methan wird nach aktuellem Stand vor allem im Bereich der Hausenergieversorgung favorisiert, da Verbraucher durch das bereits vorhandene Erdgasnetz mit dem Energieträger versorgt werden können. Ist diese direkte Anbindung an ein Versorgungsnetz nicht gegeben, muss auf Reservoirs zurückgegriffen werden. Durch den unter üblichen Bedingungen flüssigen Aggregatszustand des Methanols, bietet es gegenüber Erdgas deutliche Vorteile in der volumetrischen Energiedichte[2,3,6].

Neben der obigen Argumentation ist die prozesstechnisch praktikablere Reformierung des Methanols anzuführen: Methan ist wegen seiner tetraedrische Molekülstruktur reaktionsträge. Eine quantitative Umsetzung erfolgt erst bei Temperaturen > 700°C; Methanol kann bereits bei ϑ < 300°C nahezu vollständig umgesetzt werden[4,7]. Durch das deutlich niedrigere Temperaturniveau kann der reguläre Betriebszustand schnell erreicht werden. Gerade bei portablen Systemen mit häufigen Start-Stopp-Vorgängen ist eine zeitnahe Einsatzbereitschaft wichtig[8]. Diese sollte unter möglichst geringem Verbrauch des mitgeführten Brennstoffs erreicht werden.

Für den Einsatz von Methanol als Wasserstoffträger sprechen nicht nur die moderaten Prozessparameter der Reformierung, sondern auch die Tatsache, dass eine bereits weit entwickelte Infrastruktur zur Synthese des Alkohols besteht. Großtechnisch bereitgestelltes Methanol wird aus einem Gemisch aus CO und H_2 (Syngas) hergestellt. Dieses wird zumeist durch Verarbeitung fossiler Quellen, wie beispielsweise Erdgas[9,10] oder Kohle[11,12] gewonnen. Um die Effizienz der Prozesskette zu verbessern oder die Rentabilität kleiner Lagerstätten zu erhöhen, werden direkte Synthese-Methoden aus Methan in Betracht gezogen. Dieser Herstellungspfad wurde bisher lediglich für die Produktion in kleinem Maßstab erwogen[13].

Alternativ ist eine Herstellung von Methanol über katalytische Hydrierung von CO_2 möglich. Als Übergangslösung können die Abgase konventioneller Kraftwerke als CO_2-Quelle dienen, die mit regenerativ gewonnenem Wasserstoff zu Methanol umgesetzt werden[12].

Lösungen die auf rein regenerativ gewonnenen Reaktanten basieren, sehen Biogasanlagen[7,9,14,15] als Versorger vor. Je nach Prozessführung könnten hier beide Synthesepfade - aus CO sowie aus CO_2 - bedient werden[15].

1.2 Stand der Entwicklung

Systeme auf Basis von Reformern für Methanol sind in vielen Leistungsgrößen vertreten. Miniaturisierte Sub-Watt-Systeme wurden in der Vergangenheit bereits präsentiert[16,17]. Deren Effizienz - hier: Umsatz des Methanols - war jedoch stark von thermischen Verlusten abhängig, sodass im verlustbehafteten, anwendungsnahen Fall nur zu 9%[16] reformiert wurde. Ein im selben Leistungsbereich (0,1 W) konkurrierendes Labor-System hingegen setzte, durch elektrische Heizung gestützt, zu 93%[17] um. Mit steigender Leistung in den einstelligen Watt-Bereich sank der Einfluss der Verlustleistung, limitierte jedoch ohne aufwändige Isolierung des Reaktors den Umsatz weiterhin auf < 60%[6].

Das Aufkommen kommerziell verfügbarer Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systeme stellte die Notwendigkeit reformergestützter Brennstoffzellen-Systeme in Leistungsbereichen bis ungefähr 300 W in Frage. Die bisher erzielbaren Leistungsdichten, bei verhältnismäßig hoher Edelmetallkatalysator-Beladung[18], gängiger Direkt-Methanol-Systeme limitieren den kommerziellen Einsatz auf den Bereich unter 1 kW. Systeme für höhere Leistungsanforderungen basieren deswegen im Regelfall weiterhin auf einem Gaserzeuger für wasserstoffhaltiges Gas, dessen Produkte an einer Brennstoffzelle elektrochemisch umgesetzt werden.

Als Beginn wegbereitender Forschung und Entwicklung der Reformertechnologie für Methanol wird häufig die Vorstellung des HotSpot™-Reaktors durch Johnson Matthey[19,20] angeführt. Folgend wurde vermehrt an Systemen auf Basis katalytisch aktiver Schüttbette geforscht, deren Erkenntnisse weiterhin essentielle Grundlagen bilden.

Im Leistungsbereich mehrerer Kilowatt wurden diese Schüttbettsysteme vor allem für den Automobil-Bereich weiterentwickelt[21–24]. Methanol bot hier wegen der Vorteile bei Handhabung und Energiedichte eine Alternative zu reinem, unter hohem Druck zu speichernden Wasserstoff. Diverse Hersteller präsentierten funktionsfähige Konzeptfahrzeuge, die den Markt jedoch nicht erreichten. Aufgrund der Komplexität der Gasprozessoren und neuer Fortschritte in der Druckspeichertechnologie für gasförmigen Wasserstoff wurden für den PKW-Bereich erneut Rein-H_2-Systeme in Betracht gezogen. Für spezialisierte Anwendungen in einstelligem kW-Bereich, etwa Notstromversorgungen, wurden weiterhin Reformer für Methanol entwickelt. Die Miniaturisierung der Gasprozessoren erfolgte hauptsächlich in

Verbindung mit einem Wechsel von Schüttbett-Systemen zu thermisch und funktional integrierten Plattenstrukturen. In konventionellen Plattenwärmeübertragern konnten kompakte Reaktoren mit kurzen Wegen für den Stofftransport bei gleichzeitig besserer thermischer Anbindung realisiert werden. Erste Ansätze nutzten weiterhin katalytisch aktives Schüttgut[25] in den einzelnen Funktionen. In Reaktoren aktueller Forschung lagen die Katalysatorsysteme hingegen vermehrt als Beschichtungen auf zum Teil komplex zu fertigenden Geometrien vor. Durch die verringerte thermische Masse reagierten diese Reaktortypen schnell auf prozesstechnische Veränderungen. Im Gegensatz zu Schüttbettreaktoren traten bei Skalierung zu kleineren Leistungsbereichen vergleichsweise geringe Wirkungsgradeinbußen auf[26–30].

Einen alternativen Ansatz zur Miniaturisierung von Methanol-Reformern ermöglichten die Forschungen zu den Grundlagen der Plattenreformertechnologie durch Schüssler[31]. Auf diesen Grundlagen aufbauend, wurde ein kaltstartfähiger Reformer für die Versorgung einer Brennstoffzelle der Größenordnung 20 kW elektrischer Leistung entwickelt. Unter Laborbedingungen erzeugte dieser den Reformatstrom in nur ca. zwei Liter Reaktorvolumen[32]. Das Grundprinzip des Prozesses wurde für den Einsatz in Kleinsystemen (Nexa-Modul, Ballard) für bis zu 1 kW weiterentwickelt. Die aus den Großreaktoren transferierte Reformerfunktion war im vorgestellten Mikro-Reformer um weitere Funktionen eines Gasprozessors erweitert. Neben der notwendigen CO-Reinigungsfunktion wurde die Verdampfung der Reaktanten in den hauptsächlich pulvermetallurgisch gefertigten Verbund integriert[33]. Im Jahr 2003 wurden weitere interne Entwicklungsaktivitäten im Bereich der Reformierung von Methanol eingestellt. Die Plattenreformertechnologie wurde zunächst 2004 im Rahmen eines die Entwicklungsarbeit konservierenden Memorandum of Understanding an das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg übertragen. 2006 wurde durch den Technologieträger die Weiterentwicklung genehmigt. Folgend wurde die für die Reformierung verantwortliche Aktivzone untersucht[34,35] und die Einsatzmöglichkeit der Technologie zur Versorgung von HT-PEM-Brennstoffzellen erörtert[36–38]. Die vorliegende Arbeit stellt den aktuellen Stand weiterführender Forschungsbestrebungen zum Aufbau eines vollständigen Gasprozessors für NT-PEM-Brennstoffzellen dar. Die einsetzende Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnik kann vor allem im portablen Bereich mit Hilfe der Reformierung von Methanol vorangetrieben werden. Nach aktuellem Stand ist hier weitere Forschung und Entwicklung notwendig, um im

Bereich von 1 kW elektrischer Nutzlast die notwendige technische Reife zu erzielen. Die den Wasserstoff bereitstellenden Gasprozessoren müssen ebenfalls anwendungsnah weiterentwickelt werden, um die Brenngasversorgung der Brennstoffzellensysteme sicherzustellen. In der Literatur beschriebenen Grundlagen konzentrieren sich hauptsächlich auf die Entwicklung und Optimierung einzelner Teilprozesse unter Laborbedingungen. Eine weitere Verschaltung zu vollständigen Gasprozessoren wird selten vorgenommen, sodass wenig Erfahrung zum Verhalten unter komplexeren, anwendungsnahen Bedingungen vorliegt. Vollständige Prozessketten der Fachliteratur werden ebenfalls häufig unter reinen Laborbedingungen betrieben. Dazwischen geschaltete Komponenten für Heiz- oder Kühlkreisläufe stellen sicher, dass aufeinander folgende Prozesse wie Konditionierung der Reaktanten, Reformierung, CO-Reinigung und Abgasbehandlung jeweils unter idealen Bedingungen erfolgen. Im portablen Bereich angesiedelte Systeme müssen aufgrund hier geltender Rahmenbedingungen, wie begrenztem Raumangebot und zwingend effizienter Ausnutzung mitgeführter Betriebsmittel, auf das zwingend Nötigste reduziert werden. Eine Verringerung der Komponentenzahl und damit des Bauraums und der Kosten kann durch direkte Kopplung von Teilprozessen in speziell funktionalisierten Reaktoren erzielt werden. Der Wirkungsgrad eines Gasprozessors ist hauptsächlich durch Verluste in Form von das System verlassender Wärme und in einer Brennstoffzelle nicht verwertbaren Endprodukten eingeschränkt. Für deren Minimierung ist neben der Selektivität gewählter Katalysatoren auch der Grad thermischer Integration der Teilprozesse von Bedeutung. Durch passende Kopplung von Wärmequellen und -senken in entsprechenden Reaktorgeometrien können zusätzliche verlustbehaftete Komponenten und Zwischenstufen vermieden werden.

Die Umsetzung von Methanol erfolgt nach aktuellem Stand weiterhin hauptsächlich an Katalysatoren des Typs $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Sie werden wegen ihrer hohen Aktivität bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und geringen Kosten bevorzugt. Neben der Reformierung wird jedoch auch die Bildung von CO aus den Reformierungsprodukten katalysiert. Dieser störende Nebenreaktionspfad wird vom Katalysatortyp, dessen Darreichungsform und der verwendeten Reaktorgeometrie beeinflusst. Über weiter optimierbare Prozess–parameter wie Kontaktzeiten oder die Verteilung von Temperatur und Reaktanten kann der Umfang der benötigten CO-Reinigung entscheidend beeinflusst werden.

1.3 Motivation und Vorgehensweise

In der Literatur beschriebene Reaktortypen erfüllen im Regelfall nur einige der für Mikro-Gasprozessoren relevanten Punkte gleichzeitig, sodass das zentrale Ziel in der weiteren Entwicklung von zum Teil bekannten Reaktorgeometrien und der stattfindenden Prozesskette lag. In der vorgelegten Arbeit wurde aus bekannten Teilprozessen der Literatur ein vollständiges, möglichst integriertes Gasprozessorsystem entwickelt und charakterisiert, das unter realen Betriebsbedingungen die Anforderungen portabler Systeme erfüllt.

Die Auslegung, Entwicklung und Realisierung des anwendungsnahen Gasprozessors für Methanol erfolgte für Leistungsanforderungen der Größenordnung von mindestens 1 kW an einer hierfür geeigneten Brennstoffzelle. In der Literatur beschriebene Reaktortypen wurden vor dem Hintergrund der Rahmenbedingungen eines Einsatzes in portablen Systemen analysiert. Der Gaserzeuger sollte mit kommerziell verfügbaren Katalysatoren und Systemkomponenten bei prozesstechnisch geringer Komplexität auskommen. Als Basis hierfür wurden die notwendigen und möglichen Reaktionspfade betrachtet. Diese umfingen die Reaktionen zur Umsetzung der Reaktanten Methanol, Wasser und Luft zu wasserstoffhaltigem Gasgemisch, sowie die notwendige Aufbereitung zu von NT-PEM-Brennstoffzellen nutzbarer Güte.

Nach Festlegung der grundlegenden Reaktorprinzipien wurden mögliche Prozessketten im Hinblick auf damit verbundene Stoff- und Enthalpieströme untersucht. Darauf basierend wurden Reaktorgeometrien entwickelt welche die gewählte Prozesskette bei möglichst hohem Wirkungsgrad ermöglichten.

In Versuchsreihen wurden die gewählten Katalysatorsysteme an einem hierfür vorgesehenen Teststand unter idealisierten Bedingungen vorcharakterisiert. Aus diesen Erkenntnissen heraus wurden für die jeweiligen Prozessstufen Reaktoren definierter Geometrie gebaut und untersucht. Durch Kopplung der Einzelreaktoren zu einem Gasprozessor wurde dessen Funktion unter idealisierten Bedingungen gezeigt. Nach Analyse der derart gekoppelten Funktionen wurde an einem Funktionsmuster der exemplarische Betrieb unter realen Bedingungen mit handelsüblicher Peripherie gezeigt. Nach Abgleich der Auslegung zu erzieltem Verhalten im Funktionsmuster wurden abschließend die Optimierungspotenziale erörtert und Ansatzpunkte für zukünftige Entwicklungen aufgezeigt.

2 Stand der Technik und Anforderungen

Portable Anwendungen, deren Leistungsbedarf bereits über dem Niveau liegt, das von Direktmethanol-Systemen effizient bereitgestellt werden kann, werden als eines der Kerneinsatzgebiete für Mikroreformersysteme angesehen. Um die gewünscht hohe volumetrische Dichte zu erzielen, müssen die genutzten Gaserzeuger die notwendigen Prozesse in möglichst geringem Bauraum und bei reduzierter Systemkomplexität ablaufen lassen.

In der Literatur der letzten zwanzig Jahre sind vielversprechende Ansätze für eine effiziente Brenngasbereitstellung aus Methanol beschrieben. Folgend wurde auf die nach heutigem Stand verbreiteten Prozesse und hierfür eingesetzte Katalysator- und Reaktortypen eingegangen. Basierend auf definierten Anforderungen erfolgten Vorauswahlen für die Auslegungsphase.

2.1 Reformierungsprozesse

Zur Bereitstellung von brennstoffzellentauglichem Wasserstoff aus Methanol muss dieses katalytisch umgesetzt werden. Im Allgemeinen sind für Kohlenwasserstoffe drei grundlegende Verfahren anzuführen:

- Dampfreformierung (SR) in Anwesenheit von Wasser
- Partielle Oxidation (POX) bei unterstöchiometrischem Sauerstoffanteil
- Autotherme Reformierung (ATR) als Linearkombination obiger Reaktionen

<u>Dampfreformierung:</u>

Bei der Dampfreformierung wird Methanol zusammen mit Wasserdampf katalytisch unter Sauerstoffausschluss umgesetzt. Mit gasförmigen Reaktanten und Produkten erfolgt der Prozess gemäß Gleichung (2-1):

$$H_3COH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3\,H_2 \qquad \Delta H^0 = +49{,}3\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}1)$$

Die endotherme Reaktion muss von einer zusätzlichen Quelle mit Prozesswärme versorgt werden und bietet von den drei Verfahren die höchste Wasserstoffausbeute.

Partielle Oxidation:

Beim Prozess der partiellen Oxidation wird Methanol mit, auf die vollständige Verbrennung bezogen, unterstöchiometrischen Stoffmengen Sauerstoff umgesetzt. Der exotherme Vorgang ist inhärent selbsterhaltend und schnell[39]:

$$H_3COH + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2 \qquad \Delta H^0 = -192{,}5\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}2)$$

Die Prozesswärme muss jedoch entsprechend zügig abgeführt werden. Im Vergleich zur Dampfreformierung wird jedoch weniger Wasserstoff je eingesetzter Stoffmenge Methanol freigesetzt[39,40].

Autotherme Reformierung:

Die beiden zuvor angeführten Prozesse können formal zu einem einzelnen, sich thermisch selbst erhaltenden addiert werden. Es wird von autothermer Reformierung oder oxidativer Dampfreformierung gesprochen.

$$H_3COH + 0{,}64\ H_2O + 0{,}18\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2{,}64\ H_2 \qquad \Delta H^0 = \pm 0\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}3)$$

Die zu Gleichung (2-3) zusammengeführten Anteile an Dampfreformierung und Partieller Oxidation sind in einem realen Prozess von Prozesstemperatur und -führung abhängig. Mitgeführte Gasbestandteile können bei Einstellung von Gradienten von Ein- zu Ausgang latente Wärme entziehen oder abgeben; Verlustleistungen realer Systeme müssen kompensiert werden. Der oxidativ bereitzustellende Enthalpiebeitrag ist entsprechend nachzuführen.

2.2 Methoden zur CO-Gasreinigung

Neben der Reformierung erfolgen auch unerwünschte Nebenreaktionen. Bei Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu H_2 und CO_2 können die Produktgase über die endotherme Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) zu CO und Wasser weiterreagieren:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H^0 = +41{,}1\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}4)$$

Dieses Verhalten lässt sich gemäß des Prinzips von Le Chatelier, durch Erhöhung des Wasseranteils im Reaktantenstrom (S/C) und Wahl der Prozesstemperatur minimieren, jedoch nicht ausschließen[41,42]. Das gebildete Kohlenstoffmonoxid adsorbiert vor allem in Niedertemperatur-Brennstoffzellen an der Oberfläche des Anoden-Katalysators und vergiftet diesen reversibel. CO-Gehalte im ppm-Bereich werden üblicherweise durch geringe, anodenseitige Zugabe von Luft (‚air bleed') in situ nach Gleichung (2-5) oxidativ entfernt:

$$CO + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H^0 = -283\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}5)$$

Fortschritte in der Entwicklung der Elektrodenkatalysatoren erhöhten die Toleranz gegenüber CO, beispielsweise durch die Co-Katalyse der Oxidationsreaktion durch Legierung des Platins mit Ruthenium. Ein Betrieb mit Reformat, wie es direkt nach der Reformierung vorliegt, ist jedoch nach aktuellem Stand wegen der hohen CO-Anteile nicht möglich. Um ausreichend niedrige Konzentrationen zu erzielen muss darum ein Reinigungsprozess nachgeschaltet werden.

<u>Wassergas-Shift:</u>

Naheliegend ist die Umkehrung des Reaktionspfads der Gleichung (2-4). Wassergas-Shift-Reaktoren werden vor allem im großtechnischen Bereich angesiedelt, da die hier vorherrschenden Prozesse, wie die Dampfreformierung von Methan oder höheren Kohlenwasserstoffen, bei Temperaturen von 700°C CO-Gehalte > 1% im Reformat erzeugen. Die gängige Aufteilung in zwei Stufen, Hochtemperatur-Shift zwischen 450°C und 500°C und Niedertemperatur-Shift bei < 200°C, ist hier von Bedeutung. Zur Reinigung von Reformat eines Methanol-Reformers ist wegen der niedrigen Reformierungstemperatur lediglich die Niedertemperaturstufe zu diskutieren.

Verschiedene Katalysatoren auf Übergangs- oder Edelmetallbasis auf unterschiedlichen Substraten sind in der Literatur beschrieben; unterschiedliche Reaktortypen (Kapitel 2.3) wurden hierbei eingesetzt:

- Durch die Wahl eines Edelmetallkatalysators, wie Platin oder Palladium, kann gegenüber und preiswerten Cu/ZnO-Katalysatoren das benötigte Volumen drastisch gesenkt werden[43].

- Vergleichende Versuchsreihen durch Giroux *et al.* zwischen adiabater Prozessführung im Schüttbett und einem modernen, beschichteten Plattenwärmeübertrager zeigten exemplarisch den Einfluss eingestellter Temperaturprofile. Durch deren Optimierung konnte das benötigte Volumen um den Faktor zwei gesenkt werden[44].

- Weiterführende Analysen durch Baier *et al.* zu Kanalstrukturen in beschichteten Plattenwärmeübertragern zeigten, dass der Prozess stark vom Stofftransport aus dem Gasraum an die aktiven Zentren limitiert ist. Hierzu wurde die Kanalhöhe zwischen 200 μm und 800 μm variiert. Die angestrebte Reinigungsleistung von 800 ppm am Eingang, auf CO-Gehalte unter 100 ppm am Ausgang konnte lediglich bei 200 μm Kanalhöhe erzielt werden[45].

Zusammenfassend kann angeführt werden, dass durch die Ergebnisse aktueller Forschung kompakte Wassergas-Shift-Reaktoren zur Reinigung von Reformat für NT-PEM-Systeme möglich sind. Die hierfür notwendige, kleine Dimensionierung der Kanalstrukturen legt jedoch nahe, dass der zu erwartende Druckverlust bei Einsatz nach einem autothermen Reformer, hohen parasitären Verbrauch seitens der Luftdosierung für den Reformer bedeutet.

Druck-Wechsel-Adsorption:

Im stationären Bereich sind neben Shift-Reaktoren auch Druck-Wechsel-Adsorber zur Reinigung von Reformat im Einsatz[43]. Bei dieser Methode werden bei hohem Druck CO und CO_2 in entsprechenden Medien adsorbiert; gereinigter Wasserstoff wird folgend unter Druck aus dem Reaktor entnommen.

Zur Regeneration der Adsorber wird nach Dekompression des Druckgefäßes das zurückgehaltene kohlenstoffmonoxid- und -dioxidhaltige Gas mit einem Teil des gewonnenen Wasserstoffs rückgespült. Durch zurückgehaltenen und zur Spülung verwendeten Wasserstoff entstehen bereits hier bis zu 35% Verluste[43]. Die Reinigungsleistung des Prozesses ist hierbei vom Druckniveau der Adsorption bestimmt: Je höher der aufgebrachte Systemdruck, desto mehr Verunreinigungen können entfernt werden. Neben der Tatsache, dass für einen kontinuierlichen Wasserstoffstrom mehr als eine Einheit notwendig ist, ist durch die hohen Druckniveaus und die damit verbundenen parasitären Verluste ein Einsatz in Kleinsystemen unattraktiv[46]. Ein möglicher Einsatz in einem autothermen Gasprozessor wurde darum im Vorfeld verworfen.

Membran-Separation:

Ein aktueller Forschungsschwerpunkt der Herstellung hochreinen Wasserstoffs aus Reformat liegt auf der Entwicklung für Wasserstoffpermeation selektiver Membranen. Das Grundprinzip beruht darauf, dass Wasserstoff an Materialien wie Palladium oder seinen Legierungen dissoziativ adsorbiert, und bei entsprechender Triebkraft durch diese hindurch transportiert werden kann. Bei der Reinigung des Reformats wird ein Druckgefälle von zu reinigendem Gas zu reinem Wasserstoff aufgebaut, da der atomare Wasserstoff gegen das Konzentrationsgefälle und die favorisierte Rückdiffusion wandern muss. Der erzielbare Stoffmengenstrom je beaufschlagter Fläche ist abhängig von der herrschenden Druckdifferenz, der zu überwindenden Membrandicke und der temperaturabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit durch den Feststoff.

Großtechnisch findet die Separation an preiswerten Polymermembranen statt. Da diese nicht rein selektiv für Wasserstoff sind, verbleiben die störenden Bestandteile nicht vollständig im Retardat. Daher muss der Reinigungsprozess über mehrere kaskadierte Schritte wiederholt werden[43]. Für kompakte Anwendungen, bei denen vorzugsweise nur eine Stufe eingesetzt werden soll, sind metallische Membranen von Bedeutung. Für reines Pd ist beispielsweise bei einer Dicke um 20 µm und einer Temperatur > 300°C ein auf die Membranfläche bezogener Wasserstoffstrom von 4 $m^3/(m^2*h)$ belegt[47]. Durch Legierung mit anderen Metallen – in aktueller Forschung vornehmlich Silber – konnte der Einsatzbereich auf Raumtemperatur gesenkt werden[48].

Neben den Kosten für Material und Herstellung limitieren die mechanischen Eigenschaften derzeit den Einsatz[21]. Bei starker thermischer und mechanischer Belastung tritt schnell Schädigung ein. Portable Gasprozessoren durchlaufen häufiger Start-Stopp-Prozeduren oder Lastwechsel als stationäre Systeme. Diese können durch schnelle und starke Temperatur- bzw. Druckschwankungen die Separatormembran belasten. Aktuelle Membraneinheiten werden bei einer Druckdifferenz von bis zu 20 bar betrieben. Dieser Überdruck muss bei autothermer Reformierung von Methanol - ähnlich zu Wasser-Gas-Shift-Reaktoren und Druck-Wechsel-Adsorptionseinheiten - durch zusätzliche Kompressoren für die Prozessluft aufgebaut werden, die einen energieeffizienten Einsatz in Frage stellen[46,49].

Selektive Methanisierung:

Ebenfalls eher im stationären Anwendungsbereich verbreitet ist die für Kohlenstoffmonoxid selektive Umsetzung zu Methan gemäß Gleichung (2-6):

$$CO + 3\ H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^0 = -205{,}9\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}6)$$

Die Methanisierung erfolgt an kommerziellen Katalysatoren quantitativ bei Temperaturen um 200°C. Der hierbei mit umgesetzte und für die Brennstoffzelle nicht mehr zugängliche Wasserstoffanteil ist je nach CO-Gehalt im zu reinigenden Reformat bedeutend. Mit zunehmender Prozesstemperatur sinkt im Regelfall die Selektivität für Kohlenstoffmonoxid[49]. Als Nebenreaktion erfolgt zusätzlich die Methanisierung des im Reformat weitaus höher konzentrierten Kohlenstoffdioxids gemäß Gleichung (2-7):

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^0 = -164{,}7\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}7)$$

Um die ungewünschte Katalyse letzterer Reaktion zu unterbinden, muss die freigesetzte Prozesswärme der Hauptreaktion zügig abgeführt werden.

Selektive Oxidation:

Bei Gasprozessoren mit autothermer Reaktionsführung ist die oxidative Umsetzung von CO nach Gleichung (2-5) verbreitet, da Aggregate zur Bereitstellung von Reaktionsluft für die Reformierung ohnehin vorhanden sind. Ein Teilstrom kann ohne nennenswerten zusätzlichen parasitären Verbrauch für die CO-Reinigungsstufe abgezweigt werden. Bei der selektiven Verbrennung des Schadgasanteils tritt, im Gegensatz zu den meisten bisher betrachteten Reaktionen und Prozessen, inhärent kein Wasserstoffverlust auf. Dieser scheinbare Vorteil wird jedoch durch die mitkatalysierte Nebenreaktion der Wasserstoffoxidation gemäß Gleichung (2-8) relativiert:

$$H_2 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H^0 = -241{,}8\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (2\text{-}8)$$

Bei beiden schnell ablaufenden Reaktionen adsorbieren die Reaktanten an denselben aktiven Zentren. Eine Beschleunigung der Reaktionskinetik der CO-Oxidation ist durch Co-Katalyse möglich, ein vollständiges Unterbinden der Wasserstoffverbrennung jedoch nicht. Stattdessen wird durch Wahl der Prozesstemperatur in die Adsorptions-/Desorptionskinetik von CO und H_2 eingegriffen. Je geringer die Temperatur, desto häufiger wird CO an der Oberfläche gebunden. Durch die Verschiebung des Anteils der Oberflächenbelegung zu adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid wird die hierzu konkurrierende Adsorption von Wasserstoff und dessen Verlust durch folgende Oxidation vermindert.

2.3 Prozessrelevante Katalysatoren

Die für den Einsatz in einem kompakten Gasprozessor attraktiven Reaktionen werden an für den jeweiligen Prozess selektiven Katalysatoren durchgeführt. Durch Senkung der Aktivierungsbarriere für den gewünschten Reaktionspfad wird dieser deutlich beschleunigt oder erst ermöglicht. Unerwünschte Nebenreaktionen werden im Idealfall unterdrückt.

2.3.1 Reformierung von Methanol

Nach aktuellem Stand lassen sich die Katalysatoren für die Reformierung in zwei Gruppen grob unterteilen:

- preiswertes Aktivmaterial auf Basis von Cu/ZnO-Mischstrukturen, die auf verschiedenen Trägern wie Al_2O_3 oder ZrO_2 den Katalysator bilden.
- Edelmetalle, welche ebenfalls geträgert oder im Falle von Palladium in Legierung zur Katalyse der Reformierung eingesetzt werden.

<u>Kupferbasierte Katalysatoren:</u>

Katalysatoren auf Basis von Cu/ZnO sind nach aktuellem Stand wegen sehr guter Aktivität, niedrigen Kosten und breiter kommerzieller Verfügbarkeit weiterhin industrieller Standard für die Katalyse der Dampfreformierung von Methanol. Der Katalysatortyp wurde aus der für Methanolsynthese gängigen Vorstufe CuO/ZnO heraus entwickelt, und durch Veränderungen von Zusammensetzung[41,50,51] und Präparationsmethoden[52,53] für den Reformierungsprozess optimiert. Ein Hauptaugenmerk lag hierbei auf der Verbesserung der katalytischen Aktivität durch Erzeugung möglichst hoher Oberflächen der Katalysatorpartikel. Da das Vermögen Methanol umzusetzen nicht ausschließlich mit der festgestellten Cu-Oberfläche korrelierte[53,54], wurde die Dispersion der Cu-Kristallite innerhalb der Partikel des Promoters ZnO untersucht[55]. Beide Stellgrößen wurden als für eine hohe Aktivität wichtig beschrieben.

Die Umsetzung zu wasserstoffhaltigem Gas erfolgt bei Temperaturen um 280°C nahezu vollständig[22,56]. Aufgrund des bevorzugt katalysierten Reaktionspfades zu CO_2 und H_2 als Primärprodukten, geschieht der Prozess mit verhältnismäßig geringer Selektivität für die Bildung von CO. Dieses wird nach aktuellem Stand der Literatur nicht inhärent aus Zwischenprodukten des Reaktionspfades gebildet, sondern erst aus den Endprodukten H_2

und CO_2, welche über die ebenfalls katalysierte Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion[42,51,57,58] weiter reagieren. Die quantitative Freisetzung des Schadgases erfolgt somit erst bei geringen Restmengen an Methanol und Wasser im Gasgemisch, d. h. nahe am Zustand vollständigen Umsatzes[51,59]. Es sind dann ausreichende Mengen aktiver Zentren für die Re-Adsorption von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid frei, um daraus unerwünschtes Kohlenstoffmonoxid und Wasser gemäß Gleichung (2-4) zu bilden[57].

Der von Agrell *et al.* berichtete, erhöhte CO-Ausstoß bei Teillastbetrieb[59] mit diesem Katalysatortyp beladener Reformer kann durch entsprechend geführte Prozessparameter vermieden werden. Hierzu ist jedoch eine gute thermische Ankopplung zum Ausgleich schneller Lastwechsel notwendig[22].

Ein zentraler Nachteil der in der Literatur untersuchten Katalysatoren, liegt in der thermischen Stabilität des Katalysators. Durchgängig wird bei Betriebstemperaturen nahe oder über 300°C von signifikanter Degradation durch thermisch induziertes Partikelwachstum berichtet. Unter sauerstoffhaltigen Bedingungen (ATR und POX) kann dieser Prozess bei unzureichender Wärmeabfuhr deutlich beschleunigt stattfinden[41]. Dieses Sintern der Partikel kann durch Trägerung auf oxidischen Substraten vermindert werden, da die aktiven Zentren auf dem Träger weiter voneinander separiert sind[50,58]. Als Träger wird in kommerziellen Produkten hauptsächlich γ-Al_2O_3 eingesetzt. Zirkoniumoxid zeigte ähnliche, positiv stabilisierende und den generellen Umsatz erhöhende Effekte[51]. In Reinform wird jedoch von einer Verstärkung der Aktivität für die Bildung von CO berichtet[50]. Wurde ZrO_2 lediglich als Zusatz zu konventionellem Aluminiumoxid-Träger beigegeben, konnte der Umsatz verbessert werden. Die Selektivität eines Al_2O_3-geträgerten Systems für CO_2 blieb jedoch weitestgehend erhalten[50].

Bei Einsatz im portablen Bereich sind schnelle Startvorgänge gefordert. Es muss darauf geachtet werden, dass die für beschleunigte Alterung verantwortliche Temperatur auch lokal nicht überschritten wird. Wärme, die aus oxidativen Prozessen zum Start des Systems zugeführt wird, muss schnell im Reaktor verteilt werden, um einen Erhalt der Aktivität über die Lebensdauer des Gasprozessors zu bewerkstelligen. In ihren Forschungen erzielten Schüssler *et al.* diese schnelle Gleichverteilung von Reaktanten und zugeführter Enthalpie, durch Einbetten der feinen Katalysatorpartikel in eine sehr gut wärmeleitende Matrix aus Kupfer. Auch die Ausbildung lokaler Überhitzung (Hotspot) wurde so unterbunden[31–33].

Purnama *et al.* beschrieben, dass eine geringe Partikelgröße weitere Vorteile bietet[57]. Bei selber Masse konnte ein höherer Umsatz, bei gleichzeitig geringeren CO-Anteilen erzielt werden. Die verminderte Bildung von CO wurde auf im Volumen verteilte Freisetzung von H_2 und CO_2 zurückgeführt. Die Produkte der Dampfreformierung wurden in lokal geringeren Konzentrationen gebildet, sodass deren Aktivität für eine weitere Reaktion unter CO-Bildung gemindert war. Ähnliche Ergebnisse konnten Koga *et al.* für den autothermen Betrieb an Cu/ZnO-Katalysatoren zeigen[60–62]. Gemahlenes Katalysatorpulver[60] bzw. in anschließenden Arbeiten in situ erzeugtes Aktivmaterial[61,62] wurde, statt auf Al_2O_3-Träger, in dünne Netzstrukturen keramischen Materials räumlich verteilt. Auch hier wurde eine Minderung der CO-Entwicklung gegenüber konventionellen Pellets erzielt.

In der aktuellen Forschung zum Cu/ZnO-System liegt der Fokus hauptsächlich auf Modifikationen des Substrats oder die Beimengung weiterer Übergangsmetalle. Die aktuell vorliegenden Defizite, wie Katalyse der Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion und thermische Stabilität[63,64], stehen im Vordergrund. Diese neuen Formulierungen sind jedoch weitestgehend als im Versuchsstadium zu bezeichnen und haben - mit Ausnahme der Beigabe von ZrO_2 - noch keinen Einsatz in kommerziell verfügbare, für den Einsatz in dem zu entwickelnden Gasprozessor geeignete Produkte gefunden.

<u>Edelmetallbasierende Katalysatoren:</u>

Als Alternative zu weitverbreiteten Cu/ZnO-Katalysatoren wurden im letzten Jahrzehnt vermehrt Formulierungen auf Basis von Palladium erforscht, da diese bei deutlich höheren Temperaturen und bei vergleichbarer Aktivität betrieben werden können. Untersuchungen zeigten, dass die Umsetzung von Methanol zu wasserstoffhaltigem Gas über zwei Pfade erfolgen kann. In Reinform genutztes Metall (Pd^0) katalysierte ähnlich zu Platin[65] die direkte Dehydrierung zu Wasserstoff und CO[66,67]. Erst in Verbindung mit ZnO[68] konnte, unter Ausbildung von Pd/Zn-Legierungen, eine Reaktionsführung über den für CO_2-Bildung selektiven Pfad ermöglicht werden[66–68]. Um diese gewünschte Selektivität zu erhalten, muss der Verbleib von reinen Pd^0-Zentren durch vollständige Legierungsbildung mittels Präparation der Katalysatoren bei hohen Temperaturen ausgeschlossen werden[66,68–70].

Durch Anpassungen der Pd-Beladung, des Trägermaterials[71] und der Herstellungsmethoden konnte der Einsatz unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei höheren Temperaturen

(bis 350°C) unter vollständigem Umsatz ermöglicht werden[70]. Ab einer Reaktionstemperatur von 250°C wurde jedoch von vermehrter Dehydrierung des Methanols zu CO berichtet[67,70–72], die bei ungünstiger Wahl des Trägers sogar deutlich verstärkt[71,73,74] und mit Nebenreaktionen wie der Bildung von Dimethylether[74] auftrat.

Bei aktuellem Stand der Katalysatorentwicklung ist der Mehrwert gegenüber traditionellen Katalysatoren auf Cu-Basis unter Bedingungen der ATR und bei anwendungsnahem Einsatz fraglich.

2.3.2 Katalysatoren zur Senkung des Kohlenstoffmonoxid-Anteils

Kohlenstoffmonoxid muss, wegen seiner Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen negativ beeinflussenden Eigenschaften, vor der elektrochemischen Umsetzung des wasserstoffhaltigen Reformats weitestgehend aus diesem entfernt werden. Die vom Reformer freigesetzte Menge lässt sich durch Wahl von Prozessbedingungen, Katalysator und Reaktortyp deutlich unter die thermodynamisch erwarteten Werte senken. Das freigesetzte Reformat muss nach aktuellem Stand jedoch weiterhin nachbehandelt werden, um die notwendigen Gehalte < 50 ppm zu erzielen[75]. Der Prozess der CO-Reinigung erfolgt in kompakten Systemen zumeist über einen zusätzlichen Prozessschritt über entsprechende Katalysatoren.

<u>Katalysatoren zur selektiven Oxidation von CO:</u>

Der weit verbreitete Prozess der selektiven Oxidation von CO erfolgt im Regelfall weiterhin über Pt-haltigen Katalysatoren. Durch die hohe Aktivität[76] und gleichzeitige Stabilität gegen im Gasprozessor auftretende Störeinflüsse und Alterung[77], stellt Platin in der anwendungsnahen Entwicklung von Gaserzeugern weiterhin die Referenz dar.

In der fortschreitenden Entwicklung wurde weitere Verbesserung hauptsächlich durch Legierung mit Übergangsmetallen erzielt. In etablierten, vor allem kommerziellen Systemen, wurde Eisen als Promoter zugegeben[76,78,79]. In aktueller Literatur herrschten Forschungen zur Co-Katalyse durch alternative Zusätze wie Kobalt[77] oder Ruthenium vor. Für die Reaktion notwendige Hydroxylgruppen werden an den Zentren der Promoter schneller und, hinsichtlich der Adsorption von CO, nicht konkurrierend gebildet[76].

Die von reinem Pt unter Sauerstoffmangel und erhöhter Prozesstemperatur ebenfalls katalysierte Rückreaktion des Wassergas-Shift-Prozesses[80] wird durch verbesserte Desorptionskinetik von gebildetem CO_2 benachteiligt, sodass dieses in geringeren Mengen für die erneute Bildung von CO zur Verfügung steht.

Als Alternative zu Platin wurde in der vorherrschenden Literatur auf γ-Al_2O_3 geträgertes Ruthenium als Hauptkatalysator-Komponente eingesetzt. Gegenüber Pt zeigte dieses höhere Selektivität und Aktivität bei geringeren Temperaturen. Gleichzeitige konnte Inaktivität für erneute Bildung von CO gezeigt werden[75]. Bei Betriebstemperaturen über 200°C, wie sie in einem kompakten Gasprozessor vorkommen können, wird jedoch die Methanisierung von im Reformat mitgeführtem CO_2[75] katalysiert.

Katalysatoren zur selektiven Methanisierung:

Bei der selektiven Oxidation mit Luftsauerstoff wird das Reformat durch entsprechende Mengen Stickstoff verdünnt. Um weiteren Eintrag durch Luft zu verhindern, kann CO über Nickel[81] oder Ruthenium[49] ohne Zugabe von Sauerstoff in Methan umgewandelt werden.

In industriellen Anlagen sind preiswerte, auf Ni basierende Systeme vorherrschend. Da diese auch CO_2 quantitativ zu CH_4 umsetzen, muss dieses zuvor über in Mikrosystemen nicht praktikable Adsorber entfernt werden[81]. Bei Einsatz von Ruthenium hingegen kann die Methanisierung in einem, durch die eingesetzten Trägermaterialien modifizierten, Temperaturbereich zwischen 200°C und 270°C unter geringem Umsatz von CO_2 erfolgen[49,82]. Eine grundsätzliche Eignung zur direkten Ankopplung an eine Reformereinheit für Methanol ist somit gegeben[49]. Diese kann ohne zusätzliche Prozessstufen zur CO_2-Reinigung oder Temperierung erfolgen.

2.4 Verbreitete Reaktortypen für Gasprozessoren

Für die im Gaserzeuger enthaltenen Funktionen wie Reformierung, Schadgasreinigung sowie optionalen Funktionen zur thermischen Verbesserung von Wirkungsgraden ist, neben der grundlegenden Wahl des Prozesstyps und des die Reaktion katalysierenden Aktivmaterials, auch der dazugehörige Reaktortyp von Bedeutung. Die hauptsächlichen Unterschiede liegen im Bereich:

- der makroskopischen Darreichungsform der Katalysatoren,
- der thermischen Anbindung von Stoffströmen und des Aktivmaterials in den verschiedenen Geometrien,
- prozesstechnischer Kriterien, wie beispielsweise Methode der Einbringung der Katalysatoren in die Reaktorgeometrie und
- allgemeiner verfahrenstechnischer Komplexität.

Die folgend dargelegten Vorüberlegungen konzentrieren sich hauptsächlich auf die Eignung für eine kompakte Bauweise.

Der Begriff des Umsatzes des Reformers ist in den Vorüberlegungen (Kapitel 2.3 und 2.5) sowie der Systemauslegung (Kapitel 3) allgemeiner durch Gleichung (2-9) formuliert:

$$U = \frac{\dot{n}(MeOH)_{ein} - \dot{n}(MeOH)_{aus}}{\dot{n}(MeOH)_{ein}} \qquad (2\text{-}9)$$

Hierbei entspricht $\dot{n}(MeOH)_{ein}$ dem zugeführten Stoffmengenstrom des Methanols und $\dot{n}(MeOH)_{aus}$ den nicht umgesetzten Restmengen. Im Experimentalteil (Kapitel 5) und dessen Diskussion (Kapitel 6) ist diese Größe dort spezifischer durch die Stoffmengenströme messtechnisch erfasster Spezies definiert.

2.4.1 Schüttbett-Reaktoren

In diesem vor allem im großtechnischen Bereich verbreiteten Reaktortyp liegt das Katalysatormaterial in Form von Pulvern, Pellets oder sonstigem partikulären Schüttgut vor. Dieses wird in einen geometrisch einfachen Reaktionsbehälter eingebracht. Die Reaktanten durchlaufen nach einer optionalen Strömungshomogenisierung das Katalysatorbett und werden hierbei umgesetzt. Innerhalb der Schüttung können sich Stoffe trotz der bestehenden Vorzugsrichtung zum Reaktorausgang hin, auch in die anderen beiden Dimensionen

bewegen. Thermische Wechselwirkungen erfolgen vorwiegend über die Reaktorwände. Je nach Größenordnung und Geometrie des Behälters kann das Verhältnis von nach außen hin wechselwirkender Oberfläche, zum darin eingeschlossenen Volumen vernachlässigbar gering gehalten werden. Eine annähernd adiabate Prozessführung kann so bei Bedarf eingestellt werden. Reaktionen, bei denen im Regelfall keine großen Enthalpieänderungen erwartet werden, können hier mit minimaler Einflussnahme von außen erfolgen.

Sobald jedoch eine Veränderung des Zustands im Reaktor angestrebt wird, muss diese entweder über den Reaktantenstrom oder die Wandung erfolgen. Startvorgänge verlaufen beispielsweise verhältnismäßig langsam, sofern der Prozess nicht inhärent über die Zusammensetzung der Reaktanten verstärkt exotherm betrieben werden kann[83]. Der Reaktortyp wird in dieser Konfiguration somit hauptsächlich für stationären Betrieb ohne Lastwechsel und bei langen Laufzeiten genutzt. Zusätzliche, im Schüttgut eingebettete Heiz- oder Kühlfunktionen, ermöglichen durch die verbesserte thermische Wechselwirkung[84] den Einsatz in dynamischeren Prozessen.

Je nach Partikelgröße des Schüttguts und Reaktorlänge stellt sich ein entsprechend hoher Druckverlust ein, der von den Förderaggregaten überwunden werden muss. Gerade bei gasförmigen Medien steigt durch die zu leistende Volumenarbeit der Eigenverbrauch des Gasprozessors.

<u>Gängige im Reaktortyp durchgeführte Prozesse:</u>

Bei großen Leistungsanforderungen erfolgt die katalytische Umsetzung von Methanol in Schüttbett-Reaktoren. Diese reformieren im Regelfall rein über Dampfreformierung, deren endotherme Reaktion durch externe Beheizung des Katalysatorbetts ermöglicht wird. Bei diesen, in der Verbrennungstechnik als allotherm bezeichneten Reaktoren, wird die benötigte Wärme durch Verbrennung von Methanol oder sonstigen Primärenergieträgern bereitgestellt. Bei stationären Systemen stammt die Wärme zum Teil aus benachbarten großtechnischen Prozessen. Die Reaktion wird häufig unter Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts durchgeführt, sodass hohe CO-Mengen freigesetzt werden[11]. Untersuchungen durch Emonts *et al.*[21] und Wiese *et al.*[22] zum Einsatz von Dampfreformern in Fahrzeugen zeigten, dass durch eine erhöhte Raumgeschwindigkeit und geminderten Umsatz von Methanol die CO-Gehalte drastisch gesenkt werden konnten.

Bei autothermer Reformierung in Schüttbettsystemen tritt, durch die im Eintrittsbereich oxidativ freigesetzte Wärme ein starker Temperaturanstieg auf. Die Wärme wird durch die näherungsweise adiabaten Zustände nicht abgeführt[85,86]. Erst mit Durchlaufen des Katalysatorbetts wird die freigesetzte Wärme durch endotherme Prozesse abgebaut[59,85,87]. Das hohe Temperaturniveau am Eintritt begünstigt jedoch vermehrte CO-Bildung, sodass bei unzureichender Reaktorlänge das Gleichgewicht nicht erreicht wird. Im Reformat tritt in dem Fall mehr Schadgas auf, als für die Endtemperatur erwartet wird[85]. Um dieses Übersteuern zu vermeiden, können die Reaktanten über die Reaktorlänge hin verteilt eingebracht werden. Deren Gleichverteilung zur Vermeidung derartiger Hotspots erfordert jedoch erhöhten technischen Aufwand bei der Dosierungsstrategie.

Im Bereich der CO-Reinigung werden Schüttbette hauptsächlich für Prozesse mit geringen Temperaturveränderungen eingesetzt, da diese hierin isotherm geführt werden können.

Die Wassergas-Shift-Reaktion wird ähnlich zur Dampfreformierung vor allem bei höheren Leistungsgrößen der stationären, kontinuierlich durchlaufenden Wasserstoffversorgung genutzt. Langwierige Startvorgänge, auf Lastwechsel zeitverzögerte Reaktion und die Notwendigkeit eines Temperiermediums ließen diese Variante der CO-Reinigung für einen kompakten, im portablen Bereich angesiedelten Gasprozessor unattraktiv erscheinen.

Die selektive Oxidation neigt als exothermer Prozess (Kapitel 2.2) zur Ausbildung von Temperaturspitzen. Ouyang *et al.* berichteten in Versuchen zu SelOx-Schüttbetten eine Temperaturveränderung von ungefähr 70 K. Diese Wärme muss, ähnlich zur diskutierten autothermen Reformierung, abgeführt werden, um eine weiterhin für CO selektive Reaktion zu ermöglichen[88]. Bei Teillastbetrieb kann über gängigen Edelmetallkatalysatoren die Rückreaktion des Shift-Prozesses stattfinden. Simulationen von Kahlich *et al.* zeigten, dass in diesem Fall über ausreichende Mengen Pt und bei Sauerstoffabwesenheit CO bei einer Temperatur von 200°C nicht vollständig entfernt werden konnte[80]. Um die erneute CO-Bildung zu unterbinden, kann eine Absenkung der Austrittstemperatur angestrebt werden. Alternativ und technisch oft realisiert, erfolgt eine Teilung in zwei Temperaturstufen. In den zweiten, kälteren Reaktor wird dann wieder Luftsauerstoff für eine Feinreinigung in den ppm-Bereich hinzu dosiert. In der angeführten Simulation wurde dies über eine 80°C kalte Sekundärstufe mit Au-Katalysator bewerkstelligt[80].

Die Prozesstemperatur der selektiven Methanisierung muss, trotz der exothermen Reaktion (Kapitel 2.2), in einem schmalen Temperaturfenster gehalten werden[49]. Bei bekanntem und invariantem CO-Gehalt kann dieser Prozess im entsprechend ausgelegten Schüttbett isotherm geführt werden. Bei größeren Abweichungen vom Auslegungspunkt verringert sich die Reinigungsleistung. Bei zu geringen CO-Mengen kann das Schüttbett auskühlen und inaktiv werden; zu hohe CO-Gehalte können zu einem ‚thermal runaway' führen, der den Katalysator irreversibel schädigen kann und über Gleichung (2-4) wieder Kohlenstoffmonoxid generiert[49,82]. Ein Teillastbetrieb im Schüttbett ist darum mit Aufwand im Bereich des thermischen Managements zu realisieren. In einem mehrstufigen Aufbau erzielten Xu *et al.* eine Reinigung von 1% CO-Gehalt am Eintritt, auf 50 ppm am Austritt der Kaskade[89]: Die Prozesstemperatur am mit 0,5%$_m$ Ruthenium belegten Katalysator wurde von ca. 190°C in drei Stufen auf 147°C gesenkt, um ausreichende Adsorption der geringen CO-Mengen am Eintritt der letzten Stufe (1000 ppm) zu erzielen. Mit abfallender Temperatur sank die Aktivität des Katalysatorbetts. Diese musste durch entsprechend hohe Mengen Schüttguts (WHSV = 2 L/g·h^{-1}) und dazugehöriger Reaktorvolumina kompensiert werden.

Für portable Systeme stellt neben der einzusetzenden Katalysatormenge hauptsächlich das thermische Verhalten größere Herausforderungen dar. SelMeth-Reaktoren sind nicht inhärent kaltstartfähig. Erst nach externer Aufheizung auf Prozesstemperatur erfolgt die Katalyse, deren thermisches Überschießen im adiabaten Schüttbett unterbunden werden muss.

2.4.2 Beschichtete Monolithen

Um den Druckverlust eines Schüttbetts zu vermeiden, kann der Katalysator durch Spül–beschichtung von Pulvern auf beispielsweise monolithische Röhren-Strukturen aufgebracht werden. Die Reaktionen erfolgen nun nicht in einem aktiven Volumen, sondern an der dem Reaktantenstrom ausgesetzten Oberfläche. Die Aktivität des genutzten Aktivmaterials muss darum bei gleichem Reaktorvolumen entsprechend höher sein, um ähnlichen Umsatz zu bieten[41].

