

Entwicklung eines technischen H₂-Membranreaktors

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
(Dipl.-Ing.) Benjamin Dittmar
aus Marktredwitz

Referent: Prof. Dr. Roland Dittmeyer

Korreferent: Prof. Dr. Rainer Reimert

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Februar 2014

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2009 bis 2013 in der Abteilung chemisch-technische Entwicklung (RDC) des Geschäftsbereich „Engineering“ der Linde Group am Standort München und wurde vom Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des KIT betreut.

Mein ausdrücklicher Dank gilt Prof. Roland Dittmeyer für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung und die Unterstützung, auf die ich mich trotz der Entfernung nach Karlsruhe immer verlassen konnte.

Ich danke besonders Dr. Nicole Schödel für die Organisation der Doktorandenstelle in ihrer Abteilung sowie meinem dortigen Betreuer Dr. Axel Behrens für die Hilfe bei Problemen aller Art und die stets angenehme und freundschaftliche Atmosphäre am Arbeitsplatz. Daneben danke ich den vielen Kollegen von Linde Engineering und der Abteilung RDC für ihre Unterstützung und anregenden Diskussionen, insbesondere aber Dr. Klemens Wawrzinek für die Hilfe bei technischen Fragestellungen zum Thema H₂-Produktion, Dr. Hans-Jörg Zander und Dr. Karl-Heinz Hofmann für die Hilfe bei der Simulation mit gProms, Dr. Michael Nold für die Durchführung der CFD-Simulationen, Johann Fichtner und seinen Mitarbeitern vor allem für die Hilfe bei mechanischen Arbeiten, Hedwig Mücke für die Durchführung der REM-Untersuchungen und Markus Kroboth für die Hilfestellung bei der GC-Analytik.

Ein großer Dank gilt auch den Projektpartnern der Firma Plansee, insbesondere Matthias Rüttinger und Dr. Thomas Franco für den Einsatz bei der Entwicklung und Bereitstellung der Membranrohre. Das gleiche gilt für das große Engagement von Dr. Janina Thormann und Dr. Grazyna Straczewski vom IMVT bei der Präparation und Charakterisierung der Membranrohre. Vielen Dank auch an alle anderen Mitarbeiter des IMVT, die mich während meiner Aufenthalte dort so freundlich und unkompliziert integriert haben.

Zuletzt auch ein großes Dankeschön an meine Mutter sowie an alle Freunde und Verwandte, die mich in dieser Zeit begleitet, unterstützt und motiviert haben – ich danke euch sehr!

Kurzzusammenfassung

Die Wasserstoffversorgung von Kleinkunden mit einem Kapazitätsbedarf von 50 – 500Nm³/h soll zukünftig durch die H₂-Produktion direkt Vorort beim Kunden mit einem kompakten Membranreformer (MR) stattfinden.

Für die Entwicklung eines technischen MRs wurden zunächst auf theoretischer Grundlage sinnvolle Betriebsparameter ermittelt (z. B. T = 600 – 650°C, p = 16bar und D/C = 3). Im Rahmen experimenteller Untersuchungen wurden von Plansee (PVD/EP) und dem KIT (PVD/ELP) entwickelte Pd-Kompositmembranen im Labormaßstab bei den entsprechenden Betriebsbedingungen getestet. Beide Typen besaßen im Vergleich mit Literaturdaten eine sehr gute H₂-Permeabilität. Die idealen H₂/N₂-Selektivitäten bzw. H₂/C-Trennfaktoren der untersuchten Membranen, reichten nur in Einzelfällen aus, um H₂ mit einer Reinheit von >99,95vol% zu erzeugen. Die Membranen zeigten eine gute Robustheit gegenüber Temperatur- und Atmosphärenwechsel, gegenüber zyklischer thermischer Ausdehnung und ein gutes Langzeitstabilitätsverhalten unter Reaktionsbedingungen von über 400 Betriebsstunden.

Parallel zu den Laborversuchen wurde ein Membranmodulkonzept für einen technischen MR mit kontinuierlicher (Konzept 1.0) und eines mit sequentieller H₂-Abtrennung (Konzept 2.0) untersucht. Die CFD-Simulation einer konstruktiv ausgestalteten Modulvariante von Konzept 1.0 offenbarte jedoch signifikante Einflüsse toleranz- und fertigungsbedingter Freiräume im Reaktionsraum, die zu großen Bypässen der Gasströmung an der Katalysatorschüttung führen. Mit dem daraufhin entwickelten Konzept 2.0 mit einer Abfolge von Reformierung und H₂-Abtrennung in getrennten, nacheinander geschalteten Reformerrohren konnte gezeigt werden, dass für einen technischen MR eine Anzahl von sieben hintereinander durchströmten Reformerrohren ausreicht, um CH₄-Umsätze und H₂-Abtrenneffizienzen von >80% bei den oben genannten Bedingungen zu erzielen.

Durch die Integration des MRs in den Gesamtprozess ergibt sich durch Wärmeintegration der Ströme eine Effizienz auf Basis der höheren Heizwerte von Wasserstoff und des für Feed und Brennstoff eingesetzten Erdgases (hier Methan) von ca. 77%. Pro Mol erzeugten Wasserstoffs werden 0,418 Mol CH₄ benötigt. In einer abschließenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff mit einem 50Nm³/h-MR bei einem Membrankostenanteil von <50.000€ rund 10% günstiger produziert werden kann als mit konventionellen Kleinreformern (51€ct/Nm³ vs. 57€ct/Nm³ H₂).

Abstract – Development of a technical H₂ membrane reactor

The hydrogen supply of customers with a demand of 50 – 500Nm³/h should be secured by an H₂ production directly at the customer site by using a compact membrane reformer system (MR).

For the development of a technical MR practical operating parameters were determined on a theoretical basis (e.g. T = 600 – 650°C, p = 16bar and a steam-to-carbon ratio of 3). In lab-scale experimental examinations two types of palladium composite membranes developed by Plansee and KIT were tested at these operating conditions. Both types showed a very good H₂ permeability compared to literature values. The ideal H₂/N₂-selectivities or H₂/C-separation factors, however, suffice only in single cases to produce hydrogen with a purity of >99.95%. The membranes showed also a good resistance against temperature variations, changes of the atmosphere and repeated thermal expansion as well as a good long-term stability over 400h of continuous operation at the afore mentioned conditions.

Simultaneously, two membrane module concepts for a technical MR were examined – one with continuous (concept 1.0) and one with sequential H₂ separation (concept 1.0). The CFD simulation of a constructional module design of concept 1.0 showed significant influences of necessary open spaces for the assembly of the module. As a consequence, concept 2.0 was developed which incorporates a sequence of reforming and H₂ separation (steps) in separate, consecutively arranged reformer tubes. Seven of these steps suffice to achieve CH₄ conversions and H₂ separation efficiencies of >80% at the above mentioned conditions.

By integrating the MR in the main production process an efficiency of 77% was achieved (on the basis of the higher heating values of hydrogen and natural gas or methane which is used for feed and fuel). For the production of one mole of hydrogen 0,418 mole of methane were required. In a concluding economic analysis of the MR system it was possible to show that hydrogen can be produced in a 50Nm³/h-MR with membrane costs of <50.000€ at a 10% advantage in comparison to conventional small-scale reformer systems (51€ct/Nm³ vs. 57€ct/Nm³ H₂).

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Einleitung und Zielstellung	1
1 Grundlagen der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas	5
1.1 Chemische Reaktionen	5
1.2 Thermodynamische Gleichgewichte der Reaktionen	6
1.3 Technische Umsetzung – Der konventionelle Prozess der katalytischen Dampfreformierung für die H ₂ -Produktion	8
1.4 Stand der Technik – Kleinreformer zur on-site H ₂ -Produktion	11
2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer	15
2.1 Grundlagen der H ₂ -Abtrennung mit Pd-(basierten) Kompositmembranen	16
2.1.1 Terminologie	16
2.1.2 Klassifizierung von Pd-(basierten) Kompositmembranen zur Abtrennung von Wasserstoff	19
2.1.3 Herstellung von Pd-Kompositmembranen	21
2.1.4 Stofftransport durch Pd-basierte Kompositmembranen.....	24
2.2 Stand der Technik - Membranreformer	29
2.2.1 Membranreformer von Tokyo Gas.....	29
2.2.2 Bench-scale Membranreformer von ECN	37
2.2.3 Wirbelbett-ATR-Membranreformer von MRT	38
2.2.4 Membranreformerkonzept von Shell/Criterion	42
2.2.5 RMM- Konfiguration von Tecnimont KT	43
2.2.6 Zusammenfassung	46
2.3 Membranreformer im Labormaßstab	46
2.4 Betriebs-, Design- und Zielparameter eines Membranreformers.....	52
2.4.1 Zielparameter	53
2.4.2 Betriebsparameter	54
2.4.3 Designparameter	54
2.4.4 Grenzumsatz.....	55
2.4.5 Einflüsse der Betriebs- und Designparameter	57
2.4.6 Eingrenzung und Auswahl der Betriebsparameter	68
3 MSR im Labormaßstab	71
3.1 Herstellung und Charakterisierung der Pd-Kompositmembran	71
3.1.1 Poröser Metallträger	72
3.1.2 Diffusionsbarriere (DBL)	73

3.1.3	Palladiumschicht	73
3.1.4	Charakterisierung der Membranen am KIT	75
3.1.5	Ergebnisse der Charakterisierung am KIT	76
3.2	Aufbau der Laborapparatur	77
3.2.1	Mess- und Regelungstechnik	77
3.2.2	Aufbau des Laborreaktors	79
3.2.3	Analytik	83
3.2.4	Sicherheitskonzept	85
3.3	Standardbetrieb der Laborapparatur	85
3.3.1	Aufheizen und Abkühlen	86
3.3.2	N ₂ -Betrieb	86
3.3.3	H ₂ -Betrieb	87
3.3.4	N ₂ /H ₂ – Betriebswechsel	88
3.3.5	MSR-Betrieb	88
3.3.6	Fehlerbetrachtung	91
3.4	Ergebnisse und Diskussion	93
3.4.1	H ₂ -Permeation	93
3.4.2	Ideale Selektivität	98
3.4.3	MSR-Betrieb im Standardpunkt	99
3.4.4	Membranstabilität	105
3.5	Zusammenfassung und Fazit der Laborergebnisse	115
4	Scale-up – Modularisierung und Membranintegration	117
4.1	Vorüberlegungen	117
4.2	Membranmodulkonzept 1.0	119
4.3	Modellierung des Modulkonzepts 1.0 in gProms	120
4.3.1	Modellgeometrie	120
4.3.2	Modellannahmen	121
4.3.3	Modellimplementierung	122
4.4	Simulation des Modulkonzepts 1.0	128
4.4.1	Referenzfall und Parametervariation	129
4.4.2	Ergebnisse	130
4.5	Konstruktive Realisierung des Modulkonzepts 1.0	132
4.5.1	CFD-Simulation des Moduldesigns 1.0	133
4.5.2	Modifikation des Moduldesigns 1.0	135
5	Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung	139
5.1	Membranmodul- und Reformerrohrkonzept 2.0	140

Inhaltsverzeichnis

5.2	Modellierung des Konzepts 2.0 in gProms	142
5.2.1	Modellgeometrie	142
5.2.2	Modellannahmen	143
5.2.3	Eindimensionales Modell der Membranzone	144
5.3	Simulation der Laborgeometrie mit sequentieller Abtrennung	147
5.3.1	Durchführung	147
5.3.2	Ergebnisse	149
5.4	Simulation des technischen Reformers	150
5.4.1	Ofenkonzept.....	153
5.4.2	Abschätzung der Rußbildungsgefahr	154
6	Prozessintegration und Wirtschaftlichkeit.....	157
6.1	Prozessintegration des Membranreformers	157
6.1.1	Prozesssimulation mit UniSim	159
6.1.2	Ergebnisse und Vergleich mit dem Stand der Technik.....	160
6.2	Wirtschaftlichkeit	161
6.2.1	Betrachtung der Investitionskosten	162
6.2.2	Betrachtung der Betriebskosten	163
6.2.3	Wasserstoffpreis	165
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	167
	Literaturverzeichnis.....	171
	Abkürzungen und Symbole	185
	Anhang.....	191

Einleitung und Zielstellung

Die Versorgung von Kleinkunden mit einem Wasserstoffbedarf von 50 – 500Nm³/h geschieht zum Großteil durch Tanklastwagen, die das Gas in flüssiger oder komprimierter Form von zentralen H₂-Produktionsstandorten aus anliefern. Dieser logistische Aufwand führt zu zusätzlichen Kosten und erhöhten Ausfall- und Sicherheitsrisiken. Eine Umstellung der H₂-Versorgung auf eine Produktion direkt Vorort beim Kunden (on-site Produktion) ist daher wünschenswert. Dafür eignet sich als Herstellungsprozess von reinem Wasserstoff besonders die katalytische Dampfreformierung von Erdgas, da es als Ausgangsstoff zum einen zu den wichtigsten fossilen Rohstoffen für die Wasserstoffproduktion zählt und es zum anderen in vielen Ländern bereits eine gut ausgebaute Erdgasversorgung von Industriestandorten gibt. Der konventionelle Herstellungsprozess durch die katalytische Dampfreformierung von Erdgas ist sehr energieintensiv, weshalb überschüssige Prozesswärme in Verbundstandorten zur Produktion von Hochdruckdampf genutzt und exportiert wird. Außerdem ist die Abtrennung des Produktwasserstoffs aus dem Prozessgasstrom, die typischerweise in einer Druckwechseladsorptionseinheit (DWA) durchgeführt wird, sehr komplex und kostenintensiv. Eine Skalierung des konventionellen Prozesses in Richtung kleinerer Produktionskapazitäten erscheint daher insbesondere aufgrund des relativ hohen Investitionskostenanteils der DWA unattraktiv. Hinzu kommt, dass die oben erwähnten Kleinkunden meist keinen Bedarf an Hochdruckdampf haben, so dass diese Art der Effizienzsteigerung des Prozesses nicht entlohnt wird.

Die Intensivierung und Effizienzsteigerung chemischer und verfahrenstechnischer Produktionsprozesse durch den Einsatz von Membranen führte in vielen Bereichen, wie z. B. bei der Wasserentsalzung, zu Energie- und Kosteneinsparungen¹. Die Idee zur Prozessintensivierung der katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch die Integration einer H₂-selektiven Membran in den Reaktor veröffentlichte Pfefferle² bereits Mitte der 1960iger Jahre. In diesem Prozess wird der gebildete Wasserstoff direkt über die Membran im Reaktor abgetrennt, wodurch bei ausreichender Selektivität der Membran ein weiterer Reinigungsschritt, etwa durch eine DWA, entfällt. Durch die Abtrennung des Wasserstoffs im Reaktionsraum wird das thermodynamische Gleichgewicht der beteiligten Reaktionen in Richtung der Produkte verschoben. Dies ermöglicht den Betrieb bei niedrigeren Temperaturen bei gleichen oder gar höheren Umsätzen, wodurch eine verbesserte Prozesseffizienz auch ohne die Produktion von Hochdruckdampf für den Export erzielt werden kann. Zudem ermöglicht das niedrigere Temperaturniveau die Einsparung des CO-Konverters und den

Einsatz preiswerterer Materialien. Wesentliche Nachteile des Membranreformers sind der geringere Druck und eine beim derzeitigen Stand der Membrantechnologie tendenziell geringere Reinheit des Produktwasserstoffs. Die Nachteile werden jedoch obsolet, da viele der Kleinkunden den Wasserstoff nicht mit DWA-Reinheit (>99,999vol% H₂) und unter hohem Druck benötigen. Solche Abnehmer, vornehmlich aus dem Segment der Glas- und Metallindustrie, verwenden den Wasserstoff z. B. als Reduktions- und Schutzatmosphäre oder Brenngas (z. B. beim Flammenpolieren in der Spezialglasherstellung) und sind mit dem zur Zeit vor allem in Hochdruckflaschen gelieferten Wasserstoff in Bezug auf Qualität und Druck überversorgt. Gerade die Umstellung dieser Kunden ist besonders attraktiv, da nicht nur die aufwändige Belieferung per Tanklastler entfällt, sondern gleichzeitig Produktionsmengen des höherwertigen Wasserstoffs freigesetzt werden und so Kapazitätsoptimierungen ermöglichen.

Vor diesem Hintergrund wurde 2009 eine Kooperation zwischen der österreichischen Firma Plansee SE (PSE), dem Karlsruher Institute of Technology (KIT) und dem Geschäftsbereich Linde Engineering der Linde Group (LE) ins Leben gerufen, die das Ziel verfolgte, einen Membranreformer zur on-site Wasserstoffproduktion zu entwickeln. Ein Hauptziel des auf drei Jahre angelegten Projekts war die Demonstration der Membranreformertechnologie auf Basis einer neu zu entwickelnden tubularen Palladiumkompositmembran. Die PSE als Spezialist im Bereich Werkstoffe und Verbindungstechnik und geplanter zukünftiger Produzent der Membran war verantwortlich für die Entwicklung und Fertigung des Membranträgersystems (Metallträger und Zwischenschicht) für Labormuster sowie der Hochskalierung der Pd-Beschichtungstechnologie. Das KIT als Knowhow-Träger der Pd-Beschichtungstechnologie war verantwortlich für die Beschichtung des Membranträgers mit Palladium im Labormaßstab sowie der anschließenden Charakterisierung der Pd-Membran. Die technischen Arbeitspakete von LE umfassten die Untersuchung der Membran unter Prozessbedingungen im Labormaßstab, die Erarbeitung eines Konzepts für die Integration der Membran in den Reaktionsraum (Membranreformer) und die Integration des Membranreformers in den Gesamtprozess. Als technische Kriterien für die Membran bzw. den Gesamtprozess wurden Zielwerte für die H₂-Reinheit (>99,95vol% H₂) und den H₂-Abgabedruck (2 – 3bar) definiert, die für die oben genannten Kundensegmente als ausreichend gelten.

Im Rahmen der 3-jährigen Laborphase des Entwicklungsprojekts wurde der Inhalt dieser Arbeit erarbeitet, deren Ziel die Entwicklung eines Membranreformerkonzepts im technischen Maßstab mit einer H₂-Produktionskapazität von ~50Nm³/h war. Die Art der zu entwickelnden Membran (Pd-Kompositmembran), ihr Aufbau (metallischer Träger/keramische Zwischenschicht/selektive

Einleitung und Zielstellung

Pd-Schicht), ihre Geometrie (tubular) sowie ihre Dimensionen (Durchmesser, Länge) wurden von den Projektpartnern bereits im Vorfeld dieser Arbeit festgelegt. Auf dieser Grundlage erfolgte in der Projektphase die Entwicklung und Fertigung der Membran mit Hilfe von Membranrohren im Labormaßstab. Dabei war es das Ziel, diese Membranen möglichst mit den später verwendeten Herstellungsverfahren zu produzieren. Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit war die Bestimmung der Leistungsfähigkeit (H_2 -Transportkinetik, Trennleistung) und Stabilität dieser Membranrohre bei den Betriebsbedingungen der technischen Anlage (Kapitel 3). Diese wurden zuvor mit den in der Fachliteratur beschriebenen Zusammenhängen des Systems aus Reaktion und Abtrennung und eigenen theoretischen Betrachtungen identifiziert (Kapitel 2). Parallel zu den experimentellen Arbeiten begann mit Hilfe von Simulationssoftware die Erstellung eines ersten Konzepts zur Hochskalierung des Systems in den technischen Maßstab, wobei hier zunächst mit Literaturwerten gearbeitet wurde (Kapitel 4). Zentraler Punkt war dabei die Integration einer ausreichend großen Membranfläche in den Reaktionsraum (Standardreformerrohr) unter den vorgegebenen Randbedingungen wie Dimension und Geometrie der Membran sowie Einsatz eines kommerziell verfügbaren Katalysators in Pelletform. Unter Berücksichtigung entsprechender konstruktiver und fertigungstechnischer Möglichkeiten der Modularisierung einzelner Membranrohre wurde der Fokus zunächst auf die Ermittlung der benötigten Membranfläche gelegt. Nach der Beurteilung der strömungstechnischen Auswirkungen der Membranintegration für eine Modulkonstruktion mit simultaner H_2 -Abtrennung wurde ein verändertes Membranmodulkonzept mit sequentieller H_2 -Abtrennung entwickelt (Kapitel 5). Nach Abschluss der experimentellen Arbeiten wurden die generierten Ergebnisse mit den theoretischen Arbeiten verknüpft. Für das abschließende Integrations- und Membranreformerkonzept wurde schlussendlich ein möglicher Gesamtprozess simuliert, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens mit dem Stand der Technik vergleichen zu können (Kapitel 6).

1 Grundlagen der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas

1.1 Chemische Reaktionen

Bei der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas werden die enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit Dampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) nach folgender allgemeinen Reaktionsgleichung (I) umgesetzt³.



Da Methan (CH₄) der Hauptbestandteil von Erdgas ist, wird im Folgenden nur dessen Umsetzung mit Wasserdampf zu Synthesegas betrachtet. Die Reaktionsgleichung der stark endothermen Reaktion (MSR*-Reaktion, Gl. II) lautet gemäß Gleichung I:



Je nach Reaktionsbedingungen laufen im Reaktor zusätzlich zur MSR-Reaktion noch zahlreiche Neben- und Folgereaktionen ab⁴. Die wichtigste Folgereaktion ist die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion (WGS-Reaktion, Gl. III), bei der das entstandene Kohlenstoffmonoxid (CO) der MSR-Reaktion mit Dampf exotherm zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) und weiterem Wasserstoff (H₂) reagiert:



Da diese Reaktion die H₂-Ausbeute erhöht, ist sie bei der Wasserstoffproduktion erwünscht. Aus der Summe von MSR- und WGS-Reaktion ergibt sich die Gesamtreaktion (Ges-Reaktion, Gl. IV):



Eine weitere Folgereaktion ist die so genannte Boudouard-Reaktion (Gl. V), bei der zwei CO-Moleküle unter Freisetzung von Wärme zu elementarem Kohlenstoff und CO₂ reagieren:



* Methane steam reforming

Eine endotherme Nebenreaktion ist die thermische Zersetzung von CH₄ zu elementarem Kohlenstoff und H₂ (Gl. VI):



Bei allen genannten Reaktionen handelt es sich um gleichgewichtslimitierte Reaktionen.

1.2 Thermodynamische Gleichgewichte der Reaktionen

Für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen werden zunächst die partiellen molaren Enthalpien und Entropien der beteiligten Komponenten bei Reaktionsbedingungen berechnet. Aus diesen können unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der betrachteten chemischen Reaktion die molaren Reaktionsenthalpien ΔH_R und -entropien ΔS_R berechnet werden. Die molare freie Reaktionsenthalpie ΔG_R lässt sich dann nach der Gibbs-Helmholtz-Beziehung (1-1) berechnen.

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \qquad 1-1$$

Eine chemische Reaktion kann nur ablaufen, wenn ΔG_R negativ ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Änderung der freien Enthalpie gleich null. Aus reaktionskinetischer Sicht bedeutet dies, dass Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen, also genauso schnell Edukt verbraucht und wieder gebildet wird. Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der freien Enthalpie gilt für ideale Gase im Gleichgewicht⁵:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln K = 0 \qquad 1-2$$

Darin ist K die Gleichgewichtskonstante, die für reale Gase thermodynamisch exakt mit den Fugazitäten f_i (formal bezogen auf den Standarddruck) und den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Reaktionskomponente i berechnet werden kann.

$$K = \prod \left(\frac{f_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \qquad 1-3$$

Definitionsgemäß bekommt ν_i in Gleichung 1-3 für die Produkte ein positives und für die Edukte ein negatives Vorzeichen, so dass für die Gleichgewichtskonstante Werte von $K > 1$ eine Gleichgewichtslage auf Seiten der Produkte und Werte von $K < 1$ auf Seiten der Edukte bedeuten. In der Praxis kann K statt mit den Fugazitäten mit den Partialdrücken p_i der Komponenten berechnet werden, solange ideales Verhalten der Gase vorliegt⁶. Dies ist bei den

1 Grundlagen der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas

in dieser Arbeit betrachteten Bedingungen der Fall. Die Gleichgewichtskonstante wird dann mit K_p bezeichnet und kann unter Verwendung des Gesetzes von Dalton für ideale Gase umformuliert werden, so dass für nicht äquimolare Reaktionen ($\sum v_i \neq 0$) die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung deutlich wird.

$$K_p = \prod \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{v_i} = \prod \left(\frac{x_i p}{p^\circ}\right)^{v_i} = \prod (x_i)^{v_i} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum v_i} = K_x \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum v_i} \quad 1-4$$

Für volumenverändernde Reaktionen ergibt sich eine Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage, da das System versucht die Druckveränderung durch Anpassung des Verhältnisses von Produkten zu Edukten und umgekehrt auszugleichen (Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier und Braun). Außerdem wird bei Betrachtung von K_x deutlich, dass bei überstöchiometrischem Einsatz eines Eduktes oder durch Abtrennung eines oder mehrerer Produkte das System mit einer Verschiebung in Richtung der Produkte reagiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird mit der Van't Hoff-Gleichung (1-5) beschrieben⁷, welche die Auswirkung einer Temperaturveränderung auf das Reaktionsgleichgewicht über das Vorzeichen der Standardreaktionsenthalpie verdeutlicht.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} \quad 1-5$$

Für endotherme Reaktionen ($\Delta H_R^\circ > 0$) führt eine Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten und damit zu einer Verschiebung der Reaktion zu den Produkten und umgekehrt. Für exotherme Reaktionen ($\Delta H_R^\circ < 0$) führt eine Temperaturerhöhung zu einer Verringerung der Gleichgewichtskonstanten und damit zu einer Verschiebung der Reaktion zu den Edukten und umgekehrt. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der hier beschriebenen Reaktionen kann neben der thermodynamisch exakten Berechnung z. B. auch mit folgender Gleichung 1-6 hinreichend genau approximiert werden⁸:

$$\log K_p = A + B/T + C \log T + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad 1-6$$

Die Koeffizienten A-E sind ebenfalls in der angegebenen Quelle zu finden. Da die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtslage von Reaktionen sehr aufwändig ist, bietet sich hierzu der Einsatz von Berechnungsprogrammen an. In dieser Arbeit wurde dazu z. B. die LE-

interne Software PCVips oder die Prozesssimulationssoftware UniSim* mit LE-internen Stoffdatenbanken verwendet.

Die Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten K_p nach Gleichung 1-4 lauten für die in Abschnitt 1.1 genannten Reaktionen wie folgt:

$$K_{p,MSR} = \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{p_{CH_4} p_{H_2O}} = \frac{x_{H_2}^3 x_{CO}}{x_{CH_4} x_{H_2O}} \cdot p^2 \quad 1-7$$

$$K_{p,WGS} = \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} \quad 1-8$$

$$K_{p,Ges} = \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{p_{CH_4} p_{H_2O}^2} = \frac{x_{H_2}^4 x_{CO_2}}{x_{CH_4} x_{H_2O}^2} \cdot p^2 = K_{p,MSR} \cdot K_{p,WGS} \quad 1-9$$

$$K_{p,V} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}^2} \cdot 1/p \quad 1-10$$

$$K_{p,VI} = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} = \frac{x_{H_2}^2}{x_{CH_4}} \cdot p \quad 1-11$$

Durch die starke Endothermie der MSR-Reaktion (II) werden hohe Methanumsätze durch hohe Temperaturen begünstigt. Außerdem ist die Reaktion volumenvergrößernd, wodurch das Gleichgewicht durch niedrige Drücke in Richtung Produktseite verschoben wird. Das Reaktionsgleichgewicht der schwach exothermen WGS-Reaktion (III) wird durch niedrige Temperaturen begünstigt und ist vom Druck unabhängig.

1.3 Technische Umsetzung – Der konventionelle Prozess der katalytischen Dampfreformierung für die H₂-Produktion

Abbildung 1 zeigt schematisch die technische Umsetzung des katalytischen Dampfreformierungsprozesses von Erdgas zur Herstellung von Wasserstoff mit den wichtigsten Anlagenkomponenten. Diese Großanlagen besitzen eine H₂-Produktionskapazität von bis zu 300.000Nm³/h⁹.

* UniSim Thermo 410 Build 4, Version 5.17.0.0, Honeywell International Inc.

1 Grundlagen der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas

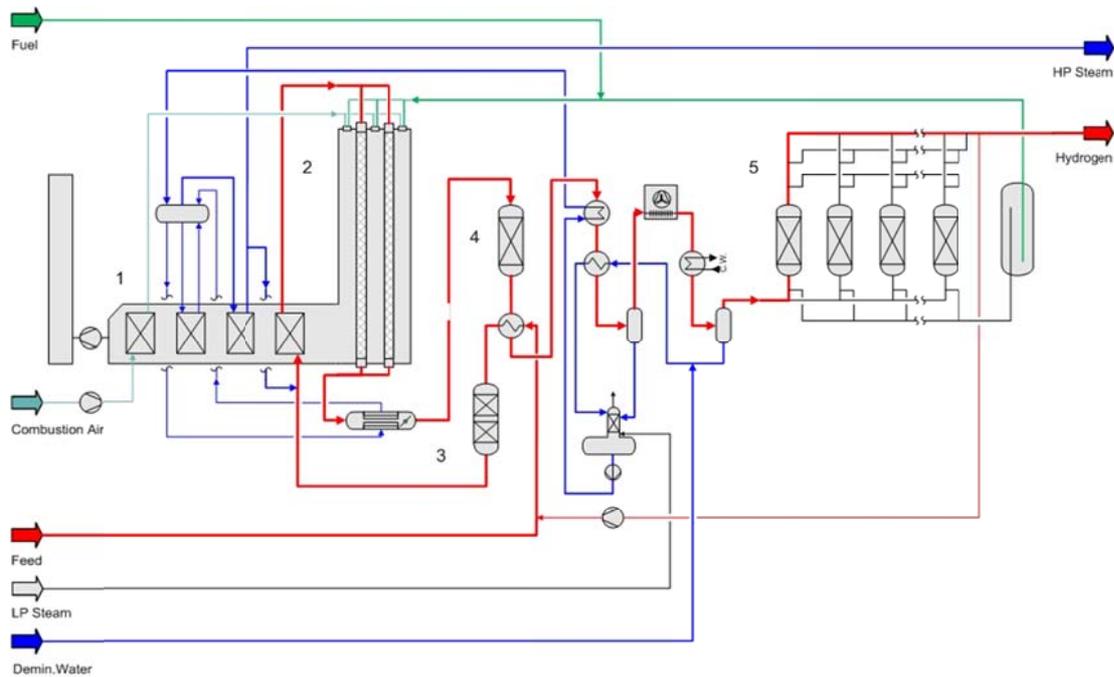


Abbildung 1: Konventioneller Prozess der katalytischen Dampfreformierung zur H₂-Produktion (Quelle LE)

Kernstück des Dampfreformierungsprozesses von Erdgas bildet der Reformierungsreaktor (Reformer), der sich aus der Strahlungszone (2) und der Konvektionszone (1) zusammensetzt. In der Strahlungszone befinden sich etwa 13m lange Reaktionsrohre (Reformerrohre), die mit einem Nickelkatalysator gefüllt sind und mit Hilfe von Brennern befeuert werden. Die Reformerrohre nehmen circa die Hälfte der von den Brennern freigesetzten Wärme auf. In der Konvektionszone wird die Restwärme des Rauchgases der Brenner unter anderem dazu genutzt, um Prozessdampf zu erzeugen und die Verbrennungsluft vorzuwärmen. Dabei wird das Rauchgas von ca. 1000°C am Eintritt auf ca. 150°C am Austritt der Konvektionszone abgekühlt.

Bevor der Erdgasstrom (Feed) für den Prozess einsetzbar ist, müssen Schwefelkomponenten auf einen Gehalt von <0,1ppm (**parts per million**) reduziert werden. Dafür wird er mit einer geringen Menge Wasserstoff versetzt und bis zu 350°C vorgewärmt. Im zweistufigen Entschwefler (3) werden die Schwefelkomponenten zunächst zu Schwefelwasserstoff (H₂S) hydriert und anschließend adsorptiv entfernt. Im Anschluss wird der entschwefelte Feedstrom mit Dampf gemischt, in der Konvektionszone des Reformers auf Temperaturen bis zu 650°C überhitzt und in den Reformer geleitet. Dieser Abschnitt ist in Bezug auf die Rußbildung nach Gl. VI besonders kritisch, da noch kein Wasserstoff entstanden ist, welcher die thermische

Zersetzung der enthaltenen Kohlenwasserstoffe unterdrückt. Die Bildung elementaren Kohlenstoffs wird hier durch die Wahl geeigneter Betriebsparameter (hoher Druck und ausreichende Verdünnung) unterdrückt. Das D/C-Verhältnis, also das molare Verhältnis von Dampf zum Kohlenstoff im Erdgas, wird dabei in der Regel im Bereich von 2,6 – 2,8 gewählt, um das Reaktionsgleichgewicht in Richtung H₂ zu verschieben (s. Abschnitt 1.2) und unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden¹⁰. Der Prozessgasstrom verlässt den Reformer typischerweise mit ca. 850°C und besteht bei einem Druck von 21bar und einem molaren D/C-Verhältnis von 2,8 zu ca. 50vol% aus H₂, 10vol% CO, 5vol% CO₂, 31vol% H₂O und 4vol% Methan. Durch die hohe Betriebstemperatur wird die exotherme Boudouard-Reaktion (Gl. V) im Reformer unterdrückt. Das Prozessgas wird nun in Vorbereitung auf die CO-Konvertierung im Prozessdampferzeuger auf ungefähr 350°C abgekühlt. Mit der Einleitung des Stroms in den adiabaten Hochtemperatur-Shiftreaktor (4) beginnt mit der CO-Konvertierung nach Gl. III die Aufbereitungsphase. Dieser Vorgang kann in Bezug auf die Rußbildung nach Gl. V kritisch sein, wenn ein hoher CO-Partialdruck im Prozessgasstrom bei einem zu geringen D/C-Verhältnis vorliegt. Am Austritt des CO-Shiftreaktors, den das Rohgasgemisch mit einer Temperatur von bis zu 500°C verlässt, enthält es nur noch wenig CO (<3vol%). Anschließend wird es über mehrere Stufen mit Hilfe des Feedstroms, von Luft und Kühlwasser auf 30 – 40°C gekühlt, wobei anfallendes Kondensat zur Dampferzeugung zurückgeführt wird. Mit dieser Temperatur gelangt der Strom in eine Druckwechseladsorptionseinheit (DWA, 5) zur Wasserstoffaufreinigung. Dort werden die Verunreinigungen unter dem hohen Druck des Prozessgases adsorbiert und bis zu 90% des enthaltenen Wasserstoffs gewonnen¹¹. Das Wasserstoffproduktgas verlässt die DWA mit einer Reinheit von typischerweise >99,999vol% H₂. Die adsorbierten Komponenten werden im Regenerationsschritt unter niedrigem Druck (<4bar) desorbiert und anschließend zusammen mit Erdgas zum Beheizen des Reformers verwendet.

Die technische Umsetzung des oben abgebildeten Prozesses zeichnet sich durch eine hohe WärminTEGRATION der beteiligten Stoffströme und damit effiziente Nutzung der für den Reformierungsschritt benötigten großen Wärmemenge aus. Im obigen Beispiel werden nicht weniger als acht Wärmetauscher eingesetzt, um die Stoffströme energetisch zu koppeln. Hinzu kommt die Produktion von Hochdruckdampf, der im Verbund von anderen prozesstechnischen Produktionsanlagen genutzt werden kann und Effizienz und Wirtschaftlichkeit des Prozesses noch verbessert. Für einen konventionellen Reformer mit Strahlungs- und Konvektionszone wird zum einen der Wirkungsgrad für die Strahlungszone, zum anderen der für den gesamten

1 Grundlagen der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas

Reformer betrachtet. Der Wirkungsgrad der Strahlungszone berechnet sich aus dem Verhältnis der Reaktionswärme zur eingebrachten Energie (Verbrennungsenthalpie des Brennstoffs, Enthalpie des Luft- und Brennstoffstroms). Er ist ein Maß für die Verteilung der eingebrachten Energie zwischen Strahlungs- und Konvektionszone, typische Werte liegen im Bereich von 0,45 – 0,55. Für die gesamte Reformieranlage berechnet sich der Wirkungsgrad aus dem Verhältnis der Reaktionswärme und der weiteren Verwendung des Rauchgases (z. B. Feedüberhitzung, Dampferzeugung) zur eingebrachten Energie. Konventionelle Großreformer erreichen durch die Produktion von Exportdampf Werte von 0,85 – 0,93¹². Die Effizienz des Gesamtprozesses ohne Dampfproduktion kann aber auch aus dem Verhältnis der erzeugten Energie in Form des H₂-Produktstroms zur eingesetzten Energie in Form von Erdgas für Feed und Brennstoff auf Basis der jeweiligen Brennwerte (**higher heating value**, HHV) berechnet werden¹³.

$$\eta_{HHV} = \frac{HHV_{H_2} \cdot \dot{V}_{H_2}}{HHV_{CH_4} \cdot \dot{V}_{CH_4, ges}} \quad 1-12$$

Dieser Bilanzraum umfasst alle auftretenden Verluste, die sich automatisch in einem höheren Erdgasverbrauch niederschlagen. Eine weitere wichtige Kennzahl ist das molare Verhältnis von Gesamterdgasverbrauch zum H₂-Produktstrom Φ^* .

$$\Phi^* = \frac{\dot{V}_{CH_4, ges}}{\dot{V}_{H_2}} \quad 1-13$$

Es dient zur Bewertung der H₂-Ausbeute des Gesamtprozesses und gibt die Molmenge Methan (bzw. Erdgas) an, die für Feed und Brennstoff benötigt wird, um ein Mol H₂ zu produzieren.

1.4 Stand der Technik – Kleinreformer zur on-site H₂-Produktion

Die Bezeichnung "Kleinreformer" bezieht sich in dieser Arbeit auf Anlagengrößen mit einer H₂-Produktionskapazität von 50 – 500Nm³/h. Die hier betrachteten kommerziell verfügbaren Anlagen dieser Kapazitätsgröße basieren auf dem im vorigen Abschnitt vorgestellten konventionellen Verfahren der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas zur H₂-Produktion. Das heißt, nach der Reformierung folgt die Aufbereitung des Rohgases durch die CO-Konvertierung mit anschließender Reinigung des entstandenen H₂ in einer DWA. Im Gegensatz zu vielen Großanlagen an Industriestandorten sind Kleinreformer zusätzlich mit einem Erdgaskompressor ausgestattet, da an ihrem Einsatzort meist kein Hochdruckerdgasnetz

verfügbar ist. Eine Zusammenfassung anderer Kleinreformertypen ist unter anderem bei Ogden¹³ (2001) zu finden.

Der Geschäftsbereich Linde Engineering der Linde Group hat zusammen mit der deutschen Firma WS Reformer den HydroPrime (Abbildung 2), einen Kleinreformer mit einer H₂-Produktionskapazität von 300Nm³/h, entwickelt.



Abbildung 2: Animation des HydroPrime Reformers von Linde Engineering mit einer H₂-Produktionskapazität von 300Nm³/h

Der HydroPrime ist seit 2011 als kommerzielle Anlage auf dem Markt. Neben ihm wurden innerhalb der letzten Jahre insbesondere von kleineren Firmen Reformersysteme zur on-site H₂-Produktion entwickelt. Dazu zählen z. B. die US Firmen H₂Gen, Harvest Energy Technology und die niederländische Firma HyGear (HyGear HGS¹⁴). Seit 2009 ist die H₂Gen Technologie unter der Bezeichnung Hyos-R im Portfolio von Air Liquide¹⁵ zu finden, nachdem Air Products bereits 2008 die Firma Harvest Energy Technology akquiriert hatte und deren Technologie nun als Prism-HG¹⁶ vertreibt. Ein weiteres System ist von Osaka Gas (Hyserve¹⁷) auf dem Markt erhältlich. Die folgende Tabelle 1 fasst die oben genannte Auswahl der Kleinreformer unter ihrem Markennamen und mit wichtigen Kennzahlen zusammen.

1 Grundlagen der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas

Tabelle 1: Übersicht über ausgewählte kommerzielle Kleinreformer, CH₄: berechnet mit dem Brennwert von Methan, ⁺ Herstellerangabe, ^{*}250Nm³/h-Anlage in Planung, [#]kapazitätsbezogen

Markenname	H ₂ -Kapazität [Nm ³ /h]	Footprint [#] [m ² h/Nm ³]	Effizienz η _{eff}	p _{H₂,exit} [bar]
Hyos-R™	53 – 268	0,12 – 0,07	~67% ⁺	21
PRISM®-HG	250	>0,12	~70%	6,9
Hygear HGS	42 – 82 [*]	0,24 – 0,18	~45% ^{CH₄}	6,5
Hyserve	30; 100	0,17; 0,06	~78% ^{CH₄}	8,0
HydroPrime	300	0,11	>65%	>15

Der Vorteil der konventionellen Anlagen liegt in der hohen H₂-Produktreinheit (>99,999vol%) sowie dem höheren Druckniveau des Produktwasserstoffs. Der Footprint der Anlagen wurde auf die H₂-Kapazität bezogen und schwankt stark zwischen den einzelnen Herstellern. Die Anlagen bzw. Prozesse der verschiedenen Hersteller unterscheiden sich deutlich in ihrer Effizienz, die nach Gl. 1-12 berechnet wurde. Einige Hersteller geben statt der Effizienz nur den Erdgasverbrauch ohne zugehörigen HHV an, weshalb in diesem Fall die Effizienz mit dem HHV von Methan berechnet wurde. Die Effizienz des HydroPrime beträgt mindestens 65%. Die zum Teil großen Unterschiede der Effizienzen können einerseits auf unterschiedliche Prozessbedingungen (z. B. das Druckniveau) und Unterschiede in der Prozessführung (z. B. das Ausmaß der Wärmeintegration) und die damit assoziierten Investitions- und Betriebskosten hindeuten. Andererseits kann jedoch auch die Berechnungsgrundlage des einzelnen Herstellers sowie die getroffenen Annahmen eine Rolle spielen (Erdgasverbrauch und HHV). Grundsätzlich gilt, je höher der Aufwand für Wärmeintegration (höhere Effizienz), desto höher die Investitionskosten aber geringer die Betriebskosten und umgekehrt. Beispielsweise erreichen typische Großanlagen mit hoher Wärmeintegration (vgl. Abschnitt 1.3) bereits ohne Berücksichtigung der Produktion von Exportdampf Effizienzen von bis zu 85%¹³.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Als Membranreaktor wird ein Reaktor bezeichnet, in dessen Reaktionsraum eine Membran integriert wird. Dabei kann die Membran zur Abtrennung einer Produktkomponente (Extraktor), zur Dosierung eines Reaktanden (Distributor) oder als Katalysator für die Reaktion (Kontaktor) dienen¹⁸. Der bei weitem am meisten untersuchte Membranreakortyp, der Extraktor, wurde 1966 erstmals von Pfefferle et al.² beschrieben, um Synergien von Reaktion und Abtrennung auszunutzen, da es mit diesem System möglich ist Umsätze über der theoretischen Gleichgewichtslage bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen zu erzielen. Dabei wurde bereits die katalytische Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen betrachtet. Gryaznov et al. ließen sich 1977 die Kombination aus Extraktor und Distributor am Beispiel von Dehydrierungs- und Hydrierungsreaktion mit einer wasserstoffpermeablen Membran patentieren¹⁹. Itoh²⁰ patentierte 1995 einen Membranreaktor für Dehydrierungsreaktionen mit einem sauerstoffhaltigen Spülgas, um den abgetrennten Wasserstoff umzusetzen und so einerseits die Triebkraft über die Membran zu erhöhen und andererseits die benötigte Wärme für die Dehydrierung bereitzustellen. In Deutschland veröffentlichten Wissenschaftler des Forschungszentrum Jülich im Jahr 1986 die Idee zur Durchführung der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas in einem Membranreaktor, der im Folgenden als Membranreformer bezeichnet wird (MR)²¹.

Der Einsatz der Membran zur Abtrennung von reinem Wasserstoff bei der katalytischen Dampfreformierung erfordert Stabilität bei hohen Temperaturen (400 – 650°C), eine hohe H₂-Transportfähigkeit sowie eine hohe Trennwirkung. Kommerziell verfügbare organische Polymermembranen*, wie sie industriell bereits seit den 1970iger Jahren z. B. zur Rückgewinnung von Wasserstoff aus Raffinatgasen eingesetzt werden, sind nur bis ca. 200°C temperaturbeständig¹¹. Poröse Membranen aus anorganischen Materialien (Glas, Keramik) sind zwar sehr temperaturbeständig, jedoch existiert aufgrund ihrer Porosität ein Zielkonflikt zwischen hoher Transportfähigkeit und hoher Trennwirkung²². Eine größere Trennwirkung durch Verringerung der Porendurchmesser führt zu einem Verlust an Transportfähigkeit. Metallmembranen sind ebenfalls temperaturbeständig und verfügen aufgrund ihrer dichten, unporösen Schicht über eine theoretisch unendlich hohe Trennwirkung, da sie nur für Wasserstoff durchlässig sind. Bereits im Jahre 1866 erkannte Graham die gute

* z. B. PRISMTM von Air Products

Wasserstofftransportfähigkeit von Palladium, und obwohl Snelling²³ bereits 1916 einen Apparat zur Abtrennung von Wasserstoff aus einer Gasmischung patentieren ließ, dauerte es bis in die Nachkriegszeit des 2. Weltkriegs, bis es zu nennenswerten technischen Anwendungen dieser Eigenschaft des Metalls als Membran kam²⁴. Es folgte die Entwicklung Pd-basierter Membranen z. B. durch die Legierung des Palladiums mit Silber durch Hunter²⁵ (1956), die seit Ende der 1950er Jahre zur Abtrennung von Wasserstoff zum Einsatz kamen. Dazu zählen z. B. Membranmodule zur Produktion von hochreinem Wasserstoff für die Halbleiterindustrie^{26,27,28} sowie die einzige großtechnische Anwendung der Union Carbide^{29,30} zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem Produktgasstrom der Kohlevergasung. Der spektakulärste Einsatz war sicherlich im ersten Methanolreformer mit membranbasierter H₂-Abtrennung zur Wasserstoffversorgung der britischen Antarktisstation 1975³¹.

Da die H₂-Transportfähigkeit der Membranen jedoch von der Dicke der Metallschicht abhängig ist (s. Abschnitt 2.1.4.1), wurden Metallkompositmembranen entwickelt (s. Abschnitt 2.1.2), deren Ziel mit verschiedenen neuen Herstellungsverfahren (s. Abschnitt 2.1.3) die Reduktion der Schichtdicke auf unter 20µm war. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, entschied man sich bei Projektbeginn ebenfalls für die Entwicklung einer Pd-Kompositmembran, da Metallmembranen für den Einsatzbereich in einem Membranreformer zur H₂-Produktion geeigneter sind als poröse keramische Membranen³².

2.1 Grundlagen der H₂-Abtrennung mit Pd-(basierten) Kompositmembranen

2.1.1 Terminologie

Als Grundlage für eine einheitliche Terminologie in dieser Arbeit dient die Veröffentlichung von Koros et. al. (1996)³³, in welcher die Autoren im Namen der IUPAC wichtige und in der Membrantechnik häufig verwendete Begriffe definieren. Einige dieser Definitionen werden in diesem Abschnitt ins Deutsche übersetzt wiedergegeben und sinnvoll ergänzt. Zur Erleichterung der Erklärung dient die folgende schematische Darstellung eines Membransystems in Abbildung 3.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

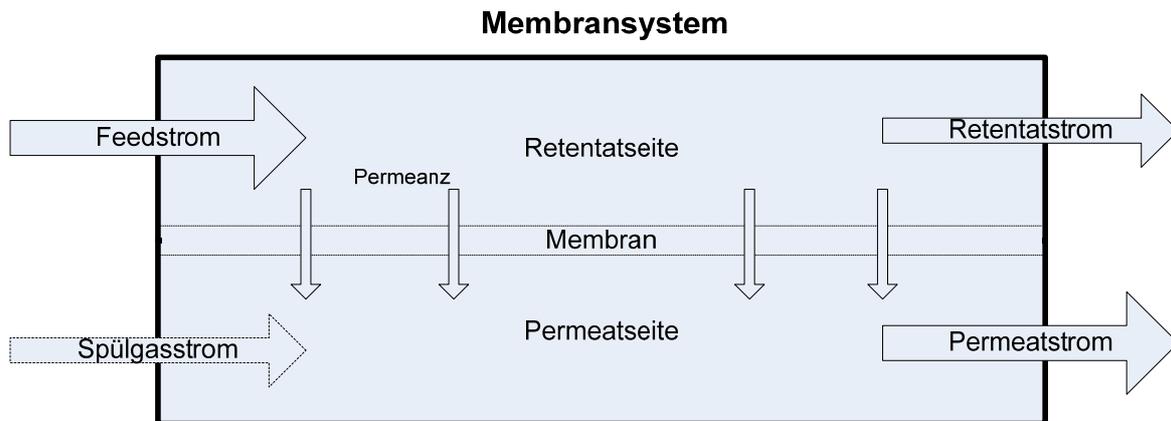


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Membransystems in Gleichstromanordnung

Eine Membran trennt per Definition ein System in zwei Räume. Als *Permeatseite* wird jener Raum bezeichnet, in welchem die permeablen Teilchen aus dem Stoffeingangsstrom durch die Membran strömen. Dementsprechend wird der Strom, welcher das System permeatseitig verlässt, *Permeatstrom* genannt. Die andere Seite wird als *Retentatseite* und folglich der das System diesseitig verlassende Stoffstrom als Retentatstrom bezeichnet. Der retentatseitige Stoffeingangsstrom wird *Feedstrom* genannt. Aus verfahrenstechnischen Gründen kann permeatseitig ein *Spülgasstrom* eingesetzt werden, um die permeablen Teilchen besser aus dem Membransystem zu transportieren. Dieser kann in gleicher (*Gleichstrom*, s. Skizze) oder entgegengesetzter Strömungsrichtung (*Gegenstrom*) zum Feedstrom angeordnet sein.

Die Anzahl der Teilchen, welche die Membran pro Zeiteinheit passieren, wird als *Membranfluss* F_M bezeichnet. Er ist bei Metallmembranen eine Funktion der Permeabilität des Membranmaterials, der Dicke der selektiven Metallschicht s_M , der Membranfläche A_M und der Triebkraft über die Membran (z. B. der Partialdruckdifferenz der permeablen Spezies zwischen Retentat- und Permeatseite). Ohne Einsatz eines Spülgasstroms entspricht der Membranfluss dem Permeatstrom. Dividiert man ihn durch A_M , erhält man die *Flussdichte* J_M . Durch erneute Division durch die Triebkraft über die Membran ergibt sich schließlich die *Permeanz* P_M als triebkrafts- und flächenunabhängiger Leistungsparameter für die Transportfähigkeit der Membran. Sie wird in dieser Arbeit in der Einheit $[\text{mol}/\text{m}^2\text{sPa}^n]$ angegeben und ist nur noch eine Funktion von $Q(T)$ und s_M . Der *Triebkraftsexponent* n kann Werte zwischen 0,5 und 1 annehmen und ist von der Transportart abhängig (vgl. Abschnitt 2.1.4.1). Während die Permeanz eine Eigenschaft der Membran darstellt, ist die bereits genannte *Permeabilität* Q_M eine Eigenschaft des Materials, aus welchem die Membran besteht, oder dessen Morphologie.

Sie beschreibt folglich die Transportfähigkeit des Materials (oder der Struktur) und ist lediglich von der Membrantemperatur T_M abhängig.

Jede Membran zur Gastrennung besitzt eine selektive Schicht. Durch diese gelangen einige Gaskomponenten schneller als andere, wodurch die Trennung der Spezies erfolgt. Daher werden im Zusammenhang mit Membranen häufig die Begriffe Selektivität und Trennfaktor als Maß für die Trennleistung einer Membran genannt. Die *Selektivität* S , oft auch als ideale Selektivität bezeichnet, wird als Quotient der Permeanzen der Reingase j und k oder alternativ deren Flussdichten bei gleicher Temperatur und Druckdifferenz berechnet (vgl. Gl. 2-1).

$$S_{j,k} = \frac{P_{M,j}(T_M)}{P_{M,k}(T_M)} \quad \text{bzw.} \quad S_{j,k} = \frac{J_{M,j}(\Delta p, T_M)}{J_{M,k}(\Delta p, T_M)} \quad 2-1$$

Der Ausdruck "ideal" verdeutlicht, dass es sich hierbei lediglich um eine formale Trennleistung der Membran handelt. Ihre Verwendung als Maß für die Trennleistung hat jedoch den Vorteil, dass sie aus Messgrößen leicht zu ermitteln ist. Die tatsächliche Trennleistung der Membran wird durch den Trennfaktor beschrieben, wobei die IUPAC dabei zwischen dem *Trennfaktor* TF und dem *Trennkoeffizienten* TK unterscheidet. Der Trennfaktor ist definiert als das Verhältnis der Molenbrüche der Komponenten j und k im Permeatstrom relativ zu deren Verhältnis im Retentatstrom (vgl. Gl. 2-2).

$$TF_{j,k} = \left(\frac{x_j}{x_k} \right)_{perm} / \left(\frac{x_j}{x_k} \right)_{ret} \quad 2-2$$

Die Indizes j und k werden dabei so gewählt, dass sie für den Trennfaktor Werte größer eins ergeben. Ist der Trennfaktor gleich eins, erfolgt keine Trennung der Komponenten j und k. Durch die höhere Permeabilität einer Spezies durch die Membran verändern sich die Partialdrücke oder Konzentrationen und damit auch die Triebkraft entlang der Membran, wodurch sich die Trennleistung der Membran örtlich ändert. Der Trennkoeffizient ist daher definiert als das Verhältnis der Molenbrüche der Komponenten j und k an der Stelle i der Membran auf der Permeatseite relativ zu deren Verhältnis an derselben Stelle auf der Retentatseite (vgl. Gl. 2-3).

$$TK_{j,k} = \left(\frac{x_j}{x_k} \right)_{perm(i)} / \left(\frac{x_j}{x_k} \right)_{ret(i)} \quad 2-3$$

Auch beim Trennkoeffizienten werden die Indizes j und k so gewählt, dass sich Werte größer eins ergeben. Er ist eine lokale Größe und messtechnisch nur schwer zugänglich.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

2.1.2 Klassifizierung von Pd-(basierten) Kompositmembranen zur Abtrennung von Wasserstoff

Pd-(basierte) Kompositmembranen zählen allgemein zur Gruppe der Feststoffmembranen. In Anlehnung an De Falco et. al.³⁴ können diese nach folgenden drei grundlegenden Charakteristika klassifiziert werden:

- nach ihrer Geometrie,
- nach ihrer Materialart und
- nach ihrer Morphologie, welche die Transportart bestimmt, auf der die Trennung basiert.

Für jede dieser drei Eigenschaften lassen sich zahlreiche Untergruppierungen bilden, die eine große Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten und damit die Vielzahl von unterschiedlichen Feststoffmembranen ermöglichen (Abbildung 4).

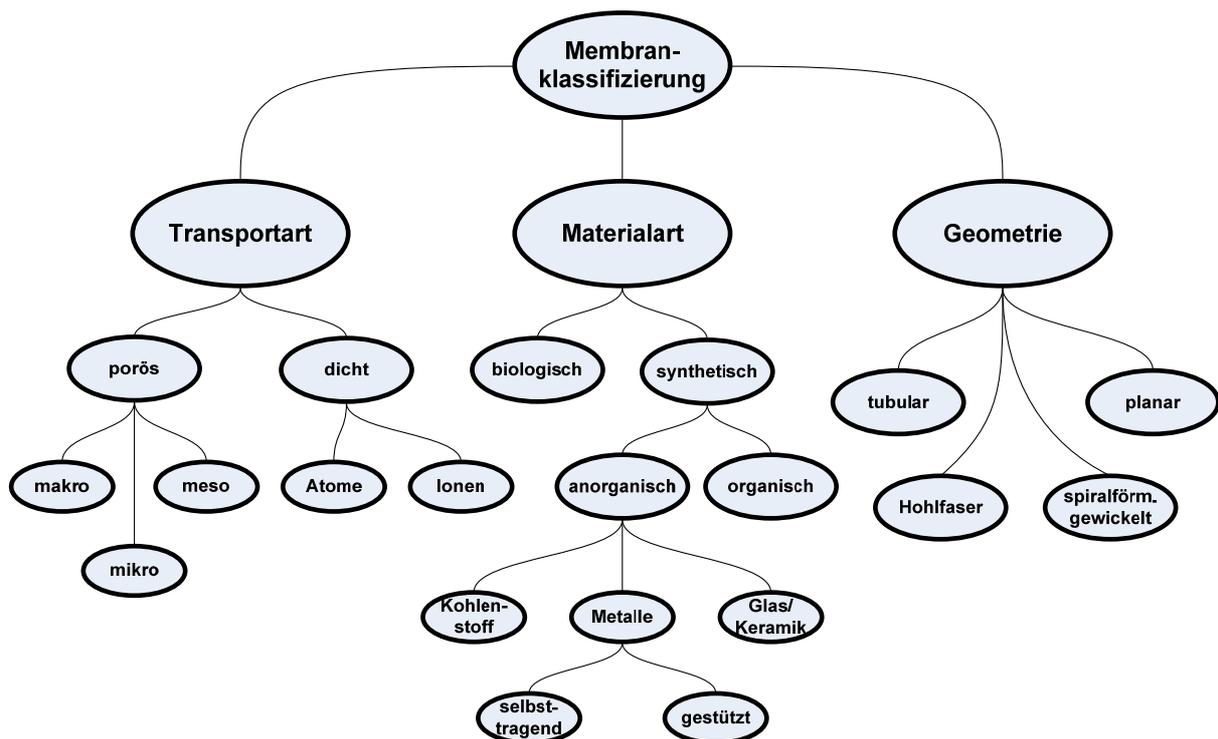


Abbildung 4: Klassifizierung von Feststoffmembranen, in Anlehnung an De Falco et. al.³⁴

Pd-(basierte) Kompositmembranen gehören durch ihre selektive Metallschicht zu den dichten Membranen. Der Begriff „Komposit“, abgeleitet aus dem Lateinischen compositio –

Zusammenstellung – impliziert, dass es sich bei dieser Art Membranen um gestützte Metallmembranen handelt. Die dünne Metallschicht wird durch ein Trägersystem gestützt, das dieser eine größere mechanische Stabilität verleiht. Die Geometrie des Trägers bestimmt damit auch die Geometrie der Kompositmembran.

Im Zusammenhang mit der Durchführung der katalytischen Dampfreformierung von Methan wurden zunächst Pd-basierte Kompositmembranen mit porösen tubularen Trägern aus Vycor-Glas- (Uemiya et al.³⁵, 1988), Keramik- (z. B. Al₂O₃, Way³⁶, 1993) und Edelstahl (Shu et al.³⁷, 1994) hergestellt. Es folgten Membranen auf planaren Trägern (s. Abschnitte 2.2.1 und 2.2.3) und, aufgrund ihres hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses, auf keramischen Hohlfasern³⁸. Dabei hat jedes Trägermaterial seine Vor- und Nachteile. Poröse Glas- bzw. Keramikträger zeichnen sich durch eine sehr homogene, glatte Oberfläche mit definierter Porengröße und Porengrößenverteilung aus. Diese Eigenschaften beeinflussen bei einigen Herstellungsverfahren die benötigte Schichtdicke für eine defektfreie, selektive Schicht³⁹. Von Nachteil ist der große Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten γ dieser Trägermaterialien zu dem von Palladium ($\gamma_{Al_2O_3} = \sim 7,5 \mu\text{m}/\text{mK}$ vs. $\gamma_{Pd} = 11,8 \mu\text{m}/\text{mK}$)^{40,41}. Hinzu kommt bei der technischen Anwendung der aufwändige Übergang von poröser Keramik auf dichtes Metall beim Einbau der Membran in den Reaktor. Aus verbindungstechnischer Sicht sind Kompositmembranen mit gesinterten, porösen Edelstahlträgern (SS) ideal für den Einbau in den Reaktor geeignet. Allerdings besitzen diese Träger in der Regel eine breitere Porengrößenverteilung sowie eine rauere Oberfläche. Eine Möglichkeit diese Nachteile

zumindest teilweise auszugleichen ist der Einsatz von asymmetrisch-porösen Metallträgern (APSS) mit einer sich verringernden Porosität hin zur zu beschichtenden Oberfläche. Ein weiterer Nachteil ist, dass es bei längerem Betrieb unter hoher Temperatur zu intermetallischer Diffusion zwischen den Träger- (z. B. Eisen oder Chrom) und Membrankomponenten (Palladium) kommen kann. Diese ungewünschte Form der

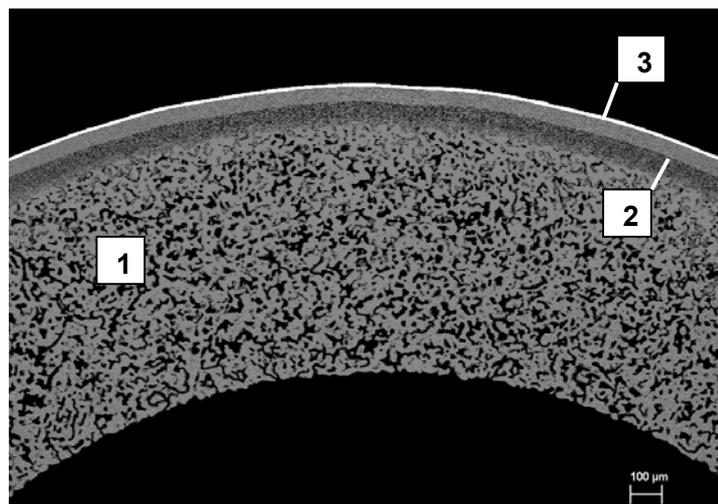


Abbildung 5: Querschliff der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Pd-Kompositmembran, 1 poröser Metallträger, 2 keramische DBL, 3 Pd-Schicht

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Legierungsbildung kann zu irreversiblen Verringerung der H₂-Permeanz und zu lokalen Defekten in der Membran führen⁴². Die Weiterentwicklung von Kompositmembranen sollte die genannten Vorteile von keramischen und metallischen Trägern kombinieren. Shu et al.⁴³ entwickelten 1996 die Idee, intermetallische Diffusion durch eine Metalloxidschicht als Diffusionsbarriere (**diffusion barrier layer, DBL**) zu verhindern. Unter anderem Huang und Dittmeyer⁴⁴ stellten Pd-Kompositmembranen mit einem SS-Träger und einer keramischen Zwischenschicht her, um intermetallische Diffusion zu verhindern. Durch diese Schicht kann zusätzlich die raue Oberfläche des metallischen Trägers ausgeglichen und damit besser beschichtet werden (s. Abbildung 5).

Die gegenwärtige Entwicklung Pd-basierter Kompositmembranen verfolgt insbesondere durch die Bildung neuer Legierungen das Ziel, die Membranen leistungs- und widerstandsfähiger gegen Inhibitoren wie z. B. Schwefelwasserstoff^{45,46} zu machen, um so ihr Einsatzspektrum zu erweitern (z. B. zum Einsatz in Kohlevergasungsprozessen⁴⁷). Ein weiteres Ziel ist dabei durch Auswahl preiswerterer Metalle wie z. B. Kupfer die Reduzierung der Materialkosten durch die Verringerung des Pd-Anteils.

2.1.3 Herstellung von Pd-Kompositmembranen

Die größte Herausforderung bei der Reduzierung der Schichtdicke ist der Erhalt der hohen Selektivität der dichten Metallschicht. Die einfachste Art und Weise ist das Kaltwalzen von Pd-Bleichen zu dünnen Folien, die anschließend auf Träger aufgebracht werden⁴⁸. Der Vorteil dieser Technik ist prinzipiell die Einfachheit der Durchführung sowie der Herstellung einer Schicht mit einer homogenen Metallgitterstruktur. Von Nachteil für die Erzeugung immer dünnerer Schichten sind der hohe Aufwand für die Sicherstellung der Dichtheit der Folie (Maßnahmen zur Qualitätssicherung), der anzunehmende steigende Ausschuss und die damit verbundenen steigenden Herstellungskosten. Auch wenn der Preis sicher nicht dem einer großtechnischen Folienproduktion entspricht, ist der Verkaufspreis von Einzelfolien zumindest ein Indiz hierfür. Hersteller⁴⁹ bieten z. B. eine 20µm Folie (100 x 100mm) ohne Mengenrabatt für umgerechnet 125000€/m² an. Der Materialpreis des Palladiums* entspricht davon nur ca. 4000€, also ca. 3% der Herstellungskosten.

* Annahme: Pd = 22US\$/g, US\$/€ = 1,3, ρ_{Pd} = 12g/cm³

Für die Herstellung noch dünnerer Schichten wurden viele alternative Beschichtungsverfahren eingesetzt, alle mit dem Ziel, eine möglichst defektfreie Schicht auf den jeweils eingesetzten Trägern zu erzielen. Zu den am häufigsten eingesetzten Verfahren zählen⁵⁰:

- stromloses Abscheiden (**e**lectroless **p**lating, ELP),
- galvanisches Abscheiden (**e**lectro-**p**lating, EP),
- physikalische Gasphasenabscheidung wie z. B. Sputtern (**p**hysical **v**apour **d**eposition, PVD),
- chemische Gasphasenabscheidung (**c**hemical **v**apour **d**eposition, CVD).

Da die Entwicklung und Herstellung der Pd-Kompositmembran kein Bestandteil dieser Arbeit war, werden die genannten Verfahren nur kurz vor dem Hintergrund einer Membranfertigung im industriellen Maßstab beschrieben. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Membran wird im Abschnitt 3.1 kurz beschrieben. Detaillierte Beschreibungen der einzelnen Verfahren und Varianten bieten unter anderem Basile et al.⁵¹ (2008) und Paglieri und Way⁵² (2002). Letztere beschreiben vor allem das ELP-Verfahren sehr ausführlich.

Bei diesem handelt es sich um ein nasschemisches Verfahren, bei dem Palladium auf einem beliebigen Träger abgeschieden werden kann. Dafür werden in einem ersten Schritt Pd-Keime auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen (Aktivierung des Trägers), damit die Reaktion an der Oberfläche stattfinden kann. Dies geschieht zum Beispiel durch Eintauchen des Trägers in Pd-Acetat-Lösung und anschließender Kalzinierung. Im zweiten Schritt wird dann in einer autokatalytischen Reaktion so lange Palladium an den Pd-Keimen abgeschieden, bis sich eine durchgehende, dichte Schicht bildet. Das Palladium liegt dabei in der Lösung des Beschichtungsbades als meta-stabiler Komplex vor und wird mit Hilfe eines Reduktionsmittels (z. B. Hydrazin) an bereits abgeschiedenem Palladium reduziert. Durch die relativ geringe Abscheiderate bilden sich sehr homogene und dichte Pd-Schichten aus. Das Verfahren ist labortechnisch leicht und kostengünstig umsetzbar und mit Abstand das am meisten verwendete Verfahren, um Pd-Kompositmembranen im Labormaßstab herzustellen. Ein Nachteil in Bezug auf die großtechnische Membranproduktion ist die schwierige Kontrolle der Reaktion unter den Gesichtspunkten einer wirtschaftlichen Abscheiderate und hoher Badausnutzung. So kann es z. B. durch Verunreinigungen und übermäßiger Zugabe des Reduktionsmittels leicht zur Verlagerung der Reaktion in die Flüssigphase kommen. Dennoch

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

wird versucht das Verfahren zur Beschichtung größerer Trägeroberflächen zu skalieren (s. Abschnitt 2.2.2).

Beim EP-Verfahren handelt es sich um ein in der Industrie vielfach eingesetztes, nasschemisches Beschichtungsverfahren. In der Beschichtungslösung vorliegende Pd-Kationen wandern durch Anlegen einer Spannung zur Kathode (i. e. dem Träger), wo sie zu Palladium reduziert werden. Die Vorteile des Verfahrens liegen in einer einfachen Steuerung der Abscheiderate über das angelegte elektrische Feld sowie der intrinsischen Kontrolle des Reaktionsortes und einem hohen Ausnutzungsgrad des eingesetzten Palladiums. Ein Nachteil ist, dass eine leitfähige Oberfläche benötigt wird, wodurch die Beschichtung keramischer Träger nicht möglich ist.

Auch PVD- und CVD-Verfahren wurden bereits eingesetzt um dünne Metallschichten für Pd-Kompositmembranen herzustellen. Es handelt sich um industriell erprobte und prozesstechnisch gut kontrollierbare Verfahren wie z. B. das Sputtern. Vereinfacht gesagt, wird beim Sputterprozess ein Edelgas ionisiert und die entstehenden Ionen durch Anlegen einer Spannung auf ein Palladiumtarget, welches sich über dem zu beschichtenden Substrat befindet, gelenkt. Durch die aufprallenden Ionen werden Pd-Atome aus dem Target geschlagen, die auf das Substrat fallen und sich dort ablagern. In Bezug auf poröse Träger und raue Oberflächen besteht die Gefahr von Abschattungseffekten, so dass nicht immer homogene Schichten erzeugt werden können. Das Verfahren bietet sich vor allem für planare Geometrien und kostengünstige Legierungsbildung an. Diese Vorteile nutzte das Norwegische Forschungsinstitut SINTEF bei der Entwicklung eines Sputterverfahrens zur großtechnischen Membranproduktion⁵³. Dabei wird die dichte Metallschicht (z. B. aus Pd oder Pd-Legierungen) zunächst auf einen glatten, planaren Untergrund gesputtert. Diese Schicht kann anschließend als Folie abgenommen und auf einem porösen Träger aufgebracht werden.

Im Vergleich zum Kaltwalzen von Folien müssen in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit der Verfahren vor allem die Herstellungskosten der Pd-Precursor sowie deren Ausnutzungsgrade betrachtet werden. Außerdem sollten die Verfahren stets unter dem Gesichtspunkt einer nachhaltigen und ressourcenschonenden Produktion ausgewählt werden (Lebenszyklusanalyse). Vor diesem Hintergrund sind die Weiterentwicklung der Verfahren oder deren Kombination zur Verbesserung⁵⁴ bzw. zur Kostenreduktion (z. B. durch Wiederverwendung der Träger)⁵⁵ der Membranen sowie die Entwicklung in Richtung großtechnischer Produktionsprozesse (wie das Sputterverfahren von SINTEF oder die

Hochskalierung des ELP-Verfahrens) auch heute noch Gegenstand intensiver Forschungsaktivität.

2.1.4 Stofftransport durch Pd-basierte Kompositmembranen

Bei Pd-basierten Kompositmembranen beruht die Trennwirkung der Membran auf der dichten Metallschicht, die nur für Wasserstoff permeabel ist. Der H₂-Stofftransport durch die selektive Schicht kann mit einem Löslichkeits-Diffusions-Mechanismus (LDM) beschrieben werden. Durch die Schichtdickenverringerng bei Kompositmembranen erreichen diese in der Regel keine unendliche Selektivität, so dass ebenfalls Stofftransport über Defektstellen (Poren) in der Metallschicht stattfindet. Außerdem kann bei hohen H₂-Permeanzen der Metallschicht bei Kompositmembranen auch der Stofftransport durch den porösen Träger limitierend sein.

2.1.4.1 Stofftransport durch die dichte Metallschicht (Löslichkeits-Diffusions-Mechanismus)

Der H₂-Transport durch die dichte Metallschicht setzt sich aus mehreren Elementarschritten zusammen⁵⁶:

- Physikalische Adsorption der H₂-Moleküle an der retentatseitigen Membranoberfläche,
- Katalytische Spaltung (Dissoziation) der H₂-Moleküle und Chemisorption der H-Atome an der Membranoberfläche,
- Lösen der Atome im Feststoff und Diffusion der Atome durch die Membranschicht, wobei die treibende Kraft das elektrochemische Potential bzw. die H₂-Partialdruckdifferenz zwischen Retentat- und Permeatseite ist,
- Verlassen der Atome des Feststoffes und Rekombination der H-Atome an der Oberfläche und
- Desorption der H₂-Moleküle von der permeatseitigen Oberfläche der Membran.

Geht man davon aus, dass die Diffusion der Wasserstoffatome durch die Membran der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann der Stofftransport mit dem LDM beschrieben werden. Die Diffusion der H-Atome durch die Metallschicht kann analog dem ersten Fickschen Gesetz (s. Abschnitt 2.1.4.2) formuliert werden⁵⁶:

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

$$J_H = 2 J_{H_2} = -D_S \frac{\Delta c_H}{s_M} \quad 2-4$$

Dabei ist D_S der Diffusionskoeffizient der H-Atome im Metallgitter, s_M die Schichtdicke der Metallschicht und Δc_H der Konzentrationsunterschied der H-Atome zwischen Retentat- und Permeatseite. Aufgrund der im Verhältnis zu den anderen Elementarschritten langsamen Diffusion der Atome durch das Metallgitter, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Konzentrationen der H-Atome an den Membranoberflächen der Retentat- und Permeatseite im Gleichgewicht zum jeweiligen H_2 -Partialdruck p_{H_2} befinden. Die Konzentration der H-Atome im Metallgitter wird in Abhängigkeit der H_2 -Partialdrücke über die Sieverts'sche Löslichkeitskonstante K_S bestimmt. Dies wird für beide Membranseiten durch die Sieverts-Gleichung beschrieben⁵⁶:

$$\text{Retentatseite:} \quad c_{H,ret} = K_S \cdot \sqrt{p_{H_2,ret}} \quad 2-5$$

$$\text{Permeatseite:} \quad c_{H,perm} = K_S \cdot \sqrt{p_{H_2,perm}} \quad 2-6$$

Das Einsetzen der Gleichungen 2-5 und 2-6 in Gleichung 2-4 ergibt die den Stofftransport beschreibende Gleichung 2-7⁵⁶:

$$J_{H_2} = -\frac{K_S D_S}{2} \cdot \frac{\Delta p_{H_2}^{0,5}}{s_M} = -\frac{Q}{s_M} (\sqrt{p_{H_2,ret}} - \sqrt{p_{H_2,perm}}) \quad 2-7$$

Dabei setzt sich die Permeabilität Q aus K_S und D_S zusammen. Die Permeabilität des Wasserstoffs ist demnach sowohl abhängig von seiner Löslichkeit im Metallgitter als auch von seiner Diffusivität. Erstere ist abhängig von der Anzahl an freien Plätzen im Metallgitter, letztere von der Distanz der benachbarten freien Gitterplätze und damit von der Gitterstruktur des Metalls. Beispielsweise besitzen Metalle mit einer *bcc*-Struktur wie z. B. Eisen aufgrund der geringeren Abstände zwischen den benachbarten Gitterplätzen oft eine deutlich höhere Diffusivität als *fcc*-Metalle wie z. B. Palladium (2,87Å für Fe vs. 3,89Å für Pd). Palladium erreicht jedoch durch seine deutlich größere Löslichkeitskonstante letztlich eine höhere H_2 -Permeabilität als viele *bcc*-Metalle⁵⁷. Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität kann über eine Arrhenius-Beziehung ausgedrückt werden⁵⁶:

$$Q = Q_0 \cdot e^{(-E_a/RT)}$$

2-8

Darin ist Q_0 der Permeabilitätskoeffizient, E_a die Aktivierungsenergie. Das PdH-System bildet bei Temperaturen von ca. 300°C eine α_1 -Hydridphase mit einer nahezu identischen Gitterlänge von 3,894Å. Unterhalb dieser Temperatur erhöht sich die Gitterlänge auf bis zu 4,03Å während sich die α_1 -Hydridphase bildet. Dies führt zu einem Volumenzuwachs der Schicht von bis zu 12% und zur Versprödung der Membran⁵⁸.

