

**“ Wassergas-Konvertierungsreaktion in mikrostrukturierten
Reaktoren unter hohen Drücken für CO-reiches
Synthesegas”**

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
(M. Sc.) Paolo Piermartini
aus Varese

Referent: Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2015

Kurzzusammenfassung

Ein mikrostrukturierter Laborreaktor wurde für Untersuchungen zur Anhebung des H_2/CO Verhältnisses im Synthesegas biogenen Ursprungs mittels einer Wassergas-Konvertierungsreaktion bei hohen Drücken und Temperaturen entwickelt und eingesetzt.

Eine Mischung aus Modellgasen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, Wasserstoff und Stickstoff wurde genutzt um die typische Gaszusammensetzung aus der Flugstromvergasung von Biomassepyrolysat nachzubilden.

Katalysatorschichten wurden hergestellt und charakterisiert. Eine kombinierte Imprägnierung und Sol-Gel Technik wurde für die Herstellung der Schichten verwendet. Die chemische Umsetzung von $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ und Pt/CeO_2 beschichteten Katalysatoren wurde bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C und unterschiedlichen Drücken bis 45 bar (g) untersucht.

Darüber hinaus wurden Katalysatorpulverproben zur Integration für ein Mikrofestbett hergestellt um den Vergleich der beschichteten Mikrokanäle mit konventionellen Katalysatoren zu ermöglichen. Pt/CeO_2 Pulverkatalysatoren wurden mittels Imprägnierung von kommerziell erhältlichem Ceroxid präpariert und im Hinblick auch auf einem vereinfachten Austausch über den Ansatz des Mikrofestbettes charakterisiert. Ferner wurde die chemische Aktivität der Pulverkatalysatoren mit der Aktivität eines Eisenoxid-Vergleichskatalysators bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C und Drücken bis 45 bar (g) verglichen. Ein erhöhter Druck führt generell zu höheren CO-Umsätzen aber auch einer verstärkten Bildung von Kohlenwasserstoffen (CH_4 , C_2H_6 , etc.) sowie Kohlenstoff. Methan ist das Hauptnebenprodukt. Die Kohlenstoffbildung konnte auf die latente katalytische Aktivität der peripheren Reaktorkomponenten zurückgeführt werden. Auf Grund ihrer höheren spezifischen Oberfläche zeigen die Beschichtungen eine höhere katalytische Aktivität als die Pulverproben.

Ein Potenzansatz aus der Literatur wurde angepasst um Reaktion an einer katalytischen Pt/CeO_2 Schicht zu beschreiben. Dieses Modell wurde zur Evaluierung von verschiedenen Reaktorbetriebsweisen hinsichtlich der Reaktionstemperatur eines mikrostrukturierten Pilotreaktors für 5 Nm^3/h Synthesegasdurchsatz verwendet. Die gezielte Steuerung der exothermen Reaktion mittels eines sinkenden Temperaturprofils entlang des Reaktors zur Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichtsbedingungen wurde geprüft und unter den gegebenen Bedingungen als tendenziell gering wirksam eingestuft.

Abstract

A microstructured reactor was developed and applied for laboratory studies to increase the H₂/CO ratio in the synthesis gas of biogenic origin by the water gas shift reaction at high pressures and temperatures.

A mixture of model gases i.e. carbon monoxide, carbon dioxide, water vapor, hydrogen, and nitrogen was used to represent the typical gas composition from the entrained-flow gasification of product from fast pyrolysis of biomass.

Catalyst layers were prepared and characterized. A combined impregnation and sol-gel technique has been used for the manufacture of the layers. The chemical reaction on catalyst coatings consisting of Pt/CeO₂/Al₂O₃ and Pt/CeO₂ was studied at temperatures between 400 and 600°C and various pressures up to 45 bar (total).

In addition to the coated microchannels, catalyst powder samples were prepared for integration into the reactor as a micro fixed-bed as a comparison with conventional catalysts. Pt/CeO₂ powder catalysts were prepared by impregnation of commercially available cerium oxide and characterized with the idea of a simplified exchange due to the micro fixed bed approach. Furthermore, the chemical activity of the powder catalysts was compared with the activity of an iron oxide catalyst at temperatures between 400 and 600°C and pressures up to 45 bar (total).

Increased pressure generally led to higher CO conversions but also to an increased formation of hydrocarbons (CH₄, C₂H₆, etc.) and carbon. Methane was the main by-product. The carbon formation could be attributed to the latent catalytic activity of peripheral reactor components. Due to their higher specific surface area, the catalyst coatings showed a higher catalytic activity than the powder samples.