Die thermischen Wechselwirkungen nach außen hin erfolgen im Regelfall weiterhin über die den Monolithen umhüllende Reaktorwand. Im Vergleich zum Schüttbett kann jedoch durch die Wahl des Materials des Strukturgebers mehr Einfluss genommen werden. Metallische Träger können durch ihre vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit die

Wärmeströme innerhalb des Querschnitts stärker vergleichmäßigen und lokale Überhitzungen vermindern. Bei entsprechender Kontaktierung mit der Reaktorwand kann verbesserte thermische Wechselwirkung über Wärmeleitung erfolgen. Ist diese hingegen explizit nicht gewollt – im Falle einer näherungsweise adiabaten Prozessführung – können die Effekte durch Wahl eines Wärme schlecht leitenden, zumeist keramischen Trägers minimiert werden[41].

Dieser Reaktortyp bietet Anwendungen, bei denen ein niedriger Druckabfall gewünscht wird, entsprechende Vorteile, da keine Partikel den Gasstrom behindern. Dieser wird frei durch die Röhren geleitet. Die Reaktanten müssen jedoch konvektiv aus dem Gasstrom an das Aktivmaterial herangeführt werden. Hierzu muss die Strömung in den Gaskanälen turbulent gehalten werden, um konstante Durchmischung zu garantieren. Je nach Einsatzzweck und hierbei zu erfüllenden Rahmenbedingungen muss die Querschnittsgeometrie gewählt werden. Monolithen mit kleineren Röhrendurchmessern – Kenngröße ist hier die Zahl der CPSI (cells per square inch) – können durch die sich erhöhende Trägerfläche mit mehr Katalysatormaterial beladen werden[90]. Je kleiner die hydraulischen Querschnitte der einzelnen Kanäle ausgeführt sind, desto niedriger liegt die Grenze der Durchtrittsgeschwindigkeit, bei der der Gasstrom von turbulent zu laminar wechselt. Bei steigender Anzahl der Wandungen im durchströmten Querschnitt steigt wiederum der Druckabfall. Die Effektivität ist somit durch Faktoren der Kanalgeometrien definiert.

Bei diesem Reaktortyp muss, im Vergleich zum Schüttbett, mehr Aufwand beim Design der Reaktantenzufuhr investiert werden: die Kanäle sind fertigungsbedingt zumeist durchgängig ausgeführt. Die homogene Verteilung auf die einzelnen Kanäle muss durch vorgeschaltete Strukturen erfolgen, da nach Eintritt in den Monolithen im Regelfall kein ausgleichender Stoffaustausch zwischen den Kanälen erfolgen kann bzw. soll[91]. Die Ausbildung einer Kernströmung, und damit Ungleichverteilung der Reaktanten, vor dem Monolithen muss unterbunden werden.

Gängige im Reaktortyp durchgeführte Prozesse:

Die autotherme Reformierung über monolithischen Strukturen wurde zum einen von Horng[92], zum anderen von Lyubosky *et al.* [93] beschrieben. Bei beiden Forschungsgruppen waren zum schnellen Start bei Raumtemperatur externe Vorrichtungen notwendig. Erst nachdem die Reaktanten am Eintritt der Monolithen über 200°C erreichten, konnte sich der Prozess durch Oxidation von Methanol über den verwendeten edelmetallhaltigen Katalysatoren selbst erhalten. Bei stationärem und adiabatem Betrieb registrierten beide Gruppen signifikante Temperaturspitzen: über 500°C[92] bzw. 470°C[93]. Entsprechend wurden hohe CO-Gehalte - mindestens 5% - registriert, die über die restliche Reaktorlänge nicht abgebaut werden konnten. Der Einsatz von metallischem Träger zur Wärmeabfuhr und eine Verkürzung der Verweilzeiten konnten die Ausbildung von Hotspots nicht verhindern. Der Einsatz von $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysatoren ist bei diesem Reaktortyp nicht möglich, da diese bei Temperaturen über 300°C irreversibel degradieren (Kapitel 2.3.1).

Ähnliche Tendenzen zur Hotspot-Bildung zeigten edelmetallbeladene Monolithen bei Versuchen zur selektiven Oxidation. Ahluwalia *et al.* versorgten ihre untersuchten Monolithen mit auf 85°C bis 100°C vorgewärmtem synthetischem Reformat mit einem Gehalt von 1,3%$_{vol}$ Kohlenstoffmonoxid. Je nach Sauerstoffstöchiometrie wurden Temperaturspitzen zwischen 90 K und 170 K beobachtet. Ein vollständiger Umsatz in einer einzelnen Stufe konnte darum nicht erzielt werden. Nur mit mindestens einem nachgeschalteten Reaktor konnten CO-Konzentrationen < 10 ppm erzielt werden[94]. Castaldi *et al.* beobachteten ähnliches Verhalten im von ihnen genutzten metallgeträgerten Monolithen. Der Temperaturanstieg konnte bei einem $n(O_2)/n(CO)$-Verhältnis von 2,4 durch eine erhöhte GHSV von 150000 1/h im Bereich von 45 K gehalten werden. Der Reaktor senkte den Gehalt trotzdem lediglich auf 350 ppm. Auch hier war zur Bereitstellung von für NT-PEM-BZ tauglichem Reformat eine weitere sekundäre SelOx-Stufe mit niedrigerer Prozesstemperatur notwendig. Die Tendenz zu lokalen Überhitzungen und die daraus folgende vermehrte CO-Bildung waren stärker ausgeprägt als bei Schüttbettreaktoren[95].

Im Hinblick auf eine möglichst niedrige CO-Entwicklung in einem autotherm geführten Reformer, sowie einer prozesstechnisch vereinfachten CO-Reinigung, war von einer Nutzung von Monolithstrukturen abzusehen.

Zur Oxidation von Abgasen werden Monolithen hingegen oft genutzt. Aus dem Automobil-Bereich ist hier der handelsübliche Abgaskatalysator als Beispiel zu nennen. Soll die im Abgasbrenner freigesetzte Wärme in einem damit gekoppelten endothermen Prozess genutzt werden, ist die adiabate Temperaturerhöhung meistens erwünscht: durch hohe Temperaturgradienten des Brennerabgases zur Wärmesenke kann mehr Wärme in diese übertragen werden.

Zur Verbrennung von Anodenabgas eines Reformersystems berichteten Chattopadhyay und Veser, dass die von ihnen genutzten Monolithen mit Pt-Beladung gute Kaltstartfähigkeit Raumtemperatur besaßen[96]. Im Abgasstrom vorhandene Kohlenwasserstoffe wurden jedoch erst bei höherer Prozesstemperatur vollständig umgesetzt; Restwasserstoff hingegen nur bis zu Temperaturen von ungefähr 730°C. Ab diesem Temperaturbereich wurde eine Selbstlimitierung der Reaktion beobachtet: Bei der konkurrierenden Adsorption von H_2 und O_2 an Pt stellte sich ein Ungleichgewicht zugunsten des Wasserstoffs ein. Die lokale Konzentration des für den Umsatz benötigten Sauerstoffs sank. Für einen vollständigen Umsatz des Wasserstoffs waren bei diesen Temperaturen darum entsprechend längere oder Reaktoren mit höherer innerer Oberfläche notwendig. Alternativ konnte durch einen erhöhten Sauerstoffanteil im Brenngas dessen Adsorptionswahrscheinlichkeit erhöht werden. Ein Entzug von Prozesswärme über einen metallischen Träger – hier: Edelstahl – senkte Temperatur und Aktivität des Katalysators. In Verbindung mit den sinkenden Anteilen brennbarer Spezies wurde Flammabriss beobachtet[96].

Bei deutlich überwiegendem Wärmeentzug kann der Verbrennungsvorgang von mitgeführtem Methanol unter Umständen gar nicht erst gestartet werden. Ein Kaltstart kann dann nicht über den Brenner, oder nur mit elektrischer Startheizung erfolgen[97].

Der Einsatz von gering wärmeleitenden Trägern wie Cordierit ist bei Monolithen zur vollständigen katalytischen Oxidation notwendig. Um die Limitierung der Oxidation bei höheren Temperaturen zu senken, wird bei kommerziellen Produkten zusätzlich zum Edelmetall beispielsweise Ceroxid als Co-Katalysator in die Beschichtung beigegeben, um die Sauerstoffversorgung zu verbessern. Hierdurch kann die Aktivität des Monolithen über einer Temperatur von 730°C erhalten werden.

2.4.3 Beschichtete Plattenwärmeübertrager

Im Gegensatz zu Schüttbettreaktoren und Monolithen, sind Wärmeübertrager in ihrem ursprünglichen Verwendungszweck hauptsächlich für den Transfer von Wärme zwischen voneinander räumlich getrennten Medien ausgelegt. In Plattenwärmeübertragern erfolgt dies bei geringem Bauraum und sehr effizient an parallelisierten Übertragerstrukturen. Handelsübliche Einheiten sind durch ihre für den Ursprungszweck optimierte Konstruktion und Materialwahl nur bedingt als chemische Reaktoren geeignet. Die zur Fügung der Wiederholeinheiten genutzten Dichtungen können verschiedene Stoffe wie Nickel oder Silikate abgeben, welche unter Umständen Einfluss auf eingebrachte Katalysatoren haben. Die Körper sind zumeist nur bedingt mit Druck oder korrosiven Medien zu beaufschlagen. Für den Einsatz bei höheren Temperaturen sind Sonderanfertigungen notwendig.

Ihr Funktionsprinzip ist für Reaktionen attraktiv, die eine entsprechend hohe Zufuhr oder -abfuhr der Prozesswärme benötigen. Katalysatoren werden meistens als immobilisierte Oberflächen eingebracht, um den Druckabfall gering zu halten. Bei Bezug fertig zusammengebauter Wärmeübertrager erfolgt die Beladung nachträglich durch zeitlich und prozesstechnisch aufwändige Spülbeschichtung mit Slurries aus Bindern und Aktivmaterial[16]. Da die Übertragerflächen im Reaktorvolumen nicht gezielt behandelt werden können, ist für eine homogene Beladung der inneren Oberfläche viel Prozess-Know-How zu entwickeln. Die Fixierung erfolgt im anschließenden Calzinierungsschritt, bei dem der beigemengte Binder die Katalysatorpartikel an die Reaktorwände bindet. Je nach Reaktion und dem dafür eingesetzten Katalysatortyp muss letzterer bei Bedarf zur Aktivierung nachbehandelt werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei Nutzung eines Plattenwärmeübertragers als Reaktionsraum bis einschließlich der Vorbehandlung viel Fehlerpotenzial vorhanden ist.

Eine vielversprechende Alternative, um potenziell mangelnde Adhäsion der Beschichtung zu umgehen, bietet der Ansatz, das Aktivmaterial in situ im Reaktor herzustellen. Lin *et al.* konnten zumindest das Katalysatorsystem Cu/ZnO als stabil mit der Wandung verwachsene Nanostrukturen darstellen[98]. Diese reformierten optimal Methanol unter autothermen Bedingungen.

Diese Methode konnte jedoch noch nicht für den Einsatz in größeren Leistungsbereichen umgesetzt werden. Es fehlen zudem Daten zur Langzeitstabilität des Systems.

Für volumetrisch kompakte Anwendungen bieten sich trotz ihrer verhältnismäßig hohen Anschaffungs- und Entwicklungskosten entsprechende Vorteile. Durch den Ursprungszweck ist gutes Wärmemanagement möglich. Die Übertragerflächen können so beladen werden, dass über die Trennwand hindurch eine direkte thermische Verknüpfung von Prozessen erfolgt. Ein ungewollter Austausch von Stoffen ist trotzdem unterbunden.

Gängige im Reaktortyp durchgeführte Prozesse:

Aufgrund der Möglichkeit quantitativ bereitgestellte Wärme homogen an die gepaarte Funktion abzugeben, stellten von De Wild und Verhaak Versuche zur Kopplung des Dampfreformierungsprozesses von Methanol mit einem Anodenabgasbrenner an[99]. Die Reformierung erfolgte an einer Beschichtung mit konventionellem Katalysator auf Basis von Cu/ZnO. Das Anodenabgas wurde über einer Platinbeschichtung verbrannt. Im Gegensatz zur gewählten Referenz, einem Schüttbettreaktor, konnte im Wärmeübertrager näherungsweise isothermer Betrieb gewährleistet werden. Eine vergleichsweise höhere Katalysatoraktivität konnte zu Beginn der Versuchsreihen gezeigt werden. Diese fiel jedoch deutlich schneller ab, da auf die eingebrachte Katalysatormenge bezogen deutlich höhere Belastung vorlag[99].

Hauptaugenmerk lag jedoch auf der Option Reaktionswärme aus Reformat-Reinigungsprozessen zu entziehen. Erste ölgekühlte SelOx-Reaktoren wurden für den Kilowatt-Maßstab näher beschrieben[100]. Die Feinreinigung erfolgte über Katalysatoren des Pt/Ru-Typs unter isothermen Bedingungen (ϑ= 160°C) und bei hoher Sauerstoffstöchiometrie von $n(O_2)/n(CO)$= 8,0. Simuliertes Reformat mit einem CO-Gehalt von 0,5% konnte hier einstufig bei einer GHSV von 2920 1/h auf Werte unter 11 ppm gereinigt werden. Bei den gewählten Prozessparametern konnte zudem das mitgeführte Restmethanol (0,36% am Reaktoreintritt), trotz Konkurrenz um die aktiven Zentren, aus dem Gasstrom entfernt werden. Untersuchungen zur Lastspreizung mit CO-Gehalten bis 1% und volumetrische Belastungen um bis zu Faktor sechs zeigten, dass der Reaktor in der Lage war gute Reinigungsleistung zu erzielen. Im betrachteten Extremfall konnte bei sechsfacher Reformatmenge trotz der erhöhten Raumgeschwindigkeit ein CO-Gehalt um 750 ppm erzielt werden. Für eine Reinigung auf von NT-PEM-Brennstoffzellen tolerierte Gehalte war ebenfalls eine sekundäre Stufe notwendig. Das von Dudfield *et al.* entwickelte Konzept wurde, trotz seiner Reinigungsleistung für einen kompakten, portablen Gaserzeuger, als ungeeignet eingestuft.

Die freigesetzte Wärme wurde lediglich über einen Radiator abgeführt und nicht zur Verbesserung des Systemwirkungsgrads anderweitig eingekoppelt. Ein hinsichtlich Systemkomplexität zu vermeidender Ölkreislauf war zur Homogenisierung der Prozessbedingungen notwendig.

Eine Nutzung der Wärme erfolgte beispielsweise in Ballards Gasprozessor[33]. Aus dem integrierten Reaktor herausgenommen und für sich betrachtet, kann das CO-Reinigung/Verdampfer-Segment als Plattenwärmeübertrager interpretiert werden: eine aus dem Reformersegment parallelisiert versorgte SelOx-Stufe setzte an einem als Beschichtung aufgetragenen Pt-Katalysator CO und einen Teil des Restmethanols um. Die freigesetzte Wärme wurde durch die Separator-Wand an die im anderen Halbraum stattfindende, ebenfalls parallelisiert versorgte Verdampfung abgegeben. Durch Wahl des Gegenstromprinzips konnte in Verbindung mit der Wärmeleitung der Kupferwandung ein sehr guter Wärmeübergang realisiert und Temperaturspitzen vermieden werden. Durch die aktive Kühlung des SelOx-Katalysators konnte trotz kurzer Verweilzeit eine Senkung des CO-Gehalts von über 1% auf ca. 750 ppm erzielt werden. Durch die geringen hydraulischen Querschnitte im hochintegrierten Reaktorkonzept war ein erhöhter Druckabfall zu verzeichnen.

2.4.4 Mikrostrukturierte Plattenreaktoren

In der Literatur zur aktuelleren Forschung und Entwicklung wurde vermehrt von Hybridlösungen berichtet, welche versuchen die Vor- und Nachteile der zuvor genannten Reaktorkonzepte zu vereinen bzw. zu eliminieren. Vorherrschend sind Konzepte, welche die Grundidee des Plattenwärmeübertragers durch kanalförmig ausgeführte Trägerstrukturen modifizieren, um den Wärme- und Stofftransport von Gasphase zu Katalysator zu verbessern[97,101,102].

Wang *et al.* koppelten in einem Plattenreaktor beispielsweise die katalytische Verbrennung von Anodenabgas über einem Schüttbett, mit der Verdampfung der Reaktanten für einen Methanolreformer. Trotz eines verbesserten Wärmeübergangs in den Kanälen musste für eine homogene Temperaturverteilung ein komplexes, über das Katalysatorbett verteiltes Brenngasdosierungskonzept implementiert werden[103].

Pan und Wang[25] integrierten in ihrem Konzept für einen kompakten Methanolreformer beispielsweise die Funktionen von Verdampfung, Dampfreformierung und Anodenabgasbrenner in einem einzelnen Reaktor. Die katalysierten Prozesse erfolgten zwar an Schüttgut, die Übertragung der Wärmeströme zwischen den Funktionen erfolgte hingegen gemäß dem Prinzip eines Plattenwärmeübertragers:

Die katalytische Verbrennung des Anodenabgases erfolgte an Pt-haltigem Katalysator in einem in Wärmeübertragerkanäle eingebrachten Schüttbett. Die freigesetzte Wärme wurde im Kreuzstrom zum einen an die Verdampfungs-, zum anderen an die Reformierungszone weitergegeben. Durch die vergrößerte kontaktierende Oberfläche konnte der Wärmeübergang im Schüttbett zwar verbessert werden, es wurden jedoch weiterhin verhältnismäßig hohe Temperaturgradienten nachgewiesen. Innerhalb des $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Schüttbetts wurden bis zu 40 K Differenz gemessen, zwischen Brenner-Raum und Dampfreformierung zum Teil 50 K. Um den CO-Gehalt im Bereich von 1% zu halten, musste der Reaktor bei niedriger Prozesstemperatur von 250°C betrieben werden. Die hierdurch abfallende Aktivität des Katalysators für die Reformierung wurde durch hohe Verweilzeiten und damit Katalysatorvolumina kompensiert.

Effizientere Ausnutzung von Katalysator und Reaktorvolumen wurde wieder durch den Wechsel von Schüttung zu Beschichtung erzielt. Durch die Vermeidung von Hotspots und eine allgemein gleichmäßigere Temperaturverteilung, konnten diese Reformer bei höherer durchschnittlicher Temperatur und Raumgeschwindigkeit betrieben werden.

Für die direkte Kopplung eines Dampfreformers für Methanol mit einem Anodenabgasbrenner wurden in aktuellen Studien speziell dafür ausgelegte, beschichtete Mikrostrukturen beschrieben, die hauptsächlich auf diesem Reaktorkonzept beruhen. Die potenziell mit höheren Verlustleistungen behaftete Nutzung eines externen Brenners mit Kopplung über Wärmeübertrager wurde ausdrücklich vermieden[97,102,104–106].

2.4.5 Integrierter poröser Plattenreaktor

Eine Sonderstellung erzielte der von Schüßler *et al.* konzipierte monolithische Reaktor auf Basis einer katalytisch aktiven Sinterstruktur[33]. Das Aktivmaterial zur autothermen Reformierung eines Methanol-Wassergemischs (S/C= 1:1) war hier in einer sehr gut wärmeleitenden Kupfermatrix eingebettet. Die Reaktanten wurden zunächst durch im Sinterkörper eingebettete Strukturen gleichmäßig über der katalytisch aktiven Platte verteilt. Anschließend traten sie unter Reaktion senkrecht durch den dünnen, porösen Körper hindurch. Auf der Rückseite wurde das gebildete Reformat gesammelt und der angeschlossenen CO-Reinigungsstufe zugeführt.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, kann die Aktivzone zur Reformierung hier als stark verkürztes Schüttbett (L ca. 2 mm) mit großem Durchtrittsquerschnitt interpretiert werden:

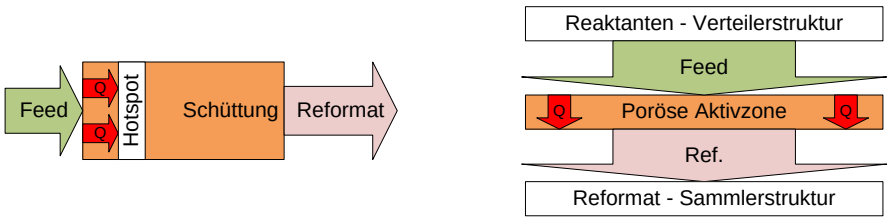


Abbildung 1: Vergleich eines adiabaten Schüttbetts (links) mit dem Konzept des Plattenreaktors (rechts)

Die Besonderheit dieses Ansatzes lag darin, dass trotz der mit Schüttbettreaktoren vergleichbarer Raumgeschwindigkeit, die dort angeführten Nachteile vermieden wurden. Die am zugemischten Pt-Katalysator freigesetzte Wärme der oxidativen Prozesse wurde durch das Kupferbett schnell, und über kurze Distanzen gleichmäßig an den für die Dampfreformierung verantwortlichen $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator weitergegeben. Es wurde eine adiabate Temperaturerhöhung < 10 K erzielt. Die für Schüttbettreaktoren typische Ausbildung von Hotspots wurde unterbunden. Der an Pt schnell ablaufende Prozess der partiellen Oxidation konnte innerhalb der Reaktorlänge vollständig und ohne lokale Überhitzung ablaufen. Für die langsamere Dampfreformierung war ausreichend Kontaktzeit mit dem Katalysator vorhanden. Die relativ zur Reformierung räumlich verzögert stattfindende Bildung von CO wurde effektiv kinetisch kontrolliert, da das Reaktorbett kürzer gewählt wurde, als für die Ausbildung des thermodynamischen Ergebnisses notwendig ist. Der CO-Gehalt im Reformat konnte im Bereich von 1%, und somit weit unter dem bei diesen Betriebsbedingungen thermodynamisch erwarteten Wert von > 2% gehalten werden.

2.5 Anforderungen an Teilprozesse und deren Vorauswahl

Die Auslegung und Entwicklung des Gasprozessors zielte auf die Versorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle hin. Wegen deren Sensitivität auf Restgehalte an Kohlenstoffmonoxid, gilt dieser weitverbreitete Typ weiterhin als Referenz für bereitzustellende Gasqualität und –menge. Bei Temperaturen über 100°C umsetzende Module auf Basis von Polybenzimidazol-Membranen und Phosphorsäure vereinfachen den systemtechnischen Aufbau im Bereich der Abreinigung, da sie CO-Gehalte bis in den Prozentbereich verkraften. Das Management flüssigen Wassers zum Protonentransport von Anode zu Kathode entfällt. Die Option des Betriebs des Gasprozessors in Verbindung mit BZ-Stapeln, die höhere Toleranz gegenüber Inert- und Schadgasgasanteilen aufweisen, war ebenfalls abgedeckt.

Bei der Entwicklung des Mikroreformersystems, dessen Einsatzgebiet zu wesentlichen Teilen in portablen Bereich gesehen wird, liegen die wesentlichen Fokuspunkte auf:

- **Ressourceneffizienz:** Das zu reformierende Methanol/Wasser-Gemisch oder auch reines Methanol wird im Regelfall in mitzuführenden Behältern bereitgestellt. Das Volumen, das für die Bevorratung notwendig ist, sollte möglichst klein gehalten werden.

- **Kompaktheit:** Masse und Volumen des gesamten Systems, einschließlich der belieferten Brennstoffzelle, sollten geringer als bei der konventionellen Konkurrenz wie beispielsweise Dieselaggregaten ausfallen.

- **Vereinfachte Handhabung und Robustheit:** Die Erzeugung des Reformats sollte durch eine Prozesskette mit möglichst wenigen, gegenüber Störeinflüssen robusten Einzelstufen erfolgen.

Neben diesen Hauptpunkten ist bei Systemen, die sich in absehbarer Zeit auf dem Markt behaupten sollen, auch die Wirtschaftlichkeit ein wichtiger Faktor. Neben chemischer Aktivität, quantitativer Verfügbarkeit und Preis der einzusetzenden Katalysatoren war zu berücksichtigen, dass die dazugehörigen Reaktorgeometrien möglichst geringe Komplexität aufwiesen, um eine ausreichend preiswerte Fertigung zu ermöglichen.

2.5.1 Reformer

Das Kernstück des zu entwickelnden Gasprozessors bildete der Reformer für Methanol. Dieser sollte aus einem Methanol-Wasser-Gemisch unter Luftzugabe wasserstoffhaltiges Gas eines Äquivalents der Größenordnung 1 kW durch autotherme Reformierung bereitstellen können. Wie unter 2.2 angeführt zeigten Systeme mit kommerziell verfügbaren Katalysatoren vom Typ $Cu/ZnO/Al_2O_3$ bei 280°C Prozesstemperatur ausreichend Aktivität, um in Mikro-Reformern eingesetzt zu werden. Kaltstartfähigkeit durch interne Verbrennung von Methanol wurde gesetzt, um externe Module wie elektrische Glühkerzen zu vermeiden. Um die nachgeschaltete CO-Reinigungsstufe möglichst klein zu halten, war es notwendig den Gehalt an Kohlenstoffmonoxid nach dem Reformer nicht über 1% steigen zu lassen. Wie in der Literatur gezeigt, kann dies durch mehrere Stellglieder erreicht werden:

- Durch kinetische Kontrolle des Umsatzes auf Werte < 95% konnte die CO-Bildung bereits bei Schüttbett-Systemen unter dem thermodynamisch erwarteten Niveau gehalten werden[21,22].

- Eine weitere Absenkung auf das gewünschte Niveau kann durch Einsatz der Plattenreformertechnologie erzielt werden. Temperaturspitzen werden hier durch ausreichend schnelle Ableitung der oxidativ freigesetzten Wärme vermieden. Das kurze Reaktorbett verhindert weitere Einstellung des Gleichgewichtszustandes[33].

Durch Einbetten des Katalysatormaterials in eine stark wärmeleitende Matrix, und durch entsprechende Verkürzung des Reaktionsweges, konnten die hierfür notwendigen Rahmenbedingungen eingehalten werden. Zusammen mit der hier ebenfalls genutzten kinetischen Kontrolle des Umsatzes, konnte der Anteil des für Brennstoffzellen schädlichen Bestandteils unter dem von der Thermodynamik diktierten Wert gehalten werden. Die gesetzten Rahmenbedingungen waren nach Abgleich mit der Literatur am besten durch Einsatz einer Reformerfunktion in Anlehnung an den isothermen Plattenreformer nach Schüssler zu bewerkstelligen[33]. Bedingt durch die Strömungsführung senkrecht zur horizontalen Ebene der Platten durch das Aktivmaterial hindurch, hatte die Skalierung der Leistung durch Parallelisierung von Wiederholungseinheiten mit definierter Fläche zu erfolgen. Die Sicherstellung einer möglichst homogenen Reaktantenverteilung, vor Durchtritt des Aktivmaterials war durch Einhalt eines Mindestdruckverlustes über den porösen Körper zu

bewerkstelligen. Durch den derart erzeugten Staudruck konnte im beschriebenen Reaktorkonzept die Ausbildung von Kernströmungen unterbunden werden. Zusammenfassend bot die Methode der nahezu isothermen Reformierung von Methanol über einem, in Kupfermatrix immobilisierten Katalysatorsystem die besten Grundvoraussetzungen die gesetzten Rahmenbedingungen zu erfüllen.

2.5.2 CO-Abreinigung

Bei Einhalt einer Mindestraumgeschwindigkeit im Reformer konnte ein verringerter Kohlenstoffmonoxid-Gehalt im Bereich von 1%$_{mol}$ erzielt werden[33]. Um einen kompakten Gasprozessor zu ermöglichen war es notwendig, auch die Gasreinigungsstufe in möglichst wenigen Einzelstufen zu realisieren. Eine Senkung auf X(CO) < 50 ppm wurde als zentrales Ziel gesetzt, um zusätzliche Verluste im Brennstoffzellen-Betrieb durch notwendiges Air-Bleed (Kapitel 2.2) auf der Anodenseite zu minimieren.

Die Nutzung von Modulen, deren Wirkung auf Separation an Ag/Pd-Membranen beruht, wurde nach Recherche in Literatur und Anfragen bei Herstellern verworfen. Um die hierfür notwendigen Überdruckniveaus bereitzustellen, muss bei Nutzung eines autothermen Reformersystems eine energieintensive Vorverdichtung erfolgen. Der Eigenverbrauch des zusätzlichen Kompressors schlägt sich negativ in der Energiebilanz nieder. Um parasitäre Verluste durch derartige Komponenten möglichst gering zu halten, war hier der Druckverlust minimal zu halten. Aktivmaterial in Form von grobem Schüttgut oder geträgerten Monolithen konnte diese Anforderung erfüllen. Für die Prozesse von SelOx und SelMeth bestehen entsprechende kommerzielle Angebote.

Bei kommerziell verfügbaren Katalysatoren erfolgt die für CO selektive Methanisierung, gemäß Gleichung (2-6), quantitativ in einem relativ engen Parameterfenster zwischen 190 bis 210°C. Der Prozess erfolgt bei einer auf das Katalysatorvolumen bezogenen Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 3500 bis 7000 1/h (FCM-7, Südchemie / COP-03, BASF). Temperaturabweichungen nach unten mindern die generelle Aktivität; bei Abweichungen nach oben wird vermehrt CO_2 gemäß Gleichung (2-7) katalytisch umgesetzt. Dadurch, dass zusätzliche Stellgrößen zur Prozesskontrolle fehlen – alle Reaktanten sind im Reformatstrom bereits vorhanden – kann im Falle eines ‚thermal runaway' nicht zeitnah gegengesteuert werden, um den Fehlerfall abzufangen.

Katalysatoren zur selektiven Oxidation sind, wie unter 2.2 angeführt, in einem breiten Temperaturfenster aktiv. Edelmetallhaltige Spezies können durch Oxidation von Wasserstoff von Raumtemperatur aus auf Prozesstemperatur gebracht werden. Über die Prozessluft kann zumindest das thermische Verhalten im Betrieb gesteuert werden. Beispielsweise bei Lastwechseln kann hierüber schneller nachreguliert werden. Je nach zu erzielender Reinigungsleistung kann dasselbe Material zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Gemäß Herstellerangaben kann kommerziell verfügbarer Katalysator (SelOx-2, BASF) beispielsweise bei 180 bis 210°C zur Reinigung hoher CO-Gehalte im Prozentbereich eingesetzt werden, oder zwischen 100 bis 110°C zur Feinreinigung auf < 20 ppm. Im ersten Fall erfolgt die Reaktion bei einer GHSV von 10000 bis 15000 1/h, im letzteren um 8000 1/h.

Bei direktem Vergleich der zu erfüllenden Prozessparameter von SelMeth und SelOx war festzustellen, dass bei Nutzung letzterer neben der besseren Kontrollierbarkeit im dynamischen Verhalten, bei gleichem Volumenstrom an Reformat weniger Katalysatorvolumen nötig sein sollte. Der Einsatz der selektiven Oxidation als Hauptprozess zur Reinigung des Reformats wurde als zielführend für kompakte Lösungen angesehen. Eine Methanisierung war lediglich als zusätzliche Option zur abschließenden Beseitigung von CO einzusetzen, sollte die Primärfunktion unzureichend reinigen oder im Teillastbetrieb bei Sauerstoffmangel wieder Schadgasanteile freisetzen[80].

2.5.3 Anodenabgasbrenner

Einer Brennstoffzelle bereitgestelltes Reformat enthält neben Wasserstoff quantitative Anteile sonstiger Bestandteile wie CO_2 und Kohlenwasserstoffe aus unvollständigem Umsatz. Bei autothermer Reformierung unter Einsatz von Luft wird das Reformat zusätzlich durch Stickstoff verdünnt. Deshalb kann die Brennstoffzelle nicht im Dead-End-Modus, das heißt mit geschlossenem Anodenausgang und nahezu vollständigem Umsatz des Wasserstoffs, betrieben werden. Die Anode muss überstöchiometrisch versorgt werden.

Das Anodenabgas enthält bei typischen Brennstoffnutzungsgraden von 75 - 85% weiterhin Wasserstoff. Dieser lässt sich bis zu einem, von der jeweiligen Brennstoffzelle tolerierten Anteil an Inertgasen durch Rezyklierung elektrochemisch umsetzen. Der Abgasstrom muss dennoch abschließend zu toxikologisch und sicherheitstechnisch unbedenklichen Produkten umgesetzt werden. Im Regelfall erfolgt dies über oxidative Verfahren an Brennern.

Vorteile der katalytischen Umsetzung:

Die Konzentration der zu oxidierenden Spezies im Brenngas kann bei ausreichender Aktivierung des Katalysators außerhalb des Zündbereichs liegen. Spurenanteile, die von Brennern mit offener Flamme wegen ausbleibender Zündung oder einsetzendem Flammabriss nicht verbrannt werden, können so vollständig umgesetzt werden.

Durch den Katalysator wird die kinetische Hemmung - hier: Zündtemperatur - deutlich gesenkt. Der Verbrennungsvorgang kann bei den im Gasprozessor im Regelbetrieb vorliegenden, brennbaren Spezies H_2 und CO ohne äußere Zündquelle bei Raumtemperatur und starker Verdünnung starten[107].

Flüssiges Methanol kann beispielsweise über Platin bereits bei Raumtemperatur zur Zündung[33,108] gebracht, und bei höheren Temperaturen vollständig umgesetzt werden. Die erhöhten Reaktionsraten senken die für vollständigen Umsatz notwendigen Verweilzeiten und im Umkehrschluss das Eigenvolumen des Brenners.

Variationen in der Brenngaszusammensetzung (Lastwechsel, Startprozedur) werden unter Beibehalt vollständigen Umsatzes toleriert[109]. Die Bildung von Stickstoffoxiden kann vermieden werden[43].

Im Falle des Einsatzes einer Methanisierung zur Beseitigung letzter CO-Gehalte ist auch gebildetes, reaktionsträges Methan umzusetzen. Bei Temperaturen < 1000°C ist ein reiner Pt/Al_2O_3-Katalysator hierfür nicht ausreichend aktiv[102,110] oder durch O_2 inhibiert[111]. An Ceroxid hingegen kann CH_4 bei Temperaturen < 400°C umgesetzt werden[112].

Erfahrungswerte mit cordieritgeträgertem Ceroxid (20%) mit Edelmetalldotierung (FCCB-ENV1, Südchemie) zeigten, dass mit katalytischen Brennern die sicherheitsrelevante Anforderung des vollständigen Umsatzes des Wasserstoffs und der toxischen Bestandteile CO und Methanol erfüllt werden kann[37]. Da es sich hierbei um eine preiswerte, massenproduzierte und vor allem langzeitstabile[112] Komponente aus dem Automotive-Bereich handelt, wurde ihr Einsatz favorisiert.

2.5.4 Verdampfung

Der katalytisch aktiven Zone des Reformers müssen die Reaktanten bereits gasförmig zugeführt werden. Die hierfür notwendige Erwärmung und Verdampfung erfolgt in der Regel durch Kopplung an einen der zuvor im Kapitel angeführten exothermen Prozesse.

Verbreitet ist die Verbindung mit dem Anodenabgasbrenner, da hier die meiste Wärme freigesetzt wird. Durch einen hohen Wärmestrom zwischen Quelle und Senke ist eine sichere Verdampfung möglich. Für einen Mikroprozessor ist hierbei von Nachteil, dass eine zusätzliche, und vor allem bei effizienten Plattenwärmeübertragern auch kostenintensive Komponente benötigt wird. Ansätze zur Integration von Brenner und Verdampfer in platzsparende Bauteile wurden in der Literatur beschrieben[28]. Die meisten vorgeschlagenen Reaktoren oxidieren das Anodenabgas an mit Katalysator beschichteten Wänden eines Halbraums. Die freigesetzte Wärme wird über die Trennwand an den angrenzenden Reaktantenstrom übergeben.

Alternativ kann, wie von Schüssler *et al.* gezeigt, die Reaktionswärme einer selektiven Oxidation zur Verdampfung genutzt werden[33]. Durch diese Variante wurde zugleich eine aktive Kühlung des aufgebrachten Platin-Katalysators sichergestellt. Ein Überschießen der Prozesstemperatur, bei zeitgleichem Selektivitätsverlust für die CO-Oxidation, wurde so unterbunden. Durch den hohen Integrationsgrad bedingt konnte jedoch auf Seiten der Reformat-Reinigung nicht ausreichend Lauflänge dargestellt werden, um den CO-Gehalt in einer einzelnen Stufe auf zweistellige ppm-Werte zu senken. Um das Reformat einer NT-PEM zur Verfügung stellen zu können war ein zusätzlicher, nachgeschalteter Reaktor notwendig.

3 Auslegung des Gasprozessors

In einem Gasprozessor müssen die darin enthaltenen Reaktoren aufeinander abgestimmt ihre Funktion erfüllen. Sie sind über die auszulegende Prozesskette durch Stoff- und Wärmeströme miteinander verbunden und beeinflussen sich dadurch gegenseitig. In vorliegender Arbeit wurden unterschiedliche thermische Verschaltungen benötigter und optionaler Funktionen anhand erarbeiteter, thermodynamischer Modelle betrachtet. Die stattfindenden Prozesse innerhalb des Gaserzeugers wurden als vollständig reversibel und Wärmeübergänge als verlustfrei angenommen.

Als Zielgröße war zuerst der an die Brennstoffzelle zu liefernde Wasserstoffstrom zu definieren. Auf diese Zielgröße hin wurden Berechnungen zu möglichen Prozessabfolgen und Kopplungen der Subsysteme angestellt. Durch die Herangehensweise der Betrachtung von sich thermodynamisch einstellenden Gleichgewichten konnten hier Aussagen zu Anfangs- und Endzuständen der Einzelprozesse getroffen werden. Die Prozesskinetik beeinflussende Effekte - Reaktorgeometrien, Katalysatorbeladungen, Temperaturgradienten, Verweilzeiten und Ähnliches - waren hier nicht betrachtet.

In die Modellierung flossen die zuvor diskutierten Anforderungen als Rahmenbedingungen ein. In diesen sind zum Teil in der Literatur beobachtete, durch kinetische Einflussnahme bedingte, Zusammenhänge verankert. Beispielsweise ist am einzusetzenden Reformerkatalysator die Bildung von Methan[113] oder Kohlenstoff[87] derart kinetisch gehemmt, dass diese Prozesse trotz thermodynamischer Favorisierung nicht nachweisbar sind. Diese Besonderheiten wurden in der Modellbildung berücksichtigt.

Die Berechnungen erfolgten in der Tabellenkalkulation MS Excel. Dieses war durch ein hierfür bereitgestelltes Plugin des kommerziellen Simulationsprogramms für stationäre Systeme HSC 6.12 (Outotec Research Oy) erweitert. Die zusätzlichen Funktionen des thermodynamische Prozesse berechnenden Programms konnten somit innerhalb der Tabellenkalkulation genutzt werden. Das Programm nutzte zur Bestimmung der sich einstellenden Gleichgewichtszustände Näherungsalgorithmen, welche die freie Gibbs'sche Enthalpie des definierten Systems minimierten[113]. Zu definieren waren Spezies und Menge der Reaktanten, Druck und Temperatur sowie erlaubte Produkt-Spezies. Die thermodynamischen Daten entstammten der durch das Plugin bereitgestellten Stoffdatenbank[114].

3.1 Abstraktion der Brennstoffzelle

Der Gasprozessor war für die Nutzung in Verbindung mit einer NT-PEM auszulegen. Aufgrund der Bandbreite der in Frage kommenden Brennstoffzellen-Stapel, mussten deren Zielgrößen abstrahiert in das Auslegungsmodell eingepflegt werden. Es wurde darum eine generische Komponente mit folgenden Rahmenbedingungen betrachtet:

- Die Betriebstemperatur des Stapels wurde zu 60°C angenommen
- Es waren 1 kW elektrische Last abzudecken
- Der Wirkungsgrad $\eta_{BZ,tot}$ der Brennstoffzelle wurde zu 40% angenommen
- Der anodenseitige Umsatz wurde zu 80% angenommen
- Der kathodenseitige Umsatz wurde auf 40% festgelegt

Der Wirkungsgrad $\eta_{BZ,tot}$ der Brennstoffzelle wurde stark vereinfacht und mittels Einführung des Faktors η_{el} von der stattfindenden Elektrochemie losgelöst, gemäß Gleichungen (3-1) und (3-2) definiert:

$$\eta_{BZ,tot} = \eta_{el.} \cdot U_{Anode} \qquad (3\text{-}1)$$

$$\eta_{BZ,tot} = \frac{P_{el.}}{P(H_2)_{th}} \qquad (3\text{-}2)$$

Die in chemischer Form abrufbare Leistung $P(H_2)_{th}$ des angeforderten Wasserstoffstroms $\dot{n}(H_2)$ wurde über Gleichung (3-3) bestimmt. $\Delta G(H_2\text{-}Ox)_{mol}^{60°C}$ ist hierbei die molare, freie Enthalpie der Wasserstoffoxidationsreaktion bei 60°C.

$$P(H_2)_{th} = \Delta G(H_2\text{-}Ox)_{mol}^{60°C} \cdot \dot{n}(H_2) \qquad (3\text{-}3)$$

Nach Umformung konnte mit $\Delta G(H_2\text{-}Ox)_{mol}^{60°C} = -227{,}0 \frac{kJ}{mol}$ der angeforderte Stoffmengenstrom $\dot{n}(H_2)$ zu 660 mmol/min abgeschätzt werden. Diese Zielgröße war unter den definierten Annahmen bereitzustellen. Abweichungen von diesem Mindestgasstrom waren vom Gasprozessor, durch entsprechende Skalierung des Reaktantenstroms und physischer Bauform, auszugleichen.

3.2 Definition des Gasprozessors

Ziel der Auslegung war es, den unter 3.1 geforderten Wasserstoffgasstrom möglichst effizient durch autotherme Reformierung eines Methanol-Wasser-Gemischs einschließlich anschließender CO-Reinigung bereitzustellen. Hierzu wurde zunächst der Rahmen an Prozessen die der Begriff ‚Gasprozessor' beinhaltet definiert:

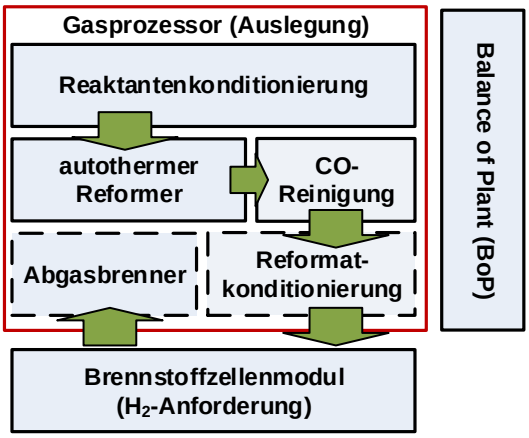


Abbildung 2: Definitionsrahmen der Auslegung

Wie in Abbildung 2 gezeigt, wurden als Schnittpunkte zum einen die Prozesskette von der Reaktantendosierung und -konditionierung bis zum optionalen Reformatkühler, zum anderen die Nutzung der die Anode und Kathode verlassenden Gasströme in einem optionalen Anodenabgasbrenner gesetzt. Es wurde rein die Prozesskette, ohne Berücksichtigung der für den Betrieb notwendigen peripheren Komponenten (Balance of Plant), und ohne Berücksichtigung thermischer Verluste eines realen Systems betrachtet. Das reduzierte Brennstoffzellenmodul gab den angeforderten Wasserstoffstrom für die angegebene elektrische Leistung vor und generierte den zu erwartenden Anoden- und Kathodenabgasstrom für den Anodenabgasbrenner. Die einzelnen Stufen innerhalb des Gasprozessors wurden nachstehend definiert.

Konditionierung der Reaktanten:

Startpunkt des gesamten Prozesses bilden die benötigten Reaktanten Methanol, Wasser und Luft. Die flüssigen Medien müssen vor dem Reformierungsprozess verdampft werden. Die quantitative Reformierung an $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysatoren beginnt in Temperaturbereichen über 200°C. Es wurde darum festgelegt, dass das zu reformierende Gasgemisch vor Eintritt in den Reformer im Idealfall auf dieses Temperaturniveau zu bringen war. Der für Verdampfung und Erhitzung notwendige Wärmestrom wurde aus den Stoffmengen der Spezies, deren Verdampfungsenthalpien, Wärmekapazitäten und dem zu erzielenden Temperaturniveau bestimmt. Die Enthalpie zur weiteren Erwärmung auf Reaktionsniveau war vom Reformer selbst aufzubringen.

Reformer:

Bei der Definition flossen neben dessen Anforderungen (Kapitel 2.5.1) Erfahrungswerte aus vorangehenden Abschlussarbeiten[36–38], sowie Angaben zu Systemen mit ähnlichen Grundvoraussetzungen[33] ein:

- Der Teilprozess konnte variabel zwischen reiner Dampfreformierung bis zu reiner partieller Oxidation betrieben werden.
- Das Reformat enthielt Wasserstoff äquivalent zu 1 kW an der abstrahierten Brennstoffzelle ($\dot{n}(H_2)$= 660 mmol/min; siehe Kapitel 3.1)
- Das molare Verhältnis von Methanol zu Wasser (S/C-Verhältnis) wurde auf 1:1 festgelegt, um Rußbildung auszuschließen[87] und gleichzeitig möglichst wenig Wärme über die Verdampfung zu verlieren.
- Der Reformierungsprozess erfolgte bei 280°C und einem Absolutdruck von 1,5 bar.
- Der Kaltgaswirkungsgrad - hier: das Verhältnis des unteren Heizwerte von Wasserstoffstrom zu Methanolstrom (LHV; Produktwasser kondensiert nicht aus) - liegt > 80% bei einem Umsatz von 95%.
- Das generierte Reformat enthielt durch Kontrolle von Raumgeschwindigkeit und Prozesstemperatur maximal 1% CO.
- Als potenzielle Produkte wurden lediglich H_2, CO_2 und CO zugelassen, da die Bildung von Nebenprodukten wie Methan durch kinetische Hemmung am verwendeten Katalysator als gegeben angenommen wurde.

Da das verwendete Programm lediglich Zustände berechnen konnte, wie sie im thermodynamischen Gleichgewichtszustand vorherrschen, musste die Erfüllung der vom Gleichgewichtszustand abweichenden Annahmen zu Umsatz und CO-Gehalt, durch zusätzlich hinterlegte Routinen (Abbildung 3) erzwungen werden.

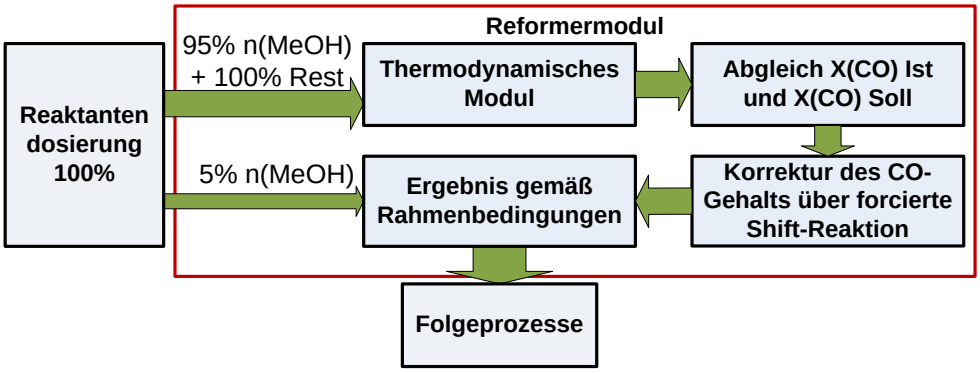


Abbildung 3: Berechnungsschema unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen

Die Abweichung der Gleichgewichtseinstellung im thermodynamischen Zwischenergebnis durch das intermediär geringfügig höhere S/C-Verhältnis wurde vernachlässigt.

Reinigung von CO-Anteilen:

Wie durch die Anforderungen vorgegeben, sollte gebildetes CO in einem möglichst einstufigen Vorgang entfernt werden. Als gängiger und in der Literatur gut dokumentierter Prozess wurde die Verbrennung von Kohlenstoffmonoxid über einem hierfür möglichst selektiven Katalysator (SelOx) identifiziert. Wie unter 2.2 angeführt wird für hochaktive und -selektive, edelmetallhaltige Katalysatoren zumeist Platin als erprobtes und langzeitstabiles Material angegeben. Um einen möglichst großen Anteil des anfallenden CO umzusetzen musste der Prozess bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen. Kommerzielle Produkte setzen, gemäß Herstellerangaben, quantitativ vorliegendes Kohlenstoffmonoxid bei Temperaturen zwischen 180°C und 260°C und Sauerstoffverhältnissen im Bereich von $\dot{n}(O_2)/\ \dot{n}(CO) = 3$ zu 90% um. Bei der Definition des Teilprozesses wurde darum ein Temperaturgefälle von 280°C am Eintritt auf 180°C am Austritt angenommen. Nicht umgesetztes Methanol sollte vorzugsweise bereits in dieser Stufe ebenfalls oxidativ aus dem Reformatstrom entfernt werden. Einflüsse wie kinetische Kontrolle und Selektivität wurden hier nicht berücksichtigt, da Erfahrungswerte zu Effizienz und tatsächlich erzielbarer Selektivität fehlten.

Man ließ das für diesen Teil des Gasprozessors angelegte Modul darum die Gaszusammensetzungen thermodynamisch - hier: vermehrte Verbrennung von H_2 - berechnen, um den enthalpisch ungünstigeren Fall abzudecken. Die energetischen Beiträge zur weiteren Senkung des CO-Gehalts auf das gewünschte Niveau im ppm-Bereich wurden vernachlässigt.

Katalytischer Brenner:

Die abstrahierte Brennstoffzelle verlassendes Anoden- und Kathodenabgas war in einem Brennermodul umzusetzen. Die von der Verbrennung des Rest-Wasserstoffs freigesetzte Wärmemenge war konstant. Lediglich das die Wärme transportierende Gasvolumen und dessen Zusammensetzung beeinflussten über die im Brennerabgas erzielbare Temperatur den Wärmeanteil, der an eine gekoppelte Funktion übertragbar war. Um einen maximalen Temperaturgradienten und somit Wärmeübergang zu erzielen, war die freigesetzte Wärme über einen möglichst geringen Gasstrom zu transportieren. Zu beeinflussen war dies hier über die freie Stellgröße der Luftstöchiometrie des Brenners. Kommerziell verfügbare Katalytbrenner sind gemäß gesichteten Herstellerangaben in der Lage, bei entsprechend langer Verweilzeit der zu oxidierenden Gase, diese bei Stöchiometrien nahe 1 umzusetzen. Dies wurde im Brennermodell hinterlegt, konnte jedoch bei Bedarf den Parametern eines real vermessenen Katalysators angepasst werden. Es wurde angenommen, dass der Brenner aus dem an Sauerstoff abgereicherten, feuchten Kathodenabgasstrom versorgt wird.

Reformatkonditionierung:

Bevor eine NT-PEM-Brennstoffzelle mit dem Reformatstrom beaufschlagt werden kann, muss dieser mindestens auf deren Betriebstemperatur heruntergekühlt werden. Die hier abgegebene latente Wärme kann bei entsprechender Verschaltung der Teilprozesse zur Steigerung der Effizienz des Gasprozessors beitragen. Es wurde eine Abkühlung von Austrittstemperatur des CO-Reinigungsmoduls auf 70°C vor Eintritt in den Brennstoffzellenstapel angenommen.