Prinzipiell kann jeder der oben genannten Elementarschritte den H₂-Transport limitieren. Dies ist abhängig von den herrschenden Bedingungen sowie von der Membranstruktur, insbesondere der Schichtdicke der Membran. Damit verbunden ist oft eine Abweichung des Triebkraftexponenten vom Sieverts'schen Wert 0,5. Ward et al.⁵⁹ (1999) haben den H₂-Transport mit allen Elementarschritten modelliert und mit Hilfe von Literaturdaten untersucht, bei welchen Bedingungen die einzelnen Elementarschritte berücksichtigt werden müssen. Dabei konzentrierten sie sich besonders auf die Adsorptions- und Desorptionsschritte und kamen zu dem Schluss, dass der Gesamtstofftransport bei Temperaturen über 300°C diffusionslimitiert ist und das Gesetz von Sieverts (s. Gl. 2-7) anwendbar ist. Dies gilt auch für Membranen mit einer Schichtdicke von nur 1µm. Unterhalb dieser Temperatur ist die Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wohingegen der Adsorptionsschritt nur bei niedrigen H₂-Partialdrücken und/oder starker Oberflächenkontamination (vgl. Abschnitt 2.4.5.1) geschwindigkeitsbestimmend ist. Auch Bhargava und Jackson⁶⁰ (2009) erweiterten das einfache Modell von Sieverts, um die Oberflächenprozesse zu berücksichtigen. Ihr Transportmodell sagte für Pd-Ag-Membranen voraus, dass diese Elementarschritte bereits für Schichtdicken von <10µm berücksichtigt werden müssten. Caravella et al.⁶¹ (2010) untersuchten die Einflüsse von Oberflächenprozessen auf den Triebkraftexponent. Sie fanden heraus, dass sich Abweichungen vom Sieverts'schen Wert durch Oberflächenprozesse nur bei niedrigen Temperaturen und geringen Schichtdicken ergeben. Ab Temperaturen von 400°C können diese Effekte auch bei Membranen mit einer Schichtdicke von <2µm vernachlässigt werden. Grundsätzlich gilt jedoch, je dünner die Membran, desto höher muss die Temperatur sein, ab der die Einflüsse durch Oberflächenprozesse vernachlässigt werden können. Morreale et al.⁶² (2003) argumentierten, dass sich der Triebkraftexponent bei hohen Drücken ändert, da sich die Löslichkeits- und Diffusionskonstanten des PdH-Systems ändern. Abweichungen des Triebkraftexponenten können sich außerdem durch vermehrten H₂-Transport über die Defektstellen und/oder die Limitierung des Stofftransports z. B. durch den porösen Träger

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

ergeben (vgl. Abschnitt 2.1.4.2). Aus diesen Betrachtungen heraus ergibt sich zur Beschreibung des H₂-Transports über die Membran die folgende allgemeine Gesamttransportgleichung mit dem unbekanntem Triebkraftsexponenten n (2-9).

$$J_{H_2} = -Q_0 \cdot e^{(-E_a/RT)} \frac{(p_{H_2,ret}^n - p_{H_2,perm}^n)}{s_M} \quad 2-9$$

2.1.4.2 Stofftransport durch Defektstellen und Träger

Die Art des Stofftransports durch die Defektstellen in der selektiven Schicht und den porösen Träger der Kompositmembran ist abhängig von den Betriebsbedingungen und der Größe der betrachteten Poren. Poren werden ihrer Größe nach in Makro-, Meso- und Mikroporen mit mittleren Porendurchmessern von >50nm, zwischen 50 und 2nm und <2nm eingeteilt⁶³. Bei Makroporen setzt sich der Gesamtstoffstrom durch die Poren aus einem Poiseuille-Anteil (viskoser Fluss) und einem Diffusionsanteil (molekulare Diffusion) zusammen⁶⁴. Die Poiseuille-Stromdichte J_{Pois} berechnet sich nach Gleichung 2-10:

$$J_{Pois} = -\frac{r_p^2 \tilde{\rho}}{8\eta} \frac{dp}{dz} \quad 2-10$$

Darin ist r_p der Porenradius, η die dynamische Viskosität und $\tilde{\rho}$ die molare Dichte. Der Ausdruck dp/dz beschreibt den Druckgradienten über die Porenlänge. Der Anteil der molekularen Diffusionsstromdichte $J_{Diff,i}$ einer Komponente i des Gasstroms durch eine einzelne, zylindrische Pore kann mit dem ersten Fickschen Gesetz für Gase (2-11) beschrieben werden:

$$J_{Diff,i} = -\frac{D_{im}}{RT} \frac{dp_i}{dz} \quad 2-11$$

Darin ist D_{im} der molekulare Diffusionskoeffizient der Komponente i im Gemisch m, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Der Ausdruck dp_i/dz beschreibt den Partialdruckgradienten der Komponente i über die Porenlänge. Da in porösen Medien jedoch nur ein Teil der tatsächlichen Fläche für den Transport zur Verfügung steht und die Poren in der Regel nicht zylindrisch sind, werden die Porosität ε_p und der Labyrinthfaktor τ (auch Tortuositätsfaktor) eingeführt⁶⁴:

$$J_{Diff,i} = -\frac{\varepsilon_p D_{im}}{\tau RT} \frac{dp_i}{dz} \quad 2-12$$

Grundsätzlich gilt, je größer die Poren und je größer der Gradient des Absolutdrucks über die Membran, desto größer der Anteil der Poiseuille-Strömung. Je kleiner die Pore, desto größer wird der Diffusionsanteil. Aus den Gln. 2-10 – 2-12 wird auch deutlich, dass die Stoffstromdichte mit steigender Temperatur abnimmt (z. B. auch durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität). Bei Mesoporen geht die molekulare Diffusion in die Knudsen-Diffusion über. Die entscheidende Größe bei der Beurteilung der Diffusionsart ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in Relation zum mittleren Porenradius der Membran. Nach der kinetischen Gastheorie berechnet sich die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ nach Gleichung 2-13⁶⁴:

$$\bar{\lambda} = \frac{V_N}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_A} \quad 2-13$$

Darin ist V_N das molare Volumen, σ^2 der Molekülquerschnitt und N_A die Avogadro-Konstante. Luftmoleküle haben beispielsweise bei Standardbedingungen eine mittlere Weglänge von ca. 55nm. Ist die mittlere freie Weglänge sehr viel kleiner als der mittlere Porenradius, ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung der Gasmoleküle untereinander sehr viel größer als eine Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Porenwand – es dominiert die molekulare Diffusion. Ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle deutlich größer als der mittlere Porenradius, wird eine Wechselwirkung der Teilchen mit der Porenwand wahrscheinlicher als eine Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Dies ist insbesondere bei niedrigen Drücken, hohen Temperaturen und kleinen Poren der Fall. Die Stoffstromdichte der Komponente i bei Knudsen-Diffusion $J_{Kn,i}$ in porösen Medien kann mit Gleichung 2-14 berechnet werden⁶⁴:

$$J_{Kn,i} = -\frac{\varepsilon_p d_{pore}}{3\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{dp_i}{dz} \quad 2-14$$

Darin ist d_{pore} der Porendurchmesser und M_i die molare Masse von Komponente i . Der Ausdruck dp_i/dz beschreibt den Partialdruckgradienten der Komponente i über die Porenlänge, die bei der Betrachtung eines Leckagenstroms der Schichtdicke der Metallschicht entspricht. Aus Gleichung 2-14 wird deutlich, dass für ein binäres Gasgemisch die Trennwirkung formal nur durch die unterschiedlichen molaren Massen der Komponenten i und j bestimmt wird:

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

$$S_{i,j} = \sqrt{\frac{M_i}{M_j}} \quad 2-15$$

Die Indizes i und j werden so gewählt, dass $S_{i,j} > 1$ ist. Bei Knudsen-Diffusion ist die Trennwirkung der Membran gering, für ein H₂/N₂-Gemisch ergibt sich zum Beispiel eine Selektivität von ca. 3,7.

2.2 Stand der Technik - Membranreformer

Nahezu alle gängigen Verfahren zur Wasserstoffherstellung in der chemischen Industrie wurden in Membranreaktoren theoretisch und experimentell untersucht und patentiert. Eine gute Übersicht über Patente von Membranreaktoren bietet ein Review von Gallucci et al.⁶⁵ (2009). Danach wurden ca. 60% aller Patente zur katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen verfasst. Der Rest verteilt sich auf die katalytischen Dampfreformierung von Alkoholen, die autotherme Reformierung von Kohlenwasserstoffen (ATR), die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen (POX) und die CO-Konvertierung (WGS-Reaktion) sowie einige Dehydrierungs- und Vergasungsreaktionen. Die entwickelten Reaktorkonzepte erstrecken sich von Festbett- (vgl. z. B. Abschnitt 2.2.4) über Wirbelbett⁶⁶ bis hin zu Mikrostrukturreaktoren⁶⁷. Ein wesentlicher Punkt bei der Entwicklung eines Membranreaktors ist die Integration der Membran in den Reaktionsraum sowie die Art des Wärmeeintrags. In Bezug auf die Membranintegration wurden vor allem Rohr-in-Rohr- und Rohr-in-Mantel- (z. B. Rei⁶⁸, 2005) bzw. Platte-in-Mantel-Konzepte (vgl. z. B. Abschnitt 2.2.3) verfolgt.

Aufgrund der Vielzahl von Veröffentlichungen, die mittlerweile zum Thema „Wasserstoffherstellung in Membranreaktoren“ jährlich erscheinen (mehr als 100 Stück pro Jahr), bezieht sich der folgende Überblick zum Stand der Technik von Membranreformersystemen nur auf die wichtigsten Entwicklungen der letzten Jahre, die über den Labormaßstab hinausgehen. Im Unterschied zum Labormaßstab (vgl. Abschnitt 2.3), wo für gewöhnlich nur einzelne Membranen mit geringer Fläche zum Einsatz kommen, zeichnen sich die vorgestellten Konzepte durch eine größere integrierte Membranfläche und damit eine H₂-Produktionskapazität im Maßstab von einigen Normkubikmeter pro Stunde aus.

2.2.1 Membranreformer von Tokyo Gas

Die am weitesten fortgeschrittene und veröffentlichte Entwicklung eines technischen Membranreformers gelang japanischen Entwicklern von Tokyo Gas Co. Ltd. (TG) und

Mitsubishi Heavy Industries Ltd. Die Forschungskoooperation begann im Jahr 1992 mit dem Ziel einen Membranreformer mit einer Produktionskapazität von 4Nm³/h Wasserstoff zu entwickeln. Mit diesem Prototyp wurde im Jahr 1996 experimentell die Funktionsfähigkeit des Reformerkonzepts demonstriert und der erste Betrieb einer 5kW Brennstoffzelle mit Wasserstoff aus einem Membranreaktor im technischen Maßstab durchgeführt⁶⁹.

Das patentierte⁷⁰ Reformerdesign bestand aus vier konzentrisch angeordneten Zylindern, welche drei Zwischenräume (Ringspalte) formten. Die inneren beiden Zwischenräume waren räumlich miteinander verbunden und bildeten zusammen den Reaktionsraum des Reformers. Während sich im innersten Zwischenraum eine reine Katalysatorschüttung befand, waren im Ringspalt zwischen den mittleren Zylindern 24 Membranrohre untergebracht. Diese waren von einer zweiten Katalysatorschüttung umgeben. Die Membranrohre bestanden aus einem porösen Metallträgerrohr auf welchem eine dünne Schicht einer Palladiumlegierung aufgebracht war. Im Inneren des Membranrohres befand sich eine dünne Rohrleitung, über die der produzierte Wasserstoff samt Spülgas ausgeleitet wurde. Die Membranrohre hatten einen Außendurchmesser von 20mm bei einer Länge von 600mm. Die eingebaute Membranfläche betrug somit ca. 0,9m². Der Innenraum sowie der äußerste Zwischenraum waren ebenfalls räumlich miteinander verbunden und bildeten die Brenner- bzw. die Konvektionszone des Reaktors. Die kompakte Bauweise des zylindrischen Reaktors wurde mit seiner Höhe von einem Meter und seinem Durchmesser von 700mm (inkl. Wärmeisolierung) unterstrichen. Die Funktionsweise des Reformers war wie folgt. Der Feedstrom trat im unteren Teil des Reformers ein, durchströmte von unten das erste Katalysatorbett, in welchem die katalytische Dampfreformierung einsetzte. Das vorreformierte Gas wurde im oberen Teil des Reaktors umgeleitet und in den Ringspalt mit den Membranrohren geführt. Dort wurde bei simultaner Abtrennung des Wasserstoffs über die Membranrohre noch vorhandenes Methan mit Hilfe der zweiten Katalysatorschüttung weiter umgesetzt. Sowohl das Restgas auf der Retentatseite als auch der permeatseitige H₂-Produktgasstrom wurden anschließend im unteren Teil wieder aus dem Reaktor heraus geleitet. Der Wasserstoffpartialdruck auf der Permeatseite wurde mit Hilfe des Spülgases verringert, um die Triebkraft über die Membran zu erhöhen. In der Brennkammer wurde die für den Prozess benötigte Wärme erzeugt. Während die erste Katalysatorschüttung hauptsächlich durch Strahlungswärme der Brennerflamme erhitzt wurde, gab das heiße Rauchgas in der Konvektionszone einen Teil seiner Energie konvektiv an die zweite Katalysatorschüttung ab. Durch diese Maßnahme wurde gewährleistet, dass die Membranrohre nicht zu großer thermischer Belastung ausgesetzt wurden.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Nach der erfolgreichen Umsetzung des Projekts begann in der Folgezeit die Hochskalierung der H_2 -Produktionskapazität des Reformers auf zunächst $15\text{Nm}^3/\text{h}$. Mit der Produktion von 99,99vol% reinem Wasserstoff über 1500 Betriebsstunden inklusive 40 An- und Abfahrzyklen konnte die Funktionsfähigkeit der vergrößerten Anlage demonstriert werden⁷¹. Die Kapazität des Prozesses konnte ohne Designveränderungen am Reaktor mit Hilfe eines Metallhydridspeichers auf $20\text{Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoff erhöht werden. Die folgende Abbildung 6 zeigt den Reformer der $20\text{Nm}^3/\text{h}$ -Klasse mit dem zuvor beschriebenen Design.

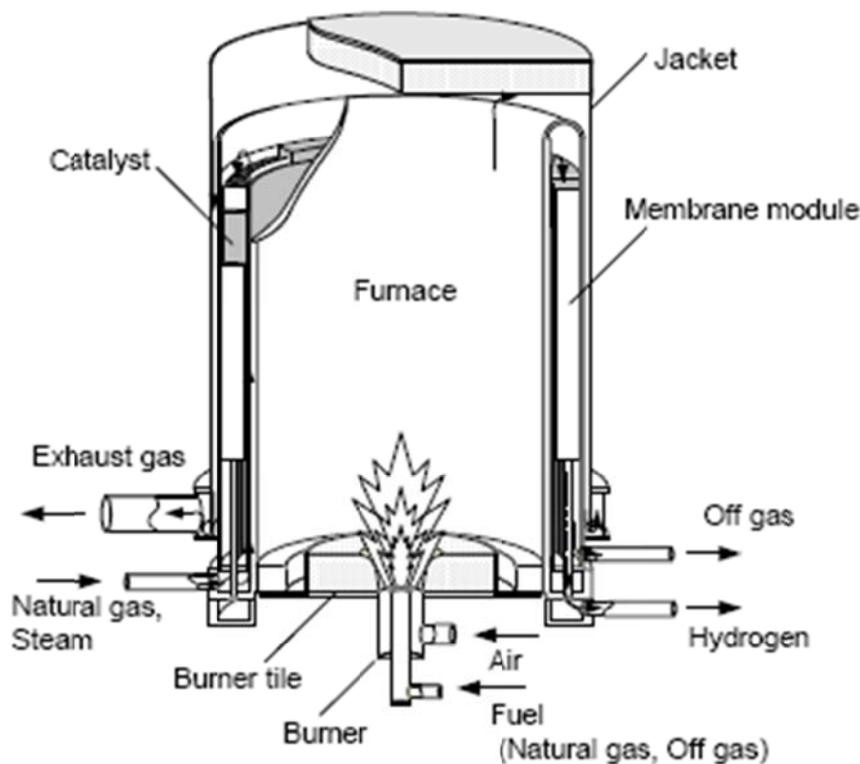


Abbildung 6: Aufbau des $20\text{Nm}^3/\text{h}$ -Membranreformers⁷¹

Im Vergleich zum kleineren $4\text{Nm}^3/\text{h}$ -Prototyp sind zwei wesentliche Änderungen auszumachen. Zum einen wurde durch eine planare Membrangeometrie die eingebaute Membranfläche auf nun ca. $3,5\text{m}^2$ erhöht. Zum anderen wurde die die Membranen umgebende Katalysatorschüttung durch einen neu entwickelten strukturierten Katalysator ersetzt. Das neu designte planare Membranmodul⁷² maß $40 \times 460 \times 10\text{mm}$ in Breite, Länge und Höhe (B x L x H) und enthielt zwei Membranen auf Grund- und Deckseite. Die selektive Schicht war eine sehr dünne Folie aus einer Pd/„seltene Erden“-Legierung mit einer Dicke von $s_M < 20\mu\text{m}$. Mit der neuen Geometrie wurde außerdem die Spülgasleitung eingespart. Insgesamt 96 dieser

Membranmodule wurden im mittleren Ringspalt installiert. Der monolithische Ni/Al₂O₃-Katalysator war zwischen den Membranmodulen untergebracht. Die bereits beschriebene Funktionsweise des Reformers blieb bis auf den Verzicht des Spülgases unverändert.

Mit dem Eintritt der beteiligten Firmen in das von der japanischen NEDO* staatlich finanzierte 5-Jahresprojekt zum Bau eines Membranreformers im Jahr 2000, fokussierte man sich in der ersten Phase (2000 – 2002) auf die Prozessoptimierung des 20Nm³/h-Reformers. In der zweiten Phase des Projekts (2002 – 2004) stand die Hochskalierung auf 40Nm³/h sowie die Steigerung der Energieeffizienz des Prozesses im Mittelpunkt. Die folgende Abbildung 7 zeigt den Gesamtprozess des 20Nm³/h-Membranreformers.

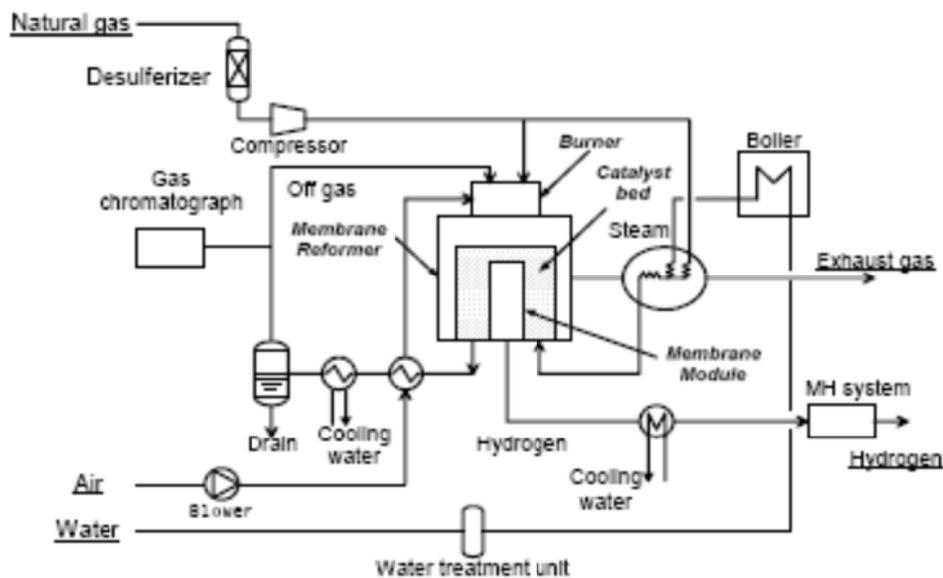


Abbildung 7: Prozessintegration des 20Nm³/h-Membranreformers mit Metallhydridspeicher⁷¹

Die Wärmeintegration beschränkte sich auf die Brennerluft und den Feedstrom, welche jeweils gegen das Restgas bzw. das Rauchgas vorgewärmt wurden. Nach der Luftvorwärmung wurde das Restgas weiter gekühlt, in einem Abscheider vom Kondensat getrennt und anschließend als Brennstoff für den Brenner verwendet. Der H₂-Produktgasstrom wurde in einem externen Kühler abgekühlt und dann dem Metallhydridspeicher zugeführt. Die folgende Tabelle 2 stellt die typischen Betriebsparameter des 20Nm³/h-Membranreformers dar.

* New Energy and Industrial Technology Development Organization

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Tabelle 2: Typische Betriebsparameter des 20Nm³/h-Membranreformers⁷¹

Natural gas feed rate, Nm ³ /h	6.68	Purity, %	99.999
Boiler fuel (natural gas), Nm ³ /h	1.52	Concentration of impurities, ppm	
Reformer burner fuel, Nm ³ /h (Off gas combustion)	9.2	CO	ND ^a
Air ratio	1.3	CO ₂	0.6
Steam to carbon ratio, mol/c-mol	3.0	CH ₄	0.48
Reaction temperature, K	823	Off gas flow rate, Nm ³ /h	9.6
Pressure, MPa		Composition of off gas, %	
Reaction-side	0.93	H ₂	18.8
Permeation-side	0.04	CO	2.3
Conversion, %	76.2	CO ₂	59.5
Hydrogen production rate, Nm ³ /h	21.5	CH ₄	19.3
Hydrogen recovery, %	92.1	Auxiliary power, kW	3.81
		Energy efficiency (HHV), %	70.3

^aThe lower limit of detector: CO:0.5ppm, CO₂:0.5 ppm, CH₄:0.1ppm

Hervorzuheben ist, dass an Stelle des Spülgases nun ein Unterdruck von 0,4bar auf der Permeatseite erzeugt wurde, so dass der produzierte Wasserstoff vor weiterer Verwendung komprimiert werden musste. Die H₂-Abtrenneffizienz von gut 92% bezogen auf die gesamte produzierte Menge führte zu einer H₂-Produktionskapazität von 21,5Nm³/h. Der CH₄-Umsatz lag mit 76,2% deutlich höher als der theoretische Gleichgewichtswert von 25,7% bei den in der Tabelle angegebenen Reaktionsbedingungen. Die Energieeffizienz der H₂-Produktion lag bei 70,3% und wurde hier aus dem Brennwert des produzierten Wasserstoffs im Verhältnis zur eingebrachten elektrischen Energie und der des verbrauchten Erdgases berechnet (basierend auf dem HHV_{CH₄}). Nach ca. 2000h Betriebszeit und 35 An- und Abfahrzyklen stieg der Grad der Verunreinigungen im Produktgas auf ein inakzeptables Niveau, was den Entwicklern zufolge an der unbefriedigenden mechanischen Integration der Membran lag.

Aufgrund des Erfolges der ersten Projektphase wurde das Vorhaben, mit dem Ziel einen Reformer mit einer Kapazität von 40Nm³/h Wasserstoff zu bauen, fortgesetzt. Da das zylindrische Design für größere Membranflächen bei gleichen Prozessbedingungen nicht verwendbar war, wurde die Entwicklung eines neuen Reaktordesigns beschlossen. Darüber hinaus sollte beim neuen Design die Möglichkeit bestehen, einzelne Membranen im Falle einer Leckage einfacher wechseln bzw. die Kapazität ohne erneute Designveränderungen erhöhen zu können. Der diesen Kriterien entsprechend entwickelte Reformer hatte ein quaderförmiges Design. Die Reformerbox (750 x 1200 x 1350mm, B x L x H, inklusive Wärmeisolierung, vgl. Abbildung 8) bestand aus einer kleinen Brennkammer und einer deutlich größeren Konvektionszone. Die Brennkammer war mit zwei seitlich installierten Brennern ausgestattet und über eine Verteilerplatte mit der Konvektionszone verbunden. In die Konvektionszone

eingehängt waren in zwei Blöcken à 56 Stück insgesamt 112 rechteckige Reaktionsrohre (86 x 615 x 25mm, B x L x H). In diese Reaktionsrohre wiederum waren je zwei der planaren Membranmodule integriert, wodurch sich eine eingebaute Membranfläche von ca. 8,2m² ergab. Die Membranmodule mit dem identischem Design der 20Nm³/h-Klasse, jedoch zwei Millimeter schmaler (40 x 460 x 8mm, B x L x H), waren nun mechanisch in die leicht austauschbaren Reaktionsrohre und nicht mehr direkt in den Reaktor integriert. Bei dieser Entwicklung hervorzuheben ist der pragmatische Ansatz die benötigte Anzahl an Reaktionsrohren für die gewünschte Produktionskapazität zu bestimmen. Dafür wurden lediglich einige Reaktionsrohre bei Betriebsbedingungen auf ihre H₂-Produktionskapazität getestet und daraus die erforderliche Anzahl berechnet. Die folgende Abbildung 8 zeigt den Membranreformer der 40Nm³/h-Klasse aus zwei Perspektiven.

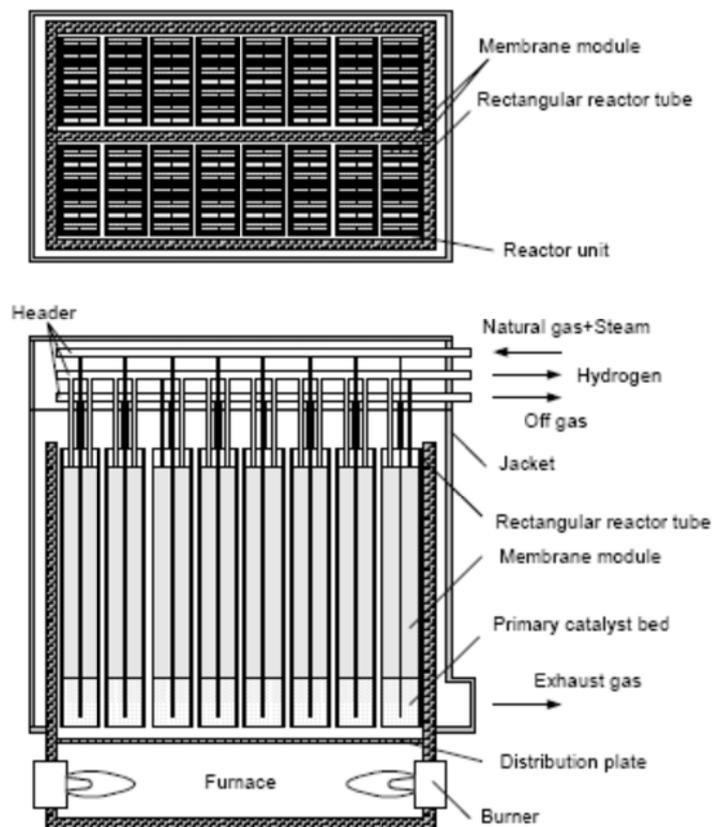


Abbildung 8: Aufbau des 40Nm³/h-Membranreformers; oben: Draufsicht, unten: Seitenansicht⁷¹

Neben den zwei Membranmodulen enthielt ein Reaktionsrohr eine Katalysatorschüttung im unteren Bereich, einen monolithischen Katalysator im oberen Bereich sowie die Zu- und Ableitungen für die Gasströme. Der monolithische Ni/Al₂O₃-Katalysator hatte eine gewellte

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

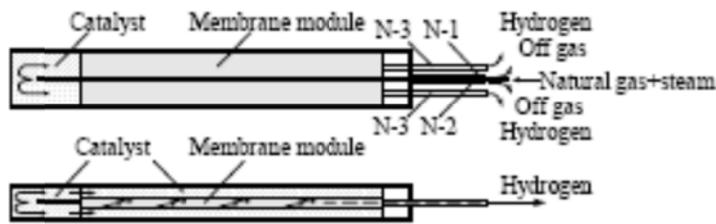


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Reaktionsrohres des 40Nm³/h-Reformers⁷¹

Struktur und war auf den großen Wandinnenflächen des Reaktionsrohrs aufgebracht. Sämtliche Zu- und Ableitungen verließen das Reaktionsrohr einseitig, so dass alle zentralen Rohrleitungen im oberen Teil des Reformers verlegt waren. Abbildung 9 zeigt schematisch den Aufbau eines

Reaktionsrohres. Das Feedgemisch wurde durch eine zentrale Leitung im unteren Teil des Reaktionsrohrs zugeführt und in der Katalysatorschüttung vorreformiert. Auf dem Weg nach oben passierte der Strom die beiden integrierten Membranmodule und den monolithischen Katalysator, wobei Wasserstoff abgetrennt und unverbrauchtes Methan weiter umgesetzt wurde. Im Anschluss wurden sowohl der H₂-Produktgas- als auch der Restgasstrom nach oben abgeführt, in zentralen Leitungen gesammelt und aus dem Reformer geleitet. Beheizt wurde das System mit heißem Rauchgas, welches aus der Brennerzone über die Verteilerplatte gleichmäßig durch die Konvektionszone strömt und einen Teil seiner Wärme an die Reaktionsrohre abgibt.

Gegenüber dem Gesamtprozess des kleineren Reformers wurde bei gleichen Prozessbedingungen die Energieeffizienz durch verbesserte Wärmeintegration der Stoffströme um 6% auf über 76% gesteigert. Zusätzlich zu der bereits etablierten Integration des alten Prozesses wird nun die Restwärme des Produktgasstroms für die Dampfproduktion verwendet. Außerdem wird ein Teil des Abgases rückgeführt und zum Aufheizen des Reformers benutzt. Der CH₄-Umsatz liegt bei 78,7% bei einer H₂-Abtrenneffizienz von >92%. Die folgende Abbildung 10 zeigt den Gesamtprozess einer 40Nm³/h-Demonstrationsanlage, die seit Mai 2003 in Senju an einer Prototyp-Wasserstofftankstelle von Tokyo Gas betrieben wurde.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

2.2.2 Bench-scale Membranreformer von ECN

Im Rahmen des EU-geförderten CACHET-Projekts* haben die Mitarbeiter des niederländischen Energieforschungszentrums (ECN) in Kooperation mit dem Dalian Institute of Chemicals and Physics (DICP) in den letzten Jahren Pd/Al₂O₃-Kompositmembranen entwickelt. Die selektive Pd-Schicht der Membran wird über ein patentiertes ELP-Beschichtungsverfahren⁷⁸ auf einen tubularen Al₂O₃-Keramikträger aufgetragen. Das keramische Trägerrohr hat einen Außendurchmesser von 14mm bei einer Wandstärke von 2mm und eine Länge von ca. 50cm. Die Problematik des Materialübergangs von Keramik auf Metall wurde von ECN mit einer patentierten Dichtung gelöst⁷⁹. Seitdem werden die Membranrohre in halb-kommerziell verfügbaren Membranmodulen (HySepTM) zur Abtrennung von H₂ aus Gasgemischen eingesetzt.

Ziel des 2011 gestarteten CACHET2-Projekts ist unter anderem der Einsatz von Membranen zur Hochtemperaturabtrennung von Wasserstoff aus Synthesegas (z. B. in Membranreformern) zur effizienteren CO₂-Abtrennung in Gas- und Kohlekraftwerken⁸⁰ (CCS). Kurz zusammengefasst soll in einem solchen kombinierten Prozess zunächst Erdgas mit Dampf in einem Membranreformer umgesetzt werden. Die Abtrennung des Wasserstoffs und Reaktionsführung bei milden Temperaturen führt zu hohen CO₂-Selektivitäten, so dass ein CO₂-reicher Stoffstrom unter hohem Druck anfällt, der in einem CCS-Verfahren weiterverarbeitet werden kann. Der abgetrennte Wasserstoff wird dann in einer Gasturbine zur Stromerzeugung verwendet⁸¹.

Für die Untersuchung des Einsatzes eines Membranreformers in einem solchen kombinierten Prozess werden die entwickelten Pd-Kompositmembranen außerdem in einer „bench-scale“ Prozessentwicklungsanlage (Technikumsmaßstab) getestet. Diese vollautomatisierte Anlage mit acht Reaktionsrohren kann als Membranreformer oder WGS-Membranreaktor⁸² bei maximal 40bar und 600°C betrieben werden und hat eine H₂-Kapazität von 8,5Nm³/h. Li et al.⁸³ (2011) setzten in ihren Versuchen acht 44cm lange Membranrohre mit Schichtdicken von durchschnittlich 12µm ein (Rohr-in-Rohr-Geometrie). Mit Feedgasmischungen, die bereits der Gleichgewichtszusammensetzung bei Betriebsbedingungen entsprechen, erzielte er bei 35bar, 550°C und einem D/C von 3,2 einen maximalen CH₄-Umsatz von 73,4%. Der Permeatdruck betrug 5bar, wobei unter Spülgaseinsatz ein H₂-Fluss von 1,3Nm³/h erreicht wurde. Seine Experimente offenbarten jedoch, dass für die Dampfreformierung von Erdgas im geplanten

* Carbon Capture and Hydrogen Production with Membranes

Einsatzbereich in Gaskraftwerken die erforderlichen Permeatdrücke von 25bar zu hoch, um ausreichende Methanumsätze zu erreichen. In Experimenten von Saric et al.⁸⁴ (2012) im gleichen Reaktor wurden in Vorversuchen bei 580°C und 28bar mit einer selbst hergestellten Pd/Al₂O₃-Membran CH₄-Umsätze von bis zu 98% bei 66% H₂-Abtrenneffizienz erreicht. Die Permeatseite war dabei atmosphärisch und wurde mit Stickstoff gespült. Die berechnete Wasserstoffreinheit betrug 92vol%. In Langzeitversuchen von 1100h bei 550°C und 26bar betrug der durchschnittliche CH₄-Umsatz 86% bei ca. 70% H₂-Abtrenneffizienz. Die berechnete H₂-Reinheit nahm über diesen Zeitraum von >90vol% auf ca. 80vol% ab, was die Autoren auf Leckagen in der Dichtung zurückführen.

2.2.3 Wirbelbett-ATR-Membranreformer von MRT

Ein anderes Membranreformerkonzept entwickelte die kanadische Firma Membrane Reactor Technologies Inc. (MRT), die im Jahr 2000 gegründet wurde und deren Ziel es war, eine FBMR-Technologie im Zusammenarbeit mit der University of British Columbia (UBC) weiter zu entwickeln und zu kommerzialisieren. FBMR steht für "fluidized bed membrane reactor", also für einen Membranreaktor mit Wirbelbett. Die Entwicklung begann Ende der 1980iger Jahre mit dem Vorschlag von Adris⁸⁵ (1989), die katalytische Dampfreformierung von Methan in einem Wirbelbettreaktor mit pulverförmigem Katalysator durchzuführen, um die Nachteile eines Festbettreaktors zu überwinden (z. B. die Verringerung des Katalysatorwirkungsgrads durch Porendiffusion). Im Rahmen seiner Promotion⁸⁶ an der UBC führte Adris die Arbeiten fort und entwickelte ein Wirbelbettmembranreaktorsystem zur Produktion von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, welches er 1994 patentieren⁸⁷ ließ. Eine leicht abgewandelte Form dieses Reformersystems wurde anschließend im Technikumsmaßstab mit einer H₂-Produktionskapazität von 6Nm³/h getestet⁸⁸. Im Wirbelschichtreaktor waren zwölf selbsttragende Palladiummembranrohre mit einer Wandstärke von 200 – 280µm und einem Außendurchmesser von 4,7mm sowie sechs Dummyrohre installiert. Die eingebaute Membranfläche betrug 0,1m². Jeweils vier Membranrohre waren mit einer eigenen Spülgasversorgung verbunden. Im Gegensatz zum patentierten Reaktordesign wurde die Reaktionszone des Prototyps statt mit Heizrohren elektrisch beheizt. Als Feed für die Versuchsapparatur diente Erdgas, welches zunächst in einem Entschwefler von den enthaltenen Schwefelkomponenten gereinigt wurde. Nach der Vorheizung und Mischung mit Dampf trat der Feedgasstrom in den Reaktor ein, wo im Wirbelbett die katalytische Dampfreformierung stattfand. Das Restgas wurde nach der Abtrennung der Feststoffpartikel in einem Zyklon erst abgekühlt, das Kondensat abgeschieden, und der trockene Strom analysiert.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Der über die Membran abgetrennte Wasserstoff wurde mit Spülgas aus dem Reaktor geleitet. Gemäß den veröffentlichten Ergebnissen⁸⁶ wurde bei 640°C und knapp 10bar, einem D/C von 2,4 und 4bar Permeatdruck ein CH₄-Umsatz von 47,9% und ein maximaler H₂-Fluss von 6,23mol/h (ca. 0,14Nm³/h) erreicht. In den Folgejahren konzentrierte sich die Forschungsarbeit, insbesondere von Roy, auf die Art des Wärmeeintrags⁸⁹ bzw. in Richtung autotherme Prozessführung des FBMR⁹⁰, welche sich in einem weiteren patentierten Verfahren⁹¹ widerspiegelt. Als wesentliche Vorteile der FBMR-ATR-Technologie gegenüber einem Festbettmembranreformer nennen Grace et al.⁹² (2005) die folgenden Punkte:

- den besseren Wärmetransport durch das Wirbelbett,
- die geringeren Druckverluste im Reaktor durch das Wirbelbett,
- den besseren Katalysatorwirkungsgrad durch den Einsatz kleinerer Katalysatorpartikel im Wirbelbett,
- die Verhinderung der Verkokung des Katalysators durch die Zufuhr von Sauerstoff und
- die prinzipielle Möglichkeit des Katalysatorausstauschs während dem Betrieb.

Nachteilig können sich unter anderem folgende Punkte auswirken:

- die schnelle Abnutzung der Katalysatorpartikel durch die im Wirbelbett untergebrachten Membranen,
- die Erosion der Membran durch die Wirbelschicht,
- die Austragung von Katalysatorpartikeln sowie
- die Anordnung der Membranen und die Unterbringung der benötigten Membranfläche ohne den Reaktor zu "verstopfen".

Für die Kommerzialisierung der FBMR-ATR-Technologie wurde seit dem Jahr 2002 in Zusammenarbeit mit NORAM Engineering eine Pilotanlage mit einer H₂-Produktionskapazität von 15Nm³/h konstruiert⁹³. In einem vom US Department of Energy (DOE) mit 3,8 Mio. US\$ geförderten 3-Jahresprojekt* wurde in Kooperation mit der BOC* und HERA HYDROGEN ein

* DOE Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Projektbeginn April 2004

FBMR-ATR-Prozess mit angeschlossenem Metallhydridkompressor (MHC) entwickelt. Kern des Prozesses war die neu entwickelte α -Unit (vgl. Abbildung 11), die autotherm durch Zugabe von Luft betrieben wurde. Im Wirbelschichtreaktor waren doppelseitige planare Membranmodule (152,4 x 279,4 x 6,4mm, B x L x H) mit einer 25 μ m dicken Palladiumfolie als selektive Schicht verbaut. Begleitet wurde die Entwicklung durch mehrere theoretische und experimentelle Arbeiten zum ATR-Betrieb eines FBMR^{94,95,96,97} sowie zum neuen Reaktordesign mit planarer Membrangeometrie (Boyd et al.⁹⁸, 2005, Mahecha-Botero et al.⁹⁹, 2008).

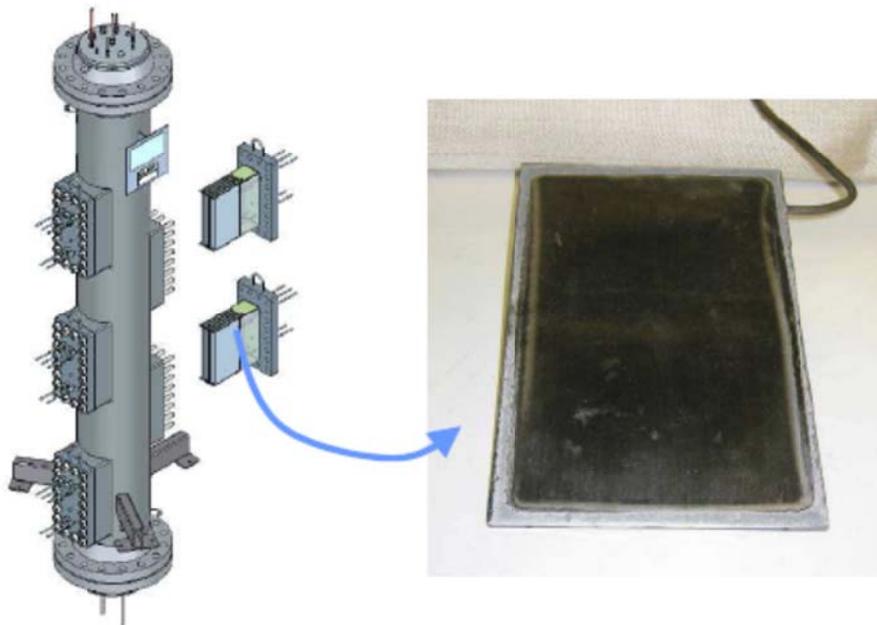


Abbildung 11: Graphische Darstellung der α -Unit von MRT (links), planares Membranmodul (rechts)¹⁰⁰

Der Prozess inklusive Wärmeintegration ist in Abbildung 12 dargestellt. Der Erdgasfeedstrom wurde gegen den H₂-Produktgasstrom vorgewärmt und mit bereits gegen den Restgasstrom (ROG) vorgewärmtem Wasser gemischt. Das Erdgas-Wasser-Gemisch wurde verdampft und in den Reformer geleitet. Auch die Luft für den autothermen Betrieb wurde gegen den ROG vorgewärmt. Der H₂-Produktstrom wurde gekühlt und im MHC durch die unterschiedlichen Absorptions- und Desorptionstemperaturen von Vakuum auf ca. 100bar verdichtet. Die dafür nötige Energie sollte wiederum durch einen Teil des Restgasstroms sowie zusätzliche Befuerung mit Erdgas bereitgestellt werden.

^{*} heute Linde Engineering North America

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

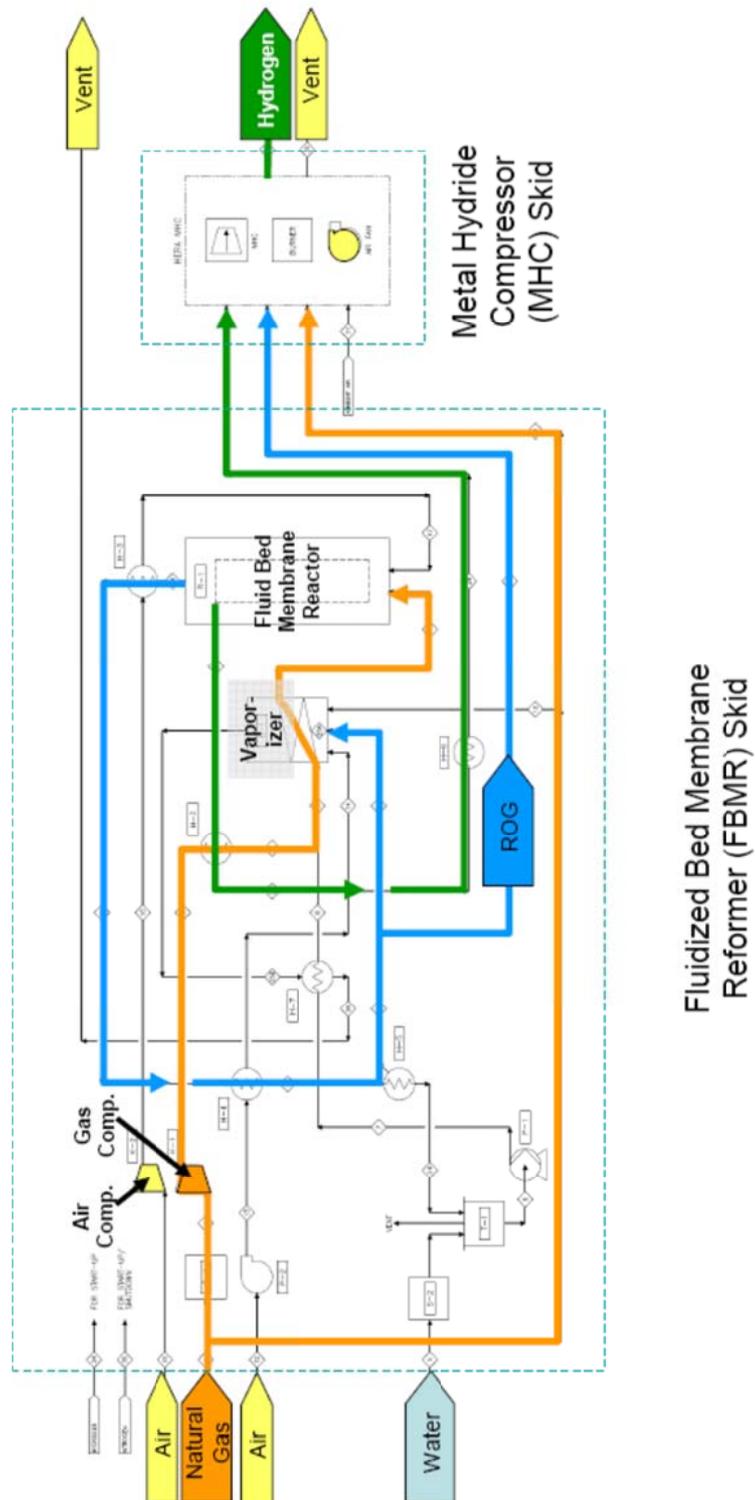


Abbildung 12: FBMR-ATR-Prozess von MRT mit Hydridkompressor¹⁰⁰

Gemäß den letzten veröffentlichten Zahlen¹⁰⁰ erreichte der Prozess bei einer kontinuierlichen Betriebsdauer von >425h ohne Kompression eine erwartete H₂-Produktionskapazität von >7Nm³/h bei einem Methanumsatz von >60%. Die Reinheit des produzierten Wasserstoffs betrug 99,9 – 99,99vol%. Die Produktionseffizienz des Prozesses wurde mit 71%, die Gesamteffizienz mit 59% angegeben*. Als noch offene technische Problemfelder wurden jedoch die Langzeitstabilität der Membranen sowie die Wärmeintegration des MHC genannt. Möglicherweise aus diesem Grund simulierten Li et al.¹⁰¹ (2008) die stufenweise Abtrennung des Wasserstoffs mit je zwei Wirbelbettreformern und separaten Membranabtrenneinheiten.

Bis Ende 2010 war auf der firmeneigenen Homepage[†] noch eine Produktspezifikation für eine 50Nm³/h-Version des Prozesses zu finden, die zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit jedoch nicht mehr vorlag. Gegenwärtig werden planare Membranmodule von MRT in der Pilotanlage von Tecnimont KT eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.2.5).

2.2.4 Membranreformerkonzept von Shell/Criterion

Ein Membranreaktorkonzept wurde von Shell mit dem sogenannten Modul Intensified Steam Reformer (MISR) entwickelt¹⁰². Es baut auf einer Rohr-in-Mantel-Konfiguration auf, bei der mehrere Membranrohre in den Reaktionsraum (Mantel) eingesetzt werden. Im Unterschied zum konventionellen Reformer, dessen Katalysatorrohre von außen befeuert werden, befinden sich im Katalysatorbett des MISR in regelmäßigen Abständen FDC-Heizrohre (**f**lameless **d**istributed **c**ombustors) um einen gleichmäßigeren Wärmeeintrag zu gewährleisten. Um die FDC-Rohre sind in einigem Abstand Membranrohre angeordnet, über die der Wasserstoff abgetrennt wird. Die Zwischenräume werden mit Katalysator ausgefüllt. Durch diese Anordnung wird der Reformer sehr kompakt und Wärmeverluste minimiert.

Die Shell-Tochtergesellschaft Criterion (CRI) entwickelte die dazu passenden Membranrohre. Es handelt sich um Pd- und Pd-basierte Kompositmembranen mit einem porösen, metallischen Träger und einer porösen, keramischen Zwischenschicht als DBL. Im Labormaßstab wurden CRI-Membranen mit einer Länge von 15cm und einem Außendurchmesser von 1“ getestet. Mit synthetischen Gasgemischen wurde bei Temperaturen von 300 – 500°C und einem Druck von 25 – 40bar ohne Katalysator ein konstanter Betrieb von 12000h erreicht. Die ersten etwa 4000h wurde mit einem H₂O/H₂/N₂-Gemisch getestet, danach wurde auf ein Gasgemisch mit einer

* gemäß der Berechnungsgrundlage H2A des DOE

† <http://www.membranereactor.com/news.html>, letzter Zugriff 16.12.2010

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

typischen Reformeraustrittszusammensetzung umgestellt (51,6vol% H₂, 29,4vol% H₂O, 0 – 2,4vol% CO, 12,5 – 14,9vol% CO₂, 4,1vol% CH₄)¹⁰³. Während der Tests wurden H₂-Reinheiten von bis zu 99,9vol% erzielt. Nach ca. 10.000h Betrieb betrug die Reinheit noch 99vol%. Mit einem in der Zwischenzeit entwickelten Recyclingverfahren des Membranträgers gelang die „Reparatur“ der Membran, die seitdem wieder seit etwa 2000h erfolgreich im Einsatz ist. Für kommerzielle Zwecke wurden bereits größere Membranrohre mit 2“ Außendurchmesser und einer Länge von 24“ produziert. Die mit Hilfe industrieller Produktionsverfahren und bei Wiederverwendung des Trägers erreichbaren Kosten der Membran werden auf unter 1500€/m² beziffert¹⁰⁴.

2.2.5 RMM- Konfiguration von Tecnimont KT

Seit 2010 betreibt die Firma Tecnimont KT in Kooperation mit italienischen Universitäten eine Pilotanlage mit einer H₂-Produktionskapazität von 20Nm³/h. Im Gegensatz zum eigentlichen Ansatz eines Membranreformers (Integration der Membran in den Reaktionsraum) beruht das Verfahren auf einem zweistufigen Prozess mit getrennter Reformierung und anschließender H₂-Abtrennung, der sogenannten Reformer-Membranmodul-Konfiguration (RMM). Ein Verfahrensfließbild der Anlage ist in der folgenden Abbildung 13 zu sehen.

ENTWICKLUNG EINES TECHNISCHEN H₂-MEMBRANREAKTORS

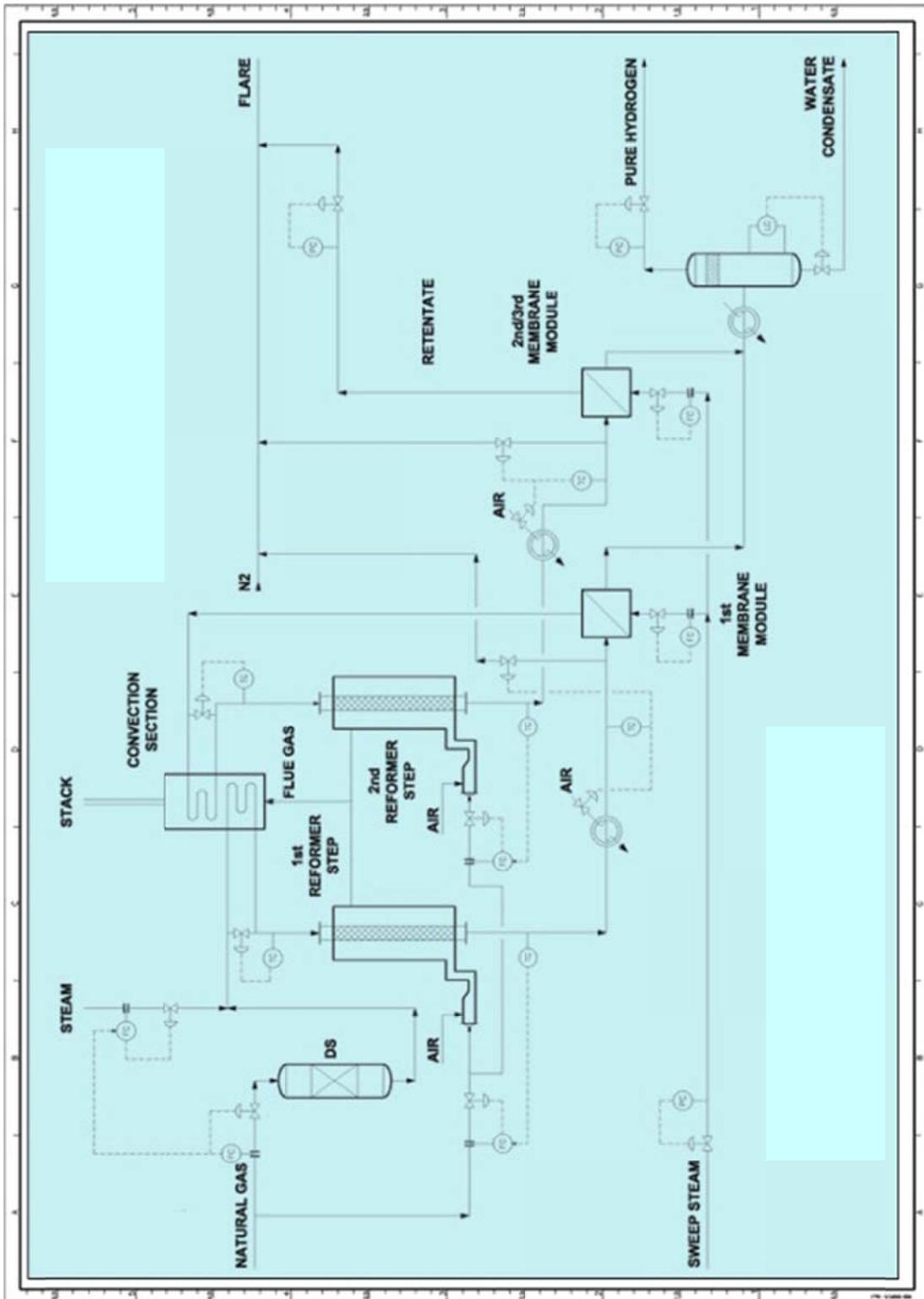


Abbildung 13: Schema des RMM-Prozesses der 20Nm³/h-Pilotanlage von Tecnimont¹⁰⁵

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Das Erdgas wird zunächst entschwefelt, mit Dampf, der separat in einem Heißölverdampfer hergestellt wird, gemischt und überhitzt in die erste Reformierstufe geführt. Diese wird bei Temperaturen zwischen 600 und 650°C betrieben und ist mit 3m langen Reformierrohren ausgestattet. Das reformierte Prozessgas wird dann mit einem Luftkühler auf 400 – 450°C gekühlt und in die Membranmoduleinheit geleitet. Dort wird ein Teil des Wasserstoffs abgetrennt, wobei die Triebkraft durch Dampf als Spülgas auf der Permeatseite erhöht wird. Der abgereicherte Retentatstrom wird in einer gemeinsamen Konvektionszone der Reformer wieder erwärmt, in die zweite Reformierstufe (650°C) geführt, abgekühlt und wiederum in eine Membranmoduleinheit zur H₂-Abtrennung gelenkt. Beide Permeatströme werden gekühlt und das Spülgaskondensat abgeschieden. Beheizt werden die Reformer mit heißem Rauchgas, das von zwei unabhängigen Brennern erzeugt wird. Das heiße Rauchgas in der Konvektionszone wird ebenfalls verwendet, um den Feedstrom anzuwärmen und zu überhitzen. Beim eingesetzten Katalysator handelt es sich um einen kommerziellen Rh-Pt-basierten Edelmetallkatalysator (SR10, BASF) auf SiC-Schaum. Die zylindrischen Schaumsegmente haben eine Höhe von 150mm bei einem Durchmesser von 0,06m. Jedes Reformierrohr ist mit 21 dieser Zylinder gefüllt¹⁰⁶.

Als Vorteil der RMM-Konfiguration im Gegensatz zum Membranreformer wird die Möglichkeit beschrieben, die Betriebsbedingung von Reformer und Membranmodul jeweils optimieren zu können. Dadurch kann das Membranmodul einfacher konstruiert und bei milderer Temperaturen betrieben werden, wodurch die Membran geschont wird. Die Abtrennung des Wasserstoffs zwischen den beiden Reformierstufen führt auch hier zu einer Umsatzsteigerung, wodurch die Betriebstemperatur des Reformers gesenkt werden kann. Dies ermöglicht den Einsatz preiswerterer Werkstoffe bei den Reformierrohren. Ein wesentlicher Nachteil des Prozesses ist vor allem ein höherer Bedarf an Membranfläche im Vergleich zur direkten Integration der Membran. Hinzu kommt der Einsatz einer größeren Anzahl an Komponenten (z. B. Wärmetauscher), was zu einem wenig kompakten Anlagendesign führt¹⁰⁷.

Derzeit werden Membranmodule von ECN, MRT und einem japanischen Hersteller in den Abtrenneinheiten getestet. Ein HySep-Modul von ECN (vgl. Abschnitt 2.2.2) mit einer Membranfläche von 0,4m² wurde erfolgreich über insgesamt 1500h und 50 thermischen Zyklen in der ersten Abtrennstufe betrieben¹⁰⁸. Dabei wurden H₂-Reinheiten von 99,94vol% erreicht. Bei einer Reformeraustrittstemperatur von 610 – 620°C, einem Druck von 10bar(g), einem D/C von 4,8, einem Permeatdruck von 0,4bar(g) und einer Membrantemperatur von 430°C wurde ein CH₄-Umsatz von ca. 60% erzielt¹⁰⁹.

2.2.6 Zusammenfassung

Der mit Abstand am weitesten entwickelte Membranreformer ist der mit planaren, Pd-basierten Membranen ausgestattete Reformer von Tokyo Gas. Er stellt als einziges System eine betriebsbereite und prinzipiell kommerzialisierbare Demoversion des entwickelten Prozesses dar. Mit einer H₂-Produktionskapazität von 40Nm³/h liegt er im Bereich der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Kleinreformer zur H₂-Produktion. Er soll damit auch als Benchmark für das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren mit einer tubularen Pd-Kompositmembran dienen. Alle anderen vorgestellten Konzepte sind noch nicht bereit für eine Kommerzialisierung und bedürfen weiterer Entwicklungsarbeit (Shell/CRI), basieren auf einem anderen Ansatz (Wirbelbett-ATR von MRT, RMM-Konzept von Tecnimont KT) oder zielen eher auf die weitere Untersuchung des Membranreformersystems ab (bench-scale Versuchsanlage von ECN). Insbesondere mit tubularen Membranen, die mit Abstand am häufigsten eingesetzte Membrangeometrie im Labormaßstab ist (s. Abschnitt 2.3), wurde noch keine Entwicklung erzielt, die über ein Konzeptstadium hinausgeht. Hier deutet zum Beispiel die Tatsache, dass Shell/CRI ihre Versuche ohne Katalysator durchführten an, dass die Integration von Membran und Katalysator in ihrem Konzept Probleme bereitet.

2.3 Membranreformer im Labormaßstab

Mit der Idee, die katalytische Dampfreformierung in einem Membranreformer durchzuführen, begann die experimentelle Untersuchung des Systems im Labormaßstab. In der dazu veröffentlichten wissenschaftlichen Literatur wurden viele Zusammenhänge zwischen Betriebsbedingungen und verschiedenen Zielparametern wie z. B. Methanumsatz und H₂-Abtrenneffizienz betrachtet. Dieser Abschnitt fasst die wichtigsten Experimente und Ergebnisse zusammen.

Bereits Oertel et al.¹¹⁰ (1987) führten MSR-Experimente in einem diskontinuierlichen Verfahren mit einer gestützten planaren Pd-Folie ($s_M = 100\mu\text{m}$) bei 700 – 800°C, 4 – 10bar und einem D/C von 3 durch. Sie bestätigten erstmals experimentell, dass die Abtrennung von H₂ im Reaktionsraum den CH₄-Umsatz erhöht. Bei 700°C und 4bar konnten sie z. B. den Umsatz von 77% auf bis zu 96% steigern.

Als einer der Pioniere betrieben Uemiya et al.¹¹¹ (1991) einen tubularen Laborreaktor aus Quarzglas mit einer selbst hergestellten Pd/Vycorglas-Membran ($s_M = 20\mu\text{m}$). Sie erreichten bei

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

einer Temperatur von 500°C, einem Druck von ca. 9bar und einem D/C von 3 unter Spülgaseinsatz Umsätze von über 80%.

Shu et al.³⁷ (1994) führten ihre Experimente mit Pd/SS- bzw. Pd-Ag/SS-Membranen ($s_M = 19,8\mu\text{m}$ bzw. $10,3\mu\text{m}$) in einem Edelstahlrohrreaktor durch. Dabei erzielten sie bei nahezu Umgebungsdruck Umsätze von über 60% bei 500°C und einem D/C von 3. Der Umsatz war damit doppelt so hoch wie der Gleichgewichtsumsatz bei diesen Bedingungen. Die Triebkraft über die Membran wurde wahlweise durch Spülgaseinsatz oder Vakuum generiert.

Kikuchi¹¹² (1995) präparierte Pd- und Pd-Ag-Membranen ($s_M = 4 - 13\mu\text{m}$ und $5,8\mu\text{m}$) auf einem porösen Keramikträger und setzte diese in einem Rohrreaktor ein. Bei einer Temperatur von 500°C und einem Druck von ca. 1bar (D/C unbekannt) erzielte er je nach Membran CH_4 -Umsätze zwischen ca. 65 und ca. 77%. Ob auf der Permeatseite ein Vakuum oder Spülgas eingesetzt wurde, ist nicht publiziert. Bei 9bar wurden sogar Umsätze von >90% erreicht.

Barbieri et al.¹¹³ (1997) experimentierten mit einer Pd-Ag/ Al_2O_3 -Membran ($s_M = 10\mu\text{m}$) bei Temperaturen von 350-550°C. Sowohl die Retentat- als auch Permeatseite waren bei Umgebungsdruck, das D/C wurde zwischen 2 – 8 variiert und die Triebkraft über die Membran mit einem Spülgas erzeugt. CH_4 -Umsätze von über 80% wurden bei 536°C und einem D/C von 4 erreicht.

Lin et al.¹¹⁴ (1998) verwendeten bei ihren Experimenten Pd/SS-Membranen ($s_M = 20 - 25\mu\text{m}$). Bei 500°C, ca. 3bar und einem D/C von 3 erreichten sie unter Spülgaseinsatz einen CH_4 -Umsatz von ca. 45%.

Madia et al.¹¹⁵ (1999) führten ihre Experimente mit einer Pd/ Al_2O_3 -Membran ($s_M = 7,5\mu\text{m}$) zwischen 300 – 475°C durch. Auch hier waren Retentat- und Permeatdruck atmosphärisch und die Triebkraft wurde mit Stickstoff als Spülgas erzeugt. Das D/C wurde zwischen 1,5 und 3 variiert. Bei 475°C und einem D/C von 3 wurde ein maximaler Umsatz von gut 40% erreicht.

Gallucci et al.¹¹⁶ (2004) testeten mit einer kalt gerollten Pd/Ag-Folie ($s_M = 50\mu\text{m}$) aufgebracht auf einen Keramikträger vor allem den Einfluss verschiedener Spülgase zwischen 300 – 450°C. Sowohl Retentat- als auch Permeatdruck waren atmosphärisch, die Triebkraft wurde mit den verschiedenen Spülgasen erzeugt. Ein maximaler Umsatz von 69% wurde bei 450°C und einem D/C von 3 mit Sauerstoff als reaktivem Spülgas erzielt. Dampf wurde als Spülgasooption für die

H₂-Produktion getestet, da er vom abgetrennten Wasserstoff leicht wieder entfernt werden kann. Mit ihm wurde bei identischen Betriebsbedingungen ein Umsatz von 60% erreicht.

Tong et al.¹¹⁷ (2006) führten ihre Versuche an einer Pd-Ag/SS-Membran ($s_M = 4\mu\text{m}$) durch. Bei einer Temperatur von 500°C, einem Retentatdruck von 5bar und einem D/C von 2 erreichten sie unter Zuhilfenahme eines N₂-Spülgasstroms einen CH₄-Umsatz von gut 80%. In einem weiteren Experiment untersuchten Tong et al.¹¹⁸ (2006) den Einfluss der Schichtdicke durch den Einsatz zweier Pd-Membranen ($s_M = 8\mu\text{m}$, Mem-H bzw. $s_M = 11\mu\text{m}$, Mem-L). Die Versuchsreihen zeigten, dass unter Spülgaseinsatz bei 550°C, 3bar und einem D/C von 3 mit Mem-H der Umsatz auf ca. 90% bei einer H₂-Abtrenneffizienz von ca. 95% gesteigert werden kann. Bei identischen Bedingungen erreichte Mem-L einen Umsatz von ca. 82% bei 85% H₂-Abtrenneffizienz. Zuvor durchgeführte Messungen mit reinem Wasserstoff offenbarten, dass Mem-H eine ca. doppelt so hohe H₂-Permeanz besitzt wie Mem-L bei identischen idealen H₂/Ar-Selektivitäten von ca. 2000.

Mori et al.¹¹⁹ (2007) erzielten bei ihren Experimenten mit einer Pd-Ag/Al₂O₃-Membran ($s_M = 2,5\mu\text{m}$) bei 550°C, 9bar und einem D/C von 3 CH₄-Umsätze von über 70% bei H₂-Abtrenneffizienzen von >90%. Der Druck auf der Permeatseite betrug 0,1bar. Sie testeten dabei verschiedene Reaktorgeometrien (s. Abschnitt 2.4.5.5).

In zwei sehr ausführlichen Veröffentlichungen beschreiben Chen et al.^{120,121} (2008) ihre Experimente mit einer selbst hergestellten Pd/Al₂O₃-Membran ($s_M = 4\mu\text{m}$). Sie variierten die Temperatur von 450 – 550°C, den Druck von 3 – 9bar, das D/C von 2,5 – 3,5 sowie die GHSV von 4000 – 8000ml/g_{kat}h und analysierten die Einflüsse auf den Methanumsatz, die H₂-Abtrenneffizienz sowie die H₂-Flussdichte über die Membran. Bei der besten Kombination der Betriebsparameter erreichten sie mit Hilfe von Spülgas einen CH₄-Umsatz von 98,8% bei einer Abtrenneffizienz von 95,4% des produzierten Wasserstoffs. Die H₂-Flussdichte betrug dabei 11,9m³/m²h. Die H₂-Ausbeute geben die Autoren mit 93,5% des theoretischen Maximalwerts nach Gl. IV von 4 Mol Wasserstoff an. Bei der Berechnung berücksichtigten sie jedoch nicht den Wasserstoff, der nicht über die Membran abgetrennt werden konnte.

Chiappetta et al.¹²² (2009) betrieben drei selbsttragende Pd/Ag-Membranen von GoodFellow Co. ($s_M = 100\mu\text{m}$) mit unterschiedlichen Membranflächen ($A_{M1} = 2,7$, $A_{M2} = 1,9$, $A_{M3} = 1,1\text{cm}^2$), und damit unterschiedlichen Feedgasvolumenstrom-zu-Membranfläche-Verhältnis (V_{CH_4}/A_M), in einem Rohrreaktor zwischen 400 – 600°C, 6 – 8bar und einem D/C von 2 – 3. Die Permeatseite

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

blieb bei Umgebungsdruck ohne Spülgaseinsatz. Mit dem geringsten V_{CH_4}/A_M erzielten sie einen maximalen Umsatz von 68% bei 550°C, 8bar und einem D/C von 2,5, der damit ca. 62% über dem Gleichgewichtsumsatz liegt. Dabei wurden 42% des produzierten Wasserstoffs abgetrennt.

Basile et al.¹²³ (2011) führten ihre Experimente mit einer tubularen Pd-Ag-Membran ($s_M = 50\mu\text{m}$) in einem Rohrreaktor mit Dead-end-Konfiguration durch, wobei die Reaktion im Membranrohr stattfand und der Ringspalt mit N_2 in Gleichstromrichtung gespült wurde. Bei 450°C, 9bar und einem D/C von 2 erzielten sie einem CH_4 -Umsatz von ca. 60% bei einer H_2 -Abtrenneffizienz von ca. 80%. Der Permeatdruck betrug 5bar.

Hwang et al.¹²⁴ (2012) verwendeten für ihre Experimente zwei kreisrunde, planare Pd-Au-Membranen ($s_M = 6,2\mu\text{m}$), die auf einem porösen Nickelträger mit einer 100nm dicken Al_2O_3 -Schicht als DBL gesputtert wurde. Diese wurde in einem entsprechend angepassten Reaktor mit einem speziell entwickelten porösen Ni-Metallkatalysator eingesetzt. Sie erreichten ohne Spülgas z. B. bei 540°C, 21bar und einem D/C von 3 einen Umsatz von 75% bei einer H_2 -Abtrenneffizienz von 96,4%. Die H_2 -Reinheit wurde bei diesen Bedingungen mit 99,95vol% angegeben.

Die folgende Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Vielzahl der in Membranreformern im Labormaßstab eingesetzten Membranen.

Tabelle 3: Übersicht über die eingesetzten Membranen bei den experimentellen Untersuchungen

#	Autoren	Träger	DBL	Membran	s _M [µm]	A _M [cm ²]
1	Oertel et al.	Metall	--	Pd	100	21,2
2	Uemiya et al.	Glas	--	Pd	20	25,1
3	Shu et al.	SS	--	Pd	19,8	10,7
		SS		Pd-Ag	10,3	10,7
4	Kikuchi et al.	Keramik	--	Pd	4 – 13	12,6
				Pd-Ag	5,8	
5	Barbieri et al.	Al ₂ O ₃	--	Pd-Ag	10	
6	Lin et al.	SS	--	Pd	20 – 25	70,0
7	Madia et al.	Al ₂ O ₃	--	Pd-Ag	7,5	133,5
8	Gallucci et al.	Keramik	--	Pd-Ag	50	48,1
9	Tong et al.	APSS	Ag	Pd-Ag	4	15,0
		SS	CeO ₂	Pd	11	20,6
		SS	Al ₂ O ₃	Pd	8	20,6
10	Mori et al.	Al ₂ O ₃	--	Pd-Ag	2,5	22,0
11	Chen et al.	Al ₂ O ₃	--	Pd	4	15,7
12	Chiappetta et al.	--	--	Pd-Ag	100	1,1 – 2,7
13	Basile et al.	--	--	Pd-Ag	50	45,6
14	Hwang et al.	Ni	Al ₂ O ₃	Pd-Au	6,2	2 x 20,3

Deutliche Unterschiede sind bei den eingesetzten Membranen zu erkennen. Bei selbsttragenden Membranen wurde eine ca. 4–5mal dickere Metallschicht eingesetzt als bei der Verwendung von porösen Trägern, was die Ausführungen in Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 zur Reduzierung der Schichtdicken untermauert. Ebenfalls stark unterscheidet sich die eingebaute Membranfläche mit Werten von 1,1cm² – 133,5cm². Die folgende Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Betriebsbedingungen der durchgeführten Experimente. Ist der Permeatdruck nicht näher spezifiziert, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Umgebungsdruck handelt.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Tabelle 4: Übersicht über die Bedingungen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen, atm. = atmosphärisch

#	V_{CH_4}/A_M [ml/cm ² min]	GHSV [1000h ⁻¹]	p_{ret} [bar]	p_{perm} [bar]	T [°C]	D/C [mol/mol]	V_{SG} [ml/min]
1			4 – 10		700 – 800	3,0; 4,0	
2	1,0 – 3,0		atm. – 9		350 – 500	3,0	400 – 1400
3	3,7	1,067	1,3 – 2,1	atm.	300 – 500	2,0 – 4,0	40 – 180
4			atm. – 9		500		
5			atm.	atm.	350 – 550	1,0 – 8,0	53,2
6		1,6	3 – 6,1		500	3,0	
7	1,4-3,7		atm.	atm.	300 – 500	1,5 – 3,0	40 – 184
8	0,15 – 0,37		1,22	1,1	300 – 450	3,0 – 8,7	0 – 140,6
9	2,9	3-12	5		400 – 550	2,0	100 – 500
	1,2 – 6,1	1,12-5,6	atm. – 10		500 – 550	3,0	485
10	5,7 – 90,9		atm. – 9	0,1	550	3,0	
11	8,5 – 16,0	4 – 8	3 – 9	atm.	450 – 550	2,5 – 3,5	220 – 440
12	8,4 – 11,6	1,2 – 4,2	6 – 8	atm.	400 – 600	2,0 – 3,0	
13	1,4		9	5 – 9	450	2,0	100,9
14		5 – 20	atm. – 21	atm.	440 – 540	2,0 – 4,0	

Bei Betrachtung der beiden Tabellen wird deutlich, wieso der Vergleich der erzielten Zielparameter in Abhängigkeit der variablen Betriebsparameter schwierig ist. Neben den bereits erwähnten großen Unterschieden bei den eingesetzten Membranen in Bezug auf Aufbau, Schichtdicke und Membranfläche, wurden die Experimente bei sehr unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Während die Temperaturen noch sehr einheitlich meist zwischen 300 und 550°C variiert wurden, gibt es deutliche Unterschiede beim Betriebsdruck, beim D/C, bei der eingesetzten Methanmenge im Verhältnis zur eingesetzten Membranfläche und Katalysatormenge sowie der verwendeten Spülgasmenge. Der Einsatz von Spülgas kann bei der Analyse des Membranreformersystems hilfreich sein, jedoch ist auffällig, dass bei keinem der Experimente eine zumindest berechnete Reinheit des produzierten Wasserstoffs angegeben wird. Eine Ursache hierfür könnte der Verdünnungseffekt sein, der die geringen Konzentrationen der Verunreinigungen unter die Nachweisgrenze gängiger Analysegeräte treibt. Generell ist die Zuhilfenahme von Spülgas zur Erhöhung der Triebkraft für den technischen Anwendungsfall der H₂-Produktion nicht nur in Bezug auf die Reinheit des Wasserstoffs kritisch zu sehen. Selbst bei Verwendung von Dampf als Spülgas muss dieser

zusätzlich erzeugt und später wieder abgetrennt werden. Bei typischen Spülgas/Methanfeed-Verhältnissen von zwei ist das einer Erhöhung des D/C von 3 auf 5 gleichzusetzen, was die Effizienz des Gesamtprozesses stark beeinflussen dürfte. Erschwert wird die theoretische Analyse des Systems auf Basis der zitierten Quellen durch die oft unvollständige Angabe der Zielparameter der Autoren. Bei der Variation eines Betriebsparameters sagt beispielsweise die Erhöhung des Methanumsatzes wenig aus, wenn die abgetrennte Menge an H₂ nicht ebenfalls betrachtet wird. Man stelle sich an dieser Stelle den Betrieb eines Membranreformers bei geringem CH₄-Umsatz aber hoher H₂-Abtrenneffizienz oder umgekehrt bei hohem Umsatz, aber niedriger H₂-Abtrenneffizienz vor. Bei beiden Szenarien kann der H₂-Permeatstrom identisch sein, da bei beiden Szenarien Wasserstoff, entweder bereits produziert oder noch im Methan gebunden, ungenutzt im Retentat aus dem Reaktor geleitet. Die positive Auswirkung einer Variation der Betriebsbedingungen auf den Umsatz ist also nicht zwangsläufig eine Verbesserung, wenn sich durch diese Variation die H₂-Abtrenneffizienz verschlechtert.