A power law model from literature has been adapted describe to the reaction data obtained from the Pt/CeO₂. This model was used to evaluate various reactor operation modes regarding the temperature for a microstructured pilot reactor with 5 Nm³/h synthesis gas throughput. The optimization of the exothermic reaction by a falling temperature profile along the reactor with regard to maximum reaction rate and influence of equilibrium conditions was examined and it was found that, under the conditions applied, only the positive effect on the overall performance is low.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	
1. Einleitung	1
1.1 Die Wassergas-Konvertierungsreaktion und die Gewinnung von Energie aus regenerativen Rohstoffen	1
1.2 Ausgangshypothese für die Konvertierungsreaktion.....	25
2. Grundlagen	33
2.1 CO-Konvertierung	33
2.2 Mikrostrukturapparate	44
3. Vorgehensweise und Experimenteller Aufbau.....	52
3.1 Überblick Vorgehensweise.....	52
3.2 Katalysatormaterialien und –Herstellung	55
3.2.1 Katalysatorkonzept.....	55
3.2.2 Katalysatormaterialien	59
3.2.3 Katalysatorherstellung: Sol-Gel Beschichtungen.....	62
3.2.4 Katalysatorherstellung: Mikrofestbett.....	67
3.3 Charakterisierung der Materialien	69
3.4 Reaktordesign und Mikrostruktureigenschaften.....	77
3.4.1 Reaktorkonzept.....	77
3.4.2 Mikrostrukturierte Folien	84
3.5 Mikrodüse	87
3.6 Versuchsstand.....	92
3.7 Analytik	93
3.8 Versuchsbedingungen, Durchführung und Auswertung	97
3.8.1 Kalibrierung und Betrachtung des Realgasverhaltens	97
3.8.2 Versuchsdurchführung	101
3.8.4 Versuchsauswertung.....	102
3.8.5 Versuchsplan	105
4. Ergebnisse der Charakterisierung und der chemischen Umsetzung in mikrostrukturierten Reaktoren	111
4.1 Mit Katalysator beschichteten Mikrostrukturen	111
4.1.1 Pt/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	111
4.1.2 Pt/CeO ₂	119
4.1.3 Pt/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ vs. Pt/CeO ₂ – direkter Vergleich	126
4.2 Pulverkatalysatoren in Mikrostrukturen	128
4.2.1 Pt/CeO ₂	128
4.2.2 Pt/CeO ₂ : Beschichtungen vs. Mikrofestbett.....	134
4.2.3 Eisen Oxid	138
4.3 Zusammenfassung und Vergleich der Aktivität der unterschiedlichen Katalysatoren.. ..	143
4.4 Kohlenstoff-Bildung: Interpretation der Ursache.....	145

5. Modellierung von Reaktion und Reaktorbetriebsweise	149
6. Qualitatives Studium der Effekte der Desaktivierung des Pt/CeO ₂ Katalysators unter Betriebsgasbedingungen.....	157
6.1 Versuchstand zum Studium der Desaktivierung	157
6.2 Analyse der Desaktivierung durch Reaktion mit Modellgas (ex-situ)	164
6.3 Charakterisierung des eingesetzten Katalysators mittels Mikrosonde	165
7. Schlussfolgerung und Ausblick.....	172
8. Zusammenfassung.....	175
Literaturverzeichnis.....	183
Symbole und Abkürzungen.....	188
Anhang	191
A.1	191
A.2	192

1. Einleitung

1.1 Die Wassergas-Konvertierungsreaktion und die Gewinnung von Energie aus regenerativen Rohstoffen

Bedeutung der Wassergas-Konvertierungsreaktion für Prozesse mit CO-reichem Synthesegas

Der Begriff „Wassergas“ stellt eine äquimolare Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid dar, die mit Dampf über glühender Kohle gebildet wird. Das Verfahren zur Herstellung dieser Mischung wurde Ende des neunzehnten Jahrhunderts von der Stadtgasindustrie als Alternative zum Kohlengas entwickelt.

Bei Temperaturen um die 1000°C reagiert der Dampf mit der Kohle zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff entsprechend der Gleichung 1.1. Bei niedrigeren Temperaturen und Dampfüberschuss ist auch Kohlendioxid als Produkt zu erwarten (vgl. Gleichung 1.2).



In Zyklen wurde die Dampfzufuhr gestoppt und die Kohle durch Luft oxidiert (vgl. Gleichung 1.3). Dadurch konnte zusätzliche Wärme in das System eingespeist werden, die zur Unterstützung der zwei endothermen Reaktionen dienen sollte.



Das bereits beschriebene Wassergasverfahren wurde primär zur Herstellung der notwendigen Menge Wasserstoff für die von Fritz Haber entwickelte Ammoniaksynthese verwendet. Die Entfernung des im Wassergas enthaltenen Kohlenmonoxids durch einfache Verflüssigung war allerdings ungeeignet für den großtechnischen Produktionsmaßstab. Daher wurde ein

katalytisches Verfahren namens **Wassergas-Konvertierung** entwickelt, dass das Kohlenmonoxid durch weitere Umsetzung mit Dampf in Kohlendioxid umwandeln sollte [1]. Aus dem genutzten Dampf entstand Wasserstoff. Durch Absorption in Wasser konnte das Kohlendioxid viel einfacher entfernt werden als das Kohlenmonoxid. Des Weiteren wurde durch die zusätzliche Konvertierungsreaktion die Ausbeute an Wasserstoff aus einer bestimmten Menge Kohle erhöht.

Kurz nach der Einführung des Haber-Bosch Verfahrens wurden Gasgeneratoren entwickelt in denen die Kohle entsprechend der Gleichung 1.3 durchgehend mit Luft reagierte. Das durch die Oxidation hergestellte Produkt aus Stickstoff und Kohlenmonoxid wurde in passendem Verhältnis mit Wassergas gemischt und anschließend über den Konvertierungskatalysator umgewandelt („shifted“). Das Ziel der katalytischen Reaktion ist wie bereits beschrieben die vollständige Umsetzung des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid: daher kann die Wassergas-Konvertierungsreaktion auch vereinfacht **CO-Konvertierung** (vgl. Kapitel 2.1) benannt werden.