3.3 Modellierung und Konzeptentscheid

Für Effizienz und Funktion eines Gasprozessors ist neben der Wahl der jeweiligen Aktivmaterialien die thermische Integration der Teilprozesse untereinander ausschlaggebend: Wärmequellen müssen freigesetzte Energiebeträge abführen, damit ihre Prozesstemperatur im Arbeitsbereich verbleibt. Reine Wärmesenken, wie beispielsweise der Verdampfer, sind auf einen ausreichenden Wärmeeintrag von außen angewiesen. Der Reformer war hier als Sonderfall zu betrachten. Er konnte sich, bedingt durch die Definition als autothermes Modul, bei Bedarf selbst erhalten. Eine Stützung durch eine zusätzliche Wärmequelle, zur Verschiebung des Prozesses von autothermer Reformierung in Richtung Dampfreformierung, wurde wegen der durchgehend positiven Konsequenzen auf die Systemeffizienz in Betracht gezogen.

Als Basis für Vorüberlegungen wurde eine für Mikro-Reformersysteme gängige, laut Literatur[46] mindestens notwendige Prozessverschaltung erstellt:

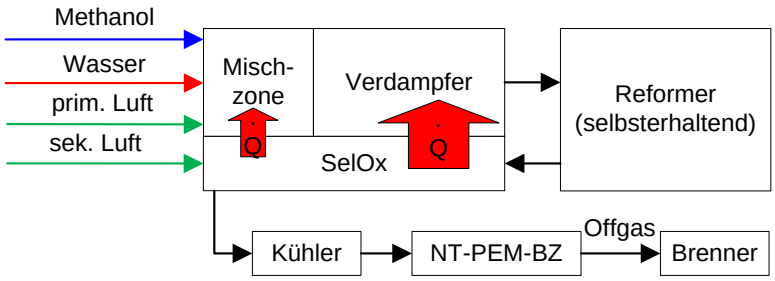


Abbildung 4: Vereinfachtes Verfahrensfließbild des Referenzsystems

Wie in Abbildung 4 dargestellt erfolgt die Verdampfung rein durch von der SelOx bereitgestellte Wärme. Diese muss bei Bedarf deutlich überstöchiometrisch betrieben werden um über zusätzliche Verbrennung von Wasserstoff ausreichend Wärme für die Verdampfung aufzubringen. Neben der verringerten Absolutmenge, wird der Anteil des Wasserstoffs im Reformat durch den Stickstoffanteil der vermehrt dosierten Luft gesenkt. Dessen Aktivität an der Anode der Brennstoffzelle fällt mit dem Partialdruck ab. Die Abwärme des Reformatkühlers und des Abgasbrenners werden nicht genutzt. Vom Referenzsystem ausgehend wurden Varianten unterschiedlicher thermischer Integration aufgestellt. Hierbei wurden die vom Basissystem noch ungenutzte Abwärmen des gereinigten Reformats sowie des Heizgases eines Anodenabgasbrenners miteinbezogen.

3.3.1 Systemanalyse

Die Verschaltung der Unterfunktionen des Gasprozessors hat einen Einfluss auf transferierbare Wärmemengen und erwartete Prozesstemperaturen der gekoppelten Einheiten. Dies wirkt sich auf die theoretisch erzielbaren Wirkungsgrade aus. Die technisch zu erfüllenden Rahmenbedingungen verändern sich je nach Wahl der Kopplung.

Variante A stellt die technisch am einfachsten umzusetzende Erweiterung dar. Die latente Wärme des Reformatstroms wird durch Vorwärmung der Reaktanten abgeführt. Zu erwarten war hier ein Wirkungsgradgewinn durch Verminderung der in der Feinreinigung freizusetzenden Wärme für die Verdampfung. Der Reformer muss sich weiterhin vollständig autotherm auf Temperatur halten (Abbildung 5).

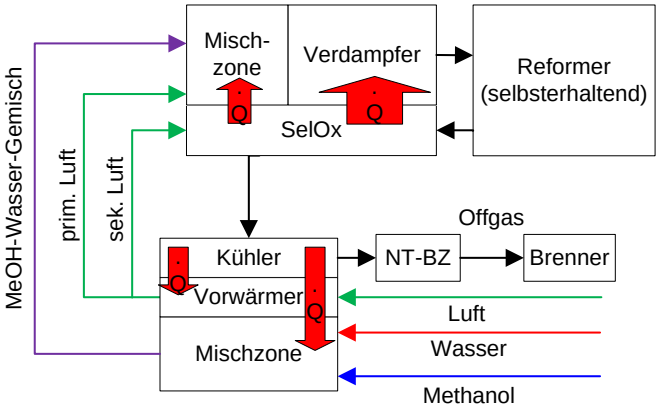


Abbildung 5: Systemvariante A

Durch Einbeziehen des Heizwertes des Anodenabgases lässt sich die Prozesseffizienz weiter steigern[46]. Je nach gekoppelter Wärmesenke sind Nebenbedingungen zu berücksichtigen.

Wie das Schema der Variante B in Abbildung 6 darlegt, kann der Reformer mit dem Brenner verbunden werden, um dort durch die thermische Stützung den Anteil der Dampfreformierung gegenüber der partiellen Oxidation zu erhöhen.

Die vollständige Verdampfung der Flüssigmedien erfolgt weiterhin durch die Gasreinigung. Die ersichtlichen Vorteile dieser Systemkonfiguration lagen darin, dass die Teilprozesse innerhalb ihrer idealen Parameter zu betreiben waren:

- Die CO-Reinigung arbeitet bei $\vartheta < 200°C$ und wird durch Vorwärmung der Reaktanten entlastet[46]. Durch die potenziell selektivere und bei geringerer Stöchiometrie arbeitende Reinigung kann hier der Verdünnungsgrad durch N_2 gesenkt werden.

- Die quantitativ größte Wärmequelle, das katalytisch verbrannte Anodenabgas, ist mit der größten Wärmesenke, der Reformerzone verbunden. Maximaler Wärmeübertrag ist möglich, sodass dies eine in Systemen der Literatur häufig gewählte Kopplung darstellt [8,21,22,24,28,97,99,102,104–106,112].

- Die gepaarten Funktionen können in eigenen physischen Modulen zusammengefasst werden. Der Quereinfluss durch andere Teilprozesse ist verringert.

Das Hauptrisiko bei der Umsetzung besteht hier im Übergang von heißem Anodenabgas zum Aktivmaterial des Typs $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Temperaturen über 300°C führen zu dessen irreversibler Schädigung. Um lokale Überhitzung zu vermeiden muss gut wärmeleitendes Material einen möglichst homogenen Wärmeübergang ermöglichen; die zusätzlich bereitgestellte Enthalpie muss ausreichend schnell durch Dampfreformierung aus dem System ausgetragen werden.

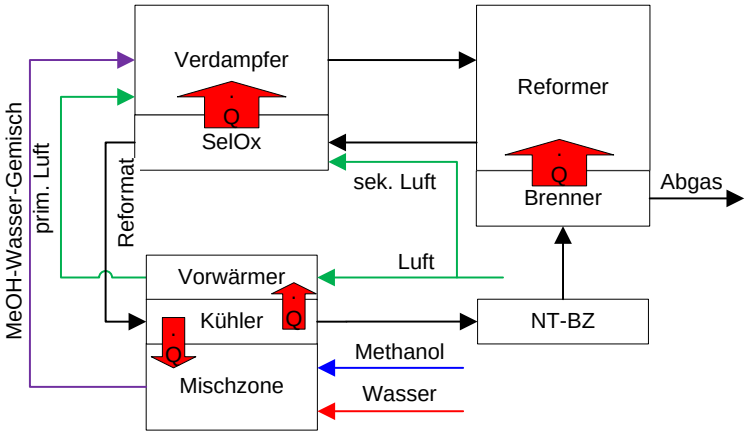


Abbildung 6: Systemvariante B

Die stützenden Funktionen können auch zur Variante C vertauscht werden (Abbildung 7):

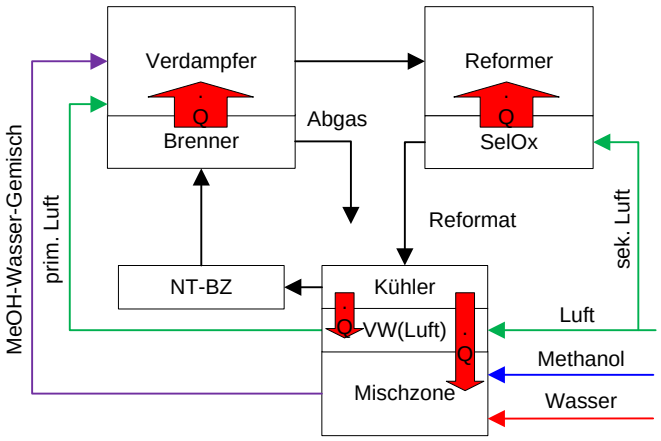


Abbildung 7: Systemvariante C

Bei Variante C wird die SelOx-Stufe unter Umständen über ihrer idealen Spezifikation (ϑ > 200°C) betrieben. CO-Reinigungsleistung und Wasserstoffausbeute werden zugunsten einer deutlich besseren und sichereren Verdampfung geschmälert. Um die Reinigungsleistung der SelOx-Einheit nicht zu senken, wäre die Nutzung von hochaktivem Reformerkatalysator vorauszusetzen, der bereits im Bereich von 200°C reformiert.

Abschließend, wurde Variante D betrachtet in der sämtliche Wärme auf den Reaktantenstrom übertragen wird, bevor dieser dem Reformermodul zugeführt wird:

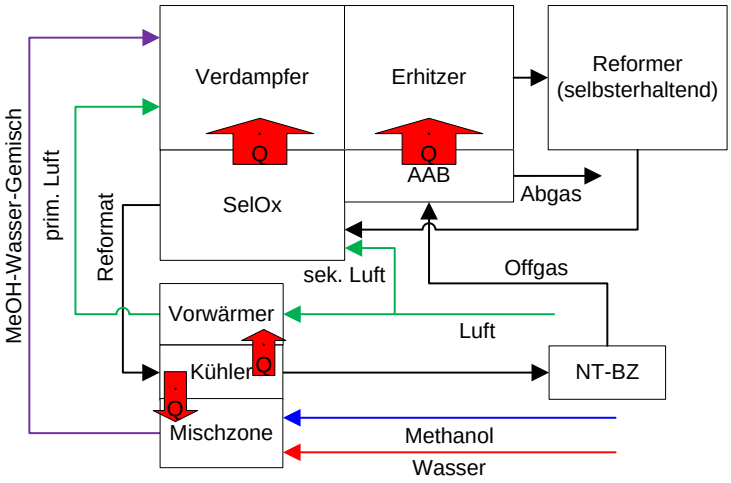


Abbildung 8: Systemvariante D

Im Falle einer sehr effizient und selektiv für CO arbeitenden Feinreinigung, welche nur geringe Mengen Wasserstoff verbrennt reicht der freigesetzte Enthalpiebetrag nicht aus, um die Reaktanten zu verdampfen.

Die endgültige Verdampfung erfolgt im nachgeschalteten Erhitzer, der mit dem Abgasbrenner thermisch gekoppelt ist. Park et. al. zeigten die Möglichkeit einer derart hohen Integration in ihrem Prototypen für den Sub-Watt-Bereich[16], der den Dampfreformer miteinbezog. Für den anvisierten Bereich bis 1 $kW_{äq}$ waren jedoch keine Beispiele in der Literatur beschrieben, die diese Systemvariante über das reine Versuchsstadium hin verfolgten.

3.3.2 Festlegung der zu entwickelnden Prozesskette

Für die vier Prozessketten (Systemvarianten A bis D) wurden unter Einhalt von Stoff- und Enthalpie-Strömen Modelle erstellt. In Abbildung 9 ist das Rechenmodul zur Variante B exemplarisch dargestellt:

°C and kJ

angeschlossene Systeme

Leistung BSZ in W	1000
η(BSZ)	40,00%
FU	80%
T(Betrieb) in °C	60

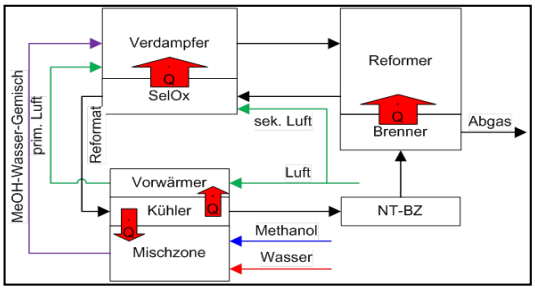
ΔG (angefordert) J/s	-2500,0
ΔH (angefordert) J/s	-2667,1
ΔG (H2) Ref out in J/s	-2500,0
ΔH (H2) Ref out in J/s	-2667,1
ΔG (H2, Überschuss) in J/s	0,0

	mmol/s
n (H2, Überschuss)	0,00
	J/s
ΔH(H2, Überschuss) in J/s	0,0

Energetik der Subsys	in J/s	Q verfügbar	Übergang
MZ/Verdampfer	427,3		
SelOx	-297,3	-297,3	100%
Reformatkühlung	-156,8	-156,8	100%
Σ	-26,8		
Reformer	392,83		
Anodenabgasbrenner	-366,02	-366,0	100%
Σ	26,8		
Σ	0,0		

Luftdosierungen		L/h
Reformer	5,8	129,8
SelOx	9,4	209,9
AAB	aus Kathode	

ΔH(MeOH;ein)	-2770,6
η(Ref;MeOH zu H2)	96,3%
η(System)	36,1%



Subsystem 1 - Mischzone/Verdampfer

Species	Input	Species	Output	Einheit			cp in J/mol/K	X cp
§ Phase 1:	25	§ Phase 2:	200	in °C	in NL/h	in L/h	57,63	24,31
CH3OH(l)	15,62	CH3OH(g)	15,62	in mol/h	350,2	404,4	34,97	14,75
H2O(l)	15,62	H2O(g)	15,62	in mol/h	350,2	404,4	30,83	1,11
O2(g)	1,33	O2(g)	1,33	in mol/h	29,9	34,5	29,47	3,55
N2(g)	4,46	N2(g)	4,46	in mol/h	99,9	115,4	43,72	
ΔH(T1 auf T2) in kJ/h	1538,2			Σ	830,1	958,6		
ΔH(T1 auf T2) in J/s	427,3							

Anteile	in kJ/h	in J/s
Erwärmung	261,9	72,7
Verdampfung	1276,3	354,5

Subsystem 2 - Reformer

T(Reformer) in °C	280
U(Ref)	0,95
X(O2/MeOH)	0,085
S/C	1
p(abs) in bar	1,5

X CO soll	X CO ist	Korrektur
0,01	0,03	0,3590

Kinetisch möglich - incl. Zusatzterm für durchgelassenes Methanol

§ Phase 1:	200	280	in °C	in mol-%	in NL/h	in L/h
CH3OH(g)	14,84	0,00	in mol/h	0,00%	0,02	0,03
H2O(g)	15,62	4,10	in mol/h	6,3%	91,9	124,0
O2(g)	1,33	0,00	in mol/h	0,00%	0,00	0,00
N2(g)	4,46	4,46	in mol/h	6,8%	99,9	134,9
H2(g)	0,00	41,20	in mol/h	63,0%	923,5	1246,8
CO2(g)	0,00	14,19	in mol/h	21,7%	318,0	429,3
CO(g)	0,00	0,654	in mol/h	1,0%	14,7	19,8
CH3OH(g)	0,78	0,78	in mol/h	1,2%	17,5	23,6
Σ		65,4	in mol/h			

Thermodynamisch

§ Phase 1:	200	280	in °C	in mol-%	in NL/h	in L/h
CH3OH(g)	14,84	0,00	in mol/h	0,0%	0,02	0,03
H2O(g)	15,62	5,27	in mol/h	8,1%	118,0	159,4
O2(g)	1,33	0,00	in mol/h	0,0%	0,00	0,00
N2(g)	4,46	4,46	in mol/h	6,8%	99,9	134,9
H2(g)	0	40,04	in mol/h	61,2%	897,4	1211,5
CO2(g)	0	13,02	in mol/h	19,9%	291,8	394,0
CO(g)	0	1,82	in mol/h	2,8%	40,8	55,1
CH3OH(g)	0,78	0,78	in mol/h	1,2%	17,5	23,6
Σ		65,4	in mol/h			

Subsystem 3 - SelOx

T(SelOx) in °C	200
T(SelOx;aus) in °C	180
Verhältnis (O2/CO)	3,000
p(abs) in bar	1,2
X(O2/CO+MeOH)	1,50

ΔH(SelOx) in kJ/h	-1070,2
ΔH(SelOx) in J/s	-297,3

Species	Input	Output	Einheit	Output [%]		
§ Phase 1:	200	180	in °C	in mol-%	in NL/h	in L/h
CH3OH(g)	0,78	0,01	in mol/h	0,0%	0,14	0,20
H2O(g)	4,10	7,21	in mol/h	9,7%	161,6	223,3
O2(g)	2,15	0,00	in mol/h	0,0%	0,00	0,00
N2(g)	11,67	11,67	in mol/h	15,7%	261,6	361,6
H2(g)	41,20	39,65	in mol/h	53,5%	888,6	1228,5
CO2(g)	14,19	15,39	in mol/h	20,8%	344,9	476,8
CO(g)	0,65	0,230	in mol/h	0,31%	5,2	7,1
Σ		74,1	in mol/h			

H2(g)+0,5O2(g)=H2O(g)	
ΔH(H2-Ox) in kJ/mol	-242,2
ΔG(H2-Ox) in kJ/mol	-227,0
ΔH(H2-Ox) in kJ/h	-9601,4
ΔH(H2-Ox) in J/s	-2667,1
ΔG(H2-Ox) in kJ/h	-9000,0
ΔG(H2-Ox) in J/s	-2500,0

Subsystem 4 - Reformatkühlung

T(Kühler;aus) in °C	70

Species	Input	Species	Output	Einheit		
§ Phase 1:	180	§ Phase 1:	70	in °C	in NL/h	in L/h
CH3OH(g)	0,01	CH3OH(l)	0,01	in mol/h	0,14	0,18
H2O(g)	7,21	H2O(l)	7,21	in mol/h	161,6	203,0
O2(g)	0,00	O2(g)	0,00	in mol/h	0,00	0,00
N2(g)	11,67	N2(g)	11,67	in mol/h	261,6	328,6
H2(g)	39,65	H2(g)	39,65	in mol/h	888,6	1116,4
CO2(g)	15,39	CO2(g)	15,39	in mol/h	344,9	433,2
CO(g)	0,23	CO(g)	0,23	in mol/h	5,2	6,5
ΔH(T1 auf T2) in kJ/h	-564,5					
ΔH(T1 auf T2) in J/s	-156,8					

Subsystem 5 - Anodenabgasbrenner

T(AAB ein) in °C	60		
T(AAB aus) in °C	280	O2-Stöchiometrie	1
p(abs) in bar	1,5	X(O2/Brenngase)	0,51

Species	Input	Output	Einheit	Output [%]		
§ Phase 1:	60	280	in °C	in mol-%	in NL/h	in L/h
CH3OH(g)	0,0	0,0	in mol/h	0,0%	0,00	0,00
H2O(g)	38,9	46,9	in mol/h	53,0%	1050,5	1418,2
O2(g)	4,2	0,1150	in mol/h	0,1%	2,6	3,5
N2(g)	25,7	25,7	in mol/h	29,1%	577,0	779,0
H2(g)	7,9	0,0	in mol/h	0,0%	0,00	0,00
CO2(g)	15,4	15,6	in mol/h	17,7%	350,2	472,7
CO(g)	0,230	0,0	in mol/h	0,0%	0,00	0,00
Σ		88,3	in mol/h			

ΔH(T1 auf T2) in kJ/h	-1317,7
ΔH(T1 auf T2) in J/s	-366,0

Abbildung 9: Exemplarische Tabellenkalkulation für System-Variante B

Basierend auf Einschätzungen fertigungs- und systemtechnischer Risiken und Rahmenbedingungen, sowie der für Systemeffizienz relevanten Parameter (Tabelle 1), wurde die Entwicklung eines Gasprozessors nach Schema der Systemvariante B entschieden. Die Entscheidung erfolgte unter Einbezug einer erarbeiteten Hilfsmatrix mit Gewichtungsfaktoren der jeweiligen Parameter. Variante C bot zwar durch die niedrigere Reformierungstemperatur rechnerisch den höchsten Wirkungsgrad, eine Verwirklichung musste nach Rücksprache mit Katalysatorherstellern für kommerziell verfügbares Aktivmaterial des Typs $Cu/ZnO/Al_2O_3$ relativiert werden. Durch die Temperaturen im für den Plattenreformer gesetzten, pulvermetallurgischen Fertigungsprozess konnte ein Aktivitätserhalt des bereits bei 210°C quantitativ umsetzenden Katalysators nicht garantiert werden.

Der Wirkungsgrad des Gasprozessors ist definiert als:

$$\eta(\text{Gasprozessor}) = \frac{\dot{n}(H_2)\cdot\Delta H(H_2\text{-Oxidation})}{\dot{n}(\text{MeOH})\cdot\Delta H(\text{MeOH-Oxidation})} \qquad (3\text{-}4)$$

Wobei sich die freigesetzte Enthalpie auf den unteren Heizwert der jeweiligen Oxidationsreaktion bezieht. Zur Bestimmung des elektrischen Systemwirkungsgrads wurde die Kopplung mit dem Wirkungsgrad der abstrahierten Brennstoffzelle laut Gleichung (3-2) angenommen:

$$\eta(\text{System}) = \eta(\text{Gasprozessor}) \cdot \eta(\text{Brennstoffzelle}) \qquad (3\text{-}5)$$

Tabelle 1: Für den Systementscheid relevante, quantifizierbare Parameter

Variante	A	B	C	D
ϑ(Reformer) in °C	280	280	210	280
η(Gasprozessor) in %	90,7	96,3	99,4	96,8
$n(O_2)/n(MeOH)$	0,132	0,085	0,035	0,078
$X(H_2)$ feucht in $\%_{mol}$	49,2	53,5	57,3	54,1
η(System) in %	34,0	36,1	37,3	36,3

Das Ergebnis der Systemanalyse wurde anhand ähnlich ausgeführter, thermisch verlustfrei angelegter Betrachtungen[40,46] verifiziert und für zutreffend befunden.

3.3.3 Zusammenfassung der Auslegungsphase

In Übereinstimmung mit den Aussagen von Schüssler *et al.*[33] wurde der vom Gasprozessor mindestens bereitzustellende Wasserstoffgas-Strom über ein abstrahiertes und vereinfachtes Brennstoffzellenmodul zu 660 mmol/min bestimmt. Der zu entwickelnde Gasprozessor wurde zunächst in die notwendigen und optionalen Funktionen zerlegt und auf die zu erfüllenden Rahmenbedingungen hin analysiert. Es wurden thermisch verlustfreie Modellrechnungen zu vier als realisierbar eingeschätzten Systemkonzepten und Verschaltungen der Funktionen durchgeführt. Die Weiterverfolgung eines in zwei Submodule geteilten Systems der Variante B wurde festgelegt.

Der grundsätzlich zu autothermer Umsetzung fähige Reformer wird durch eingekoppelte Wärme eines - in einem Systemkonzept ohnehin notwendigen - Anodenabgasbrenners gestützt. Durch die Verschiebung des Reformierungsprozesses von Methanol-Wasser-Gemischen zu einem höheren Anteil an Dampfreformierung kann eine signifikante Verbesserung des Systemwirkungsgrades erzielt werden. Das in Nebenreaktion anfallende Kohlenstoffmonoxid ist in einer durch die Verdampfung der Reaktanten gekühlten Gasreinigungsstufe aus dem Reformat oxidativ zu entfernen. Der theoretisch erzielbare Wirkungsgrad der Prozesskette des Gasprozessors (η= 96,3%) war mit Ergebnissen aus der Literatur[46,115] vergleichbar.

4 Allgemeiner experimenteller Aufbau

Der folgende experimentelle Teil der Arbeit erfolgte an einem eigens für die Reformierung von Methanol konzipierten Teststand. Dieser umfing Reaktantendosierung und -konditionierung, die Versuchsumgebung der Reaktoren, Produktgaskonditionierung sowie abschließend die Produktgasanalytik. Der Teststand wurde für den abzubildenden Bereich der Experimente ausgelegt:

- Grundlegende Versuche zu Katalysatoren für Reformierung, CO-Reinigung und katalytischer Verbrennung von Gasen (BZ-Leistung: 50 W bis 200 W)

- Prüfung und Analyse ausgelegter Einzelreaktoren in Systemgröße, die obige Funktionen gemäß Konzeptauslegung verbinden (BZ-Leistung bis zu 1,2 kW)

- stufenweise Kopplung der Einzelreaktoren zur Validierung von Auslegung und Funktion im Verbund

- Sensorik und Versuchsumgebung für die Parametrierung des die Arbeit abschließenden Funktionsmusters des Gasprozessors

Neben wissenschaftlichen Fragestellungen konnten verfahrenstechnische Betrachtungen, wie beispielsweise Einflüsse von anwendungsnahen Systemkomponenten und Regelstrategien, angestellt werden.

Die aufgenommenen Messdaten waren mit gerätespezifischen Unsicherheiten versehen. Die zur Bestimmung der Gaszusammensetzung genutzten Geräte wurden mit entsprechend geeigneten Prüfgasen kalibriert. Diese wiesen eine vom Hersteller angegebene, zusätzlich zu berücksichtigende Messunsicherheit auf. Fehler der Messgrößen sowie abgeleiteter Werte sind im experimentellen Teil fortlaufend hinterlegt.

Die angegebenen Unsicherheiten wurden gemäß Gleichungen (8-1) bis (8-22) des Anhangs 1 analytisch bestimmt. Größen von Messungen, bei denen keine analytische Fehlerbetrachtung möglich war, wurden in Form des Mittelwerts, gefolgt von der Angabe zur maximalen Abweichung, angeführt.

4.1 Mechanischer und elektrischer Aufbau

Dosierung der Reaktanten:

Je nach betrachtetem System war die Zufuhr von flüssigen und gasförmigen Medien bei definierten Bedingungen zu bewerkstelligen. Die flüssigen Reaktanten Methanol und Wasser wurden durch Doppelkolbenpumpen des Typs HD 2-200 von Besta bereitgestellt. Diese sind durch den eigentlichen Verwendungszweck im Bereich der Flüssigchromatographie auf druckinvariante, kontinuierliche Förderung ausgelegt. Je nach Bedarf konnten die Reinstoffe oder über eine Mischstrecke deren Gemische, variabel zudosiert werden. Vorab zubereitete Methanol-Wasser-Gemische wurden durch eine Membranpumpe (PL 7381-NF 1.10 KPDCB-4, KNF FLODOS AG) bereitgestellt. Die Pumpen wurden zur Linearisierung des unteren Förderbereichs ausgangsseitig durch Druckhalteventile mit einem Vordruck beaufschlagt. An die Pumpen schlossen sich Verteiler an. Über diese konnte wahlweise flüssig oder dampfförmig dosiert werden. Bei Bereitstellung von Dämpfen durchliefen die Reaktanten einen elektrischen Ringspaltverdampfer und folgend eine beheizte Konditionierungsstrecke, um sie mit definierten Temperaturen den Versuchsaufbauten zuzuführen. Bei Verwendung von äquimolarem Methanol/Wasser-Gemisch war die Volumenkontraktion auf 96,6% der Summe der Volumina der Reinstoffe zu berücksichtigen.

Prozessgase wurden den am Institut vorhandenen Hausleitungen entnommen und in der Regel über analog ausgeführte Massenflussregler (MFC) vom Typ SLA5800 (Brooks Instruments) dem jeweiligen Versuchsaufbau zugeführt. Neben der Versorgung von Reformierung, CO-Reinigung und katalytischer Verbrennung mit Prozessluft, konnten in einer Gasmischbank Gemische von H_2, CO_2, CO und N_2 bereitgestellt werden. Hiermit wurde bei Bedarf Reformat und Anodenabgas simuliert. Für den Fehlerfall und generell zur Dekontaminierung von Versuchsaufbauten wurde eine Spülung mit N_2 ermöglicht. Zur Betriebssicherheit wurden sämtliche MFCs ausgangsseitig mit Rückschlagventilen versehen. Kritische Leitungen, die potenziell explosionsfähige H_2/Luft-Mischungen zum Anodenabgasbrenner führten, wurden mit Berstscheiben abgesichert.

In den abschließenden Versuchsreihen zum systemnahen Betrieb des Funktionsmusters erfolgte die Prozessluftdosierung durch dessen interne Linearmembranpumpen und ist darum unter 5.4 näher beschrieben.

Konditionierung der Produktgase:

Die Produktgase der Prozesse – hier: simuliertes wie auch generiertes Reformat - wurden vor Messung der Volumina und Analyse der Zusammensetzungen durch einen an das Hauswassernetz angeschlossenen Wärmeübertrager heruntergekühlt. Kondensiertes Methanol und Wasser wurde anschließend abgeschieden. Ein Liter des Produktgasstroms wurde abgezweigt und nach Ausfrieren weiterer Feuchte - bei ca. -20°C in einem Tieftemperaturkühler - der NDIR- und WLD-Analytik zugeführt. Nach Durchlaufen der Geräte wurde dieser Teilstrom wieder mit dem Hauptstrom vereinigt. Der Gesamtvolumenstrom wurde an einem Balgengaszähler bei Umgebungsdruck manuell erfasst. Nach diesem wurde in den Abzug der umgebenden Testkabine abgeleitet.

Entlang der Reformat führenden Verrohrungen wurden Entnahmestellen für FID-Analytik und Gaschromatographie angebracht. Entnahmepunkt und FID waren durch einen temperaturgeregelten Heizschlauch verbunden. Dieser stellte bei Entnahme von feuchtem Gas sicher, dass dieses ohne Kondensation das Gerät erreichte. Der Mikro-GC war über eine unbeheizte Edelstahl-Kapillare mit dem Teststand verbunden. Bei Vermessung von nicht konditioniertem Reformat wurde ein mikroporöser PTFE-Membranfilter vor den Eingang des Geräts montiert, um möglicherweise anfallendes Kondensat abzufangen. Am Wärmeübertrager konditioniertes Analytgas wurde direkt an das Gerät geleitet, da dessen Taupunkt gesichert unter der Umgebungstemperatur lag.

Das Abgas des katalytischen Brenners wurden, nach Durchlaufen der Aufbauten, ebenfalls in einem an das Hauswassernetz angeschlossenen Wärmeübertrager heruntergekühlt und entfeuchtet, bevor es in den Abzug abgeleitet wurde.

Temperatur- und Drucksensorik:

Temperaturen wurden über gängige, edelstahlummantelte Thermoelemente vom Typ K (Ni-Cr/Ni) registriert. Diese deckten mit ihrem Aufnahme-Bereich von -40°C bis +1270°C das gesamte Spektrum der zu erwartenden Temperaturen ab. Die Thermospannungen wurde von im Steuerungsmodul platzierten Messumformerkarten ausgewertet und folgend als numerische Werte in °C an Messrechner und -software weitergegeben.

Druckmessungen erfolgten über gängige, piezoresistive Druckmessumformer, welche fertig aufbereitete Analogsignale an die Steuerung übermittelten. Prozessparameter wurden mittels Relativdrucksensoren auf den Umgebungsdruck bezogen aufgenommen. Der Umgebungsdruck, zur Umrechnung von Gasvolumina der Produktgase in vergleichbare Werte bei Normbedingungen (0°C/1013hPa, nL/min), wurde durch einen Absolutdrucksensor ermittelt. Differenzdrücke wurden in der Software aus den interpretierten Werten zweier Druckmessumformer gebildet; diese Ergebnisse sind somit mit den Unsicherheiten beider Sensoren behaftet.

Steuerung und Messdatenerfassung:

Die Signale der Sensoren und Aktuatoren wurden von den I/O-Karten zweier über USB an den Steuer- und Messrechner angebundener Module verarbeitet. Diese wurden vom auf LabView basierenden, für den Testbetrieb bereitgestellten Programm angesprochen und ausgelesen. Analogsignale wurden, mit Ausnahme der Thermospannungen der Thermoelemente, von der Steuerungshardware als numerische Strom- oder Spannungswerte weitergegeben. Die Interpretation des Signals des jeweiligen Kanals erfolgte durch die Software über hinterlegte Skalierungen. Diese wurden auf Basis der Herstellerangaben erstellt und im Falle von Abweichungen nach Kalibrierung angepasst. Die Datenerfassung erfolgte im Regelfall mit einer Rate im Bereich von ein bis drei Sekunden. Bei Langzeitmessungen stationärer Zustände wurde ein Zeitintervall im Minutenbereich gewählt.

Messdaten, Soll- und Istwerte analog angesprochener Geräte, sowie Schaltsignale digitaler Komponenten wurden vom Programm im ASCII-Format als CSV-Dateien mit zugehörigem Zeitstempel abgelegt. Diese waren für Auswertungen über ein Tabellenkalkulationsprogramm – hier: MS Excel – einzulesen.

4.2 Gasanalytik

Die Zusammensetzung der Produktgase wurde online durch im Teststand integrierte NDIR- und WLD-Gasanalysatoren, und bei Bedarf einen FID zur Kohlenwasserstoffanalyse, bestimmt. Die Geräte zur CO-Detektion wiesen vor allem bei Analysen im ppm-Bereich deutliche Querempfindlichkeit auf Methanolanteile auf. Bei Versuchsreihen mit quantitativen Anteilen Methanol im Analytgas-Strom wurde darum zusätzlich ein Mikro-Gaschromatograph des Typs GC-490 von Agilent herangezogen. Dieser konnte auf Grund der Bestandteilstrennung vor Detektion bei hohen Feuchte- und Methanolanteilen zuverlässig eingesetzt werden. Er war jedoch auf eine zeitliche Auflösung von ca. 2,7 Minuten beschränkt. Hiermit konnten lediglich stationäre Zustände zufriedenstellend aufgelöst werden.

NDIR-Analytik zur Bestimmung von Anteilen von CO und CO_2:

Die Bestimmung von CO- und CO_2-Gehalt im Produktgas erfolgte durch Geräte des Typs BINOS 100 (Fisher-Rosemount; mittlerweile Emerson). Diese bestimmten die jeweilige Gaskonzentration über nicht-dispersive Infrarot-Spektroskopie. Durch das Messprinzip bedingt waren Querempfindlichkeiten auf andere Gase möglich. Vor allem Rest-Methanol-Anteile in von Reformern bereitgestellten Reformatströmen verfälschten die Analyse von Kohlenstoffmonoxid im Bereich weniger ppm. Abbildung 10 zeigt die Diskrepanz der von NDIR- und GC-Analytik registrierten CO-Anteile bei mitgeführtem Methanol im Gasstrom.

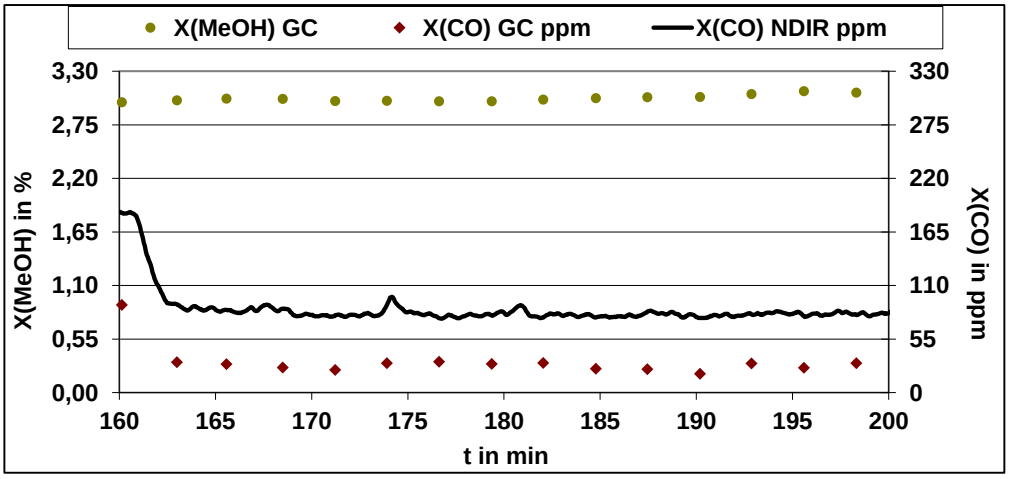


Abbildung 10: Gleichzeitige Analyse gereinigten Reformats durch NDIR- und GC-Analytik

Derselbe Analytstrom wurde dabei zum einen durch das NDIR-Gerät, zum anderen durch einen Mikro-GC auf verbliebenes CO untersucht. Um systematische Fehler auszuschließen, wurden beide Analysatoren zuvor mit demselben Kalibriergasgemisch beaufschlagt und im Analysewert synchronisiert. Die Abweichungen des NDIR-Geräts bei Quantifizierung von echtem Reformat konnten ausschließlich auf den mitgeführten Methanol-Anteil zurückgeführt werden.

Die NDIR-Analytik bestimmte den Analytgehalt aus Abgleich des Messsignals (zwischen 4400 und 4900 nm Wellenlänge) und der Null-Referenz (3700 bis 4200 nm). Laut einem Referenzspektrum von Methanol[116], weist dieses in beiden vom Analysator abgetasteten Bereichen absorbierende Banden auf. Somit sind beide Signale des spektroskopisch arbeitenden Geräts bei entsprechend hohen Methanol-Gehalten nicht definiert, qualitativ jedoch zu Anzeige höherer CO-Gehalte hin gestört[117].

Wegen der nachgewiesenen Querempfindlichkeit der eingesetzten NDIR-Analysatoren auf mitgeführtes Methanol, wurden diese ausschließlich zur Quantifizierung von methanolfreien Gasströmen eingesetzt.

WLD-Analytik zur Bestimmung des Anteils von H_2:

Der Wasserstoff-Anteil im Produktgas wurde online durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor vom Typ HYDROS 100 (Fisher-Rosemount) bestimmt. Als Null-Referenz wurde gegen das Signal von Stickstoff gemessen. Messwertverfälschungen durch die im Reformat mitgeführten Gase CO und CO_2 wurden mittels geräteinterner Querverrechnung der Signale der NDIR-Geräte kompensiert.

FID-Analytik zur Bestimmung des Anteils von Kohlenwasserstoffen:

Die Bestimmung des Anteils von Methanol im feuchten Gas erfolgte bei Bedarf durch einen Flammenionisationsdetektor vom Typ VE7 (J.U.M. Engineering GmbH). Dessen Signalausgabe wurde mit geeignetem Prüfgas direkt auf Methanol kalibriert. Bei Versuchsreihen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen im Gasstrom konnte, bedingt durch das Messprinzip, keine Aussage über die Aufteilung des Signals auf die Spezies erfolgen. Eine Differenzierung der Anteile von beispielsweise Methanol und Methan war nicht möglich.

Gaschromatographische Analyse bei Steady State-Versuchen:

Zur vollständigen Aufschlüsselung der Bestandteile des Reformats wurde bei Messungen mit langer Haltezeit und konstanten Betriebsparametern (steady state) ein Mehrkanal-mikro-GC vom Typ 490 (Agilent Technologies) eingesetzt. Durch Separation der Spezies vor deren Detektion und Quantifizierung konnten Gaszusammensetzungen ohne Störung durch Nebensignale aufgeschlüsselt werden:

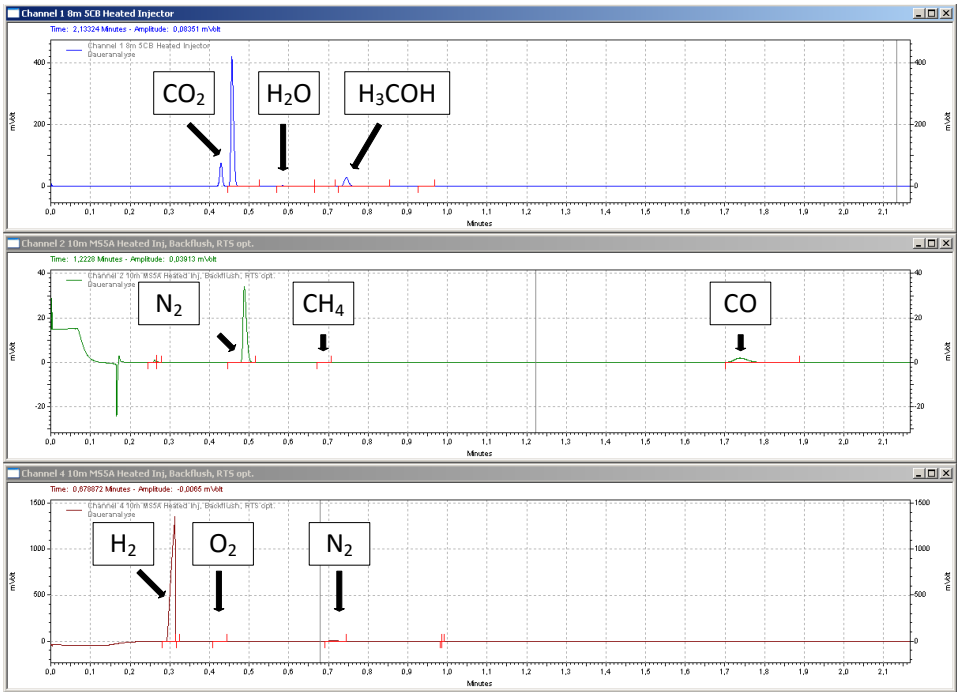


Abbildung 11: Exemplarische Chromatogramme einer einzelnen Probe mit Angabe relevanter Spezies

Die einzelnen Proben wurden auf den vier parallel mit Analyt beaufschlagten Säulen chromatographisch getrennt. Abbildung 11 zeigt beispielhafte Chromatogramme der drei relevanten Kanäle. Auf dem ausgeblendeten Kanal 3 konnten für die Reformierung von Methanol irrelevante[39] höhere Kohlenwasserstoffe detektiert werden.

Nach entsprechender Methodenentwicklung wurden Spezies durch ihre spezifische Retentionszeit identifiziert. Die Bestimmung der Anteile erfolgte durch Integration der klar separierten Signalflächen. Diese wurden vom Gerät in Relation zu zuvor aufgestellten Kalibrationsgeraden gesetzt, und die Stoffmengenanteile direkt als ASCII-Werte in eine CSV-Datei exportiert.

5 Entwicklung und Umsetzung

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Skalierungen von Reaktantendosierung, Katalysatorbelastung und Reaktorgeometrien zu ermöglichen, wurde die Hilfsgröße des ‚Leistungsäquivalents' eingeführt. Dieses entspricht den jeweiligen Stoffmengenströmen der Reaktanten, die gemäß ausgelegtem Konzept zur Bereitstellung elektrischer Leistung an einer Brennstoffzelle (Kapitel 2.5.4) benötigt werden:

Tabelle 2: Definition der Hilfsgröße eines Leistungsäquivalents von 1 $kW_{äq}$

Reformer:	$\dot{n}$ in mmol/min	$\dot{V}$ in mL/min
MeOH	263,3	10,7
H_2O	263,3	4,7

Brenner:	$\dot{n}$ in mmol/min	$\dot{V}_0$ in nL/min
H_2	132	2,96
CO_2	259	5,81
N_2	211	4,73

Innerhalb dieses Kapitels beziehen sich sämtliche Angaben ‚elektrischer Leistungsäquivalente' auf diese Stoffmengenströme. Vielfache oder Bruchteile sind durch proportionale Skalierung bestimmt. Begleitend zu den Angaben der Belastung durch Reaktantenströme werden im Experimental-Teil die jeweils vorliegenden Raumgeschwindigkeiten angeführt. Sofern möglich, wurde die aussagekräftigere Darstellung als WHSV verwendet. Bei fehlenden Angaben zur tatsächlich vorliegenden Katalysatormasse - dies betraf vor allem die keramisch geträgerten CO-Reinigungskatalysatoren - wurde auf das vom Katalysator im Reaktor eingenommene Volumen als Referenzgröße genommen (GHSV). Die beiden Größen sind gemäß Gleichungen (5-1) und (5-2) definiert:

$$\mathrm{WHSV} = \frac{V_0(\mathrm{Reaktanten})}{m_{Kat} \cdot t} \qquad (5\text{-}1)$$

$$\mathrm{GHSV} = \frac{V_0(\mathrm{Reaktanten})}{V_{Kat} \cdot t} \qquad (5\text{-}2)$$

Der Umsatz des Reformers ist nach Gleichung (5-3) durch die Summe der Stoffmengen von freigesetztem CO_2 und CO und den Stoffmengenstrom dosierten Methanols definiert:

$$U = \frac{\dot{n}(C)}{\dot{n}(\mathrm{MeOH})} \qquad (5\text{-}3)$$

5.1 Aktivmaterial auf Basis von $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator

Die Kernkomponente des Reformers bildete die als monolithischer Sinterkörper gefertigte Aktivzone. Wie unter 2.5.1 angeführt, sollte der Reformierungsprozess an diesen katalytisch aktiven, porösen Scheiben erfolgen, die dem Prinzip des isothermen Plattenreformers folgen. Die grundlegende Funktionsweise wurde hier bisher in Verbindung mit Katalysatoren zur Dampfreformierung vom Typ $Cu/ZnO/Al_2O_3$ mehrfach in vorangehenden Arbeiten am Institut nachgewiesen[36–38]. Um die partielle Oxidation im autothermen Betrieb, sowie die Totaloxidation zum Start des Reformers bei Raumtemperatur zu ermöglichen, wurde zusätzlich edelmetallhaltiger Katalysator beigemengt. Die einzubringenden Katalysatorpulver wurden mit Kupferpulver als Matrixbildner und wärmeleitender Komponente versetzt, und folgend in einem pulvermetallurgischen Prozess (Kapitel 5.1.1) zu den katalytisch aktiven Scheiben verarbeitet. Der bereits bekannte Scheibentyp wurde in Vorversuchsreihen (Kapitel 5.1.2) hinsichtlich seines Verhaltens unter den, im Verhältnis zu den bisherigen Arbeiten, veränderten Rahmenbedingungen in einem Gasprozessor näher betrachtet. Bei Einsatz in einem kompakten, aus parallelisiert versorgten Wiederholungseinheiten bestehenden Reaktor, ist eine homogene Reaktantenverteilung unabdingbar[33]. Hierzu wurde die Aktivzone – und damit der pulvermetallurgische Herstellungsprozess - um eine für die im Volumen stattfindenden Reaktionen inerte Verteilerschicht (Kapitel 5.1.3) erweitert.

5.1.1 Fertigung der porösen Aktivzone

Zur Umsetzung der Reaktanten müssen diese in Kontakt zu den eingebetteten Aktivzonen treten können. Beim Prinzip des Plattenreformers durchströmt das zu reformierende Gas das poröse Volumen und wird hierbei zu wasserstoffhaltigem Gas umgesetzt. Wie von Schüssler *et al.* beschrieben, kann durch geschickte Wahl der wärmeleitenden Matrix der Prozess ohne einen drastischen Temperaturanstieg, wie er zum Beispiel bei Schüttbettreaktoren auftritt, erfolgen[33]. Das hierbei eingesetzte dendritische Kupfer wies sehr gute Eigenschaften hinsichtlich der Wärmeübertragung und pulvermetallurgischer Verarbeitbarkeit auf. Darum bildete es bei den untersuchten Scheiben die strukturgebende Basis. Abbildung 12 zeigt die stark verzweigten, unbehandelten Kupferpartikel. Durch die Baumstruktur verhaken sich diese bereits im Lieferzustand zu Konglomeraten.

Zur Verbesserung der erzielbaren Festigung wurde Zinkpulver ähnlicher Partikelgröße beigegeben. Dieses legiert während der thermischen Behandlung die Kupferpartikel zum Teil an und sorgt so für einen festeren Verbund der das Aktivmaterial haltenden Matrix.

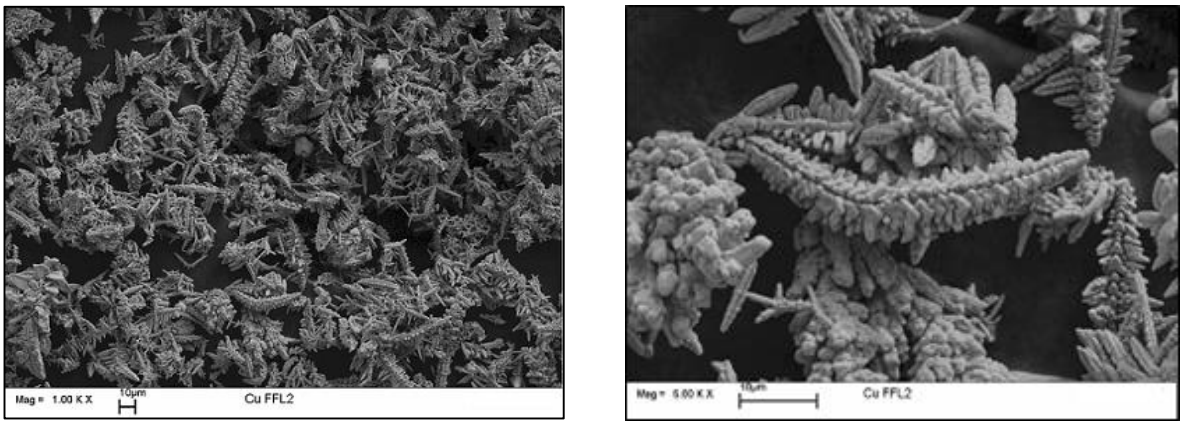


Abbildung 12: REM-Aufnahmen dendritischen Kupfers - Typ FFL2 (links x1000 – rechts x5000)

In Abbildung 13 sind beispielhafte Partikel der verwendeten Katalysatoren gezeigt. Sie sind im Verhältnis zur Kupfermatrix deutlich größer, sodass beim pulvermetallurgisch hergestellten Verbund ein Austrag des Aktivmaterials aus der porösen Struktur ausgeschlossen werden konnte. Um einen Vergleich verschiedener Katalysatoren untereinander zu ermöglichen wurden sämtliche Prüflinge in identischer Massenzusammensetzung und Fertigungsprozedur präpariert:

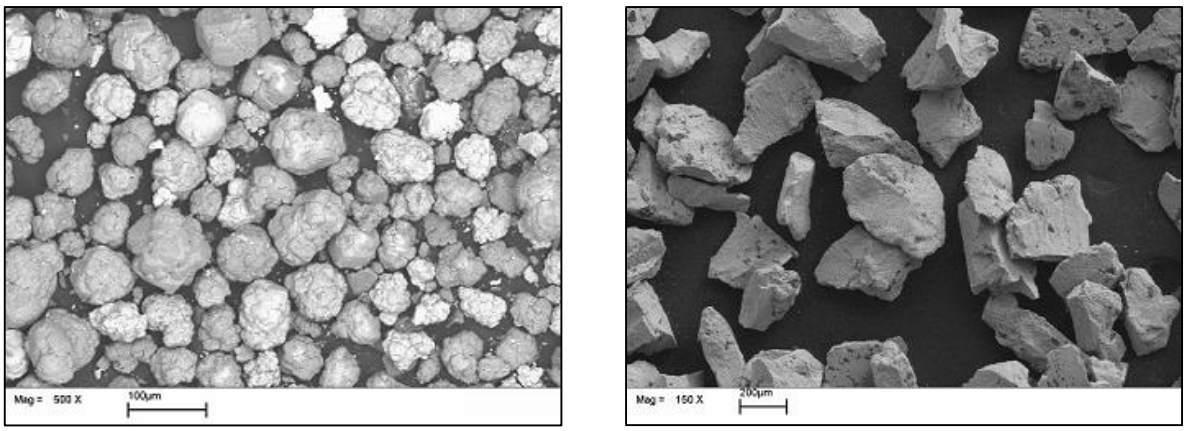


Abbildung 13: REM-Aufnahmen von 5%$_m$ Pt auf γ-Al_2O_3 (links x500) und Dampfreformierungs-Katalysator in seiner oxidischen Lieferform (rechts x150)

Die Pulver wurden gemäß der in Tabelle 3 angeführten Masseanteile chargenweise abgewogen und in einem Taumelmischer durchmischt. 32,6 g der Pulvermischung wurden anschließend uniaxial mit 160 MPa zu je einer runden Scheibe von zwei Millimeter Dicke und 80 mm Durchmesser verpresst. Die gewonnenen Grünlinge wurden anschließend in Chargen zu je fünf Prüflingen zunächst bei 500°C zur mechanischen Festigung wärmebehandelt. Darauf folgte eine reduktive Aktivierungs- und Konditionierungsphase unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei 300°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Gasraum des Muffelofens durch atmosphärische Luft ersetzt und die Scheiben entnommen.