2.4 Betriebs-, Design- und Zielparameter eines Membranreformers

Die umfangreichen Experimente im Labormaßstab über zwei Jahrzehnte verdeutlichen die Komplexität des Membranreformersystems. Für die systematische Entwicklung eines solchen Prozesses ist es zweckmäßig, die Zielgrößen eines Membranreformers klar zu definieren und die Einflussgrößen in Betriebs- und Designparameter zu unterteilen. Auf Basis der im vorherigen Abschnitt vorgestellten experimentellen Arbeiten, weiterer wissenschaftlicher Literatur über theoretische Untersuchungen von Membranreformersystemen sowie eigener Vorüberlegungen bzw. praktischer Ansätze aus der Industrie, erfolgt die Eingrenzung dieser Parameter. Dabei werden auch in der Literatur beschriebene negative Effekte, die von verschiedenen Betriebs- und Designparametern beeinflusst werden, erläutert und geprüft, welche Rolle diese bei der Entwicklung des Membranreformers im Rahmen dieser Arbeit spielen können. Zu diesen Effekten zählen vor allem:

- die mögliche Rückpermeation von bereits abgetrenntem H₂,
- die Problematik der Konzentrationspolarisation,
- die Adsorption anderer Gaskomponenten an der Membranoberfläche,
- das Ablufen von Nebenreaktionen (Rußbildung) und

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

- die kinetische Kompatibilität von Reaktion und Abtrennung.

Für die erfolgreiche Entwicklung eines Membranreformers gilt es, eine sinnvolle Kombination aus Design und Betriebsgrößen festzulegen, um die Zielgrößen zu maximieren und den negativen Einfluss der oben genannten Effekte zu reduzieren.

2.4.1 Zielparameter

Der Aufbau eines Membranreformers unterscheidet sich vom konventionellen Prozess vor allem in der Hinsicht, dass die H₂-Abtrennung noch im Reformers erfolgt. Damit unterliegt nicht nur der Methanumsatz sondern auch die Abtrenneffizienz des Reformers den Betriebsbedingungen. Im Vergleich dazu sind im konventionellen Prozess die Betriebsbedingungen des Reformers und die der nachgeschalteten Aufbereitungsschritte, insbesondere der DWA, weitgehend entkoppelt. Mit anderen Worten ist die H₂-Abtrenneffizienz der DWA unabhängig von den Betriebsparametern des Reformers.

Der CH₄-Umsatz(grad) X_{CH_4} kann aus den molaren CH₄-Eintritts- und Austrittsströmen oder direkt aus der Gaszusammensetzung des Retentatstroms berechnet werden.

$$X_{CH_4} = \left(\frac{\dot{n}_{CH_4,ein} - \dot{n}_{CH_4,aus}}{\dot{n}_{CH_4,ein}} \right)_{ret} = \left(\frac{\dot{n}_{CO,aus} - \dot{n}_{CO_2,aus}}{\dot{n}_{CH_4,aus} + \dot{n}_{CO,aus} - \dot{n}_{CO_2,aus}} \right)_{ret}$$

$$= \left(\frac{x_{CO,aus} - x_{CO_2,aus}}{x_{CH_4,aus} + x_{CO,aus} - x_{CO_2,aus}} \right)_{ret} \quad 2-16$$

Die H₂-Abtrenneffizienz Y_{H_2} wird aus dem Verhältnis von abgetrenntem zu produziertem Wasserstoff berechnet (Gl. 2-17).

$$Y_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,perm}}{\dot{n}_{H_2,perm} + \dot{n}_{H_2,ret}} \quad 2-17$$

Wie bereits gesagt, sind CH₄-Umsatz und H₂-Abtrenneffizienz für sich allein betrachtet wenig aussagekräftig. Daher bietet es sich an, die H₂-Ausbeute ϕ_{H_2} für die finale Beurteilung des Membranreformersystems zu verwenden.

$$\phi_{H_2} = \frac{(S_{CO} \cdot v_{H_2,MSR} + S_{CO_2} \cdot v_{H_2,Ges})}{v_{H_2,Ges}} \cdot X_{CH_4} \cdot Y_{H_2} \quad 2-18$$

Die Selektivität von CO und CO₂, S_{CO} und S_{CO_2} , berechnen sich wie folgt:

$$S_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,aus}}{\dot{n}_{CH_4,ein} - \dot{n}_{CH_4,aus}} \cdot \left(\frac{-\nu_{CH_4,MSR}}{\nu_{CO,MSR}} \right) \quad 2-19$$

$$S_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,aus}}{\dot{n}_{CH_4,ein} - \dot{n}_{CH_4,aus}} \cdot \left(\frac{-\nu_{CH_4,Ges}}{\nu_{CO_2,Ges}} \right) \quad 2-20$$

mit $\nu_{i,MSR}$ und $\nu_{i,Ges}$ als den stöchiometrischen Faktoren der Komponente i der MSR- und der Gesamtreaktion (vgl. Gl. II und IV).

2.4.2 Betriebsparameter

Betriebs- oder Prozessparameter sind jene Einflussgrößen auf die Zielparameter, durch welche die Prozess- oder Betriebsbedingungen im Reformier beschrieben werden. Sie bestimmen das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion (s. Abschnitt 1.2). Bei einem Membranreformer sind dies:

- der *Retentatdruck* (= Betriebsdruck) p_{ret} ,
- der *Permeatdruck* (= H₂-Abgabedruck) p_{perm} ,
- die *Betriebstemperatur* T und
- das *D/C-Verhältnis* des Feedstroms.

Der Permeatdruck hat zwar keinen direkten Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion, bestimmt aber den maximal möglichen Umsatz (Grenzumsatz) im Membranreformer (vgl. Abschnitt 2.4.4). Den Einfluss der Betriebsgrößen auf die Zielparameter zu kennen, ist daher ein wesentlicher Punkt für die Entwicklung und den Betrieb des Membranreformers.

2.4.3 Designparameter

Neben den Betriebsparametern sind für die Entwicklung des Membranreformers verschiedene Designparameter relevant. Diese Größen beziehen sich auf die Konstruktion und den Aufbau des Reformers. Sie haben selbst direkten Einfluss auf die Zielgrößen, beeinflussen jedoch auch die Wirkung der Betriebsparameter auf die Zielgrößen. Sie unterscheiden sich von den Prozessparametern dahingehend, dass sie im späteren Reformier unveränderlich sind bzw. nur mit großem Aufwand verändert werden können. Dabei handelt es sich um

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

- die prinzipielle Anordnung von Katalysator und Membran,
- die Reaktorgröße und –Geometrie,
- die Höhe der Feed- und Spülgasvolumenströme und
- die Leistungsfähigkeit der Membran (Permeanz, Selektivität) und die benötigte Membranfläche.

Membranfläche und –permeanz sind die Designparameter, welche die Abtrennkapazität des Membranreformers, also seine Fähigkeit bestimmen eine bestimmte Menge Wasserstoff pro Zeiteinheit abzutrennen. Bei Reaktorgröße und –geometrie handelt es sich unter Berücksichtigung der Aufgabenstellung, die Membran in konventionelle Reformerrohre einzusetzen, um die Maße der Reformerrohre (Innendurchmesser, Länge). Wie für die ablaufenden Reaktionen spielt für den Wasserstofftransport die Verweilzeit der Moleküle im Reaktor eine wichtige Rolle, da der Wasserstoff vom Ort seiner Entstehung (der Katalysatoroberfläche) zur Membranoberfläche gelangen muss. Ein höherer Feedgasstrom bedeutet eine kürzere Verweilzeit und umgekehrt. Die Kenngröße dafür ist die volumenbezogene Raumgeschwindigkeit (GHSV, **g**as **h**ourly **s**pace **v**elocity), also das Verhältnis von trockenem Feedgasvolumenstrom ohne Dampf am Reaktoreintritt zu dem Reaktorvolumen, welches von der Katalysatorschüttung eingenommen wird. Die massebezogene Raum-Zeit-Geschwindigkeit (WHSV, **w**eight **h**ourly **s**pace **v**elocity) ist das Verhältnis von trockenem Feedgasmassenstrom ohne Dampf zur Masse des eingesetzten Katalysators. Beide haben die Einheit $[h^{-1}]$. Ein höherer Feedgasstrom bei gleicher Katalysatormenge bedeutet also eine höhere Raumgeschwindigkeit und umgekehrt. Im Membranreformer wird jedoch häufig nicht die Raumgeschwindigkeit betrachtet, sondern das Verhältnis von trockenem Feedgasvolumenstrom zur Membranfläche (V_{CH_4}/A_M). Dies hat den Vorteil, dass der Feedstrom direkt mit dem wichtigsten Designparameter, der die Abtrennkapazität des Membranreformers wesentlich beeinflusst, verknüpft ist. Der Spülgasvolumenstrom sei an dieser Stelle nur der Form halber erwähnt, da er aufgrund der Aufgabenstellung im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet wird.

2.4.4 Grenzumsatz

Der Grenzumsatz ist der theoretisch maximal mögliche Umsatz, der im Membranreformer nicht nur durch das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktionen, sondern ebenfalls durch die

maximal mögliche Wasserstoffabtrennung bestimmt ist. Diese ist dann erreicht wenn die Triebkraft über die Membran null wird. Prokepiev et al.¹²⁵ postulierten vollständigen Methanumsatz, wenn eine vollständige Abtrennung des Wasserstoffs erfolgt. Dies ist allerdings nur bei direkter Umsetzung des abgetrennten H₂ mit einem reaktiven Spülgas, durch einen unendlich großen Spülgasstrom oder ein vollständiges Vakuum möglich. In ihrer theoretischen Arbeit entwickelten Barbieri et al.¹²⁶ (2001) dazu Existenzregionen in einem Temperatur-Umsatz-Diagramm. Da der Umsatz bei konstantem Druck nur von den Eintrittsbedingungen und der Austrittstemperatur abhängt, bilden isothermer und adiabater Betrieb sowie die Gleichgewichtskurve den Umsatzbereich (Existenzregion) eines jeden Reformers. Im Membranreformer kann dieser Bereich durch den Einsatz von Spülgas deutlich vergrößert werden, so dass (Grenz-)Umsätze von 100% erreicht werden können. Im Gegensatz dazu zeigten Hara et al.¹²⁷ (2009) in ihrer Arbeit, dass für Membranreformer, die mit Spülgas betrieben werden, der Grenzumsatz nicht immer 100% ist, sondern auch darunter liegen kann. Er hängt von Betriebsdruck und -temperatur, dem D/C und dem eingesetztem Spülgasstrom ab und ist unabhängig von der Reaktions- und Wasserstofftransportkinetik, solange die Reaktion im Vergleich zum Wasserstofftransport schnell abläuft (s. auch Marigliano et al.¹²⁸, 2003).

Der Grenzumsatz ist bei Berücksichtigung der MSR- und WGS-Reaktion erreicht, wenn sich beide Reaktionen und der H₂-Transport über die Membran im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Membran ist im Gleichgewicht wenn die H₂-Partialdrücke auf beiden Seiten gleich sind.

$$p_{H_2,ret} = p_{H_2,perm} \quad 2-21$$

Unter der Bedingung, dass auf der Permeatseite reiner Wasserstoff vorliegt, berechnet sich der molare H₂-Anteil auf der Retentatseite im Gleichgewicht $x_{H_2,ret}^*$ aus dem Verhältnis von Permeat- zu Retentatdruck.

$$x_{H_2,ret}^* = p_{H_2,perm}/p_{ret} = p_{perm}/p_{ret} \quad 2-22$$

Die Gleichgewichtszusammensetzung bzw. die molaren Anteile der anderen Komponenten können mit Hilfe der Massenwirkungsgesetze von MSR- und WGS-Reaktion (s. Gln. 1-7 und 1-8) und der folgenden beiden Gleichungen berechnet werden:

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

$$(x_{H_2O} + x_{CO} + 2x_{CO_2})_{ret} = D/C \cdot (x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4})_{ret} \quad 2-23$$

$$(x_{H_2O} + x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} + x_{H_2})_{ret} = 1 \quad 2-24$$

Gleichung 2-23 beschreibt das im Reaktor konstante Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis (O/C-Verhältnis), das dem D/C-Verhältnis am Reaktoreintritt entspricht, und Gl. 2-24, die Bedingung, dass die Summe aller molaren Anteile im Gasstrom eins ergeben muss. Aus der Gaszusammensetzung im Gleichgewicht kann mit Gl. 2-16 der Grenzmethanumsatz $X_{CH_4}^*$ berechnet werden.

2.4.5 Einflüsse der Betriebs- und Designparameter

2.4.5.1 Einflüsse der Reaktortemperatur (Betriebstemperatur)

Die Betriebstemperatur ist eine der wichtigsten Einflussgrößen im Membranreformer, denn sie bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und das thermodynamische Gleichgewicht der beteiligten Reaktionen (vgl. Abschnitt 1.2) sowie die H₂-Permeabilität der Membran (vgl. Abschnitt 2.1.4.1). Je höher die Temperatur, desto mehr Wasserstoff entsteht pro Zeiteinheit und desto mehr Wasserstoff wird transportiert. An dieser Stelle sei nochmals auf die Endothermie der Gesamtreaktion (Gl. IV in Abschnitt 1.1) verwiesen. Abbildung 14 zeigt den Methanumsatz im thermodynamischen Gleichgewicht ohne H₂-Abtrennung im Vergleich zum Grenzumsatz eines MRs in Abhängigkeit der Betriebstemperatur bei verschiedenen Drücken, einem D/C von 3 und einem Permeatdruck von 2 bzw. 3bar.

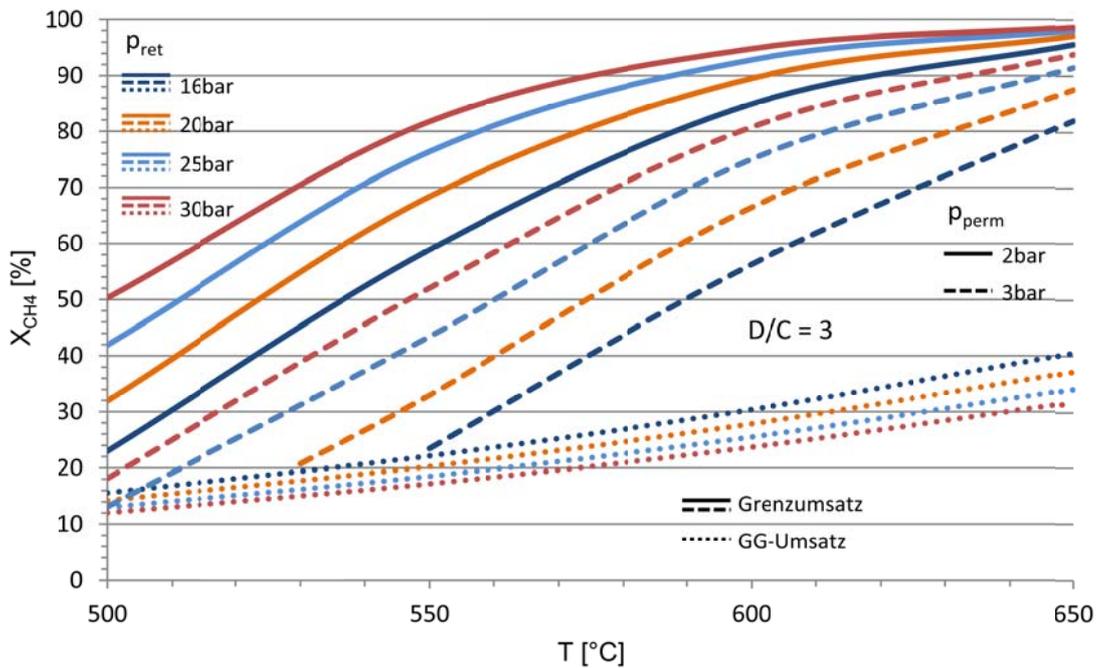


Abbildung 14: Grenzumsatz in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur bei verschiedenen Betriebs- und Permeatdrücken bei einem D/C von 3, GG-Umsatz: Umsatz im thermo-dynamischen Gleichgewicht ohne H₂-Abtrennung

Mit steigender Temperatur und Druckdifferenz nimmt der mögliche Grenzumsatz zu. Durch diese drei gleichläufigen Zusammenhänge, also die vermehrte Bildung des H₂ und die größere Triebkraft über die Membran, lässt sich bezogen auf den CH₄-Umsatz eine eindeutige Aussage treffen. Je höher die Temperatur, desto höher der Umsatz an Methan und desto mehr Wasserstoff kann über die Membran abgezogen werden. Dies wurde in der Vergangenheit bereits sehr häufig experimentell bestätigt^{111,37,113,115}. Die H₂-Flussdichte erhöht sich durch eine Temperaturerhöhung ebenfalls¹²¹, der Anteil des abgetrennten Wasserstoffs Y_{H₂} jedoch nicht zwangsläufig. Denn je nachdem, ob die Temperaturerhöhung die H₂-Produktion oder den H₂-Transport stärker beeinflusst, erhöht oder verringert sich der Anteil des abgetrennten Wasserstoffs. Folglich wird die H₂-Ausbeute nicht zwangsläufig gesteigert. In Bezug auf die Reinheit führt ein erhöhter H₂-Transport über die Membran bei gleichzeitiger Verringerung des Stofftransports durch die Defektstellen mit steigender Temperatur zu einer Reduzierung der Verunreinigungen im Produktgas (vgl. Gl. 2-10 – 2-12).

Desweiteren beeinflusst vor allem die Betriebstemperatur die Adsorption anderer Komponenten an der Membranoberfläche. Diese Adsorptionseffekte können den Wasserstofftransport über

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

die Membran erheblich verringern. Dabei werden die katalytisch aktiven Zentren der Membran, an denen die H₂-Moleküle adsorbieren und dissoziieren, durch andere Komponenten besetzt. Durch die verringerte Anzahl dieser Zentren sinkt die Wasserstoffflussdichte über die Membran. Es verändert sich die Adsorptionskinetik – die Membran ist adsorptions- statt diffusionslimitiert. Eine besonders starke Reduktion der H₂-Flussdichte von 60 – 80% wird schon durch H₂S-Konzentrationen im ppm-Bereich beschrieben¹²⁹. Da jedoch Schwefelkomponenten im MSR-Prozess bereits vor dem Eintritt in den Membranreformer im Entschwefler entfernt werden (vgl. Abschnitt 1.3), spielen sie für den Membranreformer keine Rolle. Die interessanten Spezies sind die im Reformatgas vorkommenden Moleküle wie CO₂, CO, H₂O, CH₄ und N₂. Das Ausmaß an Adsorptionseffekten kann einerseits über den Vergleich von experimentellen und simulierten Versuchsergebnissen beurteilt werden. Unter anderem schlugen Barbieri et al.¹³⁰ dafür die Einführung der Langmuir-Isotherme in die H₂-Transportkinetik zur Berücksichtigung von Adsorptionseffekten vor. Andererseits können die Auswirkungen der Adsorptionseffekte einer Komponente experimentell über Vergleichsmessungen mit einem bekannten, nicht-adsorbierendes Gas bestimmt werden.

In verschiedenen Untersuchungen wurden teilweise deutliche Einflüsse auf den H₂-Transport bei Temperaturen zwischen 300 und 450°C festgestellt. Li et al.¹³¹ (2000) fanden für eine 10µm Pd-Membran eine Verringerung des H₂-Flusses in Abhängigkeit des Feedstroms durch Dampf und CO bei 380°C. Hou und Hughes¹³² (2002) testeten eine 5 – 6µm Pd-Ag/Al₂O₃-Membran zwischen 275°C in CO-, CO₂- und Dampf-Wasserstoff-Gemischen bei 2bar. Dabei reichten z. B. bereits 5vol% Dampf im Wasserstoff, um den H₂-Fluss über die Membran um 70% zu verringern, wohingegen dieselbe Menge an CO₂ lediglich eine Reduktion von 10% verursachte. Sie bemerkten, dass der Effekt stark mit der Temperatur und Schichtdicke der Membran zusammenhängt. Gielens et al.¹³³ (2006) fanden bei ihren Experimenten mit Pd- und Pd-Ag-Membranen ($s_M < 2\mu\text{m}$) zwischen 350 – 450°C die größte Reduktion (70%) bei Dampf und CO₂. Im Falle des Dampfes regenerierte sich der H₂-Transport über die Membran vollständig, im Falle des CO₂ jedoch nicht. Die Autoren erläuterten außerdem, dass nicht nur die Adsorption von CO und CO₂ den H₂-Transport verringert, sondern ebenfalls in der Membran gelöster Kohlenstoff, der durch die katalytische Aktivität des Palladiums aus den adsorbierten Molekülen entsteht. Wang et al.¹³⁴ (2007) kamen aufgrund ihrer experimentellen Ergebnisse mit Pd-Hohlfasermembranen (2 – 3µm) zu dem Schluss, dass bei Temperaturen <450°C sogar Stickstoff in Verbindung mit Wasserstoff durch Bildung von NH_x-Spezies an der Membranoberfläche den Wasserstofftransport verringern könnte. Unemoto et al.^{135,136} (2007)

stellten in ihren Arbeiten mit einer 20µm Pd-Ag-Membran fest, dass Oberflächenadsorptionseffekte von CO, CO₂, H₂O und CH₄ ab Temperaturen von 600°C vernachlässigbar sind. Darunter allerdings konnten sie folgende Reihenfolge der Spezies für das Ausmaß der Verringerung des H₂-Transports ausmachen: CO > CO₂ > H₂O ≥ CH₄.

Auf Basis der Ergebnisse der zitierten Autoren, die Adsorptionseffekte vor allem bei niedrigen Temperaturen beobachteten, kann davon ausgegangen werden, dass diese Effekte bei richtiger Auswahl der Betriebsbedingungen (insbesondere höherer Betriebstemperaturen) eine untergeordnete Rolle für den H₂-Transport spielen.

2.4.5.2 Einflüsse des Betriebsdrucks (Retentatdruck)

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier und Braun ist das thermodynamische Gleichgewicht der katalytischen Dampfreformierung von Methan vom Druck abhängig – eine Druckerhöhung führt zu sinkenden CH₄-Umsätzen (vgl. Abschnitt 1.2). Da der Wasserstofftransport über die Membran proportional zur Differenz der Quadratwurzeln der Wasserstoffpartialdrücke der Retentat- und Permeatseite ist (s. Gl. 2-7), stellt sich die Frage, wie sich der CH₄-Umsatz in einem MR mit steigendem Betriebsdruck ändert. Die folgende Abbildung 15 zeigt den Methanumsatz in Abhängigkeit des Betriebsdrucks im thermodynamischen Gleichgewicht ohne H₂-Abtrennung im Vergleich zum Grenzumsatz eines MRs.

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

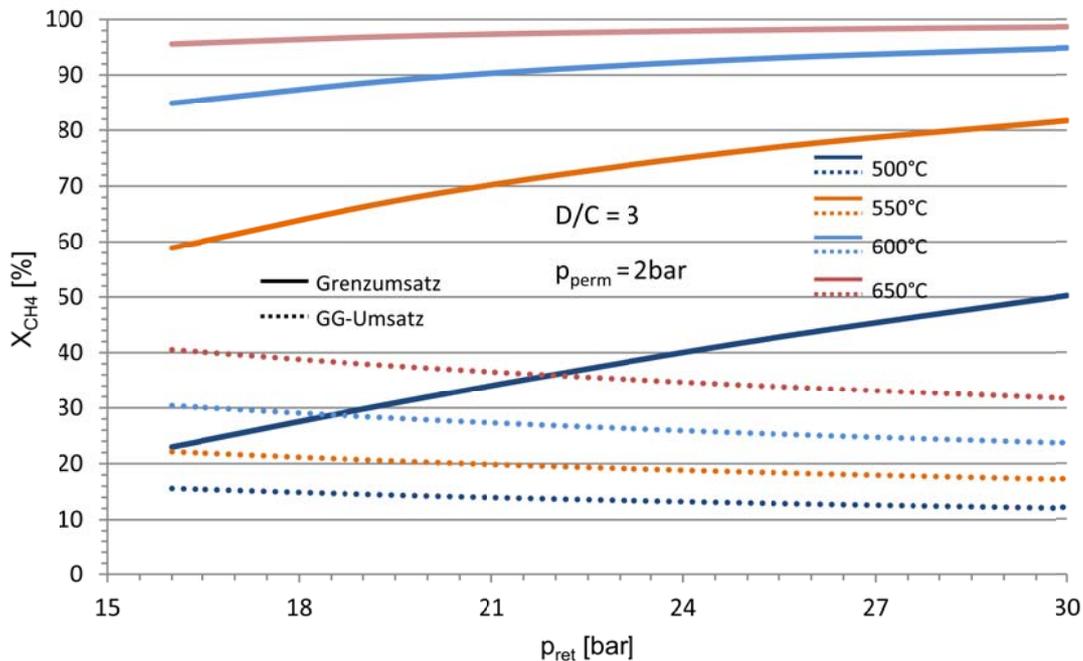


Abbildung 15: Abhängigkeit des CH₄-Umsatzes im thermodynamischen Gleichgewicht ohne H₂-Abtrennung (GG) und des Grenzumsatzes eines MRs vom Betriebsdruck p_{ret}

Die Abbildung veranschaulicht die umgekehrte Abhängigkeit des maximal möglichen CH₄-Umsatzes im MR mit steigendem Betriebsdruck. Bei konstantem Abgabedruck auf der Permeatseite führt eine Druckerhöhung auf der Retentatseite zu einer Erhöhung der Triebkraft über die Membran und folglich zu einer Steigerung des Wasserstoffflusses¹¹¹. Eine Druckerhöhung kann aber zu einer Verringerung des CH₄-Umsatzes führen³⁷. Dies ist, wie einige der im Abschnitt 2.3 genannten Autoren bereits feststellten, abhängig von der Abtrennkapazität des Membranreformers (s. Abschnitt 2.4.5.6). Ist diese ausreichend groß, so führt eine Druckerhöhung zu der oben beschriebenen Steigerung des CH₄-Umsatzes (vgl. z. B. Marigliano et al.¹³⁷, 2003 und Gallucci et al.¹³⁸, 2004). Der Anteil und die Menge an abgetrenntem Wasserstoff erhöht sich mit steigendem Betriebsdruck in jedem Fall, da einerseits die Triebkraft über die Membran zunimmt, aber andererseits der maximale Wasserstoffanteil auf der Retentatseite durch die Reaktion abnimmt^{118,122}. Die H₂-Ausbeute ist somit ebenfalls von der Abtrennkapazität abhängig.

Der Einfluss des Betriebsdrucks auf die Produktreinheit wurde in den oben genannten Experimenten durch den Einsatz von Spülgas nicht betrachtet. Huang und Dittmeyer⁴⁴ zeigten für ihre getesteten Membranen, dass die ideale H₂/N₂-Selektivität mit steigender Druckdifferenz

abnimmt, was mit den unterschiedlichen Transportmechanismen von Wasserstoff über die Membran und Stickstoff durch die Defekte erklärt werden kann (s. Abschnitt 2.1.4). Es ist daher zu erwarten, dass sich auch die H₂-Reinheit mit steigender Druckdifferenz verringert.

2.4.5.3 Einflüsse des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (D/C)

Die thermodynamische Gleichgewichtslage der beiden Hauptreaktionen wird auch durch das D/C-Verhältnis beeinflusst (vgl. Abschnitt 1.2). In einem Membranreformer beeinflusst das D/C-Verhältnis neben der Reaktion auch den Wasserstofftransport über die Membran. Die folgende Graphik (Abbildung 16) zeigt die Abhängigkeit des H₂-Partialdrucks vom D/C des Feedstroms im thermodynamischen Gleichgewicht ohne H₂-Abtrennung bei einem Druck von 16bar und einer Temperatur von 600 bzw. 650°C.

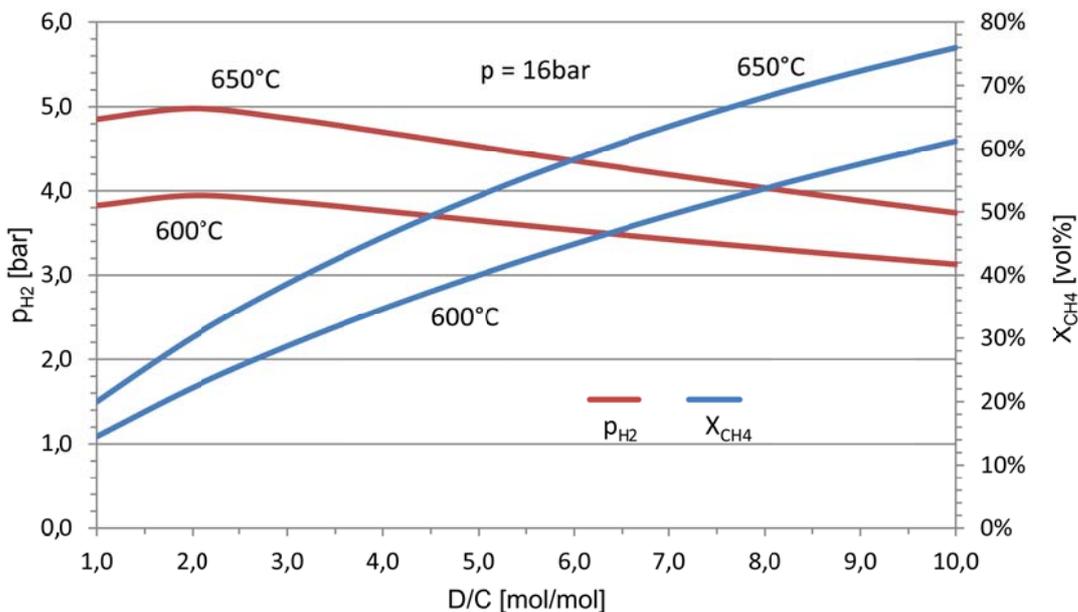


Abbildung 16: Abhängigkeit des H₂-Partialdrucks und des CH₄-Umsatzes vom D/C-Verhältnis des Feedstroms im thermodynamischen GG ohne H₂-Abtrennung

Während sich der CH₄-Umsatz mit steigendem D/C kontinuierlich erhöht, erreicht der H₂-Partialdruck bereits beim stöchiometrischen Verhältnis von zwei ein Maximum (vgl. Gl. IV). Jede weitere Erhöhung führt zur Verdünnung des Gemisches und damit zu einer Verringerung des H₂-Partialdrucks auf der Retentatseite (s. auch Aasberg-Petersen et al.¹³⁹, 1998). Für den Membranreformer bedeutet dies, dass der Umsatz mit höherem D/C-Verhältnis ebenfalls steigt^{37,115,116,120}, der Anteil an abgezogenem H₂ im Bereich fallenden H₂-Partialdrucks jedoch je nach Einfluss von Abtrennkapazität und H₂-Transportkinetik steigt oder fällt¹²¹. Je nachdem

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

wirkt sich eine Erhöhung des D/C-Verhältnisses folglich positiv oder negativ auf die Menge des abgetrennten Wasserstoffs und die H₂-Ausbeute aus, aber grundsätzlich ermöglicht ein höheres D/C höhere Grenzumsätze.

Der Ablauf von Nebenreaktionen, bei denen elementarer Kohlenstoff entsteht, ist bereits im konventionellen Dampfreformierungsprozess ein bekanntes Problem (vgl. Abschnitt 1.3). Im Gegensatz zum konventionellen Reformier und zum konstanten O/C-Verhältnis ändert sich im Membranreformer durch die H₂-Abtrennung das Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis (H/C), wodurch Nebenreaktionen (insbesondere nach Gl. VI) bevorzugt ablaufen und den Katalysator oder die Membran schädigen können^{140,141}. Das Risiko von Rußbildung in einem Membranreformer kann jedoch wie im konventionellen Prozess durch die Auswahl der Betriebsbedingungen, insbesondere durch ein ausreichendes D/C, reduziert werden (vgl. Abschnitt 1.3). In Membranreformern wurde der Aspekt erstmals von Jörgensen et al.¹⁴² (1995) betrachtet, die in ihrer Arbeit die Bildung von elementarem Kohlenstoff durch die im Abschnitt 1.1 genannten Reaktionen in Abhängigkeit des gewählten O/C und des sich einstellenden H/C untersuchten. Unter der Annahme, dass elementarer Kohlenstoff erst gebildet wird, wenn sich die Hauptreaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, berechneten sie Temperaturober- bzw. -untergrenzen für die Methanersetzung (endotherm) und die Boudouard-Reaktion (exotherm) bei bestimmten Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit des O/C- und H/C-Verhältnisses. Demnach kann bei den betrachteten Bedingungen von 500°C und 7bar in einem Membranreformer ab einem D/C > 2,5 beliebig viel H₂ ohne die Tendenz zur Rußbildung abgetrennt werden. Li et al.⁸³ berechneten für einen Druck von 40bar und Temperaturen zwischen 400 und 700°C die thermodynamischen Grenzgebiete der Rußbildung in Abhängigkeit von O/C und H/C. Demnach kann ungefähr ab einem O/C > 2,7 beliebig viel Wasserstoff abgetrennt werden, ohne dass Rußbildung stattfindet. Für die Entwicklung eines MRs ist eine Betrachtung der Kohlenstoffbildung bei den gewählten Betriebsbedingungen sinnvoll.

2.4.5.4 Einfluss der Anordnung von Katalysator und Membran

Für die Integration von tubularen Membranen in Reaktoren im Labormaßstab wurde in der Regel eine Rohr-in-Rohr-Geometrie verwendet. Bis auf wenige Ausnahmen wurde der Katalysator dabei immer im Ringspalt zwischen Reaktionsrohr und Membran platziert. Marigliano et al.¹⁴³ (2001) vergleichen in ihrer theoretischen Arbeit den Einfluss der Anordnung von Retentat- und Permeatseite in einer Rohr-in-Rohr-Geometrie in Bezug auf den

Wärmeeintrag in die Reaktionszone. Da der Wärmeeintrag über die äußere Wand deutlich größer ist, kommen sie zu dem Ergebnis, dass die Anordnung von Reaktion im Ringspalt deutliche Vorteile gegenüber der zweiten Variante hat, bei der der Ringspalt als Permeatseite dient. Bei gleicher Reaktorlänge können durch den besseren Wärmeeintrag in den Ringspalt höhere Umsätze erzielt werden.

Die Anordnung von Katalysator und Membran hat vor allem Einfluss auf die Rückpermeation von Wasserstoff. Als H₂-Rückpermeation wird der unerwünschte Transport von der Permeatseite auf die Retentatseite bezeichnet. Dies geschieht, wenn der lokale H₂-Partialdruck auf der Permeatseite größer ist als auf der Retentatseite, was insbesondere durch eine ungünstige Anordnung von Katalysator zur Membran auftreten kann (z. B. in Verbindung mit der Anordnung von Feed- und Spülgasstrom in der Gegenstromvariante, s. u.). Um Rückpermeation wirksam zu verhindern, muss der H₂-Partialdruck auf der Retentatseite daher stets größer sein als auf der Permeatseite. Da zu Reaktionsbeginn noch kein Wasserstoff auf der Retentatseite vorliegt, ist der H₂-Partialdruck auf der Permeatseite ohne Spülgaseinsatz immer größer - es kommt zur Rückpermeation. Entsprechend muss die Katalysatorschüttung nach stromaufwärts hin erweitert werden, damit ein ausreichender retentatseitiger H₂-Partialdruck für den Transport über die Membran vorliegt^{144,145}. Das Auftreten von Rückpermeation kann im schlimmsten Fall zur Misinterpretation anderer Einflussfaktoren auf die Zielparameter führen, wie z. B. die Arbeit von Barbieri und Di Maio¹⁴⁶ (1997) zeigt. Sie nutzten ein 1-dimensionales Reaktormodell unter anderem dazu, den Einfluss der Spülgasrichtung (Gegen- bzw. Gleichstrom) zu untersuchen. Ihr Modell verifizierten sie anhand der experimentellen Daten von Shu et al.³⁷ und fanden dabei für dessen konkreten Aufbau heraus, dass insbesondere für niedrige Betriebstemperaturen die Gleichstromvariante günstiger ist, da es bei der Gegenstromvariante zu Rückpermeation des Wasserstoffs kommt. Dies lag jedoch an der für die Gleichstromvariante unvorteilhaften Anordnung von Katalysator und Membran, so dass ihre Schlussfolgerungen falsch waren. Spätere Untersuchungen u. a. von Gallucci et al.¹⁴⁷ (2006) zeigten die Vorteile der Gegenstromvariante beim Einsatz von Spülgas auf.

2.4.5.5 Einfluss der Reaktorgröße und -geometrie

Die Größe und Geometrie des Reaktors hat einen großen Einfluss auf Konzentrationspolarisationseffekte. Unter Konzentrationspolarisation versteht man die Anreicherung nicht-permeabler Spezies in der Nähe der Membran und die damit verbundenen Reduzierung des H₂-Partialdrucks an der Membranoberfläche. Der Effekt kann einerseits durch

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

die Abtrennung von Wasserstoff hervorgerufen werden, so dass sich vom Ort der Entstehung des Wasserstoffs (Katalysatorpartikel) hin zum Ort der Abtrennung (Membranoberfläche) ein Konzentrationsgradient ausbildet. Bei einer Rohr-in-Rohr-Geometrie mit der Katalysatorschüttung im Ringspalt um die Membran ist in diesem Fall der radiale Stofftransport hin zur Membran entscheidend, wie z. B. die experimentelle Arbeit von Mori et al.¹¹⁹ verdeutlicht. Sie untersuchten den Einfluss des Reaktordesigns (Rohr-in-Rohr-Geometrie) auf die Zielparameter in Bezug auf Konzentrationspolarisationseffekte. Vereinfacht gesagt, verglichen sie zunächst zwei unterschiedlich große, mit Katalysator gefüllte Ringspalte (10mm und 7,5mm). In zwei weiteren Designs verringerten sie den Spalt auf 3mm bzw. setzten Leitbleche in die Katalysatorschüttung ein um den Strömungsverlauf zu verändern. Mit Reaktordesign 1 als Referenz (10mm Ringspalt) wurde ein CH₄-Umsatz von gut 70% bei einer H₂-Abtrenneffizienz von 90% erreicht. Durch die Verringerung des Ringspalts mit Hilfe eines dünneren Rohrreaktors erhöhte sich der CH₄-Umsatz auf ca. 80% bei gleichbleibender H₂-Abtrenneffizienz. Die weitere Verengung des Ringspalts bzw. der Einsatz der Bleche führte zu weiteren CH₄-Umsatzsteigerungen auf ca. 83 bzw. 85% und einer Steigerung der H₂-Abtrenneffizienz auf jeweils ca. 94%. Die Autoren führen die Ergebnisse auf den verbesserten radialen H₂-Transport zur Membran aufgrund höherer Gasgeschwindigkeiten (bei kleinerem Ringspalt) bzw. besseren Kontakt des H₂-reichen Gases mit der Membranoberfläche durch den Einsatz der Bleche zurück.

Andererseits entsteht Konzentrationspolarisation immer auch durch den Stofftransportwiderstand durch die Ausbildung eines Fluidfilms an der Membranoberfläche bedingt durch die Reibung des Fluids an der Oberfläche (Haftbedingung). Dann muss der Wasserstoff aus der Gasphase durch diesen Film diffundieren (Filmtheorie). Diese molekulare Diffusion muss dann für den H₂-Transport über die Membran berücksichtigt werden (vgl. z. B. Boeltken et al.¹⁴⁸). Das Ausmaß an Konzentrationspolarisation kann theoretisch abgeschätzt werden, sollte jedoch sicherheitshalber über den Vergleich von experimentellen und simulierten Versuchsergebnissen beurteilt werden. So entwickelten Itoh et al.¹⁴⁹ bereits 1994 ein Membranreaktormodell, welches die radiale Diffusion in Katalysatorschüttungen berücksichtigt. Sie verifizierten es mit Hilfe von H₂/Ar-Mischungen bei 200°C unter Umgebungsdruck und konnten zeigen, dass ein Modell ohne Berücksichtigung radialer Konzentrationsprofile bei diesen Bedingungen versagt. Caravella et al.¹⁵⁰ (2009) erweiterten die Wasserstofftransportgleichung (Gl. 2-9) um einen Konzentrationspolarisationskoeffizienten und erstellten Konzentrationspolarisationskarten für verschiedene Betriebs- und Designparameter.

Sie stellten fest, dass Konzentrationspolarisationseffekte mit der Schichtdicke, dem Permeatdruck und der Strömungsgeschwindigkeit (Turbulenz) abnehmen, jedoch mit Temperatur und Retentatdruck zunehmen. Für dünne Membranen ($s_M < 3\mu\text{m}$) kann Konzentrationspolarisation bis zu 70% der transmembranen Druckdifferenz ausmachen und sollte daher in jedem Fall bei der Entwicklung eines MR berücksichtigt werden.

2.4.5.6 Einflüsse der Abtrennkapazität und des Feed/Membranfläche-Verhältnisses

Betrachtet man die H₂-Transportgleichung (2-9), so zeigt sich, welche Parameter die Abtrennkapazität eines Reformers beeinflussen. Im Idealfall, d. h. ohne das Auftreten externer Stofftransportlimitierungen, führt eine Veränderung all dieser Größen gemäß den Proportionalitäten zu einer Steigerung der Abtrennkapazität, also:

- eine Verdopplung des Triebkraftterms führt zu einer Verdopplung des Wasserstoffflusses,
- eine Verdopplung der Membranfläche führt zu einer Verdopplung des Wasserstoffflusses (vgl. die Definition der Flussdichte in Abschnitt 2.1.1),
- eine Verdopplung der H₂-Permeabilität, z. B. durch eine andere Metalllegierung, führt zu einer Verdopplung des Wasserstoffflusses,
- eine Halbierung der Schichtdicke führt zu einer Verdopplung des Wasserstoffflusses.

In ihrer theoretischen Arbeit untersuchten Gallucci et al.¹⁵¹ (2007) den Einfluss der H₂-Transportkinetikparameter, also der Aktivierungsenergie E_a , des Permeabilitätskoeffizienten Q_0 und des Triebkraftexponenten n auf die Performance des MRs (vgl. Abschnitt 2.1.4.1 und Gl. 2-8). Sie fanden heraus, dass vor allem E_a einen sehr großen Einfluss auf den Wasserstofftransport und den CH₄-Umsatz hat.

In Bezug auf den technischen Membranreformer ist die H₂-Permeanz für eine gegebene Membran durch deren Material und Schichtdicke festgelegt und nur noch von der Temperatur abhängig. Sie ist letztlich eine Art intrinsische Abtrennkapazität des Reformers, die nur durch dünnere, optimierte Membranen der gleichen Art (z. B. durch eine technische Weiterentwicklung) oder durch andere Materialien (z. B. eine Pd-Ag-Legierung) verändert werden kann. Die Membranfläche ist damit der einzige Parameter der Membran, über den die

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Abtrennkapazität des MRs beeinflusst werden kann. Dennoch sei an dieser Stelle nochmals auf die Experimente von Tong et al.¹¹⁸ in Bezug auf die Einflüsse der Schichtdicke respektive der Permeanz verwiesen. Der Vollständigkeit halber sei auch noch einmal die Möglichkeit erwähnt, die Abtrennkapazität mit Hilfe eines Spülgasstroms zu erhöhen (Erhöhung des Triebkraftterms durch Verringerung des permeatseitigen H₂-Partialdrucks).

Lin et al.¹⁵² (2003) untersuchten in ihrer Arbeit theoretisch den Zusammenhang zwischen der WHSV und des V_{CH_4}/A_M sowie deren Einfluss auf die Zielparameter CH₄-Umsatz, H₂-Abtrenneffizienz und H₂-Flussdichte bei einer Temperatur von 500°C, Drücken von 9 –20bar, einem D/C von 3. Unter Verwendung eigener H₂-Transportkinetikparameter und experimenteller Ergebnisse¹¹⁴ betrachteten sie verschiedene Grenzfälle für den Betrieb eines MR. In Bezug auf den Methanumsatz stellten sie fest, dass dieser bei einer hohen WHSV $> 100\text{h}^{-1}$ nicht mehr vom V_{CH_4}/A_M und der abgetrennten H₂-Menge abhängig ist, da die Reaktion in dieser Region nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht und nur geringe Anteile an Wasserstoff entstehen und abgetrennt werden. Bei einer niedrigen WHSV $< 3\text{h}^{-1}$ ist der Membraneffekt hingegen deutlich zu erkennen und der CH₄-Umsatz stark von der Membranfläche abhängig. Ab einem sehr kleinen $V_{\text{CH}_4}/A_M < 0,2\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ hat eine weitere Verringerung keinen positiven Effekt, da sich das System für die betrachteten Bedingungen im Gleichgewicht befindet ($p_{\text{H}_2,ret} = p_{\text{H}_2,perm}$) und einen maximalen Umsatzgrad erreicht. Höhere Umsätze können dann nur durch eine Erhöhung der Triebkraft über die Membran erzielt werden. Ein positiver Effekt durch die Membran bleibt erkennbar (bei WHSV $< 3\text{h}^{-1}$), solange das $V_{\text{CH}_4}/A_M < 50\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ist. Bei konstanter WHSV = 1h^{-1} führt eine Erhöhung des V_{CH_4}/A_M einerseits zu höheren Flussdichten über die Membran, andererseits aber zu einem niedrigeren Anteil an abgetrenntem H₂. Bei ca. $20\text{m}^3/\text{hm}^2$ tritt ein Sättigungseffekt ein, ab dem keine Steigerung der Flussdichte mehr erfolgt. Ab ca. $0,2\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ lohnt eine weitere Reduktion des V_{CH_4}/A_M nicht, da der Anteil an abgetrenntem H₂ ebenfalls ein Plateau erreicht. Somit ergibt sich durch die gegensätzlichen Abhängigkeiten ein Optimierungsproblem zwischen H₂-Flussdichte und dem Anteil des abgetrennten Wasserstoffs in Bezug auf das V_{CH_4}/A_M . Der Einfluss des V_{CH_4}/A_M auf die Zielparameter wurde auch durch die Experimente von Chiappetta et al.¹²² verdeutlicht. So führte beispielsweise die Reduzierung des V_{CH_4}/A_M von 11,6 auf $8,4\text{Nml}/\text{cm}^2\text{min}$ bei identischem Verhältnis von Membranfläche zu Katalysatorvolumen (A_M/V_{kat}) und gleichen Betriebsbedingungen zu einer Erhöhung sowohl des CH₄-Umsatzes von ca. 45 auf 60% als auch der H₂-Abtrenneffizienz von 28 auf 36% (vgl. auch die Arbeiten von Tong et al.^{117,118}, Chen et al.^{120,121}, De Falco et al.¹⁵³).

Im Zusammenhang mit der Abtrennkapazität eines Membranreformers steht die kinetische Kompatibilität von H₂-Produktion und -Abtrennung. In einem Membranreformer sollte der Wasserstoff stets schneller gebildet werden, als er über die Membran abgetrennt werden kann, da das System dann von der Membrankinetik und der H₂-Abtrennung kontrolliert ist. Damit ist gewährleistet, dass sich das Reaktionssystem auf der Retentatseite im Gleichgewichtszustand befindet und zusätzlicher Wasserstoff durch dessen Abtrennung entsteht. Ist der Katalysator nicht ausreichend aktiv, sinkt der CH₄-Umsatz und die verfügbare Abtrennkapazität der Membran bleibt ungenutzt. In ihrem Experiment zur kinetischen Kompatibilität führten Tong et al.¹⁵⁴ (2005) Versuche mit unterschiedlich aktiven Katalysatoren und einer selbst hergestellten Pd/CeO₂/SS-Kompositmembran ($s_M = 11\mu\text{m}$) durch. Bei einer GHSV von 1120h^{-1} , einer Temperatur von 527°C , einem Druck von 3bar und einem D/C von 3 erreichten sie mit einem sehr aktiven Ni-Katalysator (47,2gew% Nickel) einen CH₄-Umsatz von ca. 97%. Mit einem weniger aktiven Katalysator (9,9gew% Nickel) erreichten sie bei identischen Versuchen nur einen Umsatz von ca. 85% und schlussfolgerten daraus, dass die Aktivität des Katalysators ein limitierender Faktor für die Performance eines MRs sein kann. Die Ergebnisse wurden durch ein Folgeexperiment bestätigt. Dabei wurde der Membranreformer mit dem aktiven Katalysator sowie einer leistungsfähigeren Pd/CeO₂/SS-Membran ($s_M = 8\mu\text{m}$) betrieben. Für die permeablere Membran reichte sogar der aktivere Katalysator nicht aus, um deren volles Potential auszuschöpfen. Da in den meisten der im Abschnitt 2.3 zusammengefassten Laborexperimente Ni-Katalysatoren erfolgreich im Temperaturbereich von $400 - 550^\circ\text{C}$ eingesetzt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass konventionelle Ni-Katalysatoren prinzipiell kinetisch aktiv genug für Membranreformer sind.

2.4.6 Eingrenzung und Auswahl der Betriebsparameter

Neben einer effizienten H₂-Produktion (maximaler H₂-Output bei minimalem CH₄-Einsatz) ist die Verwendung des Restgasstroms zur Bereitstellung der für die Reaktion benötigten Wärme ein weiterer wichtiger Grund für einen hohen CH₄-Umsatz. Im Normalbetrieb eines technischen (Membran-)Reformers wird das wasserstoffarme Restgas mit frischem Brennstoff (Erdgas) angereichert um die benötigte Energiemenge für die Dampfreformierung bereitzustellen. Zu niedrige Umsätze führen zu einem höheren CH₄-Anteil im Restgasstrom (bei gleichzeitig verringertem Wärmebedarf der Reaktion), so dass allein der Brennwert des Restgases ausreicht, diese Energiemenge zu liefern. Damit wäre eine Regelung der Betriebstemperatur (über die zugeführte Menge an frischem Erdgas) nicht mehr möglich. Dies wäre im Übrigen auch bei einer zu niedrigen H₂-Abtrenneffizienz der Fall, da das Restgas dann noch viel

2 Prozessintensivierung durch den Einsatz einer Pd-Kompositmembran – der Membranreformer

Wasserstoff enthält. Das Ziel sind demnach hohe Methanumsätze bei hoher H₂-Abtrenneffizienz, also eine hohe H₂-Ausbeute unter den in der Einleitung formulierten Randbedingungen von Produktionskapazität, H₂-Produktdruck und -Reinheit. Abbildung 14 verdeutlicht dazu, dass ohne Verwendung eines Spülgases für Permeatdrücke von 2 – 3bar hohe Grenzumsätze von über 90% deutlich höhere Betriebstemperaturen und -drücke nötig sind, als typischerweise in Membranreformern verwendet wurden (vgl. Abschnitt 2.3).

Die Ausführungen in Abschnitt 2.4.5.1 zeigen, dass der Betrieb eines Membranreformers bei hohen Temperaturen vorteilhaft in Bezug auf alle Zielparameter ist. Die Temperaturobergrenze wird dabei, im Gegensatz zum konventionellen Reformer, nicht durch den Werkstoff der Reformerrohre limitiert, sondern durch die Temperaturbeständigkeit der Membran. Die Temperaturuntergrenze liegt für reine Pd-Membranen bei ca. 300°C (vgl. Abschnitt 2.1.4.1). Hinzu kommen Effizienzbetrachtungen, die zeigen, dass sich der Einsatz einer Membran besonders im Bereich von 500 – 650°C lohnt³⁷. Bei höheren Temperaturen erreicht der GG-Methanumsatz bereits ohne H₂-Abtrennung große Werte, unterhalb dieser Temperaturen muss eine enorme H₂-Anteil abgetrennt werden (>90%), um hohe CH₄-Umsätze zu erreichen. Aasberg-Petersen et al.¹³⁹ definieren einen vorteilhaften Temperaturbereich zwischen 600 – 650°C. Ihrer Meinung nach lohnt sich zwar die Reduktion der Temperatur in Bezug auf den Energieverbrauch, allerdings reduzieren sich dadurch der retentatseitige H₂-Partialdruck und die H₂-Abtrennung deutlich. Weitere Argumente für einen Betrieb im Bereich von 600 – 650°C sind:

- die Möglichkeit hoher Grenzumsätze ohne Spülgaseinsatz (vgl. Abbildung 14),
- die Verhinderung von Adsorptionseffekten (vgl. Abschnitt 2.4.5.1),
- die Erhöhung der Katalysatoraktivität zur Sicherstellung der kinetischen Kompatibilität von Reaktion und Abtrennung (vgl. Abschnitt 2.4.5.4) und
- der positive Effekt auf die Reinheit des abgetrennten Wasserstoffs (vgl. Abschnitt 2.1.4.2).

Tendenziell nachteilig wirkt sich eine höhere Temperatur auf Konzentrationspolarisationseffekte aus (vgl. Abschnitt 2.4.5.5). Daher wird die Betriebstemperatur des Membranreformers auf 600 – 650°C eingeschränkt, jedoch unter der Voraussetzung, dass die neuentwickelte Membran diesen Temperaturen standhält. Durch ihren Aufbau mit keramischer DBL sollte der Betrieb in

diesem Temperaturbereich möglich sein, ohne dass z. B. intermetallische Diffusion in größerem Ausmaß stattfinden kann (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Ausführung in Abschnitt 2.4.5.2 verdeutlichen den Vorteil hoher Betriebsdrücke wenn der Membranreformer mit ausreichend großer Abtrennkapazität (vgl. Abschnitt 2.4.5.6) ausgestattet ist. Ausgehend von einem Erdgas mit niedrigem Eingangsdruck (ca. 1,5bar) ist ein 3-stufiger Erdgaskompressor unter Einhaltung der Obergrenze der Austrittstemperatur des Erdgasstroms jeder einzelnen Stufe in der Lage, dieses auf ca. 20bar zu komprimieren. Unter großzügiger Berücksichtigung der Druckverluste in den Rohrleitungen und vorgeschalteten Komponenten eines technischen Membranreformers (z. B. dem Entschwefler) wird der Betriebsdruck auf zunächst 16bar festgelegt. Höhere Drücke erfordern höheren Kompressionsaufwand und stellen tendenziell höhere Anforderungen an die verwendeten Materialien. Aufgrund der beschriebenen Einflüsse des D/C im Abschnitt 2.4.5.3 ergibt sich ein Zielkonflikt zwischen der Vermeidung der Kohlenstoffbildung und einer möglichst hohen Abtrennung von Wasserstoff. Ein D/C von drei erscheint auf Basis der in der Literatur beschriebenen Laborexperimente, bei denen keine Rußbildung beobachtet wurde, zunächst als guter Kompromiss. Bei relativ hohen Drücken und hoher H₂-Abtrenneffizienz wurde z. B. bei Chen et al.¹²⁰ mit einem D/C zwischen 2,5 und 3,5 keine Rußbildung beobachtet. Eine mögliche Anpassung des D/C erfolgt nach einer Beurteilung der Rußbildungsgefahr in dieser Arbeit.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Eingrenzung und Auswahl der Betriebsparameter zwar unter Berücksichtigung der Membranstabilität, in erster Linie jedoch durch ihren Einfluss auf die Zielparame-ter CH₄-Umsatz, H₂-Abtrenneffizienz und -Ausbeute erfolgte. Die erforderliche Reinheit des Wasserstoffs sollte hierbei nur eine untergeordnete Rolle spielen und muss letzten Endes durch die Selektivität der Membran bei den gewählten Bedingungen erreicht werden. Die Auswahl der Betriebsparameter diene vorrangig als Basis für die durchgeführten Experimente zur Charakterisierung der Membran (hierbei insbesondere zur Bestimmung der H₂-Transportkinetik) sowie für Stabilitätsuntersuchungen bei den entsprechenden Bedingungen. Die Durchführung und Ergebnisse dieser Experimente werden im folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert.

3 MSR im Labormaßstab

In diesem Kapitel werden die Laborergebnisse der von PSE und dem KIT entwickelten Membranen präsentiert. Da die Entwicklung der Membran nicht Teil dieser Arbeit war, handelt es sich dabei primär um die Ergebnisse der letzten Membrangeneration. Im Projektverlauf wurden zunächst alle produzierten Membranen in einer Permeationsapparatur am KIT untersucht. Ziel dieser Untersuchung war die Charakterisierung der Membranen in Bezug auf ihre wichtigsten Leistungsparameter – die ideale H_2/N_2 -Selektivität und die H_2 -Transportfähigkeit. Einige der am KIT untersuchten Membranen wurden anschließend im Rahmen dieser Arbeit in einer zweiten Laborapparatur, die speziell für den Betrieb der katalytischen Dampfreformierung (MSR-Betrieb) aufgebaut wurde, getestet. Diese Laborapparatur wurde 2009 bei LE in Betrieb genommen¹⁵⁵ und war seit der Untersuchung von Membran 2 für den kontinuierlichen MSR-Betrieb einsatzbereit. Im Vergleich zum großtechnischen Verfahren bietet sich beim MSR-Betrieb im Labormaßstab anstelle von Erdgas der Einsatz von Methan an, wodurch z. B. der Entschwefelungsschritt entfällt. Da die Membranen letztlich in einem technischen Membranreformer eingesetzt werden sollen, umfassten die Laboruntersuchungen bei LE im Wesentlichen die folgenden Punkte:

- Die Bestimmung der kinetischen Parameter des H_2 -Transports der Membranen für die Simulation eines technischen Membranreformers und das
- Stabilitätsverhalten der Membranen im MSR-Betrieb, Atmosphärenwechsel und Temperaturzyklen.

3.1 Herstellung und Charakterisierung der Pd-Kompositmembran

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membranrohre im Labormaßstab hatten eine Gesamtlänge von 270mm bei einem Außendurchmesser von 6mm. Die Länge des porösen und damit gasdurchlässigen Rohres betrug 190mm. Jedes Membranrohr bestand aus folgendem, dreilagigem Schichtsystem, das in Abbildung 17 dargestellt ist:

1. einem porösen Sintermetallrohr mit dichten Adaptern als Träger,
2. einer porösen keramischen Zwischenschicht als Diffusionsbarriere (DBL) und

3. einer selektiven Schicht aus Palladium.



Abbildung 17: Aufbau der Pd-Kompositmembranrohre für den Labormaßstab

Da es sich bei dieser Kompositmembran um eine vollständige Neuentwicklung handelt, mussten die einzelnen Schichten aufeinander abgestimmt und optimiert werden. Dazu wurde zunächst das Metall-Keramik-Schichtsystem entwickelt (PSE). Die Beschichtung des Palladiums erfolgte zu Projektbeginn mit einem klassischen ELP-Verfahren im Labormaßstab (KIT) und wurde im Laufe des Projekts auf Produktionsverfahren (PSE) umgestellt, mit denen im industriellen Maßstab größere Membranzahlen kostengünstiger produziert werden können. In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung der einzelnen Schichten der Pd-Kompositmembran kurz beschrieben. Eine detailliertere Beschreibung ist für das Verständnis der vorgestellten Ergebnisse in dieser Arbeit nicht erforderlich und aufgrund der Vertraulichkeit einiger entscheidender Zusammenhänge auch nicht möglich.

3.1.1 Poröser Metallträger

Die porösen Trägerrohre mit einer Länge von 190mm und einer Wandstärke von 1mm wurden aus einem Pulver einer mit oxidischen Partikeln verstärkten ferritischen Legierung Fe-26Cr(Mo, Ti, Y₂O₃), genannt ITM¹⁵⁶, gesintert. Sie besaßen eine reproduzierbare offene Porosität von ca.

40%, eine hohe Korrosionsbeständigkeit und niedrige Kriechrate unter den geplanten Betriebsbedingungen. Für die Integration der Membranrohre in den Laborreaktor wurden beide Trägerenden mit dichten, tubularen, 4cm langen Adaptern aus ITM bestückt. Einer dieser Adapter bestand aus Vollmaterial und diente als Verschluss. Der andere Adapter war ein Rohrstück, durch das der H₂-Permeatstrom das Membranrohr später verlassen konnte (s. Abbildung 18 in Abschnitt 2.3). Beide Adapter wurden über ein Laserschweißverfahren mit dem porösen Material fest verbunden. Die Hauptentwicklungsarbeit betraf dabei die Verbindungstechnik, d. h. die richtige Einstellung der Schweißparameter, so dass ein sanfter Übergang vom porösen Träger auf die dichten Adapter für die nachfolgenden Schichten geschaffen wurde¹⁵⁷.

3.1.2 Diffusionsbarriere (DBL)

Die poröse, keramische DBL wurde ebenfalls in einem Sinterprozess hergestellt. Zunächst wurde eine Suspension aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxidpulver (YSZ) angesetzt und durch Eintauchen des Trägers (dem sog. „dip-coating“) auf diesem platziert und gesintert. Auf diese wurde ebenfalls via dip-coating eine zweite Lage aus einer zweiten Suspension mit einem weiteren YSZ-Pulver aufgebracht. Die mittlere Gesamtschichtdicke der keramischen Schicht betrug ca. 50µm. Die so hergestellte DBL besaß eine sehr glatte, homogene Oberfläche mit einer maximalen Porengröße von <1µm, die prinzipiell sehr geringe Pd-Schichtdicken ermöglicht³⁹. Die folgende Tabelle 5 fasst wichtige Eigenschaften des Metall-Keramik-Trägersystems zusammen:

Tabelle 5: Wichtige Eigenschaften des Metall-Keramik-Trägersystems

	Max. Porengröße [µm] (ISO 4003)	N ₂ -Permeanz [mol/m ² sPa] (ISO 4022)
ITM – Träger	<50	1,9e-3
1. DBL	<5	4,0e-5
2. DBL	<1	2,0e-5

3.1.3 Palladiumschicht

Die selektive Palladiumschicht wurde durch zwei verschiedene Verfahren aufgetragen: ELP am KIT und EP bei PSE. Anstatt wie im klassischen ELP-Verfahren Palladiumkeime auf der Oberfläche aufzutragen (vgl. Abschnitt 2.1.3), wurde die Aktivierung in einem PVD-Prozess durchgeführt (PSE). Der Vorteil ist dabei die geringe Eindringtiefe des aufgetragenen

Palladiums in die Poren des porösen Trägers. Die gleiche Oberflächenkonditionierung wurde für die EP-Beschichtungsvariante gewählt, um eine leitfähige Oberfläche zu schaffen. Im Gegensatz zu konventionellen PVD-Verfahren, können bei dem von Plansee entwickelten PVD-Beschichtungsprozess auch tubulare Geometrien direkt beschichtet werden. Im Folgenden werden die Membranen durch die Bezeichnungen „PVD/EP“ und „PVD/ELP“ unterschieden. Die vollständig von Plansee produzierten PVD/EP-Membranen sind insofern besonders, als dass sie ausschließlich mit industriell erprobten Dünnschichtprozessen (PVD und EP) hergestellt wurden und ohne die im Labormaßstab häufig verwendete ELP-Technologie auskommen. Die Herstellung der PVD/ELP-Membranen am KIT, mit dem ELP-Verfahren als in der Literatur etablierten Stand der Technik, diente dem Vergleich der beiden nasschemischen Beschichtungsverfahren.

3.1.3.1 EP-Beschichtung

Vor der EP-Beschichtung wurde das oberflächenkonditionierte Membranrohr für zwei Minuten in Salzsäure (10vol%) gereinigt und anschließend mit deionisiertem Wasser (DI-Wasser) gespült. Der EP-Prozess wurde mit einem kommerziell erhältlichen Galvanikbad (Palluna 451, Umicore Galvanotechnik GmbH) mit Badzirkulation durchgeführt, wobei das zu beschichtende Rohr als rotierende Kathode diente. Die Rotation und Badbewegung verhindert die Bildung einer PdH_x-Legierung, die zur Versprödung der Pd-Schicht führen kann¹⁵⁸. Die gesamte Beschichtung dauerte ca. 30min. Nach der Abscheidung wurde die Membran für fünf Minuten in warmem DI-Wasser gereinigt und im Vakuum bei 125°C getrocknet. Die Schichtdicke der abgeschiedenen Pd-Schicht wurde gravimetrisch bestimmt.

3.1.3.2 ELP-Beschichtung

Die grundlegende Prozedur des am KIT durchgeführten ELP-Beschichtungsverfahrens wurde bereits von Shu et. al.¹⁵⁹ beschrieben. Am KIT wurde es auf die vorhandene Membranrohrgeometrie optimiert und angepasst, um die Qualität der Pd-Schicht zu verbessern^{44,160}. Die Beschichtung selbst wurde in Reagenzgläsern durchgeführt, wobei das Beschichtungsbad durch die Rotation des Rohres sowie die Einleitung von Stickstoffblasen kontinuierlich umgewälzt wurde. Dadurch wurden auch die bei der Reaktion an der Oberfläche entstehenden Stickstoffbläschen rasch entfernt, um mögliche Defekte durch Gaseinschlüsse zu verhindern. Um ein langsames und gleichmäßiges Wachstum zu gewährleisten, durfte die Konzentration des Reduktionsmittels Hydrazin im Beschichtungsbad nicht zu hoch sein. Dies

wurde durch eine stündliche Zugabe von ca. 1ml wässriger Hydrazinlösung (0,2molar) erreicht. Nach sechs Hydrazin-Dosierungen blieb das Beschichtungsbad unter ständiger Badbewegung für weitere zwei Stunden unangetastet. Schließlich wurde die Membran fünfmal in handwarmem DI-Wasser im Ultraschallbad gereinigt und anschließend bei 150°C über Nacht getrocknet. Auf diese Weise wurden in einem Beschichtungszyklus 2 – 3µm Palladiumschicht gebildet. Dies wurde so lange wiederholt, bis die Membran gegenüber Stickstoff ausreichend dicht war. Die Gesamtschichtdicke wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt.

3.1.4 Charakterisierung der Membranen am KIT

Die Permeationsapparatur am KIT ermöglichte die Untersuchung von drei Membranrohren gleichzeitig. Diese wurden mit Hilfe von VCR-Verschraubungen gasdicht in die Apparatur eingebaut. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur ist bei Behrens und Dittmar¹⁶¹ (2013) zu finden. Um die Membranen in Bezug auf ihre Leistungsparameter zu charakterisieren, wurde zu Beginn der Untersuchungen ein Messzyklus verwendet, bei dem die Membranen unter Stickstoffatmosphäre bis auf 600°C aufgeheizt wurden, um zunächst die N₂-Permeanz zu bestimmen. Im Anschluss erfolgte der Atmosphärenwechsel auf H₂, der bei einigen Membranen zum fast vollständigen Verlust der selektiven Eigenschaft durch Verbiegung und Rissbildungen in der Pd-Schicht führte. Es wurde vermutet, dass sich produktionsinduzierte Spannungen in der frischen Pd-Schicht durch die schnelle Hydrierung der Pd-Schicht bei dieser Temperatur schlagartig abbauen. Daraufhin wurde die Messprozedur wie folgt angepasst:

1. Bestimmung der N₂-Permeanz bei Raumtemperatur und 400°C.
2. Bestimmung der H₂-Permeanz bei 400, 500 und 600°C.
3. Bestimmung der N₂-Permeanz bei 400, 500 und 600°C und erneut bei Raumtemperatur.

Die N₂/H₂- bzw. H₂/N₂-Atmosphärenwechsel erfolgten jetzt stets bei 400°C. Dadurch wurden keine Selektivitätsverluste mehr durch Rissbildung beobachtet. Der erste Aufheizvorgang von 400 auf 600°C wurde jetzt unter H₂-Atmosphäre durchgeführt. Ein vollständiger Messzyklus dauerte aufgrund der Heiz- und Kühlraten von 1K/min sowie Haltezeiten von mehreren Stunden etwa eine Woche.

3.1.5 Ergebnisse der Charakterisierung am KIT

Von den am KIT charakterisierten Membranen wurden 6 Membranen im Rahmen dieser Arbeit in der zweiten Laborapparatur bei LE untersucht. Dabei lag der Fokus auf der Untersuchung von PVD/EP-Membranen, da diese aufgrund ihres Herstellverfahrens für den späteren technischen Einsatz favorisiert werden. Für einen aussagekräftigeren Vergleich mit dem PVD/ELP-Verfahren werden in den folgenden Abschnitten vier weitere PVD/ELP-Membranen, die ausschließlich am KIT getestet wurden, ebenfalls betrachtet. Die folgende Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der zehn Membranen, wobei die sechs bei LE untersuchten Membranen in chronologischer Reihenfolge der Untersuchungszeiträume aufgelistet sind. Bei den Messwerten handelt es sich aus Gründen der Vergleichbarkeit ausschließlich um Messwerte des KIT.

Tabelle 6: Eigenschaften der fünf PVD/EP- und PVD/ELP-Membranen

Nr.	Pd-Schicht	s _M [μm]	P _{N₂} (600°C) [mol/m ² sPa]	P _{H₂} (600°C) [mol/m ² sPa ^{0,5}]	S _{H₂/N₂} (600°C)	Test-apparatur
1	PVD/EP	11,9	0,72·10 ⁻⁹	1,38·10 ⁻³	2535	KIT/LE
2	PVD/EP	11,9	0,98·10 ⁻⁹	1,38·10 ⁻³	1808	KIT/LE
3	PVD/EP	11,6	0,21·10 ⁻⁹	1,43·10 ⁻³	9018	KIT/LE
4	PVD/EP	9,6	0,46·10 ⁻⁹	1,54·10 ⁻³	4430	KIT/LE
7	PVD/ELP	13,0	0,52·10 ⁻⁹	1,48·10 ⁻³	3678	KIT/LE
5	PVD/EP	9,4	1,89·10 ⁻⁹	1,62·10 ⁻³	1152	KIT/LE
6	PVD/ELP	12,6	3,07·10 ⁻⁹	1,59·10 ⁻³	638	KIT
8	PVD/ELP	13,6	2,90·10 ⁻⁹	1,54·10 ⁻³	692	KIT
9	PVD/ELP	12,8	2,88·10 ⁻⁹	1,62·10 ⁻³	730	KIT
10	PVD/ELP	12,2	1,84·10 ⁻⁹	1,56·10 ⁻³	1085	KIT

Die getesteten PVD/EP-Membranen wurden mit einer Schichtdicke von 10 – 12μm produziert, die PVD/ELP-Membranen mit ca. 12 – 14μm. Auf Basis der idealen Selektivitäten der je fünf Membranen scheint bei dieser Auftragslage das PVD/EP-Verfahren dichtere Membranen zu generieren. Dabei sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass insbesondere einige bei Raumtemperatur sehr dichte PVD/ELP-Membranen durch die bereits erwähnte anfängliche Messprozedur zerstört wurden, bevor die ideale Selektivität gemessen werden konnte. Eine abschließende Aussage welches der beiden hier verwendeten Verfahren dichtere Membranen bei vergleichbaren Pd-Schichtdicken erreicht, ist aufgrund der begrenzten Anzahl an

Membranen nicht möglich. Aus der Länge des porösen Trägers und damit der aktiven Länge der Membranrohre ergab sich eine aktive Membranfläche von 35,8cm². Die Genauigkeit der Bestimmung der Pd-Schichtdicke beträgt ±0,5µm.

3.2 Aufbau der Laborapparatur

Der Aufbau der Laborapparatur ist im Fließbild im Anhang dargestellt (s. Abbildung 54). Die Gasversorgung der Apparatur erfolgte ausschließlich über 50l-Gasflaschen mit einem Fülldruck von mindestens 200bar. Mit Pumpe P1 wurde DI-Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von <0,1µS/cm in das Rohrleitungssystem der Anlage gepumpt, wo es zunächst mit gasförmigem Methan (CH₄-Reinheit >99,5vol%) gemischt wurde. Im Anschluss wurde das Zweiphasengemisch in den Vorwärmungen E1 und E2 verdampft und überhitzt. Das Heizband E6 stellte sicher, dass das Gasgemisch bis zum Reaktoreingang auf der Vorwärmtemperatur von mindestens 300°C und damit deutlich über seinem Taupunkt gehalten wurde. Im Rohrreaktor (vgl. Abschnitt 3.2.2) fand unter Einsatz eines konventionellen Nickelkatalysators die katalytische Dampfreformierung statt. Der Reaktor wurde im aufklappbaren Rohrofen E3 (Carbolite VST 12 mit Regeleinheit Eurotherm 2416CC) elektrisch beheizt. Über die eingebaute Pd-Kompositmembran wurde ein Teil des entstandenen Wasserstoffs abgetrennt, so dass zwei Ströme (Retentat- und H₂-Produktstrom) den Reaktor verlassen. Beide Ströme wurden in den Kühlern E4 und E5 mit einem Wasser/Glykol-Gemisch (5°C) auf mindestens Raumtemperatur gekühlt. Das anfallende Kondensat auf der Retentatseite wurde in einem füllstandsgeregelten Abscheider LIS01 abgetrennt und über das Magnetventil VX04 automatisch in einen Auffangbehälter abgelassen. Auf der Permeatseite fiel Kondensat nur bei großen Defekten in der Membran an, so dass dieser Abscheider manuell entleert werden musste. Je nach Ventilstellung von V07 – V09 konnte je einer der Ströme in die Analysenstelle QE01 zur Bestimmung der Gaszusammensetzung gelenkt werden (s. Abschnitt 3.2.3). Schließlich wurden beide Ströme zur Fackel bzw. in einen Abzug geleitet.

3.2.1 Mess- und Regelungstechnik

Der Methanstrom wurde über den elektronischen Durchflussregler FIC1 (Modell Bronkhorst EL-FLOW[®], $V_{CH_4,max} = 320\text{NI/h}$) gesteuert. Der baugleiche FIC2 ($V_{N_2,max} = 100\text{NI/h}$) regelt den optionalen Stickstoffstrom z. B. zum Aufheizen und Abkühlen der Anlage. Beide Durchflussregler wurden vom Hersteller auf die für sie bestimmten Gase für einen Vordruck von 32bar kalibriert. Der Fehler betrug laut Kalibrierzertifikat des Herstellers <±2%. Im Falle des H₂-

Betriebs wurde FIC1 zur Regelung des H₂-Stroms verwendet. Der tatsächliche H₂-Fluss wurde bei Bedarf mit Hilfe der Onlinesoftware* „Fluidat“ des Herstellers berechnet. Über einen weiteren Durchflussregler FIC3 (Modell Analyt-MTC Serie 358) wurde der optionale Ar-Spülgasstrom geregelt.