Die CO-Konvertierungsreaktion wird in der Herstellung von synthetischen Energieträgern zunehmend gebraucht. Beispiele davon sind die Methanol- und Fischer-Tropsch Synthese. Je nach Herkunft muss das Eduktgas, so genanntes Synthesegas, im Voraus konditioniert werden: die Herstellung der synthetischen Kraftstoffe benötigt in der Regel ein Überschuss an Wasserstoff in Form eines H_2/CO Verhältnisses von ca. 2:1. Das kann zum Beispiel aus einem CO reichen Synthesegas mit ungünstigen H_2/CO Verhältnissen zwischen 0,5 und 1 nur über eine CO-Konvertierungsreaktion erzielt werden. Die Konvertierungsreaktion spielt außerdem eine sehr wichtige Rolle in der einstufigen Dimethylether-Synthese (DME). Die Kupferkatalysatoren, die für die intermediäre Methanol-Synthese verwendet werden, können u.a. auch die CO-Konvertierung katalysieren. Die Konvertierung unterstützt die Methanol-Dehydratisierung in dem sie das von der Dehydratisierung gebildete H_2O entzieht und das Gleichgewicht auf die Seite des Dimethylethers verschiebt. Die Bildung von Dimethylether entfernt wiederum Methanol aus dem Gleichgewicht der intermediären Methanolsynthese. Somit können höhere Gleichgewichtsumsätze von Kohlenmonoxid erreicht werden. Außerdem kann aufgrund der parallel ablaufenden Wassergas-Konvertierungsreaktion ein CO reicheres Synthesegas für die Herstellung von DME verwendet werden.

Eine nicht unwesentliche Rolle spielt die Wassergas-Konvertierungsreaktion auch für die Erzeugung von reinem Wasserstoff zur Anwendung in Brennstoffzellen: ein vollständiger CO-Umsatz bzw. die Abtrennung des produzierten Wasserstoffs sind in diesem Fall notwendig.

In Abbildung 1.1 werden die Arbeitsbereiche bezüglich Betriebstemperatur und Betriebsdruckes mehrerer Verfahren zur Herstellung und Nutzung einer Synthesegasmischung gegenübergestellt. Als Verbindung zwischen der Entstehung des Synthesegases und seiner Nutzung zur Gewinnung von Energieträgern ist, wie bereits erwähnt, häufig eine Konditionierungsstufe zur Anpassung der Zusammensetzung notwendig. In einem mehrstufigen Verfahren, bestehend aus Synthesegaserzeugung, Konditionierung und Kraftstoffsynthese (Fischer-Tropsch bzw. Methanol-Synthese) wäre eine Hochdruck/Hochtemperatur Wassergas-Konvertierungsreaktion auf Grund der hohen Betriebstemperaturen und –Drücken der Flugstromvergasung ideal für eine Minimierung der Energieverluste (vgl. auch Kapitel 1.2). Der angezeigte Anwendungsbereich der Konvertierungsreaktion ist mit Drücken zwischen 30 und 60 bar und Temperaturen zwischen 400 und 600°C sehr breit. Wenn allerdings die reine Wasserstofferzeugung für die Brennstoffzelle benötigt würde, wäre bezüglich des Energiemanagements eine Niederdruck-Konvertierungsreaktion (zwischen 5 und 20 bar) bei ähnlichen Betriebstemperaturen ausreichend. In diesem Fall kann das Synthesegas mittels eines Wirbelschichtvergasers oder eines Dampfreformers erzeugt werden.