Tabelle 3: In der Aktivzone eingesetzte Pulver

Pulvertyp	X in $\%_m$	Partikelgröße	Hersteller
$CuO/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator (BET 54 m^2/g)	36,5	100 – 300 µm	BASF
Dendritisches Kupfer	54	10 – 50 µm	Ecka Granules
Zink	6	< 45 µm	Ecka Granules
$5\%_m$ Pt auf γ-Al_2O_3	3,5	50 – 100 µm	BASF

Wie in Abbildung 14 gezeigt, sind in den wärmebehandelten Scheiben die katalytisch aktiven Partikel von der wärmetransportierenden Kupfermatrix fest eingefasst. Durch die homogene Verteilung des $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysators innerhalb des Volumens konnte davon ausgegangen werden, dass sich für die durchströmenden Reaktanten keine Pfade ergaben, die frei von Aktivmaterial waren.

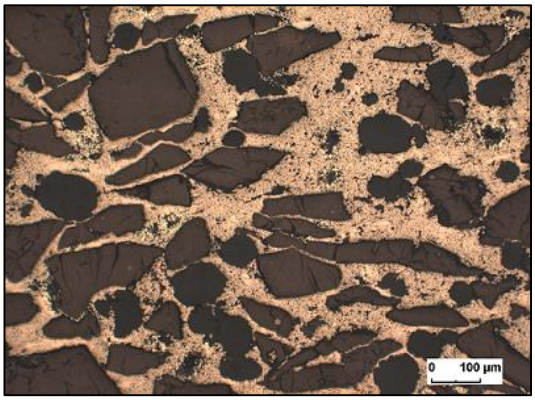


Abbildung 14: Schliffbild einer aktiven Scheibe mit $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator (x100)

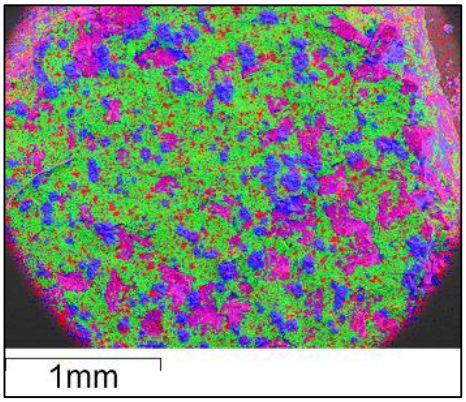


Abbildung 15: REM-EDX-Bild eines Ausschnitts der Oberfläche einer Reformerscheibe
Al (rot) – Cu (grün) – Zn (blau)

In Abbildung 15 ist eine REM/EDX-Aufnahme der Oberfläche einer wärmebehandelten Scheibe ohne Pt-Dotierung gezeigt. Als Platzhalter hierfür wurde Al_2O_3-Trägermaterial gleicher Korngröße eingebracht. Die Partikel des Reformerkatalysators stechen als violette Mischfarbe von Aluminium und Zink hervor. Die Partikel, welche in den tatsächlich genutzten Scheiben mit edelmetallhaltigen Katalysator beladen waren, sind klar als fein verteilte rote Punkte sichtbar. Beide katalytisch aktiven Partikelsorten sind zusammen mit den zur Festigung des Verbunds beigemengten Zn-Partikeln in einer feinporigen Cu-Matrix fixiert.

5.1.2 Vorversuchsreihen mit Katalysatoren auf Cu/ZnO/Al_2O_3-Basis

Zur Entwicklung einer geeigneten Reaktorgeometrie, deren Funktionsumfang gemäß Kapitel 3.3.2 auszulegen war, wurde in Vorversuchen das Verhalten der für die Reformierung verantwortlichen aktiven Scheiben näher betrachtet.

In vorangehenden Arbeiten zur Plattenreformertechnologie[36–38] wurde hauptsächlich ein Dampfreformierungs-Katalysator verwendet, der in seiner Entwicklung auf dem Stand des Jahres 2003 war. Um Vergleichbarkeit zu aktuellen Katalysatorgenerationen zu gewährleisten wurde Rücksprache mit dem Hersteller gehalten. Der Typus des eingesetzten Forschungskatalysators entsprach dem darauf aufbauenden und aktuell (Stand 2014) kommerziell vertriebenen Katalysator RP60 (BASF).

Zur Untersuchung der katalytisch aktiven, porösen Scheiben wurde - im Kapitel 4 allgemein dargelegt - eine Testumgebung aufgebaut, in der die Scheiben reproduzierbar unter definierten, bei Bedarf idealisierten Bedingungen betrieben werden konnten (Abbildung 16).

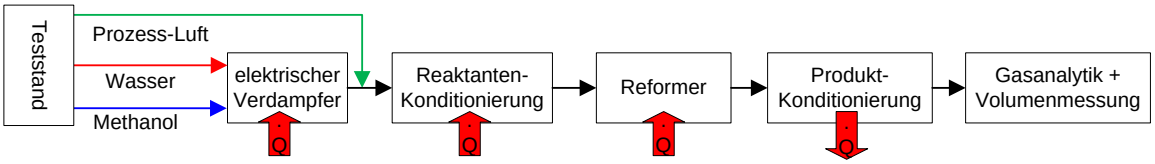


Abbildung 16: Vereinfachtes Prozess-Schaubild des Aufbaus für Versuche an Einzelscheiben

Ein Ringspaltverdampfer überführte die flüssigen Reaktanten in die Gasphase. Diese wurden mit der gewünschten Luftmenge für oxidative Teilprozesse versetzt, und nach Durchlaufen einer beheizten Konditionierungsstrecke mit definierter Temperatur dem Prüfling zugeführt. Der hierfür gefertigte Testreaktor konnte bei Bedarf von außen zusätzlich

elektrisch beheizt werden, um verlustfreie Bedingungen oder den zusätzlichen Wärmeeintrag einer den Prozess stützenden Funktion zu simulieren. Das gebildete Reformat konnte anschließend auf seine Zusammensetzung und Menge hin analysiert werden.

In den oben angeführten Arbeiten waren Herstellungsprozess und Belastungen an Scheiben mit 100 mm Durchmesser verifiziert. Der Transfer des Fertigungsvorgangs auf die neue, kleinere Scheibengeometrie war vor der Erstellung eines entsprechenden Reaktorkonzepts zu prüfen.

Für $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysatoren wird in der Literatur eine zügige Erst-Degradation unter Reaktionsbedingungen beschrieben[57,58]. Als Hauptursache hierfür gilt das Zusammensintern der aktiven Zentren unter Betriebstemperatur. Der hierbei erfolgende Verlust an aktiver Oberfläche zeigte sich makroskopisch im abfallenden Umsatz bei konstantem Reaktantenstrom. Das thermisch bedingte Partikelwachstum erfolgte solange, bis sich eine für die Betriebstemperatur stabile Kristallitgröße und -oberfläche einstellte.

Die Feststellung ob und wie lange dieser irreversible Erst-Degradations-Effekt beim untersuchten Katalysatorsystem auftrat, war dahingehend relevant, dass aussagekräftige Folgeuntersuchungen erst nach Übergang in den stabilisierten, linearen Degradationsbereich möglich waren.

Die Reformerscheibe wurde hierzu bei konstantem Reaktantenstrom eines Äquivalents zu 100 W betrieben. Die Reaktanten wurden am Reaktoreinlass mit 187 ± 4°C zugegeben –der Temperatur wie sie im Gasprozessor nach Verdampfung über eine SelOx-Stufe nach Zugabe kalter Prozessluft erwartet wurde. Für einen Betrieb bei 280°C war ein Sauerstoffverhältnis $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH) = 0{,}09$ notwendig. Über die geregelte elektrische Beheizung des Reaktors temperierte man diesen ebenfalls auf konstant 280°C. Die sich einstellenden Stoffmengenströme entsprachen einer WHSV von 7,2 L/(g·h).

Wie Abbildung 17 zeigt, ließ sich das Partikelwachstum für den eingesetzten Forschungskatalysator bestätigen: Während der ersten zwölf Stunden sank die Aktivität signifikant von 85,6% auf 81,2%. Der Verlauf der weiteren Degradation flachte ab und ging in einen konstanten Verlauf zu 80,7% Umsatz über.

Der Gehalt freigesetzten Kohlenstoffmonoxids folgte dem Umsatz. Dieser Effekt wurde in der Literatur unter anderem durch Wiese *et al.* beschrieben[22]. Die Tatsache, dass auch bei neuem Katalysatormaterial die CO-Anteile unter dem thermodynamisch erwarteten Wert > 2% verblieben, war neben der Selektivität des Katalysators auf die Wahl des Scheibenkonzepts zurückzuführen. Der danach folgende Abfall bei konstanter Raumgeschwindigkeit und Belastung war ebenfalls auf die Degradation des Katalysators zurückzuführen, da beim eingesetzten Katalysator vom Typ $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Dampfreformierung und RWGS-Reaktion durch denselben Katalysator ermöglicht werden.

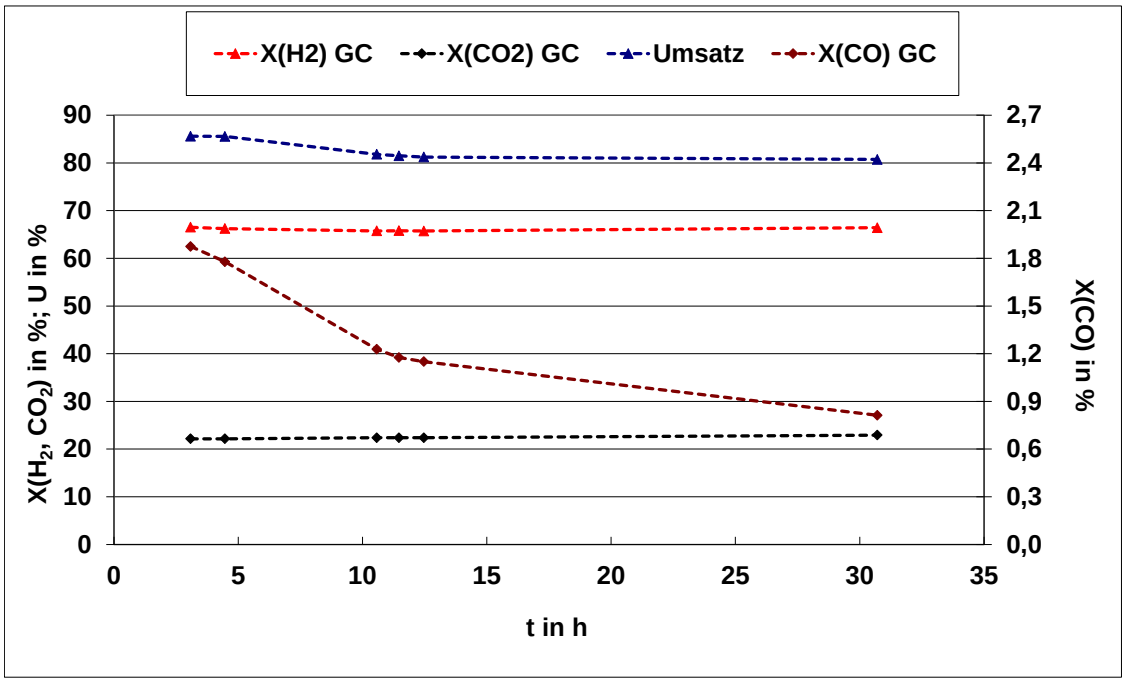


Abbildung 17: Initiale Desaktivierung des $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysators

In der Literatur wird bei der geringen Belastung mit Reaktanten (WHSV < 5) von deutlich höheren Umsätzen um 95% berichtet[22,23]. Da lediglich Umsätze um 80% erzielt werden konnten, wurde eine thermische Limitierung vermutet. Als Indikator hierfür stellte sich bei obigem, auf Einhalt der Solltemperatur automatisiertem Betrieb ein geringeres Sauerstoffverhältnis, als es für rein autothermen Betrieb mindestens notwendig war.

Wurde statt der dosierten Menge Methanol die tatsächlich umgesetzte Stoffmenge in Relation zum Sauerstoffstrom gesetzt, zeigte sich an jedem der betrachteten Punkte das für autotherme Reformierung bei 280°C erwartete Verhältnis $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)= 0{,}11 \pm 3{,}9\%$.

Neben der Partikelalterung war für die mangelnde Konversion weiterer Mengen Methanols ein zusätzlich zu bestimmender thermischer Effekt verantwortlich.

Aufgrund der Überlagerung der Effekte von Alterung, Wärmeeintrag und Eintrittstemperatur wurde eine Separation der Einflüsse angestrebt. Hierzu wurde das Aktivmaterial zunächst über 30 h am nominellen Betriebspunkt bei 280°C gealtert. Anschließend wurde die Verlustleistung des Aufbaus bei 270°C bis 290°C bestimmt. Diese wurde - fest eingestellt - durch die elektrische Heizung kompensiert. Der Fluss von am Katalysator freigesetzter Wärme nach außen war in Summe unterbunden.

In Abbildung 18 sind Umsätze und entwickelte Stoffmengen an Wasserstoff bei Variation von Belastung (47 $W_{äq}$ bis 200 $W_{äq}$; WHSV zwischen 3,4 und 13,3 L/(g·h); ṅ(MeOH) zwischen 12,4 bis 53,0 mmol/min) bei im Gasprozessor einzuhaltenden Temperaturfenster dargestellt. Erwartungsgemäß wurde mit zunehmender Betriebstemperatur mehr Methanol umgesetzt: mit steigender Temperatur am Katalysator wies dieser eine höhere Aktivität auf; ein größerer Anteil der adsorbierten Reaktanten wies die zur Überwindung der Aktivierungsbarriere notwendige Energie auf.

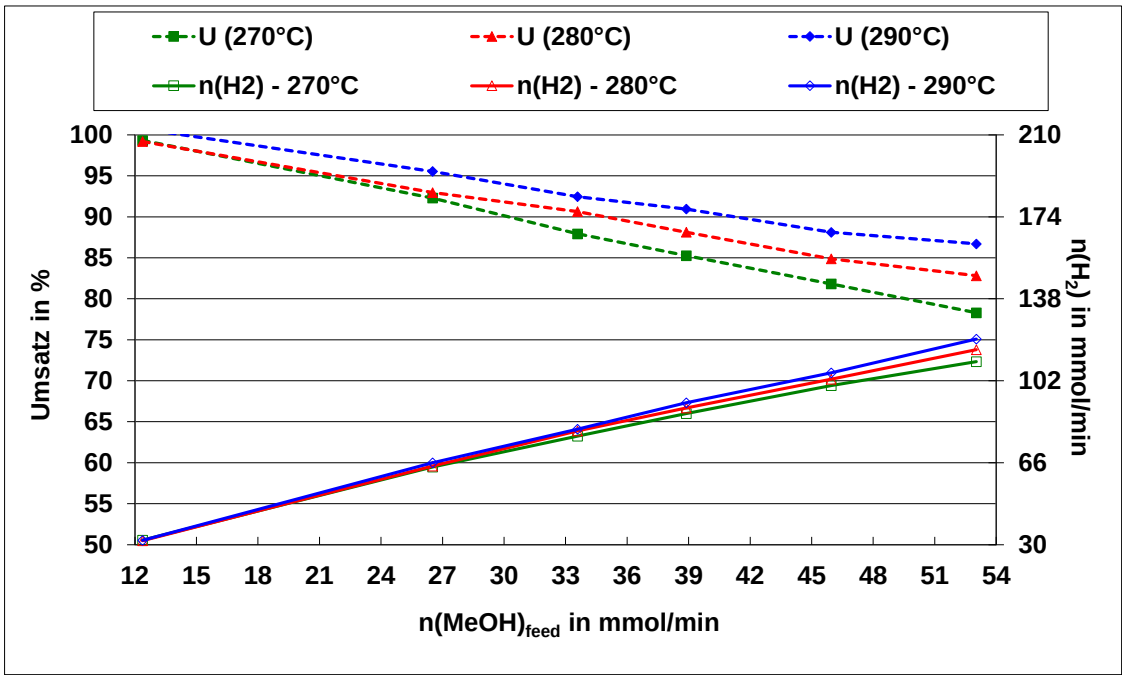


Abbildung 18: Variation der Belastung unter verlustkompensierten Bedingungen

Der mit der Belastung durch Reaktanten kontinuierlich steigende Wasserstoffstrom zeigte, dass die untersuchte Scheibe in der Lage war, auch Stoffmengenströme > 100 $W_{äq}$ umzusetzen. Die Menge des Katalysatormaterials war demnach trotz irreversibler Erst-Degradation ausreichend dimensioniert. Bei einer Limitierung durch Katalysatormengen war ein Konvergieren des umgesetzten Stoffmengenstroms nach Erreichen einer Maximalbelastung zu erwarten. Bei weiterer Erhöhung des Reaktantenstroms darüber hinaus sollte der Überschuss ohne Reaktion die Aktivzone verlassen. Dieses Sättigungsverhalten konnte hier nicht beobachtet werden. Bei höheren Lasten zeigte sich stattdessen zunehmend eine Limitierung durch die - beim isothermen Plattenreaktor beabsichtigt - kurze Länge des Katalysatorbetts. Diese schränkte die Kontaktzeit des Reaktantenstroms mit dem Aktivmaterial ein: es war zwar ausreichend Katalysator vorhanden, dieser wurde jedoch mit für die Kinetik der Dampfreformierung zu hohen Raumgeschwindigkeiten durchströmt, um einen konstant hohen Umsatz darzustellen.

Der Einsatz eines kurzen Katalysatorbetts zeigte in Übereinstimmung mit Ergebnissen der bisherigen Entwicklungsarbeit zum Plattenreformer einen CO-Gehalt, der durchgängig unter dem thermodynamisch erwarteten lag:

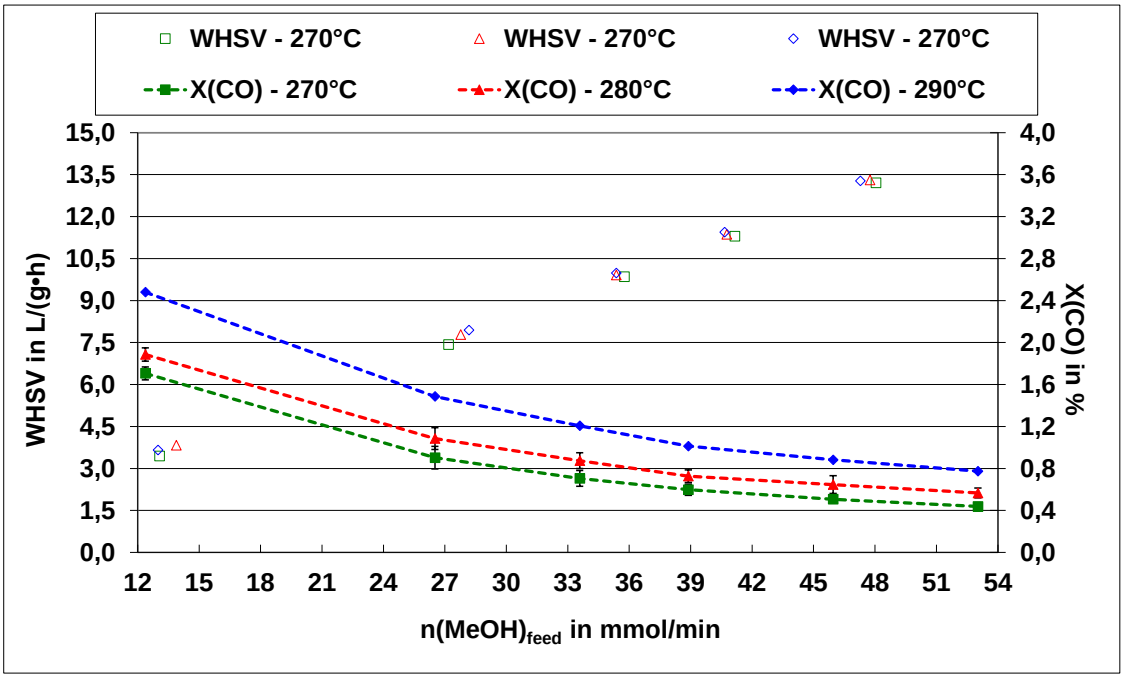


Abbildung 19: CO-Entwicklung und WHSV in Abhängigkeit von der Belastung

Bei nomineller Belastung und Betriebstemperatur einer aktiven Scheibe (100 $W_{äq}$; $\dot{n}(MeOH)_{feed}$= 26,51 ± 0,13 mmol/min) konnte der in der Auslegung geforderte Stoffmengenstrom von 70 mmol/min Wasserstoff nicht vollständig erzielt werden. Ein CO-Gehalt im Bereich von 1% konnte hingegen erzielt werden.

Das Verhältnis des Sauerstoffs zum dosierten Methanol lag mit Ausnahme des niedrigsten Lastpunkts auch bei Verlustkompensation unter dem für autothermen Betrieb theoretisch benötigten.

Die korrigierte Relation - hier: zum tatsächlich umgesetzten Stoffmengenstrom Methanol $\dot{n}(MeOH)_{umg}$ - bestätigte den autothermen Prozess und somit Energieerhalt:

Tabelle 4: Korrigiertes Sauerstoffmengenverhältnis bei verlustkompensiertem Betrieb

ϑ in °C	270°C	280°C	290°C
$\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)_{umg}$	0,112 ± 0,05	0,117 ± 0,03	0,111 ± 0,03

Auffallend war, dass sich bei isothermer Prozessführung der Anteil der partiellen Oxidation ausschließlich reagierend und adaptiv auf die Enthalpie-Bedürfnisse der Dampfreformierung einstellte. Der erzielbare Umsatz war einzig von der Aktivität des endothermen Prozesses abhängig, der vom schnelleren, exothermen Prozess lediglich die benötigte Wärme erhielt.

Wurde der Sauerstoffstrom manuell statt automatisiert über den sich einstellenden Wert des autothermen Steady States erhöht, stieg die Prozesstemperatur an. Es wurde jedoch kein quantifizierbarer Anstieg der freigesetzten Stoffmenge Wasserstoff registriert. Dies war ebenfalls als eine Limitierung durch die Wärmesenke (Dampfreformierung) zu interpretieren: diese fand nicht proportional skalierend vermehrt statt. Die zusätzliche, durch POX freigesetzte Wärme führte größtenteils zu einer Temperaturerhöhung.

Dies ist konsistent mit den Erfahrungswerten der Literatur. Übergreifend wird dort die Bildung von Intermediaten der Dampfreformierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert[118].

Entsprechend empfindlich zeigte sich das Verhalten bei Eingriff in die zur Verfügung gestellte Wärmemenge. Der direkte Vergleich des Verhaltens bei Referenzbedingungen (100 $W_{äq}$ Belastung) zeigte signifikante Unterschiede in den Umsätzen.

Die Ergebnisse des zuerst durchgeführten isothermen, aber nach außen thermisch offenen (U= 80,7 ± 2,8%) und des folgend gezeigten, verlustkompensierten (U= 93,0 ± 3,3%) Betriebs, bestätigten die Vermutung eines verstärkten thermischen Einflusses. Bereits das alleinige Unterbinden des Wärmeflusses über die Reaktorwandung nach außen erzielte an äquivalent gealterten Scheiben eine deutliche Verschiebung zu höheren Umsätzen. Dieser Effekt setzte sich bei höheren Belastungen fort.

Verhalten bei Wärmeeintrag über Verlustkompensation hinaus:

Gemäß Auslegung sollte Wärme aus dem Heizgas des Anodenabgasbrenners zur Stützung des Reformers eingebracht werden. Durch die Verschiebung von rein autothermem Betrieb zu vermehrter Dampfreformierung war eine Verbesserung des Wirkungsgrades und genereller Gasqualität zu erwarten. Die Effekte eines erhöhten Wärmeeintrags auf Umsatz und die freigesetzte Stoffmenge H_2 sind in Abbildung 20 dargestellt:

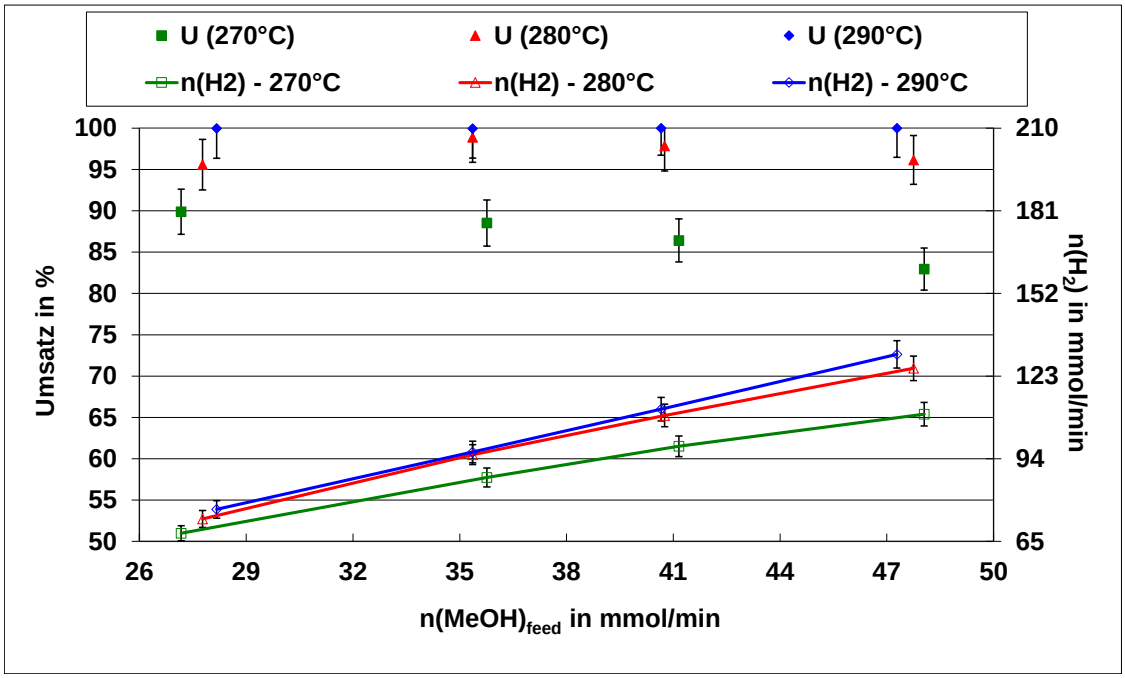


Abbildung 20: Variation der Belastung unter thermisch gestützten Bedingungen - Umsatz und freigesetzte Wasserstoffmengen

Durch zusätzlich eingebrachte Wärme konnte der Umsatz im angestrebten Temperatur- und Belastungsfeld deutlich verbessert werden. Bei 290°C wurde durchgängig vollständiger Umsatz verzeichnet; bei 280°C > 95%. Ein signifikanter Abfall der Aktivität war erst bei Absenkung auf 270°C Betriebstemperatur zu verzeichnen.

Aus Extrapolation der linearen Segmente ($R^2 > 0{,}997$) der jeweiligen Kurve freigesetzten Wasserstoffs konnte gezeigt werden, dass die Mindestanforderung von 70 mmol/min für ein Äquivalent zu 100 W ab einer Betriebstemperatur von 280°C erfüllt wurde:

Tabelle 5: Entwickelte Stoffmengen H_2 bei Belastung mit 100 $W_{äq}$ Methanol

ϑ in °C	270	280	290
$\dot{n}(H_2)$ in mmol/min	67,2 ± 3,4	70,1 ± 3,9	74,9 ± 4,0

In Konsistenz mit den bisherigen Ergebnissen zeigte die Katalysatorscheibe, trotz hoher Umsätze, die vom Plattenreformer erwartete, verminderte Selektivität für die Bildung von CO. Der Anteil des zu vermeidenden Gases nahm mit zunehmender Raumgeschwindigkeit ab. Die Reaktionszone, in der die kinetisch gehemmte Rückreaktion des Wassergas-Shift-Prozesses das thermodynamische Gleichgewicht einstellen würde, verschob sich zunehmend aus dem Aktivbereich heraus.

Abbildung 21 zeigt diesen limitierenden Effekt als Gegenüberstellung von tatsächlich freigesetzter und am thermodynamischen Gleichgewicht erwarteter Stoffmenge CO. Der Grad des Umsatzes ist in der Bestimmung der Gleichgewichtswerte berücksichtigt:

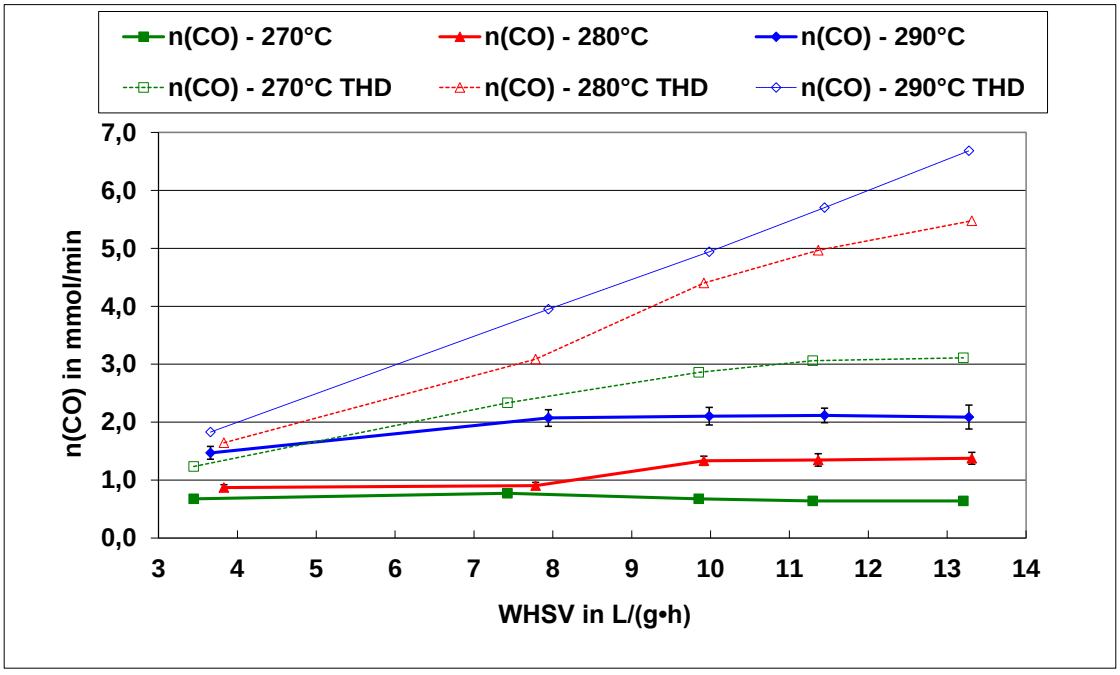


Abbildung 21: Freigesetzter und thermodynamisch (Zusatz THD) zu erwartender Stoffmengenstrom $\dot{n}$(CO) in Abhängigkeit der WHSV und Prozesstemperatur

Statt eines linearen Anstiegs, wie er im thermodynamisch geführten Fall erwartet wird, erreichte die von der Katalysatorscheibe durchgeführte RWGS-Reaktion einen Sättigungszustand. Trotz weiter steigender Belastung durch Reaktanten wurden ab einem temperaturabhängigen Schwellwert keine zusätzlichen Stoffmengen CO gebildet.

Interpretation der thermischen Effekte:

Die Verbesserung der Leistung bei verlustkompensiertem Betrieb wies darauf hin, dass die Aktivität zur Dampfreformierung durch die lokal an den aktiven Zentren vorherrschenden Temperaturverhältnisse beeinflusst wurde.

Das Reaktantengemisch wurde durch Zugabe kalter Prozessluft mit Temperaturen < 200°C zugeführt. Dieses erwärmte sich erst nach Kontakt und während Durchlaufen der ersten Schichten auf das Temperaturniveau der Scheibe. Der hierbei durch die Wärmekapazität der Reaktanten stattfindende Wärmeentzug ($\dot{Q}_{Entzug}$ = -4,5 W_{th} ± 2,4% am Referenzpunkt) resultierte im Umkehrschluss in einem auf diese Lauflänge lokalisierten Temperaturabfall der Scheibe. Eine verminderte katalytische Aktivität in den betroffenen Zonen war die Folge. Durch diesen kühlenden Effekt setzte ein mit bisher genutzter Analytik nicht näher definierter Teil der Aktivzone unterdurchschnittlich um, obwohl ausreichend Katalysatormasse - WHSV << 16 L/(g·h) - vorlag.

In Abbildung 22 a - c sind die Verhältnisse der drei untersuchten Fälle dargestellt. Die Färbungen entsprechen:

- blau – Wärmeentzug aus dem System;
- gelb - Wärmestrom zur Erwärmung der Reaktanten auf Prozesstemperatur;
- rot – prozessstützender Wärmestrom;
- grün – zu erwärmender Reaktantenstrom mit ϑ < 190°C.

Der den Prozess beeinflussende Temperaturgradient ist darüber liegend qualitativ skizziert.

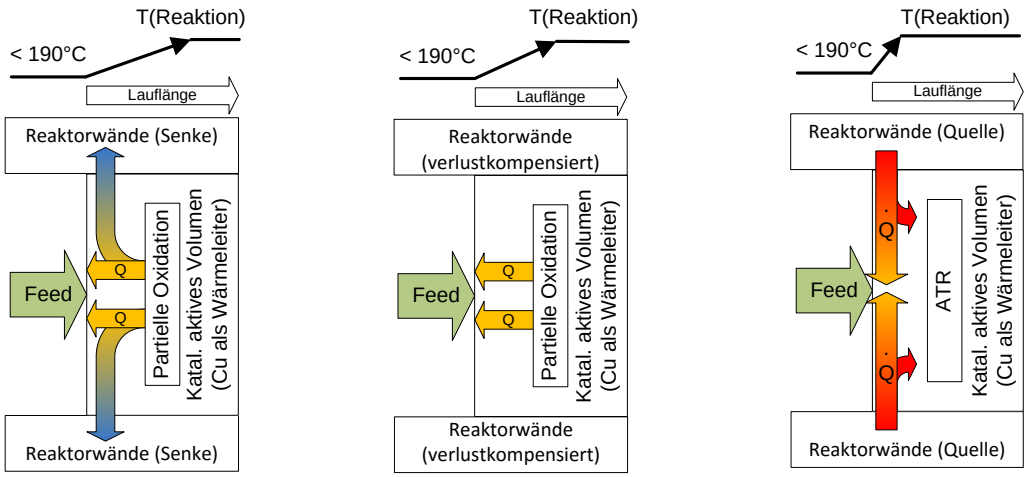


Abbildung 22 a - c: Schematische Darstellung der Wärmeströme und ihr Einfluss auf die Erwärmung der Reaktanten und Reaktionszone auf Prozesstemperatur: Die Verschiebung der nutzbare Lauflänge: a) verlustbehaftet – b) verlustkompensiert – c) von Wärmequelle zusätzlich gestützt

Durch Erhöhung des Wärmeeintrags in den vom Reaktantenstrom gekühlten Eintrittsbereich wurde die Ausdehnung der thermisch desaktivierten Regionen entlang des Gaspfades verringert. Ein größerer Teil der Lauflänge durch die Scheibe und des darin eingebrachten Katalysatormaterials konnte für die Reformierung bei nomineller Temperatur und Aktivität genutzt werden.

Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Vorversuchen:

- Der verwendete Katalysator zur Dampfreformierung vom Typ $Cu/ZnO/Al_2O_3$ zeigte bei Inbetriebnahme das typische, in der Literatur beschriebene Alterungsverhalten durch Partikelvergrößerung an den aktiven Zentren. Nach 30 h Betrieb ging die Erst-Degradation in das lineare Normalverhalten über. Dieses zeigte bei nomineller Prozesstemperatur und -belastung gegenüber Berichten aus der Literatur defizitäres Verhalten.

- Die Menge des Katalysators je Scheibe konnte als Hauptursache für die Defizite des Umsatzes ausgeschlossen werden, da Reaktantenströme über dem Auslegungspunkt ohne Ausbildung einer Sättigungskurve umgesetzt wurden.

- Unter Kompensation der Verluste des Aufbaus konnte vermehrt eine verbesserte Aktivität zur Dampfreformierung gezeigt werden. Der umgesetzte Teil des Methanols wurde am Auslegungspunkt bei $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)_{umg}$= 0,117 ± 3,8% den theoretischen Berechnungen folgend autotherm reformiert.

- Die thermische Limitierung konnte auf den Wärmeentzug durch noch nicht auf Prozesstemperatur erwärmte Reaktanten eingegrenzt werden. Dieser resultierte in einem Temperaturabfall entlang der Lauflänge im Eintrittsbereich der Reformerscheibe. Das darin eingebettete Aktivmaterial setzte noch vermindert um (U < 95% am Auslegungspunkt).

- Der Anteil der partiellen Oxidation war durch das Vermögen der Scheiben zur Dampfreformierung limitiert. Fand letztere vermehrt statt, konnte der oxidative Teilprozess die Wärme entsprechend bereitstellen.

- Durch Einbringen von zusätzlicher Wärme in den durch Medienkontakt abkühlenden Eintrittsbereich wurde dessen defizitäres Verhalten kompensiert. Die in der Auslegung geforderten Parameter Umsatz > 95% und $\dot{n}(H_2)$ > 70 mmol/min konnten erfüllt werden.

5.1.3 Aktive Scheiben für einen parallelisierten Reaktor

In den Vorversuchsreihen konnte gezeigt werden, dass die katalytisch aktiven Scheiben den angeforderten Reformatstrom in Menge und Zusammensetzung gemäß Auslegung erzeugen können. Im Vorversuchsreaktor wurde die Aktivzone über eine ausreichend dimensionierte Anströmung vollflächig und homogen mit Reaktanten versorgt. Um die geometrischen Abmaße des zu entwickelnden Reformermoduls so gering wie möglich zu halten, waren die Prozessgase über eine deutlich kleinere Verteilungsstruktur zuzuführen. Durch seitliche Anströmung mit anschließender Umlenkung auf das Aktivmaterial, konnten in Reaktoren mit vergleichbarer Problemstellung[25,33] kompakte Strukturen mit wenigen Millimetern Bauhöhe je poröser Scheibe erzielt werden. Hierbei war wichtig, dass die Prozessgase zunächst ohne Reaktion flächig verteilt wurden und anschließend erst mit dem katalytisch aktiven Material in Kontakt kamen.

Bei ungeschützter Durchtrittsfläche war absehbar, dass durch den Sauerstoffanteil des Reaktantengemischs bereits bei Überstreichen des Aktivmaterials oxidative Prozesse stattfinden. Hierdurch war anzunehmen, dass sich durch verfrühten Reaktionsbeginn zu vermeidende Inhomogenitäten in der Gasphase, noch vor Durchtritt durch die porösen Scheiben einstellen: Am Eintritt der Verteilerstruktur wurde ein Hotspot erwartet, welcher zur Abreicherung von Sauerstoff entlang des Verteilungspfads führt. Die Ausbildung einer ungleichmäßigen Verteilung vom Temperatur und Reaktanten war, ähnlich wie in den oben angeführten Quellen, zu unterbinden.

Hierzu wurde der bisher angewandte Herstellungsprozess des Aktivmaterials um die pulvermetallurgische Einbringung einer den Eintrittsbereich belegenden Verteilungsschicht erweitert. Durch die zusätzliche, auf einer in der Pulvermetallurgie verbreiteten Aluminiumlegierung (Markenname „Alumix“) basierende poröse Schicht wurde der direkte Kontakt bei Überströmung unterbunden.

Das derart gefertigte und eintrittsseitig mit einer zusätzlichen Verteilerschicht präparierte Aktivmaterial wurde analog zu den unbeschichteten Scheiben unter reduzierender Atmosphäre wärmebehandelt. Nach 30 Stunden Voralterung wurde die Scheibe unter Aufprägung zusätzlicher Wärme am Teststand charakterisiert.

Verhalten unter Aufprägung zusätzlicher Wärme:

Bei Durchlaufen einer ähnlichen Belastung, bei für den Betrieb relevanten Prozesstemperaturen (Kapitel 5.1.2), wurden signifikante Abweichungen zum Verhalten eines unbeschichteten Prüflings festgestellt.

Wie in Abbildung 23 gezeigt, konnte trotz thermischer Stützung des Prozesses lediglich ein Umsatz im Bereich von 90 ± 5% erzielt werden. Die entwickelte Stoffmenge Wasserstoff war, im Gegensatz zu nicht beschichtetem Material, in erster Näherung kaum abhängig von der Betriebstemperatur:

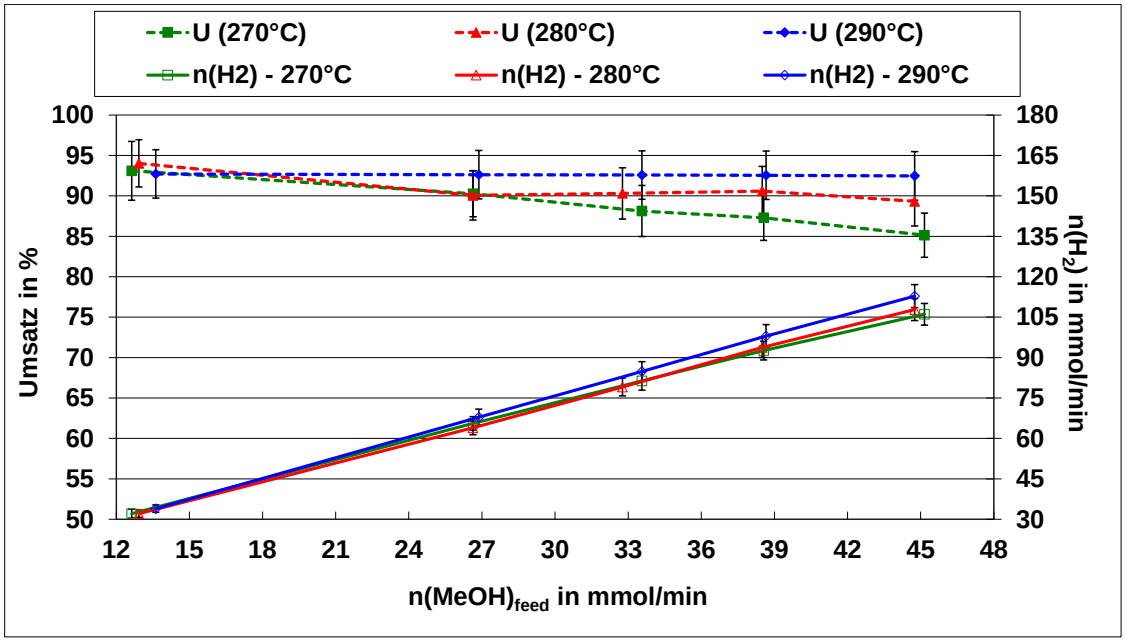


Abbildung 23: Variation der Belastung unter thermisch gestützten Bedingungen - Umsatz und freigesetzte Wasserstoffmengen einer beschichteten Scheibe

Der mit steigender Temperatur vermehrt freigesetzte Wasserstoff wurde durch die hier ebenfalls begünstigte Katalyse der CO-Bildung über die Shift-Reaktion gebunden. Das mit einer Verteilerschicht präparierte Aktivmaterial zeigte bei ähnlichen Belastungen kein ausgeprägtes Sättigungsverhalten, wie es in den Vorversuchsreihen bei unbeschichteten Scheiben (vgl. Abbildung 21) festgestellt wurde.

Bei Vergleich des Verhaltens mit einer unbeschichteten Scheibe (Abbildung 24) bei nomineller Betriebstemperatur von 280°C konnten signifikante Unterschiede festgestellt werden. Umsatz und in Folgerung die Aktivität für die Reformierung sanken deutlich.

Statt 70,1 ± 3,9 mmol/min konnten lediglich 64,8 ± 4,3 mmol/min Wasserstoff bereitgestellt werden. Die gemäß Auslegung geforderte Menge von 70 mmol/min je 100 W an einer einzelnen Scheibe war bei Bedarf durch anzupassende Reaktantenströme darzustellen.

Die Rückreaktion der Wassergas-Shift-Reaktion fand hingegen vermehrt statt. Die freigesetzte Stoffmenge des CO stieg von 0,85 ± 0,05 mmol/min auf 1,47 ± 0,08 mmol/min.

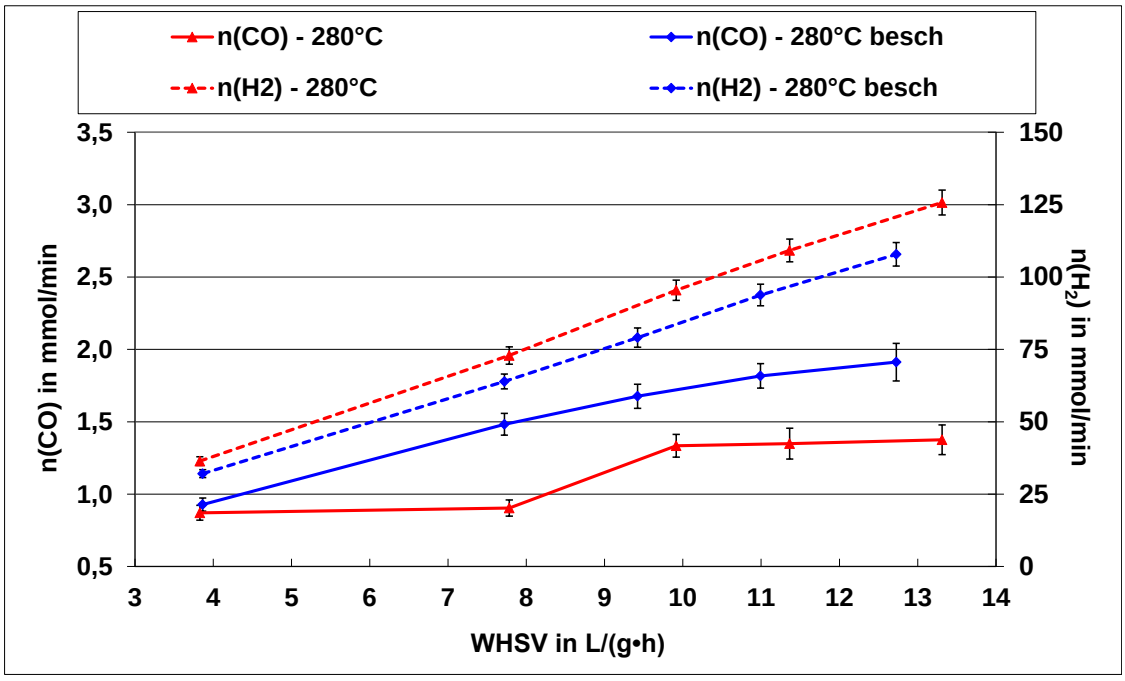


Abbildung 24: Entwicklung von H_2 und CO bei beschichtetem und unbeschichtetem Aktivmaterial

Analyse des Einflusses der Verteilungsschicht:

Im Falle einer beschichteten Scheibe erfolgt der Wärmeübergang von der externen Wärmequelle zur Scheibe hauptsächlich über den Kontakt des Gehäuses zur Aluminium-Deckschicht. Bei einer unbeschichteten Scheibe (Abbildung 22 a - c) erfolgt die Wärmeleitung über die Kupfermatrix der Aktivzone. In beiden Fällen müssen die unter 200°C dosierten Reaktanten für 100 $W_{äq}$ durch einen Wärmestrom von 4,5 W ± 2,4% in der Scheibe auf Prozesstemperatur gebracht werden.

Dieser Erwärmungsprozess beginnt bei beschichteten Scheiben bereits in der Deckschicht, noch vor Kontakt mit dem Aktivmaterial. Dieses kommt somit zunächst mit wärmeren Reaktanten in Berührung.

Die gegenüber Kupfer (κ(Cu)= 401 W/(m·K); Vollmaterial bei ϑ= 0°C)[119] deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums (κ(Al)= 236 W/(m·K); Vollmaterial bei ϑ= 0°C)[119] senkte die von außen aufgenommene Wärmemenge. Durch den geringeren, äußeren Beitrag zur Erwärmung des Reaktantenstroms, musste der Fehlbetrag in der Aktivzone durch partielle Oxidation ausgeglichen werden. Dieser Wärmeübergang ist erst tiefer in der Aktivzone, abgeschlossen (Abbildung 25). Das im Eintrittsbereich thermisch für die Dampfreformierung weniger aktive Katalysatormaterial trägt nur gemindert zum Prozess bei.

Im Gegensatz zur Dampfreformierung (100,9 kJ/mol[59]) weist die Bildung von CO eine deutlich geringere Aktivierungsbarriere (71 kJ/mol[80]) auf. Durch die wärmer in das Katalysatorbett eintretenden Reaktanten, kann der Prozess somit, trotz der Verschiebung des Endpunkts der Erwärmung Richtung Ende der Lauflänge, bereits früher katalysiert werden. Eine vermehrte Entwicklung von CO bei zeitgleich verminderter Aktivität für die Reformierung war die Folge.

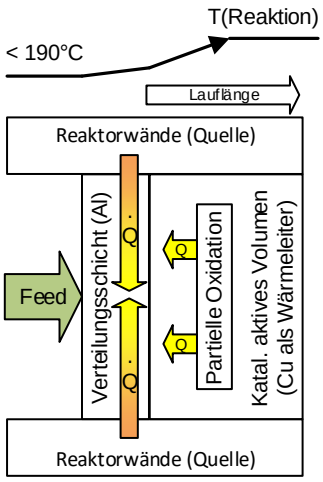


Abbildung 25: Schema der Wärmeströme bei einer mit Aluminium beschichteten Scheibe

<u>Folgerungen für das Reformer/Brenner-Modul:</u>

Die für eine kompakte Bauweise notwendige Verteilungsschicht aus Aluminium senkte, trotz Vorwärmung im eigenen Volumen, die Aktivität für den Reformierungsprozess. Die abflachende Steigung des Temperaturprofils war durch den verminderten Wärmedurchtritt - Al statt Cu an Kontaktfläche - bedingt. Zur Vermeidung des Effekts waren bei Entwicklung des Reformer/Brenner/Wärmeübertrager-Moduls zwei Ansätze zu verfolgen:

- Die Reaktanten waren im zu entwickelnden Reformermodul nach Verdampfung deutlich über das bisher erzielte Temperaturniveau zu erwärmen, um den Wärmeentzug und somit die thermische Desaktivierung des Aktivmaterials minimal zu halten.