Am Rektorausgang befand sich die Gasuhr FQ2 (Modell Elster BK-2,5), mit der das produzierte Restgasvolumen (Retentatvolumen) bestimmt wurde. Diese wurde jährlich mit einer Eichgasuhr überprüft, wobei die Abweichung im Messbereich von 50 – 1000l/h $< \pm 2\%$ und damit im Rahmen der Messgenauigkeit der Messmethode lag. Der Fluss auf der Produktgasseite wurde in der Regel mit Hilfe eines Blasen Zählers (FI03) mit drei verschiedenen Volumeneinteilungen (1ml, 10ml und 100ml) gemessen oder optional mit der Gasuhr FQ1 (Modell Elster BK-2,5) bestimmt. So konnte bei Kenntnis der Rest- und Produktgaszusammensetzung im stationären Zustand über ein beliebiges Zeitintervall z. B. eine Kohlenstoffbilanz (s. Abschnitt 3.3.6.2) erstellt werden.

Der Wasserbehälter D01 mit DI-Wasser befand sich auf der Waage WI1 (Mettler Toledo PB8001-S), so dass der Massen- bzw. Volumenstrom des Wassers über die Gewichts- bzw. Volumendifferenz pro Zeiteinheit leicht bestimmt und die Förderrate der Pumpe P1 (Prominent micro-delta[®] MDLa mit optoDrive[®]) eingestellt werden konnte. Die maximale Förderrate der Pumpe lag bei 9,7ml/min. Die kapazitive Füllstandssonde LIS01 (Endress + Hauser) diente zur Kontrolle der anfallenden Kondensatmenge im Abscheider der Restgasseite. Bei einem Füllstand von 60% wurde Magnetventil XV04 geöffnet, bis dieser wieder auf 20% gefallen war. Das pro Bilanzintervall angefallene Kondensat wurde ausgewogen, wodurch mit Hilfe der Füllstände des Abscheiders zu Bilanzbeginn und -ende, der Förderrate der Pumpe sowie der für die Reaktion verbrauchten Wassermenge, eine Wasserbilanz erstellt werden konnte (s. Abschnitt 3.3.6.2).

Betriebs- und Permeatdruck werden mit Hilfe zweier manueller Hinterdruckregelventile (XV07, XV08) separat eingestellt. Der Betriebsdruck am Reaktoreintritt wurde durch einen Drucksensor PIS01 (Modell Endress + Hauser CerabarS PMP731) gemessen, der Permeatdruck am Rektorausgang durch den baugleichen Sensor PI03. Des Weiteren wurde mit einem Drucksensor PDI02 (Modell Endress + Hauser CerabarS PMD230) der Differenzdruck von Reaktoreingang und -ausgang gemessen, um den Druckverlust über den Reaktor zu überwachen. Für die Umrechnung des gemessenen Volumens auf Normliter wurde der Druck

* www.fluidat.com

an der Gasuhr FQ2 am analogen Manometer PI04 abgelesen. Der aktuelle Luftdruck wurde bei Bedarf an einem analogen Quecksilberbarometer (Lambrecht Typ604) abgelesen.

Die Temperaturen im Reaktor wurden mit Thermoelementen (Thermocoax Typ-K) an 12 relevanten Positionen gemessen (vgl. Abbildung 18). An der Reaktoraußenwand waren Stechhülsen für die Thermoelemente TI07, TI09, TIS10, TI15 und TI16 angebracht, um das Temperaturprofil der Reaktoraußenwand zu bestimmen. Die Thermoelemente TI03, TI04, TI13 und TI14 zeigten die Temperatur an verschiedenen Stellen im inneren des Reaktors an. TI05 und TI06 erfassten die Temperatur am perforierten Schutzrohr in der Nähe der Membran, TI02 die Gastemperatur am Reaktoreingang. Hinzu kamen die Thermoelemente TI11 und TI12, welche die Temperatur im Produkt- bzw. Retentatstrom direkt vor den Gasuhren FQ1 und FQ2 anzeigten. Die Öfen der Vorwärmungen E1 und E2 sowie das Heizband E6 wurden jeweils über separate Thermoelemente geregelt, deren Istwerte an den Reglern (Modell Horst HT30) abgelesen werden konnten. Die Umgebungstemperatur wurde bei Bedarf mit einem separaten Thermoelement gemessen. Alle Thermoelemente hatten laut Herstellerangaben eine Messgenauigkeit von $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ bis 333°C und $\pm 0,75\%$ bei höheren Temperaturen.

Die Daten aller Thermoelemente und Drucksensoren, der Durchflussregler FIC1 und FIC2, der Waage und der Füllstandssonde wurden mit Hilfe der LE-eigenen Datenerfassungssoftware PRISMA aufgezeichnet. Die Software ermöglichte auch die Steuerung der Durchflussregler FIC1 und FIC2 sowie des Magnetventils XV04.

3.2.2 Aufbau des Laborreaktors

Die Membranrohre wurden in einem Rohrreaktor in Rohr-in-Rohr-Geometrie getestet. Das Reaktionsrohr aus Hochtemperaturstahl (1.4841) hatte eine Länge von 820mm bei einem Innendurchmesser von 27,7mm. Die Rohrenden wurden mit Flanschen mit Flachdichtungen aus Graphit gasdicht verschlossen. Der obere Flansch besaß eine Zuleitung für den Feedstrom. Der untere Flansch war mit drei Austrittsleitung für den Retentatstrom und einer zusätzlichen Öffnung ausgestattet, durch die das zu testende Membranrohr bei bereits geschlossenem Flansch eingeführt werden konnte. Für den Einbau in den Reaktor musste das Membranrohr mit einer Rohrleitung (1.4841, 6mm x 1mm) auf eine Gesamtlänge von 605mm per WIG-Schweißverfahren gasdicht verlängert werden, damit es im heißen Reaktor positioniert werden und am kälteren Flansch außerhalb des Ofens mit einer Swagelok-Verschraubung ebenfalls gasdicht befestigt werden konnte. Schließlich wurde in das verlängerte Membranrohr noch eine

Kapillarleitung (1,6mm x 0,5mm) eingeführt, um die Permeatseite optional mit Argon spülen zu können.

In der Regel wurden die Membranen in einer Reaktorkonfiguration mit kontinuierlicher Abtrennung betrieben. Für die Validierung des gestuften Reaktormodells (vgl. Abschnitt 5.3) wurde jedoch eine Konfiguration mit sequentieller Abtrennung realisiert.

3.2.2.1 Kontinuierliche Abtrennung

Eine schematische Darstellung der Konfiguration mit kontinuierlicher Abtrennung ist in Abbildung 18 links zu sehen. Bei dieser Konfiguration wurde die Membran von einem perforierten Rohr (10 x 1mm, 1.4841) mit 1mm-Löchern vor mechanischen Schäden durch die Katalysatorpartikel geschützt. Der Katalysator wurde gleichmäßig um das Schutzrohr und die sich darin befindende Membran und darüber gepackt, um Rückpermeation des abgetrennten Wasserstoffs zu vermeiden (vgl. Abschnitt 2.4.5.4). Die Schüttung hatte eine Höhe von 400mm und nahm ein Volumen von knapp 200ml ein. Die eingefüllte Katalysatormasse betrug 262g Katalysator. Über und unter dem Katalysatorbett befand sich eine Schicht aus inerten α -Al₂O₃-Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von 3mm zur Positionierung und Stabilisierung der Schüttung.

3.2.2.2 Sequentielle Abtrennung

Eine schematische Darstellung der Konfiguration mit sequentieller Abtrennung ist in Abbildung 18 rechts zu sehen. Bei dieser Konfiguration wurde der untere Teil des Reaktionsrohrs durch einen 440mm hohen Hohlzylinder ausgefüllt, der die Membran umgibt (1.4841, Innendurchmesser $d_{hz} = 10\text{mm}$). Membranrohr und Hohlzylinder ergeben die Membranzone, in der die Abtrennung des H₂ stattfindet. Der Hohlzylinder wurde mit einem Lochblech abgedeckt, auf dem die Katalysatorschüttung platziert wurde. Sie hatte eine Höhe von 170mm und nahm ein Volumen von ca. 100ml ein. Die eingefüllte Katalysatormasse betrug 132,5g. Über dem Katalysatorbett befand sich ebenfalls eine Schicht aus α -Al₂O₃-Kugeln zur Stabilisierung der Schüttung. Durch den Einsatz des Hohlzylinders wurde der Gasstrom nach dem Austritt aus dem Katalysatorbett entlang der Membran geführt und erst nach Passieren der Membran durch die dafür vorgesehenen Öffnungen in die Austrittsrohre im unteren Flansch geleitet.

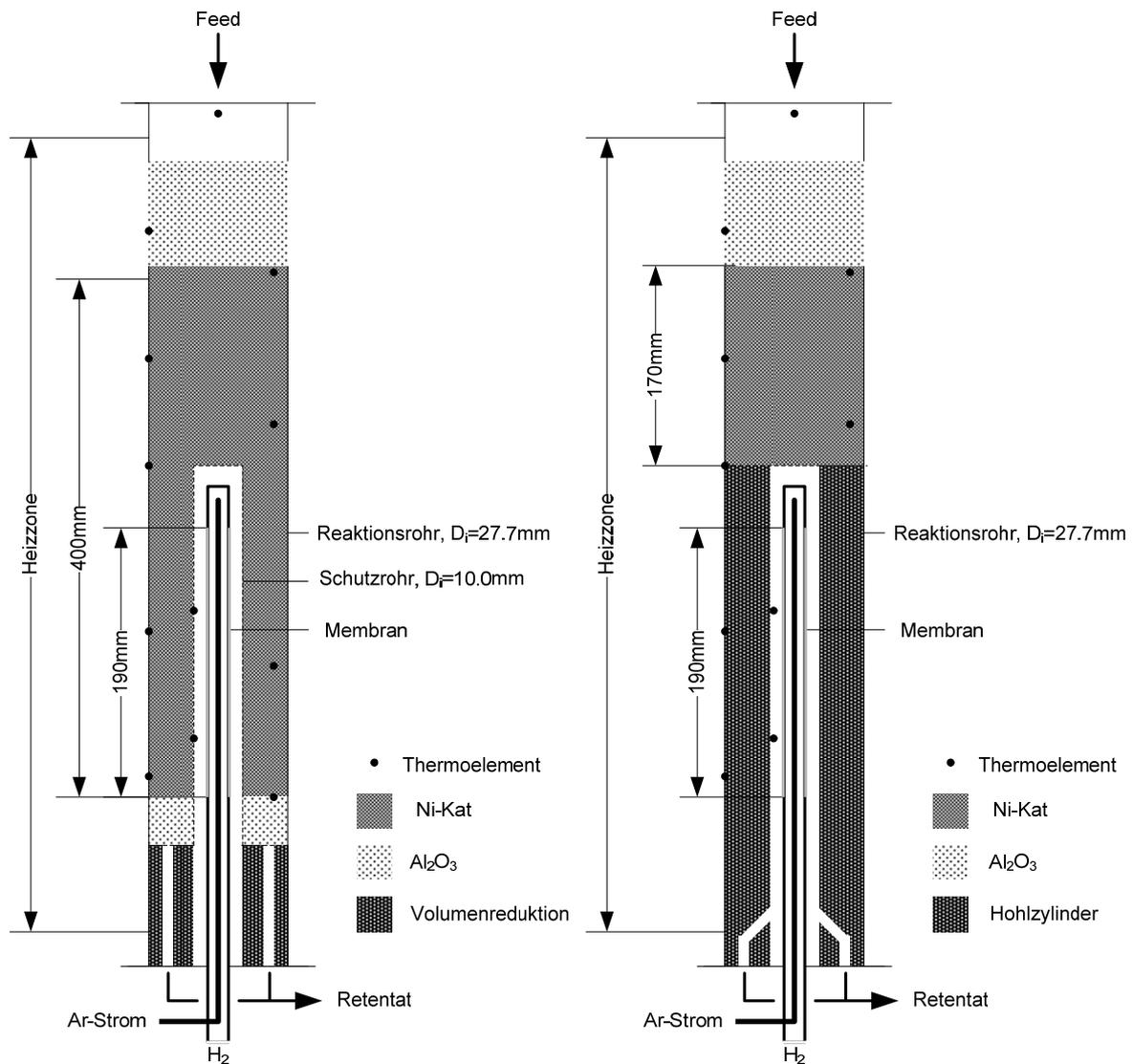


Abbildung 18: Schematischer Aufbau des Laborreaktors mit kontinuierlicher Abtrennung (links) und sequentieller Abtrennung (rechts)

3.2.2.3 Katalysator

Bei dem für die Laborversuche eingesetzten Katalysator handelt es sich um einen kommerziell erhältlichen Nickelkatalysator. Im Lieferzustand lag er in oxidierter Form als Nickeloxid vor und musste daher vor Versuchsbeginn durch Reduktion zu elementarem Nickel aktiviert werden. Gemäß den Herstellerangaben konnte dies mit Dampf, einem H_2/N_2 -Gemisch oder auch erst im MSR-Betrieb durch Dampf und CH_4 geschehen. Für die Charakterisierung der zylindrischen Katalysatorpartikel (u. a. für die Simulation eines Reformerrohrs, vgl. Abschnitt 4.3) wurden

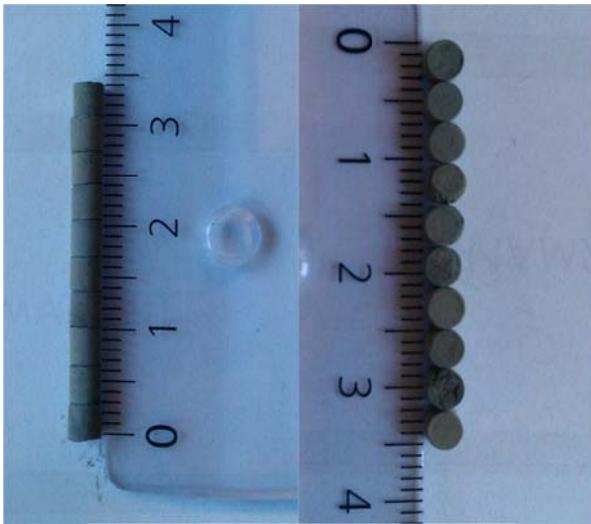


Abbildung 19: Bestimmung des Pelletdurchmessers (rechts) und der Pelletlänge (links)

stichprobenartig der mittlere Pelletdurchmesser, die mittlere Pelletlänge und die mittlere Pelletmasse ermittelt. Zur Bestimmung der Höhe und des Durchmessers eines Pellets wurden die Gesamthöhe und die Gesamtbreite von 10 Pellets gemessen und anschließend über die Anzahl gemittelt (s. Abbildung 19). Der Wert für die Masse eines Pellets wurde als Mittelwert von 20 Pellets bestimmt. Mit Hilfe dieser Größen wurde das mittlere Pelletvolumen, die mittlere Pelletoberfläche sowie die mittlere Pelletdichte berechnet. Die Schüttdichte der Katalysatorpellets wurde

mit Hilfe eines Messzylinders mit vergleichbarem Durchmesser wie dem des Laborreaktors bestimmt. Dabei wurden mehrere Schüttvorgänge in ein definiertes Volumen von 50ml durchgeführt, die mittlere Katalysatormasse gewogen und daraus die mittlere Schüttdichte ermittelt. Aus der eingefüllten Katalysatormasse und der mittleren Pelletmasse lässt sich die Anzahl der Pellets N_P in der Schüttung errechnen. Mit Hilfe des Pelletvolumens V_P kann das Katalysatorvolumen der Schüttung V_{Bett} und die mittlere Porosität der Katalysatorschüttung ε_{Bett} berechnet werden (Gl. 3-1).

$$\varepsilon_{Bett} = 1 - \frac{V_{Bett}}{V_{Rohr}} = 1 - \frac{V_P \cdot N_P}{V_{Rohr}} \quad 3-1$$

Der hydraulische Pelletdurchmesser d_P wird bei der Modellierung von Schüttungen unter anderem für die Berechnung des Druckverlusts über das Katalysatorbett verwendet. Er ist definiert als der Durchmesser einer Kugel mit dem gleichen Oberflächen/Volumen-Verhältnis wie die Katalysatorpellets (s. Gl. 4-1). Sein Wert beträgt entsprechend den in Tabelle 7 angegebenen Maßen der Pellets 3,47mm. Die spezifische Oberfläche A_{Bett} der Schüttung berechnet sich nach Gl. 3-2.

$$A_{Bett} = \frac{6}{d_P} \quad 3-2$$

Die folgende Tabelle 7 fasst die ermittelten Katalysator- und Schüttungsparameter zusammen.

Tabelle 7: Ermittelte Parameter der Katalysatorpellets und -schüttung

Parameter	Symbol	Wert
Mittlerer Pelletdurchmesser (Zylinder) [cm]	d_Z	0,350
Mittlere Pellethöhe (Zylinder) [cm]	h_Z	0,340
Mittlere Pelletoberfläche [cm ²]	A_P	0,566
Mittleres Pelletvolumen [cm ³]	V_P	0,033
Hydraulischer Pelletdurchmesser [cm]	d_P	0,347
Mittlere Pelletmasse [g]	m_P	0,070
Mittlere Pelletdichte [g/cm ³]	ρ_P	2,139
Mittlere Dichte der Schüttung [g/cm ³]	ρ_{Bett}	1,332
Mittlere Porosität der Schüttung [-]	ε_{Bett}	0,378
Spezifische Oberfläche der Schüttung [m ⁻¹]	A_{Bett}	1731

3.2.3 Analytik

Über den Drei-Wege-Hahn (V09 in Abbildung 54) konnte wahlweise der H₂-Produktstrom oder der trockene Retentatstrom zur Analyse über einen Mikro-Gaschromatographen (Mikro-GC, MTI Analytical Instruments, M200) geleitet werden. Um eine kontinuierliche Analyse des H₂-Produktstroms während des MSR-Betriebs zu ermöglichen, wurde der Restgasstrom in der Praxis jedoch in 10l-Gasbeutel abgefüllt und mit einem separaten Natural Gas Analyser (NGA, Agilent Technology 6890N) analysiert. Vor ihrer Verwendung wurden die Gasbeutel sorgfältig mit N₂ gespült und anschließend mit einer Vakuumpumpe evakuiert.

Der verwendete Mikro-GC besaß zwei Messkanäle mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD). Kanal 1 war mit einer 20m Molsiebsäule ausgestattet und diente zur Bestimmung der Ar-, N₂-, CH₄- und CO-Konzentrationen (110°C Säulentemperatur). Mit Kanal 2, in den eine 10m PPQ-Säule eingebaut war, konnte ebenfalls die Konzentration von CH₄ sowie jene von CO₂ (50°C Säulentemperatur) gemessen werden. Für eine genaue Messung der Verunreinigungen im H₂-Produktstrom wurde Wasserstoff als Trägergas eingesetzt und die Wasserstoffreinheit über die Differenzmethode berechnet. Die Probenahmezeit, also die Zeit zum Spülen der Probenahmeleitung zum Mikro-GC, betrug 30s. Die Injektionszeit zur Steuerung der Aufgabemenge war für beide Kanäle 100ms. Zur Bestimmung des N₂-Gehalts im Ar-Spülgasstrom während des Stickstoffbetriebs (vgl. Abschnitt 3.3.2) wurde die Säulentemperatur von Kanal 1 für die Trennung von Ar und N₂ auf 40°C reduziert. Der NGA eignet sich zur Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, CO₂, CO und Luft ab einer Konzentration von

0,1vol% bei einem relativen Fehler von 2%. Die Probenaufgabe beim NGA erfolgte über eine Probenschleife mit einem konstanten Probenvolumen. Er besaß zur Trennung der Komponenten standardmäßig zwei Messkanäle. Kanal 1 diente zur Trennung höherer Kohlenwasserstoffe und war mit einer „CP-Sil PONA“-Säule und einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Kanal 2 diente zur Trennung der leichten Komponenten und war mit einer Doppelsäulenschaltung (30m Molsieb- und PLOTQ-Säule) und einem WLD versehen. Als Trägergase wurden Wasserstoff (Kanal 1) und Ar (Kanal 2) eingesetzt. Die Säulentemperatur betrug für beide Kanäle 80°C.

Bedingt durch die Injektion der Probe in die Trennsäulen durch Öffnung eines Ventils (kein festes Probenvolumen) ändert sich beim Mikro-GC die aufgegebene Probemenge in Abhängigkeit der Viskosität des Gases. Dies führt bei der Kalibrierung des GCs zur Abhängigkeit von der Komponentenmatrix, mit anderen Worten müssen das Eichgas zur Kalibrierung und der Analysenstrom eine möglichst ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Für die Analyse des Permeatstroms wurde der Mikro-GC mit verschiedenen Eichgasen von Linde Gas kalibriert, welche unter anderem die relevanten Komponenten in den in Tabelle 8 angegebenen Konzentrationen enthielten. Die Kalibrierung des NGA (konstantes Probenvolumen) für die Analyse des Restgases wurde regelmäßig mit einem Eichgas überprüft, wobei die Kalibrierung für höhere H₂-Gehalte zusätzlich mit reinem Wasserstoff getestet wurde.

Tabelle 8: Übersicht der zur Kalibrierung der GC-Analytik verwendeten Eichgase

Komponente	Eichgasnummer/GC		
	Eichgas 1/ M200	Eichgas 2/ M200	Eichgas 3/NGA
CH ₄	10,2ppm	0,110vol%	Rest
CO ₂	10,0ppm	0,099vol%	2,98vol%
CO	10,2ppm	0,098vol%	2,93vol%
Andere	19,5ppm	1,106vol%	23,80vol%
H ₂	Rest	Rest	5,01vol%

Da kein Eichgas mit entsprechender Matrix verfügbar war, wurde für die Messung des N₂-Gehalts im Ar-Spülgasstrom mit dem Mikro-GC ein eigenes Kalibriergas aus Ar und N₂ hergestellt. Der N₂-Gehalt betrug ca. 1,5vol% und wurde mit dem matrixunabhängigem NGA bestimmt.

3.2.4 Sicherheitskonzept

Aufgrund des Gefahrenpotentials der eingesetzten und produzierten Gase* wurde die Versuchsanlage für den unbeaufsichtigten, kontinuierlichen MSR-Betrieb mit mehreren elektrischen Sicherheitsabschaltungen und mechanischen Sicherheitseinrichtungen ausgestattet. Alle elektrischen Sicherheitsabschaltungen erfolgten analog über ein elektronisches Sicherheitssystem und waren vollständig unabhängig von der softwarebasierten Steuerung im PRISMA. Der Umfang der Abschaltungen unterschied sich je nach Störfall. Da sich die sicherheitstechnischen Einrichtungen seit der Inbetriebnahme der Versuchsanlage¹⁵⁵ nicht geändert hatten, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Erläuterung verzichtet.

3.3 Standardbetrieb der Laborapparatur

Die typische Abfolge für den Standardbetrieb der Membranen kann in folgende Teilschritte unterteilt werden:

1. Aufheizen unter N₂-Atmosphäre + N₂-Betrieb
2. Atmosphärenwechsel N₂/H₂
3. H₂-Betrieb
4. MSR – Betrieb
5. H₂-Betrieb
6. Atmosphärenwechsel N₂/H₂
7. N₂-Betrieb + Abkühlen unter N₂-Atmosphäre

In den folgenden Abschnitten werden die Standardbetriebsbedingungen und –prozeduren für jede Betriebsart beschrieben. Diese wurden, wenn nicht anders erwähnt, für jede Membran eingehalten.

* siehe aktuelle Sicherheitsdatenblätter von H₂, CH₄, CO und CO₂ unter www.lindegas.de/direkt

3.3.1 Aufheizen und Abkühlen

Nach dem Zusammenbau des Reaktors und dessen Einbau in die Laborapparatur wurde stets ein Dichtheitstest des Gesamtsystems durchgeführt¹⁵⁵. War dieser erfolgreich, wurde das System gründlich mit Stickstoff (N₂-Reinheit >99,999vol%) gespült und unter einem N₂-Strom von 25NI/h unter leichtem Überdruck von <1bar(g) bis auf 450°C mit einer Heizrate von 1°C/min aufgeheizt. Während des Aufheizvorgangs wurde die Permeatseite der Membran bei Umgebungsdruck permanent mit einem Ar-Strom von 3NI/h gespült (Ar-Reinheit >99,99vol%). Durch die Analyse des Permeatstroms konnte die Membranstabilität während des Aufheizprozesses kontinuierlich überwacht werden (s. Abschnitt 3.3.2). Die gleiche Prozedur wurde zum Abkühlen der Anlage bis auf Raumtemperatur durchgeführt.

3.3.2 N₂-Betrieb

Der N₂-Betrieb diente zum einen als Standbybetrieb der Anlage, zum anderen zur Kontrolle der Dichtheit der Membran. Im Standbybetrieb wurde der N₂-Strom am FIC2 auf 25NI/h bei leichtem Überdruck von <1bar(g) eingestellt. Die Ofentemperatur betrug 450°C.

Die Messung des N₂-Leckagestroms wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt. Bei Variante 1, der Blasenählermethode, wurde bei Raumtemperatur bzw. nach dem Aufheizen mit dem Blasenähler (1ml Volumen) der N₂-Fluss über die Membran bei verschiedenen Druckdifferenzen über die Membran gemessen. Die Messung wurde für jeden Messpunkt fünfmal wiederholt. Dafür wurde ein retentatseitiger N₂-Volumenstrom von 100NI/h angelegt, um die Druckvariation zu beschleunigen. Die Methode hatte den Vorteil, dass der Fluss bei unterschiedlichen Druckdifferenzen gemessen wurde. Von Nachteil war die Genauigkeit der Messung bei geringen N₂-Leckageströmen durch die Defektstellen in der Membran, da sich dann die Messzeit im Blasenähler erhöhte und äußere Einflüsse wie z. B. die Haftung der Blase an der Glaswand die Messung beeinflussen konnten. Des Weiteren wurde relativ viel Zeit benötigt bis sich der Druck nach einer Variation stabilisiert hatte. Bei Variante 2, der GC-Methode, wurden ein retentatseitiger N₂-Volumenstrom von 25NI/h und ein Ar-Spülgasstrom von 3NI/h eingestellt. Bei konstanter Druckdifferenz wurde dann der Permeatstrom während des gesamten Aufheiz- oder Abkühlprozesses in Abständen von ca. 15min mit dem Mikro-GC analysiert. Die Druckdifferenz wurde je nach Dichtigkeit der Membran so gewählt, dass der Stickstoff in gut nachweisbaren Bereichen für die angewendete Messmethode lag (vgl. Abschnitt 3.2.3). Aus dem N₂-Gehalt im Ar-Strom konnte schließlich der N₂-Fluss über die

Membran berechnet werden. Die Methode hatte den Vorteil, dass die Membran kontinuierlich überwacht werden konnte und weniger fehleranfällig durch äußere Einflüsse war. Der Nachteil war, dass die Messung bei einer konstanten Druckdifferenz und damit bei nur einem Druckniveau durchgeführt wurde.

Die gemessenen N₂-Flüsse wurden mit Hilfe der Umgebungsbedingungen auf Standardbedingung umgerechnet. Danach wurde mit der Fläche der Membranrohre (s. Abschnitt 3.1.5) und der Druckdifferenz von Retentat- und Permeatdruck (PIS01 und PI03) unter Annahme, dass viskoser Fluss durch die Defektstellen nach Gl. 2-10 dominiert, die N₂-Permeanz berechnet. Die Membrantemperatur wurde aus dem Mittelwert der Thermoelemente TI05 und TI06 berechnet. Eine exemplarische Auswertung der gemessenen N₂-Flüsse ist in Tabelle 27 im Anhang zu finden.

3.3.3 H₂-Betrieb

Der H₂-Betrieb diente zur Bestimmung der H₂-Permeanz der Membran und alternativ zum N₂-Betrieb ebenfalls als Standbybetrieb der Anlage. Im Standbybetrieb wurde auch der H₂-Strom am FIC1 auf 25NI/h bei leichtem Überdruck von <1bar(g) eingestellt, die Ofentemperatur betrug je nach Zeitpunkt zwischen 450 und 625°C.

Zur Bestimmung der H₂-Permeanz der Membran wurde der H₂-Fluss über die Membran bei verschiedenen Retentatdrücken zwischen 1,5 – 2,5bar für Ofentemperaturen von 450 – 625°C (ca. 415 – 600°C Membrantemperatur) gemessen. Die Permeatseite war dabei stets atmosphärisch, es wurde kein Spülgas verwendet. Die Messung wurde ebenfalls standardmäßig mit der Blasenählermethode (90ml Volumen) durchgeführt und für jeden Messpunkt fünfmal wiederholt. Dafür wurde am FIC1 stets ein Wert von 100NI/h eingestellt, der bei einem Vordruck von 32bar einem H₂-Volumenstrom von ca. 140NI/h entspricht (s. Abschnitt 3.2.1). Die Methode ist bei H₂-Flüssen von bis zu 1500ml/min sehr genau und hat den Vorteil, dass die Messungen in sehr kurzer Zeit durchgeführt werden können. Bei größeren H₂-Flüssen wurden diese über ein Zeitintervall mit der Gasuhr FQ01 bestimmt. Der Vorteil dieser Variante ist, dass größere H₂-Flüsse mit höherer Genauigkeit gemessen werden können. Allerdings wird für diese Messung deutlich mehr Zeit benötigt als mit der Blasenählermethode.

Die gemessenen H₂-Flüsse wurden mit Hilfe der Umgebungsbedingungen auf Standardbedingung umgerechnet. Danach wurde mit der Fläche der Membranrohre (s. Abschnitt 3.1.5) und der Differenz der Quadratwurzel von Retentat- und Permeatdruck (PIS01

und PI03) die H₂-Permeanz berechnet. Durch Multiplikation der H₂-Permeanz mit der bekannten Schichtdicke der Membranen (s. Tabelle 6) wurde dann die H₂-Permeabilität der Pd-Schicht berechnet. Die berechneten H₂-Permeabilitäten bei verschiedenen Temperaturen ermöglichten nun durch Logarithmieren von Gl. 2-8 die Bestimmung der kinetischen Parameter der H₂-Transports in einem Arrhenius-Plot (vgl. z. B. Abbildung 21).

$$\ln Q = \ln Q_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 3-3$$

Die Berechnung der Aktivierungsenergie E_a und des Permeabilitätskoeffizienten Q₀ erfolgte über die Steigung $m_{Arrh} = -E_a/R$ bzw. den Achsenabschnitt $n_{Arrh} = \ln Q_0$ der Arrhenius-Geraden (Gl. 3-3). Die Membrantemperatur wurde aus dem Mittelwert der Thermoelemente TI05 und TI06 berechnet. Eine exemplarische Auswertung der gemessenen H₂-Flüsse ist in Tabelle 28 im Anhang zu finden.

3.3.4 N₂/H₂ – Betriebswechsel

Der Wechsel vom N₂-Betrieb auf den H₂-Betrieb wurde bei 450°C Ofentemperatur (ca. 410°C Membrantemperatur) und leichtem Überdruck auf der Retentatseite von <1bar(g) durchgeführt. Dies geschah stufenweise ausgehend von 100vol% N₂ über N₂/H₂-Mischungen von 75/25vol%, 50/50vol% und 25/75vol% auf schließlich 100vol% H₂ mit jeweils einer Stunde Betriebszeit für jede Stufe. Der Prozess war folglich nach drei Stunden abgeschlossen. Nach dem Atmosphärenwechsel wurden nie direkt Permeanzmessungen durchgeführt. Insbesondere nach dem Wechsel von H₂ auf N₂ wurden N₂-Permeanzmessungen mit der Blasenählermethode erst nach mehreren Stunden N₂-Betrieb durchgeführt, damit das System ausreichend mit N₂ gespült wurde.

3.3.5 MSR-Betrieb

Der MSR-Betrieb wurde stets vom H₂-Betrieb aus gestartet, da er nach den H₂-Permeationsmessungen stattfand. Durch den mehrstündigen Betrieb mit Wasserstoff lag der eingesetzte Ni-Katalysator damit in reduzierter Form vor und war somit für den MSR-Betrieb einsatzfähig (vgl. Abschnitt 3.2.2.3). Ausgehend vom niedrigen retentatseitigen Druckniveau im H₂-Betrieb wurde zunächst der MSR-Betriebsdruck eingestellt. Dieser Prozess wurde durch die Zufuhr von Wasser bzw. Dampf in das System unterstützt. Nachdem der gewünschte Betriebsdruck erreicht und die Dampfzufuhr für das gewünschte D/C-Verhältnis kontrolliert war, wurde der H₂-Strom durch Methan ersetzt. Nach ca. einer Stunde war das System thermisch

ausgeglichen und alle Betriebsparameter wurden erneut kontrolliert. Die Beendigung des MSR-Betriebs erfolgte in umgekehrter Reihenfolge, d. h. zunächst wurde der Methanstrom durch Wasserstoff ersetzt und die Anlage mit einem Dampf/H₂-Gemisch für mindestens eine weitere Stunde betrieben. Damit wurde sichergestellt, dass sich kein Methan mehr im Reaktor befindet. Im Anschluss wurde die Dampfzufuhr gestoppt und der Retentatdruck wieder auf das Ausgangsniveau reduziert.

Standardbetriebsbedingungen waren für beide Reaktorkonfigurationen eine Membrantemperatur von 600°C (ca. 625°C Ofentemperatur), ein Retentatdruck von 16bar, ein Permeatdruck von 1,3 bzw. 1,5bar und ein D/C-Verhältnis von 3 (vgl. Abschnitt 2.4.6). Bei der Reaktorkonfiguration mit kontinuierlicher Abtrennung wurde der Methanfeed in Anlehnung an frühere Versuche¹⁵⁵ auf 118NI/h (5,3mol/h) festgelegt. Dies ergibt eine GHSV von 600h⁻¹ bzw. eine WHSV von 0,32h⁻¹ bezogen auf den trockenen Feedstrom und mit der Membranfläche ein V_{CH_4}/A_M von 33,0Nm³/m²h (54,9Nml/cm²min). Für die Reaktorkonfiguration mit sequentieller Abtrennung wurde der Methanfeed auf 104NI/h (4,6mol/h) festgelegt. Dies ergibt aufgrund der geringeren Katalysatormenge eine GHSV von 1048h⁻¹ bzw. eine WHSV von 0,56h⁻¹ bezogen auf den trockenen Feedstrom und mit der Membranfläche ein V_{CH_4}/A_M von 29,1Nm³/m²h (48,4Nml/cm²min). An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass kein Spülgas während dem MSR-Betrieb eingesetzt wurde. Die folgende Tabelle 9 fasst die tatsächlichen Betriebsbedingungen der getesteten Membranen im Standardbetrieb zusammen.

Tabelle 9: Tatsächliche Betriebsbedingungen der getesteten Membranen im MSR-Standardbetrieb

Membran	1	2	4	7	5
\dot{n}_{CH_4} [mol/h]	5,3	5,3	5,3	5,3	4,6
T_{ein} (T107) [°C]	584	586	619	592	580
T_{Mem} [°C]	605	600	592	599	628
p_{ret} [bar]	16,05	15,99	16,03	15,93	16,05
p_{perm} [bar]	1,21	1,28	1,26	1,24	1,47
D/C [mol/mol]	3,01	3,00	2,96	2,94	2,91

Es ist erkennbar, dass die gewünschten Betriebsbedingungen mit der Laborapparatur mit geringen Abweichungen ein- und reproduzierbar hergestellt werden konnten. Die große Abweichung der Feedeintrittstemperatur T_{ein} bei Membran 4 lag an einer um ca. 5cm niedrigeren Einbauhöhe des Reaktors in den Rohrfen.

3.3.5.1 MSR-Langzeitbetrieb

MSR-Langzeitbetrieb wurde mit Membran 2 (PVD/EP) und Membran 7 (PVD/ELP) durchgeführt. Membran 2 wurde dabei nur im Standardbetriebspunkt betrieben (Tabelle 9). Bei Membran 7 wurden ausgehend vom Standardpunkt verschiedene Betriebspunkte eingestellt, die in folgender Tabelle 10 zusammengefasst sind.

Tabelle 10: Soll- und tatsächliche Betriebsbedingungen der Betriebspunkte beim MSR-Langzeitbetrieb mit Membran 7

Betriebspunkte (soll)	Standard	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3
\dot{n}_{CH_4} [mol/h]	5,3	2,3	5,3	2,3
T_{Ofen} [°C]	625	625	650	650
p_{ret} [bar]	16	16	16	16
p_{perm} [bar]	1,3	1,3	1,3	1,3
D/C [mol/mol]	3	3	3	3
Messwerte				
\dot{n}_{CH_4} [mol/h]	5,3	2,3	5,3	2,3
T_{ein} (T107) [°C]	592	617	640	636
T_{Mem} [°C]	599	600	650	650
p_{ret} [bar]	15,93	16,05	16,00	15,99
p_{perm} [bar]	1,24	1,16	1,33	1,18
D/C [mol/mol]	2,94	3,04	3,10	2,90

Zunächst wurde der Feedstrom reduziert, um ein niedrigeres V_{CH_4}/A_M zu erhalten (Punkt 1). Danach wurde wieder ausgehend vom Standardpunkt die Temperatur auf 650°C erhöht (Punkt 2). Die dritte Variation war schließlich die Kombination aus höherer Temperatur und geringerem Feedstrom (Punkt 3). Bei allen drei Variationen wurde gemäß der Ausführungen in Abschnitt 2.4.5 eine Erhöhung der Zielparameter im Vergleich zum Standardpunkt erwartet.

3.3.5.2 MSR-Betrieb mit sequentieller Abtrennung

Der MSR-Betrieb mit sequentieller Abtrennung wurde mit Membran 5 durchgeführt. Dafür wurden ausgehend vom Standardpunkt verschiedene Soll-Betriebspunkte eingestellt. Diese sowie die tatsächlichen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 26 im Anhang zusammengefasst. Die Versuche dienen zur Überprüfung des Reaktormodells zur Simulation des technischen Membranreformers (vgl. Abschnitt 5.3).

3.3.6 Fehlerbetrachtung

Alle Messwerte sind durch die beschränkte Messgenauigkeit der Messgeräte, zufällige und systematische Fehler fehlerbehaftet. Insbesondere bei der Bestimmung von Parametern, in die mehrere Messgrößen einfließen, können sich diese Fehler aufaddieren. Eine Fehlerbetrachtung nach den vereinfachten Regeln der Fehlerfortpflanzung wird an dieser Stelle für die H₂- und N₂-Permeationsmessungen sowie für die Kohlenstoff- und Wasserbilanzen durchgeführt.

3.3.6.1 Permeationsmessungen

Die Fehlertoleranz des Blasenzzählervolumens beträgt nach Herstellerangaben $\pm 3\%$. Der zufällige Fehler beim Stoppen der Zeit wurde durch Wiederholung der Messung minimiert. Die Standardabweichung für fünf Wiederholungen beträgt $< 1\%$ (vgl. Messwerte in Tabelle 27 und Tabelle 28). Durch Addition der relativen Fehler ergibt sich für die Flussmessung ein maximaler Fehler von $\pm 4\%$, wobei der Fehler bei der Umrechnung auf Normbedingungen vernachlässigbar ist. Ein angenommener Fehler bei der Messung der Membranlänge von 1mm und einer produktionsbedingten Abweichung des Membranrohrdurchmessers von $\pm 50\mu\text{m}$ ergibt sich für die Membranfläche durch Addition der relativen Fehler eine Abweichung von $\pm 1,4\%$. Der Drucksensor PIS01 hat eine Messgenauigkeit von $\pm 2\%$. Damit ergibt sich für die N₂-Permeanz durch Addition aller Fehler ein maximaler Messfehler von ca. 7%. Geht man bei der Berechnung der H₂-Permeanz von einer ähnlichen Größenordnung aus, muss bei der H₂-Permeabilität noch die Unsicherheit bei der Bestimmung der Pd-Schichtdicke berücksichtigt werden. Diese beträgt $\pm 0,5\mu\text{m}$, also bei einer Schichtdicke von $10\mu\text{m}$ $\pm 5\%$. Damit ergibt sich für die Messwerte der H₂-Permeabilität ein maximaler Messfehler von ca. 12%.

3.3.6.2 Kohlenstoff- und Wasserbilanz

Die Messdaten während des MSR-Betriebs wurden über ein Zeitintervall Δt bei konstanten Betriebsbedingungen ausgewertet. Für jedes Zeitintervall eine Kohlenstoff- und Wasserbilanz (C- und H₂O-Bilanz) erstellt. Die C-Bilanz dient vor allem der Überprüfung der Mess- und Regelungstechnik sowie der Analytik. Die Anzahl der C-Atome, die in das System eingebracht werden, muss gleich der Anzahl der C-Atome sein, die das System verlassen. Der einzige Kohlenstoffstrom in das System ist der Methanfeed \dot{n}_{CH_4} , der über den FIC1 geregelt wird. Der Kohlenstoff, der das System verlässt, ist die Summe der C-haltigen Komponenten in Retentat- und Permeatstrom (\dot{n}_{ret} und \dot{n}_{perm}), also CO, CO₂ und restliches CH₄. Die Bilanz für ein Zeitintervall Δt lautet:

$$\dot{n}_{CH_4} \cdot \Delta t = [\dot{n}_{ret} \cdot (x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2})_{ret} + \dot{n}_{perm} \cdot (x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2})_{perm}] \cdot \Delta t \quad 3-4$$

Für sehr dichte Membranen kann der Anteil der C-Komponenten im Permeatstrom vernachlässigt werden. Von allen C-Komponenten besitzt CO₂ die größte Löslichkeit in Wasser. Die physikalische Löslichkeit kann für ideal verdünnte Lösungen mit dem Henry'schen Gesetz (Gl. 3-5) beschrieben werden.

$$p_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot H_{CO_2} \quad 3-5$$

Die Henry-Konstante H_{CO₂} von CO₂ beträgt bei 25°C für die obige Gl. 3-5 1670bar¹⁶². Bei einem Druck von 16bar und einem CO₂-Anteil von 20vol% in der Gasphase ergibt sich ein molarer CO₂-Anteil im Kondensat x_{CO₂} von ca. 0,002. Bei einem typischen Kondensatstrom von 15mol/h und einem Retentatstrom von 10mol/h beträgt der CO₂-Austrag über den Kondensatstrom ca. 1,5% des CO₂ der Gasphase. Eine größere und systematische Abweichung in der C-Bilanz ergab sich bei Flaschenvordrücken, die vom kalibrierten Wert des FIC1 abweichen (vgl. Abschnitt 3.2.1). Beispielsweise ergab ein Vordruck von 20bar(g) bereits eine Abweichung des tatsächlichen zum eingestellten CH₄-Feedstrom von ca. 2%, wodurch sich negative Abweichungen in der C-Bilanz ergeben.

Die Wasserbilanz dient der Überprüfung der Mess- und Regelungstechnik des Wassereintrags und -austrags sowie indirekt der Analytik, da ein Teil des Wassers reagiert. Die Differenz von Wassereintrag und -austrag muss gleich der Füllstandsänderung im Abscheider (LIS01) und der für die Reaktion benötigten Wassermenge für ein Zeitintervall Δt sein.

$$\dot{n}_{H_2O} \cdot \Delta t - \Delta n_{Kondensat} = \Delta n_{LIS01} + \Delta n_{Reaktion} \quad 3-6$$

Die Wassermenge im Abscheider wird mit der Füllstandsanzeige LIS01 und dem bekannten Volumen des Abscheiders berechnet. Die für die Reaktion benötigte Wassermenge ergibt sich nach der Stöchiometrie von MSR- und Gesamtreaktion (Gl. II und Gl. IV).

$$\Delta n_{H_2O,Reaktion} = (\dot{n}_{CO,ret} + 2\dot{n}_{CO_2,ret} + \dot{n}_{CO,perm} + 2\dot{n}_{CO_2,perm}) \cdot \Delta t \quad 3-7$$

Bei 25°C beträgt der Dampfdruck von Wasser ca. 30mbar. Der Wasseranteil im gesättigten Restgasstrom beträgt bei 16bar damit ca. 0,2mol%.

Typischerweise wurden für die C-Bilanz Abweichungen von $\leq \pm 5\%$ und für die H_2O -Bilanz $\leq \pm 2\%$ erreicht, was auf Basis der betrachteten Fehlerquellen und unter Berücksichtigung der Genauigkeit der verwendeten Messgeräte (s. Abschnitt 3.2.1) akzeptabel ist.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 H_2 -Permeation

Die Steigung der Regressionsgeraden bei Auftragung der Flussdichte über der bekannten Druckdifferenz ist die H_2 -Permeanz der Membran. Abbildung 20 zeigt diese Auftragung am Beispiel von Membran 1.

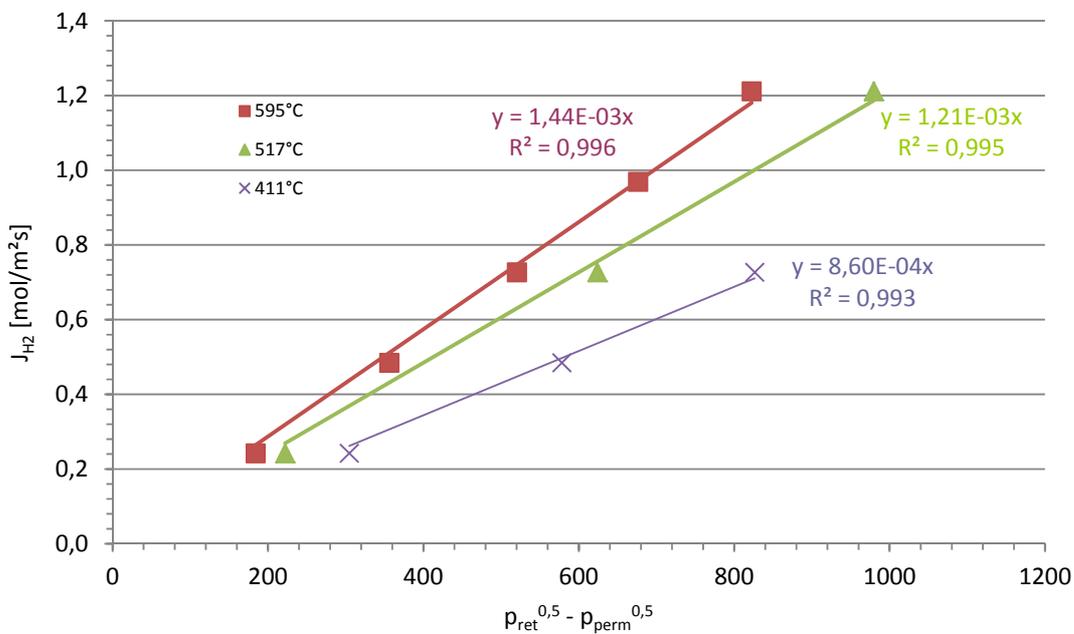


Abbildung 20: Bestimmung der H_2 -Permeanz über die Auftragung der Flussdichte über Sieverts'sche Druckdifferenz für Membran 1

Erwartungsgemäß nimmt die Permeanz mit steigender Temperatur zu. Der lineare Zusammenhang zwischen H_2 -Flussdichte und Druckdifferenz nach Sieverts über einen großen Druckbereich verdeutlicht, dass der Wasserstofftransport für die hier untersuchten Membranen nach Gl. 2-9 mit $n = 0,5$ beschrieben werden kann. Dies bestätigt die in Abschnitt 2.1.4.1 erwähnten Literaturergebnisse nach denen bei diesen Randbedingungen eine Limitierung des H_2 -Transports durch einen der Oberflächenschritte unwahrscheinlich ist. Es kann ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die Permeanz des Trägersystems (vgl. Tabelle 5) und die

Selektivität der Membran (vgl. Abschnitt 3.4.2) ausreichend groß waren und den Triebkraftsexponenten wenig beeinflussten.

3.4.1.1 Formierungsphase

Die Auswertung der H₂-Permeationsmessungen offenbarte insbesondere für die PVD/EP-Membranen eine längere Formierungsphase der Pd-Schicht. Da alle in der LE-Apparatur untersuchten Membranen bereits zuvor am KIT untersucht wurden, war der Effekt nicht bei allen Membranen gleich intensiv zu beobachten bzw. bei einigen Membranen bereits abgeschlossen. Beispielhaft soll der Effekt an den Messergebnissen von Membran 1 verdeutlicht werden (vgl. Abbildung 21).

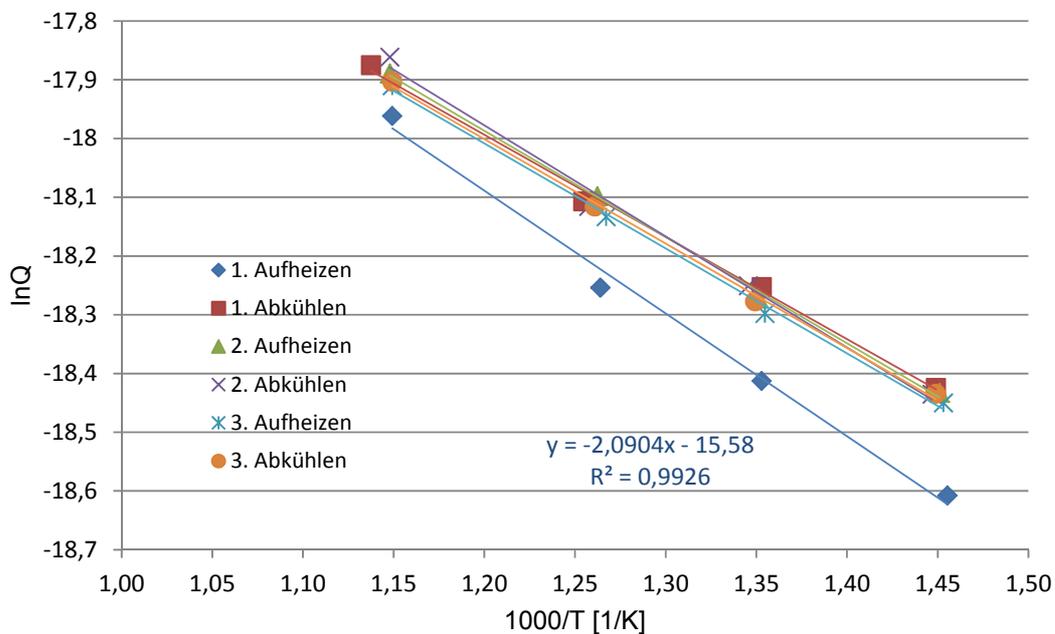


Abbildung 21: Arrhenius-Diagramm von Aufheiz- und Abkühlprozessen im H₂-Betrieb von Membran 1 (PVD/EP)

Die ersten Permeationsmessungen der Membran ergaben eine Arrhenius-Gerade mit $E_{a,1} = 17,4 \text{ kJ/mol}$ und $Q_{0,1} = 1,71 \text{ e}^{-7} \text{ mol/msPa}^{0,5}$. Mit diesen Werten lag sie deutlich unterhalb der anderen Arrhenius-Geraden, die bei den folgenden drei Temperaturvariationen gemessen wurden. Diese ergaben Mittelwerte von $E_{a,1} = 15,0 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$ und $Q_{0,1} = 1,33 \text{ e}^{-7} \pm 0,1 \text{ mol/smPa}^{0,5}$. Die Zeitspanne zwischen dem ersten Aufheizen und Abkühlen, in der die Membran bei einer Temperatur von 600°C betrieben wurde, betrug ca. 200h. Eine ähnlich Zeitspanne hatten auch Dittmeyer et al.¹⁶³ (2001) bei ihren Permeationsmessungen mit frisch

produzierten Pd-Kompositmembranen beobachtet, bis sich ein konstanter H_2 -Permeatfluss einstellte. Sie vermuteten, dass es sich dabei um strukturelle Veränderungen, z. B. eine Änderung der Korngrößen oder Verdichtung der Pd-Schicht, handeln könnte. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Permeabilität der Membran nicht durch die Bildung von Poren in der Pd-Schicht erhöht hat, da sich die N_2 -Permeanz vor und nach dem 1. Temperaturzyklus nicht erhöht hat (s. Abschnitt 3.4.4.1). Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass sich in dieser Phase auch Defekte in der Pd-Schicht bilden können und die Membran dadurch anfälliger für Degradierung ist.

3.4.1.2 H_2 -Permeabilität der Pd-Schichten

Nach der Formierungsphase zeigten die untersuchten Membranen sehr ähnliche Werte für E_a und Q_0 und somit auch für die Permeabilität bei unterschiedlichen Temperaturen. Die PVD/EP-Membranen hatten eine mittlere Aktivierungsenergie von $E_{a,EP} = 14,6 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$ und einen mittleren Permeabilitätskoeffizient von $Q_{0,EP} = 1,28 \pm 0,09 e^{-7} \text{ mol/smPa}^{0,5}$ versus $E_{a,ELP} = 14,7 \pm 0,9 \text{ kJ/mol}$ und $Q_{0,ELP} = 1,52 \pm 0,2 e^{-7} \text{ mol/smPa}^{0,5}$ der PVD/ELP-Membranen. Als Übersicht dient Abbildung 22, in der die Permeabilitäten der zehn untersuchten Membranen bei 600°C dargestellt sind.

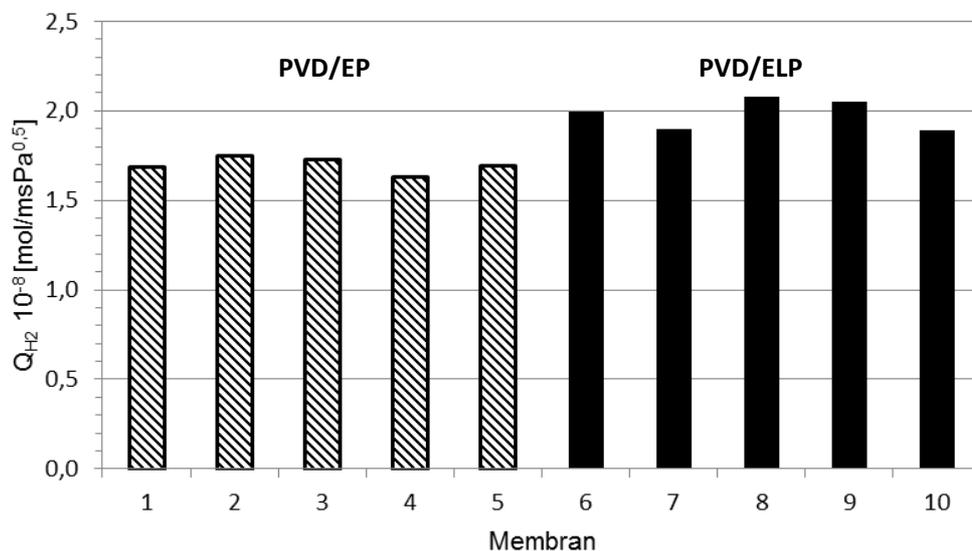


Abbildung 22: Experimentell bestimmte H_2 -Permeabilitäten der PVD/EP- und PVD/ELP-Membranen bei 600°C

Es ist erkennbar, dass die PVD/ELP-Schichten im Mittel eine ca. 15% höhere Permeabilität aufwiesen als die PVD/EP-Schichten. Da beide Schichtsysteme die gleiche Aktivierungsenergie

besaßen, lag der Unterschied im größeren Permeabilitätskoeffizienten der PVD/ELP-Schicht. Es ist anzunehmen, dass dies durch Unterschiede in der Morphologie der Pd-Schichten hervorgerufen wurde, die wiederum durch das Schichtwachstum bei den unterschiedlichen Abscheideraten der Beschichtungsverfahren entstanden. Das Diagramm verdeutlicht auch, dass beide Schichtsysteme in Bezug auf ihre H₂-Permeabilität sehr reproduzierbar hergestellt werden konnten.

Abbildung 23 zeigt die H₂-Permeabilität der in dieser Arbeit untersuchten Membranen im Vergleich zu ausgewählten Literaturwerten. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich bei diesen Werten nur um reine Pd-Schichten und nicht um Pd-Legierungen handelt. Die Auswahl erfolgte lediglich, um die Übersichtlichkeit zu wahren. Eine detailliertere Auflistung von Permeabilitäten und Versuchsbedingungen ist unter anderem bei Rothenberger et al.¹⁶⁴ (2004) zu finden.

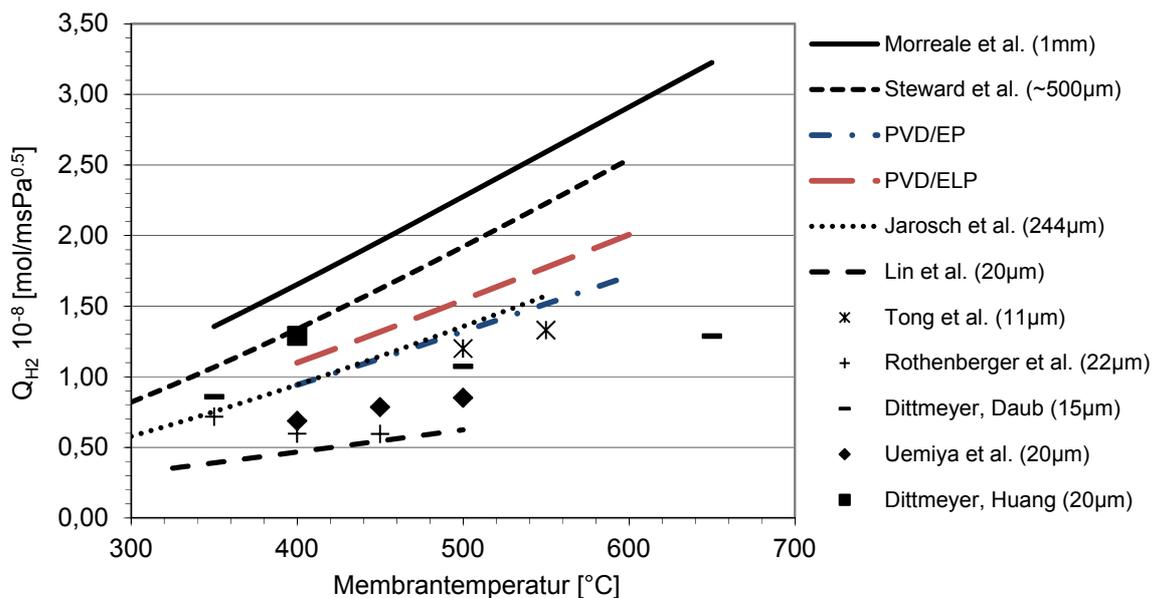


Abbildung 23: H₂-Permeabilität der in dieser Arbeit untersuchten PVD/EP- und PVD/ELP-Membranen im Vergleich zu Literaturwerten

Bei den Linien im Diagramm handelt es sich um berechnete H₂-Permeabilitäten von Autoren, die in ihren Veröffentlichungen Werte für die Aktivierungsenergie und den Permeabilitätskoeffizienten für den abgebildeten Temperaturbereich bestimmten. Die einzelnen Messpunkte repräsentieren berechnete H₂-Permeabilitäten aus publizierten Flussdichten oder Permeanzen bei einer bestimmten Temperatur. Bis auf Rothenberger et al.¹⁶⁴ zeigen alle getesteten Membranen das erwartete Verhalten einer positiven Abhängigkeit der Permeabilität

mit der Temperatur. Es ist offensichtlich, dass die veröffentlichten Permeabilitäten stark variieren, in extremen Fällen um das Drei- bis Vierfache. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da sich die untersuchten Membranen in Geometrie, Aufbau und Herstellung zum Teil deutlich unterscheiden. Morreale et al.⁶² (2003) und Koffler (Werte aus der Review von Steward¹⁶⁵, 1983) führten ihre Messungen beispielsweise an selbsttragenden Palladiumscheiben durch, die üblicherweise eine sehr homogene Metallgitterstruktur aufweisen. Ihre Messwerte sind daher mit Sicherheit nicht durch poröse Träger und mit großer Wahrscheinlichkeit nicht durch Oberflächenlimitierung beeinflusst. Im Gegensatz dazu untersuchten alle anderen Autoren (außer Jarosch et al.¹⁶⁶, 2001) Kompositmembranen, deren Pd-Schichten mittels ELP hergestellt wurden und aus zusammengewachsenen Metallkörnern bestehen. Während die Diskussion anhält, ob diese Korngrenzen den H₂-Transport eher fördern oder behindern⁵⁹, steht außer Frage, dass Unterschiede im Beschichtungsprozess, bei den Trägermaterialien (Vycor-Glas¹¹¹, Al₂O₃¹⁶³ und Edelstahl^{152,154}), -geometrien und -strukturen (z. B. Porengrößen, deren Verteilung oder der Einsatz einer DBL¹⁶⁰) die Streuung der publizierten Werte erklären. Hinzu kommen unterschiedliche Betriebsbedingungen bei der experimentellen Bestimmung oder der Einsatz von Spülgasen, der zu externen Stofftransportlimitierungen auf der Trägerseite führen kann. Dies oder eine Veränderung der Pd-Schicht während der Messungen, wie im Abschnitt 3.4.1.1 beschrieben, könnte auch der Grund für die negative Abhängigkeit der H₂-Permeabilität von der Temperatur bei Rothenbergers¹⁶⁴ Messungen sein. Insgesamt betrachtet, fügen sich die in dieser Arbeit bestimmten Permeabilitätswerte sehr gut in die beschriebenen Literaturwerte, wobei beide Schichtsysteme am oberen Ende der Permeabilitäten für Pd-Kompositmembranen rangieren. Dennoch liegen die Werte unter den von Morreale et al.⁶² gemessenen Werten von homogenen Pd-Folien (etwa 30 – 40% niedriger).

3.4.1.3 H₂-Permeanzen

Zwar sagt die H₂-Permeabilität viel über die H₂-Transportfähigkeit der Pd-Schicht aus, für die technische Anwendung bzw. die Simulation des technischen Membranreformers ist jedoch die H₂-Permeanz der verwendeten Membran entscheidend. Unterschiedliche Schichtdicken ergeben unterschiedliche H₂-Permeanzen, was auf den ersten Blick am deutlichsten bei den PVD/EP-Membranen zu erkennen ist (vgl. Abbildung 24).

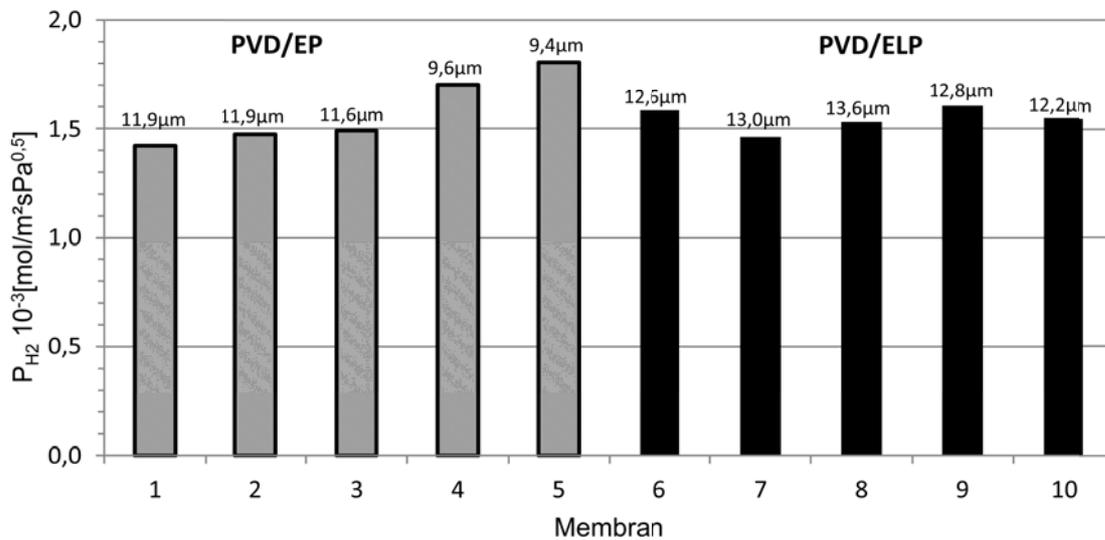


Abbildung 24: H₂-Permeanzen und Pd-Schichtdicken der PVD/EP- und PVD/ELP-Membranen bei 600°C

Die im Mittel höhere Schichtdicke der PVD/ELP-Membranen ($s_{M,ELP} = 12,8\mu\text{m}$) führte dazu, dass die PVD/EP-Membranen ($s_{M,EP} = 10,9\mu\text{m}$) die gleiche mittlere H₂-Permeanz ($P_{EP} = 1,58e^{-3}$ vs. $P_{ELP} = 1,55e^{-3} \text{ mol/m}^2\text{sPa}^{0,5}$) erreichten, obwohl die PVD/ELP-Schicht selbst eine höhere H₂-Permeabilität aufwies (vgl. Abschnitt 3.4.1.2). Mit anderen Worten konnte die geringere H₂-Permeabilität der PVD/EP-Membranen durch ihre im Mittel geringere Schichtdicke ausgeglichen werden.

3.4.2 Ideale Selektivität

Abbildung 25 zeigt die idealen H₂/N₂-Selektivitäten der zehn betrachteten Membranen bei einer Temperatur von 600°C. Da diese von allen Membranen nur am KIT bestimmt wurde, handelt es sich bei diesem Diagramm ausschließlich um die Messwerte vom KIT aus Tabelle 6. Die Werte variierten stark im Bereich von ca. 700 bis fast 10.000. Es sei an dieser Stelle nochmal daran erinnert, dass bei einigen dieser Membranen bei den Messungen die Formierungsphase noch nicht vollständig abgeschlossen war. Daher können insbesondere die Werte der PVD/EP-Membranen eine größere Unsicherheit aufweisen. Prinzipiell können die strukturellen Veränderungen im Schichtsystem zu einer Verbesserung oder Verschlechterung der Selektivität der Membran führen. Ein positives Beispiel dafür ist Membran 7, die am KIT bei 600°C eine ideale Selektivität von ca. 3000 gezeigt hatte und diese bei der Messung im LE-Laborreaktor

3 MSR im Labormaßstab

bereits bei ca. 400°C erreichte. Später konnte mit ihr im MSR-Betrieb eine äußerst hohe H₂-Produktreinheit von >99,95vol% erzielt werden (vgl. Abschnitt 3.4.4.5).

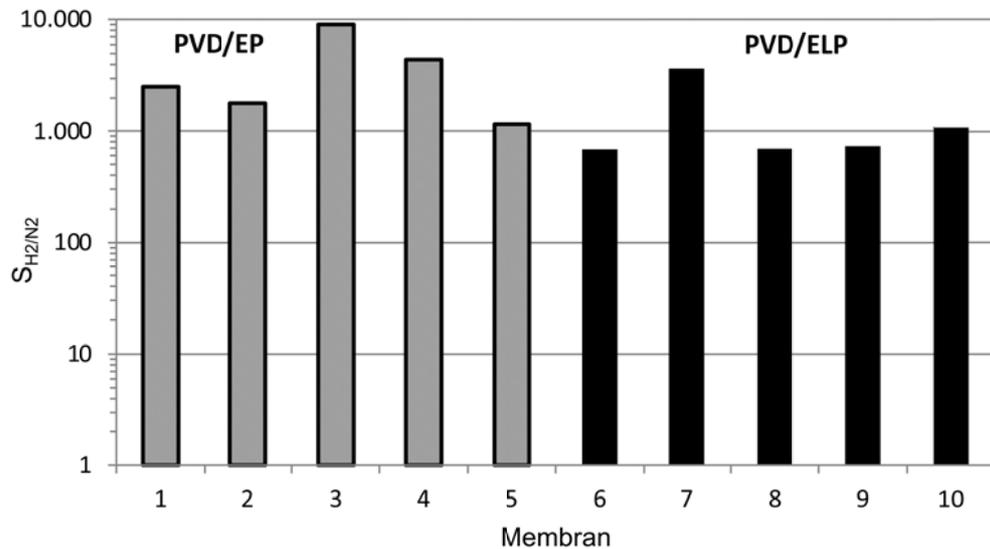


Abbildung 25: Ideale H₂/N₂-Selektivitäten der PVD/EP- und PVD/ELP-Membranen bei 600°C

Yun et al.⁵⁰ (2011) haben für verschieden Herstellverfahren und Trägersysteme von Pd-basierten Membranen die idealen Selektivitäten über die Schichtdicke aufgetragen, wobei eindeutige Zusammenhänge nicht zu erkennen sind. Vielmehr kommen sie zu dem Schluss, dass die Oberflächenbeschaffenheit des Trägers sowie Verunreinigungen die Selektivität der Membranen bestimmen. Die von ihnen betrachteten Literaturwerte variieren stark zwischen <100 und 10.000, was auch daran liegen könnte, dass diese zum Teil bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt wurden (vgl. die im Abschnitt 2.1.4 beschriebene Temperaturabhängigkeit der Stofftransportarten).

3.4.3 MSR-Betrieb im Standardpunkt

Die Ergebnisse der getesteten Membranen im Standardbetriebspunkt sind in der folgenden Tabelle 11 zusammengestellt. Die Austrittstemperatur T_{aus} ist der gemittelte Wert der Messstellen TI04 und TI06.

Tabelle 11: Ergebnisse der im MSR-Standardbetrieb getesteten Membranen

Membran	1	2	4	7	5
\dot{n}_{ret} [mol/h]	9,4	9,7	8,9	9,5	7,6
T_{aus} [°C]	591	585	548	588	627
$x_{\text{CH}_4, \text{ret}}$	0,342	0,354	0,399	0,346	0,436
$x_{\text{CO}, \text{ret}}$	0,025	0,023	0,019	0,024	0,281
$x_{\text{CO}_2, \text{ret}}$	0,170	0,168	0,177	0,177	0,156
$x_{\text{H}_2, \text{ret}}$	0,463	0,451	0,405	0,453	0,380
X_{CH_4} [%]	36,3	35,1	32,9	36,7	29,7
$X_{\text{CH}_4^*}$ [%]	27,1	26,2	20,3	26,3	33,2
Y_{H_2} [%]	41,7	40,5	50,5	42,6	50,8
ϕ_{H_2} [%]	15,3	13,7	16,8	14,8	15,6
J_{H_2} [Nm ³ /m ² h]	20,5	18,7	23,0	20,1	18,7
$x_{\text{H}_2, \text{perm}}$ [vol%]	99,8	99,7	99,9	>99,99	99,3
C-Bilanz [%]	-1,57	-0,01	-1,21	0,83	-2,48
H ₂ O-Bilanz [%]	+1,45	-1,57	-1,23	-1,71	-0,81

Die Messwerte korrelieren für alle Membranen sehr gut mit den zuvor bestimmten Leistungsparametern (H₂-Transport und ideale Selektivität). So führt eine höhere Permeanz zu höheren H₂-Flussdichten und höheren Umsätzen. Besonders gut ist der Effekt aufgrund ihrer geringeren Schichtdicke für die Membranen 4 und 5 zu erkennen (vgl. Abbildung 24). Unterschiede bei den Messwerten von Membranen mit relativ ähnlichen Leistungsparametern (z. B. 1 und 2) können mit leichten Abweichungen der Betriebsparametern erklärt werden (s. Tabelle 9) bzw. liegen im Bereich der Messunsicherheit (vgl. hierzu Abschnitte 3.2.1 und 3.2.3). Für den Vergleich der Messwerte wurden an dieser Stelle Bilanzintervalle mit den geringsten Abweichungen der H₂O- und C-Bilanzen ausgewählt.

Der Unterschied zwischen kontinuierlicher und sequentieller Abtrennung lässt sich über die Gleichgewichtslage genauer verdeutlichen. Mit Hilfe des Kondensatstroms $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ lässt sich die Zusammensetzung des feuchten Retentatstroms am Reaktorausstritt berechnen. Die Gleichgewichtskonstanten bei Austrittsbedingungen lassen sich dann mit Hilfe der Gln. 1-7 – 1-9 berechnen. Die folgende Tabelle 12 gibt die aus den Messwerten berechneten Gleichgewichtskonstanten sowie die mit UniSim berechneten theoretischen Werte für Membran 7 und Membran 5 bei MSR-Standardbetriebsbedingungen wieder.

Tabelle 12: Vergleich der gemessenen und berechneten Gleichgewichtszusammensetzung bei MSR-Standardbetriebsbedingungen bei kontinuierlicher (k) und sequentieller (s) H₂-Abtrennung

Membran	7 (k)		5 (s)	
	Messwert	UniSim	Messwert	UniSim
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol/h]	12,0	-	11,1	-
$x_{\text{CH}_4, \text{ret}}$	0,153	0,165	0,178	0,163
$x_{\text{CO}, \text{ret}}$	0,011	0,008	0,012	0,007
$x_{\text{CO}_2, \text{ret}}$	0,078	0,051	0,064	0,051
$x_{\text{H}_2, \text{ret}}$	0,201	0,228	0,155	0,224
$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{ret}}$	0,557	0,548	0,592	0,555
$K_{\text{p,MSR}}$	0,255	0,259	0,104	1,052
$K_{\text{p,WGS}}$	2,655	2,721	1,453	2,195
$K_{\text{p,ges}}$	0,678	0,704	0,151	2,308
T_{aus}	588	588	627	627

Wie man an den Werten für die Gleichgewichtskonstanten erkennt, befinden sich die Reaktionen in der kontinuierlichen Konfiguration nahezu am Gleichgewicht, was indirekt auf eine ausreichende katalytische Aktivität des Katalysators für die Abtrennung schließen lässt (vgl. Abschnitt 2.4.5.4). Im Falle der sequentiellen Abtrennung ist dies nicht der Fall. Die Differenz zwischen den Gleichgewichtskonstanten zeigt, dass die gemessene Zusammensetzung nicht der Zusammensetzung im Gleichgewicht entspricht. Der Unterschied der Gleichgewichtskonstanten ist in dem im Abschnitt 1 vorgestellten Konzept eines technischen Membranreformers mit sequentieller H₂-Abtrennung die Triebkraft für weitere Umsätze.

3.4.3.1 Produktgasreinheit

Der Dampf als größte Verunreinigung im Permeatstrom (größter retentatseitiger Partialdruck) wird in dieser Betrachtung vernachlässigt, da H₂O auch beim niedrigen Druck des H₂-Produktstroms entfernt werden kann. Aus der Produktgasreinheit kann leicht die Summe der Verunreinigungen (Summe der C-haltigen Komponenten) berechnet werden. Dies ist sinnvoll, da sich die Trennfaktoren von H₂ zu den C-Einzelkomponenten nicht stark unterscheiden sollten, da diese bestenfalls über Knudsen-Diffusion getrennt werden. Somit lassen sich zusammen mit der Restgaszusammensetzung mit Hilfe von Gl. 2-2 die H₂/C-Trennfaktoren der

Membranen im Standardbetriebspunkt berechnen. Diese korrelieren linear mit den zuvor bestimmten idealen H₂/N₂-Selektivitäten bei 600°C wie in Abbildung 26 zu sehen ist.