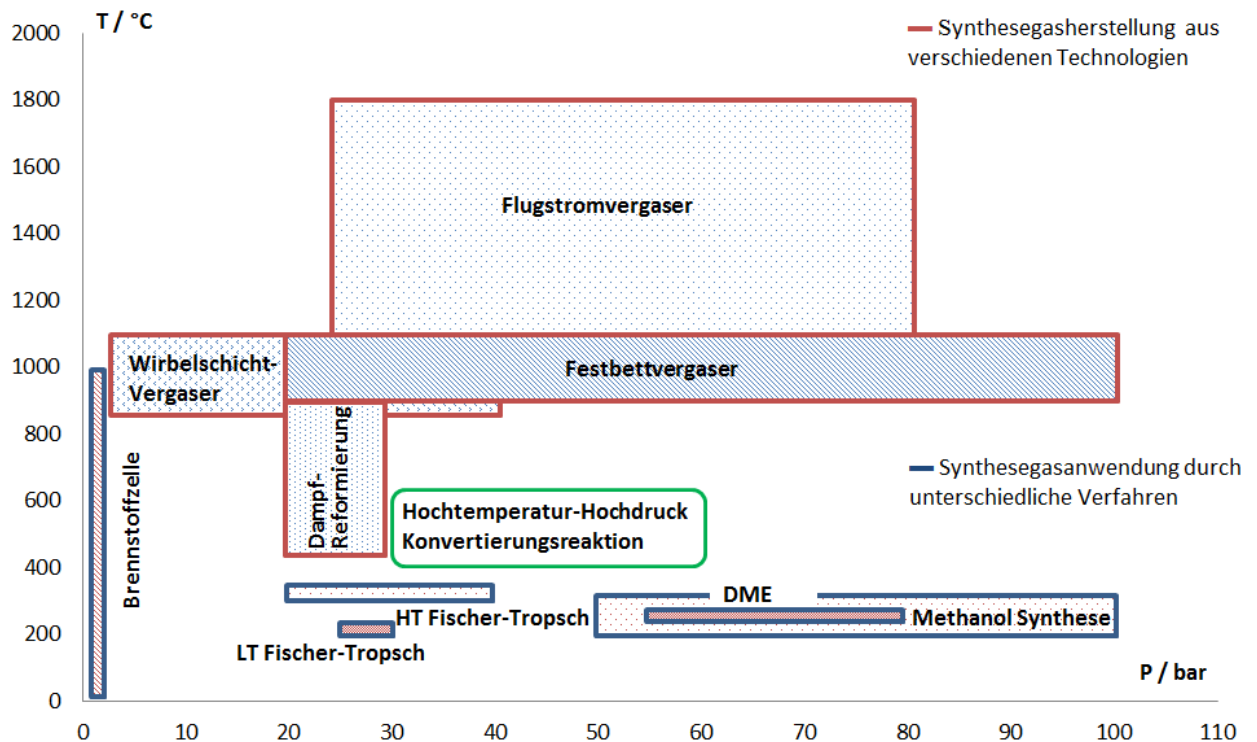


Abbildung 1.1: Arbeitsbereiche (Temperatur/Druck) verschiedener Verfahren zur Herstellung bzw. Anwendung von Synthesegas.

Erneuerbare Energieressourcen

Wie aus Daten der Internationalen Energie-Agentur (IEA) über das Gesamt-Primärenergieaufkommen im Jahr 2011 zu erkennen ist, basiert etwa 80% des deutschen Primärenergieverbrauchs auf fossilen Brennstoffen [2]. Zu diesen gehört Erdöl, das 32,7% dieses Energiebedarfs abdeckt, Erdgas (22,3%) und Kohle (24,7%). Nur 11,3% der im Jahr 2011 gewonnenen 311,8 Mtoe (Megatonne Rohöleinheiten / RÖE) wurde durch erneuerbare Energien gedeckt. Wie in Diagramm 1.2 dargestellt ist, bestehen 8,5% der erneuerbare Energieträger aus Biokraftstoffen und Abfällen. Laut IEA führt ein Mangel an neuen und innovativen Perspektiven dazu, dass die bekannten und wirtschaftlich gewinnbaren Erdöl-, Erdgas- und letztlich auch Kohle-Vorräte noch innerhalb dieses Jahrhunderts allmählich verbraucht werden.

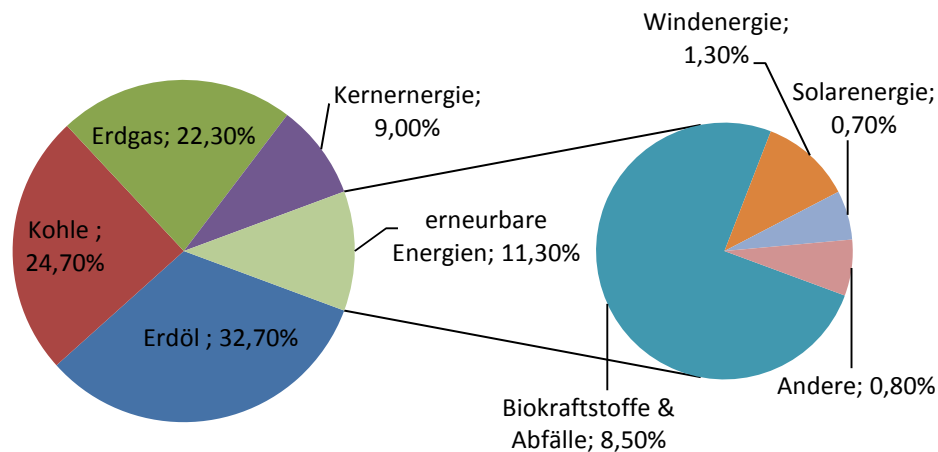


Abbildung 1.2: Diagramm des deutschen Primärenergieaufkommens im Jahr 2011 [2].

Die ernste Lage der geringer werdenden Ressourcen fossiler Rohstoffe, die hier kurz geschildert wurde, fordert ein drastisches Umdenken im Umgang mit allen Energiequellen. Unter Beachtung der Verwendung von Biomasse als Nahrungsmittel, die die höchste Priorität trotz allem behält, müssen auf jeden Fall erneuerbare und unerschöpfliche Energieressourcen und deren Nutzung zur technischen Reife entwickelt werden. Sowohl auf dem Markt für organische Chemieprodukte, wie Polyethylen oder Polypropylen, die derzeit etwa 0,3 Gt/a Erdöl verbrauchen; als auch für einen Teil des heutigen Kraftstoffverbrauchs von etwa 1,8 Gt/a, ist die Biomasse die einzige regenerative und kohlenstoffhaltige Energiequelle, die auf lange Sicht als Rohstoff dienen könnte.

In Anbetracht der Ressourcen solcher erneuerbarer Rohstoffe stellt beispielweise nicht genutztes Stroh aus der deutschen Landwirtschaft über 20% [2] der im Land anfallenden organischen Rest- und Abfallstoffe dar.

Die geringe Energiedichte der Biomasse, sowie ihre großflächige Verteilung und die daraus resultierenden hohen Speditionskosten erfordern eine Dezentralisierung der Behandlung und Verwendung von land- und forstwirtschaftlichen Restbiomassen. Die Biomasse fällt dezentral an, während die Aufarbeitung mit dem Ziel der Kraftstoffherstellung üblicherweise nur in großen zentralen Anlagen als wirtschaftlich angesehen wird. Die hohen Kosten für die Speditionen senken außerdem den Anreiz der großen Industriestaaten für eine solche Aufarbeitung.