- Die aus dem Heizgas zur Stützung der Reformierung einzubringende muss, um den verringerten Wärmeübergang der Al-Schicht zu kompensieren, über ausreichend dimensionierte Übertragungsflächen übertragen werden.

5.2 Reformer/Anodenabgasnutzungs-Modul

Nach Definition der Anforderungen an den Gasprozessor (Kapitel 2.5), der hierbei zu erwartenden Stoff- und Enthalpieströme (Kapitel 3) und der Grundcharakterisierung poröser, katalytischer Scheiben in Vorversuchsreihen (Kapitel 5.1.3), wurde der Aufbau eines Gasprozessors mit einem zu autothermem Betrieb fähigen Platten-Reformer für Methanol als Kernkomponente festgelegt.

Rahmenbedingungen der Reaktorgeometrie:

- Die pulvermetallurgisch gefertigten, katalytisch aktiven Reformer-Scheiben waren parallelisiert zu durchströmen.

- Eine homogene Verteilung von Reaktanten und Heizgas war durch entsprechende Verteilungsstrukturen bei möglichst geringem Druckabfall zu gewährleisten.

- Die Skalierung der Leistungsgröße des Reaktors sollte allein durch die Anzahl der verwendeten Wiederholeinheiten erfolgen; deren Dimensionen waren konstant zu belassen.

- Ein über die Scheibenfläche hin möglichst homogener Wärmeübergang aus dem Heizgas des Anodenabgasbrenners war zu ermöglichen.

5.2.1 Konstruktion und Bau des Reformers

Die oben angeführten, verfahrenstechnischen Problemstellungen bei Verteilung von Reaktanten und Thermik, die bei einer Parallelisierung von Wiederholeinheiten auftreten können, waren bereits aus der Brennstoffzellentechnik auf Stapel-Ebene bekannt. Sie wurden durch Einsatz analoger Strukturen gelöst:

- Anode und Kathode der Einzelzellen eines Brennstoffzellen-Stapels werden jeweils aus verteilenden Zentralkanälen (Manifold) versorgt. Auf den Plattenreformer übertragen bedeutete das, dass eine ähnlich gut skalierende und parallelisierte Versorgung der aktiven Scheiben durch äquivalente Kanäle erzielt werden kann. Das generierte Reformat ist anschließend über eine ähnliche Geometrie gesammelt aus dem Reaktor herauszuführen.

- Eine Gleichverteilung der Reaktanten über die Einzelzellen eines Brennstoffzellenstapels erfolgt durch Androsselung des Volumenstroms, d. h. Steuerung der Druckdifferenz über deren aktiven Flächen. Diese wird hauptsächlich durch die Kanalgeometrie von Anoden- und Kathodenflowfield definiert. Entscheidend ist hier ein möglichst geringes Verhältnis von Δp(Manifold)/Δp(Aktivfläche). Um den Einfluss des Manifold-Kanals auf die Verteilung zu minimieren, wird dieser ausreichend groß dimensioniert. Auf die Geometrie des Reformerstapels transferiert bedeutet das, dass sich der Druckabfall über die Reformerscheiben (200 bis 300 mbar) in einem brennstoffzellenartigen Design bereits stark homogenisierend auf die Reaktantenverteilung der einzelnen Wiederholeinheiten auswirkt. Der von der Peripherie zu überwindende Druckabfall ist hauptsächlich von der Beschaffenheit der durchströmten Reformerscheiben abhängig.

- Die Integration der parallelisierten Heizfunktion war ähnlich zu den in PEM-Brennstoffzellen zwischen den Einzelzellen liegenden, den Wärmehaushalt über Temperiermedien regulierenden Zwischenebenen zu bewerkstelligen.

Der Großteil des zu erwartenden parasitären elektrischen Verbrauchs der Systemperipherie findet in den Pumpen der Reaktantendosierung statt. Für dessen Minimierung war ein möglichst geringer Druckabfall in den Verteilerstrukturen zu gewährleisten. Um den hierfür

notwendigen hydraulischen Querschnitt des Verteilerflowfields zu erhöhen, war hier eine Kanaltiefe > 1 mm einzuführen. Dies war durch reine Pulvermetallurgie schwer zu erzielen, sodass eine getrennte Fertigung von poröser Aktivzone und massiven Rahmenbauteilen naheliegend war.

Wie bei aus derartigen Wiederholeinheiten aufgebauten Reaktorgeometrien üblich, waren die Medien, über einen seitlich gelegenen Einlass der jeweiligen Ebenen, auf diese zu verteilen. Im Falle der Reformerschichten war sicherzustellen, dass die Reaktanten erst in Kontakt mit den Katalysatoren kamen, nachdem die Gleichverteilung über die zu durchströmende Fläche erzielt wurde, da ansonsten die zu vermeidende Ausbildung von Hotspots am Eintrittsbereich der jeweiligen Scheibe zu erwarten war. Der Einsatz von mit einer Verteilerschicht belegten Reformerscheiben war somit notwendig. Diese waren reproduzierbar mit nahezu identischen Druckabfällen zu fertigen, damit diese inhärent für eine homogene Reaktanten- und Temperaturverteilung zwischen den Wiederholeinheiten sorgen.

Die Temperaturgradienten über Einzelflächen (X/Y-Richtung) und den Stapel (Z-Richtung) wurden, bei gesicherter Gleichverteilung der Reaktanten, durch die vorherrschenden Verhältnisse in den zwischenliegenden Heiz-Ebenen bestimmt.

Für einen optimalen Wärmetransport musste der Wärmeübergang an einem entsprechend gut leitenden Separator erfolgen. Der hierzu notwendige Einsatz metallischer Werkstoffe für die Gehäusebauteile führte zum Entscheid, dass der Anodenabgasbrenner als räumlich separate Einheit zu fertigen war: Problemstellungen wie Flammabriss oder unvollständiger Umsatz an metallisch geträgerten Brennerbeschichtungen[96] waren bei einem auf Cordierit basierenden Monolithen nicht zu erwarten. Das Heizgas war anschließend im Reformermodul auf Wärmeübertragerfunktionen zu verteilen

Gemäß der thermodynamischen Auslegung war im Heizgas, je nach Luftstöchiometrie des Brenners, eine adiabate Temperaturerhöhung > 1000 K möglich. Bei Durchströmung der Wärmeübertrager war der Gradient von Heizgas- gegen die Betriebstemperatur des Reformers schnell auszugleichen. Eine lokale Überhitzung und irreversible Schädigung des angrenzenden Reformerkatalysators war zu unterbinden. Durch Einsatz des Werkstoffs Kupfer im Wärmeübertrager, war eine entsprechend schnelle und gleichmäßige Wärmeabgabe an die Reformerzone sicherzustellen.

Die verfahrens- und strömungstechnische Konstruktion der Reaktorgeometrie erfolgte durch Rößler auf Basis gesetzter Rahmenbedingungen, Stoff- und Wärmeströme[120].

Abbildung 26 zeigt die Strömungsführung von Reaktanten (grün) und Reformat (blau). Immer zwei Reformerscheiben sind zu einer Wiederholeinheit zusammengefasst. Aus dem Manifold werden Methanol, Wasser und Prozessluft zu jeder Scheibe einzeln, das gebildete Reformat von beiden hingegen gesammelt transportiert. Durch diese Anordnung wurde die stützende Wärme an die Eintrittsseite der Scheiben abgegeben. Der Reaktantenstrom sollte hierdurch, bereits vor Kontakt mit dem Aktivmaterial, auf Prozesstemperatur gebracht werden.

Zusammen mit der Beheizung der Verteilerschicht aus Aluminium kann hier Einfluss auf die Ausbildung eines desaktivierenden Gradienten in den Scheiben genommen werden.

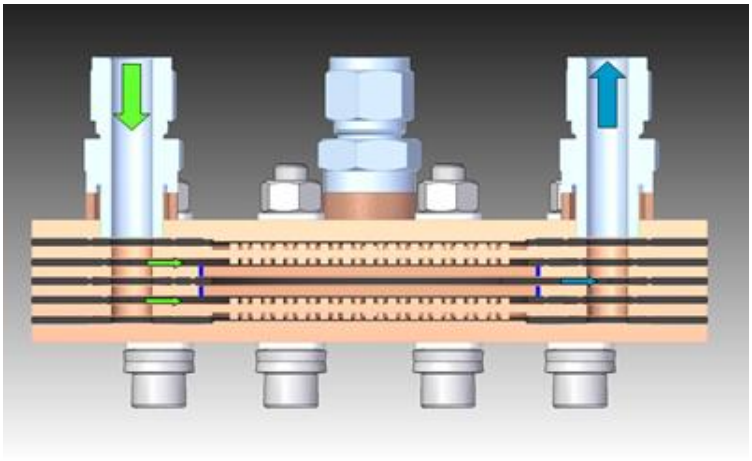


Abbildung 26: Darstellung einer Wiederholeinheit - Reformerseite[120]

Der in Abbildung 27 gezeigte Heizgasstrom wurde in Relation zum Reformer-Halbraum im Kreuzstrom geführt. Er gab die stützende Wärme flächig an die aus Kupfer zu fertigenden Übertragerwandungen ab. Die Wärmeleitung zu den Aktivzonen erfolgte über das in den Separator integrierte Füßchen-Flowfield. Dieses war, neben dem Wärmetransport, zusammen mit - hier nicht dargestelltem - Drahtgeflecht im Produkt-Sammelraum für die mechanische Positionierung und Stützung der porösen Scheiben verantwortlich.

Es wurde erwartet, dass sich durch die Wärmeleitfähigkeit des Kupfers ein gleichmäßiges Temperaturniveau einstellt. Temperaturgradienten wie sie von Pan und Wang[25] in ihrem Plate-Fin-Aufbau gefunden wurde sollten so vermieden werden.

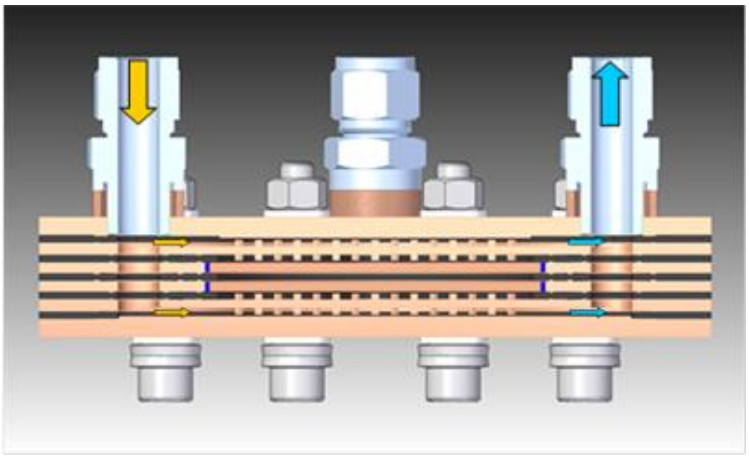


Abbildung 27: Darstellung einer Wiederholeinheit - Heizgasseite[121]

Die Versorgung des Brenners konnte wahlweise durch Zufuhr von Umgebungsluft oder aus dem Kathodenabgas erfolgen. Die Kathode aktueller, bei Atmosphärendruck betriebener Brennstoffzellenstapel wird durch möglichst energiesparende Lüfter versorgt. Deren Durchsatz ist stark vom anliegenden Druckabfall der Kathode und darauf folgender Aggregate abhängig. Zur Gleichverteilung des Heizgases über Stapel und Wärmeübertragerebenen durften hier keine Druckverhältnisse - Δp(Manifold) und Δp(Übertragerfläche) - im Ausmaß der Reformerseite vorliegen. Um die Auswirkungen auf die BoP-Komponenten des Brennstoffzellen-Moduls zu minimieren, wurde das Flowfield der Wärmeübertragerfunktion auf einen möglichst geringen zusätzlichen Staudruck hin ausgelegt. Da eine gleichmäßige Überströmung für den isothermen Betrieb des Reformers nötig war, wurde der Einfluss der im Heizgasfluss erwarteten Extrema in CFD-Rechnungen betrachtet.

Abbildung 28[120] zeigt die Simulation der Strömungsverteilung der ersten und letzten Übertragerfläche eines Stapels von fünf Wiederholeinheiten bei einem Manifold-Durchmesser von 6 mm. Der Heizgas-Strom entsprach dem der Verbrennung eines Anodenabgases, wie er gemäß Auslegung erwartet wurde.

Die Brennerstöchiometrie lag hier beim Minimum von $\lambda = 1$. Bereits nach der ersten Simulation konnte eine relativ homogene Verteilung über die Ebenen und den Stapel erwartet werden. Der Druckverlust über das Flowfield wurde in der Simulation zu < 5 mbar berechnet[120]. Die Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit, und damit des Wärmeträgers, wurde im runden Segment als ausreichend befunden.

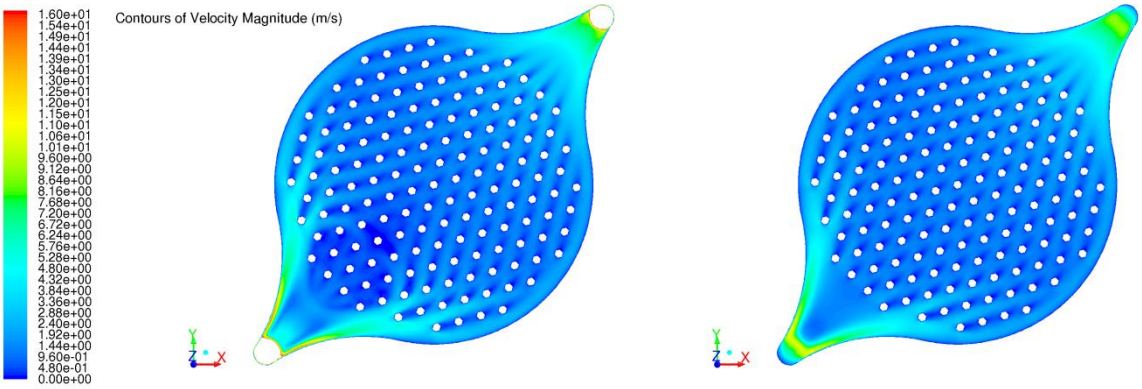


Abbildung 28: Strömungsverteilung über erste (links) und letzte (rechts) Übertragerfläche

Die hier nicht gezeigte Simulation bei Verbrennung unter voller Kathodenluftzugabe ($\lambda \sim 6$) zeigte hingegen deutliche Ungleichverteilung in den Ebenen: Ein Druckabfall von 8 mbar wurde in ersten Übertragerebene erwartet; 50 mbar in der abschließenden[120].

Der Einfluss der Umlenkung am Ende des Manifold-Kanals dominiert bei Nutzung des vollen Kathodenabgases. Für die hohen Massenenströme stellt sich kein homogenisierendes Verhältnis von Δp(Manifold) / Δp(Übertragerfläche) ein. Um dem entgegenzuwirken, wurde in den zu fertigenden Strukturen der Durchmesser der zuführenden Kanäle bei Wärmeübertrager- und Reformerseite auf 10 mm vergrößert. Da ein Betrieb mit λ nahe 1 mit einer, für den Wärmeübergang besseren adiabaten Temperaturerhöhung verbunden war, wurde, für den weiteren Betrieb, eine Stöchiometrie von $\lambda = 2$ festgelegt.

Zusammenfassung der geometrischen Auslegung:

Durch Anwendung in der Brennstoffzellentechnologie etablierter Strukturen, konnte ein parallelisiertes Reformer/Wärmeübertrager-Modul konzipiert werden:

- Durch zwischengelagerte Wärmeübertragerstrukturen konnte die vom Anodenabgasbrenner bereitgestellte Wärme flächig an das Aktivmaterial übertragen werden.

- Die Geometrie der Aktivzone (runde Scheiben) aus den Vorversuchsreihen konnte ohne weitere Anpassungen übernommen werden.

- Der Medientransport konnte bei niedrigem Druckverlust über die Kanal- und Verteilerstrukturen realisiert werden. Parasitäre Verluste waren fast ausschließlich von der Beschaffenheit der porösen Scheiben bestimmt.

- Die Medien konnten über die Wiederholeinheiten und deren Strömungsführung ausreichend homogen bereitgestellt werden.

- Die Skalierung des Leistungsäquivalents war einzig über die Anzahl der Wiederholeinheiten möglich.

- Ein externer, aus keramischem Material gefertigter Brennermonolith war zu verwenden.

Fertigung der Reaktoren:

Die neu ausgelegten Geometrien wurden aus Kupfervollmaterial gefertigt. Die Platten waren im Betrieb sauerstoffhaltiger Atmosphäre ausgesetzt. Im Reformerhalbraum war Korrosion durch die Prozessluft der autothermen Reformierung möglich; der Wärmeübertrager war durch den überstöchiometrischen Betrieb des Brenners vor Resten an Sauerstoff zu schützen. Um die Oxidation der Kupferkörper zu unterbinden, wurden die Platten mit Siliziumoxid beschichtet. Diese konnte in einem CVD-Prozess (WICOATEC©, Wieland Werke AG) dünn (200 bis 500 nm) aufgetragen werden, sodass der Wärmeübergang zur Reformerscheibe nicht beeinträchtigt wurde.

Ein Auslagerungsversuch bei 250°C unter Luftsauerstoff bestätigte die gelungene Inertisierung gegen die zu erwartenden Betriebsbedingungen. Der vollflächig beschichtete Prüfling erfuhr keine Veränderungen (Abbildung 29 und Abbildung 30), wohingegen die unbeschichtete Platte bereits nach zwei Stunden unter Prüfbedingungen vollständig mit der erwarteten Kupferoxidschicht belegt war (Abbildung 31 und Abbildung 32).

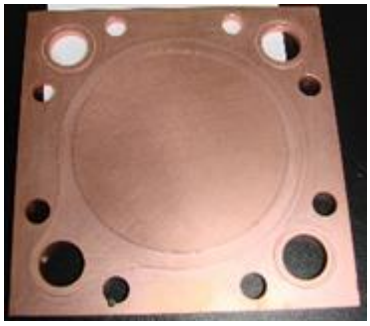


Abbildung 29: Beschichteter Prüfling - vor Wärmebehandlung



Abbildung 30: Beschichteter Prüfling - nach Wärmebehandlung

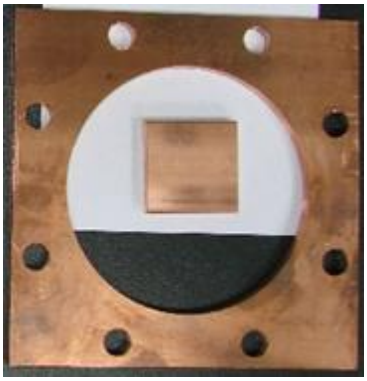


Abbildung 31: Unbeschichtete Prüflinge - vor Wärmebehandlung

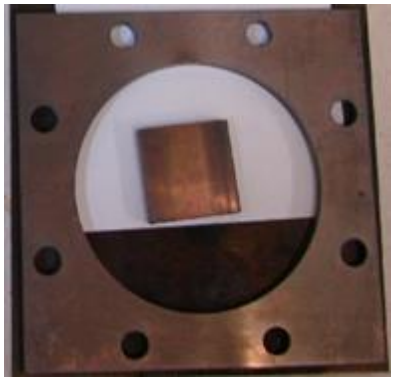


Abbildung 32: Unbeschichtete Prüflinge - nach Wärmebehandlung

Die Abdichtung zwischen den Wiederholeinheiten erfolgte durch Blähgraphit (1,5 mm SIGRAFLEX©; SGL Carbon). Unter den erwarteten Bedingungen war das Material gegen potenziell korrosive Reaktanten und Produkte (Methanol, CO_2, CO und restlicher Sauerstoff) als beständig angegeben.

Die Aktivzone des Reformers bildeten die unter 5.1.3 beschriebenen, runden und porösen Scheiben. Diese wurden gemäß obiger Konstruktion schwimmend in die Halterungsplatte eingebracht. Um den Durchtritt durch das Aktivmaterial zu sichern, wurde der Ringspalt mit dünner Blähgraphitfolie (0,4 mm SIGRAFLEX©; SGL Carbon) abgedichtet.

Das auf der Produktseite einzubringenden Stützgeflecht wurde aus gegenüber der vorherrschenden Prozessatmosphäre inertem Edelstahl (VA 1.4301) gefertigt.

Die Validierung des neuen Reaktorkonzepts erfolgte zweistufig. Zuerst wurde eine einzelne Wiederholeinheit (Auslegungspunkt für 0,2 $kW_{äq}$), dann ein Reaktor für den Bereich für 1 $kW_{äq}$ aufgebaut und untersucht. Hierfür wurden die gefertigten Komponenten eingelegt, gestapelt und verspannt.

Einzelne Wiederholeinheit:

Die Wiederholeinheit des Aufbaus bestand aus zwei Reformerscheiben, deren Eintrittsseiten von zwei Wärmeübertrager-Räumen eingefasst waren. Endplatten schlossen die Einheit ab. Um die Temperaturverhältnisse innerhalb des Reaktors zu erfassen, wurden Thermoelemente an relevanten Positionen angebracht. Die Gasdichtigkeit zur Umgebung wurde an diesen Stellen - die Medien nicht berührend - mit Hochtemperaturdichtmasse sichergestellt. Nach den vorangehenden CFD-Rechnungen war zu erwarten, dass die homogene Temperaturverteilung, und somit die Reaktion bei Durchtritt durch die Scheiben, auch von den Verhältnissen im Wärmeübertrager bestimmt wird. Um diese ausreichend zu bestimmen, wurden die Wärmeübertrager-Räume je an vier Positionen mit Thermoelementen versehen: Eingang, Flächenmitte, Randbereich und Ausgang (Abbildung 33). Bei den Reformerebenen wurden je Scheibe die Temperatur am Reaktanten-Eintritt - $T(P2)_{ein}$ - und an den Flächenmitten der Reaktantenseite - T(P1) und T(P2) - aufgenommen. Der gemeinsame Reformat-Auslass auf Produktseite wurde mit einem einzelnen Thermoelement - $T(Ref)_{aus}$ - bestückt.

Nach der ersten Verpressung des Stapels zeigte sich unzureichende Dichtigkeit nach außen, und geringe Kontaktierung der wärmeübertragenden Füßchen zu den Katalysatorscheiben. Die duktilen Abschlussplatten aus Kupfer waren unzureichend versteift und verformten sich bei Verschraubung allein über die Außenfläche. Gegenüber der Stapelmitte waren Abweichungen um bis zu 0,70 mm festzustellen. Der Reaktor musste nachträglich in der Mitte verspannt werden, um die Verformung auszugleichen und eine gleichmäßige Verpressung über die Höhe (± 0,45 mm; Flächenmitte zu Randbereich) zu erreichen[122]. Um ungewollte Übertritte der Reaktanten durch den Ringspalt an den Reformerscheiben vorbei zu unterbinden, wurden die Graphitdichtungen mit Hochtemperatur-Silikon verklebt.

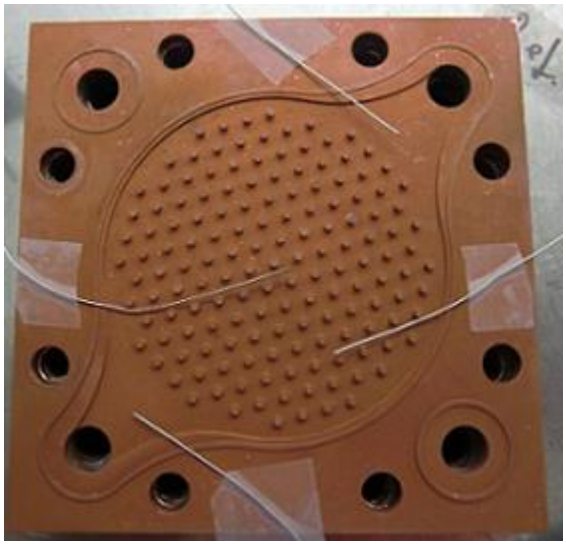


Abbildung 33: Positionen der Temperaturmessstellen im Wärmeübertrager

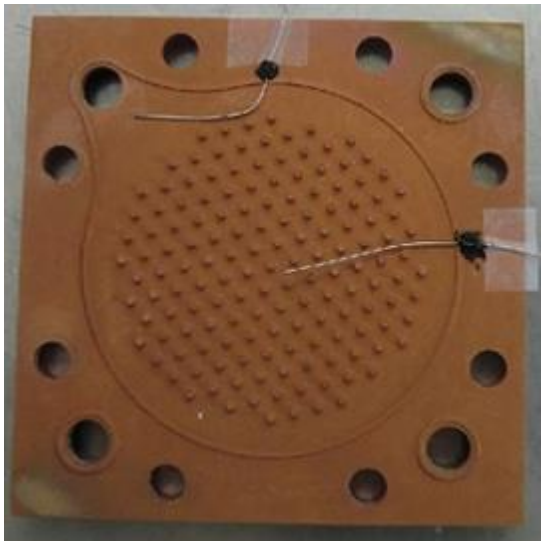


Abbildung 34: Position der Temperaturmessstellen der Reformer-Eintrittsseite

Reaktor in voller Bauhöhe:

Basierend auf den Erkenntnissen des Aufbaus und der Inbetriebnahme der Wiederholeinheit durch Mohanta[122], wurde der Reformer auf Zielgröße - sechs Wiederholeinheiten - gestapelt. Eine gleichmäßige Kompression, mit geringer Abweichung von ± 0,17 mm über die volle Reaktorhöhe, wurde durch formstabile Endplatten aus Edelstahl erzielt.

Der Testreaktor zur Validierung einer einzelnen Wiederholeinheit (Kapitel 5.2.2) ist in Abbildung 35[122] dargestellt. Abbildung 36 zeigt den Reformerstapel der Versuchsreihen zur vollen Bauhöhe (Kapitel 5.2.3).



Abbildung 35: Testreaktor mit einer Wiederholeinheit in ausgebautem Zustand[121]

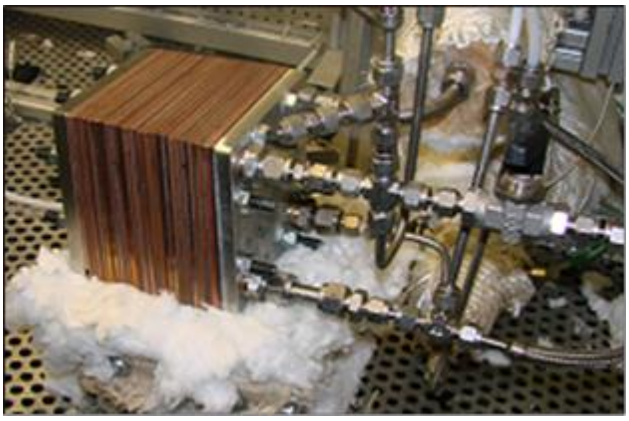


Abbildung 36: Reformereinheit in voller Bauhöhe am Teststand[121]

Katalytischer Brenner:

Zur Validierung beider Reaktoren wurde ein katalytischer Brenner (FCCB-ENV1, Südchemie) in zylindrischer Form (Länge = 7,6 cm, Durchmesser = 2,5 cm; 400 CPSI) eingesetzt. Der Monolith wurde in einen Rohrreaktor verbaut. Zur Abdichtung gegen die metallische Wandung des Reaktors hin wurde kommerziell erhältliche keramische Quellmatte eingefügt. Temperaturmessungen erfolgten an Ein- und Ausgang des Monolithen.

Die Bilanzierung der an den Reformer übertragenen Wärmemenge erfolgte aus der Heizgaszusammensetzung und -menge, sowie dem Temperaturunterschied des Heizgases vor und nach Durchlaufen des Wärmeübertragers.

5.2.2 Validierung des Reformergeometrie einer Wiederholeinheit

Abbildung 37 zeigt schematisch den Testaufbau für den Betrieb einer Wiederholeinheit mit zwei katalytisch aktiven Scheiben und Wärmeübertragerräumen.

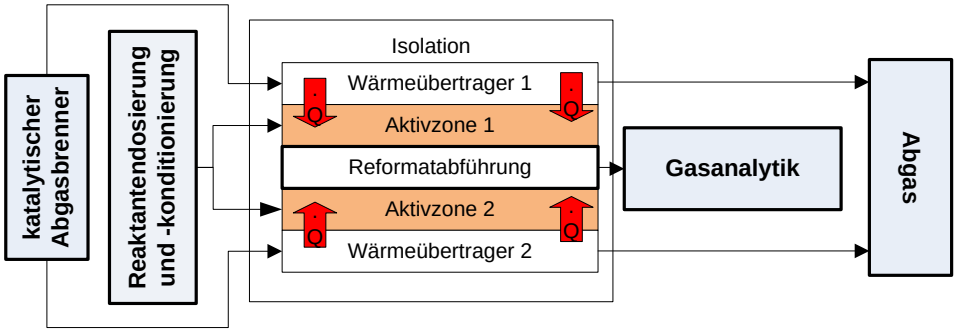


Abbildung 37: Vereinfachtes Schema des Versuchsaufbaus

Gemäß Auslegung und Erkenntnissen aus den Vorversuchen mit Einzelscheiben sollte dieser Reformat bereitstellen können, welches einem Leistungsäquivalent zu 200 W an der abstrahierten Brennstoffzelle entsprach. Hierzu war ein Stoffmengenstrom von 140 $\frac{mmol}{min}$ H_2 zu erzeugen.

Neben der Reformatmenge und -qualität wurden weitere Kernpunkte des neuen Plattenreformers betrachtet:

- gleichmäßige, parallele Versorgung von Aktivmaterial und Wärmeübertrager durch das Manifold

- gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Wiederholeinheit durch den Werkstoff Kupfer

- Einfluss verschiedener Lastzustände in Nähe des Auslegungspunkts auf die katalysierten Reaktionen – hier: die Bildung von CO in Abhängigkeit von Temperatur und WHSV

Als Maß für die Gleichmäßigkeit der Wärmeverteilungen wurde der sich einstellende Temperaturgradient über die Oberfläche eines Wärmeübertragers angenommen.

An den gleichen Positionen wurden Messstellen auf der zweiten Reformerscheibe und ihrem angrenzenden Wärmeübertrager angebracht. Die Funktion der Parallelisierung über die zentralen Zufuhrkanäle, in Verbindung mit den gleichmäßigen Druckabfällen über das Reaktorinnere, sollte so ermittelt werden.

Der Testreaktor wurde reformerseitig mit auf 220°C konditionierten Reaktanten betrieben. Der stützende katalytische Brenner setzte das durch Massenflussregler bereitgestellte Brenngasgemisch - simuliertes Anodenabgas eines 0,2 kW-BZ-Stapels - bei einer Luftstöchiometrie von λ= 2 um. Auf eine Befeuchtung der Gase und Simulation von an Sauerstoff abgereicherter Kathodenabluft wurde verzichtet. Es sollte der Idealfall maximalen Wärmeübergangs betrachtet werden. Der Aufbau war mit Keramikvlies mit κ= 0,044 W/(m·K) isoliert. Die in Abbildung 38 dargestellte Temperaturverteilung im Betrieb zeigt, dass die erwünschte Homogenisierung in der Wiederholeinheit erzielt werden konnte.

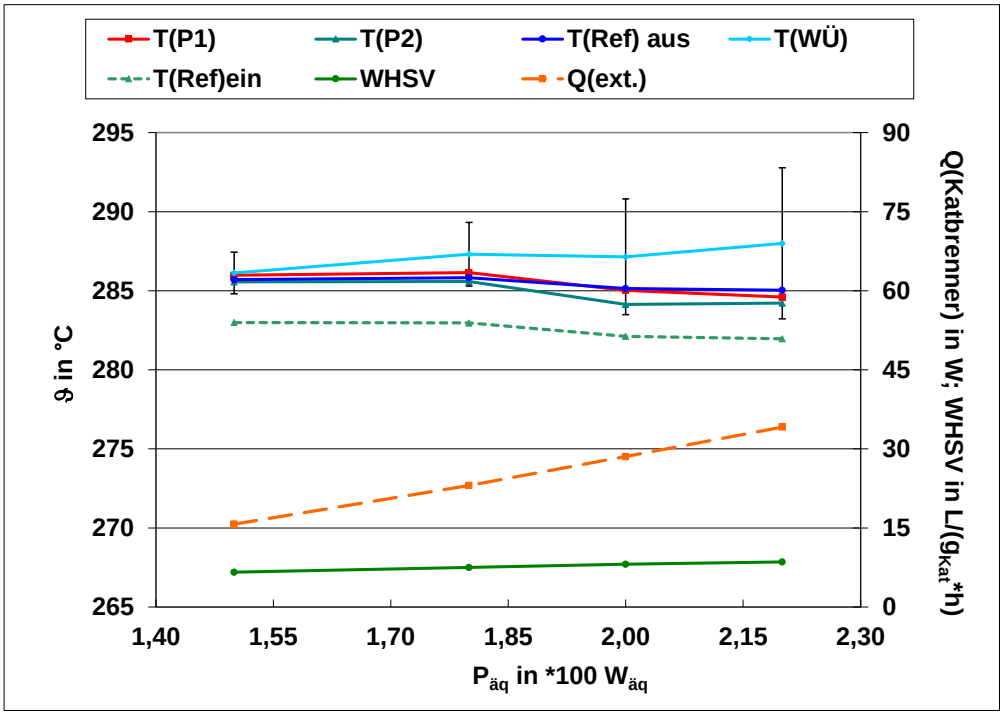


Abbildung 38: Temperaturverteilung innerhalb der Wiederholungseinheit bei Stützung durch den Anodenabgasbrenner – die Fehlerbalken zeigen die Spreizung innerhalb der Wärmeübertragereinheiten

Innerhalb der Wärmeübertrager war am Auslegungspunkt ein Gradient über Flächen und Stapel von 7 K zu verzeichnen. Die katalytisch aktiven Scheiben konnten gleichmäßig mit Wärme und Reaktanten versorgt werden; der Unterschied der beiden Eintrittsseiten ($T(Ref)_{ein}$) lag bei < 1 K.

Der Reformierungsprozess an einer Einzelscheibe erfolgte, wie von Schüssler *et al.* berichtet, näherungsweise isotherm[33]. Der Unterschied zwischen Reaktanten- und Produktseite belief sich, beispielhaft an Platte P2, auf < 3 K. Dieses Verhalten konnte für eine Lastvariation zwischen Faktor 0,75 und 1,1 vom Auslegungspunkt nachgewiesen werden.

Die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Belastung zeigte, dass die thermischen Verluste durch Wärmeleitung und Strahlung konstant waren: Mit zunehmender Belastung war eine geringere Sauerstoffstöchiometrie notwendig, um die Prozesstemperatur zu halten. Für von der Belastung durch Reaktanten unabhängige Aussagen wurden die relevanten Stoffmengenströme (H_2, CO_2, CO) bestimmt, und auf ein Lastäquivalent zu 100 $W_{äq}$ normalisiert. Der nahezu waagrechte Verlauf der H_2-Stoffmenge bestätigte die rein thermische Limitierung (Kapitel 5.1.3) des Umsatzes. Kinetische Kontrolle der CO-Bildung konnte weiterhin erzielt werden: mit zunehmender Belastung fiel der normalisierte Stoffmengenstrom des Kohlenstoffmonoxids.

In Abbildung 39 ist die Zusammensetzung des hierbei gebildeten Reformats dargestellt:

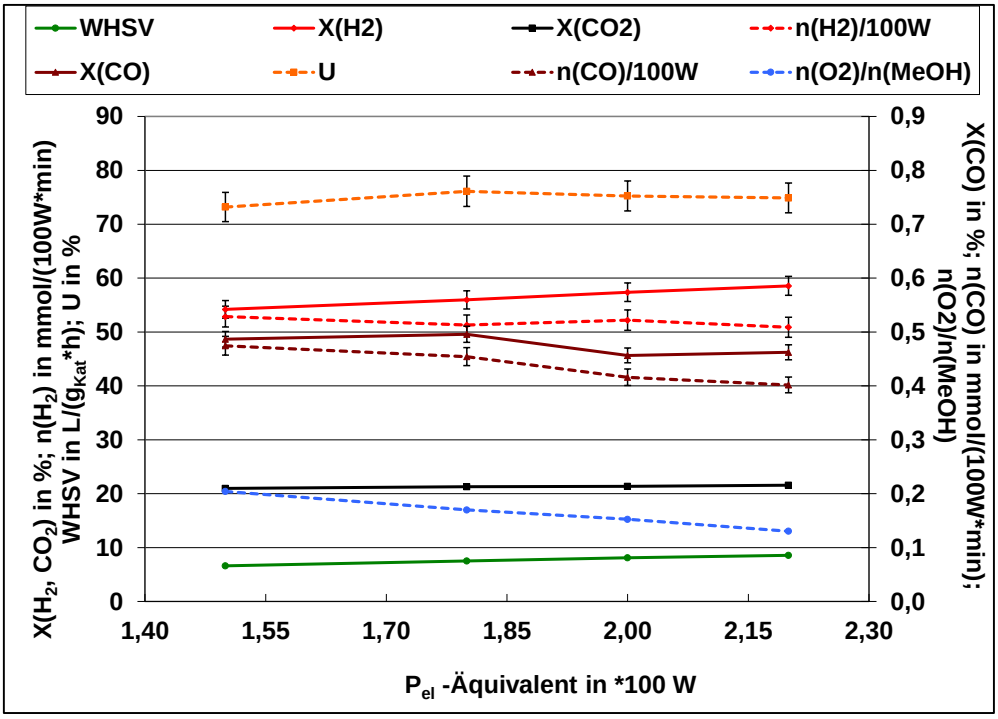


Abbildung 39: Gaszusammensetzungen und -stoffmengen bei Variation der Lastäquivalente gemäß Auslegung: S/C = 1, ϑ= 284°C ± 1 K; gestützt durch katalytischen Brenner – generierte Stoffmengen auf Lastäquivalente zu 100 $W_{äq}$ normalisiert.

Die einzelne Wiederholeinheit zeigte vergleichsweise starken Aktivitätsabfall für Reformierung und CO-Bildung. Trotz Stützung durch den Brenner wurde in Summe über die Reaktoroberfläche Prozesswärme ($\dot{Q}_{Verlust}$ = 20 W_{th}) verloren.

Ergebnisse:

Die Versuchsreihe zur Wiederholeinheit zeigte, dass eine sehr gute Gleichverteilung von Reaktanten und Heizgas in den jeweiligen Halbräumen erzielt wurde. Neben der Homogenität der Stoffstromverteilung konnte bei vom Auslegungspunkt abweichenden Belastungen ein geringer Temperaturgradient erzielt werden. Bei Vergleich zu den Ergebnissen einer identisch mit Katalysator beladenen und gefertigten Einzelscheibe sank der Umsatz signifikant.

Das Ziel, einen normalisierten H_2-Strom von mindestens 70 mmol/(min·100 W) bereitzustellen, konnte wegen des zusätzlich auftretenden Wärmeentzugs (vgl. Kapitel 5.1.2) nicht erfüllt werden. Das für die thermische Stützung der Reformierung benötigte Sauerstoffverhältnis lag somit in sämtlichen Lastpunkten deutlich über dem gemäß Auslegung erzielbaren Wert von $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)$ = 0,085.

Der Nachweis, dass ausreichend Reformat erzeugt und mit den Vorversuchen vergleichbare Aktivität erzielt werden konnte, war an einem Reformer in voller Bauhöhe (ab 1 $kW_{äq}$) zu erbringen. Durch das bessere Verhältnis von Reaktorvolumen zu abstrahlender Fläche sollte hier der Einfluss zusätzlicher Verluste geringer ausfallen und sich das Verhalten dem der Einzelscheiben (Kapitel 5.1.3) annähern.

5.2.3 Versuchsreihen zum Reaktor in voller Bauhöhe

Der entwickelte Reaktor, zur Bereitstellung von Reformat für BZ mit mindestens 1 kW elektrischer Leistung, bestand, gemäß der Charakterisierung der Wiederholeinheit, aus sechs gestapelten Wiederholeinheiten mit zwölf katalytisch aktiven Scheiben. Da die Reaktanten- und Temperaturverteilung innerhalb einer Wiederholeinheit als homogen verteilt angenommen werden konnten, wurde nun deren Staffelung über den Stapel betrachtet. Hierzu wurden Temperaturmessstellen über die Höhe verteilt in ausgewählte Wiederholeinheiten des Stapels eingebracht. Es wurden Ein- und Austritt der Scheibenpaare sowie die Plattenmitten von in Kontakt stehenden Wärmeübertragern überwacht.

Der Reformer wurde analog zur Wiederholeinheit am Teststand vermessen. Die volle Bauhöhe war für die Bildung von Reformat für 1,0 bis 1,2 kW ausgelegt. Diese beiden Lastpunkte wurden bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 280°C untersucht und die Ergebnisse denen der einzelnen Wiederholeinheit gegenübergestellt:

Tabelle 6: Temperaturverteilung bei voller Bauhöhe (1000 - 1200 W) und einzelner Einheit (200 W)

$P_{äq}$	WHSV	$\vartheta(Ref)_{Reakt.}$	$\vartheta(Ref)_{Prod.}$	$\Delta\vartheta$ Reakt./Prod.	ϑ(WÜ)
in W	in L/(g·h)	in °C		in K	in °C
200	8,0 ± 0,6%	275 ± 1	278 ± 1	3 ± 1 K	280 ± 5 K
1000	5,9 ± 0,6%	280 ± 7	276 ± 7	4 ± 1 K	278 ± 8 K
1200	7,0 ± 0,6%	284 ± 7	281 ± 7	3 ± 1 K	284 ± 8 K

Tabelle 6 zeigt die WHSV am Betriebspunkt und die Temperaturverteilung über den jeweiligen Stapel. Das Heizgas konnte, trotz des designbedingt gewollt geringen Druckverlustes, relativ homogen über die sechs Wiederholeinheiten verteilt werden. Es konnte eine Temperaturspreizung von 16 K zwischen wärmstem und kältestem Halbraum erzielt werden. Diese übertrug sich direkt auf die angrenzenden Reformerzonen. Ein Gradient von 14 K wurde registriert. Wie bei der isoliert betrachteten Wiederholeinheit, konnte mit < 3 K ein geringer Temperaturgradient von Reaktanten- zu Produktseite erzielt werden.

Tabelle 7: Gaszusammensetzungen und -menge; Stoffmengenströme auf 100 W-Äquivalente normalisiert

$P_{äq}$	$X(H_2)$	$X(CO_2)$	X(CO)	$\dot{n}(H_2)_{norm.}$	$\dot{n}(CO)_{norm.}$	U
in $W_{äq}$	in %			in mmol/(min·100 W)		in %
200	59,2 ± 2,0	23,7 ± 0,6	0,32 ± 0,01	47,4 ± 3,2%	0,26 ± 3,7%	73,0 ± 2,7
1000	66,0 ± 2,4	23,6 ± 0,5	1,92 ± 0,12	63,7 ± 5,5%	1,85 ± 5,8%	93,5 ± 3,7
1200	65,7 ± 1,7	24,1 ± 0,6	1,41 ± 0,10	62,6 ± 2,7%	1,34 ± 5,2%	92,2 ± 3,7

Wie in Tabelle 7 gezeigt, hatten Veränderungen der WHSV, mit Ausnahme der Entwicklung von CO, nur einen geringen Einfluss. Der auf ein 100 W-Äquivalent normalisierte Wasserstoffstrom blieb bei beiden Lastpunkten unter dem Ziel von 70 mmol/min. Durch die deutlich geringere WHSV und den besseren Wärmeeintrag stiegen CO-Gehalt und normalisierte Stoffmenge über die Ergebnisse der einzelnen Wiederholeinheit an. Der aus der Thermodynamik erwartete Wert > 2% wurde durch das isotherme Plattenreformerkonzept (vgl. Kapitel 2.4.5) weiterhin vermieden. Umsatz und Wirkungsgrad (letzteres: 91 ± 3,6%) waren in erster Näherung unabhängig von der WHSV. Zur Reformierung war durchgängig eine Sauerstoffstöchiometrie von $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)$ = 0,08 ± 1,5% notwendig.

Mit dem Reformer-Modul in voller Bauhöhe konnte wieder die Aktivität einer mit Wärme versorgten, Al-beschichteten Einzelscheibe (vgl. Kapitel 5.1.3) erzielt werden:

Tabelle 8: Vergleich von Einzelscheibe zu Reformermodul

Reaktortyp (Aktivzone mit Al beschichtet)	$\dot{n}(H_2)_{norm.}$	$\dot{n}(CO)_{norm.}$	U
	in mmol/(min·100 W)		in %
Einzelscheibe	64,8 ± 4,3	1,47 ± 0,08	90,0 ± 5,0
Reaktor bis 1,2 $kW_{äq}$	62,6 ± 1,7	1,34 ± 0,07	92,2 ± 3,7

Ergebnisse:

Die Skalierung der Leistungsgröße des Reaktors, über Erhöhung der Anzahl eingesetzter Wiederholungseinheiten, konnte erfolgreich gezeigt werden. Die Temperaturverteilung innerhalb der jeweiligen Ebenen zeigte sich ähnlich zum Verhalten der einzelnen Einheit: Die Reaktion bei Durchtritt durch die einzelnen Scheiben konnte fast isotherm geführt werden. Die Einkopplung von stützender Wärme ermöglichte einer Senkung der Luft-Stöchiometrie auf das Niveau einer zusätzlich beheizten Einzelscheibe. Eine Verschiebung von rein autothermer Reformierung zu einem höheren Anteil an Dampfreformierung wurde erzielt. Umsatz und Freisetzung von Wasserstoff waren jedoch weiterhin durch den thermischen Übergang an der Aluminium-Verteilerschicht limitiert. Die Ausbildung eines in die Aktivzone reichenden Temperaturgradienten konnte trotz zusätzlicher Wärme nicht verhindert werden.

Um den für den Brennstoffzellenbetrieb benötigten H_2-Stoffmengenstrom zu erzielen, war bei Bedarf der Reaktantenstrom linear zu so erhöhen, dass nach Durchlauf der anschließenden CO-Reinigungsstufe ausreichend Wasserstoff bereitgestellt wurde.

5.3 CO-Reinigungs- und Verdampfungsmodul

Der CO-Gehalt im vom Reformer erzeugten Gasgemisch lag bei 1,34% (vgl. Kapitel 5.2.3). Kohlenstoffmonoxid wurde bei Schüßler *et al.* in einer mit Pt spülbeschichteten Reaktorzone (vgl. Kapitel 2.4.3) aus dem Reformat oxidativ auf ca. 750 ppm gesenkt. Für regulären Betrieb einer NT-PEM-BZ waren jedoch 50 ppm gefordert. Für den hier vorgestellten Gasprozessor wurde der Ansatz eines Schüttbettreaktors anhand folgender Kriterien gewählt:

- Die Katalysatormasse kann vollständig zum Prozess beitragen, da sie nicht teilweise in Bindern eingebettet und somit für die Oxidationsreaktion inaktiv ist.

- Bei entsprechend gewählter Partikelgröße des Trägers können die Luftversorgung entlastende, geringe Druckverluste erzielt werden.

- Die Wärme kann über eine direkt in das Schüttgut eingebettete, dünnwandige Struktur aufgenommen werden.

- Durch die Wahl eines vom Reformer separaten Reaktors ist dessen Dimension, und somit Lauflänge der Gase, in erster Instanz nicht durch geometrische Vorgaben anderer Teilprozesse eingeschränkt.

- Beim internen Kaltstart kann durch die geringen thermischen Verluste schnell zumindest lokal die benötigte Betriebstemperatur erreicht werden.

Als mögliche Lösung wurde eine in Katalysatormaterial oder -träger eingebettete Verdampferwendel aus Edelstahl oder Kupfer in Betracht gezogen. Durch Strömungsführung des kühlenden Methanol/Wasser-Gemischs im Gegenstrom sollten die zwei mindestens notwendigen Temperaturzonen ermöglicht werden:

- $\vartheta > 100°C$ in Verbindung mit der Verdampfung der Reaktanten für die quantitative Reinigung von 1% CO auf Gehalte um 300 ppm.

- $\vartheta < 100°C$ für die Feinreinigung im ppm-Bereich in dem die flüssigen Medien auf Verdampfungstemperatur erwärmt werden sollten.

5.3.1 Vorversuchsreihen

In den Vorversuchsreihen wurde der bereits im Reformer genutzte Platin-Katalysator für die Selektive Oxidation eingesetzt und während der, im Rahmen der vorliegenden Arbeit betreuten, Abschlussarbeit von Isleyen vermessen[123]. Es wurden 17,85 g des auf γ-Al_2O_3 geträgerten Katalysators (0,89 g Pt) mit 400 mL dendritischem Kupfer vermischt. Letzteres transportierte die freigesetzte Wärme zur in der Schüttung eingebetteten Verdampfungs-Kapillare und sorgte durch Vergrößerung des durchströmten Volumens für ausreichend Verweilzeit. Die im Verhältnis zum Katalysator geringere Partikelgröße der Matrix sollte, wie in den Reformerscheiben, für dessen ausreichende Fixierung im Schüttgut sorgen.

Eine hohe Temperaturdifferenz zum als Kühlmedium eingesetzten Methanol/Wasser-Gemisch sollte einen lokalisierten und besseren Wärmeübergang erzielen. Die Gaszusammensetzung wurde über NDIR- und WLD-Analytik bestimmt.

Die Voruntersuchungen erfolgten an synthetischem Reformat mit Durchsatz-Äquivalenten zu 200 $W_{äq}$, 500 $W_{äq}$ und 750 $W_{äq}$. Deren Menge und Zusammensetzung wurde aus der Auslegungsrechnung abgeleitet und von Massenflussreglern bereitgestellt. Wasser- und Methanol-Anteile wurden vernachlässigt. Es erfolgte keine Temperierung auf das nach dem Reformer erwartete Niveau.

Tabelle 9: Zusammensetzung und Menge des genutzten synthetischen Reformats

$P_{äq}$	$X(H_2)$	$X(CO)$	$X(CO_2)$	$X(N_2)$	$\dot{V}$ (syn. Ref.)
in W	in %				in nL/min
750	65,8 ± 0,9	1,07 ± 0,04	21,9 ± 0,03	11,2 ± 0,01	18,70 ± 0,28
500	65,6 ± 1,0	1,06 ± 0,04	22,0 ± 0,03	11,4 ± 0,01	12,30 ± 0,19
200	65,6 ± 1,6	1,08 ± 0,06	21,6 ± 0,03	11,8 ± 0,02	5,10 ± 0,11

Nach Kaltstart von Raumtemperatur und Erreichen einer Betriebstemperatur > 150°C am Reaktorausgang, wurden die Flüssigmedien in die Kühlung dosiert. Die Luftstöchiometrie wurde sukzessive bis auf die Mindestmenge für einen stabilen Betrieb erhöht.