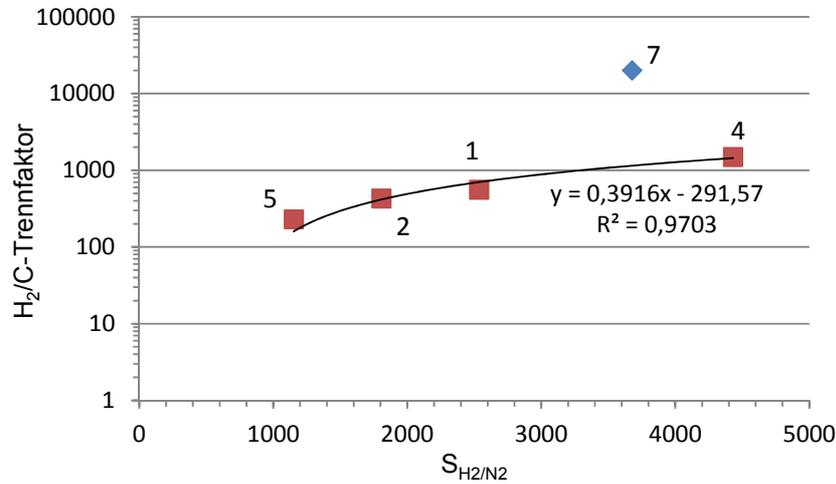


Abbildung 26: Korrelation der gemessenen idealen H₂/N₂-Selektivität bei 600°C und dem berechneten H₂/C-Trennfaktor im MSR-Standardbetrieb der Membranen 1, 2, 4, 5 und 7

Eine große Abweichung gibt es lediglich für Membran 7 (blau). Dies bestätigt die in Abschnitt 3.4.2 getroffene Aussage, dass die Membran eigentlich eine deutlich höhere ideale H₂/N₂-Selektivität besitzen müsste, als die Messwerte vom KIT suggerieren. Mit Hilfe der empirischen Gleichung der Regressionsgeraden kann sie nun durch Extrapolation qualitativ bestimmt werden. Mit dem Trennfaktor von 20200 aus den MSR-Ergebnissen für Membran 7 (s. Tabelle 11) ergibt sich für die ideale H₂/N₂-Selektivität ein Wert von ca. 50000. In der folgenden Abbildung 27 sind die H₂/C-Trennfaktoren gegen die erzielten Reinheiten aufgetragen. Man erkennt, dass für die Erreichung höherer H₂-Reinheiten überproportional höhere Trennfaktoren (also auch höhere ideale Selektivitäten) benötigt werden. Für eine H₂-Reinheit von 99,95vol% wird bei Standardbetriebsbedingungen im Laborreaktor eine Membran mit einem Trennfaktor von 5000 benötigt. Dies entspricht nach der empirischen Gleichung in Abbildung 26 einer idealen H₂/N₂-Selektivität bei 600°C von ca. 12000.

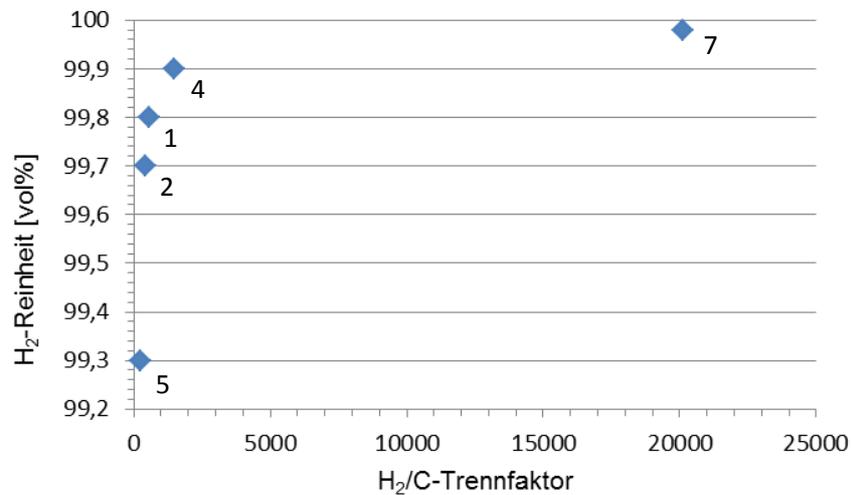


Abbildung 27: Zusammenhang zwischen der gemessenen H₂-Reinheit der Membranen und dem berechneten H₂/C-Trennfaktor im MSR-Standardbetrieb der Membranen 1, 2, 4, 5 und 7

3.4.3.2 Produktgaszusammensetzung

Bei der H₂-Produktion sind je nach Verwendung des Wasserstoffs neben seiner Reinheit in der Regel auch Maximalgehalte der Verunreinigungen (z. B. CO) spezifiziert. Eine genaue Analyse der Produktgasverunreinigungen in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen ist sehr schwierig, da diese von der Verteilung der Defekte über die Membran, der Größe dieser Defekte und der Zusammensetzung des Gases auf der Retentatseite abhängig ist. Die Größe der Defekte beeinflusst die Transportmechanismen und damit die mögliche Trennwirkung der Membran, die Verteilung der Defekte und die retentatseitige Zusammensetzung des Gases wie viel Gas mit welcher Ausgangskonzentration auf die Permeatseite strömt. Mit anderen Worten ist die Produktgaszusammensetzung abhängig vom ortsabhängigen Trennkoeffizienten entlang der Membran (vgl. Gl. 2-3).

Bei den im Laborreaktor erreichten CH₄-Umsätzen und Austrittszusammensetzungen des Retentats (Tabelle 11), würde man unabhängig von der Defektverteilung bei den Verunreinigungen immer $x_{\text{CH}_4, \text{perm}} > x_{\text{CO}_2, \text{perm}} > x_{\text{CO}, \text{perm}}$ erwarten, da retentatseitig entlang der Membran immer $x_{\text{CH}_4, \text{ret}} > x_{\text{CO}_2, \text{ret}} > x_{\text{CO}, \text{ret}}$ vorliegt. Dies gilt insbesondere für Membranen, bei denen viskoser Fluss durch die Defekte dominiert, da dann keine Trennung stattfindet (vgl. Abschnitt 2.1.4.2). Ein in dieser Hinsicht interessantes Phänomen ist daher die Zusammensetzung des Permeatstroms einiger Membranen (s. Tabelle 13) bei denen sich über die gesamte Versuchszeit die erwartete Reihenfolge von CO- und CO₂-Gehalt umgekehrt hat

($x_{\text{CO,perm}} > x_{\text{CO}_2,\text{perm}}$) bzw. sogar kaum noch CO₂ im Permeatstrom detektierbar war (Membran 7). Einzig Membran 4 zeigte im Permeatstrom die erwartete Reihenfolge der Komponenten entsprechend der Zusammensetzung des Retentatstroms.

Tabelle 13: Übersicht über die gemessenen Verunreinigungen im H₂-Permeatstrom im MSR-Standardbetrieb bei kontinuierlicher Abtrennung

Membran	1	2	4	7
$x_{\text{H}_2,\text{perm}}$ [vol%]	99,8	99,7	99,9	>99,99
$x_{\text{CH}_4,\text{perm}}$ [ppm]	1300	1870	720	<50
$x_{\text{CO}_2,\text{perm}}$ [ppm]	230	450	210	<1
$x_{\text{CO,perm}}$ [ppm]	470	460	120	<10
$K_{x,\text{WGS}}$	125	174	809	667

Ein Versuch insbesondere den niedrigen CO₂-Anteil bei Membran 7 mit der Knudsen-Trennung zu erklären, scheitert am geringen Unterschied der molaren Massen von CO und CO₂ ($S_{\text{CO}_2/\text{CO}} = 1,25$ nach Gl. 2-15). Eine andere Erklärung könnte hingegen die Rückreaktion von CO₂ nach der WGS-Reaktion sein (Gl. III), wenn man davon ausgeht, dass der poröse Metallträger mit seiner Eisen-Chrom-Molybdän-Legierung als katalytisch aktive Oberfläche diene. Dies wäre insofern naheliegend, als dass in Hochtemperatur-Shiftreaktoren für die CO-Konvertierung robuste Eisen-Kupfer-Chrom-Katalysatoren eingesetzt werden¹⁶⁷. Die Gleichgewichtskonstante der WGS-Reaktion $K_{p,\text{WGS}}$ bei MSR-Standardbetrieb beträgt 2,564 bezogen auf die Membrantemperatur von 600°C. Setzt man die Partialdrücke bzw. molaren Anteile der Komponenten in Gl. 1-8 ein, ergeben sich für $K_{x,\text{WGS}}$ unter der Annahme, dass sich ca. dreimal so viel H₂O im Produktgas befand wie CH₄, deutlich größere Werte. Diese Werte sind insofern plausibel als dass sie ausdrücken, dass die Permeatzusammensetzungen durch die H₂-Abtrennung deutlich von der Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht der WGS-Reaktion abweichen. Offensichtlich war die Rückreaktion kinetisch limitiert, was an der begrenzten katalytisch aktiven Oberfläche des Trägers gelegen haben könnte. Der Gesamteffekt ist nur schwer zu quantifizieren, da je nach Defektverteilung der Gesamtleckagenstrom auf wenig (eine einzelne Pore) oder viel Trägeroberfläche (viele kleine Poren) verteilt wurde. Wenn die Vermutung jedoch stimmt, könnte es sich bei Membran 4 um eine Membran mit wenigen größeren Defekten gehandelt haben, so dass nur wenig aktive Oberfläche für die Rückreaktion zur Verfügung stand (erwartete Reihenfolge der permeatseitigen Molanteile der Verunreinigungen). Die Membranen 1 und 2 wären dementsprechend Membranen mit vielen kleinen Defekten gewesen.

Der beschriebene Effekt war im technischen MR von Tokyo Gas gemäß den angegebenen Verunreinigungen in Tabelle 2 nicht zu erkennen. Ursache hierfür könnte allerdings ein weniger stark katalytisch aktiver Träger gewesen sein. Dagegen sprechen die Erkenntnisse von Bao et al.¹⁶⁸ (2010), die den gleichen Effekt beim Einsatz von Pd/Al₂O₃-Kompositmembranen zur Abtrennung von H₂ aus Reformatgasgemischen beobachteten. Sie erklärten die unterschiedlichen CO/CO₂-Verhältnisse auf Retentat- (= 2,5) und Permeatseite (= ~1,5) mit der Katalyse der WGS-Reaktion durch die Pd-Schicht. Beim Betrieb der gleichen Membran in einem WGS-Membranreaktor fanden sie im Permeatstrom ein nahezu gleiches Verhältnis an CO- und CO₂-Verunreinigungen, obwohl retentatseitig der CO₂-Anteil stets größer als der CO-Anteil war. Auch dies führten die Autoren auf die von der Membran katalysierte WGS-Rückreaktion zurück.

3.4.4 Membranstabilität

Als Beurteilungskriterien der Membranstabilität im Betrieb in Bezug auf ihre Selektivität werden die N₂-Permeanz bzw. die Reinheit des Produktwasserstoffs während des MSR-Betriebs verwendet. Die folgende Tabelle 14 gibt eine Übersicht über die Betriebszeit der einzelnen Membranen in Bezug auf die durchgeführten Stabilitätstests in chronologischer Reihenfolge.

Tabelle 14: Übersicht über die für Stabilitätstests verwendeten Membranen in chronologischer Reihenfolge

Membran	Gesamt- betriebszeit	Betriebsarten	Temperatur- bereich	Stabilitätstest
1	~ 2200h	N ₂ , H ₂ , MSR	400 – 650°C	Temperatur- u. Atmosphärenwechsel, Temperaturzyklen
2	~ 200h	N ₂ , H ₂ , MSR	600°C	Temperaturzyklen, MSR-Langzeitbetrieb
4	~ 200h	N ₂ , H ₂ , MSR	600 – 700°C	MSR-Hochtemperatur
7	~ 430h	N ₂ , H ₂ , MSR	600 – 650°C	MSR-Langzeitbetrieb

Die lange Betriebsdauer mit Membran 1 lässt eine Aussage über die Stabilität der Membranen bei Temperatur- und Atmosphärenwechsel zu (s. Abschnitte 3.4.4.1 und 3.4.4.4). Die Auswirkung von Temperaturzyklen unter N₂-Atmosphäre, also der zyklischen thermischen Längenausdehnung in einem Fenster von 30 – 650°C Ofentemperatur, wurde mit den Membranen 1 und 2 untersucht (s. Abschnitt 3.4.4.2). Hochtemperaturversuche im MSR-Betrieb wurden mit Membran 4 durchgeführt, nachdem die Membran durch einen Stromausfall im MSR-

Standardbetrieb beschädigt worden war (s. Abschnitt 3.4.4.3). MSR-Langzeitbetrieb wurde mit den Membranen 2 und 7 durchgeführt (s. Abschnitt 3.3.5.1).

3.4.4.1 Temperatur- und Atmosphärenwechsel

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.3 wurden Temperatur- und Atmosphärenwechsel mit jeder Membran durchgeführt. Die ausführlichsten und längsten Tests dazu wurden jedoch mit Membran 1 durchgeführt, deren Ergebnisse hier präsentiert werden. Insgesamt wurde die Membran über einen Zeitraum von ca. 1600h fünf Temperatur- und Atmosphärenzyklen ausgesetzt. Eine Übersicht über den vollständigen Betrieb von Membran 1 gibt die folgende Abbildung 28.

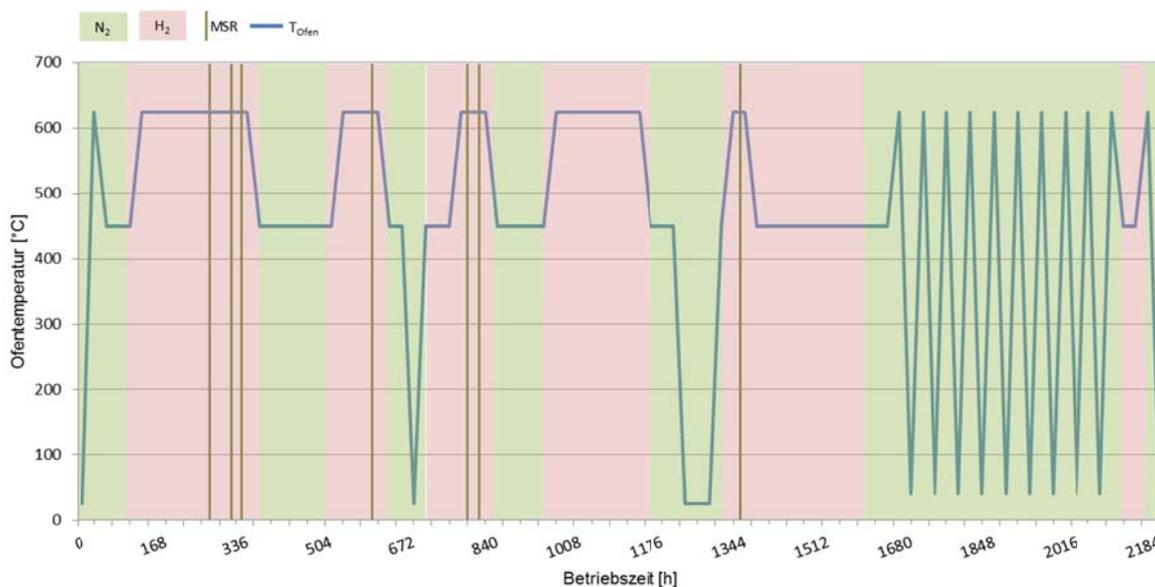


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Betriebs von Membran 1 inklusive Temperatur- und Atmosphärenwechsel, MSR-Betrieb bei Standardbedingungen

Ein Temperatur- und Atmosphärenzyklus bestand aus anfänglichem N₂-Betrieb (bei T_{Ofen} = 450°C), gefolgt von H₂-Betrieb (bei T_{Ofen} = 450 – 625°C) und abschließendem N₂-Betrieb (bei T_{Ofen} = 450°C), wobei während des H₂-Betriebs auch stundenweise MSR-Standardbetrieb durchgeführt wurde. Nach dem 2. und 4. Zyklus wurde die Anlage jeweils bis auf Raumtemperatur abgekühlt und wieder aufgeheizt. Während des H₂-Betriebs des 4. Zyklus kam es zur vollständigen Entleerung der H₂-Versorgungsflasche, so dass die Anlage für ca. zwei bis drei Stunden bei Umgebungsdruck betrieben wurde, bis die Wasserstoffversorgung wieder hergestellt war. Aufgrund dieser Unterbrechung wurde kein MSR-Betrieb durchgeführt, sondern der Zyklus sofort beendet. Nach dem 5. Zyklus und ca. 1600h Betrieb wurden

3 MSR im Labormaßstab

Temperaturzyklen unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt, welche die Gesamtbetriebszeit der Membran um weitere ca. 600h erhöhten. Diese werden im Abschnitt 3.4.4.2 erläutert. Nach den Temperaturzyklen, kam es aufgrund eines Leitungsbruchs in der Vorheizung zu einem abrupten Abfahren der Anlage, wodurch die Membran irreparabel beschädigt wurde. Die folgende Abbildung 29 fasst die Messwerte der N_2 -Permeanz (bei $T_M = 415^\circ C$), der H_2 -Permeanz (bei $T_M = 415^\circ C$ und $T_M = 600^\circ C$) sowie der Reinheit des H_2 -Produktstroms aller fünf Zyklen zusammen.

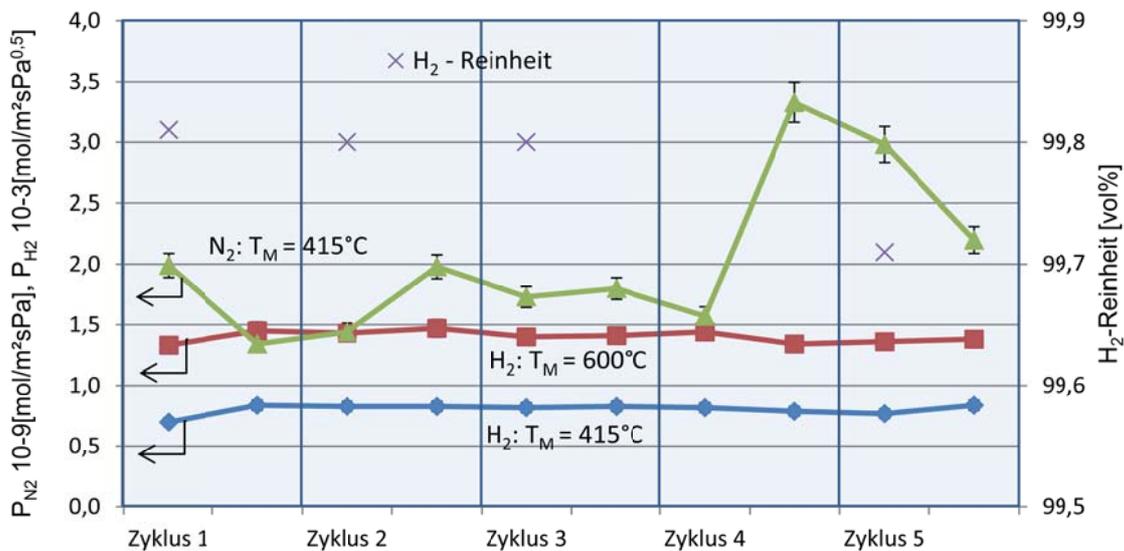


Abbildung 29: N_2 -, H_2 -Permeanzen und H_2 -Reinheit der Membran 1 während den Temperatur- und Atmosphärenzyklen

Jeder Parameter wurde pro Zyklus mindestens einmal zu Beginn und am Ende bestimmt (außer der H_2 -Reinheit, da der MSR-Betrieb pro Zyklus nur einmal durchgeführt wurde). Im ersten Zyklus lässt sich schwach die Formierungsphase (vgl. Abschnitt 3.4.1.1) bei der H_2 -Permeanz erkennen, die am deutlichsten bei der $415^\circ C$ -Kurve hervortritt. Insgesamt ist die H_2 -Permeanz über die Betriebszeit sehr stabil. Die mit der Blasenählermethode bestimmte N_2 -Permeanz schwankt deutlicher. Da es sich um Wiederholungsmessungen derselben Membran handelt und damit der Fehler bei der Membranfläche irrelevant wird, liegt der maximale Messfehler bei ca. 5% (vgl. Abschnitt 3.3.6). Die Schwankungen der Messwerte deuten daher auf eine Veränderung der Schicht und Defektstellen hin. Im Vergleich dazu ist die H_2 -Reinheit über die ersten 3 Zyklen sehr konstant und liegt bei ca. 99,8vol%. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Membran die ersten drei Zyklen unbeschadet überstanden hat. Eindeutig zu

erkennen ist der negative Einfluss der Unterbrechung der H₂-Versorgung auf die Dichtheit der Membran. Sie führt zu einer Verdopplung der N₂-Permeanz und auch zu einer Reduzierung der H₂-Reinheit im 5. Zyklus. Der negative Effekt scheint jedoch teilweise reversibel zu sein, da sich die N₂-Permeanz im Laufe des 5. Zyklus wieder dem alten Niveau annähert. Dazu passen auch die während den nachfolgenden Temperaturzyklen gemessenen N₂-Permeanzen bei ca. 415°C (vgl. Abschnitt 3.4.4.2 sowie Abbildung 30 im Anhang).

3.4.4.2 Temperaturzyklen in N₂-Atmosphäre

Mit Hilfe von Temperaturzyklen kann eine Aussage über die Stabilität der Membran bzgl. der thermischen Längenausdehnung getroffen werden. Dafür wurde die Laborapparatur wie beim Aufheiz- bzw. Abkühlprozess betrieben und die N₂-Permeanz über die GC-Methode bestimmt (s. Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2). Bei einer konstanten Druckdifferenz von ca. 2bar wurde die Ofentemperatur zwischen 30 und 650°C variiert, wobei die Toptemperatur für eine Stunde gehalten wurde. Der Permeatstrom wurde in Abständen von 15min analysiert. Analog zum Aufheizprozess kann die N₂-Permeanz schließlich über den mit dem Mikro-GC gemessenen N₂-Anteil im Ar-Strom und die bekannte Druckdifferenz berechnet werden (s. Abschnitt 3.3.2). Auf diese Art wurden mit Membran 1 über einen Zeitraum von gut 400h 17 Temperaturzyklen durchgeführt, die in der folgenden Abbildung 30 dargestellt sind.

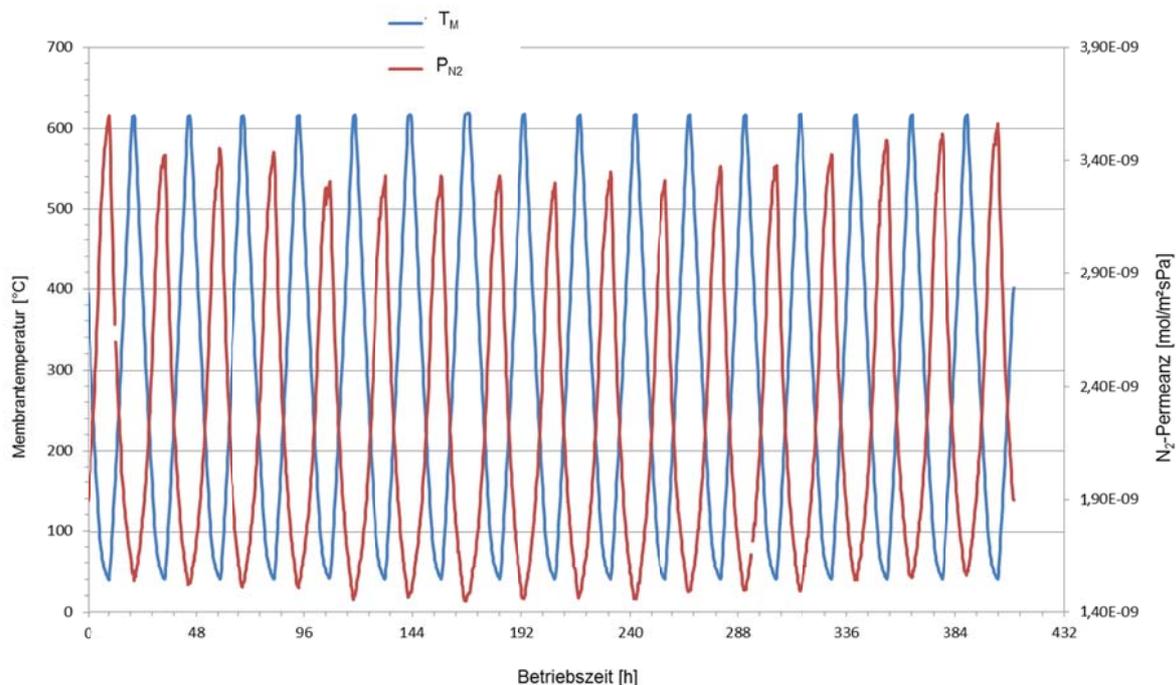


Abbildung 30: Temperaturzyklen unter N₂-Atmosphäre mit Membran 1

Man erkennt die beschriebene Temperaturabhängigkeit des Leckageflusses über die Membran (vgl. Abschnitt 2.1.4.2). Anhand der konstanten minimalen und maximalen Permeanzwerte (rote Linie) wird die Stabilität der Membran deutlich. Die leichten Schwankungen dieser Minima und Maxima lagen im Bereich der Messgenauigkeit. Die in den Temperaturzyklen bestimmten N_2 -Permeanzen stimmen sehr gut mit der N_2 -Permeanz überein, die zuvor bei 415°C nach dem 5. Temperatur- und Atmosphärenzyklus mit der Blasenählermethode bestimmt wurde ($P_{N_2} = \sim 2e^{-9} \text{ mol/m}^2\text{sPa}$). Mit Membran 2 wurden ebenfalls drei Temperaturzyklen ohne Veränderung der N_2 -Permeanz durchgeführt, deren Ergebnisse an dieser Stelle nicht ausführlicher dargestellt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse war keine zusätzliche Defektbildung bei den getesteten Membranen aufgrund zyklisch auftretender Temperaturwechsel zu erkennen.

3.4.4.3 Hochtemperaturstabilität

Ein kurzer Hochtemperaturstabilitätstest wurde mit Membran 4 durchgeführt, die infolge eines ungeplanten Abschaltvorgangs der Anlage mit Wasserstoff bei Raumtemperatur in Berührung kam. Infolgedessen verringerte sich die Produktgasreinheit bei Standardbedingungen von 99,9vol% Wasserstoff auf 99,0vol%, was verdeutlicht, wie wichtig ein kontrolliertes Herunterfahren einer technischen Anlage ist. Im Verlauf des Tests wurde die Membrantemperatur ausgehend von MSR-Standardbedingungen schrittweise von 600°C auf 650°C und 700°C erhöht, um zu testen, ob eine derartige Temperatur die Membran beschädigt. Die Betriebsdauer bei 600°C und 650°C betrug jeweils ca. 22h, bei 700°C ca. 5h. Die Wasserstoffreinheit verbesserte sich von 99,0vol% auf 99,3vol% und schließlich auf 99,5vol% bei 700°C (vgl. Abbildung 55 im Anhang), was wiederum gut mit den zuvor beschriebenen Temperaturabhängigkeiten des H_2 -Flusses und des Leckagestroms durch die Defektstellen in der Membran übereinstimmt (vgl. Abschnitt 2.1.4.2). Auf Basis dieser Ergebnisse lässt sich zumindest die Aussage treffen, dass Temperaturen von 700°C nicht automatisch zum sofortigen Totalausfall der Membran führen. Allerdings lässt die Betriebsdauer von wenigen Stunden bei 700°C noch keine verlässlichen Rückschlüsse auf das Langzeitstabilitätsverhalten der Membran bei diesen Bedingungen zu.

3.4.4.4 Intermetallische Diffusion

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, kann intermetallische Diffusion (IMD) zu einer Reduktion der H_2 -Permeabilität führen. Als indirektes Beurteilungskriterium der Membranstabilität in Bezug auf IMD dienten daher die gemessenen H_2 -Permeanzen während dem Betrieb (vgl. z. B.

Abbildung 29). Als direkter Nachweis für die wirksame Verhinderung von IMD durch die DBL wurde Membran 1 mittels Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, da diese die längste Gesamtbetriebszeit von allen eingesetzten Membranen hatte. Im Vorfeld der Untersuchung wurde vermutet, dass IMD im Adapterbereich des Membranrohres auftreten würde, da die Palladiumschicht an dieser Stelle direkt mit dem Metallträger in Berührung kommt. Abbildung 31 zeigt einen Querschliff des vollständigen Schichtsystems (grauer Metallträger, dunkelgraue DBL, weiße Pd-Schicht) aus der Mitte des Membranrohres. Darin zu sehen ist die Strecke des durchgeführten EDX-Linienscans.

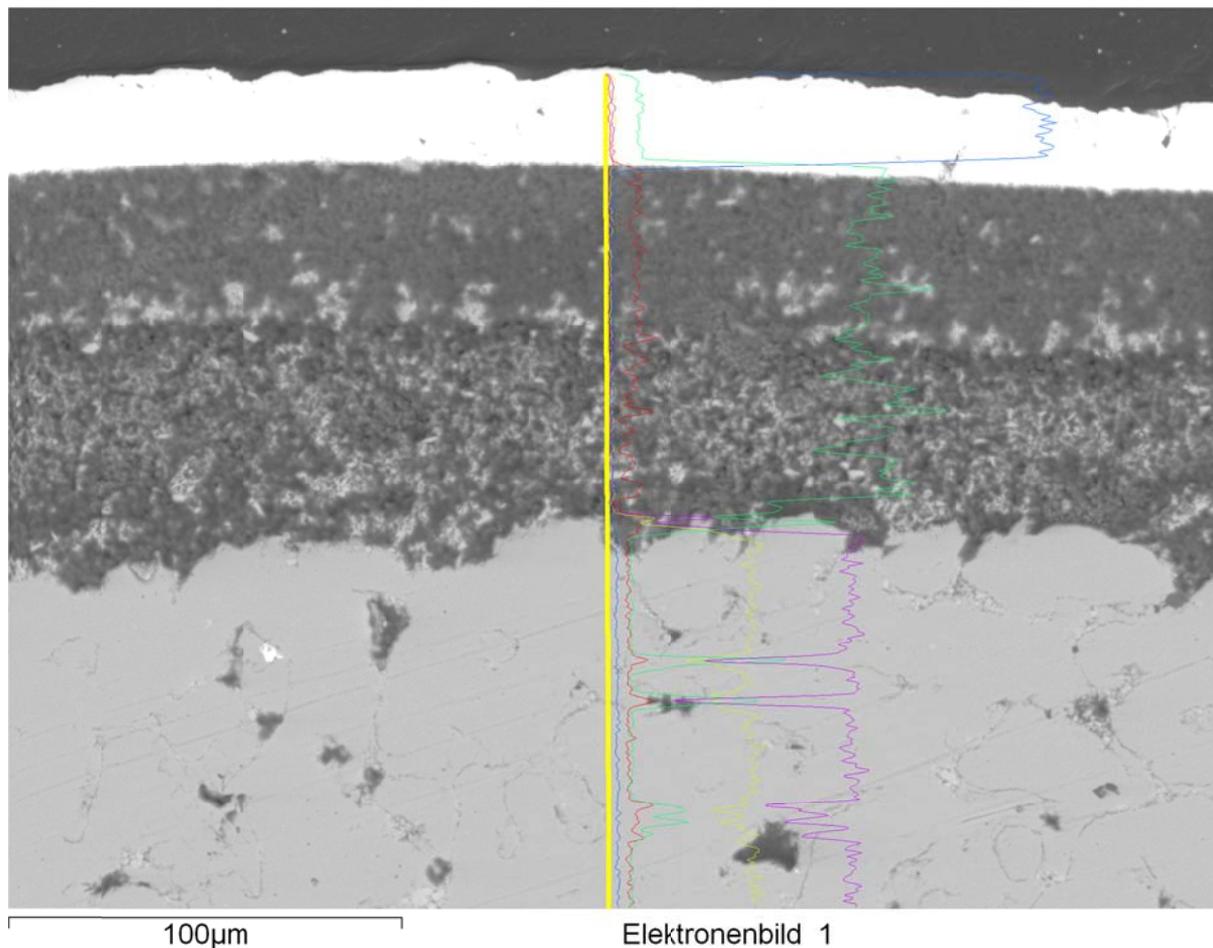


Abbildung 31: REM-Querschliff von Membran 1 mit vollständigem Schichtsystem und EDX-Scan

Die Graphen in Abbildung 32 zeigen das zugehörige EDX-Signal der Hauptbestandteile des Trägers (Eisen und Chrom) und der DBL (Zirkonium) sowie des Palladiums. Deutlich sind die scharfen Abgrenzungen der Signale der einzelnen Elemente entlang des Scans zu erkennen. Das geringe Signal der Komponenten im Bereich der jeweils anderen (z. B. Pd im Bereich des Trägers) kann als Grundrauschen gesehen werden, so dass IMD in diesem Bereich

ausgeschlossen werden kann. Am Signal des Zirkoniums ebenfalls gut zu erkennen, ist die unschädliche Infiltration der DBL in den porösen Metallträger.

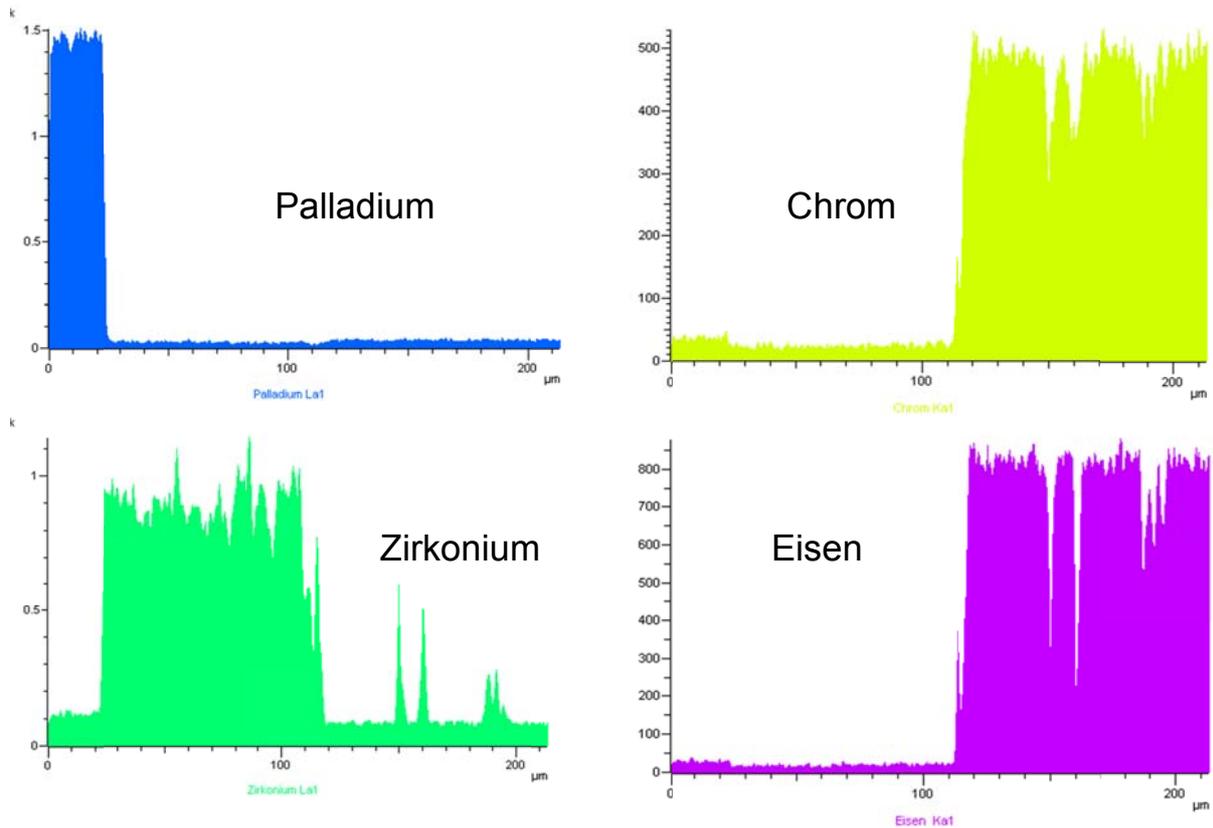


Abbildung 32: EDX-Signal der Hauptkomponenten der einzelnen Schichten vom EDX-Scan in Abbildung 31

Abbildung 33 zeigt einen Längsschliff des Adapterbereichs wo die Pd-Schicht direkt auf dem dichten ITM-Träger aufliegt. Darin ist ebenfalls die Strecke eines durchgeführten EDX-Linienscans zu erkennen. Die Graphen von Abbildung 34 zeigen das zugehörige EDX-Signal der Trägerbestandteile (Eisen, Chrom und Molybdän) sowie des Palladiums. Auf dem REM-Bild links könnte man aufgrund der unscharfen Grenze von Pd-Schicht und Träger einen Hinweis auf IMD vermuten. Hinzu kommt, dass das Pd-Signal noch im Bereich der Pd-Schicht abnimmt und jene von Eisen und Chrom zunehmen. Auch das Grundsignal von Eisen und Chrom ist bei diesem Scan im Bereich der Pd-Schicht deutlich höher als in Abbildung 32.

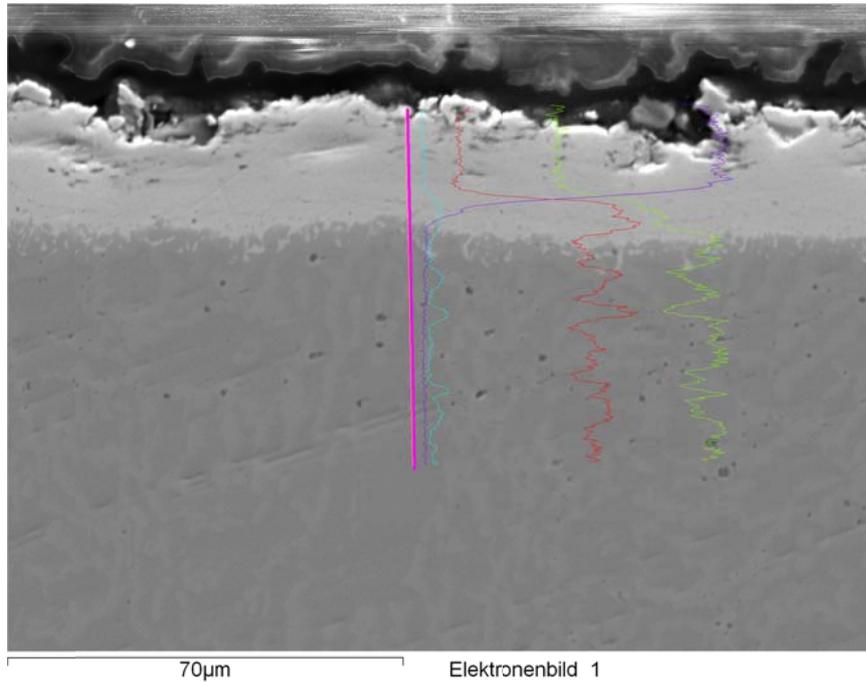
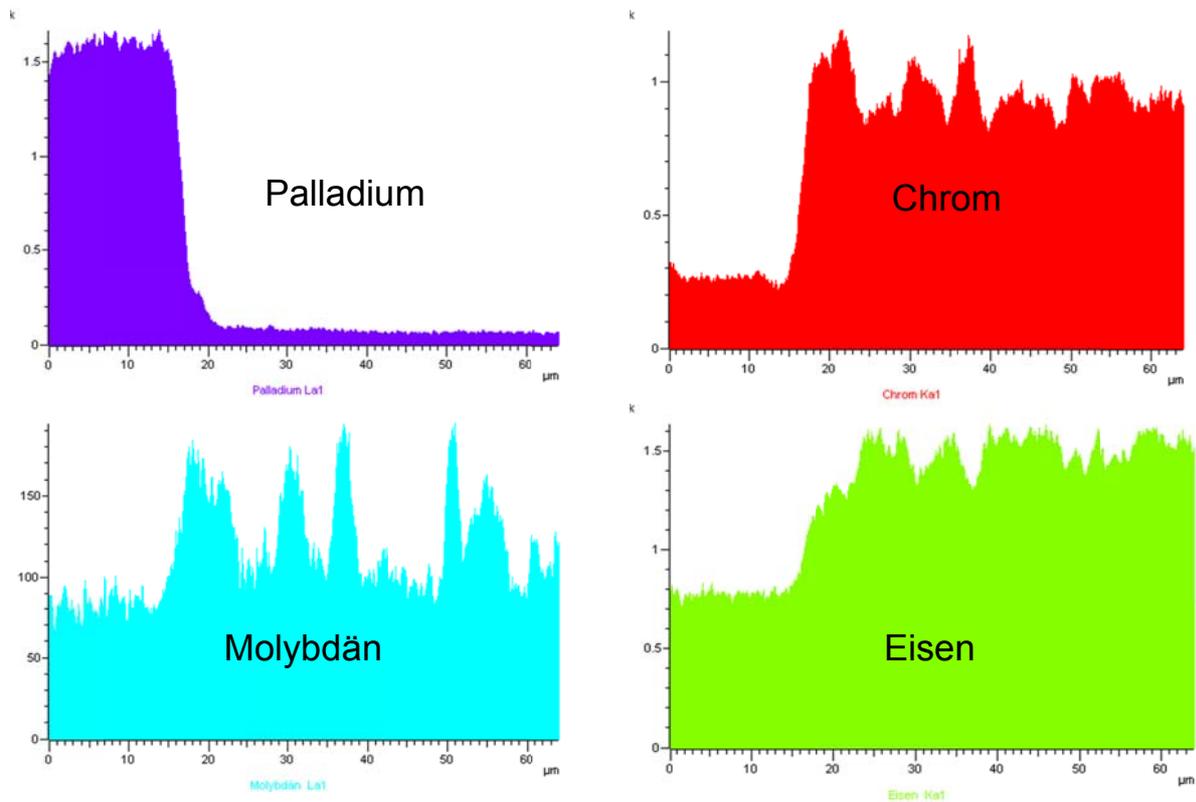


Abbildung 33: REM-Längsschliff von Membran 1 am Adapter ohne DBL mit EDX-Scan



Es ist daher davon auszugehen, dass bei dieser Membran während des Betriebs im Adapterbereich IMD aufgetreten ist. Mit anderen Worten kann auf Basis dieser Untersuchung bestätigt werden, dass IMD-Effekte durch die DBL wirksam verhindert wurden. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von Huang und Dittmeyer⁴⁴ (2007), die IMD bei ihren Pd/SS-Präparaten bereits nach sieben bzw. 23 Tagen Betrieb bei 600°C in Wasserstoffatmosphäre nachweisen konnten.

3.4.4.5 MSR-Langzeitbetrieb

Da der MSR-Langzeitbetrieb mit Membran 2 nur im Standardbetrieb durchgeführt wurde (Ergebnisse s. in Tabelle 11), werden an dieser Stelle nur die Ergebnisse von Membran 7 inklusive der Parametervariationen präsentiert. Die folgende Abbildung 35 fasst die Ergebnisse der Variation der Betriebsparameter nach Tabelle 10 zusammen.

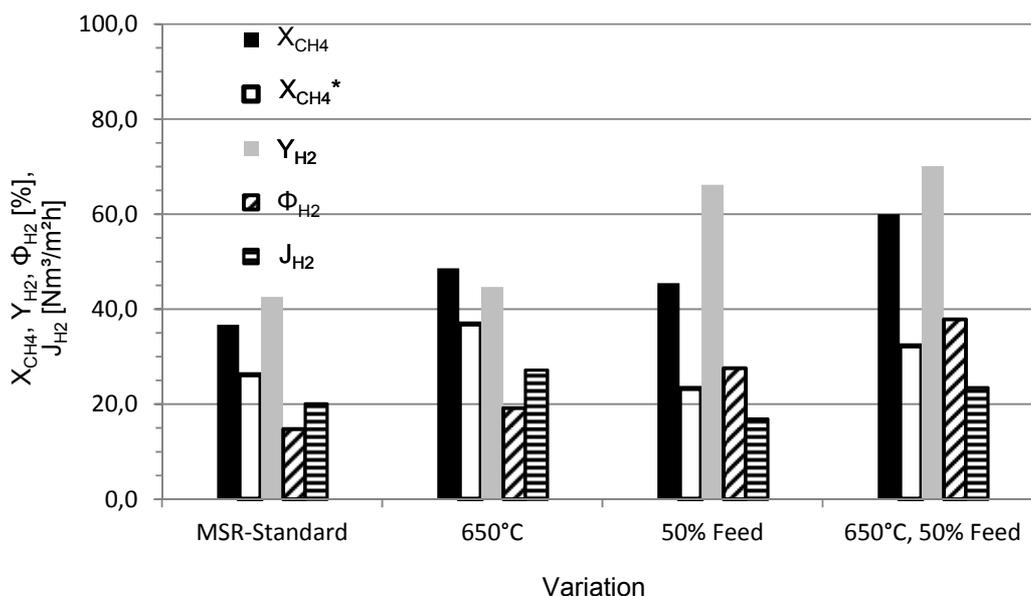


Abbildung 35: Ergebnisse des MSR-Langzeitbetriebs mit Membran 7 (PVD/ELP), *berechneter GG-Umsatz ohne H₂-Abtrennung, Betriebsbedingungen s. Tabelle 10

Im Vergleich zum Standardpunkt erhöhten sich durch die Anhebung der Temperatur alle Zielparameter ($X_{CH_4} = 48,6\%$, $Y_{H_2} = 44,7\%$ und $\Phi_{H_2} = 37,9\%$). Auch die Reduktion des CH₄-Feeds und das damit verbundene geringere V_{CH_4}/A_M führte zu einem höheren CH₄-Umsatz (45,5%), einer höheren H₂-Abtrenneffizienz (66,2%) und zu einer größeren Ausbeute (27,6%). Der Umsatz war fast doppelt so hoch wie im thermodynamischen Gleichgewicht. Die damit verbundene Reduktion der H₂-Flussdichte bestätigte die Ergebnisse von Lin et al.¹⁵², dass für

eine gegebene Membranfläche ein Kompromiss zwischen der Maximierung von Wasserstoffausbeute und H₂-Output getroffen werden muss. Erwartungsgemäß wurden der höchste Umsatz (60,0%), die höchste H₂-Abtrenneffizienz (70,1%) und damit die höchste H₂-Ausbeute (37,9%) durch die Kombination aus niedrigem Feed und hoher Temperatur erzielt. Die Ergebnisse stimmen mit den Ausführungen in Abschnitt 2.4.5 überein. Insgesamt erreichte Membran 7 über die gesamte Versuchsdauer von 430h eine H₂-Reinheit von >99,95vol% (s. Abbildung 36).

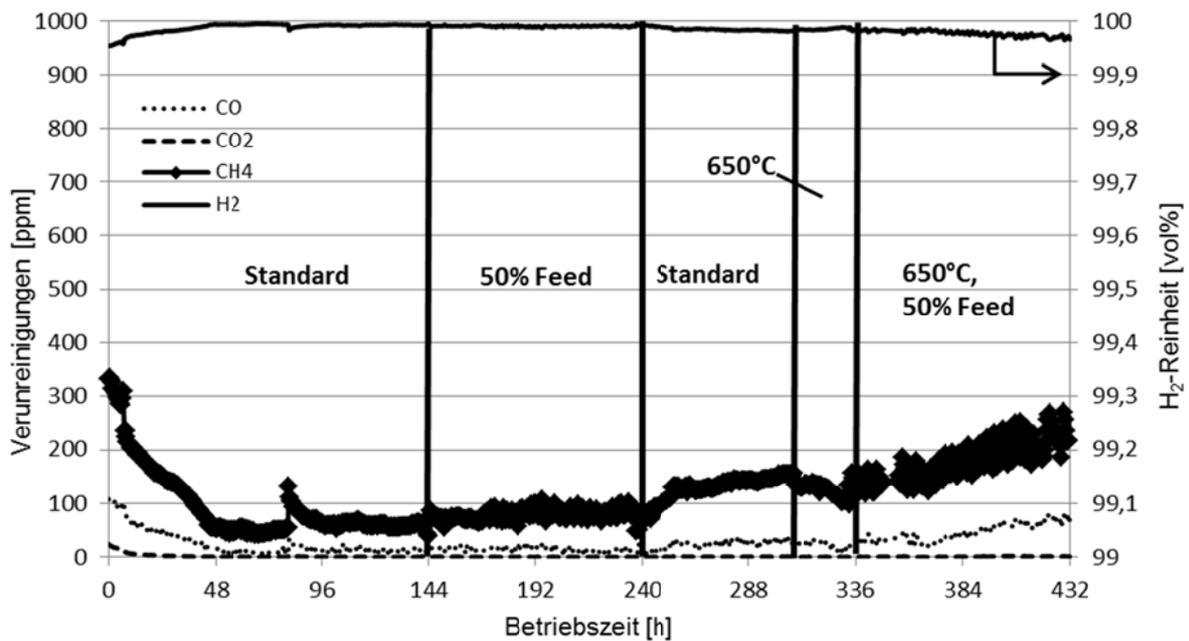


Abbildung 36: H₂-Reinheit und Verunreinigungen im Permeatstrom im MSR-Langzeitbetrieb mit Membran 7

Die anfängliche Abnahme der Verunreinigungen deutet noch auf eine Verbesserung der Selektivität bzw. des Trennfaktors während der Formierungsphase hin (vgl. Abschnitte 3.4.1.1 und 3.4.2). Leider konnte der leichte Anstieg an Verunreinigungen gegen Ende der Betriebsdauer nicht näher untersucht werden, da es durch ein Auslösen der Sicherheitsabschaltung zum ungeplanten Abfahren im MSR-Betrieb und zur Zerstörung der Membran kam. Es ist daher nicht klar, ob es sich um den Beginn der Degradierung der Membran oder einen anderen Effekt handelte. Mit Sicherheit kann jedoch die Aussage getroffen werden, dass die Membran bei MSR-Standardbedingungen über einen für den Labormaßstab langen Zeitraum ohne Probleme betrieben werden konnte.

3.5 Zusammenfassung und Fazit der Laborergebnisse

Auf Basis dieser Laborergebnisse erscheint der Einsatz beider Membrantypen in einem technischen Membranreformer möglich und sinnvoll. Im Einzelnen können folgende Punkte zusammenfassend genannt werden:

- Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die untersuchten Membranen eine für Pd-Kompositmembranen sehr gute H_2 -Permeabilität besitzen. Die Permeabilität der PVD/ELP-Membranen ist ca. 15% höher als die der PVD/EP-Membranen (vgl. Abschnitt 3.4.1.2).
- Die Membranen zeigen eine Formierungsphase, in welcher sich die Pd-Schicht verändert. Diese ist bei den PVD/EP-Membranen stärker ausgeprägt und muss bei der Inbetriebnahme einer technischen Anlage berücksichtigt werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Membranen in dieser Phase anfälliger für Degradationseffekte sind (vgl. Abschnitt 3.4.1.1).
- Die idealen H_2/N_2 -Selektivitäten bzw. H_2/C -Trennfaktoren der hier untersuchten Membranen reichten nur in Einzelfällen aus, um eine H_2 -Reinheit von 99,95vol% zu erzeugen (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die beste H_2 -Reinheit von >99,95vol% wurde mit einer PVD/ELP-Membran erreicht.
- Vollständig formierte Membranen zeigen eine gute Robustheit gegenüber Temperatur- und Atmosphärenwechsel (vgl. Abschnitt 3.4.4.1) sowie gegenüber zyklischer thermischer Ausdehnung in einem Temperaturfenster von Raum- bis Betriebstemperatur (vgl. Abschnitt 3.4.4.2).
- MSR-Langzeitbetrieb unter den favorisierten Betriebsbedingungen eines technischen Membranreformers konnte erfolgreich über mehrere hundert Stunden ohne signifikante Änderungen in der H_2 -Produktreinheit durchgeführt werden (vgl. Abschnitt 3.4.4.5). Weitere Untersuchungen bzw. längere Laufzeiten, insbesondere bei 650°C, sind hier jedoch sinnvoll.
- Die keramische Diffusionsbarriere verhindert wirksam intermetallische Diffusionseffekte und eine dadurch hervorgerufene Reduktion der H_2 -Transportfähigkeit der Membran.

Obwohl die H₂-Produktreinheit ein wesentliches Kriterium für die spätere Anwendung ist, ist sie für die Entwicklung eines technischen Membranreformers zunächst nebensächlich, da sie wesentlich von der Produktionsqualität der Membran abhängt. In den folgenden Abschnitten wird daher angenommen, dass die Membran nach weiterer Optimierung die erforderlichen Reinheiten erfüllt.

4 Scale-up – Modularisierung und Membranintegration

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebene langjährige Forschung mit tubularen Pd-Kompositmembranen im Labormaßstab hat bis zum heutigen Zeitpunkt nicht zu technisch relevanten Entwicklungen von Membranreformern geführt, im Gegensatz zur Entwicklung von Tokyo Gas mit planaren Kompositmembranen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Nach der Eingrenzung der Betriebsparameter für den technischen MR in Kapitel 2.4 und der experimentellen Bestätigung der Einsatztauglichkeit der entwickelten Pd-Kompositmembran bei diesen Bedingungen in Kapitel 3, wird in diesem Kapitel eine Möglichkeit der Integration der Membranen für die Hochskalierung in den technischen Maßstab untersucht. Die Versuche mit einzelnen Membranrohren im Labormaßstab haben die Vorteile des metallischen Trägers gegenüber einem keramischen Träger verdeutlicht, denn die Verbindung der Membranrohre mit einer 6mm Rohrleitung für den Einbau in den Laborreaktor konnte einfach und reproduzierbar gasdicht hergestellt werden. Der Integration der Membranrohre in den Reaktor im größeren Maßstab steht damit aus verbindungstechnischer Sicht nichts entgegen. Die zentrale Aufgabe ist dabei die Integration von einer genügend großen Membranfläche in die Reaktionszone, um eine ausreichende Abtrennkapazität des Reformers zu gewährleisten. Dafür sollen die im Rahmen des Projekts entwickelten kurzen Membranen zukünftig bei gleichbleibendem Durchmesser verlängert werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, das aus Gründen des Knowhow-Schutzes die genauen Dimensionen des technischen Konzepts in dieser Arbeit nicht preisgegeben werden können.

4.1 Vorüberlegungen

Die Integration der Membran in den Reaktionsraum und damit der mögliche Kontakt der Membran mit der Katalysatorschüttung erfordern im technischen Maßstab und realem Betrieb besondere Maßnahmen. Durch die größere thermische Ausdehnung des Reformerrohrs im Vergleich zur Katalysatorschüttung (Volumenvergrößerung) verändern die Katalysatorpellets während des Aufheizvorgangs ihre Position. Bei anschließender Abkühlung und erneuter Volumenverringern kehren sie nicht zwangsläufig in die ursprüngliche Position zurück. Durch Wiederholung des Vorgangs wird die Katalysatorschicht im Vergleich zur Erstbefüllung verdichtet, wobei die Katalysatorpellets Druck auf die Membran ausüben. Die Membran muss daher für den technischen Betrieb wirksam vor diesen mechanischen Kräften geschützt werden. Dies ist ein elementarer Unterschied zu den in der Literatur beschriebenen Laborversuchen, da

diese meist ohne besondere Vorkehrungen zum Schutz der Membran im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt wurden und kürzere Laufzeiten als von kommerziellen Anlagen erwartet werden.

Für tubulare Membranen ist die einfachste und häufigste Konfiguration von Membran und Reaktionsrohr die Rohr-in-Rohr-Geometrie, die in den meisten Laborreaktoren aber auch in der "bench-scale" Apparatur von ECN verwendet wird (vgl. Abschnitt 2.2.2). Sie hat den Nachteil eines geringen Membranoberfläche-zu-Reaktorvolumen-Verhältnisses (A_M/V_R -Verhältnis), weshalb diese Geometrie eine hohe intrinsische Abtrennkapazität (hohe H₂-Permeanz) der Membran voraussetzt. Die einzige Möglichkeit bei dieser Geometrie die Membranfläche zu variieren, ist die Membranlänge zu verändern. Eine weitere Variante ist die Rohr-in-Mantel-Geometrie, wie sie auch bei Rohrbündelwärmetauschern verwendet wird. Dabei werden mehrere Membranrohre in ein Reaktionsrohr integriert. Der MISR von Shell (vgl. Abschnitt 2.2.4) oder das Hysep-Modul von ECN (vgl. Abschnitt 2.2.2) basieren auf dieser Variante. Aufgrund der geplanten Dimensionen der Membran (lange, dünne Membranrohre) bot sich auch hier die Bündelung der einzelnen Membranrohre zu Membranmodulen an, die dann als Ganzes in ein Reaktionsrohr integriert werden.

4.2 Membranmodulkonzept 1.0

Das anfängliche Integrationskonzept mit Rohr-in-Mantel-Geometrie, Membranmodulkonzept 1.0, lässt sich anhand von Abbildung 37 beschreiben. Die einzelnen Membranrohre werden ringförmig auf einer Platte angeordnet, die gleichzeitig als Sammler für den abgetrennten Wasserstoff dient. In der Mitte des Sammlers ist eine gasdichte Rohrleitung angebracht, die mit

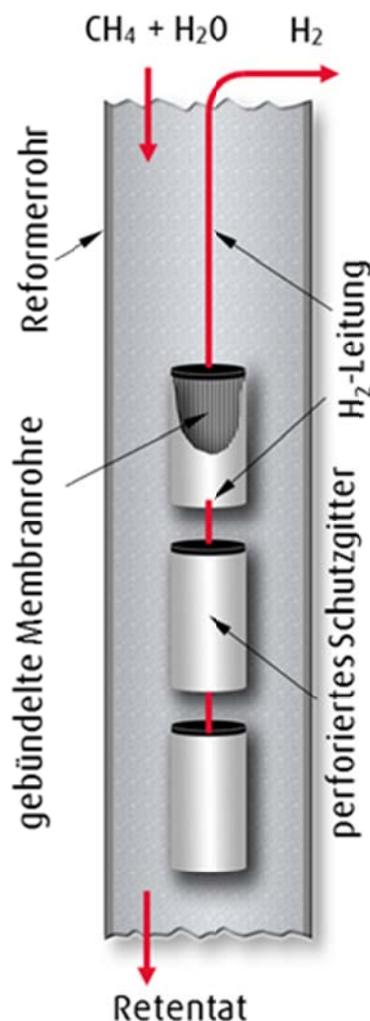


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Integration der Membranrohre in ein Reformrohr (Modulkonzept 1.0)

einem weiteren Sammler mit Membranrohren verbunden werden kann. Der erste Sammler besitzt ebenfalls eine Rohrleitung, um den abgetrennten Wasserstoff aus dem Reaktionsrohr zu leiten. Diese Leitung dient zusätzlich als Aufhängung der gesamten Abtrenneinheit. Um den Ring aus Membranrohren wird ein gasdurchlässiges, perforiertes Schutzblech (Schutzgitter) angebracht, so dass die Membranen von mechanischer Einwirkung der Katalysatorschüttung geschützt sind. Die ringförmige Anordnung der Membranrohre und die konzentrische Lage der gesamten Abtrenneinheit im Reaktionsrohr ähneln einem einzelnen großen Membranrohr, welches mit dem Reformrohr in einer Rohr-in-Rohr-Konfiguration angeordnet ist. Die Modularisierung entspricht somit im Prinzip einer Kombination von Rohr-in-Rohr- und Rohr-in-Mantel-Geometrie. Neben der konstruktiven Ausarbeitung der Membranmodule war zunächst zu klären wie viel Membranfläche in ein Reformrohr integriert werden muss, um hohe H_2 -Ausbeuten zu erzielen und wie viele Reformerrohre benötigt werden, um die gewünschte Kapazität von $\sim 50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ zu erreichen. Für die Beantwortung dieser Fragen wurde ein einzelnes Reformrohr mit integrierter Membran simuliert. Für die Simulation stand ein entsprechendes Reaktormodell zur Verfügung, welches bereits vor Beginn dieser Arbeit von der Abteilung ENCP1 in der gleichungsbasierten Simulationssoftware gProms* erstellt wurde. Dieses Modell

* gProms® ModelBuilder 3.4.0, Process System Enterprise Limited

wurde für erste Berechnungen verwendet und im späteren Verlauf entsprechend des in dieser Arbeit entwickelten Konzepts für die Membranintegration und der experimentell geschaffenen Datengrundlage modifiziert.

4.3 Modellierung des Modulkonzepts 1.0 in gProms

Einige theoretischen Arbeiten der Vergangenheit haben gezeigt, dass eindimensionale, isotherme Reaktormodelle prinzipiell genügen, um einen MR im Labormaßstab zu simulieren (Shu et al.³⁷, 1994; Barbieri und di Maio¹⁶⁹, 1997). Kim et al.¹⁷⁰ (1999) hingegen schlugen ein nicht-isothermes Reaktormodell vor, bei dem sie sowohl den Wärmeübergang an der Reaktorwand als auch den Druckverlust über die Katalysatorschüttung berücksichtigten. Dadurch gelang es ihnen, die experimentellen Ergebnisse von Shu et al.³⁷ besser abzubilden. Die Modellierung von Reaktoren mit größeren Dimensionen sollte aufgrund der starken Endothermie der MSR-Reaktion und den damit verbundenen Temperaturgradienten sowie den durch die H₂-Abtrennung zu erwartenden Konzentrationsgradienten mit einem zweidimensionalen, nicht-isothermen Modell erfolgen¹⁷¹.

4.3.1 Modellgeometrie

Das im Abschnitt 4.2 kurz erläuterte Konzept 1.0 der Membranintegration wurde als ein großes, konzentrisch angeordnetes, zylindrisches Membranrohr im Reaktionsrohr mit der Katalysatorschüttung im Ringspalt modelliert (rotationssymmetrisches Ringspaltmodell, vgl. Abbildung 38).

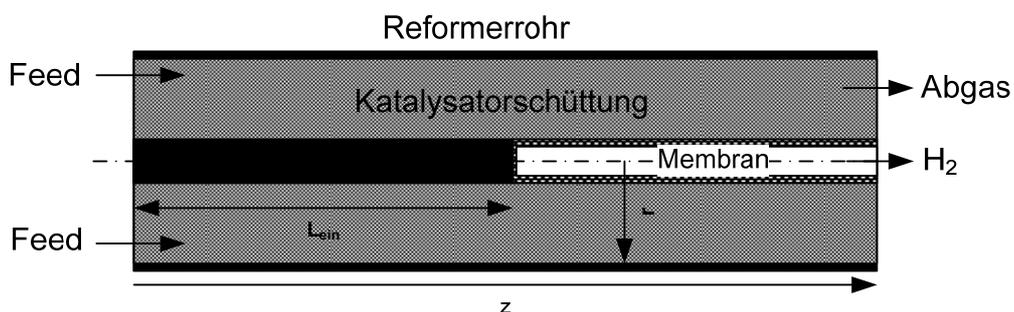


Abbildung 38: Modellgeometrie eines Reformerrohrs mit integrierter Membran

Die Dimensionen konnten im Modell durch den Reformerrohrradius R , die Reformerrohrlänge L_R , den Membranrohrradius r_M sowie das Verhältnis von Membran- zu Reformerrohrlänge

(L_M/L_R) variiert werden. Die Membranlänge wurde demnach über die Reformerröhlänge und das Verhältnis L_M/L_R bestimmt. Die Einlauflänge L_{ein} vor der Membran wurde zum Aufbau eines ausreichenden H_2 -Partialdrucks zur Verhinderung von H_2 -Rückpermeation angepasst (vgl. Abschnitt 2.4.5.4). Für die Simulation eines Reformerrohrs ohne Membran und H_2 -Abtrennung wurde der Membrandurchmesser gleich null gesetzt. Das Schutzgitter wurde vernachlässigt, wodurch der Ringspalt der Modellgeometrie dem realen Ringspalt entsprach.

4.3.2 Modellannahmen

Das heterogene Reaktionssystem aus Feststoffkatalysator und Gasphase wurde als pseudo-homogenes System mit Berücksichtigung der Pelletunterkühlung aufgrund der starken Endothermie der MSR-Reaktion modelliert. Die Katalysatorpartikel der Schüttung werden als Kugeln mit einem äquivalenten Verhältnis von Volumen zu Oberfläche betrachtet. Der hydraulische Durchmesser dieser als „kugelförmigen“ Pellets berechnet sich nach Gleichung 4-1.

$$d_p = \frac{6V_p}{A_p} \quad 4-1$$

Darin sind V_p und A_p Pelletvolumen bzw. –oberfläche (vgl. Tabelle 7). Des Weiteren basiert das Modell auf folgenden Annahmen:

- Plugflow in axialer Richtung (ausschließlich konvektiver Wärme- und Stofftransport, keine axiale Dispersion),
- konvektiver und diffusiver Wärme- und Stofftransport in radialer Richtung,
- keine Nebenreaktionen, nur MSR- und WGS-Reaktion finden statt (vgl. Abschnitt 1.1),
- die Membran besitzt keine Defekte und transportiert ausschließlich H_2 (ideale Membran).
- der Druckverlust auf der Permeatseite ist vernachlässigbar klein (konstanter Permeatdruck über die gesamte Membranlänge).

4.3.3 Modellimplementierung

Das Reaktormodell wurde in gProms mit einer Diskretisierung durch finite Differenzen implementiert. Die axiale Koordinate z wird durch die Reformerrohrlänge, die radiale Koordinate r durch den Ringspalt (R , r_M) begrenzt. Da die Erstellung des Reaktormodells nicht Teil dieser Arbeit war, wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet. Eine ausführliche Beschreibung eines zweidimensionalen, pseudo-homogenen Reaktormodells ist z. B. bei Drioli und Barbieri¹⁷² (2011) zu finden.

Unter Berücksichtigung der Modellannahmen lauten Massen- (Gl. 4-2) und Energiebilanz (Gl. 4-3) im stationären Fall wie folgt:

$$\frac{\partial(u\rho W_i)}{\partial z} = D_r \left(\frac{\partial^2 \rho W_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \rho W_i}{\partial r} \right) + M_i \sum_{j=1}^n (v_{i,j} R G_j) \quad 4-2$$

Die Änderung der Massenstromdichte von Komponente i in Strömungsrichtung z ist gleich der Teilchenzahl, welche das Volumenelement pro Zeiteinheit in radialer Richtung verlassen oder durch Reaktionen gebildet oder verbraucht werden.

$$\frac{\partial(u\rho c_p T)}{\partial z} = \lambda_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_{gs} \quad 4-3$$

Die Enthalpieänderung in Strömungsrichtung z entspricht dem radialen Wärmestrom durch Konvektion und Wärmeleitung sowie dem Wärmestrom von der Gasphase zum Katalysatorpellet Q_{gs} . Der Wärmestrom Q_{gs} resultiert aus der Reaktionsenthalpie, die für die in Summe endotherm ablaufenden Reaktionen benötigt wird. Der Wärme- und Stofftransport in radialer Richtung wurde mit Hilfe von effektiven radialen Transportkoeffizienten (λ_r , D_r) berücksichtigt, die mit geeigneten Methoden berechnet wurden¹⁷³. Massen- und Energiebilanz wurden mit Hilfe der idealen Gasgleichung und der folgenden thermischen Zustandsgleichung stationär gelöst.

$$h_{i,T2} = h_{i,T1} + \int_{T1}^{T2} c_{p,i} dT \quad 4-4$$

Die partiellen spezifischen Enthalpien h_i der Komponenten i zur Berechnung der Wärmeströme wurden durch Integration der Wärmekapazität $c_{p,i}$ der Komponenten i über das Temperaturintervall berechnet. Der Druckverlust in Strömungsrichtung z wurde durch die

4 Scale-up – Modularisierung und Membranintegration

Gleichung von Ergun (Gl. 4-5)¹⁷⁴ unter Verwendung des hydraulischen Pelletdurchmessers d_p berücksichtigt.

$$-\frac{dp}{dz} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon_{Bett})^2}{\varepsilon_{Bett}^3} \cdot \frac{\eta \cdot u}{d_p^2} + 1,75 \cdot \frac{(1-\varepsilon_{Bett})}{\varepsilon_{Bett}^3} \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{d_p} \quad 4-5$$

Die benötigten Stoffdaten des Fluids, also die Viskosität η , die Wärmekapazität c_p und die Wärmeleitfähigkeit λ wurden nach den Mischungsregeln für Gasmischungen aus den Reinstoffkorrelationen (DIPPR-Gleichungen*) berechnet¹⁷³. Die lokalen Wärmeübergangskoeffizienten wurden mit geeigneten Korrelationen aus dem VDI-Wärmeatlas¹⁷⁵ bestimmt.

4.3.3.1 Reaktionskinetiken

Für die Simulation von Membranreformern wurde in der Literatur häufig der komplexere kinetische Ansatz von Xu und Froment^{176,177} (1989) verwendet, bei dem auch die Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt wird (Langmuir-Hinshelwood-Ansatz). Diese haben in umfangreichen Untersuchungen intrinsische und effektive Kinetiken an einem Ni/MgAl₂O₄-Katalysator zum Reaktionssystem der katalytischen Dampfreformierung von Methan bei Temperaturen von 500 – 575°C und Drücken von 3 – 15bar bestimmt. Für ihren eigenen Ansatz, der auf dem Modell von Xu und Froment aufbaut, haben Hou und Hughes¹⁷⁸ (2001) intrinsische Kinetikparameter für einen 15 – 17%igen Ni/ α -Al₂O₃-Katalysator erhalten. Sie führten ihre Versuche bei Temperaturen von 325 – 550°C und Drücken von 1 – 6bar durch.

In dem in dieser Arbeit verwendeten gProms-Modell wurden für die beiden betrachteten Reaktionen (MSR- und WGS-Reaktion) folgende einfache reaktionskinetische Ansätze implementiert:

$$RG_{MSR} = k_{0,MSR} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,MSR}}{RT_P}\right) \cdot \left(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{p,MSR}}\right) \quad 4-6$$

$$RG_{WGS} = k_{0,WGS} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,WGS}}{RT_P}\right) \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{p,WGS}}\right) \quad 4-7$$

Darin sind RG_{MSR} und RG_{WGS} die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen und T_P die Temperatur der Katalysatorpellets. Die im Reaktormodell verwendeten effektiven

* Gleichungen des Design Institute for Physical Properties zur Korrelation der Temperaturabhängigkeit verschiedener Stoffdaten

Kinetikparameter der Reaktionen, der Stoßfaktor $k_{0,j}$ und die Aktivierungsenergie $E_{a,j}$, stammten zunächst aus dem Jahr 1981 für damalige Dampfreformierungskatalysatoren (LE-interne Parameter). Im Rahmen experimenteller Untersuchungen von Bartesch¹⁷⁹ (2011) bei LE wurden neue Kinetikparameter für die obigen Ansätze u. a. mit 3 – 5mm großen Bruchstücken verschiedener kommerzieller Ni/Al₂O₃-Katalysatoren in einem Rohrreaktor gewonnen. Darunter war auch der im Abschnitt 3.2.2.3 beschriebene Katalysator, der im Rahmen dieser Arbeit jedoch in Form zylindrischer Pellets im Labormembranreformer eingesetzt wurde. Da sich die Katalysatoren laut Hersteller nur durch ihre Trägergeometrie unterscheiden, ist davon auszugehen, dass sie die gleichen grundlegenden Eigenschaften (z. B. Ni-Gehalt, Porosität, spezifische Oberfläche) besitzen. Bartesch führte seine Messungen bei Temperaturen von 500 – 700°C, Drücken von 15 – 30bar(g), D/C-Verhältnissen von 1,2 – 4,0 und unterschiedlichen GHSV (8000 – 16000h⁻¹) durch. Die Variationen der Betriebsbedingungen liegen damit genau im Bereich der im Abschnitt 2.4.6 beschriebenen Betriebsbedingungen eines Membranreformers. Da sich effektive Kinetikparameter aufgrund von Stofftransporteffekten (z. B. Porendiffusion) mit den Betriebsbedingungen ändern, erscheint die Verwendung dieser Kinetikparameter und -ansätze für diese Arbeit sinnvoll, solange der entsprechenden Bereich der Betriebsbedingungen nicht verlassen wird. Die Parameter unterliegen dem Knowhow-Schutz von LE und können nicht preisgegeben werden. Grundsätzliche Simulationen können jedoch auch mit den anfangs erwähnten veröffentlichten Kinetikansätzen und -parametern durchgeführt werden.

In einer eigenen kurzen Versuchsreihe ohne Membran mit einem vergleichbaren Versuchsaufbau wie Bartesch wurde die Temperatur bei einem Druck von 16bara, einem D/C von 3 und einer GHVS von 8000h⁻¹ zwischen 600 und 700°C variiert. Als Standardtemperatur

Tabelle 15: Vergleich der Labormessdaten (Exp.) mit Simulationsergebnissen (Sim.) am Standardpunkt, LE: LE-Kinetik, B: Bartesch-Kinetik

Parameter	Exp.	Sim. (LE)	Sim. (B)
x_{H_2} [vol%]	35,9	21,4	27,3
x_{CH_4} [vol%]	54,9	73,1	65,8
x_{CO} [vol%]	0,5	0,9	0,3
x_{CO_2} [vol%]	8,7	4,7	6,6
X_{CH_4} [%]	14,3	7,1	9,5
T_{aus} [°C]*	543	584	571

wurden 600°C festgelegt. Die experimentellen Ergebnisse des eingesetzten Katalysators wurden dann mit den beiden Kinetikparametersätzen (LE und Bartesch) im gProms-Modell verglichen. Für die Simulation wurde eine konstante Wandtemperatur aus den Messstellen der Reaktorwand verwendet. Tabelle 26 zeigt den Vergleich der Ergebnisse im

Standardpunkt zur Simulation mit den beiden Kinetiken. Sie verdeutlicht, dass beide Modellkinetiken die tatsächliche Katalysatoraktivität unterschätzen. Der CH_4 -Umsatz der LE-Kinetik ist lediglich halb so groß wie der im Experiment erreichte Umsatz. Auch der Umsatz von Barteschs Kinetik ist etwa ein Drittel niedriger. Die Austrittstemperaturen liegen durch die geringeren Umsätze in beiden Fällen deutlich höher. Ursächlich für die Unterschiede könnten zum einen unterschiedliche Porennutzungsgrade oder auch die andere Geometrie und Oberfläche der unregelmäßigen und im Mittel größeren Pellets von Bartsch sein. Da Bartsch seine Porennutzungsgrade für den Temperaturbereich von 600 – 700°C auf zwischen 80 – 88% abschätzte und eine eigene analoge Abschätzung über das Weisz-Modul Porennutzungsgrade von 85 – 92% für die angefahrenen Betriebspunkte ergab, ist davon auszugehen, dass hier hauptsächlich geometrische Einflüsse eine Rolle spielten. Ein Unterschied zwischen beiden Kinetiken bestand auch im Verhältnis der molaren Anteile von CO und CO_2 am Austritt. Dieses Verhältnis lag mit den Parametern von Bartsch deutlich näher an den experimentellen Ergebnissen als das der LE-Kinetik. Dies bedeutet, dass die Bartsch-Kinetik das Verhältnis der MSR- zur WGS-Reaktionsgeschwindigkeit besser abbildete.