Eine Umsetzung des gesamten Verfahrens zur Gewinnung von Kraftstoffen aus regenerativen Rohstoffen in **dezentralen Kleinanlagen**, die beispielweise eine Produktion von ca. 0,1 bis 10 t/h synthetischen Kraftstoffen mit hoher Effizienz gewährleisten können, wäre von Vorteil für die Wirtschaftlichkeit. Bezüglich solcher Aussichten und Vorhaben bietet die Mikroverfahrenstechnik eine Möglichkeit zur Anpassung und Optimierung vorhandener Technologien sowie für die Entwicklung von Alternativen in der Kraftstoffherstellung an. Im Folgenden wird nun zunächst auf die Pyrolyse sowie die Vergasungstechnologien eingegangen, die ebenfalls einen wichtigen Teilschritt in der Prozesstechnik von Biomasse zu Kraftstoff bilden.

Die Pyrolyse (und die Vergasung) von Biomasse als wirtschaftliche Lösung

Für die Nutzung von Biomasse sind verschiedene wirtschaftliche und technische Aspekte zu berücksichtigen [3]:

- Die Sammlung und die Lieferung von regional verteilten Biomassen zu größeren Anlagen benötigen einen teuren Ferntransport, unabhängig davon ob sie mit LKW, Güterzug oder Schiff transportiert wird.
- Die hohe Luftentzündlichkeit von den porösen Kohlepulvern, die in der Biomasse enthalten sind, stellt eine Herausforderung für die Sicherheit der Lieferungen dar.
- Auf Grund der geringen Energiedichte der Biomasse, wäre für einen wirtschaftlicheren und auch sichereren Transport eine **Verdichtung** der großen Menge an Stroh notwendig.

Die Verdichtung könnte physikalisch und chemisch erzielt werden durch eine **Verflüssigung** des Strohs, mittels Schnellpyrolyse unter hohen Temperaturen. Durch schnelle Erhitzung bis 500°C unter Umgebungsdruck und sukzessive sehr rasche Kondensation der Dämpfe kann mehr als die Hälfte der Biomasse in ein flüssiges Pyrolyseöl umgesetzt werden. Die hergestellte Flüssigkeit kann bis zu 90% des Energiegehalts der Biomasse enthalten, und weist eine sehr **hohe Dichte** von etwa 1200 kg/m³ auf. Der gebildete luftentzündliche Pyrolysekoks kann der Pyrolyseflüssigkeit beigemischt werden: es entsteht eine zähflüssige Masse/Suspension. Auch wenn die Schnellpyrolyse von Rohstoffen mit einem hohen Ascheanteil, wie Stroh, Heu nur ca. 35 bis 60% Kondensatausbeute liefert, sind die Vorteile der physikalisch-chemischen Umwandlung der trockenen Biomasse vielfältig:

- Pulverförmige Materialien sind für rasche Desaktivierung bei hohen Reaktionstemperaturen anfällig.
- Suspensionen sind sicherer für Lagerung und Transport und können als Zwischenprodukt mit geringem technischem Aufwand aufbewahrt werden.
- Mischungen aus Kohle und Kondensaten können aufgrund der hohen Energiedichte günstig gespeichert und transportiert werden.

Wirtschaftliche Studien zeigen [3], dass bei Lieferstrecken über 65 km der direkte Transport von trockenem Stroh durch Güterwagen teurer ist als die lokale Belieferung von mehreren regionalen Schnellpyrolyseanlagen und der darauffolgende Transport von den Suspensionen durch Güterzüge zu zentralisierten Betrieben für die Kraftstoffsynthese. Die Lieferung von Schlämmen könnte sogar durch die Nacht stattfinden, und schnelle Entladungen von mehreren hunderten m^3/h aus Silowagen einfach realisiert werden. Noch innovativer wäre die Entwicklung von mehreren kleinen regionalen Anlagen, die die gesamte Verarbeitungskette der zellulosehaltigen Rohstoffe, bestehend aus Pyrolyse, Vergasung, Reinigung und Synthese, dezentralisiert bedecken und garantieren würden (sogenannte Integrierte Pyrolyse). Die Gesamtproduktionskosten von Energieträgern wie synthetischen Fischer-Tropsch-Kraftstoffen werden maßgeblich dadurch bestimmt, ob von einer dezentralen (Abb. 1.3) oder von einer integrierten Pyrolyse (Abb. 1.4) ausgegangen wird [4]. In der wirtschaftlichen Betrachtung wurden als Biorohstoffe jeweils Stroh (Säulen auf der linken Seite) und Hackschnitzel aus Waldrestholz (Säulen auf der rechten Seite) berücksichtigt. Mit wachsender Leistung (von 500 bis 5000 MW_{in}) werden Kostenverringerungen insbesondere bei der Vergasung und der FT-Synthese in beiden Fällen erwartet. Im Falle der integrierten Pyrolyse (Abb. 1.4) steigen die Transportkosten mit wachsender Leistung deutlich an: bei 5000 MW_{in} entfallen etwa 70% der Gesamtkosten auf die Erfassung und den Transport von Stroh.