Zusammenfassende Ergebnisse der Vorversuche zur CO-Reinigung:

In den Vorversuchsreihen wurde der Einsatz von Schüttbetten zur Abreinigung des in der Auslegung angenommenen CO-Gehalts von 1,07% im trockenen Reformat betrachtet. In einem Schüttbett aus Pt-Katalysator und dendritischem Kupfer als Matrix, konnte der exotherme Prozess der selektiven CO-Oxidation schnell von Raumtemperatur aus gestartet werden. Um Nachteile des Schüttbettprinzips (vgl. Kapitel 2.4.1) zu mindern, wurde dieses durch eine den Wärmehaushalt regulierende Verdampfungskühlung für das Methanol/Wasser-Gemisch erweitert.

Die freigesetzte Wärme wurde durch das Katalysatorbett schnell und über kurze Strecken im Gegenstrom an die Kühlkapillare des Verdampfers übertragen.

Hierdurch konnten in einem gemeinsamen Reaktionsraum, ohne den Einsatz eines zwischengeschalteten externen Wärmeübertragers, zwei Temperaturstufen der selektiven Oxidation realisiert werden: In der Ebene um 170°C wurden die hohen CO-Gehalte unter Verdampfung des Methanol/Wassergemischs umgesetzt. Im anschließenden Reaktorteil wurde der restliche CO-Gehalt bei 100°C auf 300 ± 6 ppm gesenkt. Die notwendige Kühlung erfolgte hier durch den Eintrittsbereich der Flüssigdosierung.

Durch Einsatz eines nachgeschalteten, kommerziellen Katalysators zur selektiven Methanisierung konnte der CO-Anteil erfolgreich auf 41 ± 2 ppm gesenkt werden. Diese Mengen werden in aktuellen, für Reformat geeigneten Brennstoffzellen bei anodenseitiger Luftdosierung (air bleed) toleriert. Um die Aktivität der SelMeth-Stufe sicherzustellen mussten die Medien im Gleichstrom zugeführt werden.

Das grundlegende Konzept der Verdampfungskühlung einer SelOx-Stufe durch flüssiges Methanol/Wasser-Gemisch konnte erfolgreich gezeigt werden. Die selbst zubereiteten Schüttungen wiesen einen, für Kleinsysteme nicht praktikablen Druckverlust im Bereich von 0,6 bar auf.

Eine Vergröberung des Schüttbetts war aufgrund des verzeichneten Katalysatoraustrags nicht zielführend, sodass ein geänderter Ansatz (Kapitel 5.3.2) notwendig wurde.

5.3.2 Schüttbettkonzept mit kommerziellem Katalysator

Die Funktion des Grundkonzepts konnte erfolgreich gezeigt werden. Für den Einsatz in einem effizienten Gasprozessor war der hierin verursachte Druckverlust entscheidend zu mindern. Hierzu wurde der Einsatz eines kommerziell verfügbaren SelOx-Katalysators (SelOx-2, BASF) mit entsprechend großen Partikeln erwogen. Das Aktivmaterial war auf keramischem Träger (kugelförmig, 2 - 3 mm Durchmesser) fixiert. Die geometrischen Voraussetzungen wie sie in den abschließenden Vorversuchsreihen festgestellt wurden waren hier somit erfüllt. Gemäß der Herstellerangaben war der Katalysator für Hochtemperatur- sowie Niedertemperatur-Reinigungsstufen bei einer Stöchiometrie $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO) = 3$ in einem adiabaten Schüttbett vorgesehen:

Tabelle 10: Angaben des Herstellers zum Einsatz des Katalysators SelOx-2

Prozessstufe	ϑ(Prozess)	GHSV	$X(CO)_{ein}$	$X(CO)_{aus}$
	in °C	in 1/h	in %	in ppm
Primäre SelOx	180 - 210	10000 - 15000	0,3	200 - 300
Sekundäre SelOx	100 - 110	8000	0,05	< 20

Den Reformer für Methanol verließen CO-Gehalte um $1\%_{mol}$, also mehr als die dreifache spezifizierte Konzentration. Die freigesetzte Wärme hatte sich demnach auf 1/3 des Referenz-Volumenstroms und somit stärkerer Temperaturerhöhung zu verteilen. Durch aktive Kühlung des Schüttbetts war zu zeigen, dass die über der Spezifikation liegenden Eingangskonzentrationen erfolgreich gereinigt werden konnten.

<u>Charakterisierung mit simuliertem Reformat:</u>

Zur Charakterisierung der kommerziellen Aktivmaterialien wurde durch die, im Rahmen der vorliegenden Arbeit betreute, Abschlussarbeit von Mohanta ein Rohrreaktor für ein 200 W-Äquivalent aufgebaut und vermessen[122]. Die hierbei aufgenommenen Datensätze wurden für die vorliegende Arbeit neu interpretiert.

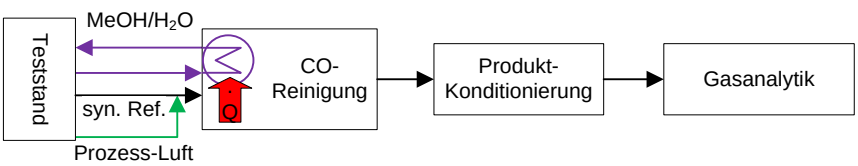


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung des Schüttguts

Die Kühlung erfolgte durch den zugehörigen Volumenstrom des Methanol/Wasser-Gemischs in einer Kupferkapillare mit 50 ± 1 cm² Übertragerfläche. Diese kam in 85 ± 0,5 mL (32,7 ± 0,1 g) des Katalysators zu liegen (Abbildung 40).

Die Erkenntnisse aus dem Betrieb der einzelnen Wiederholeinheit des Reformers (5.2.2), sowie die Aufnahme einer Stufe zur selektiven Methanisierung, wurden im zur Auslegung genutzten Modell (Kapitel 3.3.2) verarbeitet und dieses erweitert. Die Abweichungen der Reaktantenströme wurden in den weiteren Versuchsreihen berücksichtigt:

Tabelle 11: Zusammensetzung und -menge des simulierten Reformats für ein Äquivalent zu 200 W

$P_{äq}$	$X(H_2)$	$X(CO_2)$	$X(CO)$	$X(N_2)$	$\dot{V}_0$ (syn. Ref)
in $W_{äq}$	in %				in nL/min
200	68,4 ± 0,3	23,3 ± 0,1	1,08 ± 0,04	7,3 ± 0,1	4,59 ± 0,02

Zur erfolgreichen Reinigung der CO-Anteile musste die GHSV im Vergleich zu den Herstellerangaben gesenkt werden, sodass die Belastung - $\dot{n}(CO)/g(Katalysator)$ - innerhalb der Spezifikation verblieb.

Tabelle 12 zeigt die am Auslegungspunkt des Reaktors erzielbare Reinigungsleistung und hierbei vorliegenden Rahmenbedingungen.

Tabelle 12: Reinigungsleistung der SelOx-Schüttung (CO-Gehalt - Stöchiometrie - Raumgeschwindigkeiten)

$P_{äq}$	$X(CO)_{aus}$	$\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)$	GSHV	WHSV	$\vartheta(Reaktanten)_{aus}$[122]
in $W_{äq}$	in ppm	/	in 1/h	in L/(g·h)	in °C
200	184 ± 7	3,5 ± 5,0%	3820 ± 1,0%	9,9 ± 1,1%	73 ± 3

Durch die nicht näher bestimmte, aber im Verhältnis zu Kupfer deutlich geringere, Wärmeleitfähigkeit des keramischen Trägermaterials wurde weniger Wärme aus dem Katalysatorbett an die Kühlwendel transferiert. Um die Schüttung im Bereich der vom Hersteller definierten Prozesstemperaturen zu halten, musste im Vergleich zu den Vorversuchen (Kapitel 5.3.1) deutlich weniger Luft zugegeben werden. Vollständige Verdampfung der Reaktanten wurde nicht erzielt. Eine den Wirkungsgrad steigernde Vorwärmung des Reaktantenstroms durch einen Wärmeübertrager konnte bei keramisch geträgerten Schüttungen ebenfalls nicht realisiert werden, da diese den Wärmeaustrag weiter senken würde.

Analog zu den Vorversuchsreihen wurde die SelOx-Schüttung um eine abschließende SelMeth-Stufe zur weiteren Senkung des Kohlenstoffmonoxid-Anteils erweitert. 27,0 ± 0,5 mL (50,0 ± 0,1 g) kommerziell verfügbaren Katalysators (COP-03, BASF) wurden eingesetzt.

Wie in Tabelle 13 zusammengefasst, konnte ähnlich zu den Vorversuchsreihen ein positiver Beitrag durch den Einsatz einer sekundären SelMeth-Stufe erzielt werden:

Tabelle 13: Lastvariation SelOx-2 mit COP-03 (CO-Gehalt - Stöchiometrie - Raumgeschwindigkeiten)

$P_{äq}$	$X(CO)_{aus}$	$\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)$	GSHV(SelOx)	GSHV(SelMeth)	$\vartheta(\text{Reaktanten})_{aus}$
in $W_{äq}$	in ppm	/	in 1/h		in °C
200	7 ± 2	3,3 ± 5,0%	3784 ± 1,0%	11552 ± 1,0%	74 ± 1

Im von Mohanta betrachteten Lastbereich konnte der CO-Anteil im Reformat unter 10 ppm gehalten werden[122]. Trotz Überschreiten der idealen GHSV in der SelMeth-Schüttung (> 7000 1/h) konnte diese bei ϑ(SelMeth)= 154 ± 1°C genug CO entfernen.

<u>Validierung mit Reformat einer Wiederholeinheit:</u>

Die Reinigungsleistung der kommerziellen Katalysatoren wurde bisher mit trockenem, simuliertem Reformat unter Verzicht einer vollständigen Verdampfung gezeigt. Das Verhalten bei Betrieb mit realem Reformat, wie es eine Wiederholeinheit bereitstellte (Kapitel 5.2.2), wurde folgend betrachtet. Hierzu wurde in der betreuten Arbeit der CO-Reinigungsreaktor mit dem Reformer und dem katalytischem Brenner gekoppelt und vermessen[122]:

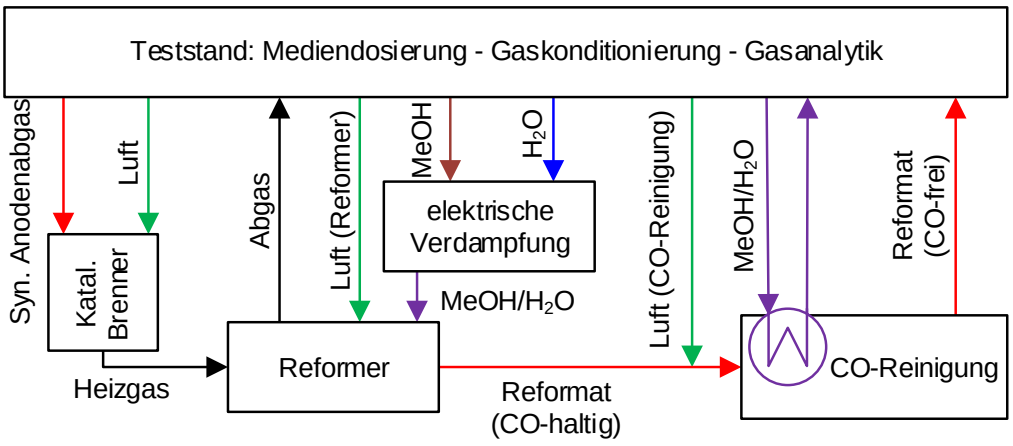


Abbildung 41: Schematischer Versuchsaufbau der Validierung mit realem Reformat

Bei nominellem Lastpunkt des Reformers (Tabelle 14) konnte das freigesetzte Reformat im zweistufigen Schüttbett (Tabelle 15) auf 25 ± 5 ppm CO gereinigt werden:

Tabelle 14: Betriebsdaten des Reformers bei Bereitstellung realen Reformats für die CO-Reinigung

$P_{äq}$	WHSV(Reformer)	$\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)$	$\vartheta(Reformer)_{aus}$	$X(CO)_{aus}$	U
in $W_{äq}$	in L/(g·h)	/	in °C	in %	in %
200	8,05 ± 0,7%	0,14 ± 1,5%	279	0,50 ± 0,01	73,6 ± 2,7

Tabelle 15: Reinigungsleistung der SelOx/SelMeth-Schüttung bei Versorgung durch eine Wiederholeinheit

$P_{äq}$	$X(CO)_{aus}$	$\vartheta(SelOx)_{ein}$	$\vartheta(SelOx)_{aus}$	$\vartheta(SelMeth)$	$\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)$
in $W_{äq}$	in ppm	in °C			/
200	25 ± 5	151 ± 3	86 ± 4	114 ± 2	3,9 ± 6,0%

Im Vergleich zu den Versuchsreihen mit synthetischem Reformat sank die Selektivität für die Umsetzung von CO. Wegen des warmen Reaktantenstroms stieg der Anteil des verbleibenden Kohlenstoffmonoxids an, obwohl deutlich geringer CO-Gehalte zugeführt wurden:

Tabelle 16: Vergleich der Reinigungsleistung

Gasquelle	$X(CO)_{ein}$	$\vartheta(Reformer)$	$X(CO)_{aus}$
	in %	in °C	in ppm
simuliert (Teststand)	1,08 ± 0,04	30	7 ± 2
real (Reformer)	0,50 ± 0,01	279	25 ± 5

<u>Ergebnisse der Versuchsreihen zu kommerziellen Schüttungen im 200 W-Maßstab:</u>

Durch Wechsel von in Kupfermatrix immobilisiertem Platin der Vorversuche auf aktuelle, kommerziell verfügbare Katalysatoren für die selektive Oxidation und Methanisierung, konnte eine Senkung des Druckabfalls auf < 50 mbar erzielt werden. Durch aktive Kühlung der SelOx-Schüttung konnte Reformat mit höherer CO-Konzentration als vom Hersteller spezifiziert auf Gehalte im niedrigen ppm-Bereich gereinigt werden.

Der Einsatz einer sekundären Stufe in Form einer selektiven Methanisierung senkte den CO-Gehalt auf von NT-PEM-Brennstoffzellen nutzbare Gehalte um 7 ± 2 ppm.

Validierungsversuche desselben Reaktors mit vom Reformer bereitgestelltem Reformat ($X(CO)$= 0,5 ± 0,1%$_{mol}$) zeigten, dass trotz Wegfall idealisierender Bedingungen für Brennstoffzellenbetrieb ausreichend gereinigtes Produktgas bereitgestellt werden konnte.

Eine Erhöhung der Eintrittstemperatur des zu reinigenden Gases von Raumtemperatur auf > 200°C minderte die Reinigungsleistung um +18 ppm auf 25 ± 5 ppm CO.

Durch die keramische Trägerstruktur und Grobkörnigkeit der Katalysatoren wurde die Verdampfungskapillare unzureichend mit Wärme versorgt. Das Methanol/Wasser-Gemisch konnte lediglich bei 74 ± 2°C teilverdampft werden.

5.3.3 Skalierung der CO-Reinigung auf eine Größenordnung zu bis 1,2 kW

Der zu entwickelnde Mikro-Gasprozessor war zu einer Größenordnung von 1 $kW_{äq}$ konzipiert. Das Feinreinigungskonzept für CO, wie es für das Reformat einer einzelnen Wiederholeinheit erstellt wurde, war hierzu entsprechend zu skalieren. Der Reformer in voller Bauhöhe stellte die fünf- bis sechsfache Menge Reformat bereit (23,0 bis 27,5 nL/min). Bei linearer Skalierung der Schüttungen für SelOx und SelMeth, gleichbedeutend mit zum 200 $W_{äq}$-Muster konstanten Raumgeschwindigkeiten, bedeutete dies den Einsatz im Bereich von:

Tabelle 17: Katalysatorbeladung des CO-Reinigungsreaktors für bis zu 1,2 $kW_{äq}$

Prozessstufe	Volumen in mL	Masse in g	GHSV in 1/h	WHSV in L/(g·h)
SelOx	425 – 510	163,5 – 196,2	> 3250	> 8,4
SelMeth	135 – 162	250 – 300	> 10200	> 5,5

Die Katalysatoren waren so in einen Reaktor einzubringen, dass die Dimensionen der Geometrie nahe denen des Reformers verblieben. Beide Reaktoren sollten nach Grundcharakterisierung gemeinsam in einem isolierenden Gehäuse bei möglichst geringem Volumen betrieben werden. Das Schüttgut wurde innerhalb eines flachen Reaktors in Mäandern geführt (Abbildung 42). Hierdurch konnte ein Gesamtvolumen von 700 mL (einschließlich der 70 mL Totvolumen von Ein- und Auslass) erzielt werden:

Die spiralförmig gewundene Kühlkapillare aus Kupfer mit 240 cm^2 Übertragerfläche wurde in die SelOx-Schüttung platziert. Sie konnte wahlweise in Gleich- oder Gegenstromprinzip betrieben werden.

In dieser Konfiguration konnte lediglich vom Teststand bereitgestelltes, synthetisches Reformat für 1,0 $kW_{äq}$ mit bis zu 0,5% CO auf Gehalte um 62 ± 2 ppm gereinigt werden[124]. Hierbei konnte kein Restsauerstoff (< 10 ppm) mehr detektiert werden.

Als Grund für die verminderte Reinigungsleistung wurde Sauerstoffmangel im für selektive Reinigung verantwortlichen Segment vermutet.

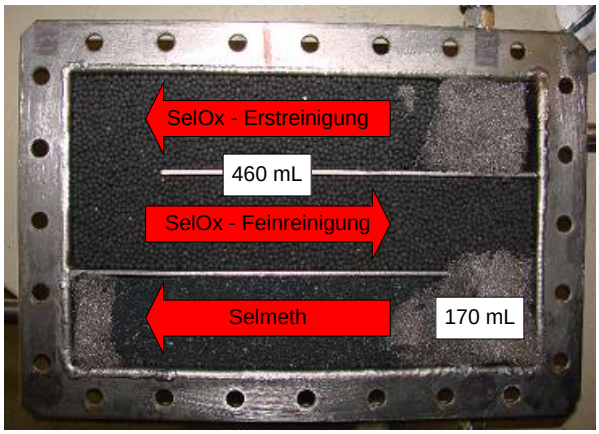


Abbildung 42: CO-Reinigungsreaktor in voller Baugröße (SelOx + SelMeth)

<u>Versuchsreihen mit Reformat aus dem Reformer-Modul für bis zu 1,2 $kW_{äq}$:</u>

Der Versuchsaufbau am Teststand entsprach weitestgehend dem, wie er zur Validierung im Maßstab zu 200 $W_{äq}$ (Abbildung 41) genutzt wurde. Die Dosierung der Luft zur CO-Reinigung wurde um eine manuell zu bedienende Zweigstelle erweitert. Bei Bedarf konnte ein Teil des Luftstroms zu den letzten 40 mL der SelOx-Schüttung umgeleitet werden. Die Grundcharakterisierung erfolgte mit Reformat des Reformermoduls für bis zu 1,2 $kW_{äq}$. Der Reformer konnte über die Versuchsreihen konstant bei Maximallast betrieben werden. Dessen relevanten Parameter sind in Tabelle 18 und Tabelle 19 zusammengefasst:

Tabelle 18: Betriebsparameter des Reformers für 1,2 $kW_{äq}$ bei Validierung der CO-Reinigung

WHSV	$\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)$	$\vartheta(Ref)_{Reakt.}$	$\vartheta(Ref)_{Prod.}$	$\Delta\vartheta$ Reakt./Prod.	$\vartheta(WÜ)$
in L/(g·h)	/	in °C		in K	in °C
7,1 ± 0,6%	0,08 ± 1,5%	282 ± 7	280 ± 7	-2	283 ± 8 K

Der Reformer konnte durch die Stützung des Brenners weiterhin zur Dampfreformierung verschoben und im Bereich von 280°C betrieben werden.

Tabelle 19: Zusammensetzung des vom Reformer für 1,2 $kW_{äq}$ bereitgestellten Reformats

$X(H_2)$	$X(CO_2)$	X(CO)	$\dot{n}(H_2)_{norm.}$	$\dot{n}(CO)_{norm.}$	U
in %			in mmol/(min·100 W)		in %
62,9 ± 2,1	24,3 ± 0,7	0,85 ± 0,03	59,5 ± 1,9	0,80 ± 0,03	88,8 ± 4,3

Auffallend war der zum vorherigen Betrieb abfallende Umsatz von 91,0 ± 3,6% (Kapitel 5.2.3) auf 88,8 ± 4,3%. Dieser konnte über den Vergleich der über die Reformerscheiben aufkommenden Druckabfälle als kontinuierlich voranschreitende mechanische Degradation im Reformerstapel erklärt werden. Die Dichtigkeit des Übergangs von Halterungsplatten zur porösen Zone nahm ab, der über den Scheiben anfallende Druckverlust mit ihr. Bei den Vorversuchsreihen wurden hier 300 ± 10 mbar gemessen; bei der Parametrierung der CO-Reinigung hingegen 270 ± 20 mbar. Ein Teil des Reaktantenstroms umfloss vermehrt die betreffenden Scheiben, statt durch sie unter Reaktion hindurchzutreten. Hierdurch sank der Umsatz wie auch die Menge der Produktgase. Der CO-Anteil war hiervon überproportional betroffen, da sich der Zustand weiter vom Punkt vollständigen Umsatzes entfernte und somit eine zentrale Triebkraft für die vermehrte Katalyse der Rückreaktion der Wassergas-Shift gemindert war[21,22].

In Abbildung 43 ist der Einfluss des Sauerstoffverhältnisses bei ausschließlicher Luftdosierung am Eingang der SelOx-Schüttung gezeigt:

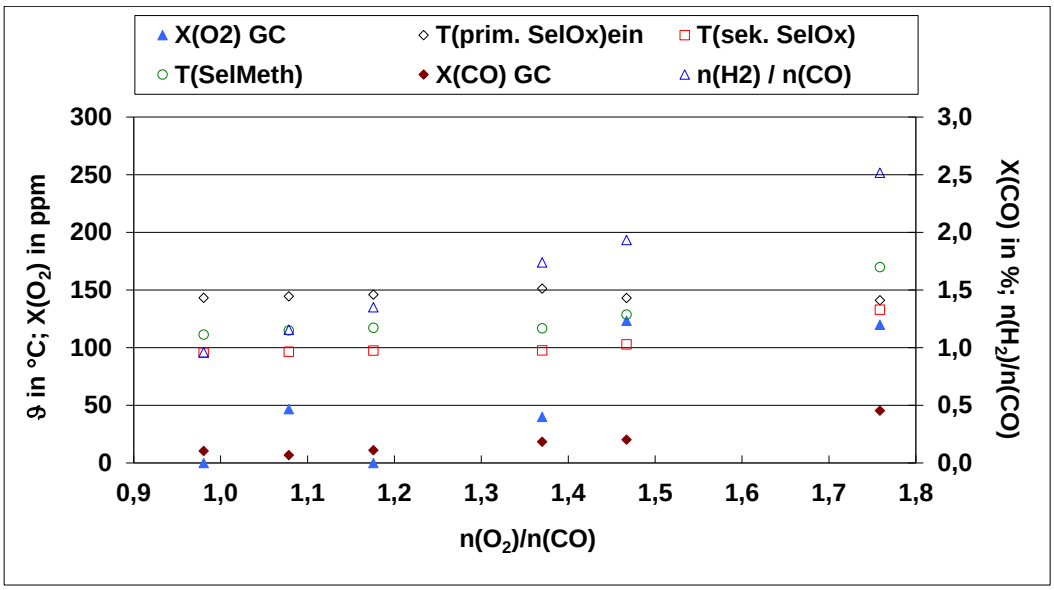


Abbildung 43: Einfluss der Luftzufuhr zur primären SelOx-Stufe

Durch die Kühlung des Schüttguts mit Methanol/Wasser-Gemisch im Gleichstromprinzip konnte die hohe Reformat-Temperatur des Reformerausgangs bereits am Reaktoreintritt der CO-Reinigung abgefangen werden ($T(prim.\ SelOx)_{ein}$ bei 145 ± 3°C). Sauerstoff wurde, bis auf Spuren um 100 ppm, vollständig umgesetzt. Eine Erhöhung der Luftstöchiometrie ließ den CO-Gehalt kontinuierlich steigen, statt ihn weiter zu senken. Dieses Verhalten war

auf die unzureichende Abfuhr der freigesetzten Wärme aus dem keramischen Schüttbett des letzten Segmentes zurückzuführen. Es erwärmte sich trotz verhältnismäßig geringer Sauerstoffverhältnisse ($\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO) < 3$) auf über 100°C. Dies war für eine einstufige Reinigung auf < 50 ppm rein über selektive Oxidation zu hoch; eine Aktivierung der SelMeth-Stufe erfolgte nicht.

Eine rein durch Sauerstoff-Mangel bedingte Limitierung des CO-Umsatzes konnte durch zusätzliche Dosierung von geringen Mengen Luft über den sekundären Einlass widerlegt werden: Der Hauptteil der SelOx-Schüttung wurde zunächst mit einem Sauerstoffverhältnis $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO) = 1{,}08 \pm 3\%$ betrieben; der CO-Gehalt pendelte sich bei 680 ± 14 ppm ein. Nach Zugabe eines Luft-Äquivalents von $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)_{ein} = 0{,}10 \pm 3\%$ in den sekundären Teil des SelOx-Schüttbetts, stieg der CO-Gehalt trotz zusätzlicher Luftmengen, aufgrund des dortigen lokalen Temperaturanstiegs auf 923 ± 20 ppm an.

<u>Geometrische Erklärung:</u>

Der Temperaturanstieg entlang des Schüttbetts war nur zum Teil auf die vermehrte Co-Oxidation von Wasserstoff – in Abbildung 43 als Verhältnis $n(H_2)/n(CO)$ – zurückzuführen: In den Verifikationsversuchen zu den verwendeten kommerziellen Katalysatoren konnte Kohlenstoffmonoxid bei deutlich höheren Temperaturgradienten und Luftmengen ausreichend entfernt werden. Die Ursache wurde im thermischen Kontakt zu benachbarten Mäandern gefunden. Wie in Abbildung 44 gezeigt, wurde ein die Feinreinigung störender Wärmefluss aus der physisch direkt benachbarten Erstreinigungszone vermutet. Ein Hotspot setzte unter Verbrauch des Großteils des Sauerstoffs Wasserstoff und CO um.

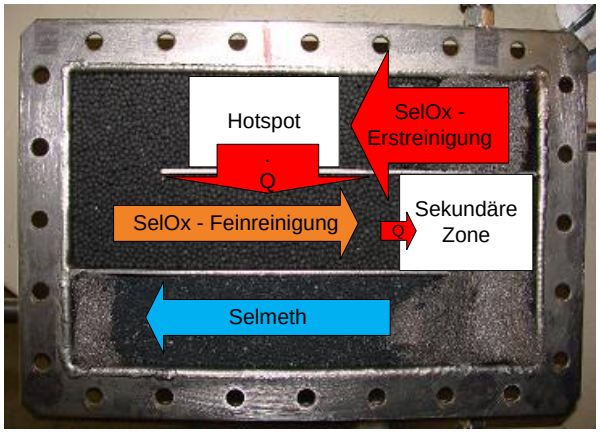


Abbildung 44: Störende Wärmeflüsse im CO-Reinigungsreaktor

Die hier freigesetzte Wärme wurde über die dort platzierte Absorberkapillare nicht ausreichend abgeführt, sodass eine fast adiabate Temperaturerhöhung erfolgte. Die trennende Edelstahlwandung wies ausreichend Fläche auf, um die Wärme an den Gasstrom auf Seiten der Feinreinigungszone zu übertragen. Durch die verhältnismäßig niedrige Wärmekapazität der Gase reichte bereits ein geringer Wärmestrom aus, um die Temperatur des dort befindlichen Gasgemischs lokal über das für CO-Reinigung benötigte Niveau steigen zu lassen. Die Zugabe zusätzlicher Luft in die sekundäre SelOx-Zone vergrößerte den Temperaturanstieg zusätzlich.

Um eine ausreichende Reinigungsleistung zu erzielen wurde die Feinreinigungszone zusammen mit der SelMeth-Schüttung in einen getrennten Reaktor (Abbildung 45) eingebracht.

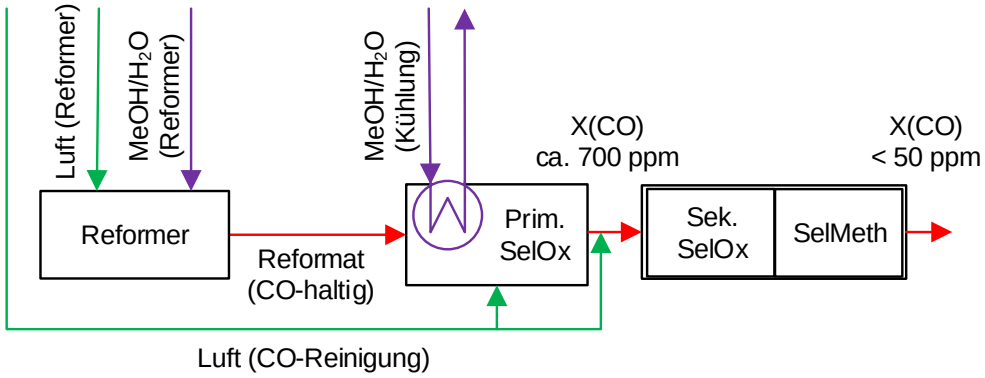


Abbildung 45: Schematischer Versuchsaufbau mit sekundärem Reaktor

Hierdurch wurde der störende Wärmetransport vom bisher benachbarten Hotspot unterbunden. Durch ausreichend geringe Luftdosierung vor dem Sekundär-Reaktor konnte ein definierter, adiabater Temperaturanstieg eingestellt werden. Dieser sollte die Funktion der sekundären SelOx-Stufe nicht beeinträchtigen, die SelMeth-Stufe jedoch ausreichend aufheizen, sodass diese aktiviert wurde.

Durch die Auslagerung der Feinreinigungszone und SelMeth-Stufe konnte das Ziel einer Reinigung auf X(CO) < 40 ppm erzielt werden:

Tabelle 20: CO- und CH_4-Gehalt sowie Raumgeschwindigkeiten am nominellen Betriebspunkt

$X(CO)_{aus}$	$X(CH_4)_{aus}$	GSHV(prim. SelOx)	GSHV(sek. SelOx)	GSHV(SelMeth)
in ppm	in ppm	in 1/h		
19 ± 9	231 ± 12	3723 ± 1%	38928 ± 1%	9152 ± 1%

Als für die verbesserte Reinigungsleistung relevanten Parameter konnten mehrere Punkte aufgezeigt werden: Die Beseitigung der Sauerstoffunterversorgung sowie die sich einstellende Eintritts- und Betriebstemperatur des sekundären Reaktors. Durch dieselbe Mengen an Luft wie zuvor ($\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)_{ein}$= 0,10 ± 3%) konnte in der zweiten SelOx-Schüttung weiteres CO entfernt werden.

Die Prozesswärme brachte den SelMeth-Katalysator in den aktiven Bereich, sodass dieser als abschließende Stufe zur Reinigung beitragen konnte. Reformer und SelOx-Stufen konnten als Quellen der Methan-Anteile ($X(CH_4)$ = 231 ± 12 ppm) ausgeschlossen werden, da bei deren gesonderter Prüfung keine Entwicklung von Methan nachgewiesen wurde.

$\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)$	ϑ(prim. SelOx)$_{ein}$	ϑ(prim. SelOx)$_{aus}$	ϑ(sek. SelOx)	ϑ(SelMeth)
/	in °C			
1,37 ± 6%	165 ± 2	84 ± 2	111 ± 2	144 ± 1

Die vom Bereich des Hotspots übertragene Wärme konnte über die Wände des nun leeren dritten Mäanders zum Teil thermisch abgestrahlt werden, bevor das Gas die sekundäre Stufe erreichte.

Der hier erzielte Gradient von 84°C am Eingang der sekundären SelOx, zu deren ungefährem Betriebspunkt bei 111°C in der Mitte der Schüttung, reichte aus, um auf der Strecke wieder ausreichend selektiv zu reinigen.

Ergebnisse des skalierten CO-Reinigungs-Reaktors für bis zu 1,2 $kW_{äq}$ Reformat:

Die entwickelten Reaktoren näherten sich, unter idealen Laborbedingungen, an die in der Auslegung an das Reformat festgesetzten Größenordnungen von H_2-Menge und CO-Gehalt an. Die festgestellten Abweichungen konnten im Wesentlichen auf folgende Punkte zusammengeführt werden:

Thermische Verluste mussten trotz Isolation kompensiert werden und minderten die theoretisch erzielbare Effizienz des gekoppelten Systems.

Die vollständige Verdampfung konnte durch die Nutzung keramisch geträgerter, kommerzieller Katalysatoren im CO-Reinigungs-Modul nicht erzielt werden, da die unzulängliche Wärmeleitung keinen ausreichenden Wärmetransport zuließ.

Die SelOx-Stufe konnte in Abweichung zur Auslegung hierdurch nicht mit ausreichend H_2-Co-Oxidation betrieben werden, da die resultierende Temperaturerhöhung die CO-Reinigungsleistung zusammenbrechen ließ. Im Umkehrschluss erzwang das erwähnte Verhalten eine sehr selektive Prozessführung. Die Reinigung erfolgte bei $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)= 1{,}37 \pm 6\%$ statt des vom Hersteller veranschlagten Verhältnisses von $\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO)= 3$.

Die Wahl einer thermisch verbundenen Mäanderstruktur für den Reaktor der CO-Reinigung erwies sich als ungenügend, um eine einfache, für 200 $W_{äq}$ nachgewiesen funktionierende Prozessstufe für 1,0 bis 1,2 $kW_{äq}$ zu realisieren. Wärmeleitung aus dem Hotspot des Eintrittsbereichs in die Feinreinigungszone unterband die weitere Senkung des CO-Gehalts. Nach Auslagerung des betroffenen SelOx-Segments und der angeschlossenen SelMeth-Stufe konnte wieder Reformat mit von NT-PEM-Brennstoffzellen tolerierten CO-Gehalten von unter 50 ppm generiert werden.

Der Druckverlust der CO-Reinigungsstufe konnte auf die Größenordnung 120 mbar reduziert werden. Dieses Druckniveau kann bereits durch effizient arbeitende Membranpumpen bereitgestellt werden.

5.4 Qualifizierung an einem Funktionsmuster des Gasprozessors

Ein Verbund der Einzelmodule zu einem Gasprozessor unterliegt im Vergleich zur Einzelcharakterisierung zusätzlichen Bedingungen. Neben äußeren Einflüssen, wie dem Verhalten konventioneller Mediendosierungen und deren Regelung, können die Reaktoren durch ihre räumliche Nähe in einem effizienter isolierten und kompakten Aufbau mit kurzen Gaspfaden stärker aufeinander einwirken.

Die Problematik der unzureichenden Verdampfung im CO-Reinigungsreaktor war im Systemkontext zu betrachten. Als praktikable Lösung, und in weiterer Abweichung zur Systemanalyse, wurde die Verdampfungskapillare nach der CO-Reinigung (L= 300 cm ± 10 cm) verlängert. Der Reaktantenstrom wurde darin zusätzlich über den Außenmantel des katalytischen Brenners geführt. Hier abgestrahlte Wärme sollte zumindest zum Teil genutzt werden, um das Defizit der Verdampfung zu mindern.

Um das Verhalten unter diesen, vom Laborbetrieb abweichenden, Betriebsbedingungen untersuchen zu können, wurde der technische Aufbau des Funktionsmusters konzipiert, aufgebaut und im Betrieb analysiert.

5.4.1 Systemtechnischer Aufbau und Peripherie des Gasprozessors:

Komponenten der Peripherie (BoP):

Die für den Gasprozessor ausgewählten Komponenten wurden in der Arbeit von Konrad auf ihre systemtechnisch relevanten Parameter hin vermessen[124]. Diese Arbeit wurde im Verlauf der hier vorgelegten Dissertation betreut. Der in diesem Kapitel beschriebene systemtechnische Aufbau basiert im Wesentlichen auf dieser Arbeit. Bedingt durch die vorliegenden Druckabfälle in den einzelnen Funktionseinheiten (0,1 bis 0,4 bar) kamen Membranpumpen für die Reaktantendosierung zum Einsatz. Die benötigten Förderleistungen aller Pumpen konnten bei einer Leistungsaufnahme zwischen ca. 30 W im Normalbetrieb und ca. 50 W im Startbetrieb erzielt werden (siehe Tabelle 21). Neben der Medienversorgung waren zusätzliche Ventile für den Systemkaltstart (Bypass des Brennstoffzellen-Stapels) und die Einstellung der Luftstöchiometrie des Brenners notwendig. Zusammen mit dem Steuerungsmodul USB-6343 von National Instruments (elektrischer Verbrauch ca. 30 W) war ein parasitärer Verlust durch die BoP zwischen ca. 90 und ca. 110 W zu erwarten.

Bei einer Leistungsabgabe des BZ-Stapels von 1,2 kW entsprach das 7,5 bis 9,2% der freigesetzten elektrischen Leistung; wobei nur 2,4 bis 4,4% auf die Mediendosierung abfielen.

Tabelle 21: Durch Pumpen abzudeckende Volumenströme und maximale Leistungsaufnahme

Dosierungsstelle	Fluss	bei Δp	Anmerkung	P_{el} in W
Premix-Versorgung	bis 20 mL/min	max. 0,8 bar	Für ca. 1,3 kW	< 2
Luftversorgung Reformer	bis 25 nL/min	max. 0,8 bar	Einschl. Kaltstart	< 46
Luftversorgung Feinreinigung	bis 5 nL/min	max. 0,4 bar	Einschl. Kaltstart	< 6

In einer Packaging-Studie konnte gezeigt werden, dass die BoP-Komponenten trotz Überdimensionierung lediglich neun Liter Bauraum benötigten (Abbildung 47[124]).

3D-Komponentenanordnung:

Die Kernkomponenten – hier: Reformer, CO-Reinigungsmodul und katalytischer Brenner – sowie mechanische Sicherheitselemente (Überströmventile) konnten räumlich kompakt in einem thermisch isolierten Raum von ca. 36 Litern untergebracht werden:

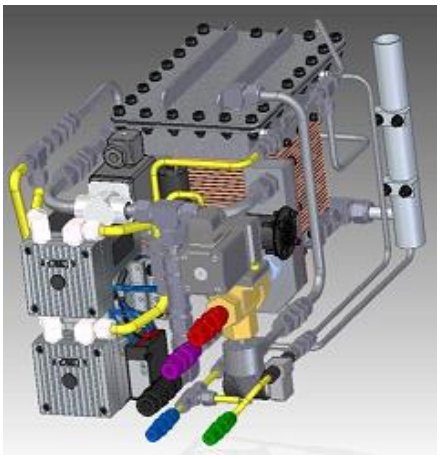


Abbildung 46: Gasprozessor (ohne Steuerung) [121]

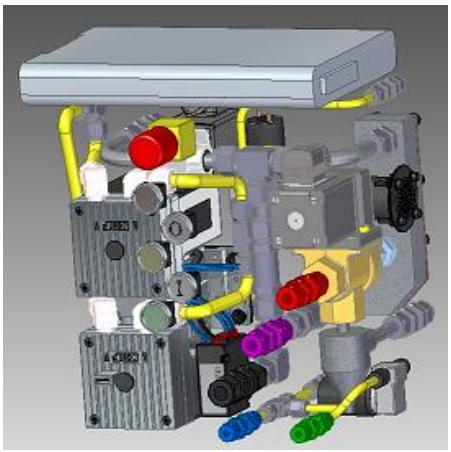


Abbildung 47: BoP-Kompartment[121]

In Summe konnte der Gasprozessor, in Abbildung 46 ohne Verkleidung dargestellt, in einem Gesamtvolumen von 44 Litern untergebracht werden. Bei Aufweitung der Definition des Gasprozessors auf Startbatterien und Leistungselektronik wurden weitere fünf Liter veranschlagt. Der Tank für das Methanol/Wasser-Gemisch wurde nicht berücksichtigt, da dessen Volumen von der angestrebten Anwendung und deren Laufzeit bestimmt wird.

Aufbau des Gasprozessors als Wandsystem:

Die BoP-Komponenten wurden nicht hochintegriert verbaut, da weder Zuverlässigkeit noch das exakte Zusammenspiel im System bekannt waren. Basierend auf der angefertigten Studie[124] wurde der Reaktoren-Bauraum (Hot-Box) umgesetzt.

Von der Steuerung des Gasprozessors wurden lediglich die Signale der für einen Betrieb wichtigen Sensorik für Druck und Temperatur erfasst. Die sukzessive Teil-Automatisierung des Gasprozessors erfolgte nur über diese Daten. Im Funktionsmuster war darüber hinaus zusätzliche, für den Regelbetrieb nicht relevante Sensorik verbaut. Hierüber wurden detailliertere Daten zu den Zuständen der Reaktoren für weitere Forschung und Entwicklung erfasst.

Die thermische Isolation der Reaktoren nach außen und gegeneinander, erfolgte durch feingranuliertes Schüttgut – Handelsname WDS® mit $\kappa < 0{,}025$ W/(m·K). In Verbindung mit der kompakten Bauweise war eine Verbesserung des System-Wirkungsgrads durch weitere Senkung thermischer Verluste zu erwarten.

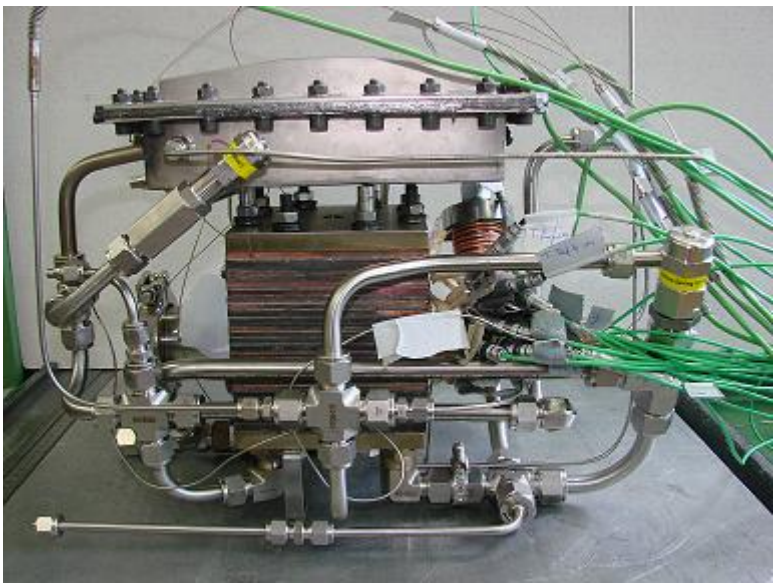


Abbildung 48: verrohrte Reaktoren vor Integration zur isolierten HotBox[121]

In Abbildung 48 sind die verbundenen und mit Sensorik bestückten Reaktoren abgebildet. Mittig befindet sich der Reformerstapel; darüber das CO-Reinigungsmodul der primären SelOx; dahinter – nicht abgebildet – der Reaktor der sekundären SelOx und SelMeth-Stufe. Rechts neben dem Reformer wurde der mit Verdampfungskapillare umwickelte, katalytische Brenner angeordnet.

5.4.2 Kaltstart des Funktionsmusters

Für den Kaltstart des Systems wurden, im Hinblick auf die erstrebte Einfachheit des Systems, keine elektrischen Heizelemente implementiert. Die Reaktoren mussten von Raumtemperatur aus über oxidative Prozesse auf Betriebstemperatur gebracht werden. Einige der in der Literatur beschriebenen Systeme heizen sich rein über den katalytischen Brenner auf[125]. Schüssler *et al.* zeigten, dass ein zügiger interner Start unter deutlich überstöchiometrischer Verbrennung des Methanols am Platinkatalysator der CO-Reinigung erfolgen konnte[33]. Diese Option des Kaltstarts über flüssiges Methanol wurde in der Literatur favorisiert eingesetzt[24,108,125].

Im entwickelten System nutzte man in der SelOx-Stufe jedoch Katalysatormaterial, das im betrachteten Temperaturbereich kein oder bestenfalls Spuren von Methanol umsetzte. Erst mit Freisetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid aus Reformierungsprozessen konnte hier eine Reaktion registriert werden. Edelmetallkatalysatoren lagen in den Reformerscheiben sowie im katalytischen Brenner vor. Ein Kaltstart war somit ähnlich zum von Lindström *et al.* vorgeschlagenen Systemansatz[24] mittels dieser Funktionen zu lösen:

- Geringe Mengen Methanol/Wasser-Gemisch waren bei hoher Luftstöchiometrie am Pt-Katalysator des Reformers zu verbrennen.
- Hier erzeugte Gasgemische heizten mit von der Reformerzone nicht absorbierter Wärme die CO-Reinigungsstufe und das erste Stück der Verdampferstrecke.
- Über die für den Startvorgang vorgesehene Bypassleitung gelangten die Gase weiter zum katalytischen Brenner. Verbleibende brennbare Bestandteile wurden dort mit dem Restsauerstoff der mitgeführten Reformerluft vollständig umgesetzt.
- Das Heizgas trug anschließend bei Durchströmen der internen Wärmeübertragerflächen wieder Wärme in die Reformierungszone ein.
- Parallel hierzu erwärmten sich der Außenmantel des Brenners und das in der SelOx-Stufe vorgewärmte Methanol-Wassergemisch, das in der zweiten Verdampferwendel am Mantel des Brenners floss.
- Mit Erreichen von 200°C Prozesstemperatur im Reformer fing dieser an wasserstoffhaltiges Reformat zu bilden, dessen Oxidation im Feinreinigungsmodul dieses aktiv aufheizte.

- Mit zunehmender Freisetzung von Reformat war die Luftstöchiometrie des Reformers zu senken. Unter sinkender Verdünnung stieg $\Delta\vartheta$ von Heizgas und Mantel des Brenners zu den jeweiligen Wärmesenken. Über die Zeit wurde mehr Wärme in den Reformer eingebracht: der Startvorgang beschleunigte sich.
- Mit Erreichen der Prozesstemperaturen waren die Volumenströme der Reaktanten durch Regler auf Normalbetrieb einzupendeln. Mit Zurücknahme des Luftstroms zum Reformer war die Versorgung des Brenners vom Kathodengebläse des Stackmoduls zu sichern. Mit Erreichen nomineller Gasqualität konnte auf Versorgung des Stackmoduls umgeschaltet werden.

5.4.3 Charakterisierung des Reaktoren-Bauraums

Der im Gasprozessor betrachtete, systemtechnische Rahmen (siehe Abbildung 49) enthielt die Prozesskette von der Reaktantendosierung bis zu den Schnittstellen zu einem Brennstoffzellenmodul:

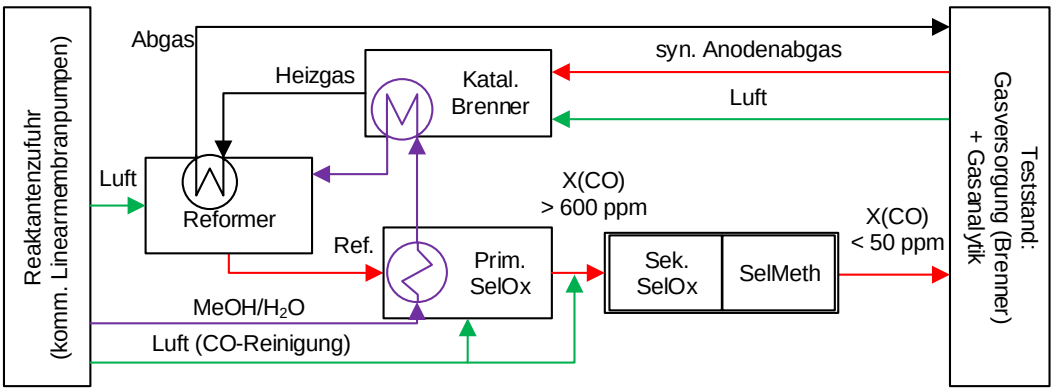


Abbildung 49: Schematischer Versuchsaufbau des Gasprozessors

Die Grundcharakterisierung erfolgte zunächst mit den bekannten Versorgungssystemen des Teststands, da diese die Reaktantenströme präzise und verlässlich bereitstellten. Es wurden die Lastäquivalente zu 1,0 und 1,2 $kW_{äq}$ bei einer nominellen Betriebstemperatur des Reformers von 280 ± 3°C betrachtet. Der Start des Gasprozessors erfolgte, angelehnt an die zuvor beschriebene Kaltstartprozedur, über Reformer-interne Verbrennung des Methanols sowie den katalytischen Brenner. In letzterem wurde bei der Grundcharakterisierung des Systems direkt simuliertes Anodenabgas in zum jeweiligen Reaktantenstrom äquivalenter Menge verbrannt. Dies erfolgte in Abweichung zur für das System erstellten Startprozedur, um beobachtete Ereignisse isoliert von Quereinflüssen analysieren zu können.

Inbetriebnahme - Reformer:

Abbildung 50 zeigt einen Kaltstart mit anschließendem Normalbetrieb. Der Gasprozessor konnte von Raumtemperatur aus gestartet werden und in nominellen Betrieb gehen. Die Zeit bis zum Übergang auf 1,0 $kW_{äq}$ Last, betrug unter zunächst materialschonenden Startbedingungen ungefähr eine Stunde. Im Vergleich zu der unter 5.3.3 in Testumgebung betriebenen Konfiguration wurde das Methanol/Wasser-Gemisch hier nicht mehr definiert vorverdampft bereitgestellt. In der kompakten Ausführung der Kopplung konnten die flüssigen Medien am höchsten Lastpunkt fast vollständig verdampft (101 ± 2°C) werden. Nach Zumischung der Luft fiel die Temperatur der Reaktanten auf > 80°C am Eintritt des Reformers ab (obig: $T(Reaktanten)_{ein}$). Durch die gesamte stützende Wärme des Brenners konnten die Reaktanten noch im Eintrittsbereich der Wiederholeinheiten gesichert in die Gasphase überführt werden ($T(WE)_{ein}$).