Da eine erneute, umfassende kinetische Untersuchung des verwendeten Katalysators im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen war, wurden für die weitere Simulation des Membranreformers die Kinetikparameter von Bartsch verwendet, da sie das CO/CO_2 -Verhältnis besser abbilden. Allerdings wurde die MSR-Kinetik mit einem Faktor ξ_{MSR} so

Tabelle 16: Vergleich der Messdaten (Exp.) mit Simulationsergebnissen (Sim.) am Standardpunkt bei angepasster Kinetik von Bartsch

Parameter	Exp.	Sim.
x_{H_2} [vol%]	35,9	36,2
x_{CH_4} [vol%]	54,9	54,7
x_{CO} [vol%]	0,5	0,5
x_{CO_2} [vol%]	8,7	8,7
X_{CH_4} [%]	14,3	14,4
T_{aus} [°C]	543	554

angepasst, dass Simulations- und Messergebnisse am Standardpunkt nahezu gleich sind. Dieses Vorgehen erschien auch deshalb gerechtfertigt, weil auch bei den höheren Betriebstemperaturen die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen (Austrittszusammensetzung und –temperatur) übereinstimmten. Der Faktor ξ_{MSR} kann somit als eine Art Formfaktor gesehen werden. Die Anpassung der MSR-Reaktionskinetik mit $\xi_{MSR} = 2$ führt zu den in Tabelle 16 dargestellten Resultaten im Standardpunkt. Die weiteren Versuchspunkte werden der Übersichtlichkeit halber Anhand von

Paritätsdiagrammen (s. Abbildung 58 a – f im Anhang) zusammengefasst dargestellt. Darin erkennt man ebenfalls eine gute Übereinstimmung von Mess- und Simulationsergebnissen in

den betrachteten Betriebspunkten. Bis auf wenige Ausnahmen liegen alle Datenpunkte deutlich innerhalb eines markierten $\pm 10\%$ -Fehlerbereichs.

4.3.3.2 H₂-Transport über die Membran

Der temperaturabhängige Wasserstofftransport wurde nach der im Abschnitt 2.1.4.1 beschriebenen Gl. 2-9 implementiert. Da die H₂-Transportkinetik für die entwickelten Membranen erst im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt wurde (vgl. Abschnitt

3.4.1.2), wurden für die ersten Simulationen Kinetikparameter aus der Literatur verwendet.

Da in einem technischen Membranreformer mehrere Membranrohre mit unterschiedlichen Schichtdicken eingesetzt werden, wurde in der Simulation mit einer mittleren Pd-Schichtdicke gerechnet. Im Modell wurde daher statt der Permeabilität die Permeanz, also statt dem Permeabilitätskoeffizienten Q_0

Tabelle 17: Übersicht über die verwendeten Kinetikparameter des H₂-Transports

Parameter- satz	P_0 [mol/m ² sbar ⁿ]	E_a [J/mol]	n
1	7,1	19000	0,62
2	6,2	13810	0,50
3	4,5	14500	0,50

ein Permeanzkoeffizient P_0 eingesetzt ($P_0 = Q_0/s_M$). Tabelle 17 gibt die verwendeten Kinetikparameter wieder. Der erste Parametersatz wurde bei der Erstellung des Modells durch die Abteilung ENCP1 verwendet und stammte von experimentellen H₂-Permeationsmessungen mit 4µm dicken Pd-Hohlfasermembranen in einem Temperaturbereich von 370 – 450°C¹⁸⁰. Der zweite Parametersatz war die Transportkinetik nach Morreale et al.⁶² berechnet für eine mittlere Pd-Schichtdicke von 10µm. Dieser Parametersatz wurde verwendet, da die Autoren ihre Permeationsmessungen im relevanten Druck und Temperaturbereich an einer 1mm dicken, ungestützten Pd-Membran durchgeführt haben und davon auszugehen ist, dass dort der H₂-Transport tatsächlich diffusionslimitiert ist. Der dritte und letzte Parametersatz gehört zu den im experimentellen Teil untersuchten PVD/EP-Membranen, die im späteren Reformer eingesetzt werden sollen. Auch für sie wurde eine mittlere Schichtdicke von 10µm angenommen, da dies dem derzeitigen Stand der Membranentwicklung entspricht (vgl. Abschnitt 3.4.1.3).

4.3.3.3 Anfangs- und Randbedingungen

Die Eintrittsbedingungen wurden mit Hilfe der Startwerte des Eintrittsdrucks, der Eintrittstemperatur sowie des Gesamtfeedstroms und dessen Zusammensetzung berechnet. Als Randbedingung für den Wärmeeintrag dienten die lokalen Wandtemperaturen oder die lokalen

4 Scale-up – Modularisierung und Membranintegration

Wärmestromdichten. Für die Simulationen der Laborreaktorgeometrie wurde ein Wandtemperaturprofil basierend auf den Temperaturmesswerten verwendet, für die Simulation des technischen Reformerrohrs verschiedene Wärmeeintragsprofile, da zu Beginn sowohl das Wärmeeintragsprofil als auch das Wandtemperaturprofil unbekannt war. Anfangs war ein exponentiell abfallendes Wärmeeintragsprofil implementiert, nach dem sich der Wärmestrom axial an der Stelle z berechnet.

$$q(z) = q_0 - \frac{(q_0 - q_{av})}{\left(1 - \frac{1 - e^{-q_\lambda}}{q_\lambda}\right)} + \frac{(q_0 - q_{av})}{\left(1 - \frac{1 - e^{-q_\lambda}}{q_\lambda}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-q_\lambda \cdot z}{L_R}\right)} \quad 4-8$$

Das Profil konnte über die Heizflächenbelastung am Reaktoreintritt q_0 , die mittlere Heizflächenbelastung q_{av} und die Abklingkonstante entlang des Reformerrohrs q_λ beliebig angepasst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe einer CFD-Simulation des Brennerraums für die technische Anlage durch die Abteilung ENCC iterativ ein repräsentatives Wärmeeintrags- bzw. Wandtemperaturprofil erstellt. Als Randbedingung für die erste CFD-Simulation des Brennerraums diente das resultierende Wandtemperaturprofil einer gProms-Simulation mit dem exponentiell abfallenden Wärmeeintragsprofil. Als Resultat ergab sich ein neues Wärmeeintragsprofil, welches für eine weitere gProms-Simulation als Randbedingung verwendet wurde. Dies führte zu einer Veränderung des anfänglichen Wandtemperaturprofils und wurde so lange wiederholt, bis die resultierenden Wandtemperaturprofile beider Simulationen identisch waren. Das resultierende Wärmeeintragsprofil wurde als Polynom dritten Grades implementiert.

$$q(z) = f_q \cdot (q_0 - q_1 \cdot z + q_2 \cdot z^2 - q_3 \cdot z^3) \quad 4-9$$

Über den Parameter f_q kann gegebenenfalls der Gesamtwärmeeintrag verändert werden, ohne das Profil zu verändern. Die folgende Abbildung 39 zeigt die Veränderung der Wärmeeintrags- und Wandtemperaturprofile.

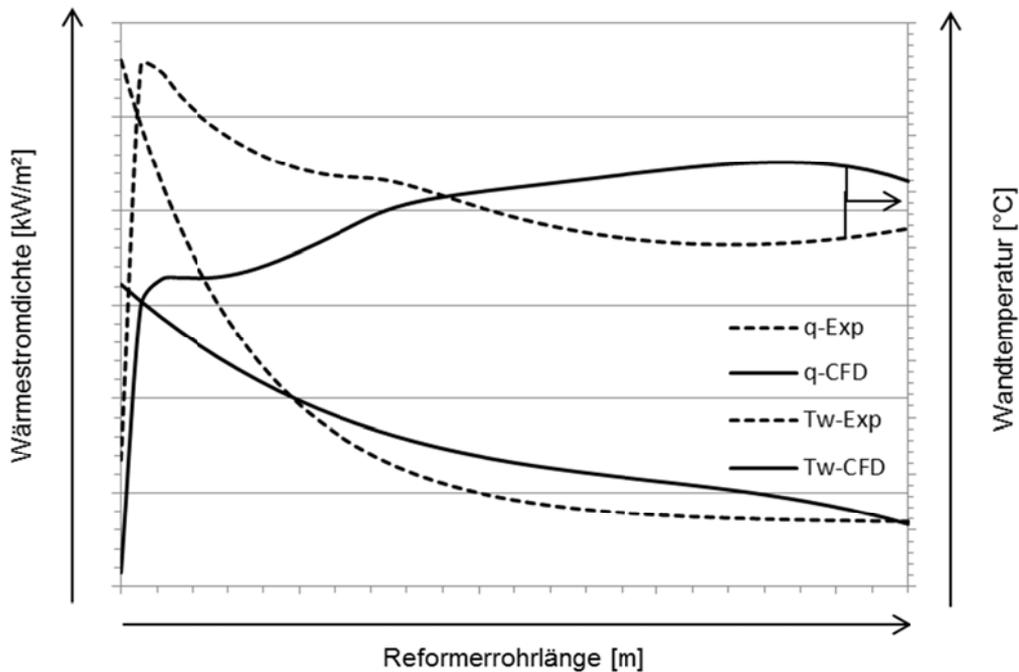


Abbildung 39: Veränderung der Wandtemperatur- und Wärmeeintragsprofile nach iterativer Simulation von Brennraum (CFD) und Reformerrrohr (gProms), Exp: exponentielles Profil, CFD: Profil nach iterativer Simulation; genau Werte vertraulich

Die größten Unterschiede ergaben sich am Beginn des Reformerrohrs, wo die Wärmeströme deutlich niedriger waren als mit dem exponentiell abfallenden Wärmeeintragsprofil angenommen. Deshalb unterschieden sich auch die Wandtemperaturen insbesondere zu Beginn des Reformerrohrs. Die Wandtemperatur des Reformerrohrs lag dabei deutlich unter den Wandtemperaturen eines Reformerrohrs im konventionellen Prozess.

Bei Variationen der Betriebsparameter verändern sich normalerweise Wärmeeintrags- und Wandtemperaturprofile. In diesen Fällen wurde bei der gProms-Simulation das Wandtemperaturprofil des Referenzpunkts als Randbedingung verwendet und angenommen, dass sich das entsprechende Wärmeeintragsprofil ausbildet (Annahme: Einfluss auf die Rauchgas- und Brennerseite ist vernachlässigbar). Dies ist möglich, solange die benötigte Wärme in das Reformerrrohr eingetragen werden kann.

4.4 Simulation des Modulkonzepts 1.0

Um die benötigte Membranfläche pro Reformerrrohr und damit die Anzahl an Reformerröhren für eine 50Nm³/h-Wasserstoff-Anlage abzuschätzen, wurden zunächst mehrere Fälle gerechnet,

wobei sich bzgl. der Betriebsbedingungen an den in der Literatur beschriebenen Effekten orientiert wurde. An dieser Stelle sei nochmals auf die Zusammenhänge in Abschnitt 2.4.5 verwiesen. Die Simulation von Modulkonzept 1.0 wurde mit der LE-Kinetik und dem H₂-Transportparametersatz 1 (s. Tabelle 17) durchgeführt.

4.4.1 Referenzfall und Parametervariation

Für den Referenzfall wurden zunächst die geometrischen Randbedingungen des Modells festgelegt. Da das Modulkonzept 1.0 auf maximal 3 Membranmodule pro Reformerrohr anwendbar schien, wurde L_R auf einen Wert festgelegt, der dieser Anzahl und der benötigten Einlauflänge entsprach. Der Reformerrohrradius R wurde unter Berücksichtigung der Rohrwandstärke an die Dimensionen von Standardreformerrohren angelehnt (100 – 200mm Außendurchmesser)¹⁸¹. Der Membranradius r_M wurde so gewählt, dass sich ein ausreichend großer Ringspalt (Ringspaltbreite D_{RS}) für die Katalysatorschüttung ergab. Dabei wurde sich am Verhältnis von Reformerrohrrinnendurchmesser zu Pelletdurchmesser in Standardreformern orientiert, für das sich je nach Rohrwandstärke Werte zwischen ca. 5 – 10 ergeben. Für diesen Bereich wurde auch der Ringspalt des Reformerrohrs mit integriertem Membranmodul ausgelegt. Zunächst wurde mit einem Achsabstand vom zweifachen Durchmesser der Membranrohre auf der Sammlerplatte gerechnet. Die größere Fläche, die aus dem Einsatz der ringförmig angeordneten Membranrohre im Vergleich zur Membranfläche der Modellgeometrie resultierte, wurde durch einen Faktor in der H₂-Transportkinetik berücksichtigt. Die Eintrittstemperatur in den Reaktor wurde konservativ <600°C festgelegt, jedoch hoch genug, um die Aktivität des Katalysators von Beginn an auszunutzen und die Einlauflänge so gering wie möglich halten zu können. Als Randbedingung diente zu Beginn das exponentiell abfallende Wärmeeintragsprofil, dessen Parameter so gewählt wurden, dass eine Membrantemperatur am Austritt $T_{M,aus}$ von ca. 650°C erreicht wurde (maximale Betriebstemperatur der Membran). Abschließend wurden noch der Betriebsdruck auf 16bar, der Permeatdruck auf 3bar und das D/C-Verhältnis auf 3 festgelegt. Im Anschluss wurde im Referenzfall der Gesamtfeedstrom \dot{n}_{ges} solange variiert, bis für den CH₄-Umsatz und die H₂-Abtrenneffizienz Werte $\geq 80\%$ erreicht wurden. Als untere Grenze wurde dabei ein Wert von $\dot{n}_{ges} = 0,5\text{kmol/h}$ festgelegt, um die Gültigkeit der Modellannahmen sicher zu stellen. Danach wurden ausgehend vom Referenzfall verschiedene Parameter variiert. Nach jeder Variation wurde überprüft, ob Rückpermeation stattgefunden hat und gegebenenfalls L_M entsprechend angepasst. Auch das Wärmeeintragsprofil wurde so angepasst, dass die maximale Membrantemperatur am Austritt

der des Referenzfalls entspricht. Durch dieses Vorgehen wurde sichergestellt, dass sich stets das realistische Potential der Variation auf die Zielparameter auswirkt und nicht durch andere Effekte überlagert wird.

4.4.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Referenzfalls und der Parametervariationen sind in Tabelle 29 im Anhang dargestellt. Im Referenzfall (Fall 1) wurde bei minimalem Feed ein CH₄-Umsatz von 72,8% bei einer H₂-Abtrenneffizienz von 64,2% erreicht, was einer H₂-Ausbeute von 44,4% entspricht. Mit einem Membranfluss von 4,7Nm³/h würden 11 Reformerrohre für eine 50Nm³/h-Anlage benötigt. Nach der Berechnung des Referenzfalls wurden das D/C-Verhältnis (Fall 2), der Permeatdruck (Fälle 3, 4) und der Retentatdruck (Fall 5) variiert. Fall 6 stellte die Kombination aus erhöhtem Betriebsdruck und verringertem Permeatdruck dar und erreichte mit 72,0% die beste H₂-Ausbeute. Die Ergebnisse spiegelten damit die bereits im Abschnitt 2.4.5 erläuterten Zusammenhänge wieder. Es sei darauf hingewiesen, dass die Abtrennkapazität des Reformerrohrs groß genug war, um bei einer Druckerhöhung den gleichgewichtsbedingten Rückgang des Umsatzes auszugleichen (vgl. Fälle 1 & 5 und Fälle 4 & 6). Ein kurzes Reformerrohr mit nur einem Modul wurde in Fall 7 gerechnet, wobei deutlich wurde, wie wichtig eine große Membranfläche ist, die bei diesem Konzept einfach über die Membranlänge vergrößert werden kann. Die Verdopplung des Feedstroms (vgl. Fälle 8 & 4) verdeutlichte den Einfluss des V_{CH_4}/A_M und zeigte den Zielkonflikt zwischen hoher H₂-Ausbeute und hoher H₂-Flußdichte über die Membran. Sie führte zu einer deutlichen Steigerung des H₂-Flusses auf 12,2Nm³/h (bei gleicher Membranfläche) aber auch zu einer Verringerung der H₂-Ausbeute auf 59,0%. Fall 9 offenbarte, dass für die H₂-Abtrennung nicht der Transport über die Membran, sondern der radiale H₂-Transport durch die Katalysatorschüttung hin zur Membranoberfläche limitierend war (Konzentrationspolarisation). Bei sonst gleichen Betriebsparametern führte eine ca. 30%ige Erhöhung der Abtrennkapazität durch Vergrößerung der auf das Reaktorvolumen bezogenen Membranfläche, die z. B. durch geringere Membranrohrabstände im Modul realisiert werden könnte, nur zu einer marginalen Verbesserung der Zielparameter. Auch war dies der Grund, weshalb die Verdopplung der Feedstroms im Fall 8 nur zu einer vergleichsweise moderaten Reduktion der Zielparameter führte. Dabei sei darauf hingewiesen, dass das System bei diesen Bedingungen auch noch weit vom Gleichgewicht von Reaktion und Abtrennung entfernt war (s. Abbildung 14 und Abschnitt 2.4.4). Eine Reduzierung des Ringspalts um 20% in den Fällen 10-14 führte erwartungsgemäß zu einer Verbesserung der Zielparameter, die Limitierung des radialen H₂-Transports hin zur Membran bestand allerdings weiterhin (vgl. Fälle

4 Scale-up – Modularisierung und Membranintegration

12 und 13). An dieser Stelle sei nochmals auf die Ergebnisse der Experimente von Mori et al.¹¹⁹ verwiesen (vgl. Abschnitt 2.4.5.5). Der radiale Gradient des H₂-Molanteils im Ringspalt von Fall 13 ist für verschiedene axiale Stellen im Reformerrohr in Abbildung 40 dargestellt.

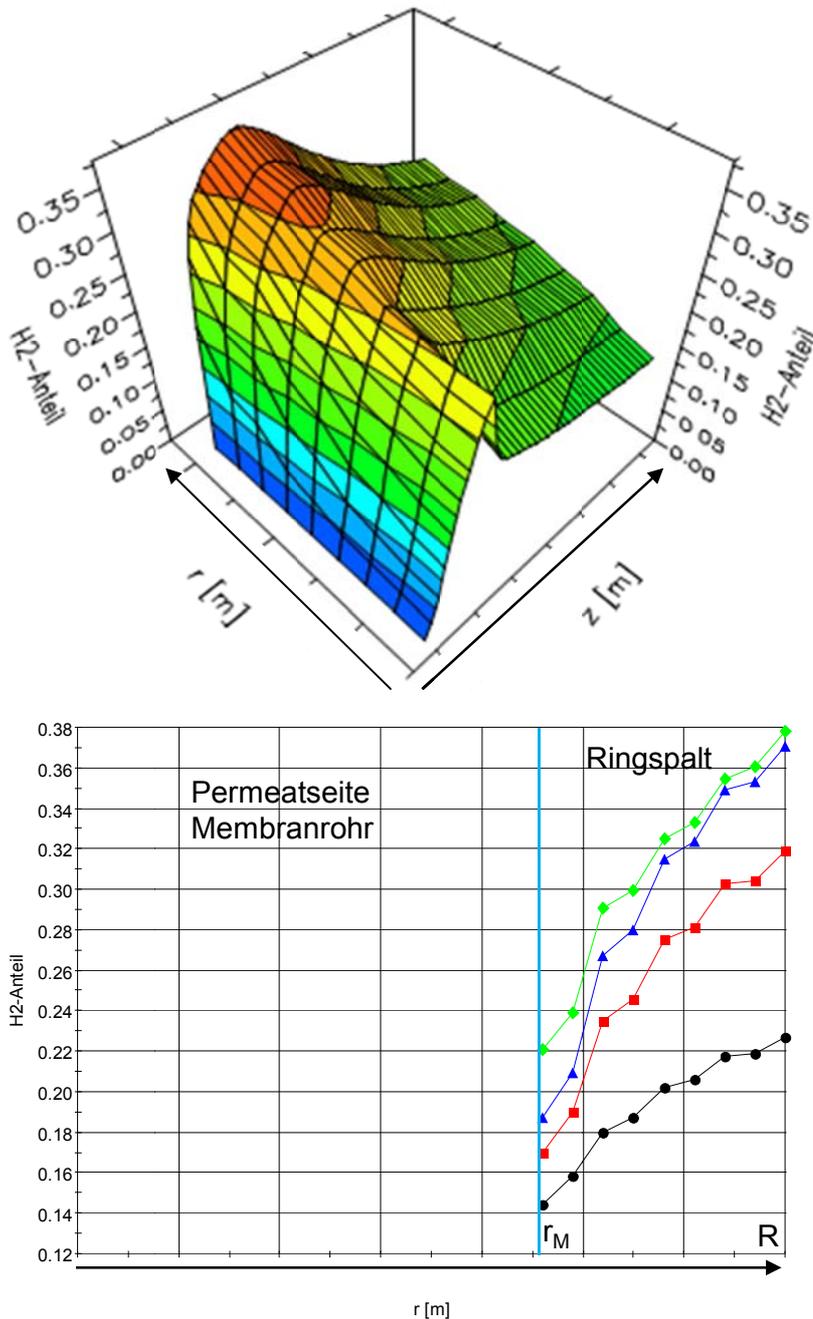


Abbildung 40: Problematik des radialen H₂-Transports (Fall 13), H₂-Molanteil im Reformerrohr (oben), radialer H₂-Gradient an verschiedenen z -Werten (unten), genaue Zahlen vertraulich

Aus konstruktiver Sicht war für die Realisierung von Konzept 1.0 die Reduzierung der Membranlänge um zwei Drittel interessant, da dies zwei Modulen entsprechen würde (Fall 14, vgl. Abschnitt 4.5). Die H₂-Ausbeute reduziert sich dadurch von 66,0 auf 56,0%, was durch die Reduktion des Feedstroms prinzipiell wieder ausgeglichen werden könnte, wenn gleichzeitig die Limitierung des H₂-Transports durch Konzentrationspolarisation in der Katalysatorschüttung verringert würde (z. B. durch den Einsatz von Leitblechen, vgl. Mori et al.¹¹⁹). Durch die im Abschnitt 4.3.3.3 beschriebene Anpassung des Wärmeeintragsprofils sowie der Membrankinetik (Parametersatz 2, Tabelle 17) ergaben sich nur leichte Änderungen bezüglich der Zielwerte (s. Fall 15). Für den technischen MR ergab sich gemäß der Ergebnisse der Fälle 12 und 15 eine Anzahl von 4 – 5 Reformerrohren, in die jeweils drei bzw. zwei Membranmodule konzentrisch integriert werden müssten.

4.5 Konstruktive Realisierung des Modulkonzepts 1.0

Abbildung 56 im Anhang zeigt schematisch eine mögliche konstruktive Realisierung des Membranmoduls und dessen Integration in ein Reformerrohr. Die konstruktiven Details und Detailzeichnungen wurden durch Mitarbeiter von Selas-Linde bearbeitet. Das Reformerrohr wird von oben nach unten durchströmt, wobei das zylinderförmige Membranmodul konzentrisch im Reformerrohr installiert und vollständig von Katalysator umgeben ist. Es besteht neben den kreisförmig angeordneten Membranrohren (rot) aus einem zentralen Sammler (braun), zwei Führungsplatten oben und unten und einer zentralen Rohrleitung (schwarz) über welche der abgetrennte Wasserstoff aus dem Reformerrohr heraus geleitet wird. Ein gasdurchlässiges Schutzgitter (blau) mit Bohrungen trennt die Membranrohre im Innenraum von der Katalysatorschüttung im Außenraum. An der zentralen Rohrleitung sind Leitbleche (magenta) angebracht, welche das abgereicherte Gas zurück in die Katalysatorschüttung leiten sollen. In der Katalysatorschüttung befinden sich ebenfalls Leitbleche (grün), welche für einen verbesserten Transport des Wasserstoffs aus der Katalysatorschüttung hin zu den Membranrohren sorgen sollen (vgl. Mori et al.¹¹⁹). Diese werden beim Befüllen des Reformerrohrs mit Katalysator an entsprechender Stelle eingefügt und liegen lose in der Schüttung. Der minimal realisierbare Achsabstand zwischen den Membranrohren wurde in Schweißversuchen untersucht. Die einzelnen Membranrohre sind im Sammler verschweißt und werden durch die beiden Führungsplatten oben und unten lose geführt, um thermisch induzierte Spannungen zu vermeiden. Beide Führungsplatten sind an der H₂-Leitung befestigt. Diese Leitung trägt das gesamte Modul und ist ebenfalls mit dem Sammler verbunden. Im unteren Teil

des Moduls dient die Leitung nicht dem Wasserstofftransport, sondern lediglich der Befestigung der inneren Leitbleche sowie der unteren Führungsplatte, auf der außerhalb des Schutzgitters der Katalysator aufliegt.

Die Fertigung der spiegelverkehrt angeordneten Module ist einfach, da sie sich lediglich in der Ausführung der Führungsplatten sowie der zentralen H₂-Leitung unterscheiden. Die inneren Leitbleche haben ein zahnradähnliches Aussehen mit Aussparungen für die Membranrohre und werden in Flucht an der zentralen Leitung angebracht. Diese wird dann mit dem Sammler verbunden, anschließend werden die Membranrohre eingesetzt. Es folgt die Befestigung der Führungsplatte und des Schutzgitters. Schlussendlich können beide Module an den Sammlerplatten stirnseitig miteinander verbunden werden.

4.5.1 CFD-Simulation des Moduldesigns 1.0

Von dem im vorherigen Abschnitt vorgestellten Membranmoduldesign wurden CFD-Simulationen eines Reformerrohrs von der Abteilung ENCC durchgeführt, um die Strömung des Gases darstellen und die Auswirkungen von Bypass- und Schlupfströmungen beurteilen zu können. Einerseits entsteht durch die ringförmige Anordnung der Membranrohre und den Einsatz des Schutzgitters zum Schutz der Membranen ein Freiraum zwischen den Membranrohren und der Katalysatorschüttung. Weitere Freiräume entstehen zwischen den einzelnen Membranrohren sowie zwischen den Membranrohren und der H₂-Leitung. Je nach Ausführung und Geometrie beträgt die freie Querschnittsfläche selbst im besten Fall des Innenraums immer noch ca. 25 – 30% der freien Querschnittsfläche des Außenraumes mit eingefülltem Katalysator (bei einer Porosität der Schüttung von 0,4). Um Klarheit über dieses Moduldesign zu erhalten, sollten die CFD-Simulationen zwei wesentliche Fragestellungen klären:

- Ist es möglich, den radialen Stofftransport in Richtung der Membran durch Umlenkleche zu verbessern bzw. ausgebildete Konzentrationsgradienten zu unterbrechen?
- Wie wirkt sich der Freiraum zwischen den Membranrohren auf die Gasverteilung im Reformerrohr aus?

4.5.1.1 CFD-Modell

Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wurde das CFD-Modell für den kleinstmöglichen repräsentativen Ausschnitt des Reformerrohrs mit integriertem Membranmodul erstellt. Da es sich bei Reformerrohr und Membranmodul um konzentrische Zylinder handelte, war der kleinste rotationssymmetrische Ausschnitt ein tortenstückförmiger Raum, welcher genau ein halbes Membranrohr und den halben Freiraum zwischen zwei Membranrohren beinhaltete. Für die CFD-Rechnung wurden die gleichen Geometrien, Reaktionskinetiken, H₂-Transportgesetze und Randbedingungen (Wandtemperaturprofil) verwendet wie im gProms-Fall 15 (vgl. Abschnitt 4.4).

4.5.1.2 Ergebnisse der CFD-Simulation

Die Ergebnisse der CFD-Simulation im Vergleich zur gProms-Simulation (Fall 15) sind in der folgenden Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Ergebnisse der CFD-Simulation des Modulkonzepts 1.0 im Vergleich zum gProms Fall 15

Zielparameter	Fall 15	CFD01	CFD02	CFD03
X _{CH₄} [%]	84,7	61,4	58,7	72,7
Y _{H₂} [%]	72,8	72,8	71,0	77,9
φ _{H₂} [%]	58,0	42,9	39,9	54,1
V _{H₂} [Nm ³ /h]	12,1	9,1	8,5	11,6
T _{M,aus} [°C]	659	697	697	656

Die Rechnung CFD01 diente als Basisfall mit einer ½“-Leitung als Aufhängung der Membranmodulkonstruktion und H₂-Permeatleitung. Sie offenbarte, dass Bypassströmungen die Leistung des Reformerrohrs dominieren, wenn der Freiraum innerhalb des Moduls zu groß bzw. die H₂-Leitung zu klein gewählt wird. Aufgrund des wesentlich geringeren Strömungswiderstands im Freiraum zwischen den Membranrohren, strömt ein wesentlicher Teil des Gases am Katalysator vorbei (vgl. Abbildung 59 links im Anhang). Dies führte dazu, dass nur wenig Methan umgesetzt wurde, weil große Mengen H₂-abgereicherten Gases nicht wieder in die Katalysatorschüttung gelangten. Die inneren Leitbleche führten zwar das Gas aus dem Freiraum zurück in die Katalysatorschüttung, allerdings war der Effekt nur kurz reichweitig. Für diesen Fall waren die äußeren Leitbleche nutzlos, da das Fluid durch den geringeren Druckverlust von selbst in Richtung Membran strömte. Sichtbar wurde dies vor allem durch die Temperaturverteilung im Katalysatorbett. In Bereichen mit hohem Methanumsatz war die

Temperatur durch die endotherme Reaktion deutlich niedriger als in den Bereichen, die von wenig Gas durchströmt wurden. Durch das Ausbleiben der Reaktion erhöhte sich die Austrittstemperatur auf 697°C, was deutlich über der maximalen Betriebstemperatur der Membran lag. Mögliche Schlupfströmungen durch toleranz- und montagebedingte Spalte z. B. zwischen den inneren Leitblechen und den Membranrohren wurden bei CFD02 berücksichtigt. Ein 1mm breiter Spalt würde, ausgehend vom Basisfall, zu einer weiteren Reduktion der Zielparameter führen. Der Rückgang der H₂-Ausbeute um 3% erscheint auf den ersten Blick nicht sehr gravierend, allerdings darf angenommen werden, dass es bei einer besseren Ausnutzung des Katalysators zu erheblich größeren Effekten kommen würde. Auf Basis dieser Ergebnisse sollte der Freiraum im Innenraum deutlich reduziert werden, weshalb eine Nutzung durch zusätzliche Membranrohre nicht in Frage kommt. Die maximale Verringerung des Innenraums durch Vergrößerung der H₂-Permeatleitung wurde in CFD03 betrachtet. Sie führte zu einer besseren Ausnutzung der Katalysatorschüttung, so dass sich H₂-Ausbeute und -Fluss den Werten des gProms-Referenzfalls annäherten. Aufgrund der immer noch vermehrten Strömung entlang der Membranrohre, lag der Umsatz noch immer ca. 10% niedriger als beim gProms-Vergleichsfall. Mögliche Spalte wurden hierbei nicht berücksichtigt und würden noch zu zusätzlichen Umsatzeinbußen führen.

4.5.2 Modifikation des Moduldesigns 1.0

Sowohl die gProms-Simulation als auch die CFD-Simulation des Moduldesigns 1.0 offenbarten die Problemfelder der Integration der Membran in das Reformerrohr. Einerseits prognostizierte die gProms-Simulation bei optimaler Ausnutzung der Katalysatorschüttung in der Modellgeometrie die Limitierung der H₂-Abtrennung durch Konzentrationspolarisation. Andererseits zeigte die CFD-Simulation der realen Membranmodul- und Reformerrohrgeometrie, dass eine starke radiale Strömung zur Membran durch den geringeren Druckverlust im Freiraum zwischen den Membranrohren existiert. Dies führt zu Bypassströmungen des Fluids und damit zu Umsatzeinbußen, die letztlich nur über eine Erhöhung des Druckverlusts im Freiraum verhindert werden könnten. Da dies jedoch konstruktiv nur schwer umsetzbar ist und wiederum die Gefahr der Konzentrationspolarisation birgt (Annäherung an die Ergebnisse der gProms-Simulation), existiert hier ein Zielkonflikt. Um die Katalysatorschüttung besser auszunutzen und die beschriebenen strömungstechnischen Nachteile zu beseitigen, wurde eine Variante des Moduldesigns 1.0 mit einer quasi-kontinuierlichen Abtrennung untersucht. Die Idee war dabei, das Gas zunächst durch die Katalysatorschüttung zu leiten, um es im Anschluss durch entsprechende Umlenkvorrichtungen

entlang der Membran abzureichern und wieder kontrolliert in die Katalysatorschüttung zu führen. Dazu wurde das Moduldesign von Abbildung 56 (s. Anhang) in den folgenden Punkten verändert:

1. Statt nur einem inneren Leitblech gibt es nun zwei innere Leitbleche direkt hintereinander, wobei das obere der Führung der Gasstroms entlang der Membran und das zweite der Ablenkung des Stroms zurück in die Katalysatorschüttung dient. Das obere Leitblech besitzt dafür einen Zylinder zur Gasführung entlang der Membran und Bohrungen um die Durchströmung zum unteren Leitblech zu ermöglichen.
2. Der Raum zwischen den Membranrohren und der H₂-Leitung wird nun bewusst zur Führung des Gases verwendet.
3. Das Schutzgitter wird als gasdichtes Schutzblech ausgeführt und besitzt entsprechende Öffnungen ober- und unterhalb der äußeren Leitbleche, um das Gas von der Katalysatorschüttung in den Innenraum zu leiten.

Das Design wird als quasi-kontinuierliche Abtrennung bezeichnet, da nun Reaktion und H₂-Abtrennung faktisch hintereinander (sequentiell) ablaufen. Die Abfolge von einem Reaktions- mit anschließendem Abtrennschritt wird im Folgenden als „Stufe“ definiert. Abbildung 41 zeigt schematisch den Ausschnitt einer Stufe des Reformerrohrs mit den oben aufgelisteten Veränderungen (links) und das graphische Ergebnis der zugehörigen CFD-Simulation (rechts).

4 Scale-up – Modularisierung und Membranintegration

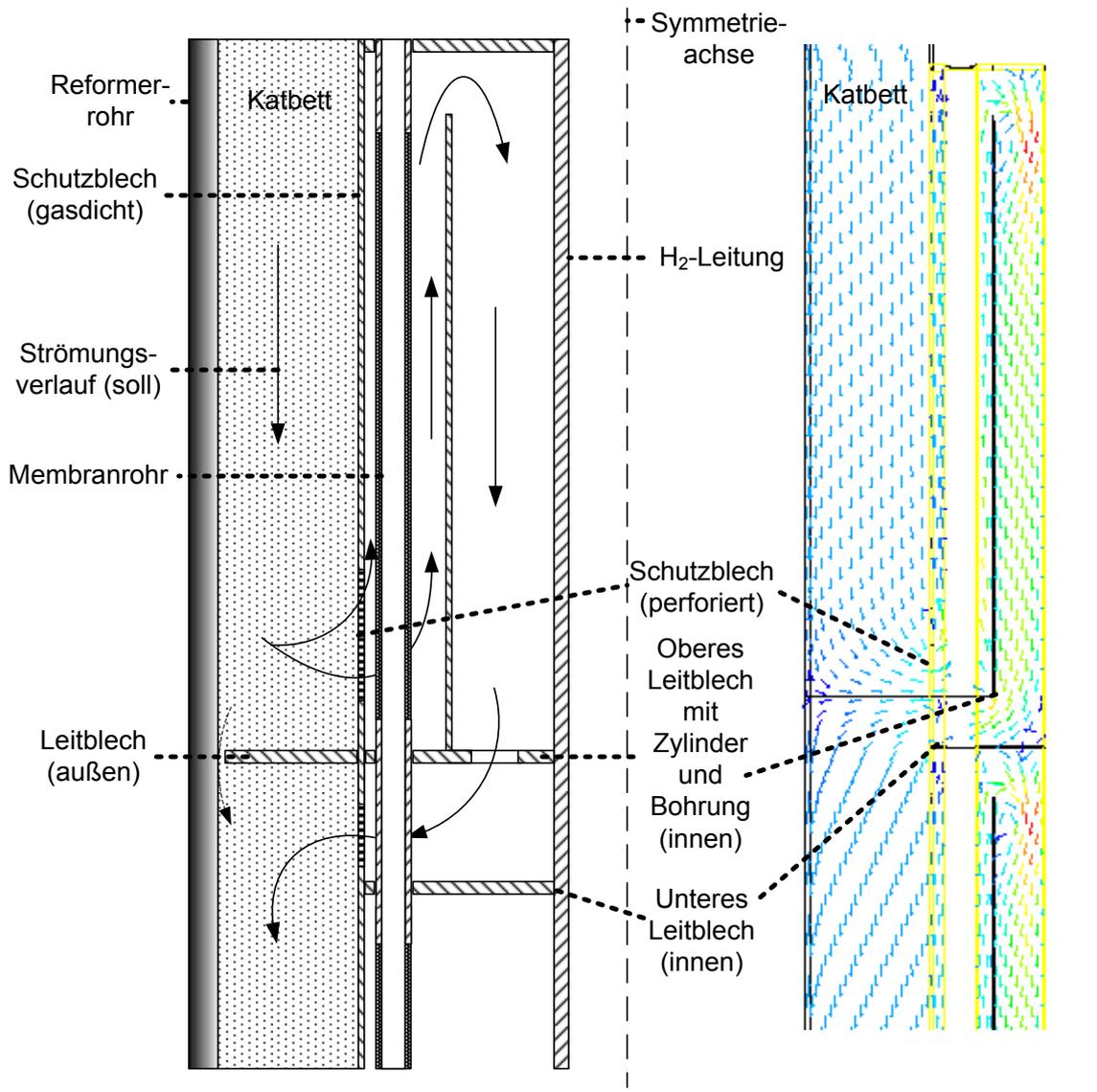


Abbildung 41: Ausschnitt einer Stufe des Modulkonzepts 1.0 mit quasi-kontinuierlicher Abtrennung, links: gedachter Strömungsverlauf, rechts: CFD-Simulation

Die Abbildung verdeutlicht die Übereinstimmung vom gedachten (soll) zum berechneten Strömungsverlauf der CFD-Simulation. Die Vorteile des neuen Konzepts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- das Gas wird kontrolliert durch die Katalysatorschüttung und entlang der Membran geführt und Beipässe durch Freiräume mit geringem Druckverlust eliminiert;
- die negativen Auswirkungen der Schlupfströmungen werden reduziert;

- die Reformerrohrlänge verkürzt sich, da bereits das erste Katalysatorbett als Einlaufänge dienen kann und dann parallel zur Membran angeordnet ist;
- durch sequentielles Reformieren und Abtrennen des Wasserstoffs spielen radiale Konzentrationsprofile in der Katalysatorschüttung für den H₂-Transport zur Membran keine Rolle mehr.

Der Nachteil dieser Modulkonfiguration ist eine deutliche Steigerung der Komplexität der ohnehin aufwendigen Modulfertigung. Hinzu kommt, dass die Befüllung des Reformerrohrs mit Katalysator sehr exakt ausgeführt werden müsste, um die äußeren Leitbleche an der richtigen Stelle auf Höhe der Öffnungen im Schutzgitter zu positionieren. Insbesondere die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Reformerrohr, Membranmodul und Katalysatorschüttung sowie die im Abschnitt 4.1 angedeutete Verdichtung der Katalysatorschüttung durch wiederholtes An- und Abfahren des Reformers müssten dabei ebenfalls berücksichtigt werden.

Das Konzept mit sechs Stufen erreichte in der entsprechenden CFD-Simulation eine H₂-Abtrenneffizienz von 87,4% bei einem CH₄-Umsatz von 87,1%. Dies entsprach einem Produktgasstrom von 15,6 Nm³/h und einer H₂-Ausbeute von 72%. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass die Austrittstemperatur des Fluids bei dieser Variante mit 680°C ca. 30°C über der maximalen Betriebstemperatur der Membran lag. Ursache hierfür war das verwendete Wandtemperaturprofil der vorherigen Simulationen, so dass der Umsatz bei Einhaltung der maximalen Betriebstemperatur geringer ausfallen würde.

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

Aufgrund der Ergebnisse der Simulationen des Membranmodulkonzepts 1.0 wurde das Konzept der quasi-kontinuierlichen Abtrennung (Abschnitt 4.5.2) weiterverfolgt. Die Abfolge von Reformierung und Abtrennung ist auch in getrennten, nacheinander geschalteten Reformerrohren denkbar. Das Ziel war dabei eine deutliche Vereinfachung der konstruktiven und fertigungstechnischen Aufgaben bei der Modulgestaltung bei gleichzeitiger Bewahrung der im Abschnitt 4.5.2 beschriebenen Vorteile. Es ging dabei ausdrücklich nicht um die Trennung von Reformier- und Abtrenneinheit wie sie im RMM-Konzept umgesetzt wurde (vgl. Abschnitt 2.2.5), da weiterhin eine direkte Kopplung der Betriebsbedingungen von Reaktion und H₂-Abtrennung vorliegt. Aus diesem Grund wird dieses Konzept im Folgenden als „pseudo-kontinuierliche Abtrennung“ bezeichnet.

In der wissenschaftlichen Literatur wurden verschiedene „gestufte“ Konzepte betrachtet. Caravella et al.¹⁸² (2008) untersuchten mit einem eindimensionalen Reaktormodell die alternierende axiale Anordnung von Reaktions- und Abtrennzonen in einer Rohr-in-Rohr-Geometrie bei unterschiedlichen Temperaturen und Membranschichtdicken. Der betrachtete Reaktor bestand zunächst aus fünf gleich langen Reaktions- und vier gleichlangen Abtrennzonen, deren Länge dann mit Hilfe zweier Zielfunktionen (Maximierung des Umsatzes und Maximierung der H₂-Abtrenneffizienz) optimiert wurden. Sie verglichen ihre Ergebnisse mit einem Membranreformer mit kontinuierlicher Abtrennung und identischer Geometrie, Katalysatormenge sowie Membran- und Wärmeaustauschfläche. Sie kamen zu dem Schluss, dass die alternierende Konfiguration bei der jeweiligen Maximierung von CH₄-Umsatz und H₂-Abtrenneffizienz zu besseren Ergebnissen führt. Die Maximierung der H₂-Abtrenneffizienz führt auch insgesamt zum besten Ergebnis des alternierenden Konzepts, das bei der optimierten Konfiguration eine 14% (relativ) höhere H₂-Ausbeute als die kontinuierliche Variante erreicht. Die Autoren argumentieren in ihrer Erklärung, dass alternierende Abtrennung und Anreicherung des H₂ zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. zu einer Erhöhung der Triebkraft in den jeweils folgenden Reaktions- bzw. Abtrennzonen führen. Hauptsächlich aus Gründen der technischen Realisierbarkeit der alternierenden Konfiguration untersuchten Caravella et al.¹⁸³ (2010) daraufhin ein Reaktionsrohr mit Reaktionszonen mit kontinuierlicher H₂-Abtrennung, die mit reinen Abtrennzonen alternieren. Für diesen Aufbau optimierten sie jeweils für Spülgas in Gleich- und Gegenstromkonfiguration für bis zu 10 Stufen die Stufenlänge. Für die Maximierung

der H₂-Abtrenneffizienz ergab sich für die Längen der einzelnen Zonen im Optimum nahezu eine Gleichverteilung, wobei insgesamt die Gegenstromkonfiguration erwartungsgemäß die besten Resultate erzielte. Im Gegensatz zu ihrer vorherigen Veröffentlichung erreichte der Membranreformer mit kontinuierlicher Abtrennung jedoch aufgrund der größeren eingesetzten Katalysatormenge die besten Ergebnisse. Im zweiten Teil der Veröffentlichung¹⁸⁴ untersuchten sie den Einfluss der Anzahl der Stufen und der eingesetzten Katalysatormenge. Mit der Erhöhung der Stufenanzahl näherte sich das System erwartungsgemäß einem Membranreformer mit kontinuierlicher Abtrennung an. Für eine große Anzahl von Stufen (z. B. 100) zeigte die Auswertung der Ergebnisse, dass bei marginaler Verringerung der Zielparame-ter um 1% im Vergleich zum Membranreformer mit kontinuierlicher Abtrennung ca. zwei Drittel der Katalysatormenge eingespart werden könnte. De Falco et al.¹⁰⁹ (2011) untersuchten die Einflüsse verschiedener Betriebs- und Designparameter des im Abschnitt 2.2.5 beschriebenen RMM-Prozesses auf den Methanumsatz. Höhere Reformeraustritts- (T_{Ref}) sowie Membranmodultemperaturen (T_M) führen wie beim kontinuierlichen MR zu einer Steigerung des CH₄-Umsatzes. Eine Erhöhung der Betriebsdrucks (p_{Ref}) wirkt sich beim zweistufigen Prozess noch negativ auf den Methanumsatz aus, da sie das thermodynamische Gleichgewicht (negativer Effekt) im Reformer stärker beeinflusst, als die Erhöhung der Triebkraft über die Membran (positiver Effekt) im Membranmodul. Der Gesamteffekt kehrt sich jedoch ab einer größeren Stufenanzahl um, so dass sich der CH₄-Umsatz mit steigendem Betriebsdruck erhöht. Auch sie erkannten, dass sich mit steigender Anzahl der Stufen das System einem MR mit kontinuierlicher Abtrennung annähert. Dennoch sagten die Autoren bei $T_{Ref} = 650^\circ\text{C}$, $T_M = 470^\circ\text{C}$, $p_{Ref} = 11\text{bar}$, einem Permeatdruck von 1,4bar und einem D/C von 4,8 bereits bei einem vierstufigen RMM-Prozess einen CH₄-Umsatz von 94% voraus. Dabei wurde eine Membranfläche von 2,4m² (0,8m²/Stufe) angenommen.

5.1 Membranmodul- und Reformerrohrkonzept 2.0

Beim Konzept 2.0 wurde das Reformerrohr in zwei Zonen unterteilt: in eine Reaktionszone im Ringspalt und eine konzentrisch installierte Membranzone. Die beiden Zonen sind durch einen dünnwandigen, vollständig gasdichten Zylinder voneinander getrennt, wodurch die Fertigung eines Schutzgitters entfällt. Der prinzipielle Aufbau eines Reformerrohrs mit Reaktions- und Membranzone (Stufe) ist schematisch in Abbildung 42 dargestellt.

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

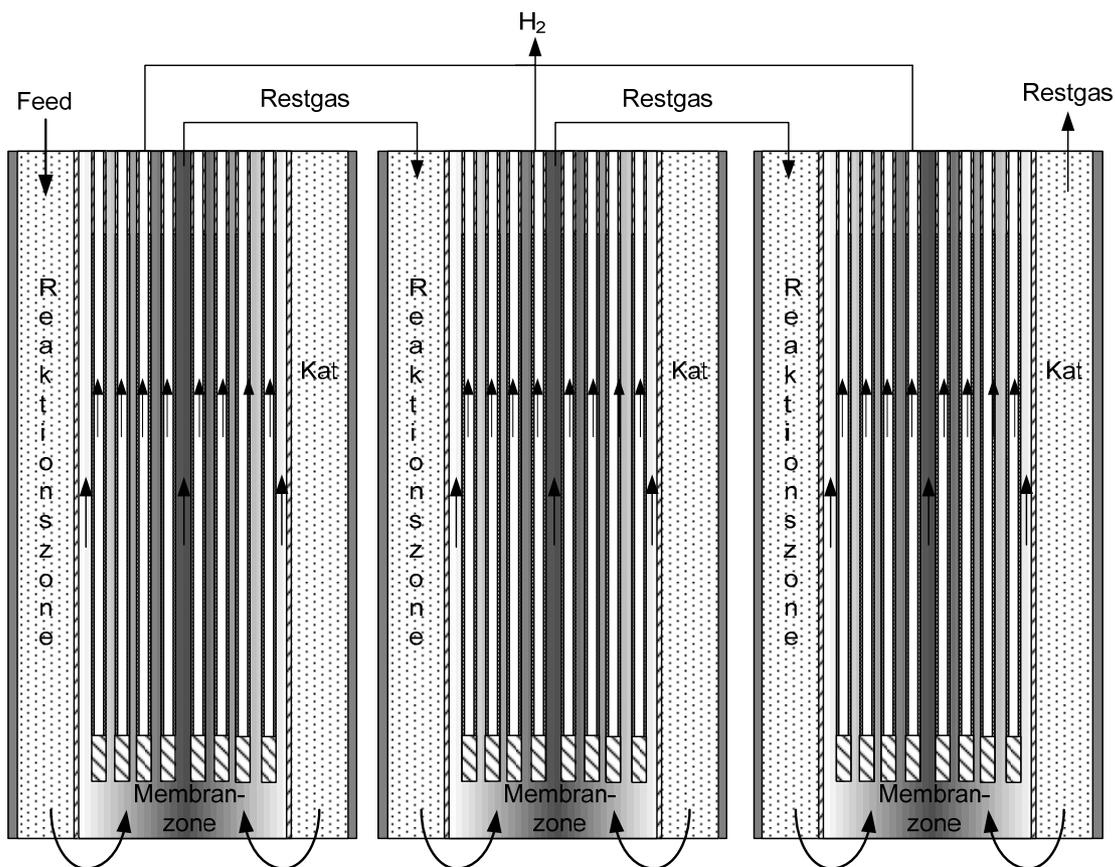


Abbildung 42: Schematische Darstellung der pseudo-kontinuierlichen Abtrennung in separaten Reformerrohren mit Reaktions- und Membranzone

Der Feedgasstrom tritt in den mit Katalysator gefüllten Ringspalt (Reaktionszone) des ersten Reformerrohrs ein, in dem die Dampfreformierung und H₂-Produktion stattfindet. Im unteren Teil des Reformerrohrs wird das reformierte Gas umgelenkt und strömt in das Membranmodul (Membranzone), in dem der Wasserstoff abgetrennt und nach oben abgeführt wird. Das abgereicherte Gas tritt ebenfalls oben aus dem Reformerrohr aus und wird in die Reaktionszone des nächsten Reformerrohrs geleitet, in der weiterer Wasserstoff entsteht. Dies kann solange wiederholt werden bis die gewünschten Zielparameter erreicht sind. Das neue Konzept ermöglicht relativ kurze Reformerrohre und ein einfacheres Moduldesign. Ordnet man die Membranrohre in der Membranzone z. B. in konzentrischen Kreisen an, kann volumenbezogen deutlich mehr Membranfläche untergebracht werden, als beim Moduldesign 1.0. Im Vergleich zum quasi-kontinuierlichen Konzept ist dieser Ansatz flexibler, denn theoretisch kann für jede Stufe die Membranfläche über die Anzahl der eingebauten Membranrohre und/oder deren Länge variiert werden.

5.2 Modellierung des Konzepts 2.0 in gProms

5.2.1 Modellgeometrie

Das im Abschnitt 4.3 beschriebene Reformerrohrmodell wurde an das neue Konzept angepasst und ebenfalls in eine Reaktionszone mit Katalysatorschüttung im Ringspalt und eine Membranzone unterteilt (vgl. Abbildung 43).

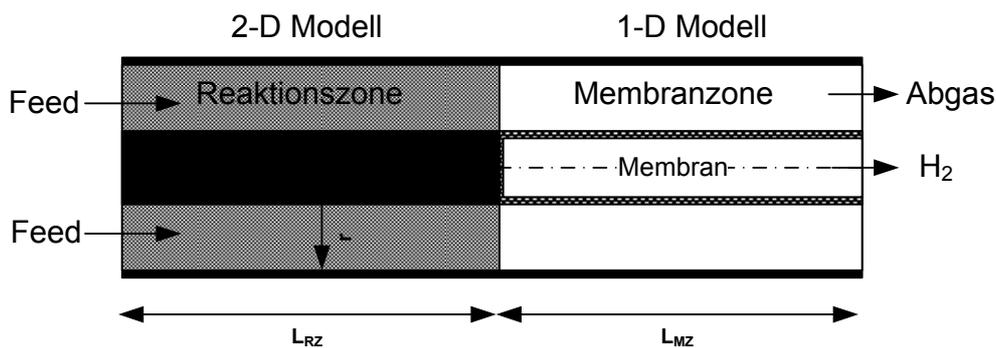


Abbildung 43: Angepasste Modellgeometrie mit sequentieller Abtrennung

Das Modell der Reaktionszone war das gleiche zweidimensionale Modell wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, mit dem Unterschied, dass kein H₂-Transport mehr über eine Membran stattfand (keine kontinuierliche H₂-Abtrennung). Die Membranzone wurde als einfaches eindimensionales Modell implementiert. Die Längen der beiden Zonen konnten separat voneinander variiert werden. In der Membranzone konnte die eingebaute Membranfläche über die Länge der Membranrohre oder deren Anzahl verändert werden. Weiterhin wurde das Modell so angepasst, dass die simultane Berechnung mehrerer hintereinander geschalteter Reformerrohre mit sequentieller Abtrennung (Stufen) möglich war. Die Austrittsbedingungen eines Reformerrohrs dienten entsprechend als Eintrittsbedingungen des jeweils nächsten Reformerrohrs. Dabei konnten auch Druck- und Wärmeverluste zwischen den Stufen berücksichtigt werden. Bei der Modellierung der Membranzone mit einem eindimensionalen Modell bestand die Gefahr, externe Stofftransportwiderstände zu vernachlässigen und so die H₂-Abtrennung zu überschätzen. Die Membranzone auf diese Art zu modellieren ist gerechtfertigt, wenn der Abstand der Membranrohre gering ist. Dann sind keine großen radialen Konzentrationsgradienten in der Gasphase zwischen den Membranrohren zu erwarten, jedoch eine Filmschicht nahe der Membranoberfläche, durch die der abzutrennende H₂ diffundieren muss (vgl. Abschnitt 2.4.5.5).

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

In der Literatur wurden externe Stofftransporteffekte in reinen Abtrenneinheiten (Membranzonen) unterschiedlich modelliert. Ein eindimensionales Modell wurde beispielsweise von Hou und Hughes¹³² (2002) für die Simulation eines Membransystems mit Rohr-in-Rohr-Geometrie verwendet. Sie berücksichtigten den externen Stofftransport durch die Grenzschicht (Film) in der Nähe der Membranoberfläche gemäß dem Stefan-Maxwell-Modell und bestimmten den externen Stoffübergangskoeffizienten mit Hilfe einer Sh-Korrelation für den Ringspalt. Boeltken et al.¹⁴⁸ (2012) verwendeten erfolgreich ein eindimensionales Modell um die H₂-Abtrennung aus einem Zweikomponentengemisch in Mikrokanälen zu modellieren. Boon et al.¹⁸⁵ (2011) hingegen argumentierten, dass beim Einsatz hochpermeabler Membranen in den Modulen durch die schnelle H₂-Abtrennung die radiale Geschwindigkeitskomponente der Strömung durch einfache Sh-Korrelationen nicht mehr richtig abgebildet würde. Daher unterschätzten einfache Modelle tendenziell die H₂-Abtrenneffizienz bei hohen H₂-Flussdichten über die Membran. Auf Basis dieser Untersuchungen sollte ein eindimensionales Modell zur Modellierung der Membranzone unter Berücksichtigung des externen Stofftransports anwendbar sein und den H₂-Transport über die Membran zumindest nicht überschätzen.

5.2.2 Modellannahmen

Für die Reaktionszone der neuen Modellgeometrie galten dieselben Annahmen wie im ursprünglichen Modell (vgl. Abschnitt 4.3.2). Zusätzlich wurden die folgenden Annahmen für die Membranzone des technischen Reformerrohrs getroffen:

- Die Membranzone kann als isotherm betrachtet werden, wobei die vorherrschende Gastemperatur gleich der Gasaustrittstemperatur der Reaktionszone ist.
- Die Membrantemperatur ist gleich der Gastemperatur in der Membranzone.
- Der Wärmetransport zwischen Reaktions- und Membranzone wird nicht berücksichtigt.
- Der Druckverlust in der Membranzone ist gegenüber dem Druckverlust über die Katalysatorschüttung in der Reaktionszone vernachlässigbar.
- Die Wärmeverluste über die Verbindungsstücke zwischen den Reformerrohren werden mit einer 5°C kälteren Eintrittstemperatur in das folgende Reformerrohr ausreichend berücksichtigt.

- Mit Ausnahme der Temperatur entsprechen die Austrittsbedingungen des einen Reformerrohrs den Eintrittsbedingungen des darauf folgenden (z. B. Vernachlässigung des Druckverlusts in den Verbindungsstücken).

Die ersten drei Annahmen waren der Tatsache geschuldet, dass keine Messwerte, wie etwa bei der Laborgeometrie mit sequentieller Abtrennung, vorlagen. Die Wärmeverluste wurden unter „worst case“-Annahmen mit einer Überschlagsrechnung überprüft (s. Rechnung auf Seite 185 im Anhang).

5.2.3 Eindimensionales Modell der Membranzone

Die differentielle Komponentenbilanz für Wasserstoff in Strömungsrichtung z entlang der Membranrohre lautet (s. Bilanzskizze in Abbildung 44 links):

$$\dot{n}_{H_2}(z) - \dot{n}_{H_2}(z + dz) = -J_{H_2} \cdot A_M(z) \cdot N \quad 5-1$$

mit

$$\dot{n}_{H_2}(z + dz) = \dot{n}_{H_2}(z) + \frac{\partial \dot{n}_{H_2}}{\partial z} dz. \quad 5-2$$

Damit ergibt sich

$$\frac{\partial \dot{n}_{H_2}}{\partial z} dz = -J_{H_2} \cdot U_M dz \cdot N \Leftrightarrow \frac{d\dot{n}_{H_2}}{dz} = -J_{H_2} \cdot U_M \cdot N = -J_{H_2} \cdot \pi d_M \cdot N. \quad 5-3$$

Darin ist J_{H_2} die H₂-Flussdichte über die Membran, U_M der Umfang eines Membranrohrs und N die Anzahl der Membranrohre in der Membranzone.

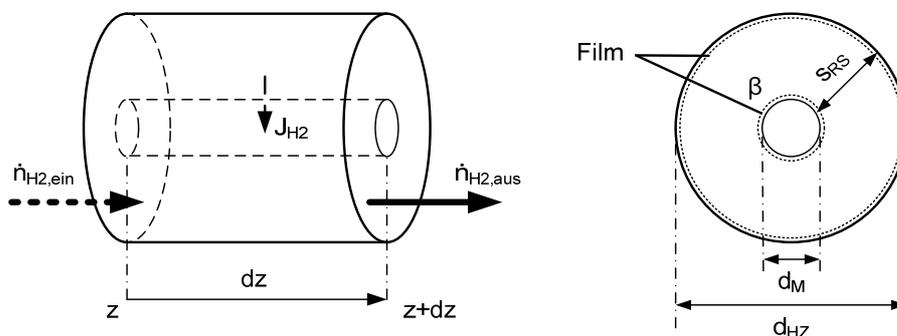


Abbildung 44: Bilanzskizze für die H₂-Komponentenbilanz in der Membranzone (links), Querschnitt des Ringspaltsystems der Membranzone der Laborgeometrie mit Fluidfilm (rechts)

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

Der H₂-Transport über die Membran wurde analog den Ausführungen in Abschnitt 4.3.3.2 implementiert. Alle nicht-permeablen Komponenten wurden in der Membranzone in Summe als inerter Molenstrom \dot{n}_{inert} betrachtet.

5.2.3.1 Berücksichtigung des externen Stofftransports (Konzentrationspolarisation)

Nach der Filmtheorie entsteht bei strömenden Medien durch Rohre an der Rohrwand durch Reibung ein dünner Film, der Stoff- und Wärmetransport beeinflusst. Im Ringspalt der Membranzone entsteht dieser Film auch an der Oberfläche des integrierten Membranrohrs (vgl. Abbildung 44 rechts). Durch diese Stofftransportlimitierung herrscht an der Membranoberfläche ein geringerer H₂-Partialdruck als in der Gasphase, der im Folgenden analog zu Boeltken et. al.¹⁴⁸ als $p_{\text{H}_2}^*$ bezeichnet wird. In der H₂-Transportgleichung (Gl. 2-7) ändert sich der Triebkraftsterm dann wie folgt:

$$J_{\text{H}_2} = -\frac{Q}{s_M} (\sqrt{p_{\text{H}_2}^*} - \sqrt{p_{\text{H}_2, \text{perm}}}). \quad 5-4$$

Der H₂-Transport aus der Gasphase zur Membran durch den Film lässt sich wiederum nach dem ersten Fickschen Gesetz für molekulare Diffusion beschreiben (vgl. Gl. 2-11).

$$J_{\text{diff}, \text{H}_2} = \frac{D_{ij}}{\delta RT} (p_{\text{H}_2, \text{ret}} - p_{\text{H}_2}^*) = \frac{\beta}{RT} (p_{\text{H}_2, \text{ret}} - p_{\text{H}_2}^*) \quad 5-5$$

Boeltken et. al.¹⁴⁸ nahmen als Filmdicke δ die Höhe der von ihnen untersuchten Mikrokanäle an. Liegen solche besonderen geometrischen Bedingungen nicht vor, ist die Filmdicke in der Regel unbekannt. Daher werden Diffusionskoeffizient und Filmdicke zu einem Stoffübergangskoeffizienten β zusammengefasst ($\beta = D_{ij}/\delta$) und über Korrelationen abgeleitet. Da die beiden Flussdichten gleich sein müssen ($J_{\text{diff}, \text{H}_2} = J_{\text{H}_2}$), können die beiden Gln. 5-5 und 5-4 gleichgesetzt und nach dem unbekanntem $p_{\text{H}_2}^*$ aufgelöst werden¹⁴⁸:

$$p_{\text{H}_2}^* = p_{\text{H}_2, \text{ret}} + \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2}^*}}{f} + \frac{1}{2f^2} - \frac{1}{f} \left(p_{\text{H}_2, \text{ret}} + \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2, \text{perm}}}}{f} + \frac{1}{4f^2} \right)^{0,5} \quad 5-6$$

mit

$$f = \frac{\beta}{RT} \cdot \frac{s_M}{Q}$$

5-7

Die einzige unbekannte Größe ist der Stoffübergangskoeffizient β , der ebenfalls mit Sh-Korrelationen abgeschätzt wird (s. folgenden Abschnitt 5.2.3.2).

5.2.3.2 Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten

Im Fall der Laborgeometrie mit sequentieller Abtrennung strömt das Fluid in der Membranzone durch einen konzentrischen Ringspalt, im Fall des technischen Reformerrohrs (Konzept 2.0) durch einen Zylinder mit mehreren integrierten Membranrohren. Nach dem VDI-Wärmeatlas¹⁸⁶ kann der Stoffübergang im Ringspalt unter Anwendung der Analogie von Wärme- und Stofftransport ($\alpha \leftrightarrow \beta$, $Nu \leftrightarrow Sh$, $Pr \leftrightarrow Sc$) für drei

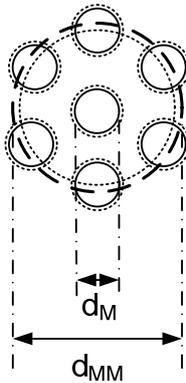


Abbildung 45: Analogie der Membranzone von Konzept 2.0 mit Randbedingung 3 zur Bestimmung von β

Randbedingungen korreliert werden. Randbedingung 1 gilt für Systeme mit alleinigem Stofftransport durch die Innenwand (Index i), Randbedingung 2 für alleinigen Stofftransport durch die Außenwand und Randbedingung 3 für Stofftransport durch beide Wände (Index b). Für die Laborgeometrie mit der Membranoberfläche als innere Wand liegt eindeutig Randbedingung 1 vor, denn über den Hohlzylinder findet kein Stofftransport statt. Für die Membranzone des technischen Reformerrohrs wurde Randbedingung 3 gewählt, da keine eindeutig passende Korrelation in der Literatur beschrieben ist. Stellt man sich die

Membranzone mit mehreren Membranrohren vor, die z. B. auf mehreren konzentrischen Kreisbahnen angeordnet sind, ist die Mehrzahl der Membranrohre von mehreren anderen Membranrohren umgeben. Diese können dann als äußere Wand eines Ringspalts gesehen werden, durch den Stofftransport stattfindet (vgl. Abbildung 45). Dies gilt für alle Membranrohre mit Ausnahme der Äußersten, die bis auf die Seite zur äußeren Wandung hin (Trennwand von Membran- und Reaktionszone) nur zu einem Großteil von anderen Rohren umgeben sind. Daher wurde die Sh-Zahl für jedes singular betrachtet Membranrohr mit der Ringspaltkorrelation für laminare Strömung und Randbedingung 3 bestimmt. Die folgende Tabelle 19 gibt für beide Geometrien eine Übersicht über die verwendeten Korrelationen zur Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten.

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

Tabelle 19: Übersicht über die verwendeten Korrelationen zur Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten β für die Membranzonen der beiden Geometrien

Laborgeometrie		Konzept 2.0	
Randbedingung 1		Randbedingung 3	
$Sh = \frac{\beta d_h}{D_{H_2}} \leftrightarrow \beta = \frac{Sh D_{H_2}}{d_h}$		5-8	
$Re = \frac{\rho u d_h}{\eta} = \frac{\dot{m} d_h}{\eta A}$		5-9	
$Sc = \frac{\rho D_{H_2}}{\eta}$		5-10	
$d_h = d_{hz} - d_M$	5-11	$d_h = d_{MM} - d_M$	5-12
$Sh_i = 3,66 + 1,2 \left(\frac{d_M}{d_{hz}}\right)^{-0,8}$	5-13	$Sh_b = 3,66 + \left[4 - \frac{0,102}{(d_M/d_{MM})+0,02}\right] \left(\frac{d_M}{d_{MM}}\right)^{0,04}$	5-14

Für beide Fälle ergeben sich Re-Zahlen kleiner 2300, so dass laminare Strömung in den Membranzonen vorliegt. Für große Werte von $(Re \cdot Sc \cdot d_h/l)$ muss der hydrodynamische Einlauf berücksichtigt werden. Da der Term für beide Fälle jedoch klein ist, kann eine voll ausgebildete laminare Strömung angenommen werden und der Stofftransportkoeffizient mit den mittleren Sh-Zahlen berechnet werden. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in der Gasmischung D_{H_2} wurde mit der LE-internen Software PCVips für eine repräsentative Mischung unter Berücksichtigung der Druck- und Temperaturabhängigkeit bei den entsprechenden Bedingungen berechnet. Für die Simulation der technischen Reformerrohre wurde seine Temperaturabhängigkeit z. B. für einen Druck von 16bar im relevanten Temperaturfenster (550 – 650°C) linear korreliert ($D_{H_2} = 6,27e^{-8} \cdot T - 2,2e^{-5}$ mit T in [K]).

5.3 Simulation der Laborgeometrie mit sequentieller Abtrennung

5.3.1 Durchführung

Die Laborgeometrie mit sequentieller Abtrennung wurde bereits in Abschnitt 3.2.2.2 beschrieben und dargestellt. Die geometrischen Randbedingungen für die Modellgeometrie ergaben sich aus dem experimentellen Aufbau (s. Abbildung 18 rechts). Die Länge der Reaktionszone war gleich der Höhe der Katalysatorschüttung und betrug 170mm bei einem Durchmesser von 27,7mm. Als Länge der Membranzone wurde mit 190mm die Länge der

aktiven Membranfläche gewählt. Die experimentellen Versuche wurden mit PVD/EP-Membran 5 durchgeführt (vgl. Tabelle 6). Nach der Bestimmung der H₂-Transportkinetikparameter der Membran ($E_{a,5} = 14,4\text{kJ/mol}$ und $Q_{0,5} = 1,23e^{-7}\text{mol/msPa}^{0,5}$) wurden ausgehend vom MSR-Standardbetriebspunkt ohne Betriebsunterbrechung sieben weitere Betriebspunkte angefahren, die in Tabelle 26 im Anhang wiederzufinden sind. Darin ist die fett markierte Größe der gegenüber dem Standardpunkt variierte Betriebsparameter. Die tatsächlichen Eintrittsbedingungen für jeden Betriebspunkt sind ebenfalls in der Tabelle aufgelistet (Messwerte). In der folgenden Abbildung 46 ist das Temperaturprofil des Reaktors beispielhaft für den Standardpunkt dargestellt.

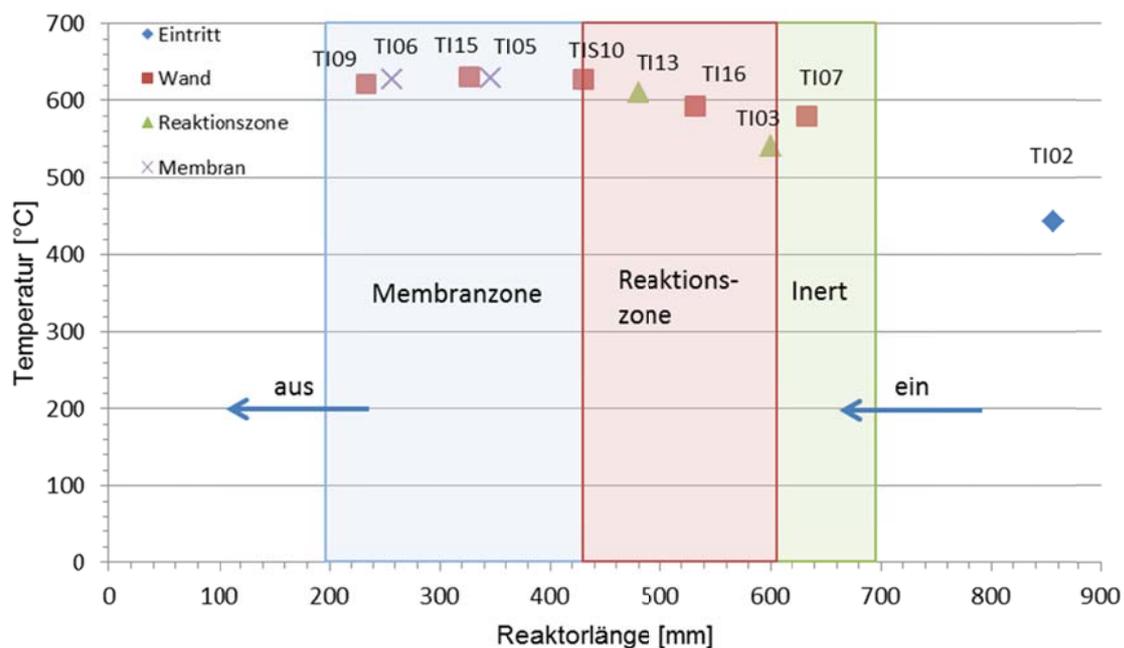


Abbildung 46: Temperaturprofil des Laborreaktors im MSR-Standardbetriebspunkt, zur Übersicht der Messstellen vgl. Abschnitt 3.2.1

In der Schüttung aus Inertmaterial waren keine großen radialen Temperaturgradienten zu erwarten, weshalb als Eintrittstemperatur immer der Messwert von TI07 gewählt wurde. Da das Wärmeeintragsprofil des elektrischen Klapprohrofens unbekannt war, wurde ein lineares Wandtemperaturprofil aus den Messstellen TI07 (Beginn der Katalysatorschüttung) und TIS10 (Ende der Katalysatorschüttung) als Randbedingung für die Reaktionszone gewählt. In der Membranzone waren die radialen Temperaturgradienten ebenfalls zu vernachlässigen (s. Messwerte in Abbildung 46) weshalb die Membranzone als nahezu isotherm betrachtet werden

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

konnte. Da die Permeabilität der Membran experimentell immer für eine mittlere Membrantemperatur (Mittelwert von TI05 und TI06) bestimmt wurde (vgl. Abschnitt 3.3.3), wurde die Temperatur der Membranzone auf die gleiche Weise berechnet.

5.3.2 Ergebnisse

Für die Validierung des gProms-Modells wurden als Vergleichskriterien der CH_4 -Umsatz (Validierung der Modellierung der Reaktionszone) und der H_2 -Fluss über die Membran (Validierung der Modellierung der Membranzone) verwendet, da diese aus den Messwerten direkt berechnet werden konnten. Die experimentellen Ergebnisse der einzelnen Betriebspunkte sind ebenfalls in Tabelle 26 im Anhang zu finden. Die folgenden Paritätsdiagramme zeigen sie im Vergleich zu den berechneten Werten der gProms-Simulation mit und ohne Berücksichtigung des externen Stofftransports.

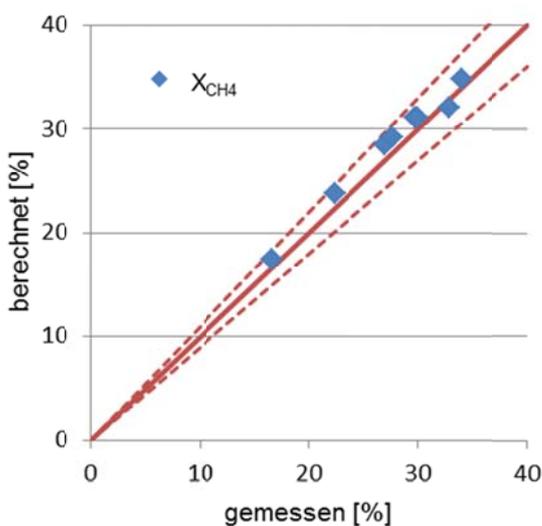


Abbildung 47: Paritätsdiagramm des CH_4 -Umsatzes (---- $\pm 10\%$)

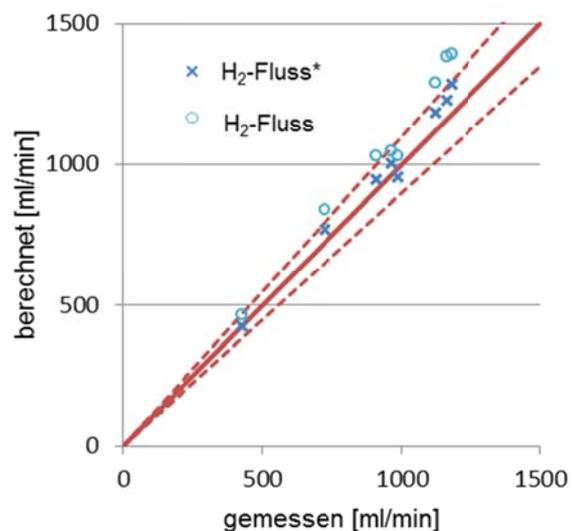


Abbildung 48: Paritätsdiagramm des H_2 -Flusses, * mit externem Stofftransport (---- $\pm 10\%$)

Beim CH_4 -Umsatz erkennt man, dass er vom Modell tendenziell leicht überschätzt wurde. Die Werte lagen jedoch alle deutlich innerhalb einer Abweichung von $\pm 10\%$ relativ. Ohne Berücksichtigung des externen Stofftransports kam es beim H_2 -Fluss bei den meisten Betriebspunkten zu deutlichen Abweichungen von meist $>10\%$ relativ. Das eindimensionale Modell würde also in den meisten Fällen einen 10 – 20% größeren H_2 -Fluss vorhersagen. Bei Berücksichtigung externer Stofftransportlimitierungen lagen alle Werte in einem Bereich von

<±10% im Vergleich zu den experimentellen Werten. Der tendenziell größere H₂-Fluss im Modell wurde vor allem wegen des höheren CH₄-Umsatzes prognostiziert, da bei höherem Umsatz am Eintritt in die Membranzone ein höherer H₂-Partialdruck und damit eine höhere Triebkraft über die Membran vorlagen. In Anbetracht der zahlreichen experimentell bestimmten Werte, die im Modell eingesetzt wurden (z. B. Reaktionskinetiken, H₂-Transportkinetik), ist der Grad der Übereinstimmung jedoch zufriedenstellend.