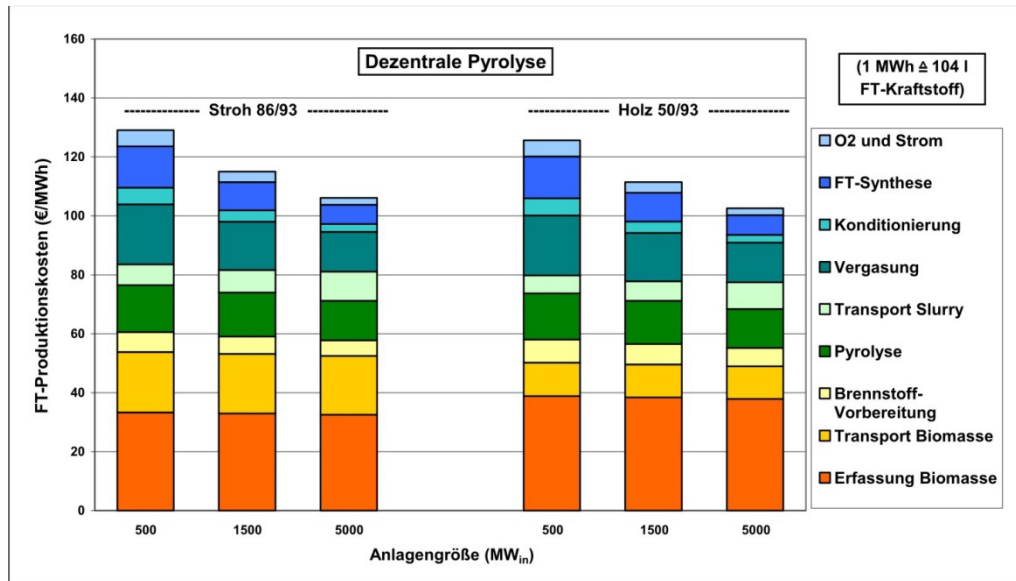


Abbildung 1.3: FT-Produktionskosten bei dezentraler Pyrolyse von Stroh oder Waldrestholz [4].

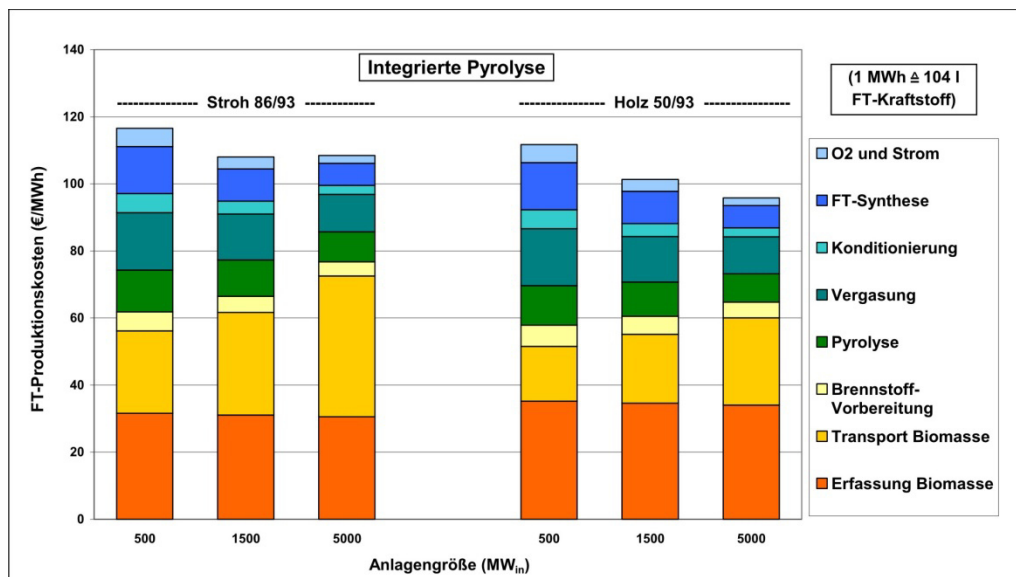


Abbildung 1.4: FT-Produktionskosten bei integrierter Pyrolyse von Stroh oder Waldrestholz [4].

Laut Leible et al. [4] hat das dezentrale Konzept gegenüber der integrierten Pyrolyse einen klaren Vorteil bei den Transportkosten insbesondere bei Stroh [4]. Der Umstand, dass die Abwärme aus der Synthese im Falle der dezentralen Pyrolyse nicht zur Trocknung der Biomasse zur Verfügung steht, stellt allerdings einen beträchtlichen Nachteil dar: im Falle von Waldrestholz (50% Trocknungssubstanz TS) soll dementsprechend ein Teil des getrockneten Holzes (93% TS) zur Dampferzeugung für die Trocknung genutzt werden. Um diesen Anteil werden die Ausbeute an Suspensionen und somit die Ausbeute an Gas im

Vergaser reduziert. Der Gesamtwirkungsgrad wird durch diesen zusätzlichen Biomassebedarf erniedrigt.

Diese wirtschaftliche Betrachtung zeigt, dass die Entscheidung zwischen dezentralen oder integrierten Pyrolyse eine Frage des ausgewählten Rohstoffes ist: im Falle von Stroh sind mäßige Kostenvorteile bei der dezentralen Pyrolyse bis 5000 MW_{in} zu beobachten. Hier fällt der kostenintensive Transport des Strohs ins Gewicht. Das integrierte Konzept hat demgegenüber Kostenvorteile insbesondere im Falle von Waldrestholz, für das die benötigte Trocknungswärme eine wesentliche Rolle spielt.

Die Pyrolyse von Biomasse – Anforderungen

Für die Umwandlung von zellulosehaltigen Biomassen in einem sauberen Treibstoff, der als Substitut für Heizöl und Turbinen- oder Motorkraftstoff verwendet sein sollte, sind die Qualitätsanforderungen an das Produkt sehr hoch. Eine ausreichende Reinheit und die Abwesenheit von Kohle- und Aschepartikeln in dem flüssigen Brennstoff sind für eine solche Anwendung erforderlich, und können lediglich durch aufwändige Nachbehandlung erreicht werden. In Vergleich zur direkten Verbrennung, sind die Qualitätsanforderungen an die Schnellpyrolyseflüssigkeiten drastisch reduziert:

- Um der Energiegehalt erhöhen zu können, ist für die Pyrolysesuspension ein hoher Kokspartikelgehalt erwünscht.
- Ein Anteil an Asche von mehr als 5% ist erforderlich, um eine schützende Schicht aus Schlacken im Vergaser bilden zu können.
- Um die Vergasung zu katalysieren, den Schlackenschmelzpunkt zu senken und eine überhöhte Vergasertemperatur zu vermeiden, ist außerdem eine höhere Konzentration von Alkalimetallen in der Asche erwünscht [5, 6].