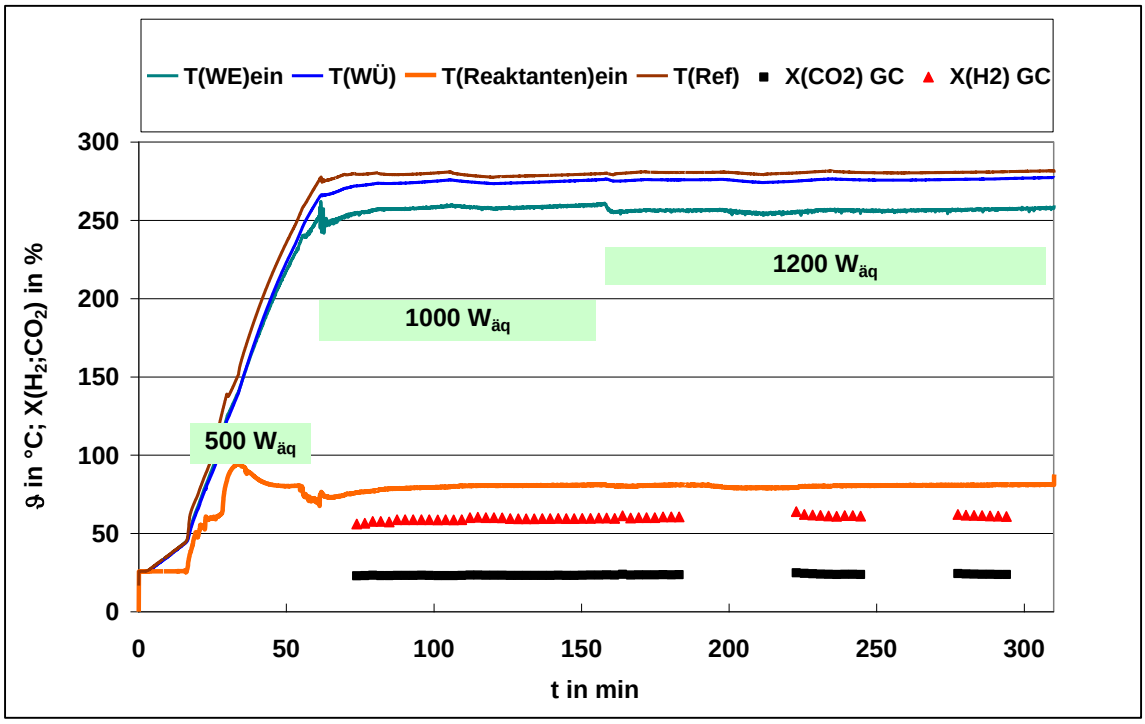


Abbildung 50: Exemplarischer Kaltstart mit Lastwechsel zu 1,0 und 1,2 $kW_{äq}$

Dieser Wärmebetrag fehlte nun zur Stützung der Reformerzone - T(Ref). Die Reformierung verschob sich darum von vermehrter Dampfreformierung ($\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)$= 0,08 ± 1,5%; vgl. 5.2.3) zurück in die Nähe autothermer Bedingungen ($\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)$= 0,15 ± 1,5%).

Inbetriebnahme - CO-Reinigung:

Die verbesserte Isolierung der Reaktoren senkte erwartungsgemäß die Verlustleistung des CO-Reinigungsreaktors. Der notwendige Gradient vor Eintritt der sekundären SelOx-Stufe wurde zunächst nicht erzielt:

- Reformat verließ die primäre SelOx-Stufe statt mit 84 ± 2°C mit 140 ± 5°C

- Die sekundäre SelOx erreichte Temperaturen von 145 ± 5°C statt 110 ± 2°C

- Die SelMeth-Schüttung trug (Betriebstemperatur von 158 ± 2°C) zur Senkung des Kohlenstoffmonoxids bei ($X(CH_4)$= 288 ± 6 ppm; nach SelMeth), konnte jedoch den Temperatureffekt der SelOx-Stufen jedoch nicht ausgleichen.

- Der CO-Gehalt konnte bei vollständiger Isolierung des Reaktors nicht unter 111 ± 4 ppm gesenkt werden.

Durch sukzessive Verringerung der Isolationsstärke konnte die thermische Verlustleistung am Reaktor erhöht, und der CO-Gehalt auf 51 ± 8 ppm gesenkt werden. Bei gleichbleibendem Temperaturgradienten zwischen Austritt der primären und Eintritt der sekundären SelOx-Stufe, war in ersterer eine höhere Selektivität für die Oxidation von CO erzielbar.

Die Inbetriebnahme des Gasprozessors zeigte, dass für eine Bereitstellung ausreichend gereinigten Reformats das generelle Temperaturniveau des Schüttbetts der primären SelOx-Stufe sowie deren Austrittstemperatur maßgeblich waren. Letztere limitierte den Temperaturgradienten zur darauf folgenden Reinigung und somit den hier dosierbaren Sauerstoffstrom. Um bei vollständiger Isolierung ausreichend Prozesswärme aus dem Reformatstrom zu entziehen, wurde die Konfiguration auf das Gegenstromprinzip umgestellt und die Fläche der Wärme absorbierenden Kapillare im primären Reaktor um 140 cm² auf 350 ± 10 cm² vergrößert. Die Isolierung des Reaktors - κ= 0,025 W/(m·K) - wurde durch Keramikvlies mit κ= 0,044 W/(m·K) ersetzt, welches bei vormaligen Betrieb genutzt wurde (Kapitel 5.3.3).

Optimierung der Qualität des Reformats:

Die implementierten Veränderungen erzielten in Summe den erwarteten Effekt eines verbesserten Wärmeentzugs aus dem Schüttbett. Bei konstanter, und für eine ausreichende Feinreinigung in den Folgestufen maßgeblich niedrig zu haltender, Austrittstemperatur (139 ± 2°C) konnte die Limitierung der CO-Reinigung durch das Temperaturgefälle der primären SelOx nachgewiesen werden. Da keine ausreichende Quantifizierung des CO-Gehalts nach dem Reformer mehr möglich war, wurden in die SelOx dosierte Sauerstoffmengen anstatt der Stöchiometrien angegeben.

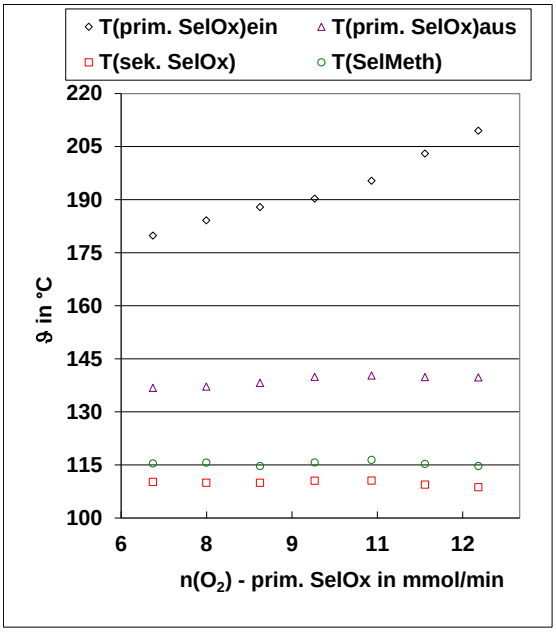


Abbildung 51: Revidierte CO-Reinigung – Temperaturverhältnisse

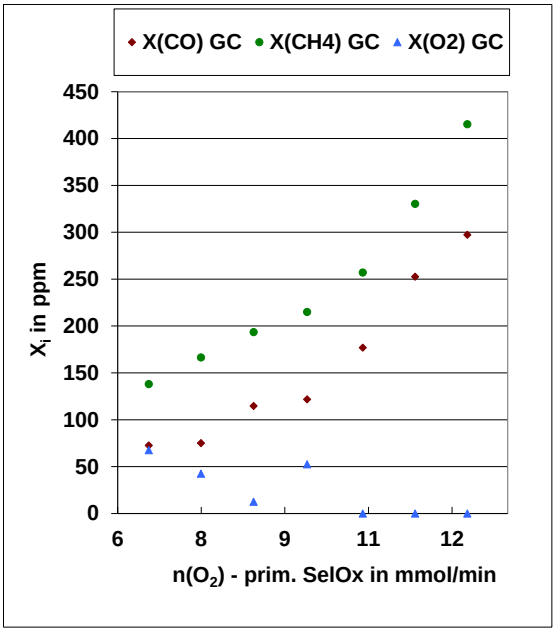


Abbildung 52: Revidierte CO-Reinigung – Gehalte von CO, CH_4 und O_2

Die Variation der primären Luftversorgung - zwischen 6,6 und 12,2 mmol/min O_2 in Schritten zu 0,1 mmol/min ± 2% - zeigte, dass der Grad der CO-Reinigung im gut isolierten Gasprozessor hauptsächlich von den Verhältnissen im primären SelOx-Reaktor abhing. Bei näherungsweise konstanten Betriebstemperaturen (jeweils ± 2 K) in den für Feinreinigung bestimmten Prozessschritten folgte der CO-Gehalt ausschließlich dem Verlauf der Temperatur des Hotspots in der ersten Stufe (Abbildung 51 und Abbildung 52).

Diese definierte die dortige Selektivität der Oxidationsreaktion für CO: Trotz verbessertem Sauerstoffangebot erhöhte sich mit steigender Temperatur der Anteil hier durchgelassenen Kohlenstoffmonoxids. Dieser wurde durch den erhöhten Methan-Gehalt bestätigt. Die sekundäre SelOx-Stufe blieb durch Abwesenheit von Rest-Sauerstoff ohne Funktion; die noch ausreichend temperierte Methanisierung setzte den CO-Strom anteilig um.

Eine weitere Minderung der Temperatur des Hotspots durch Senkung der Luftzufuhr war nicht zielführend, da eintretender Sauerstoffmangel die Reinigungsleistung limitierte.

Solange das Fenster von Temperatur und Sauerstoffdosierung (minimal 6,56 mmol/min O_2) eingehalten wurde, konnte das bereitgestellte Reformat allein über die erste SelOx-Stufe auf einen CO-Gehalt zwischen 200 und 250 ppm gereinigt werden. Die SelMeth-Stufe senkte diesen, ohne quantifizierbaren Beitrag der sekundären SelOx-Stufe, weiter auf 74 ± 5 ppm. Um ausreichend Abstand von beiden Grenzen einzuhalten, war bei Betrieb am Lastpunkt zu 1,2 $kW_{äq,}$ ein Stoffmengenstrom von 8,4 mmol/min ± 2% O_2 zu dosieren.

Die abschließende Senkung auf von NT-PEM-Brennstoffzellen nutzbare Gehalte erfolgte analog zum Betrieb am Teststand (Kapitel 5.3.3) über Zugabe einer entsprechend geringen Menge Luft (0,1 nL/min; 0,94 mmol O_2) zur sekundären SelOx-Stufe. Ein Gehalt von 28 ± 4 ppm CO wurde erzielt.

<u>Einfluss auf den Gasprozessor:</u>

Durch die Verlängerung der erwärmten Medienführung musste das Reformermodul im Vergleich zur Inbetriebnahme ($\dot{n}(O_2)/\dot{n}$(MeOH)= 0,15 ± 1,5%) geringfügig weniger Wärme inhärent an den Scheiben oxidativ freisetzen:

Tabelle 22: Gasprozessor - Sauerstoff- und Temperaturverhältnisse des Reformermoduls

WHSV	$\dot{n}(O_2)/\dot{n}$(MeOH)	$\vartheta(Ref)_{Reakt.}$	$\vartheta(Ref)_{Prod.}$	$\Delta\vartheta$ Reakt./Prod.	ϑ(WÜ)
in L/(g·h)	/	in °C		in K	in °C
7,8 ± 2,4%	0,11 ± 1,5%	264 ± 4	281 ± 3	17 ± 7 K	280 ± 3

Wie in Tabelle 22 dargelegt, konnte der Reformer nahe am autothermen Punkt betrieben werden. Der Beitrag des Heizgases aus dem katalytischen Brenner (300 W_{th}) glich die vom

Reformer nach außen abgegebene Verlustleistung von 40 W_{th} sowie die unvollständige Verdampfung aus. Durch letztere stellte sich ein deutlich höherer Gradient von Reaktanten- zu Produktseite ein.

Tabelle 23: Gasprozessor - Qualität und Menge des Reformats

$X(H_2)$	$X(CO_2)$	$\dot{n}(H_2)_{norm.}$	U	η(Gasprozessor)
in %		in mmol/(min·100 W)	in %	
61,2 ± 1,5	23,8 ± 0,6	59,2 ± 1,8	84,6 ± 3,6	82,3 ± 2,9

Durch den gesenkten Luftstrom zur CO-Reinigung ($\dot{n}(O_2)/\dot{n}(CO) < 3$) gelang deutlich weniger Stickstoff in das Reformat. Zusammen mit der gesenkten Co-Verbrennung des Wasserstoffs konnten H_2-Gehalte über den von der Auslegung erwarteten 58,2%$_{mol}$ im trockenen Zustand erzielt werden. Gegenüber der Auslegung wurden 6,8 mmol/(min·100 W) H_2 weniger freigesetzt. Dieses Ergebnis war, trotz Überlagerung mit Einflüssen der mechanischen Degradation, konsistent mit den Umsatz-Einbußen wie sie durch thermische Desaktivierung der aktiven Scheiben erwartet wurden.

<u>Gasprozessor im Stand-Alone Betrieb:</u>

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Untersuchung eines Mikro-Gasprozessors, dessen Betrieb ohne externe Versorgung (Stand-Alone-Betrieb) und mit handelsüblichen BoP-Komponenten möglich war. Nachdem die Kernkomponenten des Systems unter realistischen Bedingungen - thermische Verluste, störende Quereinflüsse durch räumliche Nähe von Reaktoren - betrieben werden konnten, wurde die bisher vom Teststand bereitgestellte Medienzufuhr sukzessive durch System-Komponenten (5.4.1) ersetzt. Nach einem noch manuell durchgeführten Kaltstart wurden im Normalbetrieb die Temperaturen von Reformer und CO-Reinigung (Stellgrößen) bereits über die jeweilige, von den Mem–branpumpen bereitgestellte Luftmenge (Regelgrößen) vollautomatisch eingeregelt.

In Abbildung 53 ist exemplarischer Betrieb im zeitlichen Verlauf gezeigt. Die Temperaturen der jeweiligen Funktionseinheiten stellten sich ähnlich zur Charakterisierung bei Versorgung durch den Teststand ein. Nach 60 min konnte von Start- auf Normalbetrieb gewechselt werden (vertikaler Balken). Die Produktgas-Gehalte stiegen schnell auf konstante Werte ($X(H_2)$= 58,4%; $X(CO_2)$= 23,8%). Die Temperaturverhältnisse der CO-Reinigungsstufe stabilisierten sich nach 3,5 Stunden.

Die einzige auffallende Abweichung zum Betrieb mit der Teststandversorgung war ein Anstieg des durchschnittlichen CO-Gehalts um 6 ppm auf 34 ppm. Die gleichzeitig deutlich stärkere Streuung (27 bis 39 ppm) war durch das Betriebsverhalten der Luftpumpe der SelOx-Versorgung zu erklären. Bedingt durch deren Betriebsweise gab diese die Luft pulsweise ins System, sodass der CO-Gehalt mit oszillierte. Unter air bleed sind diese CO-Gehalte an einer NT-PEM-Brennstoffzelle verträglich[75].

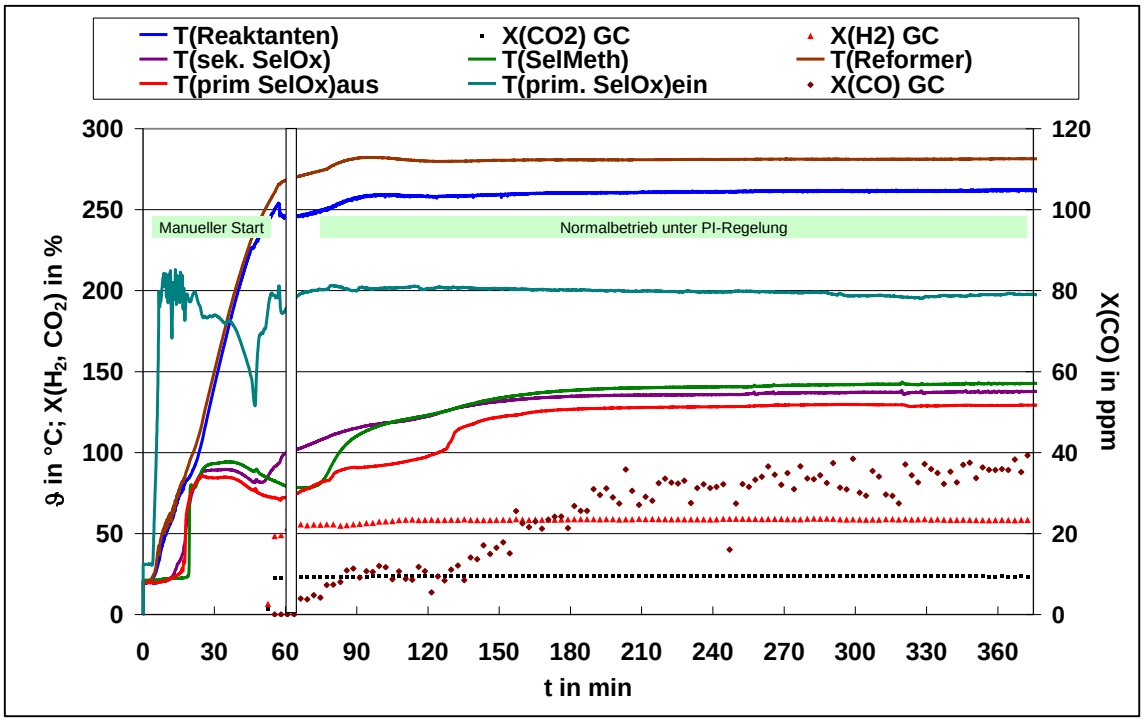


Abbildung 53: Gasprozessor - Start- und Normalbetrieb bei 1,2 $kW_{äq}$

5.4.4 Ergebnisse des Gasprozessors

Steuerung und Regelung:

Eines der Ziele der Entwicklung des Mikro-Reformers war es den Gaserzeuger prozesstechnisch möglichst einfach zu gestalten. Durch möglichst wenig notwendige Kontroll- und Eingriffspunkte war ein Normalbetrieb sicherzustellen:

- Lediglich die Versorgungsdrücke waren zu überwachen, da Sicherheit an bisher überwachten Stellen durch entsprechend eingestellte Überströmventile gegeben war.
- Der Normalbetrieb konnte ohne Eingriffe über die geregelten Luftmengen aufrechterhalten werden
- Mit Ausnahme des Startvorgangs konnte der Gasprozessor über Lastpunkte simulierende Sollwert-Profile die gewünschten Zustände anfahren.

Inbetriebnahme und Qualifizierung zeigten, dass die Betriebsstrategie für Start- und Normalbetrieb des Gasprozessors erfolgreich umgesetzt werden konnte.

Abgleich zu Auslegung und Zielsetzung:

Für den quantitativen Vergleich zwischen den unter Idealbedingungen erzielbaren Werten der Auslegung, und tatsächlich erreichten Zielen sind in Tabelle 24 für den Brennstoffzellenbetrieb notwendigen Kenndaten des Gasprozessors gegenübergestellt:

Tabelle 24: Kenndaten des Gasprozessors im Vergleich zur Auslegung (theoretisch erzielbarer Idealfall)

Gasprozessor gemäß:	Umsatz	η(GP)	X(CO)	$\dot{n}(H_2)_{normalisiert}$
Auslegung	> 95%	96,3%	< 50 ppm	66,0 mmol/(min·100 W)
Betrieb am Teststand	84,6%	82,3%	28 ppm	59,2 mmol/(min·100 W)
Stand-Alone	86,7%	81,9%	34 ppm	56,9 mmol/(min·100 W)

Der Wirkungsgrad des Gasprozessors η(GP) ist gemäß Gleichung (3-4) durch die unteren Heizwerte von Wasserstoff und Methanol bestimmt. Die CO-Gehalte und normalisierte Stoffmengen H_2 sind aus den Betriebsdaten der jeweiligen zum Gasprozessor verschalteten Konfiguration entnommen.

Das kompakt und anwendungsnah ausgeführte Funktionsmuster des entwickelten Gasprozessor konnte das Methanol/Wassergemisch quantitativ (Umsatz um 85%) und effizient (η(GP) > 80%) zu wasserstoffhaltigem Reformat umsetzen. Das System erfüllte das Ziel der mindestens benötigten Senkung des CO-Gehalts auf < 50 ppm[75].

Die Integration der Anodenabgasnutzung konnte signifikant zur Verbesserung des Gesamtprozesses beitragen, da hierdurch Unzulänglichkeiten der Verdampfung im CO-Reinigungsmodul ausgeglichen wurden. Das Methanol/Wasser-Gemisch wurde so im Reformer/Wärmeübertrager-Modul und vor Kontakt mit den Reformerscheiben vollständig in die Gasphase überführt.

Der für adaptive Betriebsweise konzipierte Reformer verschob den Reformierungsprozess erfolgreich zu autothermer Betriebsweise, sodass die Funktion des Gasprozessors bei nomineller Belastung für 1,2 $kW_{äq}$ nicht signifikant beeinträchtigt wurde und dieser weiterhin gute Resultate erzielte.

Aus dem gezeigten Vergleich von erzielten Betriebsdaten zu theoretisch möglichen Wirkungsgraden der Auslegungsberechnungen (Tabelle 24) ist ersichtlich, dass der entwickelte Gasprozessor noch deutliches Entwicklungs-Potenzial aufweist.

Durch weitere Optimierung sollten 10% mehr Umsatz, und damit bessere Wasserstoffausbeute möglich sein. Im Verlauf der Qualifizierung konnten die Abweichungen auf wenige Hauptursachen eingegrenzt werden. Diese werden im folgenden Kapitel 5.5 erläutert.

5.5 Optimierungspotenziale des entwickelten Gasprozessors

Aus dem Betrieb unter idealisierten Bedingungen am Teststand und dem anschließenden Zusammenschluss der entwickelten Module zu einem Gasprozessor konnten folgende Punkte ausgemacht werden, die eine signifikante Verbesserung des Systems ermöglichen:

- Die vollständig verdampften Reaktanten MeOH und Wasser wurden dem Aktivmaterial deutlich unterhalb der Betriebstemperatur zugeführt. Dies führte zur Ausbildung von desaktivierenden Temperatureffekten. Die auftretenden Gradienten konnten - in Übereinstimmung mit den Grundcharakterisierungen des Aktivmaterials (vgl. Kapitel 5.1.3) - nicht ausschließlich durch vermehrte partielle Oxidation abgebaut werden.

- Im CO-Reinigungsreaktor war die Bereitstellung von Wärme für die Verdampfung limitiert. Durch die Wärmetransporteigenschaften der keramischen Katalysatorpellets konnte dort nicht die für ausreichende Verdampfung notwendige, vermehrte Co-Verbrennung von Wasserstoff erfolgen: Ohne Beeinträchtigung der Reinigungsleistung konnten nur zwei Äquivalente Wasserstoff pro Äquivalent CO umgesetzt werden. In der Auslegung wurde der thermische Beitrag der Oxidation von fünf Äquivalenten Wasserstoff zur Verdampfung angenommen.

- Nicht reformiertes Methanol konnte ebenfalls nicht zur Freisetzung von Wärme beitragen, da der genutzte SelOx-Katalysator im auftretenden Temperaturbereich zu selektiv für die CO-Oxidation war.

Die resultierende unzulängliche Konditionierung der Reaktanten musste in darauf folgenden Systemteilen unter dortigem Entzug von Wärme kompensiert werden.

5.5.1 Vorversuche zur Optimierung der Verteilerschicht

Das Katalysatorsystem $Cu/ZnO/Al_2O_3$ zeigte sich in den Vorversuchsreihen grundsätzlich als geeignete Lösung zur Darstellung des angeforderten Reformatstroms. Die Plattenbauweise mit kupfergeträgertem Aktivmaterial, wie sie von Schüßler *et al.* als erstes vorgestellt wurde[33], konnte mit guten Ergebnissen in den neuen Reaktortyp transferiert werden. Bedingt durch die erzielten, kompakten Geometrien war diese zentrale Komponente stark vom direkten Umfeld - hier: Wärmetransport und -angebot - abhängig.

Eine starke Limitierung von Umsatz und entwickelter Wasserstoffmenge war durch den, bei Plattenbauweise mit seitlicher Anströmung notwendigen, Einsatz einer Verteilungsschicht aus Aluminium bedingt. Verminderter Wärmeübergang von einer externen Wärmequelle wurde festgestellt. Der Reaktantenstrom musste für eine quantitative Umsetzung, noch vor Kontakt mit dem Aktivmaterial und mit deutlich über der von einer CO-Reinigung bereitgestellten Temperatur, zugeführt werden (Kapitel 5.1.3). Diese Limitierung konnte während der Charakterisierung des Stapels für 1,0 bis 1,2 $kW_{äq}$ trotz zusätzlichem Wärmeeintrag aus dem Heizgas des Anodenabgasbrenners dort nachgewiesen werden (Kapitel 5.2.3).

Um diesen thermischen ‚Flaschenhals' zu eliminieren, musste das für die partielle Oxidation inerte Material der Deckschicht eine deutlich bessere Ankopplung von Wärmequelle und Katalysatorscheibe als Senke ermöglichen. Quelle und Senke waren im vorgestellten Reaktor hauptsächlich aus Kupfer gefertigt. Ein uneingeschränkter Übergang der Wärme durch eine Verteilerschicht hindurch, konnte demnach nur bei Einsatz von Material mit mindestens demselben oder höheren Wärmeleitkoeffizienten erbracht werden.

Aus Sicht der Fertigung durch den pulvermetallurgischen Prozess (5.1.1) eignete sich darum primär das bereits in den Scheiben verwendete dendritische Kupferpulver.

Als Verteilungsschicht wurden 8,9 g des dendritischen Kupferpulvers aufgebracht. Die Scheibe wurde, gemäß dem bestehenden Verfahren, mit Katalysatormengen beladen, pulvermetallurgisch gefertigt und unter reduzierender Atmosphäre zur Aktivierung wärmebehandelt.

Verhalten der mit Cu beschichteten Scheibe bei thermisch freien Bedingungen:

Das Aktivmaterial wurde zunächst unter thermisch freien Bedingungen – der Versuchsaufbau war nicht auf Verlustkompensation optimiert – anwendungsnah charakterisiert. Durch den deutlich verbesserten Wärmetransfer konnte hier eine vielversprechende Effizienz erzielt werden. Es konnten Umsätze und Stoffmengen dargestellt werden, wie sie von unbeschichteten Scheiben (Kapitel 5.1.2) und mit Aluminium beschichteten Scheiben unter Verlustkompensation (Kapitel 5.1.3) erzielt wurden.

Abbildung 54 zeigt, dass durch die Kupferschicht das Aktivmaterial über einen weiten Belastungsbereich näherungsweise uniform (85% < U < 90%) Reformat bereitstellen konnte. Wie vom Plattenreformerkonzept erwartet, wurde die kinetische Kontrolle der CO-Bildung beibehalten.

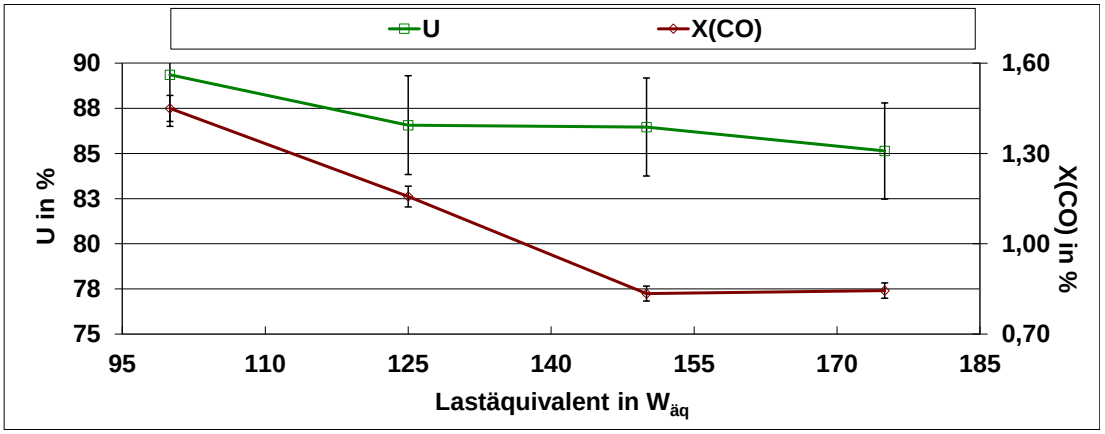


Abbildung 54: Belastungsverhalten einer mit dendritischem Kupfer beschichteten Scheibe bei verlustkompensiertem Betrieb bei 280°C

Am Auslegungspunkt wurden unzureichende Mengen H_2 ($\dot{n}(H_2)$ = 65,1 ± 2,9 mmol/min statt 70 mmol/min) gebildet.

Der CO-Gehalt (X(CO)= 1,45 ± 0,04%) war vergleichbar mit den erzielten Werten einer aluminiumbeschichteten Scheibe unter verlustkompensierten Bedingungen.

Verhalten der mit Cu beschichteten Scheibe bei Verlustkompensation:

Unter der Bedingung, dass die Reaktanten verdampft und ausreichend erhitzt wurden, konnte im entwickelten Reformer-Modul die Stützung der Reformierung durch die Heizleistung des Anodenabgasbrenners gezeigt werden (Kapitel 5.2.3): 92,2 ± 3,7% Umsatz bei einem normalisierten Wasserstoffstrom von 62,6 ± 1,7 mmol/(min·100 W) wurden erzielt.

In Abbildung 55 ist das Verhalten einer mit Cu beschichteten Scheibe bei Versorgung mit zusätzlicher Wärme zur Verlustkompensation und Erwärmung der Reaktanten auf Prozesstemperatur gezeigt:

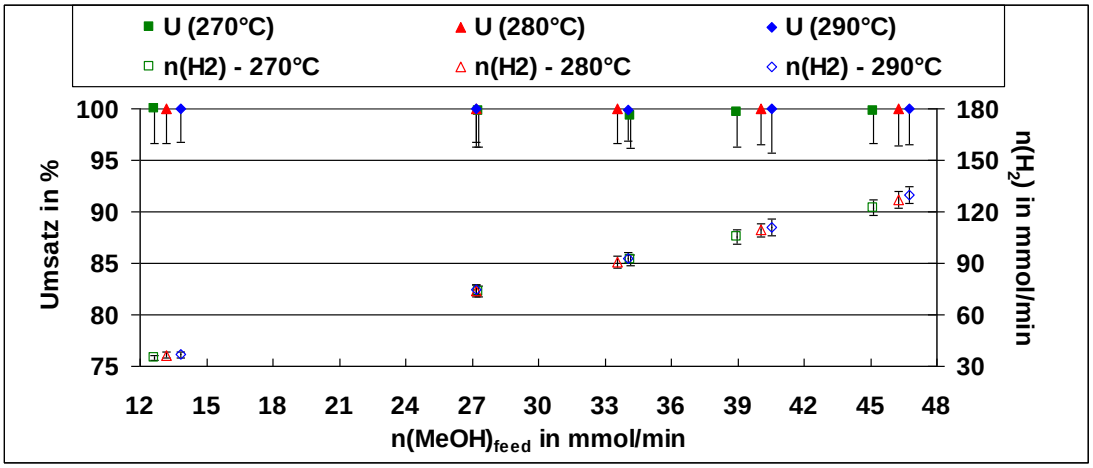


Abbildung 55: Umsatz und freigesetzte Stoffmengen H_2 an einer kupferbeschichteten Scheibe bei thermisch gestütztem Betrieb

Bei Versorgung mit auf 183 ± 3°C erwärmten Reaktanten konnte im gesamten, bei Normalbetrieb erwarteten Temperaturbereich, vollständiger Umsatz erzielt und ein normalisierter Wasserstoffstrom von 71,5 ± 0,7 mmol/(min·100 W) freigesetzt werden. Die laut Auslegung des Reformermoduls zu erzielenden 70 mmol/(min·100 W) konnten unabhängig von der Betriebstemperatur bereitgestellt werden.

Die dem Aktivmaterial vorangestellte Verteilungsschicht fungierte weiterhin als den Reaktantenstrom gleichverteilende Kontaktsperre. Zudem diente sie als effizienter Wärmeübertrager zur Erwärmung der Reaktanten. Diese wurden hier bereits vollständig im inerten Bereich auf Prozesstemperatur gebracht. Das gesamte darauf folgende Aktivmaterial konnte bei maximaler Aktivität zur autothermen Reformierung ($\dot{n}(O_2)/\dot{n}(MeOH)$= 0,12 ± 0,01) beitragen.

Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Scheiben reichte die thermisch desaktivierte Zone nicht in den mit Katalysatoren beladenen Bereich hinein:

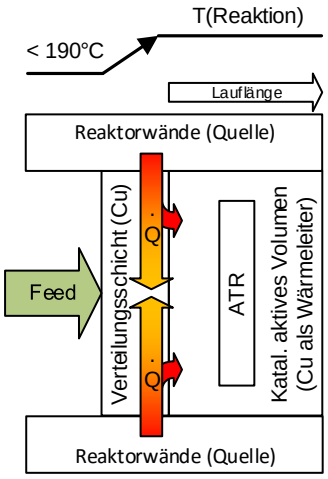


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Vorwärmung bei Cu-Beschichtung

Durch die Aktivierung der vollständigen Katalysatormasse und vollständigen Umsatz des Methanols wurde jedoch auch die CO-Bildung verstärkt katalysiert[21,22]. Wie in Abbildung 57 gezeigt stieg der CO-Gehalt deutlich über 1,0%$_{mol}$ an:

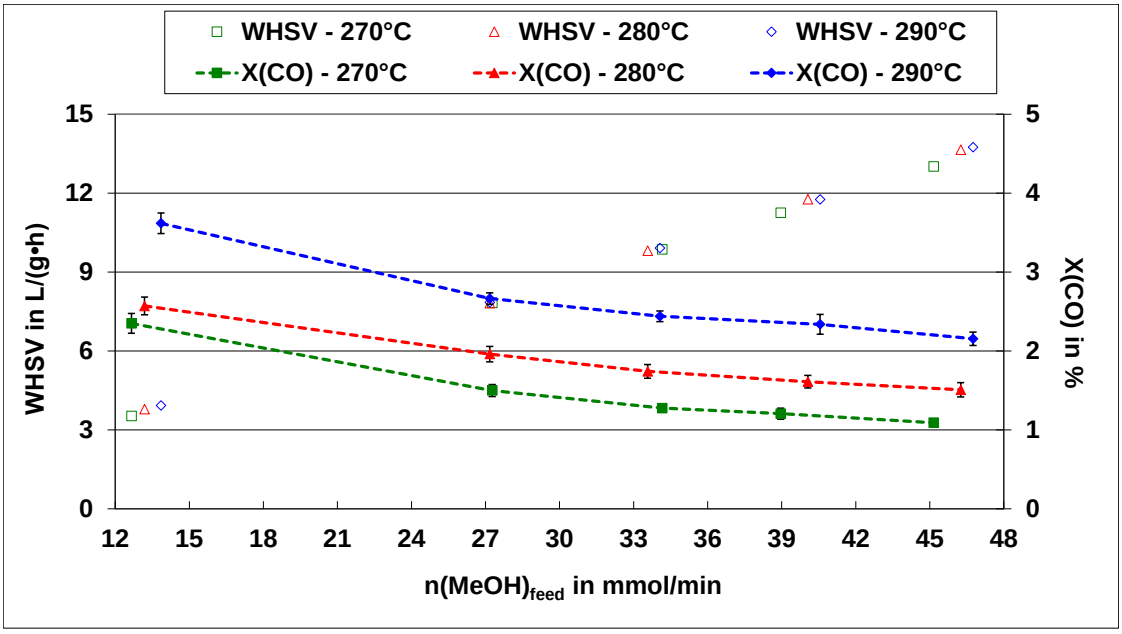


Abbildung 57: CO-Gehalt und sich einstellende WHSV bei durchgeführter Lastvariation

Lediglich bei einer Prozesstemperatur von 270°C konnte, nach Überschreiten einer Belastung mit einem Äquivalent über 150 $W_{äq}$, das in der Auslegung definierte Niveau von X(CO) < 1,1% im trockenen Reformat erzielt und unterschritten werden. Wie in Abbildung 58 gezeigt, kontrollierte das verkürzte Katalysatorbett des Plattenreformers die CO-Bildung weiterhin kinetisch. Die Abstände zum thermodynamisch erwarteten Stoffmengenstrom waren im Vergleich zu den bisher genutzten Scheiben deutlich geringer. Ein sich einstellendes Sättigungsverhalten war nicht nachweisbar:

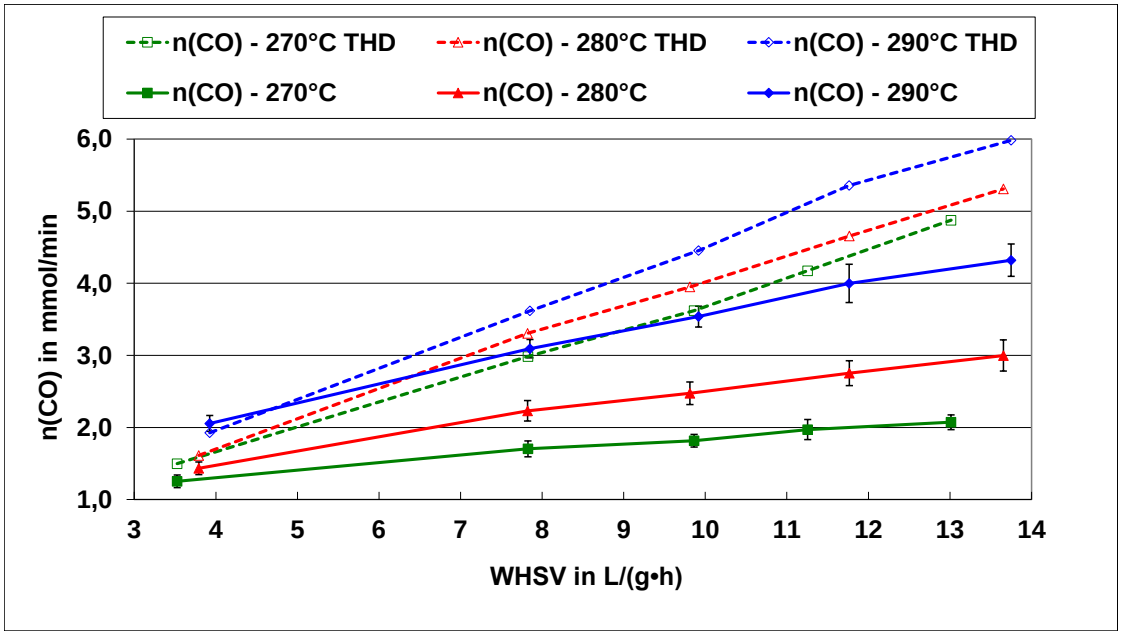


Abbildung 58: Vergleich der gebildeten und bei thermodynamischem Gleichgewicht erwarteten Stoffmengen CO in Abhängigkeit von der WHSV

Das für den signifikant verbesserten Wärmeübergang verantwortliche, dichte Netzwerk aus dendritischem Kupfer (Porendurchmesser < 0,1 µm), ließ im betrachteten Intervall den von den BoP-Komponenten zu überwindenden Druckabfall in einen deutlich energieintensiveren Bereich steigen.

Tabelle 25: Auswirkung der Verteilerschichten auf den vorherrschenden Druckabfall

$P_{äq}$	100 $W_{äq}$	175 $W_{äq}$
unbeschichtet	0,23 bar	0,36 bar
Al-beschichtet	0,39 bar	0,59 bar
Cu-beschichtet	0,40 bar	0,70 bar

Bei Betrieb in diesem Druckbereich ist abzuwägen, ob erhöhter parasitärer Verbrauch entsprechender Pumpen und deren Investitionskosten im Verhältnis zu den potenziellen, systemseitigen Gewinnen stehen. Zu entwickelnde fertigungstechnische Maßnahmen zur Senkung des Strömungswiderstandes können hier Abhilfe schaffen.

Bewertung des Einflusses auf einen potenziellen Einsatz im Gasprozessor:

Bei sichergestellter ausreichender Verdampfung und Erwärmung der Reaktanten bietet der Einsatz des Scheibentyps mit modifizierter Verteilungsschicht signifikante Vorteile:

Der Transport von Wärme aus zusätzlichen Quellen, beispielsweise dem Heizgas des Anodenabgasbrenners, an die Aktivzone erfolgt durchgehend durch eine, im Vergleich zum bisher verwendeten Alumix, gut wärmeleitende Kupferstruktur.

Die feinporige Struktur der Deckschicht ermöglicht durch ihre hohe innere Oberfläche einen schnellen Transfer von Wärme an die Reaktanten. Dies erfolgt ausreichend schnell und auch bei hohen Raumgeschwindigkeiten über den Auslegungspunkt hinaus. Der Reaktantenstrom erreicht noch vor Kontakt mit den Katalysatoren die Prozesstemperatur. Eine Desaktivierung des Eintrittsbereichs der katalytisch aktiven Zone durch einen negativen Temperaturgradienten wird unterbunden.

Der Reaktantenstrom kann vollständig umgesetzt werden. Problemstellungen durch im Reformat verbleibendes Methanol, das in der angeschlossenen Brennstoffzelle unter Umständen negative Auswirkungen, wie beispielsweise Mischpotenzialbildung haben können, werden im Vorfeld umgangen.

Trotz vollständigen Umsatzes wird die CO-Bildung weiterhin durch das Prinzip des isothermen Plattenreaktors gegenüber dem thermodynamisch erwarteten Ergebnis deutlich gemindert.

Der vollständige Umsatz erfolgte noch bei 270°C und 175 $W_{äq}$ Reaktantenstrom. An diesem Arbeitspunkt kann der in der Auslegung definierte CO-Gehalt von 1,1% im trockenen Reformat eingehalten werden. Das Aktivmaterial kann, unter Inkaufnahme erhöhten Druckverlustes, mindestens einen Reaktantenstrom der Größenordnung für 175 $W_{äq}$ vollständig umsetzen.

Im Transfer auf den Fall eines 1,0 bis 1,2 kW-Moduls bedeutet das, dass statt sechs Wiederholeinheiten bereits vier für die Bereitstellung des Reformats ausreichen können. Eine Steigerung der spezifischen und volumetrischen Energiekonversionsdichte ist die Folge.

5.5.2 CO-Reinigungs-/Verdampfer-Modul

In den Analysen zum CO-Reinigungsmodul (Kapitel 5.3.3) und der im Gasprozessor gekoppelten (Kapitel 5.4.3) Reaktoren wurde unzulängliche Verdampfung und Erwärmung der Reaktanten festgestellt.

Die experimentellen Daten des Moduls bei Betrieb am Referenzpunkt bei 1,2 $kW_{äq}$ Belastung wurden hinsichtlich der Stoff- und Wärmeströme analysiert. Aus den Enthalpieänderungen der bilanzierten Stoffmengen-Ströme wurde der Wärmehaushalt ermittelt. Zur Verdampfung und Erwärmung des Reaktantenstroms war eine Heizleistung von 519 W_{th} zuzuführen. Diese konnte von der limitierenden Wärmeentwicklung der SelOx-Stufen (250 W_{th}) nur zum Teil abgedeckt, und auf den Methanol/Wasser-Strom übertragen (231 W_{th}) werden.

Tabelle 26: Benötigte und bereitgestellte Wärmeströme für 1,2 $kW_{äq}$

$\dot{Q}$(benötigt)	519	in W_{th}
$\dot{Q}$ (bereitgestellt)	250	in W_{th}
$\dot{Q}$ (aufgenommen)	231	in W_{th}

Der Fehlbetrag konnte nicht durch vermehrte Oxidation von Wasserstoff - der Heizwert nicht umgesetzten Methanols reichte alleine nicht aus - kompensiert werden, ohne die Reinigungsleistung für CO zu beeinträchtigen. Die Diskrepanz musste den Wirkungsgrad mindernd im Reformer-Modul aufgebracht werden (Kapitel 5.4).

Um die Verdampfung vollständig durch die CO-Reinigungsstufe zu ermöglichen, muss der Wärmetransport durch vorzugsweise metallische Katalysatorträger verbessert werden. Es kann dann wieder vermehrt Wasserstoff mit verbrannt werden, um den Wärmebedarf der Verdampfung zu decken. Die thermische Anbindung muss dabei die freigesetzte Wärme ausreichend schnell vom Katalysator abtransportieren, um die Selektivität der Reaktion für CO beizubehalten. Der Einsatz von mit SelOx-Katalysator beschichteten Wabenstrukturen aus z.B. Cu ist denkbar. Diese würden weiterhin einen niedrigen Druckverlust und somit geringe parasitäre Verluste bieten (Kapitel 2.4.2).

5.5.3 Reformer/Brenner-Modul

Homogenität der Verteilung innerhalb des Stapels:

Durch den Einsatz des Werkstoffs Kupfer konnte der Wärmeübergang im Reformer/Wärmeübertrager-Modul gut und, innerhalb der Ebenen einer Wiederholeinheit, homogen erfolgen (Kapitel 5.2.3).

Über den Stapel hin wurde eine, mit Anzahl der Wiederholeinheiten steigend ungleiche Verteilung des Heizgases verzeichnet. Weitere strömungstechnische Optimierung des Verteiler-Manifolds ist notwendig, um geringere Temperaturdifferenzen der Wiederholeinheiten zueinander zu ermöglichen.

Durch das genauere Einhalten der mittleren Prozesstemperatur über alle Einheiten können nachteilige Effekte an den Randbereichen des Temperaturfeldes vermieden werden:

- beschleunigte Alterung von Scheiben mit erhöhter Betriebstemperatur

- geminderte Aktivität für die Reformierung bei Scheiben mit niedrigerer Betriebstemperatur

Mechanische Fügung:

Die entwickelte Reaktorgeometrie bietet durch die getrennte Fertigung von Aktivzonen und Rahmenbauteilen Vorteile. Letztere können ohne schädigenden Einfluss auf das Katalysatormaterial beispielsweise mit Korrosion hemmender Beschichtung belegt werden.

Im Reformerstapel müssen dichte Rahmenkonstruktion und darin eingelegte poröse Aktivzone gegeneinander dicht sein. Nur dann wird der gesamte Reaktantenstrom durch die katalytisch aktive Scheibe geführt. Bei Versagen der Dichtungsfunktion strömt ein Teil am Aktivmaterial vorbei und nimmt nicht am Reformierungsprozess teil. Dieser Effekt trat zum Teil bei den Verifikationsreihen der Kapitel 5.3.3 und 5.4 auf. Die festgestellten Umsatzeinbußen gegenüber den in den Vorversuchen gut reformierenden Einzelscheiben konnten auch hierauf zurückgeführt werden. Eine Anpassung des Halterungskonzepts kann diese Umströmung unterbinden.

6 Diskussion und Ergebnisse des Experimentalteils

Der entwickelte Gasprozessor basierte auf der Idee eines Reformers für Methanol, der zu autothermer Reformierung fähig war. Dieser sollte bei geringer Bauhöhe den Reaktantenstrom effizient unter möglichst geringer CO-Entwicklung zu wasserstoffhaltigem Reformat umsetzen. Die isotherme Plattenreformertechnologie auf Basis von kupfergeträgertem $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator, bot nach Analyse gängiger Literatur zu Reaktorgeometrien und Katalysatortypen hohes Potenzial, die gesetzten Anforderungen zu erfüllen. Die Berechnungen der Auslegung waren als Richtwerte zu interpretieren, da hier noch idealisierte Bedingungen, wie vollständige Wärmeübergänge und ideales Verhalten der Reaktoren, angenommen wurden.

Zur Steigerung des Wirkungsgrades des Reformers wurde die Nutzung der in jeder Systemkonfiguration freigesetzten Wärme aus verbranntem Anodenabgas ermöglicht. Durch diesen Eintrag sollte der, auf mindestens autothermen Betrieb ausgelegte, Reformer eine tendenzielle Verschiebung in Richtung Dampfreformierung erfahren. Hierdurch sollte der Wirkungsgrad der Prozesskette verbessert werden.

Zur Reinigung des Reformats von generiertem CO wurde ein kompakter Reaktor entwickelt. Ziel war es den erwarteten CO-Gehalt von ca. 1% auf ein von NT-PEM-Brennstoffzellen unter air bleed toleriertes Niveau von < 50 ppm zu senken.

Die durch selektive Oxidation von CO freigesetzte Wärme wurde an eine Verdampferstruktur transferiert. Hier war das Methanol/Wasser-Gemisch zu verdampfen, bevor es zusammen mit Prozessluft an das Reformermodul weitergegeben wurde.

Die wichtigsten Ergebnisse der Entwicklung der einzelnen Reaktoren sowie des Gasprozessors (Kapitel 5.1 bis 5.4) wurden zusammengefasst dargestellt.

Abschließend wurden Versuchsreihen zur Optimierung der Aktivzone durchgeführt. Es wurden Ansatzpunkte zur Steigerung des Umsatzes und Erhöhung der Toleranz gegenüber Defiziten im Wärmehaushalt gefunden.

6.1 Aktivzone des Reformers

Im entwickelten Reformer kamen mit $Cu/ZnO/Al_2O_3$ und Pt beladene poröse Scheiben zum Einsatz. Die Prüflinge wurden in einem pulvermetallurgischen Prozess gefertigt und zur Aktivierung und mechanischen Stabilisierung reduktiv wärmebehandelt.

Zunächst wurden unbeschichtete Scheiben auf ihr Verhalten bei Auslegung festgelegten Nominalbedingungen (ϑ(Reformer)= 280°C, ϑ(Reaktanten) zwischen 180°C und 190°C; $\dot{n}$(MeOH)= 26,3 mmol/min; S/C= 1:1) untersucht. Hierbei zeigte der Katalysator während der ersten 30 Stunden das für ihn typische Degradationsverhalten. Diese ist laut Literatur auf irreversible Kristallitvergrößerung zurückzuführen. Nach Stabilisierung des Umsatzes erreichte dieser lediglich 80,7%. Bei Vergleich zu Referenzen in der Literatur war hier jedoch ein Umsatz > 95% zu erwarten.

Nach Anpassung des Versuchsaufbaus konnte gezeigt werden, dass das defizitäre Verhalten ausschließlich durch den Wärmehaushalt des Prozesses bedingt war. Hierzu wurde die Scheibe unter Kompensation thermischer Verluste bei den Temperaturstufen 270°C, 280°C und 290°C betrieben. Die Belastung wurde jeweils zwischen Faktor 0,5 und 2,0 des Auslegungspunktes variiert. Durch Unterbinden des Wärmeaustrags konnte der Umsatz am Auslegungspunkt auf 93% gesteigert werden. Es zeigte sich, dass eine Reformerscheibe in der Lage war bei höherer Last die Reaktanten gut umzusetzen.

Durch Aufprägung zusätzlicher Wärme konnten Umsatz und die Stoffmenge freigesetzten Wasserstoffs über den gesamten Belastungsbereich von Faktor 0,5 bis 1,75 weiter erhöht werden: Bei einer Betriebstemperatur von 290°C wurde vollständig umgesetzt; bei der im Gasprozessor angestrebten Betriebstemperatur von 280°C konnte der Umsatz durchgängig über der in der Auslegung festgelegten Marke von 95% gehalten werden.

Das gestaffelte Verhalten wurde als thermische Limitierung des Katalysators interpretiert: Es konnte gezeigt werden, dass Umsatz und Menge gebildeten Reformats ausschließlich von der Aktivierung der Dampfreformierung abhängig war. Der Prozess der partiellen Oxidation glich adaptiv die Enthalpiebilanz aus. Wurde mehr Luft zugegeben, konnte kein nennenswerter Anstieg des Umsatzes festgestellt werden. Die freigesetzte Wärme führte hauptsächlich zu einem Temperaturanstieg; und nicht zu vermehrter Dampfreformierung.

Nach Interpretation der Messdaten konnte der Effekt auf das niedrige Temperaturniveau der zugeführten Reaktanten zurückgeführt werden. Die Erwärmung auf Prozessniveau erfolgte erst nach Kontakt mit der katalytisch aktiven Scheibe. Durch den hierbei stattfindenden Wärmeentzug kühlte der Eintrittsbereich des Aktivmaterials ab. Der darin eingebettete Katalysatorsetzte vermindert um. Mit zunehmendem Wärmeangebot konnten die Reaktanten auf einer kürzeren Strecke erwärmt werden - der desaktivierende Temperaturgradient wurde verkürzt; ein zunehmender Teil des Aktivmaterials wies nominale Aktivität zur Dampfreformierung auf.