5.4 Simulation des technischen Reformers

Als Ausgangsbasis für die Dimensionierung der Reformerrohre für das Konzept mit pseudo-kontinuierlicher Abtrennung diente die Geometrie der kontinuierlichen Abtrennung (s. Fälle 11 – 16 in Tabelle 29 und Abschnitt 4.4). Die Länge der Membranzone entsprach der maximalen Fertigungslänge der Membran (aktive Länge der Membran). Die Länge der Katalysatorschüttung im Ringspalt war 20% länger als die Membranzone. Als Indikation für die benötigte Anzahl von Reformierungs- und Abtrennstufen wurde die CFD-Rechnung der quasi-kontinuierlichen Abtrennung herangezogen (vgl. Abschnitt 4.5.2). Die erste Simulation des technischen Reformers wurde mit einer gleichen konstanten Wandtemperatur für jedes Reformerrohr durchgeführt ($T_w > 650^\circ\text{C}$), die so gewählt wurde, dass die Austrittstemperatur des Fluids aus der Reaktionszone jeder Stufe die maximale Betriebstemperatur der Membran nicht übersteigt. Um die Stufenanzahl so gering wie möglich zu halten, war es das Ziel die Reaktionen in jeder Stufe so nahe wie möglich an das thermodynamische Gleichgewicht zu führen. Damit wurde der größtmögliche H₂-Partialdruck für die Abtrennung erzeugt. Ebenso war es das Ziel der Abtrennung in jeder Stufe so nahe wie möglich das Membrangleichgewicht zu erreichen, um eine entsprechende Triebkraft für die Reaktion in der nächsten Stufe zu erzeugen. Das heißt, für die durchgeführten Simulationen wurde die maximal mögliche Membranfläche unter Berücksichtigung der benötigten Fertigungsabstände verwendet ($A_M = 100\%$).

Die Ergebnisse des Referenzfalls und der Parametervariationen sind in Tabelle 30 im Anhang dargestellt. Mit sieben in Reihe geschalteten Reformerrohren konnte in der ersten Simulation eine H₂-Abtrenneffizienz von 88,4% bei einem CH₄-Umsatz von 82,6% unter Einhaltung der Temperaturlimits erreicht werden, wenn sowohl in der Reaktionszone als auch in der Membranzone nahezu Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Dies entspricht einer H₂-Ausbeute von 69,4%. Die eingebaute Membranfläche dieser Rechnung (100%) konnte durch Reduzierung der Membranfläche in jeder Stufe insgesamt um ca. ein Drittel verringert werden,

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

ohne dass signifikante Einbußen bei den Zielwerten auftraten (vgl. Fall 2). Dabei wurde für die Membranzone weiterhin Parametersatz 2 für die Transportkinetik verwendet. Eine iterative CFD-Simulation des Ofenraums (Abteilung ENCC, vgl. Abschnitt 5.4.1) führte zu einer Anpassung der Wärmeintragsprofile der Reformerrohre und einer Verschiebung des Wärmeintrags pro Reformerrohr sowie zu einer leicht erhöhten Austrittstemperatur im letzten Reformerrohr (Fall 3). Dabei stellte sich heraus, dass der zu erwartende Wärmeintrag in der ersten Stufe für ein Reformerrohr sehr groß wäre und diese Stufe daher in zwei parallel geschalteten Reformerrohren durchgeführt werden sollte. Die folgende Abbildung 49 zeigt die Veränderung des Wärmeintrags und der Austrittstemperatur wie durch die CFD-Simulation des Ofenraums vorhergesagt.

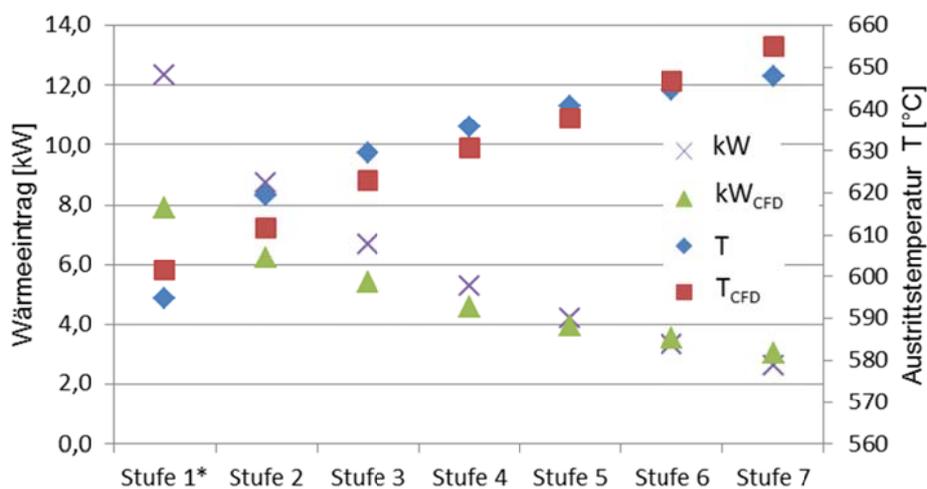


Abbildung 49: Profil des Wärmeintrags und der Austrittstemperatur über die Reformerrohrstufen vor (Fall 1) und nach der CFD-Simulation (Fall 4), *erste Stufe bei CFD-Simulation in 2 Reformerrohren

Es ergab sich ein annähernd linear abfallendes Profil des Spaltwärmeintrags über die einzelnen Stufen. Ebenso linear verhielt sich die Austrittstemperatur der Reformerrohre, die kontinuierlich anstieg. Fall 4 zeigte, dass auch mit den Anpassungen der Laborergebnisse (z. B. H₂-Transportkinetik nach Parametersatz 3, Reaktionskinetik und Parameter der Katalysatorschüttung), die zuvor erzielten Ergebnisse erreicht werden. Aufgrund der Anpassungen wurde auch der Wärmeintrag mit einer weiteren CFD-Simulation des Ofenraums nochmals angepasst. Da die Membranzonen der einzelnen Stufen auch auf Basis der aus den Laborergebnissen kinetischen Parametern nahezu Gleichgewichtsbedingungen erreichten und damit thermodynamisch kontrolliert waren, war der Einfluss externer Stofftransportlimitierungen

in diesem Fall gering (Fall 5). Die Folgen der Anpassung der Transportkinetik an die Laborergebnisse zeigte Fall 6, bei dem die gleiche Membranfläche wie in Fall 2 verwendet wurde. Deren Reduktion führte in diesem Fall auch zu einer Reduktion der Zielparame-ter. Dies impliziert, dass hier die Reduktion der Membranfläche nicht so groß ausfallen kann wie bei Fall 2. In diesem Fall würde es durch externe Stofftransportlimitierungen noch zu einer weiteren Reduktion der Zielparame-ter kommen, da die Abtrennung zunehmend kinetisch kontrolliert ist. Die folgenden Fälle verdeutlichen den Einfluss verschiedener Betriebsparameter bei maximal eingebauter Membranfläche. Für diese Variationen wurde das resultierende Wandtemperaturprofil des letzten Wärmeeintragsprofils (Fall 4) verwendet. Streng genommen müsste aber für jede Variation der Betriebsparameter eine Anpassung des Profils erfolgen. Eine Erhöhung des D/C-Verhältnisses (z. B. nötig zur Verringerung der Rußbildungsgefahr, Fall 7) und des Betriebsdrucks (Fall 8) führte unter diesen Bedingungen zu einer Steigerung der Zielparame-ter. Die Erhöhung des Permeatdrucks (Fall 9) resultierte in einer deutlichen Reduktion der Zielparame-ter, insbesondere der H₂-Produktionskapazität. Dies konnte zumindest teilweise durch eine Erhöhung des Betriebsdrucks ausgeglichen werden (Fälle 10 und 11). Die folgende Abbildung 50 zeigt für Fall 4 den kumulierten Methanumsatz nach jeder Stufe im Vergleich zum GG-Umsatz ohne H₂-Abtrennung und zum Grenzumsatz bei Austrittsbedingungen der Stufe 7.

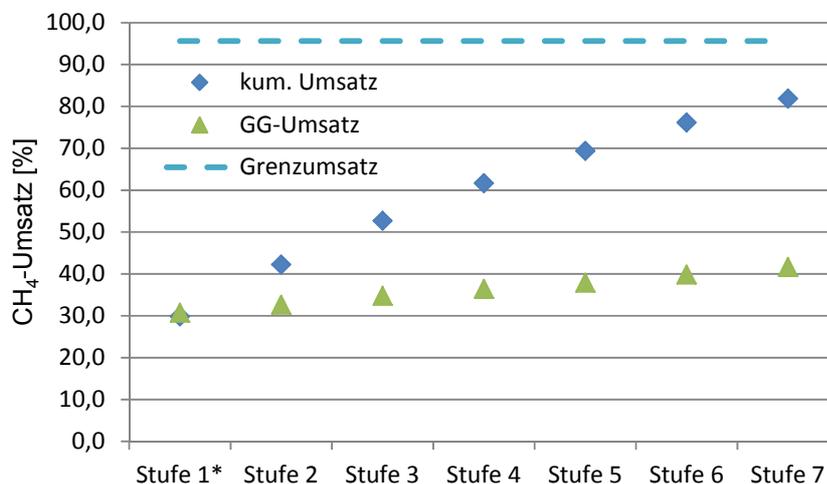


Abbildung 50: Kumulierter CH₄-Umsatz nach jeder Stufe im Vergleich zum GG-Umsatz ohne H₂-Abtrennung und zum Grenzumsatz bei Austrittsbedingungen, Fall 4, *erste Stufe in 2 Reformerrohren

Man erkennt, dass in den ersten beiden Reformerrohren (Stufe 1) nahezu der GG-Umsatz erreicht wurde. Nach den weiteren Stufen nähert sich der kumulierte Umsatz immer mehr dem

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

Grenzumsatz an, der jedoch nur im theoretischen Fall bei unendlicher Stufenanzahl erreicht würde. Für Fall 4 sind in Tabelle 31 im Anhang weitere Parameter jeder einzelnen Stufe aufgeführt. Man erkennt die stetige Veränderung der Zusammensetzung im Retentatstrom hin zu höheren CH_4 -Umsätzen und die Abnahme des H_2 -Permeatstroms mit jeder Stufe. Schließlich wurde zum Vergleich Fall 15 von Modulkonzept 1.0 (Tabelle 29 im Anhang) inklusive aller Anpassungen der experimentellen Ergebnisse nochmals gerechnet (Fall 15*). Zwar wird bei Fall 4 der pseudo-kontinuierlichen Variante insgesamt mehr als doppelt so viel Membranfläche eingesetzt, allerdings ist die H_2 -Ausbeute mit gut 68% deutlich höher als bei der kontinuierlichen Variante mit 45%.

5.4.1 Ofenkonzept

Die erste Simulation eines Reformersystems mit pseudo-kontinuierlicher Abtrennung zeigte, dass mit sieben Stufen Umsätze über 80% erreicht werden können. Bei einer geteilten ersten Stufe führte dies zu acht Reformerrohren, die im Ofenraum angeordnet werden müssten. Daraufhin wurde ein möglichst einfaches Ofenkonzept erstellt, welches in den CFD-Simulationen zur Anpassung der Wärmeintragsprofile verwendet wurde. Die schematische Zeichnung im Anhang (Abbildung 57 oben) zeigt die Draufsicht der Ofenbox mit der Anordnung der acht Reformerrohre. Die Pfeile stellen schematisch die Verbindungsleitungen zwischen den Reformerrohren dar. Die ersten zwei Reformerrohre bilden die geteilte erste Stufe, das dritte die Stufe 2. Die nächsten zwei Reformerrohre sind die Stufen 3 und 4, welche wieder nebeneinander angeordnet werden. Es folgt als einzelnes Rohr die Stufe 5 gefolgt von den letzten beiden Stufen nebeneinander. Der Abstand der Reformerrohre ist im Wesentlichen von der Flanschgröße der Reformerrohre und den Verbindungsleitungen abhängig. Abbildung 57 unten im Anhang zeigt schematisch die Ofenbox mit den Reformerrohren und einer möglichen Befeuerung in der Seitenansicht (Längsschnitt). Da die Stoffströme nur von oben zu- und abgeführt werden, können die Reformerrohre oben gelagert werden und sich nach unten thermisch ausdehnen. Dies vereinfacht den Aufbau der Ofenbox, da keine zusätzlichen Durchführungen nach unten nötig sind. Aufwändiger als beim ursprünglichen Konzept 1.0 wird die Wärmerversorgung der Reformerrohre, da sich mit jeder Stufe die für die Reaktion benötigte Wärmemenge reduziert. Das heißt, dass die Reformerrohre im Ofenraum so angeordnet werden müssen, dass jene mit hohem Umsatz von möglichst heißem und jene mit niedrigem Umsatz von kälterem Rauchgas umströmt werden. Ein weiterer Nachteil sind die zusätzlichen Wärmeverluste, welche durch die Rohrverbindungen zwischen den Reformerrohren auftreten.

Eine entsprechende Abschätzung auf Basis der Übersichtsrechnung im Anhang ergab einen Verlust von ca. 0,1kW pro Stufe, also bei sieben Verbindungsrohren etwa 0,7kW in Summe.

5.4.2 Abschätzung der Rußbildungsgefahr

Die Rußbildung durch die Zersetzung von Methan (Gl. VI, s. Abschnitt 1.1) und von höheren Kohlenwasserstoffen tritt insbesondere bei hohen Temperaturen und geringem H₂-Partialdruck, also am Reformerrohreintritt, auf. In konventionellen Reformern wird der Feed mit einem D/C von 2,6 – 2,8 in der Regel auf bis zu 600°C ohne, und 620 – 650°C mit Pre-Reformer überhitzt¹⁸⁷. Im Pre-Reformer werden die höheren Kohlenwasserstoffe nach Gl. I reformiert. Die gewählte Feedeintrittstemperatur der ersten Reformerrohrstufe des MR stellt insofern kein Problem dar, als dass sie mit <600°C konservativ gewählt wurde. Sie wirkt dabei wie ein Pre-Reformer, da in ihr auch alle höheren Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden. Für alle weiteren Stufen erhöht sich zwar die Gaseintrittstemperatur, sie liegt jedoch stets unterhalb der Feedeintrittstemperatur von konventionellen Reformern (s. Abbildung 51).

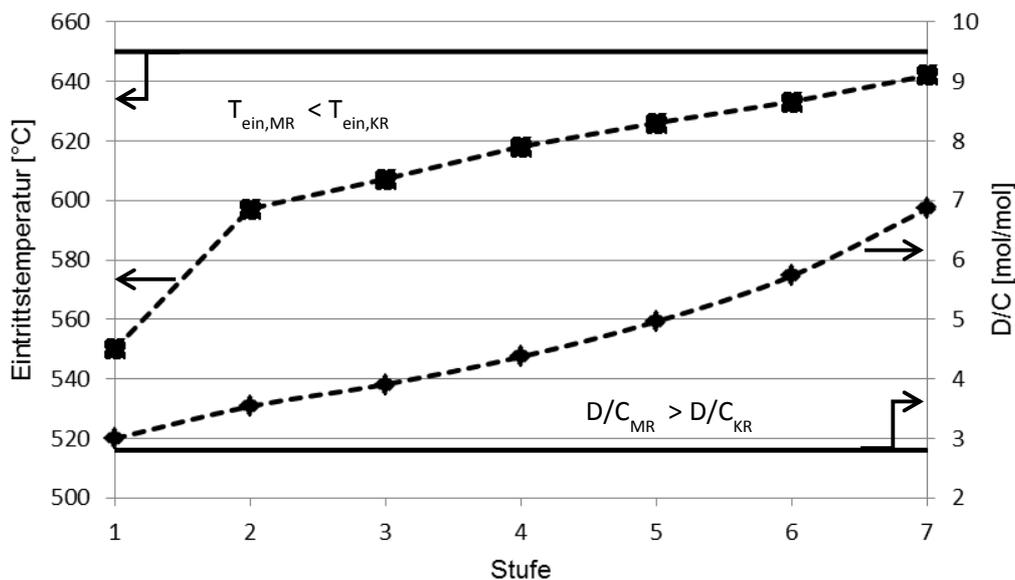


Abbildung 51: Eintrittstemperatur und D/C-Verhältnis am Eintritt jeder Stufe des MRs (----) im Vergleich zum konventionellen Reformer (KR)

Hinzu kommt, dass sich das D/C-Verhältnis (hier Dampf-zu-Methan-Verhältnis) in jeder Stufe des MRs von anfangs drei erhöht (vgl. Tabelle 31 im Anhang) und damit am Eintritt jeder Stufe über dem D/C eines KR liegt. Außerdem enthält der Gasstrom stets nicht abgetrennten

5 Quasi-kontinuierliche Abtrennung in separaten Reformerrohren – Pseudo-kontinuierliche Abtrennung

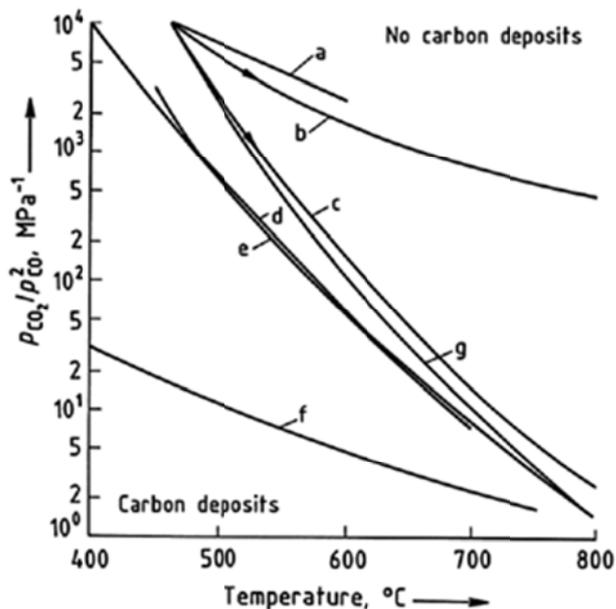


Abbildung 52: Rußbildung nach der Boudouard-Reaktion für verschiedene Reaktionssysteme und Katalysatoren (c = MSR- und WGS-Reaktion im thermodynamischen GG)⁸

Wasserstoff aus der vorherigen Stufe, so dass die Rußbildung nach Gl. VI insgesamt als gering eingeschätzt werden kann (s. Tabelle 31 im Anhang).

Die Neigung des Systems zur Rußbildung nach der Boudouard-Reaktion (Gl. V, s. Abschnitt 1.1) wird an dieser Stelle unter der Annahme betrachtet, dass diese erst auftritt wenn sich MSR- und WGS-Reaktion im GG befinden (Kurve c). Abbildung 52 zeigt Rußbildungstendenzen nach der Boudouard-Reaktion auch für verschiedene Reaktionssysteme (a = Naphtareformer am Reaktoreintritt, b = CO-Shiftkonverter mit WGS-Reaktion im GG), experimentelle Untersuchungen (d und e) und spezielle Katalysatorsysteme (Kurven f und g)⁸.

Die Rußbildung ist abhängig von den Partialdrücken von CO und CO₂ sowie von der Temperatur. Befindet sich das System oberhalb der jeweiligen Kurve ist es unwahrscheinlich, dass es zur Rußbildung kommt ("No carbon deposits"). Da hohe CO-Partialdrücke die Rußbildung fördern, ist die Wahrscheinlichkeit der Rußbildung jeweils nach der Abtrennung des Wasserstoffs am Größten. In Tabelle 31 im Anhang wird der stetige Anstieg der Austrittstemperatur über die Stufen deutlich, der auch für die Partialdrücke von CO und CO₂ gilt. Aus den Austrittszusammensetzungen nach jeder Stufe kann das in der Graphik dargestellte Verhältnis der CO- und CO₂-Partialdrücke berechnet werden. Für Fall 4 der Simulationen (vgl. Tabelle 30 im Anhang) ergeben sich beispielsweise für jede Stufe Werte oberhalb von Kurve c in Abbildung 52. Für die erste Stufe liegt der Wert bei einer Austrittstemperatur von ca. 600°C bei 288 (s. Tabelle 31 im Anhang). Für die letzte Stufe liegt der Wert für ca. 650°C bei 64. Insgesamt erscheint damit auf Basis dieser Abschätzung die Gefahr der Rußbildung nach Gl. V eher gering. Allerdings sollten insbesondere in den Verbindungsleitungen zu große Temperaturabsenkungen durch Wärmeverluste vermieden werden. Die Erhöhung des D/C würde durch die Verschiebung des Gleichgewichts der WGS-Reaktion das Verhältnis von CO- und CO₂-Partialdruck zu Ungunsten der Rußbildung verschieben.

6 Prozessintegration und Wirtschaftlichkeit

Verfahrenstechnische Produktionsprozesse zeichnen sich durch eine energetische Kopplung der Stoffströme (Wärmeintegration) aus, um die in den Prozess eingebrachte oder im Prozess erzeugte Energie weitestgehend auszunutzen. Die Wärmeintegration bei der katalytischen Dampfreformierung von Erdgas führt durch die Wärmerückgewinnung der in den Reformier eingetragenen Energie zu niedrigeren Betriebskosten, das dafür zusätzlich benötigte Equipment jedoch zu höheren Investitionskosten. Für Kleinreformer zur on-site Produktion von Wasserstoff ist ein Verzicht auf Wärmeintegration z. B. dann gerechtfertigt, wenn eine entsprechende Komponente eingespart werden kann, so dass sich in Bezug auf die Investitions- und Betriebskosten insgesamt Kostenvorteile ergeben.

6.1 Prozessintegration des Membranreformers

Anders als im konventionellen Verfahren fallen beim Membranprozess drei statt nur zwei heiße Gasströme am Reformeraustritt an, die im Gesamtverfahren wärmeintegriert werden sollten: der Rauchgasstrom, der Retentatstrom und der H₂-Produktstrom. Der Rauchgasstrom besitzt die größte Enthalpie und verlässt den Reformier auf dem höchsten Temperaturniveau (ca. 740°C). Der H₂-abgereicherte Retentatstrom wird zur Befeuerung des Reformiers verwendet und sollte aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten unter die Zündtemperatur der explosiven Komponenten abgekühlt werden. Er verlässt den Reformier auf Basis der durchgeführten Simulationen mit einer Temperatur von ca. 650°C. Der H₂-Produktgasstrom muss für dessen weitere Verwendung ebenfalls abgekühlt werden. Aus den einzelnen Stufen ergibt sich eine Austrittstemperatur des Gesamtstroms zwischen 600 – 650°C. Gleichzeitig müssen die Eduktströme (Wasser bzw. Dampf und Erdgas) auf Reaktoreintrittstemperatur erhitzt werden. Für die Wärmeintegration mit Wärmetauschern sollte auf eine nicht zu große Temperaturdifferenz geachtet werden, um das Material der einzelnen Bauteile nicht zu sehr zu beanspruchen. Entsprechend der Temperaturniveaus ist der folgende wärmeintegrierte Prozess eine mögliche Variante (s. Abbildung 53).

wegfällt. Beispielsweise macht eine separate Dampferzeugung mit Erdgas keinen Sinn, wenn genügend Dampf mit Hilfe der zu kühlenden Stoffströme erzeugt werden kann, da die Investitionskosten für den Dampferzeuger in jedem Fall anfallen. Anders verhält es sich z. B. mit dem Luvo-Wärmetauscher, der nur der Effizienzsteigerung dient und nicht für den Prozess an sich notwendig ist. Eine Ausnahme bildet die Erdgasvorwärmung, bei der der Verzicht auf Wärmeintegration sinnvoll sein kann, obwohl der Prozessschritt zwingend notwendig ist. Für den Fall, dass die Wärme des H₂-Stroms anderweitig benötigt wird (z. B. bei der Dampferzeugung), könnte der Erdgasstrom beispielsweise auch elektrisch vorgewärmt werden. Hierfür wäre nur eine relativ geringe elektrische Leistung nötig und das System könnte ggf. vereinfacht werden.

6.1.1 Prozesssimulation mit UniSim

Für die Simulation des Gesamtprozesses stand zu Beginn dieser Arbeit eine UniSim-Prozesssimulation eines konventionellen Dampfreformierungsprozesses zur Verfügung, die alle relevanten Prozessschritte enthielt (s. Abbildung 53). In diese Prozesssimulation wurde die im Kapitel 1 vorgestellte pseudo-kontinuierliche Abtrennung implementiert und die Wärmeintegration entsprechend der obigen Darstellung angepasst. Die Ergebnisse der pseudo-kontinuierlichen Abtrennung der gProms-Simulation wurden mit Hilfe von Gleichgewichtsreaktoren (Reaktionszone unter Berücksichtigung der MSR- und WGS-Reaktion) gefolgt von Komponentensplittern (Membranzone) abgebildet. Der Abstand zur GG-Zusammensetzung bzw. die Austrittszusammensetzung der Reaktionszone des gProms-Modells wurde in den verwendeten Gleichgewichtsreaktoren über eine Temperaturdifferenz zum GG eingestellt. Im Komponentensplitter wurde die H₂-Abtrennung über eine „Adjust“-Logik kontrolliert. Damit wurde sichergestellt, dass auf keinen Fall mehr H₂ abgetrennt wird, als nach der Gleichgewichtsbedingung (vgl. Gl. 2-21) möglich ist. Die Gleichgewichtsbedingung diente als Zielwert für den H₂-Molanteil im Retentatstrom und konnte ggf. über einen Faktor angepasst werden, wenn die Membranzone kinetisch kontrolliert war, sich also nicht nahe am Gleichgewicht befand.

Die Simulation des Prozesses schloss bereits angenommene Wärmeverluste der Ofenbox (Annahme von 0,9kW/m² Ofenfläche) sowie weitere Verluste über die Verbindungsleitungen der Reformerrohre, Rohrleitungen und Wärmetauscher mit ein. Diese entsprachen insgesamt gut 14% der eingebrachten Wärme. Zum Vergleich, für konventionelle Großanlagen betragen die

Wärmeverluste im Reformier ca. 1 – 5% der eingebrachten Wärme (Strahlungs- und Konvektionszone, 0,3 – 0,4 bzw. 0,6 – 0,7kW/m²)¹².

6.1.2 Ergebnisse und Vergleich mit dem Stand der Technik

Auch hier wurde die Effizienz des Prozesses auf Basis der HHV von Wasserstoff und vom für Feed und Brennstoff eingesetzten Erdgas (hier Methan) berechnet. Sie lag für den oben gezeigten Prozess (s. Abbildung 53) mit den Austritts- und Eintrittsbedingungen aller Reformierrohre vom gProms-Fall 4 (s. Tabelle 30 und Tabelle 31) bei ca. 77%. Für Φ^* ergab sich ein Wert von 0,418, es wurden also pro Mol erzeugten Wasserstoffs 0,418 Mol CH₄ als Einsatzstoff und zusätzlichen Brennstoff benötigt. Die folgende Tabelle 20 fasst die wichtigsten Parameter im Vergleich zu konventionellen Kleinreformern (vgl. Abschnitt 1.4) und dem Membranreformer von Tokyo Gas (TG) zusammen.

Tabelle 20: Vergleich des Membranreformers mit dem Stand der Technik, * 75% der Maximalkapazität, # inkl. 5kW Stromverbrauch

	MR	MR (TG)	Kleinreformer
V _{H₂}	50,0	30,6*	50,0
η_{eff} [%]	77,0	81,7 [#]	65,0
Φ^*	0,418	0,379	0,496
V _{CH₄, ges}	<20,9	11,6	24,8
A _M [m ²]	<8	9,4	N/A
p _{H₂} [bar]	2	0,4	>6

Die Werte des konventionellen Kleinreformers wurden folgendermaßen berechnet. Aus den in Tabelle 1 aufgelisteten Effizienzen der konventionellen Kleinreformer ließ sich der Methanverbrauch für Feed und Brennstoff V_{CH₄, ges} bestimmen. Aufgrund der unterschiedlichen Werte und unklaren Berechnungsgrundlagen wurde ohne Berücksichtigung der Kapazitäten ein Mittelwert der Effizienzen gebildet ($\eta_{\text{HHV}}^* = 0,65$). Durch Umstellen der Gl. 1-12 ergab sich für diese mittlere Effizienz bei einer H₂-Produktion von 50Nm³/h ein gemittelter Gesamtmethanverbrauch für die konventionellen Kleinreformer von:

$$\dot{V}_{\text{CH}_4, \text{ges}} = \frac{\text{HHV}_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{\text{HHV}_{\text{CH}_4} \cdot \eta_{\text{HHV}}^*} = 24,8 \text{Nm}^3/\text{h}. \quad 6-1$$

Mit diesem Wert ließ sich wiederum das durchschnittliche molare Verhältnis von Erdgas (Methan) zu Wasserstoff berechnen ($\Phi^* = 0,496$). Die Daten des Membranreformers von Tokyo

Gas sind Abschnitt 2.2.1 entnommen bzw. wurden mit veröffentlichten Verbrauchszahlen in den zitierten Quellen berechnet (auf Basis von reinem Methan). Im Vergleich zur Effizienz und Ausbeute des Membranreformers von Tokyo Gas schneidet das pseudo-kontinuierliche Verfahren auf den ersten Blick deutlich schlechter ab, da bei der Effizienzberechnung der Japaner sogar die benötigte elektrische Energie von 5kW berücksichtigt wurde. Dabei muss jedoch erwähnt werden, dass in der Effizienzberechnung des japanischen Reformers die benötigte Energie zur Erzeugung des Unterdrucks auf der Permeatseite sowie die anschließende Kompression nicht berücksichtigt ist. Allein für die Kompression von 40Nm³/h Wasserstoff auf 2bar werden bei einer adiabatischen Effizienz von 0,75 etwa 3kW benötigt. Aufgrund der Betriebsbedingungen und nicht zuletzt aufgrund der geringeren Membranschichtdicken der entwickelten Membranen kommt das pseudo-kontinuierliche Verfahren mit einer geringeren Membranfläche aus und erreicht einen höheren H₂-Abgabedruck. Mit diesem ist er im Gegensatz zum japanischen Modell für Anwendungen im Niederdruckbereich einsetzbar. Im Vergleich zu den konventionellen Reformern ist der Membranreformer mit gestufter Abtrennung deutlich effizienter. Dabei darf jedoch auch hier nicht unerwähnt bleiben, dass der Produktwasserstoff auf einem niedrigeren Druckniveau anfällt. Dessen Kompression auf z. B. 16bar bei einer adiabatischen Effizienz von 0,75 würde knapp 5kW erfordern. Neben der zusätzlichen Energie, die möglicherweise für die Kompression des Produktwasserstoffs aufgebracht werden muss, dürfen formal die Kosten für das zusätzliche Equipment hierfür (H₂-Kompressor) nicht vernachlässigt werden. Da es jedoch genügend Niederdruckanwendungen für den Einsatz eines MR gibt (z. B. in der Glas- und Metallindustrie), wurde die folgende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ohne Berücksichtigung des H₂-Produktdrucks durchgeführt.

6.2 Wirtschaftlichkeit

Neben den technischen Fragestellungen, die sich durch die Integration eines Membranreformers in den Gesamtprozess der H₂-Produktion ergaben und die in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wurden, erfolgt in diesem Abschnitt die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der neuen Technologie im Vergleich zum konventionellen Prozess. Dabei wurden sowohl Investitions- (Capex) als auch Betriebskosten (Opex) berücksichtigt, denn letztlich dient der Preis pro Normkubikmeter Wasserstoff als aussagekräftigstes Kriterium für die Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Produktionsprozesse.

6.2.1 Betrachtung der Investitionskosten

Als Grundlage für die Investitionskosten (Capex) eines kommerziellen Kleinreformers, diente ein Bericht von Ogden¹³ (2000) für die Internationale Energie Agentur (IEA) über Wasserstoffproduktion und –verwendung. Darin wurden für verschiedene (konventionelle) Reformerrößen zur H₂-Produktion kapazitätsbezogene Investitionskosten angegeben. Mit dem nutzbaren Heizwert von Wasserstoff ($LHV_{H_2} = 2,995\text{kWh/m}^3$) ergaben sich die in Tabelle 21 dargestellten, entsprechenden Anlagenkosten.

Tabelle 21: Investitionskosten (Capex) für konventionelle Reformer in Abhängigkeit der H₂-Produktionskapazität nach Ogden¹³ (2000), US\$/€ = 1,3

Anlagengröße	Groß	Mittel	Klein	Klein*
V_{H_2} [Nm ³ /h]	23600	1200	120	50
Capex [US\$/kW H ₂]	200	750	4000	4000
Capex [US\$/Anlage]	14,1 Mio.	2,6 Mio.	1,4 Mio.	0,60 Mio.
Capex [€/Anlage]	10,9 Mio.	2,0 Mio.	1,1 Mio.	0,46 Mio.

Die dargestellten Capex enthalten alle wesentlichen Anlagenkomponenten zur Wasserstoffproduktion (z. B. Reformer und CO-Shiftreaktor) und –aufreinigung (z. B. DWA). Man erkennt für das konventionelle Verfahren eine Steigerung der kapazitätsbezogenen Capex von Groß- zu Kleinanlagen um das 20fache. Da eine konventionelle 50Nm³/h-Anlage (Klein*) im Bereich der kleineren Anlagen (Klein) liegen dürfte, wurde für diese der gleiche kapazitätsbezogene Capex-Wert verwendet. Es ergaben sich für eine 50Nm³/h-Anlage Investitionskosten von rund 460.000€.

Die Capex des Membranreformers können auf zwei Wegen abgeschätzt werden. Der einfachere Weg führte über die Kosten des konventionellen Kleinreformers abzüglich der nicht benötigten Komponenten, bei anschließendem Hinzuzählen der zusätzlich benötigten Komponenten. Ausgehend von den Capex eines konventionellen Kleinreformers von 460.000€ wurden für die DWA, den CO-Shift-Reaktor und zugehöriges Equipment Kosten von ca. 100.000€ (Annahme ca. 20 – 25%) abgezogen. Oft wurde beim Vergleich der Systeme lediglich die Ersparnis dieser beiden Komponenten betrachtet und mit den Kosten für die Membranmodule verrechnet. Da jedoch bei der Abtrennung des Wasserstoffs im Reformer zwei heiße Ströme am Austritt anfallen, die abgekühlt werden müssen, wird zusätzliches oder komplexeres Equipment (Wärmetauscher) benötigt. Um einen Investitionskostenvorteil von 10% gegenüber dem konventionellen System zu erreichen, darf der Membranreformer nicht mehr als

414.000€ kosten. Für die zu integrierende Membranfläche und schätzungsweise 5.000€ für das zusätzlich benötigte Equipment zur Kühlung des H₂-Stroms, ergab sich ein maximaler Membrankostenanteil von knapp 50.000€. Als Zielwert gibt das DOE* einen Preis von 500US\$/ft² (ca. 4100€/m²)[†] für das Jahr 2015 inklusive Modularisierung der Membranen an. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass generell bei bestimmten Komponenten (wie beispielsweise dem Prozessleitsystem) von sehr ähnlichen Kosten bei beiden Anlagentypen ausgegangen werden kann. Mit größerer Unsicherheit behaftet sind größere Kostenblöcke wie z. B. die Instrumentierung der Anlagen, da davon auszugehen ist, dass der einfachere Aufbau des Membranreformers zu einem geringeren Instrumentierungsbedarf führt. Auch eine mögliche Kostensenkung durch den Einsatz preiswerteren Materials bei den Reformerrohren ist hier nicht berücksichtigt.

Der wesentlich komplexere Weg zu den Capex des Membranreformers führt über eine Kostenschätzung der einzelnen Hauptkomponenten und großen Kostenblöcke wie z. B. Auslegung und Montage. Die Hauptschwierigkeit der genauen Kostenermittlung liegt hierbei in der Preisschätzung bei Kleinserienproduktion versus den Einzelstückpreis. Da dies mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, wird für die weitere Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der mögliche Capex-Vorteil für den Membranreformer von 10% verwendet (Membrankosten von 6.125€/m²).

6.2.2 Betrachtung der Betriebskosten

Tabelle 22: Verbrauchsbezogene Preise zur Berechnung der Betriebskosten (Opex), *Annahme

Posten	Preis/Kosten
Erdgas	0,412€/Nm ³
Strom	0,100€/kWh
Raum ⁺	150€/m ²
Personal ⁺	75€/h
Wartung ⁺	7% Capex

Die Berechnung der Betriebskosten (Opex) erfolgte auf Basis einer jährlichen Betriebszeit von 8000 Betriebsstunden. Für die Abschätzung wurden die Kosten für die Verbrauchsmedien (Erdgas und Strom¹⁸⁸ sowie pauschal für sonstige Utilities wie z. B. Wasser) und Raum- und Personalkosten berücksichtigt. Die Preise bzw. Kosten sind in Tabelle 22 zusammengefasst und wurden für beide Anlagentypen gleichermaßen verwendet. Die jeweiligen Kosten für die einzelnen Posten ergaben sich aus den Preisen multipliziert mit den Verbräuchen der beiden Anlagen.

* DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, www.energy.gov

[†] US\$/€ = 1,3

Für konventionelle Kleinreformer ergab sich aus den Berechnungen für Tabelle 20 sich ein mittlerer Gesamtmethanverbrauch von 24,8Nm³/h. Für den Stromverbrauch wurden konservativ 10kW angenommen. Der kapazitätsbezogene Platzbedarf für die konventionellen Kleinreformer

Tabelle 23: Betriebskosten eines konventionellen Kleinreformers für 50Nm³ H₂/h

Posten	Bedarf	Kosten €/a
Methan (Erdgas)	24,8Nm ³ /h	81.700
Strom	10kW	8.000
Sonstige Utilities		10.000
Raumkosten	7,5m ²	1.125
Personalkosten	160h	12.000
Wartung/Ersatzteile	7% Capex	32.200
Summe (gerundet)		145.000

in Tabelle 1 ergab im Mittel 0,15m²/Nm³. Standen bei einem Hersteller mehrere Reformergößen und -kapazitäten zur Auswahl, wurde die Kapazität gewählt, die am nächsten an 50Nm³/h lag. Damit ergab sich für eine konventionelle 50Nm³/h-Anlage ein durchschnittlicher Platzbedarf von 7,5m². Der Bedarf an Arbeitsstunden wurde mit 2% der jährlichen Betriebsstunden der Anlage angesetzt, der für Wartung- und Ersatzteile mit 7%

der Investitionskosten. Tabelle 23 fasst die Opex der einzelnen Posten eines konventionellen Kleinreformers zusammen. Es ergaben sich gerundet jährliche Betriebskosten in Höhe von ca. 145.000€. Der Opex-Anteil des H₂-Preises lag damit bei 36,3€/Nm³ Wasserstoff.

Der Methanverbrauch für den Membranreformer entstammte der im Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Prozesssimulation. Für den Stromverbrauch wurde der gleiche Bedarf wie für

Tabelle 24: Betriebskosten des Membranreformers

Posten	Bedarf	Kosten €/a
Methan (Erdgas)	<21Nm ³ /h	68.900
Strom	10kW	8.000
Sonstige Utilities		10.000
Raumkosten	5m ²	750
Personalkosten	160h	12.000
Wartung/Ersatzteile	7% Capex	29.000
Summe (gerundet)		128.600

konventionelle Kleinreformer angenommen (Annahme vergleichbarer Betriebsdruck), der Platzbedarf aufgrund der fehlenden DWA auf 5m² geschätzt. Die Wartungs- bzw. Ersatzteilkosten wurden mit 7% der Gesamtinvestitionskosten angesetzt, wobei darin der Wechsel der Membranmodule im 3-Jahresrhythmus einkalkuliert war. Tabelle 24 fasst die Opex der einzelnen Posten für den

Membranreformer zusammen. Es ergaben sich gerundet jährliche Betriebskosten in Höhe von ca. 128.600€. Der Opex-Anteil des H₂-Preises lag damit bei ca. 32,1€/Nm³ Wasserstoff.

6.2.3 Wasserstoffpreis

Aus den Capex- und Opex-Betrachtungen ließ sich im Anschluss ein Wasserstoffpreis berechnen, in dem alle Kosten berücksichtigt wurden. Für beide Reformertypen wurden dazu zusätzlich 10.000€ Transportkosten und 150.000€ für die Inbetriebnahme angenommen (z. B. vier Inbetriebnehmer für sechs Wochen im Zweischichtbetrieb) und zu den Capex hinzuaddiert. Damit ergaben sich die Gesamtinvestitionskosten C_0 für die Wasserstoffproduktion. Diese wurden nach der Annuitätenmethode¹⁸⁹ bei einem Zinssatz i von 10% auf das eingesetzte Kapital gleichmäßig über einen Zeitraum t von 15 Jahren (angenommene Betriebszeit der Anlage) verteilt. Der jährliche Anteil der Investitionskosten C_a (Annuität) sowie der Annuitätenfaktor ANF wurden wie folgt berechnet:

$$C_a = C_0 \cdot ANF \quad 6-2$$

$$ANF = \frac{(1+i)^t \cdot i}{((1+i)^t - 1)} \quad 6-3$$

Durch Addition der jährlichen Investitionskosten C_a mit den jährlichen Betriebskosten ergaben sich die jährlichen Gesamtkosten für die Wasserstoffproduktion. Mit Hilfe der jährlichen H_2 -Produktion beider Anlagen bei Vollast (8000h Betriebsstunden/Jahr), also 400.000Nm³ H_2 /Jahr, ließ sich der H_2 -Preis für beide Anlagentypen berechnen (vgl. Tabelle 25).

Tabelle 25: Vergleich der Gesamtkosten und Wasserstoffproduktionskosten

	Konv. Kleinreformer	Membranreformer
Annuitätenfaktor ANF	0,131	0,131
Capex-Annuität C_a [€/Jahr]	81.600	75.500
Betriebskosten [€/Jahr]	145.000	128.600
Gesamtkosten [€/Jahr]	230.000	204.100
H_2-Produktion [Nm³/Jahr]	400.000	400.000
H_2-Preis [€/Nm³]	0,57	0,51

Damit ergab sich für den konventionellen Kleinreformer ein Capex-Anteil von 20,4€ct/Nm³ Wasserstoff inklusive Transport und Inbetriebnahme. Dieser betrug für den Membranreformer 18,9€ct/Nm³ Wasserstoff. Auf Basis dieser Annahmen könnte der Wasserstoff mit dem Membranreformer gut 10% günstiger produziert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Entwicklung eines technischen Membranreformers zur H₂-Produktion wurden zunächst auf theoretischer Grundlage sinnvolle Betriebsparameter (Betriebsdruck und -temperatur und D/C-Verhältnis) unter Berücksichtigung ihrer Einflüsse auf die Zielparameter und der wichtigsten Randbedingungen (z. B. Betrieb ohne Spülgas) ermittelt. Die Betriebstemperatur des MRs wurde auf 600 – 650°C eingeschränkt, der Betriebsdruck auf 16bar festgelegt und ein D/C von 3 gewählt. Betriebstemperatur und -druck unterscheiden sich von jenen, die in der Vergangenheit typischerweise in Membranreformern im Labormaßstab verwendet wurden. Sie sind jedoch nötig, um hohe theoretische Grenzümsätze auch ohne den Einsatz von Spülgas zu ermöglichen. Bei den gewählten Betriebsbedingungen müssen insbesondere Konzentrationspolarisationseffekte und mögliche Nebenreaktionen (Rußbildung) berücksichtigt werden.

Im Rahmen von Laboruntersuchungen wurden die von Plansee (PVD/EP) und dem KIT (PVD/ELP) entwickelten Pd-Kompositmembranen bei den entsprechenden Betriebsbedingungen getestet. Im Einzelnen besaßen beide Typen im Vergleich mit Literaturdaten eine sehr gute H₂-Permeabilität, wobei die der PVD/ELP-Membranen ca. 15% höher war als die der PVD/EP-Membranen. Die untersuchten Membranen zeigten eine Formierungsphase, in welcher sich die Pd-Schicht veränderte. Diese war bei den PVD/EP-Membranen stärker ausgeprägt und muss bei der Inbetriebnahme eines technischen MRs berücksichtigt werden, da die Membranen in dieser Phase anfälliger für Degradierungseffekte zu sein scheinen. Die idealen H₂/N₂-Selektivitäten bzw. H₂/C-Trennfaktoren der hier untersuchten Membranen, reichten nur in Einzelfällen aus, um eine H₂-Reinheit von mindestens 99,95vol% zu erzeugen. Vollständig formierte Membranen zeigten eine gute Robustheit gegenüber Temperatur- und Atmosphärenwechsel sowie gegenüber zyklischer thermischer Ausdehnung in einem Temperaturfenster von Raum- bis Betriebstemperatur. MSR-Langzeitbetrieb unter den gewählten Betriebsbedingungen konnte erfolgreich über mehrere hundert Stunden durchgeführt werden, ohne signifikante Änderungen in der Produktgasreinheit. Die keramische Diffusionsbarriere verhindert wirksam intermetallische Diffusionseffekte und eine dadurch hervorgerufene Reduktion der H₂-Transportfähigkeit der Membran.

Parallel zu den Laborversuchen wurden zwei Konzepte zur Modularisierung und Integration der Membranrohre in ein Reformerrohr mit einem zweidimensionalen Modell mit rotationssymmetrischem Ringspalt zwischen Membranmodul und Reformerrohr untersucht

(gProms-Modell). Die zunächst mit Literaturwerten für den H₂-Transport durchgeführte Simulation eines Reformerrohrs mit konzentrisch integrierten Membranmodulen und kontinuierlicher Abtrennung (Modulkonzept 1.0) zeigten, dass für einen technischen H₂-Membranreformer mit einer Kapazität von mindestens 50Nm³/h eine Anzahl von vier bis fünf Reformerrohren benötigt wird. In diese werden jeweils drei bzw. zwei Membranmodule konzentrisch integriert, um CH₄-Umsätze und H₂-Abtrenneffizienzen von >80% zu erzielen. Die Simulation verdeutlichte aber auch den großen Einfluss von Konzentrationspolarisationseffekten bei dieser Modellgeometrie. Eine CFD-Simulation einer konstruktiv ausgestalteten Modulvariante von Konzept 1.0 offenbarte jedoch signifikante Einflüsse toleranz- und fertigungsbedingter Freiräume im Reaktionsraum, die zu großen Bypässen der Gasströmung an der Katalysatorschüttung führen. Die im gProms-Modell prognostizierte potentielle Limitierung des radialen H₂-Transports (Konzentrationspolarisation) in der Katalysatorschüttung tritt letztlich nicht auf, da das Gas durch den geringeren Druckverlust im Freiraum konvektiv zur Membran strömen würde (verbesserter radialer Transport durch den geringen Druckverlust). Damit veranschaulichten sowohl die gProms- als auch die CFD-Simulation des Modulkonzepts 1.0 die Problemfelder der Integration der Membranen in den Reaktionsraum. Einerseits führt die tatsächliche Geometrie des Moduls zu Bypassströmungen des Fluids und damit zu Umsatzeinbußen. Da diese Umsatzeinbußen letztlich nur über eine Erhöhung des Druckverlusts des Freiraums im Innenraum verhindert werden können, erhöht dies andererseits die Gefahr der Ausbildung radialer Stofftransportlimitierung im Katalysatorbett und/oder zusätzlich die Komplexität des Membranmodul-Reformerrohr-Systems.

Mit der Simulation des daraufhin entwickelten Modulkonzepts 2.0 mit pseudo-kontinuierlicher Abtrennung als Abfolge von Reformierung und H₂-Abtrennung in getrennten, nacheinander geschalteten Reformerrohren konnte gezeigt werden, dass für einen technischen H₂-Membranreformer mit einer Kapazität von mindestens 50Nm³/h eine Anzahl von sieben hintereinander durchströmten Reformerrohren (Stufen) ausreicht, um CH₄-Umsätze und H₂-Abtrenneffizienzen von >80% zu erzielen. Durch die Einteilung des Reformerrohrs in zwei Zonen - eine Reaktionszone im Ringspalt und das konzentrisch installierte Membranmodul (Membranzone) – konnte das Moduldesign vereinfacht und die strömungstechnischen Nachteile des ersten Modulkonzepts beseitigt werden. Für die Simulation des Konzepts wurde das gProms-Modell (Reaktionszone) um ein einfaches eindimensionales Modell für die Membranzone erweitert, mit dem die Ergebnisse (Umsatz und H₂-Permeatstrom) der mit Membran 5 durchgeführten Laborexperimente mit Abweichungen kleiner ±10% reproduziert

7 Zusammenfassung und Ausblick

werden konnten. Für den technischen Reformer ergab sich nach Anpassung der experimentell bestimmten H_2 -Transportkinetik bei einer maximalen Austrittstemperatur von ca. 650°C , einem Druck von 16bar, einem D/C von 3 und einem H_2 -Permeatdruck von 2bar ein CH_4 -Umsatz von knapp 82%, eine H_2 -Abtrenneffizienz von gut 88% und eine H_2 -Ausbeute von gut 68%. Dafür wurden sieben Reformierungs- und Abtrennstufen mit maximal integrierbarer Membranfläche benötigt, wobei die Membranfläche später, je nach tatsächlicher Abtrenneffizienz des Membranmodul-Reformerrohr-Systems, gegebenenfalls noch reduziert werden kann.

Im Gegensatz zum konventionellen Verfahren fällt beim Membranprozess mit dem H_2 -Permeatstrom ein zusätzlicher heißer Gasstrom an, der im Gesamtverfahren wärmeintegriert werden sollte. Entsprechend der Temperaturniveaus der zu koppelnden Ströme und unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten wurde eine mögliche wärmeintegrierte Variante prozesssimuliert, um die Effizienz des Gesamtprozesses abschätzen zu können. Auf Basis der höheren Heizwerte von Wasserstoff und des für Feed und Brennstoff eingesetzten Erdgases (hier Methan) lag diese für den betrachteten Prozess bei ca. 77%. Pro Mol erzeugten Wasserstoffs wurden 0,418 Mol CH_4 benötigt. Im Vergleich zu konventionellen Kleinreformern mit einer mittleren Effizienz von 65% und 0,496 Mol CH_4 pro Mol H_2 -Produkt ist der Membranreformer deutlich effizienter, wobei nicht unerwähnt bleiben darf, dass der Produktwasserstoff auf einem niedrigeren Druckniveau anfällt. In einer abschließenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff mit einem $50\text{Nm}^3/\text{h}$ -Membranreformer bei einem Membrankostenanteil von $<50.000\text{€}$ rund 10% günstiger produziert werden kann als mit konventionellen Kleinreformern ($51\text{€ct}/\text{Nm}^3$ vs. $57\text{€ct}/\text{Nm}^3 H_2$). Eine mögliche Kostensenkung durch den Einsatz preiswerterer Materialien wurde hier noch nicht berücksichtigt.

Das vorgestellte Konzept eines technischen Membranreformers mit der neuentwickelten tubularen Pd-Kompositmembran stellt zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine vielversprechende Alternative zur konventionellen Kleinreformertechnologie dar. Die durchgeführten Laborversuche zeigten, dass der Einsatz beider Membrantypen (PVD/EP und PVD/ELP) in diesem Membranreformer möglich wäre. Für die weitere Entwicklung aus technischer Sicht hat die Verbesserung der Trennfaktoren der Membran auf ein reproduzierbares Niveau oberste Priorität, um die erforderliche H_2 -Reinheit von 99,95vol% zu erreichen. Gelingt dieser Schritt mit der Umstellung auf eine Fertigung im industriellen Maßstab, also z. B. eine vermehrt automatisierte Produktion unter Reinraumbedingungen, sollten weitere experimentelle Untersuchungen mit längeren Betriebslaufzeiten, insbesondere bei 650°C , durchgeführt

werden, um fundiertere Erkenntnisse über die Lebensdauer der Membran zu erhalten. Ein weiterer zu untersuchender Punkt, der im Rahmen dieser Arbeit noch wenig beachtet wurde, ist die Fragestellung des Anfahrprozesses und der damit verbundenen direkten Umstellung der Atmosphäre von N₂-Betrieb auf MSR-Betrieb beim Aufheizen. In Bezug auf die Integration der Membranen in das Reformerrohr sollte ein einzelnes Membranmodul-Reformerrohr-System gefertigt und getestet werden, um die Annahmen der Simulation (z. B. Temperaturen in der Membranzone) zu verifizieren bzw. anpassen zu können. Aus wirtschaftlicher Sicht müssen vor allem die Kosten der Fertigung des Membranmoduls ständig überprüft werden, da diese letztlich den erforderlichen Investitionsvorteil bringen, falls der Reformier selbst weniger effizient ist als es die derzeitige Simulation prognostiziert.

Literaturverzeichnis

- ¹ Drioli, E., Stankiewicz, A.I., Macedonio, F., 2011, *Membrane engineering in process intensification – An overview*, Journal of Membrane Science 380, 1-8
- ² Pfefferle, W.C., 1966, US Patent No. 3278268
- ³ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gas Production, 2. Processes, 1.1.2.1, 8th Edition, Online-Version 2012, Wiley-Verlag
- ⁴ Winnacker - Küchler, *Chemische Technik, Prozesse und Produkte*, Band 4 – Energieträger, Organische Grundstoffe, S. 991ff., 2005, 5. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- ⁵ Atkins, P. W., 1990, *Physikalische Chemie*, S. 222ff., 2. korrigierte deutsche Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- ⁶ Atkins, P. W., 1990, *Physikalische Chemie*, S. 134ff., 2. korrigierte deutsche Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- ⁷ Atkins, P. W., 1990, *Physikalische Chemie*, S. 229, 2. korrigierte deutsche Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- ⁸ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gas Production, 2. Processes, 1. 1. Steam Reforming of Natural Gas and Other Hydrocarbons, 8th Edition, Online-Version 2012, Wiley-Verlag
- ⁹ Rostrup-Nielsen, J., Christiansen, L. J., 2011, *Concepts in Syngas Manufacture*, S. 146ff., Imperial College Press, London
- ¹⁰ Schlögl, K., Xu, L., Düker, A., Kaltner, W., 2010, *Catalytic technology: Options for better hydrogen production*, Hydrocarbon Processing, February 2010, 49-53
- ¹¹ Ritter, J. A., Ebner, A. D., 2007, *State-of-the-Art Adsorption and Membrane Separation Processes for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries*, Separation Science and Technology 42, 1123-1193
- ¹² Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Hydrogen*, 2. Production, 8th Edition, Online-Version 2012, Wiley-Verlag
- ¹³ Ogden, J. M., 2001, *Review of small stationary reformers for hydrogen production*, International Energy Agency report, IEA/H2/TR-02/002
- ¹⁴ Hygear Hydrogen Generation Systems Broschüre, <http://www.hygear.nl/hydrogen-and-gas-processing/on-site-hydrogen-generators.html>, letzter Zugriff: 06/2012
- ¹⁵ Hyos-R™-Broschüre von 2011, <http://www.us.airliquide.com>, letzter Zugriff: 2011

- ¹⁶ PRISM® Hydrogen Generation Systems-Broschüre von 2009, <http://www.airproducts.com/>, letzter Zugriff: 2009
- ¹⁷ <http://www.osakagas.co.jp/rd/use/147e.html>, letzter Zugriff: 06/2012
- ¹⁸ Dixon, A.G., 2003, *Recent Research in Catalytic Inorganic Membrane Reactors*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Volume 1, Review R6
- ¹⁹ Gryaznov, V.M., Lebedeva, V.I., Mischenko, A.P., Polyakova, V.P., Savitsky, E.M., Smirnov, V.S., 1977, US Patent No. 3950447
- ²⁰ Itoh, N., 1995, US Patent 5449848
- ²¹ Weirich, W., Barnert, H., Oertel, Schulten, R., 1986, EP0167101 A2
- ²² Lu, G. Q., Diniz da Costa, J. C., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R. H., Kreutz, T., 2007, *Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective*, Journal of Colloid and Interface Science 314, 589-603
- ²³ Snelling, W.O., 1916, US Patent No. 1174631
- ²⁴ Darling, A.S., 1958, *The Diffusion of Hydrogen through Palladium*, Platinum Metals Review 2 (1), 16-22
- ²⁵ Hunter, J.B., 1956, US Patent No. 2773561
- ²⁶ Boyce, G.R., Hill, J.S., 1959, US Patent No. 2911057
- ²⁷ Roberts, P.M., Stiles, D.A., 1969, *Palladium Alloy Diffusion Units*, Platinum Metals Review 13, 141-145
- ²⁸ Stiles, D.A., Wells, P.H., 1972, *The Production of Ultra-pure Hydrogen*, Platinum Metals Review 16, 124-128
- ²⁹ McBride, R.B., Nelson, R.T., McKinley, D.L., Hovey, R.S., 1967, US Patent No. 3336730
- ³⁰ Bose, A.C., 2009, *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, S. 144, Springer-Verlag
- ³¹ Philpott, J.E., 1985, *Hydrogen Diffusion Technology*, Platinum Metals Review 29, 12-16
- ³² Oklany, J.S., Hou, K., Hughes, R., 1998, A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane, Applied Catalysis A: General, 170, 13-22
- ³³ Koros, W. J., Ma, Y. H., Shimidzu, T., 1996, *Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996)*, Pure&Applied Chemistry, Vol. 68, No. 7, 1479-1489

Literaturverzeichnis

- ³⁴ De Falco, M., Marrelli, L., Iaquaniello, G., 2011, *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*, S. 25, Springer-Verlag London
- ³⁵ Uemiya, S., Kude, Y., Sugino, K., Sato, N., Matsuda, T., Kikuchi, E., 1988, A *palladium/porous-glass composite membrane for hydrogen separation*, Chemistry Letters No. 10, 1687-1690
- ³⁶ Way, J. D., Collins, J. P., 1993, *Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane*, Industrial & Engineering Chemistry Research 32, 3006-3013
- ³⁷ Shu, J., Grandjean, B., Kaliaguine, S., 1994, *Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors*, Applied Catalysis 119, 305-325
- ³⁸ Kleinert, A., Grubert, G., Pan, X., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A., Caro, J., 2005, *Compatibility of hydrogen transfer via Pd-membranes with the rates of heterogeneously catalysed steam reforming*, Catalysis Today 104, 267-273
- ³⁹ Mardilovich, I. P., Engwall, E., Ma, Y. H., 2002, *Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes*, Desalination 144, 85-89
- ⁴⁰ <http://www.keramverband.de/keramik/deutsch/fachinfo/eigenschaften/>, letzter Zugriff: 01/2013
- ⁴¹ ASME Metals Handbook, 1984, Desk Edition, American Society for Metals
- ⁴² Edlund, D.J., McCarthy, J., 1995, *The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite metal membranes: implications for achieving long membrane lifetime*, Journal of Membrane Science 107, 147-153
- ⁴³ Shu, J., Adnot, A., Grandjean, B.P.A., Kaliaguine, S., 1996, *Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier*, Thin Solid Films 286, 72-79
- ⁴⁴ Huang, Y., Dittmeyer, R., 2007, *Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface*, Journal of Membrane Science 302, 160-170
- ⁴⁵ Gade, S. K., DeVoss, S. J., Coulter, K. E., Paglieri, S. N., Gökhan, A. O., Way, J. D., 2011, *Palladium-gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique*, Journal of Membrane Science, Volume 378, Issues 1-2, 35-41
- ⁴⁶ Coulter, K. E., Way, J. D., Gade, S. K., Chaudhari, S., Gökhan, A. O., DeVoss, S. J., Paglieri, S. N., Pledger, B., 2012, *Sulfur tolerant PdAu and PdAuPt alloy hydrogen separation membranes*, Journal of Membrane Science, Volumes 405-408, 11-19
- ⁴⁷ Guazzone, F., Catalano, J., Mardilovich, I. P., Kniep, J., Pande, S., Wu, T., Lambrecht, R. C., Datta, S., Kazantzis, N. K., Ma, Y. H., 2012, *Gas permeation field tests of composite Pd and Pd-Au membranes in actual coal derived syngas atmosphere*, International Journal of Hydrogen Energy 37, 14557-14568

- ⁴⁸ Basile, A., Gallucci, F., Tosti, S., 2008, *Chapter Eight: Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes*, Membrane Science and Technology, Volume 13, S. 258
- ⁴⁹ <http://www.goodfellow.com/de/>, letzter Zugriff 01.2013
- ⁵⁰ Yun, S., Oyama, T., 2011, *Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review*, Journal of Membrane Science 375, Issues 1-2, 28-45
- ⁵¹ Basile, A., Gallucci, F., Tosti, S., 2008, *Chapter Eight: Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes*, Membrane Science and Technology, Volume 13, S. 263ff.
- ⁵² Paglieri, S. N., Way, J. D., 2002, *Innovations in palladium membrane research*, Separation and Purification Methods 31(1), 1-169
- ⁵³ Bredesen, R., Klette, H., 2003, EP0958029 B1
- ⁵⁴ Sanz, R., Calles, J. A., Alique, D., Furones, L., 2012, *New synthesis method of Pd membranes over tubular PSS supports via „pore-plating“ for hydrogen separation processes*, International Journal of Hydrogen Energy 37, 18476-18485
- ⁵⁵ Hu, X., Yu, J., Song, J., Wang, X., Huang, Y., 2011, *Toward low-cost Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation: A case study on reuse of the recycled porous Al₂O₃ substrates in membrane fabrication*, International Journal of Hydrogen Energy 36, 15794-15802
- ⁵⁶ Bose, A.C., 2009, *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, S. 180ff., Springer-Verlag
- ⁵⁷ Bose, A.C., 2009, *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, S. 127ff., Springer-Verlag
- ⁵⁸ Darling, A.S., 1965, *Trennung und Reinigung von Wasserstoff durch Permeation an Membranen aus Palladium-Legierungen*, Chemie Ingenieur Technik 37, 18-27
- ⁵⁹ Ward, T. L., Dao, T., 1999, *Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes*, Journal of Membrane Science 153, 211 - 231
- ⁶⁰ Bhargav, A., Jackson, G. S., 2009, *Thermokinetic modeling and parameter estimation for hydrogen permeation through Pd_{0.77}Ag_{0.23} membranes*, International Journal of Hydrogen Energy 34, 5164 - 5173
- ⁶¹ Caravella, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E., 2010, *Sieverts Law Empirical Exponent for Pd-based Membranes: Critical Analysis in Pure H₂ Permeation*, Journal of Physical Chemistry B 114, 6033-6047

Literaturverzeichnis

- ⁶² Morreale, B. D., Ciocco, M. V., Enick, R. M., Morsi, B. I., Howard, B. H., Cugini, A. V., Rothenberger, K. S., 2003, *The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures*, Journal of Membrane Science 212, 87-97
- ⁶³ Basile, A., Gallucci, F., Tosti, S., 2008, *Chapter Eight: Synthesis, Characterization, and Applications of Palladium Membranes*, Membrane Science and Technology, Volume 13, S. 257
- ⁶⁴ Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., 1987, *Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der Technischen Chemie - Band 1*, S. 73ff, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York
- ⁶⁵ Gallucci, F., Basile, A., Iulianelli, A., Kuipers, H. J. A. M., 2009, *A Review on Patents for Hydrogen Production Using Membrane Reactors*, Recent Patents on Chemical Engineering 2, 207 - 222
- ⁶⁶ Adris, A., Boyd, D., Brereton, C., Grace, J., Lim, C., Wolfs, W., Xie, D., 2005, US Patent No. 20050036940 A1
- ⁶⁷ Goerke, O., Pfeifer, P., Schubert, K., 2006, EP1669323 A1
- ⁶⁸ Rei, M. H., 2005, EP 1561725
- ⁶⁹ Kuroda, K., Kobayashi, K., O'uchida, N., Ohta, Y., Shirasaki, Y., 1996, *Study on Performance of Hydrogen Production from City Gas Equipped with Palladium Membranes*, Mitsubishi Juko Giho Vol. 33 No. 5, 346-349
- ⁷⁰ Shirasaki, Y., Gondaira, M., Otha, Y.; Uchida, H., Kuroda, K., Ushida, T., Fujimoto, Y., Makihara H., Otha, S., Kobayashi, K., 1999, EP0615949B1
- ⁷¹ Shirasaki, Y., Yasuda, I., Tsuneki, T., Asakura, T. Kataoka, A., Shinkai, H., Yamaguchi, R., 2003, *Development of Membrane Reformer for Highly Efficient Hydrogen Production from Natural Gas*, Proceedings of HYPOTHESIS V, September 2003, Porto Conte, Italy
- ⁷² Oku, M., Kawatani, K., Utsunomiya, T., Seki, T., 2002, EP1167284A2
- ⁷³ Yasuda, I., Shirasaki, Y., 2007, *Development and Demonstration of Membrane Reformer System for Highly-Efficient Hydrogen Production from Natural Gas*, Material Science Forum Vols. 539-543, pp 1403-1408
- ⁷⁴ Shirasaki, Y., Kurokawa, H., Tsuneki, T., Yasuda, I., 2008, *Development of Membrane Reformer for Highly-Efficient Hydrogen Production from Natural Gas*, ICIM10, August 2008, Tokyo, Japan
- ⁷⁵ Yakabe, H., 2012, *Operations of a 40Nm³/h-class Membrane Reformer System at Tokyo Gas*, Pd Membrane Technology Scale-up Workshop, November 2012, Rome, Italy
- ⁷⁶ Kurokawa, H., Shirasaki, Y., Yasuda, I., 2010, *Demonstration of Highly-Efficient Distributed Hydrogen Production from Natural Gas with CO₂ Capture*, 18th World Hydrogen Energy Conference, May 2010, Essen, Germany

- ⁷⁷ Kume, T., Ikeda, Y., Nakagawa, Y., Tominaga, R., Iseki, T., Tamura, M., Yakabe, H., Tanaka, H., Hikosaka, H., Takagi, Y., Ito, M., 2011, *Development of compact and efficient hydrogen production module with membrane on catalyst*, Journal of Natural Gas Science and Engineering 3, 591-600
- ⁷⁸ Hou, S., Jiang, K., Li, W., Yuan, L., 2010, EP 1701779
- ⁷⁹ Rusting, F., de Jong, G., Pex, P., Peters, A. J., 2005, EP 1257758 B1
- ⁸⁰ Beavis, R., 2011, *CACHET-II: Carbon Capture and Hydrogen Production with Membranes – A new in project in FP7-ENERGY*, Energy Procedia 4, 745-749
- ⁸¹ Dijkstra, J.W., Raju, G., Peppink, G., Jansen, D., 2011, *Techno-economic evaluation of membrane technology for pre-combustion decarbonisation: water-gas shift versus reforming*, Energy Procedia 4, 723-730
- ⁸² Li, H., Pieterse, J.A.Z., Dijkstra, J.W., Boon, J., van den Brink, R.W., Jansen, D., 2012, *Bench-scale WGS membrane reactor for CO₂ capture with co-production of H₂*, International Journal of Hydrogen Energy 37, 4139-4143
- ⁸³ Li, H., Pieterse, J.A.Z., Dijkstra, J.W., Haije, W.G., Xu, H.Y., Bao, C., van den Brink, R.W., Jansen, D., 2011, *Performance test of a bench-scale multi-tubular membrane reformer*, Journal of Membrane Science 373, 43-52
- ⁸⁴ Saric, M., van Delft, Y.C., Sumbharaju, R., Meyer, D.F., de Groot, A., 2012, *Steam Reforming of methane in a bench-scale membrane reactor at realistic working conditions*, Catalysis Today 193, 74-80
- ⁸⁵ Adris, A. M., 1989, *A Fluidized Bed Steam Reformer for Methane*, M. Sc. dissertation, University of Salford, Salford, England
- ⁸⁶ Adris, A. M., 1994, *A fluidized bed membrane reactor for steam methane reforming: experimental verification and model validation*, Ph.D. thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada
- ⁸⁷ Adris, A. M. Grace, J. R., Lim, C. J., Elnashaie, S. S., US Patent 5326550
- ⁸⁸ Adris, A. M., Lim, C. J., Grace, J. R., 1994, *The fluidized bed membrane reactor system: a pilot scale experimental study*, Chemical Engineering Science Vol. 49, No. 24B, 5833-5843
- ⁸⁹ Roy, S., Cox, B. G., Adris, A. M., Pruden, B. B., 1998, *Economics and simulation of fluidized bed membrane reforming*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 23, No. 9, 745-752
- ⁹⁰ Roy, S., 1998, *Fluidized Bed Steam Methane Reforming with High-flux Membranes and Oxygen Input*, Ph.D. thesis, University of Calgary, Alberta, Canada
- ⁹¹ Roy, S., Pruden, B., Adris, A., Grace, J., 2001, US Patent 6331283 B1

Literaturverzeichnis

- ⁹² Grace, J. , Elnashaie, S. S. E. H., Lim, C. J., 2005, *Hydrogen production in Fluidized Beds with In-Situ Membranes*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 3, Article A41
- ⁹³ Adris, A.M., Boyd, T., Brereton, C., Grace, J.R., Lim, C.J., Wolfs, W., 2002, *Production of pure hydrogen by the fluidized bed membrane reactor*, Proceedings 14th WHEC, June 2002, Montreal, Canada
- ⁹⁴ Grace, J. R., Li, X., Lim, C. J., 2001, *Equilibrium modelling of catalytic steam reforming of methane in membrane reactors with oxygen addition*, Catalysis Today 64, 141-149
- ⁹⁵ Dogan, M., Posarac, D., Grace, J., Adris, A. , Lim, C. J., 2003, *Modeling of Autothermal Steam Methane Reforming in a Fluidized Bed Membrane Reactor*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 1, Article A2
- ⁹⁶ Abba, I., Grace, J., Bi, H., 2003, *Application of the Generic Fluidised-Bed Reactor Model to the Fluidized-Bed Membrane Reactor Process for Steam Methane Reforming with Oxygen Input*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 2736-2745
- ⁹⁷ Chen, Z., Grace, J.R., Lim, C.J., Li, A., 2007, *Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2359-2366
- ⁹⁸ Boyd, T., Grace, J.R., Lim, C.J., Adris, A.M., 2005, *Hydrogen from an Internally Circulating Fluidized Bed Membrane Reactor*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 3, Article A58
- ⁹⁹ Mahecha-Botero, A., Boyd, T., Gulamhusein, A., Comyn, N., Lim, J., Grace, J.R., Shirasaki, Y., Yasuda, I., 2008, *Pure hydrogen generation in a fluidized-bed membrane reactor: Experimental findings*, Chemical Engineering Science, 63, 2752-2762
- ¹⁰⁰ Boyd, T., Gulamhusein, A., Li, A., Tamhankar, S., DaCosta, D., Golben, M., 2010, *Integrated hydrogen Production & Compression Demonstration Project*, AIChE Spring National Meeting, March 2010, San Antonio, Texas, USA
- ¹⁰¹ Li, A., Lim, J., Grace, J.R., 2008, *Staged-separation membrane reactor for steam methane reforming*, Chemical Engineering Journal 138, 452-459
- ¹⁰² Matzakos, A. N., Wellington, S. L., Mikus, T., Ward, J. M., US Patent 6821501 B2
- ¹⁰³ Engwall, E., Saukaitis, J., Del Paggio, A., 2010, *Pre-combustion fuel decarbonization with high temperature H₂ separation membranes*, ACS, August 2012, Boston, USA
- ¹⁰⁴ Veenstra, P., *Membrane development for hydrogen separation at Shell*, ICIM12, July 2012, Enschede, Netherlands
- ¹⁰⁵ De Falco, M., Iaquaniello, G., Salladini, A., 2011, *Experimental tests on steam reforming of natural gas in a reformer and membrane modules (RMM) plant*, Journal of Membrane Science, Vol. 368, Issues 1-2, 264-274

- ¹⁰⁶ De Falco, M., Salladini, A., Palo, E., Iaquaniello, G., 2011, *Reformer and Membrane Modules (RMM) for Methane Conversion Powered by a Nuclear Reactor*, Nuclear Power – Development, Operation and Sustainability, www.intechopen.com
- ¹⁰⁷ Drioli, E., Brabieri, G., 2011, *Membrane Engineering for the Treatment of Gases, Volume 2: Gas-separation Problems Combined with Membrane Reactors*, S. 123, RCS Publishing, Cambridge
- ¹⁰⁸ Saric, M., *Successful testing of Pd membranes at a 20Nm³/h hydrogen production site*, ICIM12, July 2012, Enschede, Netherlands
- ¹⁰⁹ De Falco, M., Salladini, A., Iaquaniello, G., 2011, *Reformer and Membrane Modules for Methane Conversion: Experimental Assessment and Perspectives of an Innovative Architecture*, ChemSusChem 4, 1157-1165
- ¹¹⁰ Oertel, M., Schmitz, J., Weirich, W., Jendrysek-Neumann, D., Schulten, R., 1987, *Steam Reforming of Natural Gas with Integrated Hydrogen Separation for Hydrogen Production*, Chemical Engineering & Technology 10, 248-255
- ¹¹¹ Uemiya, S., Sato, N., Ando, H., Matsuda, T., Kikuchi, E., 1991, *Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor*, Applied Catalysis 67, 223-230
- ¹¹² Kikuchi, E., 1995, *Palladium/ceramic membranes for selective hydrogen permeation and their application to membrane reactor*, Catalysis Today 25, 333-337
- ¹¹³ Barbieri, G., Violante, V., Di Maio, F.P., Criscuoli, A., Drioli, E., 1997, *Methane Steam Reforming Analysis in a Palladium-Based Catalytic Membrane Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 3369-3374
- ¹¹⁴ Lin, Y.-M., Lee, G.-L., Rei, M.-H., 1998, *An integrated purification and production of hydrogen with a palladium membrane-catalytic reactor*, Catalysis Today 44, 343-349
- ¹¹⁵ Madia, G.S., Barbieri, G., Drioli, E., 1999, *Theoretical and Experimental Analysis of Methane Steam Reforming in a Membrane Reactor*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 77, 698-706
- ¹¹⁶ Gallucci, F., Paturzo, L., Famà, A., Basile, A., 2004, *Experimental Study of the Methane Steam Reforming Reaction in a Dense Pd/Ag Membrane Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research 43, 928-933
- ¹¹⁷ Tong, J., Su, L., Kashima, Y., Shirai, R., Suda, H., Matsumura, Y., 2006, *Simultaneously Depositing Pd-Ag Thin Membrane on Asymmetric Porous Stainless Steel Tube and Application To Produce Hydrogen from Steam Reforming of Methane*, Industrial & Engineering Chemistry Research 45, 648-655
- ¹¹⁸ Tong, J., Matsumura, Y., 2006, *Pure hydrogen production by methane steam reforming with hydrogen-permeable membrane reactor*, Catalysis Today 111, 147-152