Aus dem Blickwinkel der chemischen Zusammensetzung ist die Biomasse eine Mischung aus:

- **Hemizellulose,**
- **Zellulose,**
- **Lignin,**
- **Extraktstoffen;** deren chemischen Zusammensetzung und Struktur kann stark variieren.

- **Anorganischen Stoffen** in Form von **Asche; Kalium, Calcium, Natrium, Silicium, Phosphor, und Magnesium** sind die Hauptbestandteile dieser Asche
- **Chlor**; insbesondere in halmgutartigen Biomassen (Stroh und Gräser) [7]

Die Pyrolyse ist ein Weg zur thermochemischen Umsetzung von zellulosehaltigen Biomassen, bestehend aus einer thermischen Zersetzung von festen Stoffen und zur Herstellung von zahlreichen chemischen Verbindungen [7]. Für die technischen Anwendungen werden die zahlreichen Produkte der Pyrolyse normalerweise in drei Kategorien zusammengefasst:

1. **Permanentgase**
2. **Pyrolyseflüssigkeiten (Pyrolyseöl oder Teer)**
3. **Kohle oder Koks**

Zu den Permanentgasen gehören **CO₂, CO, CH₄** und geringe Prozentanteile an **H₂** und **C₂-Kohlenwasserstoffen**. Das Pyrolyseöl ist hingegen eine komplexe Mischung aus unterschiedlichen **sauerstoffhaltigen Verbindungen**, was sowohl das Potential als auch die Herausforderung der Anwendung der Pyrolyse darstellt [8]. Experimentelle Studien der Schnellpyrolyse mittels innovativer Reaktortypen zeigen die komplexe Zusammensetzung des Pyrolyseöls, das aus Lignozellulose durch Quenchkühlung erhalten wird: mehr als 400 (CHO)-Verbindungen konnten in der Mischung nachgewiesen werden [9]. Eine für die technische Anwendung vereinfachte Beschreibung der Bildung von Kohle und Kondensaten aus der Pyrolyse von Lignozellulose $C_3(H_2O)_2$ wird in den Studien von Henrich und Weirich [9] mittels folgender Bruttogleichung aufgestellt:



Tabelle 1.1: Zusammensetzung des Pyrolyseöls aus Lignozellulose [9].

Zusammensetzung	Prozentanteil %
Wasser	15-30
Pyrolytisches Lignin	20-25
Organische Säuren	5-10
Aldehyde	5-20

Ketone	0-10
Phenolsäure	20-20
Methanol	0-3

Gekennzeichnet von einer dunkelbraunen Farbe und einem sauren und rauchigen Geruch, enthält das Pyrolyseöl bis zu 30% Wasser, 20-25% Lignin, 20-30% Phenolsäure und 5-10% organische Säure, wie in Tabelle 1.1 zusammengefasst ist. Die Zusammensetzung der Flüssigkeiten hängt von der Schärfe der thermischen Behandlung stark ab. Unter Schärfe betrachtet man in diesem Fall sowohl die Temperatur des Verfahrens als auch die Verweilzeiten der Teerdämpfe in der Reaktionskammer [7, 10, 11].

Die Pyrolyseflüssigkeiten enthalten normalerweise einen beträchtlichen Anteil an **Wasser**, das aus der Feuchte der Biomasse und aus der chemischen Zersetzung stammt. Es besteht außerdem die Gefahr einer spontanen Trennung in eine wässrige Phase und eine Teer-Phase. Hierin liegt die schlechte Kondensatequalität und ihre seltene Verwendung als Kraftstoff begründet. Stattdessen ist das Auftreten der beiden Phasen für die Herstellung von Pyrolysesuspensionen aus den Kohlepulvern von Vorteil [6]. Hohe Anteile von **Alkalien**, **Chlor-** und **Schwefel-Verbindungen** kennzeichnen außerdem das Pyrolyseöl. Die Alkalien sind aufgrund der Aschebeimischung und der unvollständigen Abtrennung der Feststoffe zu erwarten, während Chlor und Schwefel Bestandteile der Biomasse sind. Sowohl die Alkalien als auch die Chlor- und Schwefel-Verbindungen können zu einer Vergiftung der Katalysatoren führen, die in sukzessiven Aufarbeitungen der Pyrolyseprodukte verwendet werden. Die Alkalien können außerdem zur Erosion und Korrosion in der Anlage führen [8]. Zu den Schadstoffen, die in der Biomasse enthalten sind, gehört auch **Stickstoff**. Trotz geringer Konzentration, kann seine Anwesenheit zu einer Einschränkung der thermischen Zersetzung der Biomasse führen [7]. Verschiedene Stickstoffhaltige Spezies, wie **Ammoniak** (NH_3) und **Blausäure** (HCN), können durch die Pyrolyse jeweils bei niedrigen und hohen Temperaturen freigesetzt werden. Sie stellen eine beachtliche Gefahr für die Katalysatoren der nachfolgenden Verfahrensschritte dar.