Durch Minimierung des Einflusses des von einer CO-Reinigung verhältnismäßig kalt bereitgestellten Reaktantenstroms, konnte der angeforderte Stoffmengenstrom von 70 mmol/min Wasserstoff je Scheibe unter Einsatz von 26,3 mmol/min Methanol dargestellt werden.

Kinetische Kontrolle der CO-Bildung:

Eines der Hauptmerkmale der Plattenreformertechnologie ist die kinetisch kontrollierte Minderung der CO-Bildung. Von den drei am Katalysator stattfindenden Reaktionen - Dampfreformierung, partielle Oxidation und Rückreaktion des Wassergas-Shift-Prozesses - erfolgt letztere erst verzögert, da die hierfür benötigten Reaktanten erst durch die vorangehenden Prozesse gebildet werden. Dies bewirkt bei diesem Reaktortyp, dass sich die Lauflänge, ab der das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wäre, formal außerhalb des katalytisch aktiven Bereichs befindet. Durch das sehr kurze Katalysatorbett und die Vermeidung von Temperaturspitzen kann so eine CO-Entwicklung erzielt werden, die weitaus geringer ausfällt, als es von der Thermodynamik diktiert wird.

Dieser Effekt konnte nachgewiesen werden. Am Auslegungspunkt und > 95% Umsatz wurde weniger als ein Drittel der Stoffmenge CO freigesetzt, als bei Einstellung von thermodynamischem Gleichgewicht zu erwarten war. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit, d.h. höherer Belastung, verstärkte sich der Effekt durch Einstellung von Sättigung: Bei 1,75-fachem Reaktantenstrom wurde nur noch ungefähr ein Viertel der erwarteten Menge gebildet.

Modifikation für den Einsatz in einem kompakten Reaktor:

Für den Einsatz in einem Mikroreformer musste das Aktivmaterial um eine inerte Verteilerschicht erweitert werden: Bei ungeschützter seitlicher Überströmung war zu erwarten, dass sich durch einsetzende partielle Oxidation Temperatur- und Stoffgradienten einstellten. Hierzu wurde im Fertigungsprozess eine für die Reformierung inerte Schicht aus poröser, kommerziell erhältlicher Aluminiumlegierung aufgebracht. Dieser Scheibentyp wurde analog zu den unbeschichteten Scheiben charakterisiert. Hierbei fiel auf, dass Umsatz und Wasserstoffentwicklung trotz Wärmeeintrag im Vergleich zur unbeschichteten Scheibe sanken. Der Wärmeübergang von beheiztem Gehäuse zur Scheibe erfolgte hauptsächlich durch die Aluminiumdeckschicht hindurch. Diese wies eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit (ca. Faktor 0,5) als die Kupfermatrix der Aktivzone. Der herabgesetzte Wärmedurchtritt ließ den desaktivierenden Gradienten wieder weiter in das Aktivmaterial hineinreichen.

Für die folgende Entwicklung bedeuteten die Ergebnisse der Vorcharakterisierungen, dass der Einsatz eines Anodenabgasbrenners unabdingbar war. Das Heizgas musste die stützende Wärme hauptsächlich auf der Eintrittsseite der Reformerscheiben einbringen. Dadurch sollten die Reaktanten vor Kontakt mit dem Aktivmaterial im Gasraum der Verteilerstruktur weiter erwärmt werden. Die hier noch nicht übertragene Wärme war anschließend über angemessen dimensionierte Kontaktflächen trotz geminderter Wärmeleitung der Deckschicht weiterzugeben.

6.2 Reformer/Wärmeübertrager-Modul

Für den Einsatz der modifizierten Reformerscheiben war ein neues Reaktorkonzept zu entwickeln. In dieses war eine Wärmeübertragerfunktion für das stützende Heizgas des Anodenabgasbrenners zu implementieren. Der Druckabfall über beide Gaspfade sollte möglichst gering gehalten werden. Weiterhin sollten die beiden gekoppelten Funktionen in ihrer Leistung vereinfacht skalierbar sein. Diese Ziele wurden durch Transfer geometrischer Strukturen aus der PEM-Brennstoffzellentechnik erfüllt. Der Stapel wurde als parallelisiert versorgte Wiederholeinheiten verwirklicht. Diese setzten jeweils zu 200 $W_{äq}$ entsprechend Reformat frei.

Das neue Reaktorkonzept wurde zunächst an einer einzelnen Wiederholeinheit auf die grundlegende Funktion geprüft. Es konnte gezeigt werden, dass die zu erfüllenden konstruktiven Ziele erfüllt waren: Die registrierten, geringen Temperaturgradienten innerhalb der einzelnen Ebenen (< 3 K) sowie über den Stapel (< 7 K) ließen darauf schließen, dass Reaktanten und Heizgas gut gleichverteilt zugeführt werden. Hinsichtlich der Reformierung zeigte die einzelne Einheit noch Defizite: Durch die relativ zum Reaktorvolumen hohe Verlustleistung verhielt sich das Modul ähnlich einer Einzelscheibe bei Wärmeentzug, sodass bestenfalls 76% Umsatz erzielt wurde.

Die Verifikation an einem Stapel zu sechs Wiederholeinheiten - Bereitstellung von 1,0 bis 1,2 kW äquivalentem Reformat an zwölf Reformerscheiben - zeigte, dass eine gute Gleichverteilung der Gase erzielt werden konnte. Innerhalb der Ebenen wurden weiterhin Gradienten in der Größenordnung 3 bis 4 K auf Reformerseite registriert. Über den Stapel wurden Temperaturspreizungen auf Wärmeübertragerseite von 16 K registriert, welche sich direkt auf die thermisch gekoppelten Reformerscheiben ($\Delta\vartheta_{Stapel}$= 14 K) übertrugen. Hierdurch wurde ein Teil der Scheiben bei suboptimalen Temperaturen knapp über 270°C betrieben. Ein anderer reformierte hingegen bei Temperaturen im Bereich knapp unter 290°C. Mittelfristig sollte das Verteiler-Manifold des Wärmeübertragers strömungstechnisch optimiert werden, damit die auf lange Sicht hin ungleiche Alterung der Wiederholeinheiten vermieden wird.

Der Stapel konnte bei auslegungsnaher Versorgung mit Medien einen guten Umsatz von bis zu 92,2% bei 1,2 $kW_{äq}$ Belastung erzielen. Der auf ein Äquivalent von 100 W normierte

Stoffmengenstrom von 62,6 ± 1,7 mmol/(min·100 W) blieb jedoch erwartungsgemäß unter den im Idealfall an Einzelscheiben erzielbaren 70 mmol/(min·100 W). Die CO-Entwicklung war weiterhin durch das kurze Katalysatorbett kinetisch kontrolliert und gemindert. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen zur Al-beschichteten Einzelscheibe bei Aufprägung zusätzlicher Wärme. Um den geforderte Stoffmengenstrom H_2 vor Eintritt in die CO-Reinigung bereitstellen zu können, muss der Reaktantenstrom entsprechend erhöht werden.

Das neue Reaktorkonzept für die Reformereinheit erfüllte die gesetzten Ziele größtenteils. Defizite waren hauptsächlich auf, im Einzelscheibenversuch aufgezeigte, thermische Limitierungen bei unzureichender Erwärmung der Reaktanten bedingt. Nicht alle Scheiben erhielten ideal konditionierte Dämpfe, sodass sich vor allem bei den kälter betriebenen Einheiten desaktivierende Gradienten ausbildeten.

6.3 CO-Reinigungs/Verdampfermodul

Die CO-Reinigung sollte durch selektive Oxidation erfolgen und mit ihrer Reaktionswärme die Verdampfung des Methanol/Wasser-Gemischs ermöglichen. Ziel des entwickelten Moduls war es, den temperatursensitiven Reinigungsprozess durch Kopplung an eine aktive Kühlung möglichst einstufig – hier: ein einzelnes Reaktorvolumen - zu bewerkstelligen.

In Vorversuchsreihen mit Pt-dotierten Kupferschüttungen, welche eine Verdampferwendel umschlossen, wurde gezeigt, dass eine derartige Kopplung zielführend war. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit der Kupfermatrix konnte die freigesetzte Wärme schnell und in ausreichender Menge an die Verdampferstruktur übertragen werden. Die aktive Kühlung ermöglichte eine einstufige Senkung von 1,1% CO auf 300 ppm im trockenen Gas, bei zeitgleicher Bereitstellung von verdampftem Methanol/Wasser-Gemisch. Zur weiteren Senkung des CO-Gehalts wurde eine abschließende SelMeth-Schüttung eingeführt. Durch diese Maßnahme konnte auf 41 ppm CO gereinigt werden.

Der hohe Druckverlust der Kupferschüttungen ist bei Einsatz in einem effizienten Gasprozessor nicht zu tolerieren. Das Grundkonzept einer aktiv gekühlten SelOx-Schüttung mit abschließender Reinigung durch eine kurze SelMeth-Stufe wurde weiterverfolgt:

Kommerzielle, keramisch geträgerte Katalysatoren für SelOx und SelMeth wurden zunächst in der Größenordnung von 200 $W_{äq}$ charakterisiert. Die Zone der Selektiven Oxidation wurde hierbei aktiv gekühlt.

Durch die Kombination der beiden Prozesse konnte simuliertes, und vom Reformer bereitgestelltes Reformat (X(CO)= 7 ppm respektive 25 ppm) gereinigt werden. Durch den schlechten Wärmeübergang der keramischen Träger zum Kühlmedium musste die Reinigungsstufe selektiv für CO und mit deutlich gesenkter Wärmeentwicklung betrieben werden. Die Reaktanten konnten somit nur teilverdampft bereitgestellt werden.

Dieses Verhalten übertrug sich auf den folgend entwickelten Reaktor für die Größenordnung für bis zu 1,2 $kW_{äq}$. Durch störende Wärmeströme war es notwendig, das im ppm-Bereich reinigende Segment der Schüttungen in einen separaten Reaktor, in Form einer sekundären SelOx und abschließender SelMeth-Stufe, auszulagern. Durch deutliche Verlängerung der Absorberkapillare konnte ausreichend Wärme entzogen werden, um vom 1,2 $kW_{äq}$-Reformerstapel bereitgestelltes, heißes Reformat auf unter 20 ppm CO-Anteil zu reinigen. Auch hier konnte nur Teilverdampfung erzielt werden. Dieses Defizit wurde bei der Kopplung zum Gasprozessor in Kauf genommen, da die Hauptfunktion der CO-Reinigung gut erfüllt wurde. Die fehlende Wärme war vom Heizgas des Brenners bereitzustellen.

6.4 Funktionsmuster

Der Funktionsnachweis der gesamten Prozesskette wurde durch Kopplung der einzelnen Reaktoren in einem räumlich kompakten, anwendungsnahen Gasprozessor erbracht. Das Funktionsmuster war von Idealbedingungen losgelöst und wurde mit herkömmlichen Membranpumpen betrieben. Lediglich der katalytische Brenner wurde noch mit simuliertem Anodenabgas versorgt. Nach Revision des Isolationsgrades der wärmeempfindlichen CO-Reinigungsstufe konnte Reformat mit gewünschter Qualität (X(CO) < 34 ppm) bereitgestellt werden.

In Relation zum, in der Auslegung gezeigten, Idealfall zeigte der Gasprozessor erwartete Abweichungen. Statt der rechnerisch erzielbaren 66 mmol/(min·100 W) H_2 wurden bei einem Umsatz von 86,7% lediglich 59,2 mmol/(min·100 W) H_2 bereitgestellt. Um den gewünschten Stoffmengenstrom freizusetzen, muss ein um 10% erhöhter Einsatz von Methanol in Kauf genommen werden.

Zu optimierende Punkte im Gasprozessor:

Um die bisher bestehenden Defizite zu beseitigen, sind zwei Funktionen zu revidieren:

1) Die entwickelte CO-Reinigungsstufe reinigte zwar äußerst selektiv, erlaubte jedoch keine ausreichende Co-Verbrennung von Wasserstoff, um die Flüssigmedien zu verdampfen. Um mit der vorgestellten Prozesskette in den Bereich der theoretisch möglichen Umsätze und Reformatmengen zu gelangen, muss der Wärmehaushalt der Verdampfung durch besseren Wärmeaustrag aus der CO-Reinigung gesichert werden. Hierzu muss die am Aktivmaterial freigesetzte Wärme durch einen ausreichend wärmeleitenden Träger abgeführt werden.

2) Die Aktivzone des Reformers desaktiviert im Eintrittsbereich bei Kontakt mit zu kalt zugeführten Reaktanten. Die Al-Beschichtung der Scheiben hemmte einen zügigen Aufwärmvorgang, sodass auch bei Wärmezufuhr Desaktivierung vorlag. Ein Austausch der Verteilerschicht durch dendritisches Kupfer senkte in durchgeführten Vorversuchen diese Empfindlichkeit auf kalte Reaktantenströme drastisch. Die derart modifizierte Scheibentechnologie sollte darum unbedingt im Systemmaßstab untersucht werden. Es besteht großes Potenzial durch den, auch bei höheren Raumgeschwindigkeiten aufrechterhaltenen, vollständigen Umsatz das Volumen der Reformereinheit weiter zu verringern.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Mikro-Gasprozessor zur Bereitstellung von wasserstoffhaltigem Gas aus Methanol für die Versorgung von NT-PEM-Brennstoffzellen entwickelt. Der beschriebene Gasprozessor basiert auf Grundprinzipien der isothermen Plattenreformertechnologie. Die Verifikation des für anwendungsnahen Betrieb entwickelten Systems sollte an einem Funktionsmuster für mindestens 1,0 $kW_{äq}$ erfolgen.

Das Reformat für NT-PEM-Brennstoffzellen wurde über folgende Prozesskette gewonnen:

- Verdampfung und Konditionierung der Reaktanten,
- autotherme Reformierung des Methanol/Wassergemischs,
- Nachbehandlung des Reformats zur Senkung des CO-Gehalts vom Prozentbereich auf unter Air-bleed tolerierte Gehalte < 50 ppm,
- Einsatz eines in anwendungsnahen Systemen notwendigen Anodenabgasbrenners zur optionalen Verbesserung des Wirkungsgrades.

Aufgrund der im portablen Bereich vorherrschenden restriktiven Rahmenbedingungen musste das Reformat über eine kurze Prozesskette in einem kompakten System bereitgestellt werden. Die Bewertung der aktuellen Technik in der Fachliteratur (Kapitel 2.1 bis 2.4) zeigte, dass gängige Prozesse und die hierfür eingesetzten Reaktortypen im betrachteten Leistungsbereich weiterführende Entwicklung benötigen. In der Literatur wurden Teilprozesse bisher vornehmlich voneinander getrennt und unter idealisierenden Laborbedingungen charakterisiert. Im Betrieb wurden häufig zusätzliche Komponenten eingesetzt, welche im betrachteten Anwendungsfall aufgrund von Kosten oder Bauraum nicht tragbar sind.

In einem anwendungsnahen Gasprozessor müssen die Prozessstufen hingegen auf einander abgestimmt in direkter Kopplung und räumlicher Nähe arbeiten. Die Anforderungen der Teilprozesse wurden zielgerichtet auf die Entwicklung eines kompakten Gaserzeugers erarbeitet (Kapitel 2.5) und im Auslegungsprozess (Kapitel 3) in Form verschiedenen Systemvarianten rechnerisch gelöst. In einem Auswahlprozess wurde mittels der erstellten Modelle eine Prozesskette gewählt, welche das größte Potenzial bot, die gesetzten Ziele zu erfüllen. In der vorliegenden Arbeit neue Reaktorgeometrien entwickelt, welche die jeweiligen Prozesse in kompakten, teilintegrierten Modulen ermöglichten. Diese erfüllten die Rahmenbedingungen portabler Systeme.

Die Notwendigkeit zwischengeschalteter Konditionierungsstufen vor und nach den Prozessschritten wurde durch optimierte Strömungsführung und Wärmeübergänge innerhalb der Reaktoren weitestgehend eliminiert.

Reformer/Anodenabgasnutzungs-Modul:

Die autotherme Reformierung der Reaktanten erfolgte nach dem Prinzip eines isothermen Plattenreformers. Während des Durchtritts durch mit $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator beladene Sinterkörper wurden Methanol, Wasser und Luftsauerstoff zu wasserstoffhaltigem Reformat umgesetzt. Diese grundsätzliche Prozessführung und die daraus resultierenden Vorteile der Technologie hinsichtlich kinetisch kontrollierter CO-Entwicklung wurden beibehalten. In Vorversuchen zum Verhalten einzelner Reformerscheiben (Kapitel 5.1) unter den veränderten Rahmenbedingungen, wurden Abweichungen zur Literatur festgestellt. Der vergleichsweise sinkende Umsatz wurde auf die anwendungsnahe Konditionierung der Reaktanten und die thermische Ankopplung der Katalysatorscheiben im Reaktor zurückgeführt. Durch Kompensation der Wärmedefizite konnten die desaktivierenden Temperaturgradienten im Aktivmaterial eliminiert werden. Aus den Ergebnissen wurden relevante Parameter für die Entwicklung (Kapitel 5.2) des neuen Reaktors identifiziert, sodass dieser auch bei anwendungsnahem Betrieb abseits idealisierter Bedingungen Reformat in benötigter Menge und nahe am erzielbaren Maximum des Wirkungsgrades bereitstellen konnte. Durch innovativen Transfer von aus der Brennstoffzellen-Stapel-Technologie abgeleiteten Strukturen in die neue Reaktorgeometrie konnten aufgezeigte Nachteile bestehender Literatursysteme hinsichtlich Leistungsskalierung, Temperatur- und Reaktantenverteilung im anwendungsnahen Betrieb eliminiert werden. Das Reformer/Anodenabgasnutzungs-Modul wurde hierzu, analog zu Brennstoffzellenstapeln, aus parallelisiert durchströmten Wiederholeinheiten mit Reformer- und Wärmeübertrager-Funktion aufgebaut. Die Integration einer Wärmeübertrager-Funktion in das neue Reformermodul ermöglichte den notwendigen Ausgleich der thermischen Defizite. Der Reaktantenstrom wurde eintrittsseitig, vor Kontakt mit den Reformerscheiben durch die übertragene Wärme des Heizgases des Anodenabgasbrenners auf Prozesstemperatur gebracht. Darüber hinaus bereitgestellte Wärme konnte den Reformierungsprozess zusätzlich stützen und dessen Wirkungsgrad verbessern. Durch die neuartige Konstruktion in gestapelten Ebenen skalierte der Platten-Reaktor in Schritten zu je ungefähr 200 W elektrischem Äquivalent. Die Skalierbarkeit wurde bis zu

einem Äquivalent für 1,2 kW bei einem Umsatz von 92,2% nachgewiesen. Durch die Trennung von Aktivmaterial und Rahmenkonstruktion des Stapels wurden fertigungstechnische Risiken, wie sie bei Reformern der Literatur vorliegen, weitestgehend umgangen: Die katalytisch aktiven Reformerscheiben können, im Gegensatz zur Bauweise als gefügte und funktionalisierte Plattenwärmeübertrager, ohne Verlust vergleichsweise teuer gefertigter Reaktorkomponenten aus diesen entnommen und ausgetauscht werden.

CO-Reinigungs- und Verdampfungsmodul:

Zur Bereitstellung des Reformats mit von NT-PEM-Brennstoffzellen tolerierten niedrigen CO-Gehalten (< 50 ppm) wurde, parallel zur Entwicklung des Reformers, eine CO-Reinigungseinheit auf Basis kommerziell verfügbarer Schüttungen entwickelt (Kapitel 5.3). Diese wurde zunächst mit simuliertem Reformat (CO-Gehalt um 1%) untersucht und optimiert. In der folgenden Kopplung mit dem Reformermodul wurde erfolgreich Reformat mit CO-Gehalten < 50 ppm bereitgestellt. Für eine Reinigung durch selektive Oxidation wird in der Literatur durchgehend eine mehrstufige Behandlung des Reformats vorgeschlagen. Die temperaturabhängige Adsorptionsrate des Kohlenstoffmonoxids erschwert eine Senkung auf die benötigten Gehalte, sodass das Reformat im Regelfall vor der letzten Reinigungsstufe in einem zusätzlichen Wärmeübertrager auf das benötigte Temperaturniveau abgekühlt wird. Im Gegensatz dazu bestand im neu entwickelten Modul hierfür keine Notwendigkeit. Der Katalysator zur selektiven Oxidation wurde über eine im Schüttbett geführte Verdampfungskapillare durch das flüssige Methanol/Wasser-Gemisch gekühlt. Die eingesetzte Strömungsführung ermöglichte eine stabile Einstellung der zwei mindestens benötigten Temperaturstufen ohne den Einsatz zusätzlicher Wärmeübertrager. Die derart abgeführte Reaktionswärme der Reinigungsstufe ermöglichte im Gegenzug eine interne Verdampfung der Reaktanten. Die Versuchsreihen zur Verdampfungskühlung zeigten, dass der Ansatz grundsätzlich zielführend ist, dessen Ergebnisse jedoch vom Wärmeübergang zum Kühlmedium und der Reaktorgeometrie abhängen:

- In Vorversuchen wurde Pt-haltiger Katalysator in einer sehr gut wärmeleitenden Kupfermatrix eingebracht, sodass gute Ergebnisse hinsichtlich Reinigungs- und Verdampfungsleistung erzielt wurden. Der festgestellte hohe Druckverlust konnte jedoch nicht auf ein durch handelsübliche Peripherie überwindbares Maß gesenkt werden.

- Durch den Einsatz kommerzieller, keramisch geträgerter Katalysatoren konnte in mehreren Entwicklungsschritten eine sehr selektiv reinigende, die Peripherie entlastende Konfiguration erzielt werden. Durch den deutlich gesenkten Wärmeübergang konnte jedoch am Auslegungspunkt nur teilverdampft werden.
- Durch den Einsatz einer abschließenden Stufe zur selektiven Methanisierung konnte der CO-Gehalt dauerhaft im von NT-PEM-Brennstoffzellen geforderten Bereich < 50 ppm gehalten werden.

Der Einsatz des teilintegrierten Moduls ist nach aktuellem Stand der Entwicklung in einem portablen System möglich, benötigt jedoch weitere Optimierungen hinsichtlich der festgestellten Funktionalität und eingesetzter Reaktorgeometrie.

Gasprozessor:

Die entwickelten Module wurden in einem Funktionsmuster des Gasprozessors anwendungsnah zusammengeführt (Kapitel 5.4) und dessen Funktion mit handelsüblicher Peripherie erfolgreich gezeigt. Durch das lediglich teilverdampft bereitgestellte Reaktanten-Gemisch zeigte der Gasprozessor vom Laborbetrieb abweichendes Verhalten.

Das System konnte jedoch durch die vorgestellte robuste Prozessführung adaptiv auf die veränderten Bedingungen reagieren, sodass Umsatz und Wirkungsgrad des Gasprozessors nur geringfügig sanken (Kapitel 5.4.4). Im direkten Abgleich mit dem theoretischen Modell konnte gezeigt werden, dass der neu entwickelte Gasprozessor hinsichtlich Umsatz und Wirkungsgrad nahe an den Idealfall heranreicht, und die geforderte Gasqualität vollständig erfüllt.

Weiteres Optimierungspotenzial bezüglich Umsatz und Wirkungsgrad wurde identifiziert: Der Umsatz an den Reformerscheiben sank wegen sich einstellender, desaktivierender Temperaturgradienten, die in der unvollständigen Kompensation der Teilverdampfung der Reaktanten begründet waren. Der Transfer stützender Wärme aus dem Heizgas an die Aktivzone war durch die zwischenliegende Verteilungsschicht der Reformerscheiben verringert.

Weiteren Entwicklungen vorgreifende Optimierung des Reformerscheibentyps:

Um einen verbesserten Wärmetransfer zur Aktivzone und den nicht ideal temperierten Reaktantenstrom zu ermöglichen, wurde ein neuer Reformerscheibentyp entwickelt. Der Austausch der auf Aluminium basierenden Verteilerschicht durch dendritisches Kupfer erzielte einen deutlich verbesserten Wärmeübergang. Abschließende Messungen an einzelnen Scheiben des neuen Typs zeigten gegenüber den bisher verwendeten Reformerscheiben signifikante Vorteile. Die für den eigentlichen Reformierungsprozess inerte Beschichtung aus Kupfer fungierte in diesem Fall als vorgelagerter Wärmeübertrager mit hoher innerer Oberfläche. Einen ausreichenden Wärmeeintrag vorausgesetzt, wurde der Reaktantenstrom bei Durchtritt und noch vor Kontakt mit dem Aktivmaterial auf Prozesstemperatur gebracht. Durch die unterbundene Ausbildung von negativ beeinflussenden Temperaturgradienten konnte die gesamte Katalysatormasse zur Reformierung beitragen. Durch den verbesserten Wärmetransfer setzte der neue Scheibentyp das 1,75-fache der bisher je Scheibe angesetzten, maximalen Belastung mit Reaktanten vollständig um. Der Effekt wurde im gesamten betrachteten Bereich zwischen 270°C und 290°C beobachtet, sodass ein das Material schonender Betrieb bei niedrigeren Temperaturen möglich scheint.

Im Ausblick auf weitere Entwicklung der hier vorgestellten neuen Technologien und Erkenntnisse werden Einsatz und eingehende Erprobung des neuen Reformerscheibentyps im System empfohlen, da hier großes Potenzial für eine Verkleinerung des Gasprozessors bei gleichzeitig vollständigem Umsatz eingesetzter Reaktanten besteht.

8 Anhang

Unsicherheits- und Fehlerbetrachtung

Die im Zuge der Messungen erfassten Werte sind je nach Sensor, Aktuator und Gasanalysemethode mit Fehlern behaftet. Soweit möglich wurden die relevanten Größen und davon abgeleitete Werte in die analytische Größtfehlerbetrachtung einbezogen. Deren Fehlerintervalle sind in Diagrammen und Tabellen angeführt. Es wurde das Verhalten idealer Gase angenommen.

Manuelle Aufnahme des Volumenstroms an der Gasuhr:

$$\dot{V}(mess)=\frac{V(mess)}{t(mess)} \qquad (8\text{-}1)$$

$$\Delta\dot{V}(mess)=\frac{\Delta V(mess)}{t(mess)}+\Delta t(mess)\cdot\left|\frac{-V(mess)}{t^2(mess)}\right| \qquad (8\text{-}2)$$

Über die Gasuhr aufgenommene Volumenströme sind durch das gemessenen Gasvolumen und die Zeitaufnahme mit Fehlern behaftet. Der Fehler der Messzeit konnte durch Wahl entsprechend langer Steady-State-Zustände vernachlässigt werden.

Umrechnung der Volumenströme auf Normbedingungen:

$$\dot{V}_0(ges)=\frac{p(mess)\cdot\dot{V}(mess)}{T(mess)}\cdot\frac{T_0}{p_0} \qquad (8\text{-}3)$$

$$\Delta\dot{V}_0(ges)=\Delta\dot{V}(mess)\cdot\frac{p(mess)\cdot T_0}{T(mess)\cdot p_0}+\Delta p(mess)\cdot\frac{\dot{V}(mess)\cdot T_0}{T(mess)\cdot p_0} \qquad (8\text{-}4)$$

$$\Delta\dot{n}(ges)=\frac{\Delta\dot{V}_0(ges)}{V_{mol}^0} \qquad (8\text{-}5)$$

Um Ergebnisse vergleichen zu können, wurden gemessene Volumenströme auf Normbedingungen bei p= 1013 hPa und T= 273,15 K (Index 0) umgerechnet. Neben dem Fehler des Volumenstroms wurde die Unsicherheit des Druckaufnehmers berücksichtigt. Der Fehler der Temperatur konnte vernachlässigt werden. Der Fehler im Stoffmengenstrom ist direkt proportional zusammenhängend.

Flüssigdosierungen:

HPLC-Pumpen: $$\Delta\dot{V}(liq)=0{,}5\%\cdot\dot{V}(liq) \quad (8\text{-}6)$$

Membranpumpen: $$\Delta\dot{V}(liq)=1{,}0\%\cdot\dot{V}(liq) \quad (8\text{-}7)$$

$$\Delta\dot{n}(liq)=\Delta\dot{V}(liq)\cdot\frac{\rho_{liq}}{M_{liq}} \quad (8\text{-}8)$$

Die dosierten Volumen, und in Folge die abgeleiteten Stoffmengenströme, waren mit den Gerätefehlern der jeweiligen kalibrierten Pumpen versehen.

Gasdosierungen:

$$\Delta\dot{V}_i^0=S_i(MFC)\cdot\dot{V}_i^0 \quad (8\text{-}9)$$

$$\Delta\dot{n}_i=\frac{\Delta\dot{V}_i^0}{V_{mol}^0} \quad (8\text{-}10)$$

$$\Delta\dot{V}_{ges}^0=\sum_i^k\left(S_i(MFC)\cdot\dot{V}_i^0\right) \quad (8\text{-}11)$$

Die vom Teststand bereitgestellten Normvolumen- und Stoffmengenströme ($\dot{V}_i^0$ beziehungsweise $\dot{n}_i$) waren mit den jeweiligen Unsicherheiten $S_i(MFC)$ der kalibrierten Massenflussregler behaftet; Gasmischungen entsprechend mit der Summe der Fehler einzelner Komponenten. Aus Gesamtgasstrom und Einzeldosierung leitet sich der Fehler der Anteile im Gasgemisch ab:

$$\Delta X(\text{MFC-Dosierung})_i=\frac{\Delta\dot{V}_i^0}{\dot{V}_{ges}^0}+\Delta\dot{V}_{ges}^0\left|\frac{-\dot{V}_i^0}{(\dot{V}_{ges}^0)^2}\right| \quad (8\text{-}12)$$

Sauerstoffverhältnisse oxidativer Prozesse:

Das O/C Verhältnis wurde anteilig aus den Einzelfehlern der Dosierungen bestimmt.

Reformer: $$\Delta\frac{\dot{n}(O_2)}{\dot{n}(MeOH)}=\frac{\Delta\dot{n}(O_2)}{\dot{n}(MeOH))}+\Delta\dot{n}(MeOH)\cdot\left|\frac{-\dot{n}(O_2)}{\dot{n}^2(MeOH)}\right| \quad (8\text{-}13)$$

SelOx: $$\Delta\frac{\dot{n}(O_2)}{\dot{n}(CO)}=\frac{\Delta\dot{n}(O_2)}{\dot{n}(CO)}+\Delta\dot{n}(CO)\cdot\left|\frac{-\dot{n}(O_2)}{\dot{n}^2(CO)}\right| \quad (8\text{-}14)$$

Raumgeschwindigkeiten:

$$\Delta WHSV = \frac{\Delta V(\text{Reaktanten})}{m_{Kat} \cdot t} \qquad (8\text{-}15)$$

$$\Delta GHSV = \frac{\Delta V(\text{Reaktanten})}{V_{Kat} \cdot t} \qquad (8\text{-}16)$$

Reformer: $$\Delta V(\text{Reaktanten}) = \Delta V(MeOH)_{gas} + \Delta V(H_2O)_{gas} + \Delta V(\text{Luft}) \qquad (8\text{-}17)$$

SelOx: $$\Delta V(\text{Reaktanten}) = \Delta V(\text{Reformat}) + \Delta V(\text{SelOx-Luft}) \qquad (8\text{-}18)$$

SelMeth: $$\Delta V(\text{Reaktanten}) = \Delta V(\text{Reformat}) + X(N_2)_{Luft} \cdot \Delta V(\text{SelOx-Luft}) \qquad (8\text{-}19)$$

Die Raumgeschwindigkeiten waren mit den Fehlern des am Eingang des jeweiligen Reaktors anliegenden Reaktantenstroms behaftet. Massen und Volumina der Katalysatoren konnten in Relation hierzu ausreichend genau bestimmt und somit vernachlässigt werden.

Produktgaszusammensetzungen:

$$\Delta X_i = 2\% \cdot X_i + S(AY) \cdot X_i \qquad (8\text{-}20)$$

$$\Delta \dot{n}_i = \Delta \dot{n}(ges) \cdot X_i + \dot{n}(ges) \cdot \Delta X_i \qquad (8\text{-}21)$$

Die auf den Messwert bezogenen Fehler der Gaszusammensetzungen, hier Stoffmengen-Anteil der Komponente i im untersuchten Gas, wurden aus den Unsicherheiten der Kalibriergase, durchgängig 2%, und den Abweichungen der jeweiligen Geräte, obig als S(AY) bezeichnet, bestimmt.

Für NDIR- und WLD-Analytik von Fisher-Rosemount waren letztere mit < 1% angegeben. Kalibrationen und Methodenentwicklung des Mikro-GC erzielten zusammen eine gerätebedingte Abweichung < 0,2% vom Messwert. Davon ausgenommen sind Angaben von CO-Anteilen < 120 ppm. Hier lag der Gerätefehler bedingt durch das Grundrauschen des Sensors bei < 2 ppm.

Die Stoffmenge der Komponente i war demnach aus dem Fehler des Gesamtstroms und der Stoffmengenanteile zu bestimmen.

Umsatz des Gasprozessors:

$$\Delta U = \Delta \dot{n}(MeOH) \cdot \frac{\dot{n}(C)}{\dot{n}^2(MeOH)} + \Delta \dot{n}(ges) \cdot \frac{\sum X(C)}{\dot{n}(MeOH)} + \Delta X(C) \cdot \frac{\dot{n}(ges)}{\dot{n}(MeOH)} \qquad (8\text{-}22)$$

Die auf Stoffmengen basierende Umsatzbestimmung war entsprechend mit den Unsicherheiten der Summe gebildeter Menge kohlenstoffhaltiger Produkte (CO_2 und CO), und des Dosierungsfehlers des Reaktanten Methanol behaftet.

Literaturverzeichnis

[1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.

[2] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.

[3] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 104–107.

[4] F. Joensen, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Power Sources* **2002**, *105*, 195–201.

[5] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964–967.

[6] K. Shah, R. S. Besser, *J. Power Sources* **2007**, *166*, 177–193.

[7] F. Gallucci, A. Basile, E. Drioli, *Sep. Purif. Rev.* **2007**, *36*, 175–202.

[8] R. L. Borup, M. A. Inbody, T. A. Semelsberger, J. I. Tafoya, D. R. Guidry, *Catal. Today* **2005**, *99*, 263–270.

[9] C. N. Hamelinck, A. Faaij, *Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass: System analysis of advanced conversion concepts by ASPEN-plus flowsheet modelling*, Utrecht University, Copernicus Institute, Science Technology Society, Utrecht **2001**.

[10] J. Perregaard, *Catal. Today* **2005**, *106*, 99–102.

[11] H. C. Yoon, P. A. Erickson, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 57–63.

[12] A. Boretti, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 1806–1812.

[13] V. Arutyunov, *Catal. Today* **2013**, *215*, 243–250.

[14] F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana, G. Trunfio, F. Frusteri, L. Spadaro, *Catal. Today* **2013**, *210*, 39–46.

[15] W. Feng, P. Ji, B. Chen, D. Zheng, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 307–317.

[16] D.-E. Park, T. Kim, S. Kwon, C.-K. Kim, E. Yoon, *Sens. Actuators, A* **2007**, *135*, 58–66.

[17] J.-J. Park, Y. Shin, J.-H. Oh, C.-H. Chung, Y.-J. Huh, S. Haam, *J. Ind. Eng. Chem.* **2009**, *15*, 618–623.

[18] D. R. Palo, R. A. Dagle, J. D. Holladay, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3992–4021.

[19] J. W. Jenkins, E. Shutt, *Platinum Metals Rev.* **1989**, *33*, 118–127.

[20] S. Golunski, *Platinum Metals Rev.* **1998**, *42*, 2–7.

[21] B. Emonts, J. Bøgild Hansen, S. Lœgsgaard Jørgensen, B. Höhlein, R. Peters, *J. Power Sources* **1998**, *71*, 288–293.

[22] W. Wiese, B. Emonts, R. Peters, *J. Power Sources* **1999**, *84*, 187–193.

[23] R. Peters, H. Düsterwald, B. Höhlein, *J. Power Sources* **2000**, *86*, 507–514.

[24] B. Lindström, *Development of a methanol reformer for fuel cell vehicles*, Stockholm **2003**.

[25] L. Pan, S. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 973–979.

[26] J. M. Sohn, Y. Chang Byun, J. Yeon Cho, J. Choe, K. Ho Song, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 5103–5108.

[27] Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, D. Tiemann, M. Wichert, V. Hessel, H. Löwe, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1374–1382.

[28] G. Kolb, K.-P. Schelhaas, M. Wichert, J. Burfeind, C. Heßke, G. Bandlamudi, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 619–628.

[29] S.-L. Sie, L.-K. Tang, J.-S. Chang, *Chem. Eng. Trans.* **2009**, *18*, 481–486.

[30] H. H. Wang, S. C. Chen, S. Y. Yang, G. T. Yeh, M. H. Rei, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7487–7496.

[31] M. Schüssler, *Entwicklung eines kaltstartfähigen Reaktors für die autotherme Reformierung von Methanol*, VDI Verlag, Düsseldorf **1998**.

[32] M. Schüssler, O. Lamla, T. Stefanovski, C. Klein, D. zur Megede, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 1141–1145.

[33] M. Schüssler, M. Portscher, U. Limbeck, *Catal. Today* **2003**, *79-80*, 511–520.

[34] M. Rüttinger, *Weiterentwicklung eine Methanolreformersystems für PEM-Brennstoffzellen*, Weiden in der Oberpfalz **2006**.

[35] S. Decker, *Entwicklung, Konstruktion und Charakterisierung eines Methanolreformers für Wasserstoff-Brennstoffzellen*, Ulm **2005**.

[36] V. Valter, *Weiterentwicklung eines Kompaktreformers zur Bereitstellung von Brennstoff für HT-PEM-Brennstoffzellen*, Ulm **2009**.

[37] F. Edel, *Weiterentwicklung eines Kompaktreformers und Brennstoffzellen- Systemintegration*, Brandenburg a. d. Havel **2010**.

[38] B. B. L. Reeb, *Weiterentwicklung eines Kompaktreformers und Brennstoffzellen-Systemintegration*, Ulm **2010**.

[39] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca, *J. Catal.* **2004**, *228*, 56–65.

[40] K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T.-B. Truong, P. Hottinger, A. Wokaun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 289–293.

[41] B. Lindström, L. J. Pettersson, *J. Power Sources* **2002**, *106*, 264–273.

[42] J. K. Lee, J. B. Ko, D. H. Kim, *Appl. Catal., A* **2004**, *278*, 25–35.

[43] G. Kolb, *Fuel processing: For fuel cells*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.

[44] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, *Appl. Catal., B* **2005**, *56*, 95–110.

[45] T. Baier, G. Kolb, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 4602–4611.

[46] A. Qi, B. Peppley, K. Karan, *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 3–22.

[47] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 1–27.

[48] V. Gepert, M. Kilgus, T. Schiestel, H. Brunner, G. Eigenberger, C. Merten, *Fuel Cells* **2006**, *6*, 472–481.

[49] C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007**, *5*, A110.

[50] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, *J. Catal.* **2000**, *194*, 373–384.

[51] J. P. Breen, J. R. Ross, *Catal. Today* **1999**, *51*, 521–533.

[52] J.-P. Shen, C. Song, *Catal. Today* **2002**, *77*, 89–98.

[53] M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino, M. Sisani, *Appl. Catal., B* **2007**, *77*, 46–57.

[54] B. L. Kniep, T. Ressler, A. Rabis, F. Girgsdies, M. Baenitz, F. Steglich, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 112–115.

[55] C. Rameshan, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, N. Memmel, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, T. Rocha, D. Zemlyanov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, B. Klötzer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3002–3006.

[56] B. Lindström, L. J. Pettersson, P. G. Menon, *Appl. Catal., A* **2002**, *234*, 111–125.

[57] H. Purnama, T. Ressler, R. E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Appl. Catal., A* **2004**, *259*, 83–94.

[58] S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 159–167.

[59] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, *J. Power Sources* **2002**, *106*, 249–257.

[60] H. Koga, S. Fukahori, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, *Appl. Catal., A* **2006**, *309*, 263–269.

[61] H. Koga, T. Kitaoka, H. Wariishi, *Chem. Commun.* **2008**.

[62] H. Koga, T. Kitaoka, M. Nakamura, H. Wariishi, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 5836–5841.

[63] C.-Y. Huang, Y.-M. Sun, C.-Y. Chou, C.-C. Su, *J. Power Sources* **2007**, *166*, 450–457.

[64] S. Patel, K. K. Pant, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5436–5443.

[65] C. Cao, K. L. Hohn, *Appl. Catal., A* **2009**, *354*, 26–32.

[66] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa, *Appl. Catal., A* **1995**, *125*, 145–157.

[67] M. L. Cubeiro, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal., A* **1998**, *168*, 307–322.

[68] Y.-H. Chin, R. A. Dagle, J. Hu, A. C. Dohnalkova, Y. Wang, *Catal. Today* **2002**, *77*, 79–88.

[69] P. Pfeifer, K. Schubert, M. A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal., A* **2004**, *270*, 165–175.

[70] M. Lenarda, E. Moretti, L. Storaro, P. Patrono, F. Pinzari, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, G. Busca, E. Finocchio, T. Montanari, R. Frattini, *Appl. Catal., A* **2006**, *312*, 220–228.

[71] S. Liu, K. Takahashi, H. Eguchi, K. Uematso, *Catal. Today* **2007**.

[72] S. Liu, K. Takahashi, K. Uematsu, M. Ayabe, *Appl. Catal., A* **2005**, *283*, 125–135.

[73] E. S. Ranganathan, S. K. Bej, L. T. Thompson, *Appl. Catal., A* **2005**, *289*, 153–162.

[74] F. J. Echave, O. Sanz, I. Velasco, J. A. Odriozola, M. Montes, *Catal. Today* **2013**, *213*, 145–154.

[75] Y.-F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 389–397.

[76] O. Korotkikh, R. Farrauto, *Catal. Today* **2000**, *62*, 249–254.

[77] M. Ling, G. Zhao, W. Chen, M. Wang, Q. Xue, Y. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12833–12842.

[78] Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources* **2004**, *129*, 246–254.

[79] Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources* **2005**, *142*, 81–91.

[80] M. J. Kahlich, H. Gasteiger, R. J. Behm, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **1998**.

[81] K. Ledjeff-Hey, J. Roes, R. Wolters, *J. Power Sources* **2000**, *86*, 556–561.

[82] S. Tada, R. Kikuchi, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *4*, 26.

[83] H. C. Yoon, P. A. Erickson, H.-M. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 6619–6626.

[84] J.-S. Suh, M.-t. Lee, R. Greif, C. P. Grigoropoulos, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 314–322.

[85] H.-Y. Tang, P. Erickson, H. C. Yoon, C.-H. Liao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7656–7665.

[86] T. J. Schildhauer, K. Geissler, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1806–1810.

[87] S. H. Chan, H. M. Wang, *J. Power Sources* **2004**, *126*, 8–15.

[88] X. Ouyang, L. Bednarova, R. S. Besser, P. Ho, *AIChE J.* **2005**, *51*, 1758–1772.

[89] G. Xu, X. Chen, Z. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2006**, *121*, 97–107.

[90] A. Karim, J. Bravo, D. Gorm, T. Conant, A. Datye, *Catal. Today* **2005**, *110*, 86–91.

[91] A. M. Moreno, B. A. Wilhite, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1964–1970.

[92] R.-F. Horng, *Energy Convers. Manage.* **2005**, *46*, 1193–1207.

[93] M. Lyubovsky, S. Roychoudhury, *Appl. Catal., B* **2004**, *54*, 203–215.

[94] R. K. Ahluwalia, Q. Zhang, D. J. Chmielewski, K. C. Lauzze, M. A. Inbody, *Catal. Today* **2005**, *99*, 271–283.

[95] M. Castaldi, M. Lyubovsky, R. Lapierre, W. C. Pfefferle, S. Roychoudhury, *Performance of Microlith Based Catalytic Reactors for an Isooctane Reforming System*, SAE International, Warrendale, PA **2003**.

[96] S. Chattopadhyay, G. Veser, *AIChE J.* **2006**, *52*, 2217–2229.

[97] J. Y. Won, H. K. Jun, M. K. Jeon, S. I. Woo, *Catal. Today* **2006**, *111*, 158–163.

[98] Y.-G. Lin, Y.-K. Hsu, S.-Y. Chen, Y.-K. Lin, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7586–7590.

[99] P. de Wild, M. Verhaak, *Catal. Today* **2000**, *60*, 3–10.

[100] C. D. Dudfield, R. Chen, P. L. Adcock, *Journal of Power Sources* **2000**, *85*, 237–244.

[101] O. J. Kwon, S.-M. Hwang, J. H. Chae, M. S. Kang, J. J. Kim, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 342–346.

[102] O. J. Kwon, D. H. Yoon, J. J. Kim, *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 466–472.

[103] S. Wang, S. Wang, *Chem. Eng. J.* **2007**, *131*, 171–179.

[104] C.-Y. Hsueh, H.-S. Chu, W.-M. Yan, C.-H. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 6227–6238.

[105] C.-Y. Hsueh, H.-S. Chu, W.-M. Yan, G.-C. Leu, J.-I. Tsai, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 13575–13586.

[106] T. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6790–6798.

[107] N. E. Fernandes, Y. K. Park, D. G. Vlachos, *Combust. Flame* **1999**, *118*, 164–178.

[108] B. Lindström, L. J. Pettersson, *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 473–478.

[109] M. Ditaranto, J. E. Hustad, T. Slungaard, A.-H. Briand, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1982–1988.

[110] G. Veser, L. D. Schmidt, *AIChE J.* **1996**, *42*, 1077–1087.

[111] T. Choudhary, S. Banerjee, V. Choudhary, *Appl. Catal., A* **2002**, *234*, 1–23.

[112] Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, V. A. Sazonov, L. T. Tsykoza, N. V. Shikina, V. V. Kuznetsov, V. A. Ushakov, S. V. Mishanin, N. G. Kozhukhar, G. Russo, O. Deutschmann, *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, *20*, 461–467.

[113] Y. Lwin, Daud, Wan Ramli Wan, A. B. Mohamad, Z. Yaakob, *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 47–53.

[114] Antti R., *HSC 6 Thermochemical Database*, Pori **2006**.

[115] S. Ahmed, M. Krumpelt, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 291–301.

[116] E. K. Plyler, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1952**, *48*, 281–286.

[117] C.-C. Chen, M.-S. Jeng, C.-H. Leu, C.-C. Yang, Y.-L. Lin, S.-C. King, S.-Y. Wu, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 5095–5106.

[118] S. Sá, J. M. Sousa, A. Mendes, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 4913–4921.

[119] *VDI-Wärmeatlas*, 10. bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Berlin **2006**.

[120] S. A. Rößler, *Konzeptentwicklung für einen Methanol-Kompaktreformer*, Augsburg **2012**.

[121] V. Valter, M. Jenne, A. Kabza, A. Strauss, J. Bauer, *Kompaktreformer für Methanol,* Technische Informationsbibliothek und Universitätsbibliothek, Hannover **2013**. Und online im Internet: URL: http://opac.tib.uni-hannover.de/DB=1/XMLPRS=N/PPN?PPN=799149950 [Stand: 11 August 2015].

[122] P. K. Mohanta, *Verification, Characterization and Optimization of a newly developed Reformer/Burner unit and combination with a Gas cleaning unit*, Ulm **2012**.

[123] P. Isleyen, *Concept Evaluation for a Compact Methanol Reformer*, Ulm **2011**.

[124] J. Konrad, *Kompaktreformer-System für portable Brennstoffzellen*, Ulm **2013**.

[125] B. Lindström, L. J. Pettersson, *J. Power Sources* **2003**, *118*, 71–78.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während der Jahre unterstützten und zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Werner Tillmetz dafür danken, dass ich mit seiner Unterstützung die vorliegende, interdisziplinäre Arbeit am Zentrum für Sonnenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg anfertigen durfte. Die regelmäßigen Diskussionen und hilfreichen Anregungen trugen sehr zum Gelingen bei.

Speziell möchte ich mich bei Herrn Dr. Alexander Kabza dafür bedanken, dass er mich in seine Gruppe aufgenommen hat. Der Abteilung ECS möchte ich für die Zeit und die ungezählten Ratschläge danken, denn für mich als Naturwissenschaftler gab es viele Momente in denen mir einzig Ingenieure weiterhelfen konnten.

Vielen Dank an: Nicole Maier, Markus Jenne, Heiko Knaupp, Matthias Schätzle, Günther Schlumberger, Jürgen Kaczerowski und Jürgen Hunger.

Ich möchte mich natürlich bei allen weiteren Mitgliedern des ZSW bedanken. Ihre Hilfsbereitschaft, Unterstützung und vor allem die kollegiale Zeit neben der Arbeit haben mir geholfen auch bei Schwierigkeiten weiterhin am Ball zu bleiben.

Den Teams der Werkstätten möchte ich für ihre Zeit und vor allem ihre Geduld danken. Nicht alles was man als Forscher gerne hätte lässt sich einfach aus dem Ärmel schütteln. Vieles davon habt ihr trotz allem möglich gemacht.

Auch Pelin Isleyen, Stefan Rößler, Paritosh Mohanta und Johannes Konrad möchte ich für die Unterstützung danken. Die Betreuung eurer interdisziplinären Arbeiten hat meinen eigenen Kenntnisstand bereichert und den zügigen Fortgang meiner Dissertation erst möglich gemacht.

Abschließend möchte ich den Beteiligten des Projekt-Konsortiums für die Zusammenarbeit danken; dem BMWi und PTJ zudem für die finanzielle Ermöglichung der Entwicklungsarbeit.

Meiner Familie möchte ich dafür danken, dass sie mich uneingeschränkt unterstützte und mir in anspruchsvollen Zeiten mit viel Verständnis entgegenkam.

Im Verbund mit der Dissertation angefertigte Abschlussarbeiten

Während der Dissertation wurden folgende Abschlussarbeiten zum betreffenden Thema verfasst und von mir betreut:

P. Isleyen, *Concept Evaluation for a Compact Methanol Reformer*, Ulm **2011**.

S. A. Rößler, *Konzeptentwicklung für einen Methanol-Kompaktreformer*, Augsburg **2012**

P. K. Mohanta, *Verification, Characterization and Optimization of a newly developed Reformer/Burner unit and combination with a Gas cleaning unit*, Ulm **2012**.

J. Konrad, *Kompaktreformer-System für portable Brennstoffzellen*, Ulm **2013**.

Die für die Anfertigung der vorliegenden Dissertation daraus entliehenen Aussagen wurden in der Arbeit an entsprechender Position als Zitate angeführt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Vladimir Valter, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst habe. Es wurden dabei keine weiteren als die angegeben Quellen und Hilfsmittel eingesetzt. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen und Aussagen wurden als solche gekennzeichnet.

Die vorliegende Arbeit wurde nicht anderer Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht.

Ulm, den 19.12.2014 _____

Ort, Datum Vladimir Valter

Curriculum Vitae

- Der Lebenslauf wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt. -