Literaturverzeichnis

- ¹¹⁹ Mori, N., Nakamura, T., Noda, K., Sakai, O., Takahashi, A., Ogawa, N., Sakai, H., 2007, *Reactor Configuration and Concentration Polarization in Methane Steam Reforming by a Membrane Reactor with a Highly Hydrogen-Permeable Membrane*, Industrial & Engineering Chemistry Research 46, 1952-1958
- ¹²⁰ Chen, Y., Wang, Y., Xu, H., Xiong, G., 2008, *Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor*, Applied Catalysis B: Environmental 80, 283-294
- ¹²¹ Chen, Y., Wang, Y., Xu, H., Xiong, G., 2008, *Hydrogen production capacity of membrane reformer for methane steam reforming near practical working conditions*, Journal of Membrane Science 322, 453-459
- ¹²² Chiappetta, G., Barbieri, G., Drioli, E., 2010, *Pd/Ag-based membrane reactors on small scale: Assessment of the feed pressure and design parameters effect on the performance*, Chemical Engineering and Processing 49, 722-731
- ¹²³ Basile, A., Campanari, S., Manzolini, G., Iulianelli, A., Longo, T., Liguori, S., De Falco, M., Piemonte, V., 2011, *Methane steam reforming in a Pd-Ag membrane reformer: An experimental study on reaction pressure influence at middle temperature*, International Journal of Hydrogen Energy 36, 1531-1539
- ¹²⁴ Hwang, K.-R., Lee, C.-B., Ryi, S.-K., Lee, S.-W., Park, J.-S., 2012, *A multi-membrane reformer for the direct production of hydrogen via a steam-reforming reaction of methane*, International Journal of Hydrogen Energy 37, 6601-6607
- ¹²⁵ Prokopiev, S.I., Aristov, Y.I., Parmon, V.N., Giordano, N., 1992, *Intensification of hydrogen production via methane reforming and the optimization of H₂:CO ratio in a catalytic reactor with a hydrogen-permeable membrane wall*, International Journal of Hydrogen Energy 17, No. 4, 275-279
- ¹²⁶ Barbieri, G., Marigliano, G., Perri, G., Drioli, E., 2001, *Conversion-Temperature Diagram for Palladium Membrane Reactor. Analysis of an Endothermic Reaction: Methane Steam Reforming*, Industrial & Engineering Chemistry Research 40, 2017-2026
- ¹²⁷ Hara, S., Haraya, K., Barbieri, G., Drioli, E., 2010, *Estimating limit conversion for methane steam reforming in a palladium membrane reactor using countercurrent sweep gas*, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering Volume 5, Issue 1, 48-59
- ¹²⁸ Marigliano, G., Barbieri, G., Drioli, E., 2003, *Equilibrium conversion for a Pd-based membrane reactor. Dependence on the temperature and pressure*, Chemical Engineering and Processing 42, 231-236
- ¹²⁹ Peters, T. A., Kaleta, T., Stange, M., Bredesen, R., 2012, *Hydrogen transport through a selection of thin Pd-alloy membranes: Membrane stability, H₂S inhibition, and flux recovery in hydrogen and simulated WGS mixtures*, Catalysis Today 193, 8-19

- ¹³⁰ Barbieri, G., Scura, F., Lentini, F., De Luca, G., Drioli, E., 2008, *A novel model equation for the permeation of the hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes*, Separation and Purification Technology 61, 217-224
- ¹³¹ Li, A., Liang, W., Hughes, R., 2000, *The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane*, Journal of Membrane Science, 165; 135-141
- ¹³² Hou, K., Hughes, R., 2002, *The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes*, Journal of Membrane Science 206, 119-130
- ¹³³ Gielens, F.C., Knibbeler, R.J.J., Duysinx, P.F.J., Tong, H.D., Vorstman, M.A.G., Keurentjes, J.T.F., 2006, *Influence of steam and carbon dioxide on the hydrogen flux through thin Pd/Ag and Pd membranes*, Journal of Membrane Science 279, 179-185
- ¹³⁴ Wang, W., Pan, X., Zhang, X., Yang, W., Xiong, G., 2007, *The effect of co-existing nitrogen on hydrogen permeation through thin Pd composite membrane*, Separation and Purification Technology 54, 262-271
- ¹³⁵ Unemoto, A., Kaimai, A., Sato, K., Otake, T., Yashiro, K., Mizusaki, J., Kawada, T., Tsuneki, T., Shirasaki, Y., Yasuda, I., 2007, *Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H₂O, CO, CO₂, CH₄*, International Journal of Hydrogen Energy 32, 4023-4029
- ¹³⁶ Unemoto, A., Kaimai, A., Sato, K., Otake, T., Yashiro, K., Mizusaki, J., Kawada, T., Tsuneki, T., Shirasaki, Y., Yasuda, I., 2007, *The effect of co-existing gases from the process of steam reforming reaction on hydrogen permeability of palladium alloy membrane at high temperature*, International Journal of Hydrogen Energy 32, 2881-2887
- ¹³⁷ Marigliano, G., Barbieri, G., Drioli, E., 2003, *Equilibrium conversion for a Pd-based membrane reactor. Dependence on the temperature and pressure*, Chemical Engineering and Processing 42, 231-236
- ¹³⁸ Gallucci, F., Paturzo, L., Basile, A., 2004, *A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor*, International journal of hydrogen energy 29; 611-617
- ¹³⁹ Aasberg-Petersen, K., Nielsen, C.S., Jørgensen, S.L., 1998, *Membrane reforming for hydrogen*, Catalysis Today 46, 193-201
- ¹⁴⁰ Hou, K., Fowles, M., Hughes, R., 1999, *Potential catalyst deactivation due to hydrogen removal in a membrane reactor used for methane steam reforming*, Chemical Engineering Science, 54, 3783-3791
- ¹⁴¹ Pedernera, M. N., Pina, J., Borio, O., 2007, *Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming*, Chemical Engineering Journal, 134, 138-144

Literaturverzeichnis

- ¹⁴² Jorgensen, S.L., Nielsen, P.E.H., Lehrmann, P., 1995, *Steam reforming of methane in membrane reactor*, Catalysis Today 25, 303-307
- ¹⁴³ Marigliano, G., Barbieri, G., Drioli, E., 2001, *Effect of energy transport on a palladium-based membrane reactor for methane steam reforming process*, Catalysis Today 67, 85-99
- ¹⁴⁴ Kikuchi, E., Nemoto, Y., Kajiwara, M., Uemiya, S., Kojima, T., 2000, *Steam reforming of methane in membrane reactors, comparison of electroless-plating and CVD membranes and catalyst packing modes*, Catalysis Today 56, 75-81
- ¹⁴⁵ Itoh, N., Kaneko, Y., Igarashi, A., 2002, *Efficient Hydrogen Production via Methanol Steam Reforming by Preventing Back-permeation of Hydrogen in a Palladium Membrane Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 4702-4706
- ¹⁴⁶ Barbieri, G. Di Maio, F. P., 1997, *Simulation of the Methane Steam Reforming Process in a Catalytic Pd-Membrane Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 2121-2127
- ¹⁴⁷ Gallucci, F., Comite, A., Capannelli, G., Basile, A., 2006, *Steam Reforming of Methane in a Membrane Reactor: An Industrial Case Study*, Industrial & Engineering Chemistry Research 45, 2994-3000
- ¹⁴⁸ Boeltken, T., Belimov, M., Pfeifer, P., Peters, T. A., Bredesen, R., Dittmeyer, R., 2012, *Fabrication and testing of a planar microstructured concept module with integrated palladium membranes*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 67, 136-147
- ¹⁴⁹ Itoh, N, Xu, W.-C., Haraya, K., 1994, *Radial Mixing Diffusion of Hydrogen in a Packed-Bed Type of Palladium Membrane Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research 33, 197-202
- ¹⁵⁰ Caravella, A., Barbieri, G., Drioli, E., 2009, *Concentration polarization analysis in self-supported Pd-based membranes*, Separation and Purification Technology 66, 613-624
- ¹⁵¹ Gallucci, F., De Falco, M., Tosti, S., Marrelli, L., Basile, A., 2007, *The effect of the hydrogen flux pressure and temperature dependence factors on the membrane reactor performances*, International Journal of Hydrogen Energy 32, 4052-4058
- ¹⁵² Lin, Y.-M., Liu, S.-L., Chunag, C.-H., Chu, Y.-T., 2003, *Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming, Experimental and modeling*, Catalysis Today 82, 127-139
- ¹⁵³ De Falco, M., Di Paola, L., Marelli, L., Nardella, P., 2007, *Simulation of large-scale membrane reformers by a two-dimensional model*, Chemical Engineering Journal 128, 115-125
- ¹⁵⁴ Tong, J., Matsumura, Y., 2005, *Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor*, Applied Catalysis A: General 286, 226-231

- ¹⁵⁵ Dittmar, B., 2009, *Inbetriebnahme und experimentelle Untersuchung der Betriebsparameter eines Palladium-Membranreaktors zur H₂-Produktion im Labormaßstab*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin
- ¹⁵⁶ Tabernig, B., Franco, T., Venskutonis, A., Kestler, H., Sigl, L. S., *Properties of a P/M FeCr Alloy as Interconnect Material for Solid Oxide Fuel Cells*, Proceedings EURO PM, October 2011, Barcelona, Spain
- ¹⁵⁷ Rüttinger, M., Kögl, M., Mrotzek, T., Franco, T., 2011, AT 12 132 U1 2011-11-15
- ¹⁵⁸ Chen, S. C., Tu, G. C., Hung, C. C. Y., Rei, M. H., 2008, *Preparation of palladium membrane by electroplating on AISI 316L porous stainless steel supports and its use for methanol steam reformer*, Journal of Membrane Science, Issues 1-2, 5-14
- ¹⁵⁹ Shu, J., Grandjean, B.P.A., Van Neste, A., Kaliaguine, S., 1991, *"Catalytic palladium-based membrane reactors", A review*, Canadian Journal of Chemical Engineering 69, 1036-1060
- ¹⁶⁰ Huang, Y., Dittmeyer, R., 2006, *Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion*, Journal of Membrane Science 282, 296-310
- ¹⁶¹ Behrens, A., Dittmar, B., 2013, *Palladiummembranreaktor: Laborversuche zu Meilenstein III*, Interner Linde-Bericht (RDC) 5326
- ¹⁶² Atkins, P. W., 1990, Physikalische Chemie, S. 174f., 2. korrigierte deutsche Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- ¹⁶³ Dittmeyer, R., Höllein, V., Daub, K., 2001, *Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 173, 135-184
- ¹⁶⁴ Rothenberger, K. S., Cugini, A. V., Howard, B. H., Killmeyer, R. P., Ciocco, M. V., Morreale, B. D., Enick, R. M., Bustamante, F., Mardilovich, I. P., Ma, Y. H., 2004, *High Pressure Hydrogen Permeance of Porous Stainless Steel Coated with a Thin Palladium Film via Electroless Plating*, Journal of Membrane Science 244, Issues 1-2, 55-68
- ¹⁶⁵ Steward, S. A., 1983, *Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials*, UCLR-53441
- ¹⁶⁶ Jarosch, K., de Lasa, H. I., 2001, *Permeability, Selectivity, and Testing of Hydrogen Diffusion Membranes Suitable for Use in Steam Reforming*, Industrial & Engineering Chemistry Research 40, 5391-5397
- ¹⁶⁷ Rostrup-Nielsen, J., Christiansen, L. J., 2011, *Concepts in Syngas Manufacture*, S. 67ff., Imperial College Press, London
- ¹⁶⁸ Bao, F., Jiang, K., Goldbach, A., Xu, H., 2010, *Long-term Stability of Water Gas Shift Pd Membrane Reactor for CO₂ Capture*, 18th World Hydrogen Energy Conference, May 2010, Essen, Germany

Literaturverzeichnis

- ¹⁶⁹ Barbieri, G., Di Maio, F. P., 1997, *Simulation of the Methane Steam Reforming Process in a Catalytic Pd-Membrane Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 2121-2127
- ¹⁷⁰ Kim, J.-H., Choi, B.-S., Yi, J., 1999, *Modified Simulation of Methane Steam Reforming in Pd-Membrane/ Packed-Bed Type Reactor*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 32, No. 6, 760-769
- ¹⁷¹ Oyama, S. T., Hacıoğlu, P., 2009, *The boundary between simple and complex descriptions of membrane reactors: The transition between 1-D and 2-D analysis*, Journal of Membrane Science 337, 188-199
- ¹⁷² Drioli, E., Barbieri, G., 2011, *Membrane Engineering for the Treatment of Gases, Volume 2: Gas-separation Problems Combined with Membrane Reactors*, S. 13ff., RCS Publishing, Cambridge
- ¹⁷³ Zander, H.-J., ENCP1 *Reaktorhandbuch*, Interner Linde-Bericht, 2004-2012
- ¹⁷⁴ VDI-Wärmeatlas, 2006, 10. Auflage, Abschnitt Laf 1, Springer-Verlag
- ¹⁷⁵ VDI-Wärmeatlas, 2006, 10. Auflage, Abschnitt Gj, Springer-Verlag
- ¹⁷⁶ Xu, J., Froment, G. F., 1989, *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic Kinetics*, AIChE Journal 35, No. 1, 88-96
- ¹⁷⁷ Xu, J., Froment, G. F., 1989, *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: II. Diffusional limitations and reactor simulation*, AIChE Journal 35, No. 1, 97-103
- ¹⁷⁸ Hou, K., Hughes, R., 2001, *The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst*, Chemical Engineering Journal 82, 311-328
- ¹⁷⁹ Bartsch, T., 2011, *Messung und Modellierung der Reaktionskinetik von Katalysatoren für das Steam-Methan-Reforming*, Master's Thesis, TU München
- ¹⁸⁰ Kilgus, M., Gepert, V., Dinges, N., Merten, C., Eigenberger, G., Schiestel, T., 2006, *Palladium coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation*, Desalination 200, Issues 1-3, 95-97
- ¹⁸¹ Rostrup-Nielsen, J., Christiansen, L. J., 2011, *Concepts in Syngas Manufacture*, S. 149, Imperial College Press, London
- ¹⁸² Caravella, A., Di Maio, F.P., Di Renzo, A., 2008, *Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative-stage membrane reactor for methane steam reforming*, Journal of Membrane Science 321, 209-221
- ¹⁸³ Caravella, A., Di Maio, F.P., Di Renzo, A., 2010, *Computational Study of Staged Membrane Reactor Configurations for Methane Steam Reforming, I. Optimization of Stage Length*, AIChE Vol. 56, No. 1, 248-258

- ¹⁸⁴ Caravella, A., Di Maio, F.P., Di Renzo, A., 2010, *Computational Study of Staged Membrane Reactor Configurations for Methane Steam Reforming, II. Effect of Number of Stages and Catalyst Amount*, AIChE Vol. 56, No. 1, 259-266
- ¹⁸⁵ Boon, J., Li, H., Dijkstra, J. W., Pieterse, J., 2011, *2-Dimensional membrane separator modeling: mass transfer by convection and diffusion*, Energy Procedia 4, 699-706
- ¹⁸⁶ VDI-Wärmeatlas, 2006, 10. Auflage, Abschnitt Gb, Springer-Verlag
- ¹⁸⁷ Mosca, L., Contaldo, P., Antonelli, M., Volpi, P., 2013, *Minimising the cost of hydrogen production*, PTQ Magazine Q2 2013, 65-73
- ¹⁸⁸ BMWI-Bericht, 2010, *Energiekosten in Deutschland – Entwicklung, Ursachen und internationaler Vergleich (Projekt 43/09)*, Frontier Economics Ltd.
- ¹⁸⁹ Wöhe, G., 2002, *Einführung in die Allgemeine Betriebswirtschaftslehre*, S. 622ff., 21. Auflage, Verlag Franz Vahlen, München

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

APSS	Asymmetric porous stainless steel - Asymmetrisch poröse Edelstahl(träger)
ATR	Autotherme Reformierung
B x L x H	Breite mal Länge mal Höhe
Capex	Investitionskosten
CCS	Carbon capture and storage - CO ₂ -Abtrennung und -Speicherung
CVD	Chemical vapour deposition, chemische Gasphasenabscheidung
D/C	Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis
DBL	Diffusion barrier layer – Diffusionsbarriereschicht
DI	Deionisiert
DWA	Druckwechseladsorption
EDX	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie
ELP	Electroless plating, stromloses Abscheiden
EP	Electro-plating, galvanisches Abscheiden
FBMR	Fluidized bed membrane reactor – Wirbelschichtmembranreaktor
FDC	Flameless distributed combustor – flammenloser Brenner
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
Ges	Gesamt
GG	Gleichgewicht
H/C	Wasserstoff/Kohlenstoffverhältnis
HHV	Higher heating value – Brennwert
IMD	Intermetallische Diffusion
KR	Konventioneller Reformer
LDM	Löslichkeits-Diffusions-Mechanismus
MHC	Metallhydridkompressor
MOC	Membrane on catalyst
MR	Membranreformer
MSR	Methane steam reforming – Dampfreformierung von Methan
NGA	Natural Gas Analyser (Gaschromatograph)
O/C	Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis

Opex	Betriebskosten
POX	Partielle Oxidation (von Kohlenwasserstoffen)
PVD	Physical vapour deposition, physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMM	Reformer-Membranmodul-(Konfiguration)
SS	Stainles steel, Edelstahl
Stabw	Standardabweichung
WGS	Wassergas-Shift
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid

Firmen und Organisationen

CRI	Criterion
DICP	Dalian Institute of Chemics and Physics
DOE	US Department of Energy
KIT	Karlsruhe Institute of Technology
LE	Geschäftsbereich „Linde Engineering“ der Linde Group
LG	Geschäftsbereich „Linde Gas“ der Linde Group
MRT	Membrane Reactor Technologies
PSE	Plansee SE
TG	Tokyo Gas

Formelzeichen

Symbol		Einheit
A	Fläche	[m ²]
ANF	Annuitätenfaktor	[-]
c	Konzentration	[mol/m ³]
C ₀	Gesamtinvestitionskosten	[€]
C _a	Capex – Annuität	[€]
c _p	Molare Wärmekapazität	[J/molK]
D	Molekularer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d	Durchmesser	[m]
d _p	Hydraulischer Pelletdurchmesser	[cm]

Abkürzungen und Symbole

Symbol		Einheit
d_z	Durchmesser des zylindrischen Katalysatorpellets	[cm]
D_r	Radialer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
D_S	Sieverts'scher Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
E_a	Aktivierungsenergie	[J/mol]
f	Fugazität	[Pa]
f_q	Faktor für Wärmeeintrag	[-]
F	Fluss	[mol/s]
GHSV	Gas hourly space velocity	[h ⁻¹]
ΔG_R	Molare freie Reaktionsenthalpie	[J/mol]
ΔG_R°	Molare freie Standardreaktionsenthalpie	[J/mol]
h	Spezifische Enthalpie	[J/mol]
h_z	Höhe des zylindrischen Katalysatorpellets	[cm]
H_{CO_2}	Henry-Konstante von CO ₂	[bar]
HHV	Brennwert	[kJ/Nm ³]
ΔH_R	Molare Reaktionsenthalpie	[J/mol]
i	Zinssatz	[-]
J	Flussdichte	[mol/m ² s]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]
k_0	Stoßfaktor	[mol/m ³ sPa ²]
K_S	Sieverts'sche Löslichkeitskonstante	[mol/m ³ Pa ^{0.5}]
l	Charakteristische Länge	[m]
L	Länge	[m]
L_{ein}	Einlauflänge	[m]
m	Masse	[g; kg]
M	Molare Masse	[kg/mol]
m_{Arrh}	Steigung der Arrheniusgeraden	[K]
n	Triebkraftsexponent	[-]
\dot{n}	Molenstrom	[mol/h]
\dot{n}	Molenstrom nicht-permeabler Komponenten	[mol/h]
N	Anzahl	[-]
n_{Arrh}	Achsenabschnitt der Arrheniusgeraden	[-]
p	Druck (absolut)	[Pa]
P	Permeanz	[mol/m ² sPa ⁿ]

Symbol		Einheit
p°	Standarddruck	[Pa]
P_0	Permeanzkoeffizient	[mol/m ² sPa ⁿ]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[Pa]
$p_{H_2}^*$	H ₂ -Partialdruck an der Membranoberfläche	[Pa]
Q	Permeabilität	[mol/msPa ⁿ]
q	Wärmestromdichte	[J/m ² s]
Q_0	Permeabilitätskoeffizient	[mol/msPa ⁿ]
q_0	Heizflächenbelastung am Eintritt	[W/m ²]
q_{av}	Mittlere Heizflächenbelastung	[W/m ²]
q_λ	Abklingkonstante	[-]
Q_{gs}	Volumenbezogener Wärmestrom aus der Gasphase zum Katalysatorpellet	[W/m ³]
r	Radius	[m]
R	Reformerrohrradius	[m]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
RG	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ³ s]
s	Schichtdicke	[μ m; m]
S	Ideale Selektivität	[-]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
S_{CO}	CO-Selektivität	[-]
S_{CO_2}	CO ₂ -Selektivität	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
ΔS_R	Molare Reaktionsentropie	[J/molK]
T	Temperatur	[K], [°C]
t	Zeit	[h]
Δt	Bilanzintervall	[h]
TF	Trennfaktor	[-]
TK	Trennkoeffizient	[-]
u	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
U	Umfang	[m]
V	Volumen	[m ³]
V_N	Molares Volumen	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[Nm ³ /h]

Abkürzungen und Symbole

Symbol		Einheit
w	Massenbruch	[kg/kg]
WHSV	Weight hourly space velocity	[h ⁻¹]
x	Molenbruch	[mol/mol]
X _{CH4}	CH ₄ -Umsatz	[%]
X _{CH4} [*]	Grenz- oder Gleichgewichtsumsatz	[%]
Y _{H2}	H ₂ -Abtrenneffizienz	[%]

Griechische Symbole

Symbol		Einheit
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
γ	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	[$\mu\text{m}/\text{mK}$]
δ	Filmdicke	[m]
ε	Porosität	[-]
η	Dynamische Viskosität	[Pa s]
η_{eff}	Effizienz	[%]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]
λ_r	Radialer Wärmeleitkoeffizient	[W/mK]
$\bar{\lambda}$	Mittlere freie Weglänge	[nm]
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	[-]
ξ	(Form-)Faktor in Reaktionskinetik	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
$\tilde{\rho}$	Molare Dichte	[mol/m ³]
σ^2	Molekülquerschnitt ($\sim 15\text{e}^{-20}$)	[m ²]
τ	Tortuositätsfaktor	[-]
ϕ_{H2}	H ₂ -Ausbeute	[%]
ϕ^*	Molares Verhältnis von Erdgas- zu H ₂ -Produktstrom	[-]
ψ_0	Sphärizität	[-]

Indizes

Symbol	
aus	Austritt
Bett	Katalysatorschüttung

Symbol

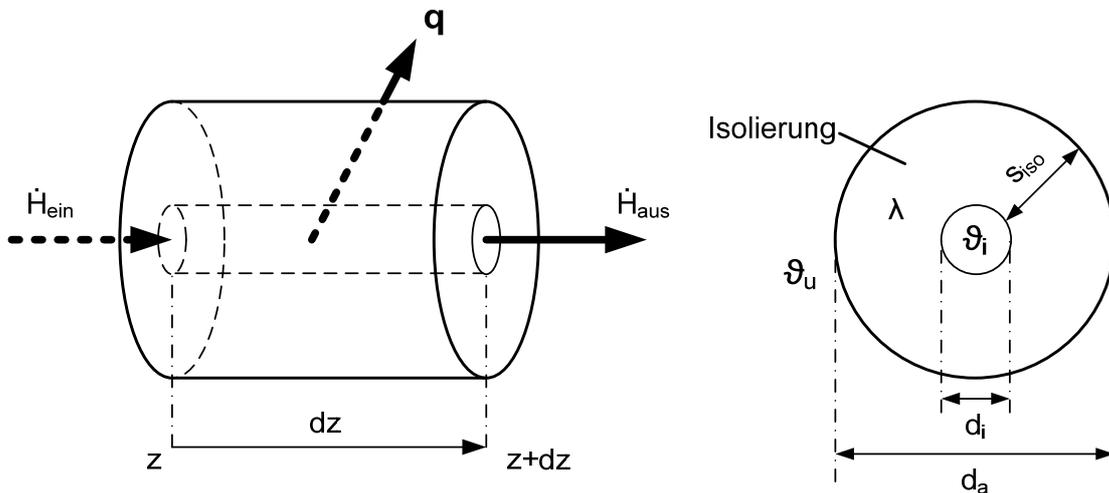
BZ	Blasenzähler
Diff	Diffusion
ein	Eintritt
h	Hydraulisch
hz	Hohlzylinder
i	Komponente, Stelle (je nach Gln.)
j	Komponente, Reaktion (je nach Gln.)
k	Komponente
kat	Katalysator
m	Gemisch
M	Membran
P	Katalysatorpellet
perm	Permeat, permeatseitig
Pois	Poiseuille
R	Reformerrohr
Ref	Reformer
ret	Retentat, retentatseitig
RS	Ringspalt
SG	Spülgas
T	Temperatur
u	Umgebung
W	Wand

Naturkonstanten

Symbol		Konstante
N _A	Avogadro-Konstante	6,023e ²³ mol ⁻¹
R	Allgemeine Gaskonstante	8,314J/molK

Anhang

Überschlagsrechnung zum Wärmeverlust zwischen zwei Reformerrohren



Annahmen:

- Der Wärmedurchgang wird maßgeblich durch die Isolierung bestimmt, daher können innere und äußere Wärmeübergänge und die Wärmeleitung der Rohrwand vernachlässigt werden.
- Die Dicke der Isolationsschicht s_{iso} beträgt handelsübliche 4cm.
- Das Verbindungsstück (1/2"-Rohr) zwischen zwei Reformerrohren kann als gerader Hohlzylinder betrachtet werden und ist <1m lang.
- Die Wärmestromdichte wird auf die Außenfläche bezogen.

Weitere bekannte Größen:

$$\dot{m} = 60 \text{ kg/h}$$

$$c_p = 2,25 \text{ kJ/kgK}$$

$$d_i = 2,13 \text{ cm (Außendurchmesser } \frac{1}{2} \text{''-Rohr)}$$

$$d_a = d_i + 2s_{iso} = 10,13 \text{ cm}$$

$$l = 1 \text{ m}$$

$$\vartheta_{i,0} = 650^\circ \text{C}$$

$$\vartheta_u = 20^\circ \text{C}$$

$$\lambda = 0,04 \text{ W/mK}$$

Gesuchte Größe: Austrittstemperatur $\vartheta_{i,l}$

Differentielle Wärmebilanz für ein Volumenelement:

$$\begin{aligned}\dot{H}_{ein} - \dot{H}_{aus} &= \dot{H}(z) - \dot{H}(z + dz) = q \cdot A(z) \\ \leftrightarrow \frac{\partial \dot{H}(z)}{\partial z} dz &= -q \cdot U \cdot dz \leftrightarrow \frac{\partial \dot{H}(z)}{\partial z} = \dot{m} c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = -q \cdot U\end{aligned}$$

Kinetik für den Wärmetransport durch einen Hohlzylinder*:

$$q = \frac{2\lambda}{d_a \ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)} (\vartheta_i - \vartheta_u) = \alpha_W (\vartheta_i - \vartheta_u)$$

Einsetzen der Kinetik in die Bilanz, Integration und Umformung liefert die folgende Gleichung zur Berechnung der Eintrittstemperatur des Gases in das nächste Reformerrohr:

$$\vartheta_{i,l} = \vartheta_u + (\vartheta_{i,0} - \vartheta_u) \cdot e^{-\left(\frac{l\alpha_W\pi d_a}{\dot{m}c_p}\right)}$$

Einsetzen der Werte in SI-Einheiten liefert: $\vartheta_{i,l} = 647,3^\circ\text{C}$

Selbst im betrachteten Extremfall liegt die Temperatur am Eintritt in ein Reformerrohr weniger als 5°C unterhalb der Austrittstemperatur des vorherigen Reformerrohrs.

Der Wärmeverlust beträgt damit pro Verbindungsrohr:

$$Q_{loss} = \dot{m} c_p (\vartheta_{i,0} - \vartheta_{i,l}) = 101\text{W}$$

* von Böckh, P., Wetzel, T., 2009, *Wärmeübertragung – Grundlagen und Praxis*, S. 25ff., 3. bearb. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Tabelle 26: Soll- und tatsächliche Betriebsbedingungen sowie Ergebnisse der Betriebspunkte beim MSR-Betrieb mit sequentieller Abtrennung mit Membran 5

Betriebspunkte (soll)	Standard	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3	Punkt 4	Punkt 5	Punkt 6	Punkt 7
\dot{n}_{CH_4} [mol/h]	4,6	2,9	6,7	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
T_{Ofen} [°C]	625	625	625	575	525	625	625	625
p_{ret} [bar]	16	16	16	16	16	20	12	16
p_{perm} [bar]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2
D/C [mol/mol]	3	3	3	3	3	3	3	3
Messwerte								
\dot{n}_{CH_4} [mol/h]	4,6	2,9	6,7	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
T_{ein} [°C], TI07	580	591	568	535	492	581	579	580
T_{aus} [°C], TIS10	627	633	618	577	527	628	628	627
T_{M} [°C], TI05, TI06	629	627	626	576	524	629	629	629
p_{ret} [bar]	16,05	16,17	15,95	15,90	15,94	19,89	11,91	15,98
p_{perm} [bar]	1,47	1,46	1,44	1,46	1,46	1,45	1,46	1,97
D/C [mol/mol]	2,91	3,07	3,06	2,93	2,90	2,87	2,90	2,90
Ergebnisse								
X_{CH_4} [%]	29,7	33,9	27,0	22,4	16,6	27,7	32,8	30,0
V_{H_2} [ml/min]	1120	961	1161	724	427	1181	985	907

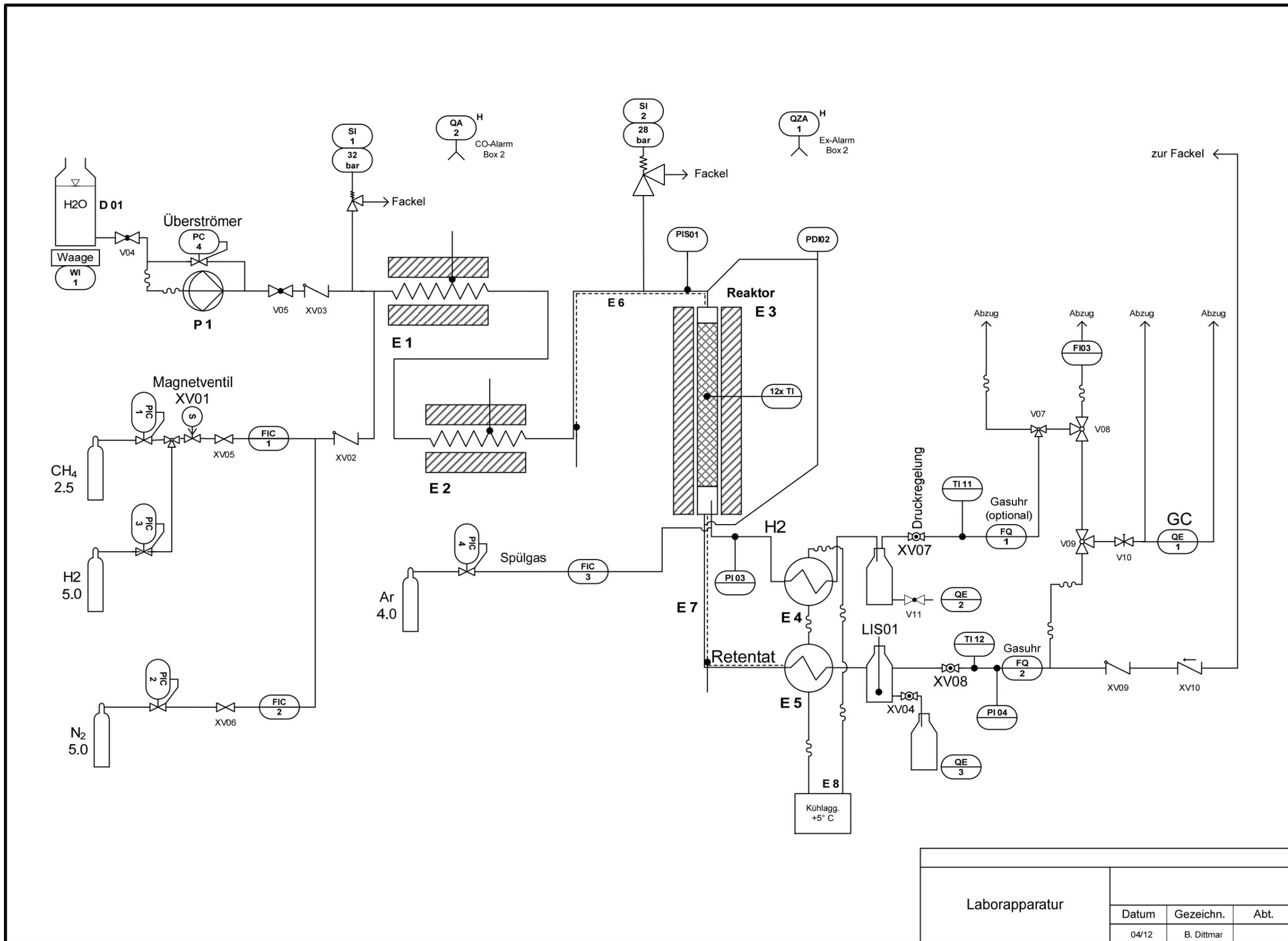


Abbildung 54: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Laborapparat bei LE

Tabelle 27: Beispiel für Auswertung der N₂-Permeanz bei Blasenählermessung, Membran 1, N₂-Permeanz 1. Messwert in Abbildung 29

V_{N2}	100	NI/h		p_u	0,957	bar	
T_{Mem}	413	°C		T_u	25,3	°C	
	PIS01	Δp	V_{BZ}	t	F_{N2}	J_{N2}	P_{N2}
Messung	bar(g)	Pa	ml	s	mol/s	mol/m ² s	mol/m ² sPa
1	4,16	416000	1	14,03	2,75E-06	7,68E-04	1,85E-09
2	4,16	416200	1	13,84	2,79E-06	7,79E-04	1,87E-09
3	4,16	416300	1	13,87	2,78E-06	7,77E-04	1,87E-09
4	4,17	416500	1	13,81	2,79E-06	7,80E-04	1,87E-09
5	4,17	416700	1	13,84	2,79E-06	7,79E-04	1,87E-09
Mittel	4,16	416340		13,88	2,78E-06	7,76E-04	1,86E-09
Stabw				0,09	0,006		
1	4,97	496600	1	11,16	3,46E-06	9,66E-04	1,94E-09
2	4,97	496900	1	10,97	3,52E-06	9,82E-04	1,98E-09
3	4,97	497000	1	11,07	3,49E-06	9,73E-04	1,96E-09
4	4,97	497100	1	11,03	3,50E-06	9,77E-04	1,97E-09
5	4,97	497400	1	11,09	3,48E-06	9,72E-04	1,95E-09
Mittel	4,97	497000		11,06	3,49E-06	9,74E-04	1,96E-09
Stabw				0,07			
1	5,72	571600	1	9,13	4,23E-06	1,18E-03	2,06E-09
2	5,72	572400	1	9,19	4,20E-06	1,17E-03	2,05E-09
3	5,73	573100	1	9,15	4,22E-06	1,18E-03	2,05E-09
4	5,74	573700	1	9,19	4,20E-06	1,17E-03	2,04E-09
5	5,74	574400	1	9,25	4,17E-06	1,16E-03	2,03E-09
Mittel	5,73	573040		9,18	4,20E-06	1,17E-03	2,05E-09
Stabw				0,05			

Tabelle 28: Beispiel für Auswertung der H₂-Permeanz bei Blasenählermessung, Membran 1, H₂-Aufheizen 2. Zyklus Membran 1 (vgl. Abbildung 21)

V_{H2}	100	NI/h				p_u	0,941	bar		
S_M	11,9	μm				T_u	27,1	°C		
	T_{Mem}	PIS01	PIS03	Δ p^{0,5}	V_{BZ}	T	F_{H2}	J_{H2}	P_{H2}	Q_{H2}
Messung	°C	bar	bar	Pa ^{0,5}	ml	s	mol/s	mol/m ² s	mol/m ² sPa ^{0,5}	mol/msPa ^{0,5}
1	416	1,74	0,96	106,6	90	10,71	3,17E-04	8,85E-02	8,30E-04	9,88E-09
2		1,74	0,96	106,6	90	10,91	3,11E-04	8,69E-02	8,15E-04	9,70E-09
3		1,74	0,96	106,6	90	10,94	3,10E-04	8,66E-02	8,13E-04	9,67E-09
4		1,74	0,96	106,6	90	10,88	3,12E-04	8,71E-02	8,17E-04	9,73E-09
5		1,74	0,96	106,6	90	10,87	3,12E-04	8,72E-02	8,18E-04	9,74E-09
Mittel		1,74	0,96	106,6		10,86	3,13E-04	8,73E-02	8,19E-04	9,74E-09
Stabw						0,09				
1	416	1,97	0,97	132,4	90	8,71	3,90E-04	1,09E-01	8,22E-04	9,78E-09

2		1,97	0,97	132,4	90	8,75	3,88E-04	1,08E-01	8,18E-04	9,73E-09
3		1,97	0,97	132,4	90	8,66	3,92E-04	1,09E-01	8,26E-04	9,84E-09
4		1,97	0,97	132,4	90	8,66	3,92E-04	1,09E-01	8,26E-04	9,84E-09
5		1,97	0,97	132,4	90	8,68	3,91E-04	1,09E-01	8,25E-04	9,81E-09
Mittel		1,97	0,97	132,4		8,69	3,91E-04	1,09E-01	8,23E-04	9,80E-09
Stabw						0,04				
1	416	2,33	0,97	170,9	90	6,63	5,12E-04	1,43E-01	8,37E-04	9,96E-09
2		2,33	0,97	170,9	90	6,62	5,13E-04	1,43E-01	8,38E-04	9,97E-09
3		2,33	0,97	170,9	90	6,62	5,13E-04	1,43E-01	8,38E-04	9,97E-09
4		2,33	0,97	170,9	90	6,68	5,08E-04	1,42E-01	8,30E-04	9,88E-09
5		2,33	0,97	170,9	90	6,56	5,17E-04	1,44E-01	8,46E-04	1,01E-08
Mittel		2,33	0,97	170,9		6,62	5,13E-04	1,43E-01	8,38E-04	9,97E-09
Stabw						0,04				
1	467	2,37	0,97	176,4	90	5,41	6,27E-04	1,75E-01	9,93E-04	1,18E-08
2		2,37	0,97	176,4	90	5,44	6,24E-04	1,74E-01	9,88E-04	1,18E-08
3		2,37	0,97	176,4	90	5,47	6,21E-04	1,73E-01	9,82E-04	1,17E-08
4		2,37	0,97	176,4	90	5,46	6,22E-04	1,74E-01	9,84E-04	1,17E-08
5		2,37	0,97	176,4	90	5,50	6,17E-04	1,72E-01	9,77E-04	1,16E-08
Mittel		2,37	0,97	176,4		5,46	6,22E-04	1,74E-01	9,85E-04	1,17E-08
Stabw						0,03				
1	467	1,97	0,96	134,1	90	7,25	4,68E-04	1,31E-01	9,75E-04	1,16E-08
2		1,97	0,96	133,8	90	7,29	4,66E-04	1,30E-01	9,72E-04	1,16E-08
3		1,96	0,96	133,5	90	7,31	4,64E-04	1,30E-01	9,71E-04	1,16E-08
4		1,96	0,96	133,5	90	7,31	4,64E-04	1,30E-01	9,71E-04	1,16E-08
5		1,96	0,96	133,2	90	7,32	4,64E-04	1,29E-01	9,72E-04	1,16E-08
Mittel		1,96	0,96	133,6		7,30	4,65E-04	1,30E-01	9,72E-04	1,16E-08
Stabw						0,03				
1	467	1,49	0,95	77,7	90	13,00	2,61E-04	7,29E-02	9,39E-04	1,12E-08
2		1,49	0,95	77,7	90	13,00	2,61E-04	7,29E-02	9,39E-04	1,12E-08
3		1,49	0,95	77,7	90	12,97	2,62E-04	7,31E-02	9,41E-04	1,12E-08
4		1,49	0,95	77,7	90	13,03	2,61E-04	7,27E-02	9,36E-04	1,11E-08
5		1,49	0,95	77,7	90	13,07	2,60E-04	7,25E-02	9,33E-04	1,11E-08
Mittel		1,49	0,95	77,7		13,01	2,61E-04	7,28E-02	9,38E-04	1,12E-08
Stabw						0,04				
1	519	1,51	0,95	79,6	90	10,81	3,13E-04	8,75E-02	1,10E-03	1,31E-08
2		1,51	0,95	79,6	90	10,72	3,16E-04	8,83E-02	1,11E-03	1,32E-08
3		1,51	0,95	79,6	90	10,72	3,16E-04	8,83E-02	1,11E-03	1,32E-08
4		1,51	0,95	79,6	90	10,75	3,15E-04	8,80E-02	1,11E-03	1,32E-08
5		1,51	0,95	79,6	90	10,75	3,15E-04	8,80E-02	1,11E-03	1,32E-08
Mittel		1,51	0,95	79,6		10,75	3,15E-04	8,80E-02	1,11E-03	1,32E-08
Stabw						0,04				

1	519	1,96	0,96	133,0	90	6,18	5,48E-04	1,53E-01	1,15E-03	1,37E-08
2		1,96	0,96	133,0	90	6,22	5,45E-04	1,52E-01	1,14E-03	1,36E-08
3		1,96	0,96	133,2	90	6,25	5,42E-04	1,51E-01	1,14E-03	1,35E-08
4		1,96	0,96	133,2	90	6,28	5,40E-04	1,51E-01	1,13E-03	1,35E-08
5		1,96	0,96	133,2	90	6,25	5,42E-04	1,51E-01	1,14E-03	1,35E-08
Mittel		1,96	0,96	133,1		6,24	5,43E-04	1,52E-01	1,14E-03	1,36E-08
Stabw						0,04				
1	519	2,24	0,97	162,2	90	4,91	6,90E-04	1,93E-01	1,19E-03	1,41E-08
2		2,24	0,97	162,2	90	4,87	6,96E-04	1,94E-01	1,20E-03	1,43E-08
3		2,24	0,97	162,2	90	4,87	6,96E-04	1,94E-01	1,20E-03	1,43E-08
4		2,24	0,97	162,2	90	4,91	6,90E-04	1,93E-01	1,19E-03	1,41E-08
5		2,24	0,97	162,2	90	5,00	6,78E-04	1,89E-01	1,17E-03	1,39E-08
Mittel		2,24	0,97	162,2		4,91	6,90E-04	1,93E-01	1,19E-03	1,41E-08
Stabw						0,05				
1	598	2,01	0,98	136,0	90	4,84	7,03E-04	1,96E-01	1,44E-03	1,72E-08
2		2,01	0,98	136,0	90	4,91	6,93E-04	1,93E-01	1,42E-03	1,69E-08
3		2,01	0,98	136,0	90	4,90	6,94E-04	1,94E-01	1,43E-03	1,70E-08
4		2,01	0,98	136,0	90	4,96	6,86E-04	1,92E-01	1,41E-03	1,68E-08
5		2,01	0,98	136,0	90	4,94	6,89E-04	1,92E-01	1,41E-03	1,68E-08
Mittel		2,01	0,98	136,0		4,91	6,93E-04	1,94E-01	1,42E-03	1,69E-08
Stabw						0,05				
1	598	2,21	0,98	156,7	90	4,21	8,08E-04	2,26E-01	1,44E-03	1,71E-08
2		2,21	0,98	156,7	90	4,22	8,06E-04	2,25E-01	1,44E-03	1,71E-08
3		2,21	0,98	156,7	90	4,19	8,12E-04	2,27E-01	1,45E-03	1,72E-08
4		2,21	0,98	156,7	90	4,22	8,06E-04	2,25E-01	1,44E-03	1,71E-08
5		2,21	0,98	156,7	90	4,19	8,12E-04	2,27E-01	1,45E-03	1,72E-08
Mittel		2,21	0,98	156,7		4,21	8,09E-04	2,26E-01	1,44E-03	1,71E-08
Stabw						0,02				
1	598	1,65	0,96	95,3	90	7,25	4,69E-04	1,31E-01	1,38E-03	1,64E-08
2		1,64	0,96	94,9	90	7,12	4,78E-04	1,33E-01	1,41E-03	1,67E-08
3		1,64	0,96	94,9	90	7,13	4,77E-04	1,33E-01	1,40E-03	1,67E-08
4		1,64	0,96	94,9	90	7,18	4,74E-04	1,32E-01	1,39E-03	1,66E-08
5		1,64	0,96	94,9	90	7,03	4,84E-04	1,35E-01	1,42E-03	1,69E-08
Mittel		1,64	0,96	95,0		7,14	4,76E-04	1,33E-01	1,40E-03	1,67E-08
Stabw						0,08				

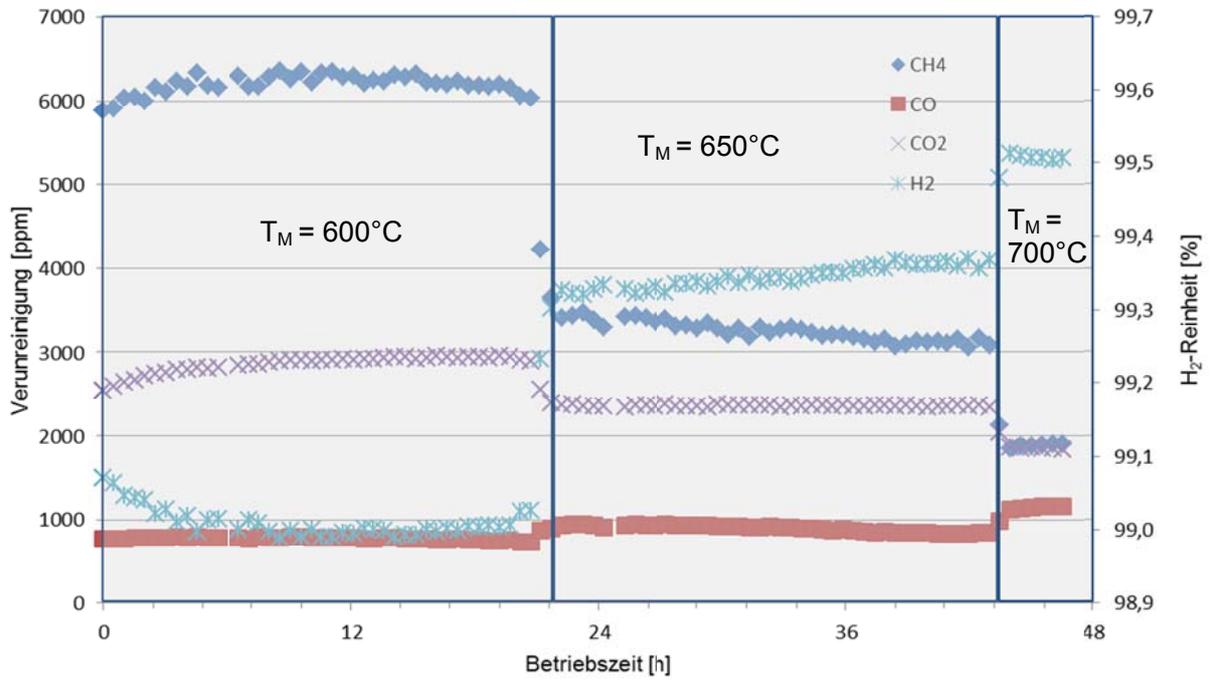


Abbildung 55: Verunreinigungen und H₂-Reinheit der Membran 4 im MSR-Betrieb bei verschiedenen Membrantemperaturen

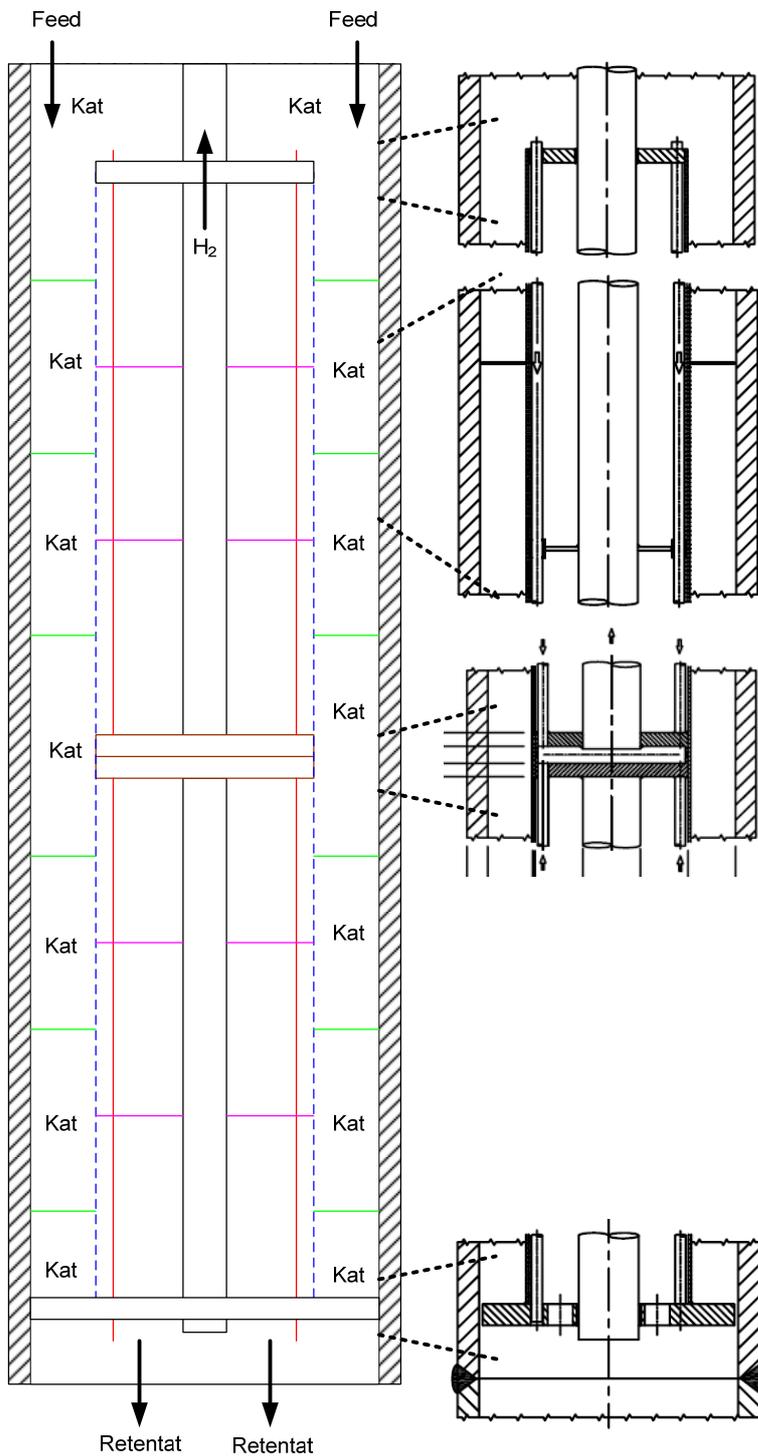


Abbildung 56: Schematische Darstellung des Membranmodulkonzepts 1.0 im Reformerrohr (links), Detailzeichnungen wichtiger Ausschnitte (rechts)

Tabelle 29: Übersicht über durchgeführten gProms-Simulationen für Modulkonzept 1.0

Basisfall, Variation		1, D/C	1, p _{perm}	1, p _{perm}	1, p _{ret}	5, p _{perm}	1, L _R , L _M	4, n _{total}	1, A _M	1, d _M	10, p _{perm}	11, n _{total}	12, A _M	13, L _M	14, q(z)		
		Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5	Fall 6	Fall 7	Fall 8	Fall 9	Fall 10	Fall 11	Fall 12	Fall 13	Fall 14	Fall 15	Fall 15*
n _{ges}	kmol/h	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
S/C	mol/mol	3,00	4,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
p _{perm}	bar	3	3	2,5	2	3	2	3	2	3	3	2	2	2	2	2	2
p _{ret}	bar	16	16	16	16	20	20	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
T _{ein}	°C	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
T _{M,aus (soll)}	°C	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650

GEOMETRIE

Anzahl Membranrohre	%	100	100	100	100	100	100	100	100	130	100	100	100	130	100	100	100
Module		2 – 3	2 – 3	3	3	3	3	1	2 – 3	2 – 3	2 – 3	3	2 – 3	2 – 3	2	2	2

ERGEBNISSE

V _{H2,perm / Rohr}	Nm ³ /h	4,7	3,7	5,8	6,7	5,7	7,2	3,0	12,2	4,7	5,2	7,1	13,2	13,3	11,5	12,1	9,6
V _{H2,ret}	Nm ³ /h	2,60	2,61	2,19	1,79	2,00	1,44	3,81	4,31	2,55	2,24	1,46	3,46	3,34	4,48	4,52	5,27
X _{CH4}	%	72,8	78,0	81,3	86,8	78,1	89,0	65,3	84,3	73,0	76,7	89,5	86,7	87,0	81,8	84,7	74,3
Y _{H2}	%	64,2	58,5	72,6	78,9	74,0	83,4	44,2	73,9	64,9	69,9	82,9	79,2	80,0	72,0	72,8	64,5
S _{CO}		0,23	0,20	0,22	0,20	0,20	0,18	0,30	0,23	0,23	0,21	0,17	0,20	0,19	0,23	0,25	0,24
S _{CO2}		0,78	0,81	0,78	0,81	0,81	0,84	0,70	0,77	0,78	0,80	0,84	0,81	0,82	0,77	0,76	0,76
Φ _{H2}	%	44,4	43,6	56,0	65,9	55,3	72,0	26,7	59,0	45,1	51,3	72,0	66,0	67,2	56,0	58,0	45,0
T _{M,aus (ist)}	°C	651	650	655	653	650	652	652	654	649	652	650	651	649	652	659	647

ZUSAMMENSETZUNG

Feed	X _{CH4}	mol/mol	0,25	0,20	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	X _{H2O}	mol/mol	0,75	0,80	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Retentat	X _{H2}	mol/mol	0,253	0,244	0,233	0,205	0,214	0,176	0,319	0,233	0,250	0,231	0,178	0,200	0,195	0,237	0,241
	X _{CO}	mol/mol	0,046	0,032	0,054	0,056	0,047	0,053	0,046	0,059	0,046	0,047	0,052	0,055	0,054	0,056	0,062
	X _{CH4}	mol/mol	0,076	0,048	0,057	0,045	0,067	0,040	0,083	0,049	0,076	0,069	0,038	0,045	0,045	0,056	0,045
	X _{CO2}	mol/mol	0,153	0,130	0,188	0,224	0,188	0,253	0,106	0,196	0,155	0,176	0,256	0,227	0,232	0,186	0,192
	X _{H2O}	mol/mol	0,472	0,547	0,468	0,470	0,484	0,479	0,446	0,463	0,474	0,477	0,476	0,473	0,474	0,466	0,459
Rohranzahl 50Nm ³ /h		11,0	14,0	9,0	8,0	9,0	7,0	17,0	5,0	11,0	10,0	8,0	4,0	4,0	5,0	5,0	6,0

Tabelle 30: Übersicht über die Ergebnisse der gProms-Simulation des Konzepts 2.0

Variation			A _M	q(z), CFD	Kin. Kat+ H ₂ -Perm, q(z)	β	A _M	D/C	p _{ret}	p _{perm}	p _{ret} , p _{perm}	p _{ret} , p _{perm}
		Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5	Fall 6	Fall 7	Fall 8	Fall 9	Fall 10	Fall 11
n _{ges}	kmol/h	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,95	3,15	3,15	3,15	3,15
S/C	mol/mol	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00	3,00	3,00	3,00	3,00
p _{perm}	bar	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3
p _{ret}	bar	16	16	16	16	16	16	16	20	16	24	30
T _{ein 1. Stufe}	°C	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
T _{aus 7. Stufe (soll)}	°C	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650

GEOMETRIE

L _{MZ}	%	100	62	100	100	100	62	100	100	100	100	100
N Membranrohre	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A _M / Membranmodul	%	100	62	100	100	100	62	100	100	100	100	100
N Reformerrohre		7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8

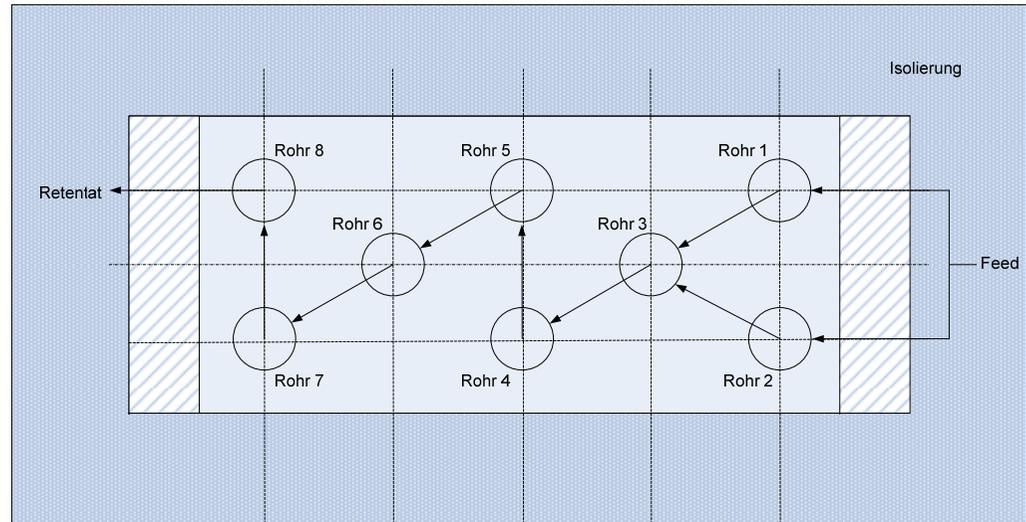
ERGEBNISSE

V _{H2,perm}	Nm ³ /h	49,1	48,7	48,5	48,4	48,1	46,4	51,3	51,5	34,2	43,7	46,0
V _{H2,ret}	Nm ³ /h	6,43	6,49	6,46	6,49	6,63	6,88	8,83	4,90	11,72	6,71	5,14
X _{CH4}	%	82,6	82,2	82,3	81,9	81,8	79,8	88,3	83,1	68,6	74,4	75,2
Y _{H2}	%	88,4	88,2	88,2	88,2	87,9	87,1	85,3	91,3	74,5	86,7	89,9
S _{CO}		0,16	0,16	0,18	0,17	0,18	0,17	0,14	0,16	0,21	0,17	0,15
S _{CO2}		0,83	0,83	0,81	0,82	0,82	0,82	0,86	0,84	0,79	0,84	0,85
Φ _{H2}	%	69,4	68,8	68,6	68,4	68,1	65,8	72,4	72,9	48,5	61,9	65,2
T _{aus (ist)}	°C	648	648	658	655	658	655	656	656	657	658	659

ZUSAMMENSETZUNG

Feed	X _{CH4}	mol/mol	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,20	0,25	0,25	0,25	0,25
	X _{H2O}	mol/mol	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,80	0,75	0,75	0,75	0,75
Retentat	X _{H2}	mol/mol	0,127	0,128	0,127	0,128	0,130	0,132	0,130	0,101	0,194	0,126	0,100
	X _{CO}	mol/mol	0,047	0,047	0,051	0,048	0,050	0,047	0,032	0,047	0,041	0,041	0,039
	X _{CH4}	mol/mol	0,060	0,062	0,061	0,062	0,062	0,068	0,030	0,062	0,091	0,085	0,086
	X _{CO2}	mol/mol	0,240	0,237	0,232	0,234	0,231	0,222	0,197	0,255	0,158	0,206	0,221
	X _{H2O}	mol/mol	0,525	0,526	0,529	0,528	0,528	0,531	0,611	0,535	0,515	0,542	0,555

Draufsicht:



Seitenansicht:

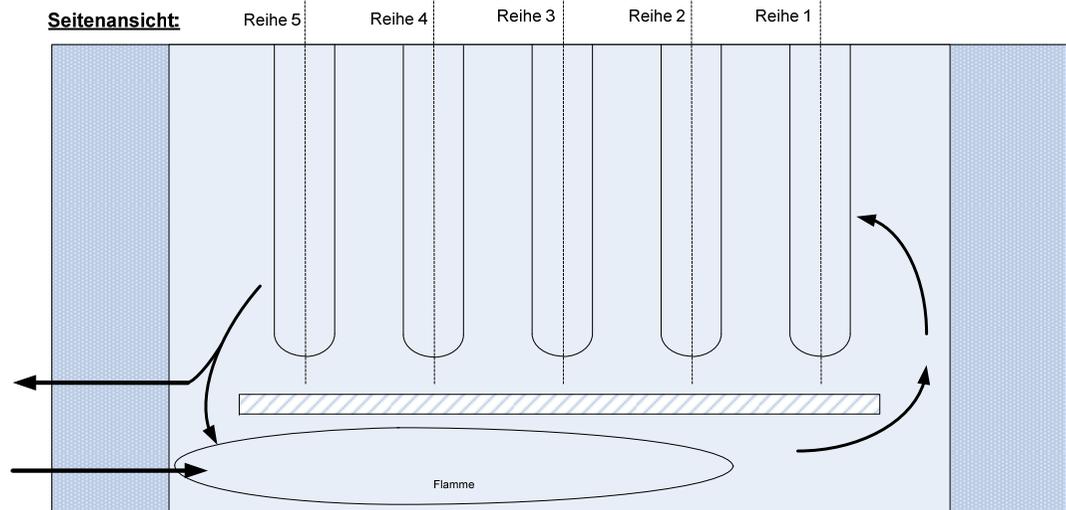
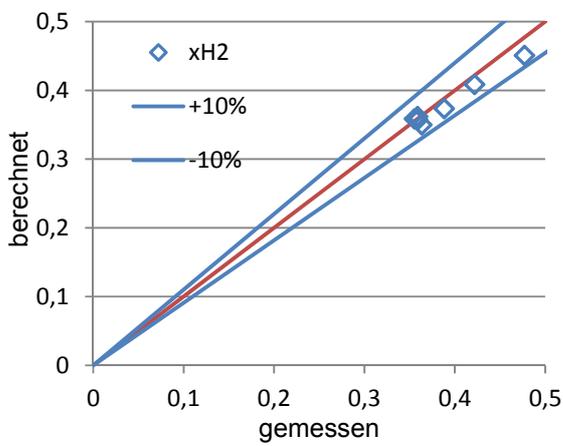


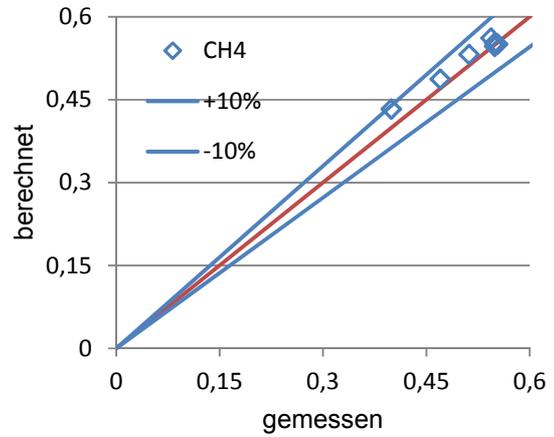
Abbildung 57: Mögliches Ofenkonzept, Draufsicht mit Anordnung der Reformerrohre und Führung des Retentatstroms (oben), Seitenansicht mit Brenneranordnung (unten)

Tabelle 31: Austrittsbedingungen und -zusammensetzung der einzelnen Stufen, gProms-Simulation des Konzepts 2.0 (Fall 4)

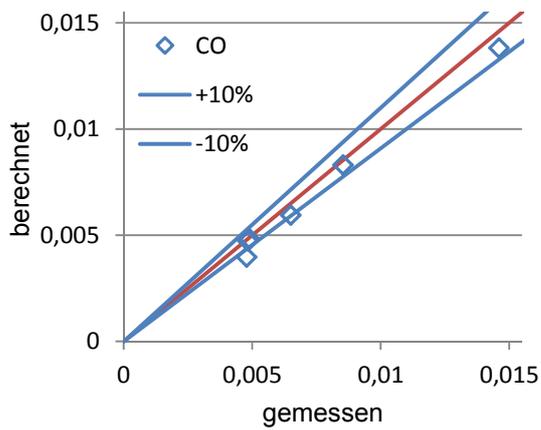
Fall 4		Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Stufe 6	Stufe 7
\dot{n}_{out}	kmol/h	3,11	2,92	2,75	2,60	2,47	2,36	2,27
p_{out}	Bar	15,99	15,95	15,91	15,88	15,84	15,81	15,78
T_{out}	°C	602	612	623	631	638	647	655
V_{H_2}	Nm ³ /h	11,3	8,5	7,6	6,5	5,6	4,8	4,1
$x_{\text{H}_2,\text{ret}}$	mol/mol	0,126	0,131	0,130	0,129	0,128	0,128	0,128
$x_{\text{CO},\text{ret}}$	mol/mol	0,012	0,017	0,024	0,030	0,036	0,043	0,048
$x_{\text{CH}_4,\text{ret}}$	mol/mol	0,176	0,154	0,134	0,115	0,097	0,079	0,062
$x_{\text{CO}_2,\text{ret}}$	mol/mol	0,063	0,095	0,126	0,155	0,183	0,209	0,234
$x_{\text{H}_2\text{O},\text{ret}}$	mol/mol	0,623	0,602	0,586	0,571	0,556	0,542	0,528
D/C	mol/mol	3,0	3,5	3,9	4,4	5,0	5,7	6,9
Rußbildung								
p_{out}	MPa	1,599	1,595	1,591	1,588	1,584	1,581	1,578
p_{co}	MPa	0,019	0,028	0,038	0,048	0,057	0,067	0,076
p_{CO_2}	MPa	0,101	0,152	0,200	0,246	0,290	0,331	0,369
$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{co}}^2$	MPa ⁻¹	288	198	135	107	88	73	64



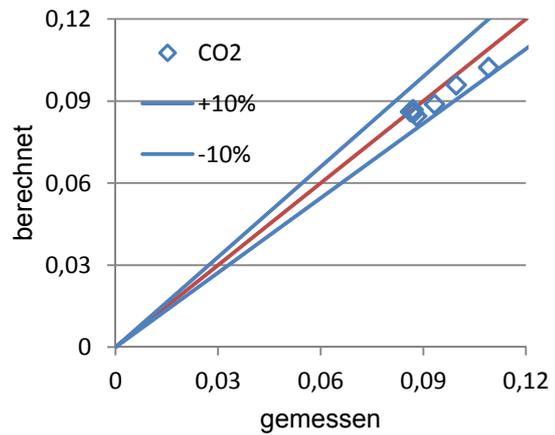
H₂-Molanteile



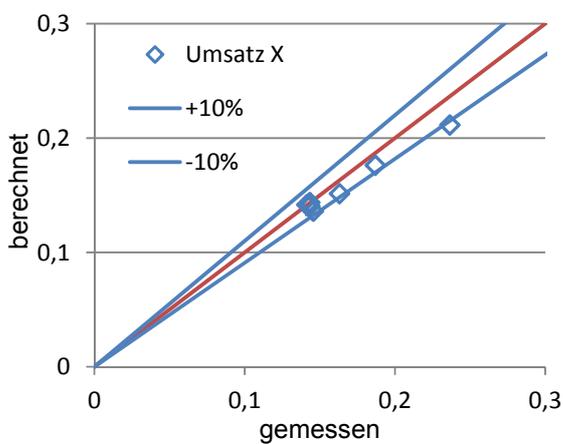
CH₄-Molanteile



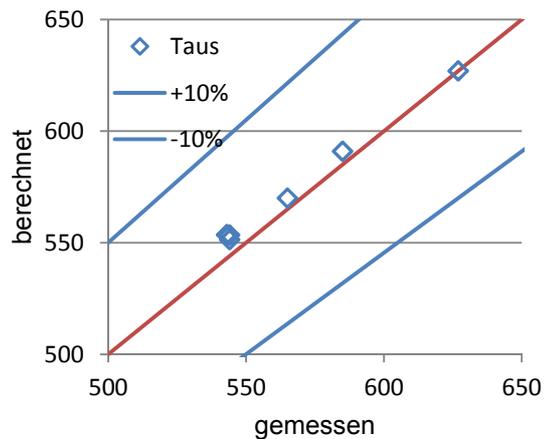
CO-Molanteile



CO₂-Molanteile



CH₄-Umsatz



Austrittstemperatur

Abbildung 58: Paritätsdiagramme der Parameter zum Vergleich der experimentellen mit berechneten Werten

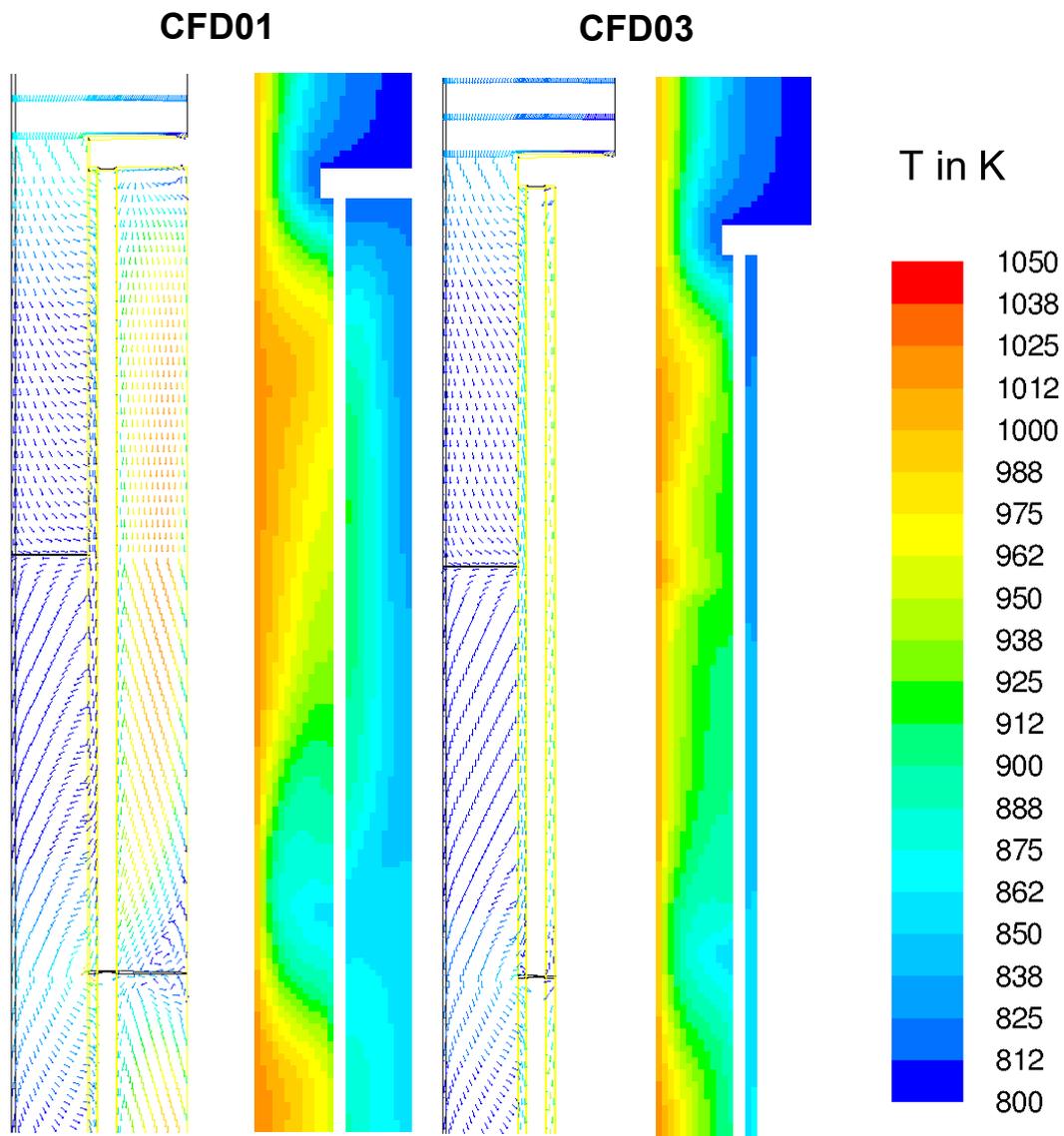


Abbildung 59: CFD-Simulationsergebnisse von CFD01 und CFD03, Strömungsverlauf (links) und Temperaturverteilung (rechts) eines Reformerrohrausschnitts mit Modulkonzept 1.0

Publikationen

Artikel

1. B. Dittmar, A. Behrens, N. Schödel, M. Rüttiger, Th. Franco, G. Straczewski, R. Dittmeyer, 2013, *Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported palladium composite membranes*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 21, 8759-8771

Vorträge

1. R. Dittmeyer, M. Rüttinger, J. Thormann, B. Dittmar, A. Behrens, 2010, *Development of a compact steam reformer using a palladium membrane for the production of hydrogen*, 10th World Hydrogen Energy Conference (WHEC), 16.-21. Mai 2010, Essen, Deutschland
2. B. Dittmar, A. Behrens, R. Dittmeyer, J. Thormann, P. Pfeifer, G. Straczewski, T. Franco, M. Rüttinger, 2011, *Small scale hydrogen production in a compact membrane reformer*, 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR10), 20.-24. Juni 2011, St. Petersburg, Russland
3. B. Dittmar, A. Behrens, R. Dittmeyer, P. Pfeifer, G. Straczewski, T. Franco, M. Rüttinger, 2012, *Development of a compact steam reformer using a palladium membrane for the production of hydrogen*, ProcessNet-Jahrestagung Dechema 2012, 10.-13. September 2012, Karlsruhe, Deutschland