Das Pyrolyseöl zeigt außerdem ein zu niedriges H/C Verhältnis. Der Grund dafür muss man in der Zusammensetzung der zellulosehaltigen Biomasse suchen, die auch ein niedriges H/C-Verhältnis aufweist [8].

Die Vielfältigkeit der Gifte, die entweder Bestandteile der Biomasse sind oder bei deren thermische Zersetzung entstehen können, betont die Problematik und die Herausforderung der Reinigung der Synthesegase nach der Pyrolyse und nach der Vergasung [12].

Die Pyrolyse – Kinetische Modelle

Die kinetischen Modelle, die die Pyrolyse von regenerativen und erneuerbaren Brennstoffen beschreiben mögen, werden in drei Hauptkategorien klassifiziert [13]:

- **das „one step global“ Reaktionsmodell**
- **das „multi-“ Reaktionsmodell,**
- **das „semi-global“ Reaktionsmodell**

Das „one step global“ Model nimmt ein konstantes Verhältnis zwischen flüchtigen Anteilen und Koks an. Durch das Model kann die Abhängigkeit der Produktausbeute von den Reaktionsbedingungen nur schwer vorausgesagt werden.

Durch die Vielzahl an Reaktionen des umfangreichen und komplexen „multi-“ Reaktionsmodels ist eine Beschreibung der experimentellen Daten möglich, die aber für eine allgemeine und einfache Betrachtung der Pyrolyse nicht verwendbar ist.

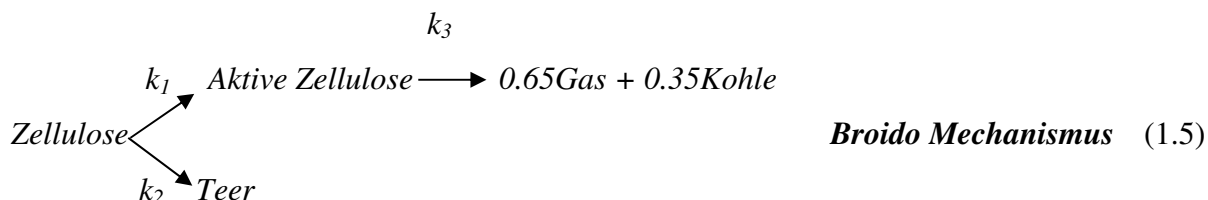
Durch die Darstellung von konkurrierenden chemischen Reaktionswegen und durch eine reduzierte Komplexität ist das „semi-global“ Reaktionsmechanismus ideal, sowohl für die Prognose der Produktverteilung abhängig von den Reaktionsbedingungen als auch für eine vereinfachte Kopplung von chemischen- und Transportphänomenen; es kommt mit einem geringen Datensatz aus Experimenten zur Beschreibung aller wichtigen Prozesse aus.

Mehrere Studien über die Reaktionsmechanismen der Pyrolyse von Zellulose wurden in der Vergangenheit durchgeführt und begutachtet. Über die Mechanismen, die die zwei anderen Hauptbestandteile der Biomasse, nämlich die Hemizellulose und das Lignin, ist weniger bekannt.

In den „semi-global“ Reaktionsmodellen wurden drei chemische Hauptwege identifiziert, die von der Reaktionstemperatur kontrolliert sind. Bei niedrigen Temperaturen bzw. am Anfang der Pyrolyse wird Zellulose depolymerisiert und es findet die **Bildung** einer sogenannten „**aktiven Zellulose**“ statt. Bei höheren Temperaturen wird die Pyrolyse von dem

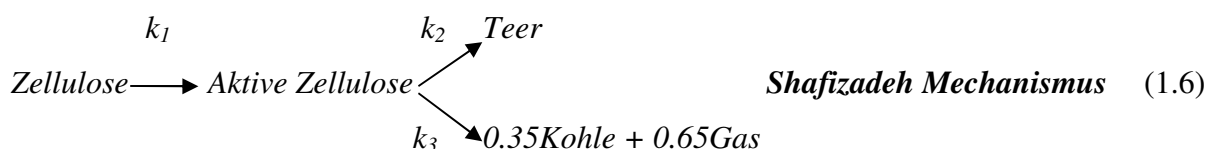
Zusammenwirken von zwei Zersetzungsreaktionen bestimmt: eine **Ringspaltung**, die zur Bildung von Kohle und Gas führt und eine **Depolymerisation** eines Kettenendes des Polymers, die zur Teerentstehung führt.

Zwei „semi-global“ Hauptreaktionsmechanismen werden zuerst betrachtet. Der erste ist der Broido Mechanismus, der von Broido und Weinstein vorgeschlagen wurde [14, 15]:



Der erste Schritt des Broido Mechanismus weist bei niedrigen Temperaturen eine leicht endotherme Bildung von Anhydrozellulose (bzw. aktiver Zellulose), durch intermolekulare Dehydratation auf. Ab Temperaturen von ca. 553K entsteht aus der übrigbleibenden Zellulose eine konkurrierende und endotherme Depolymerisation, die zum Teer führt. Durch exotherme Zersetzung der Anhydrozellulose, bilden sich nachfolgend Kohle und Gas.

Die Erkenntnisse von Broido wurden von den Studien von Shafizadeh bestätigt [16]. Shafizadeh nimmt allerdings eine leicht geänderte Abfolge der Reaktionen an:



Die Initiierungsphase bei niedrigen Temperaturen, die üblicherweise von einem Gewichtsverlust charakterisiert ist, wird von Shafizadeh in Form einer einzelnen Anfangsreaktion beschrieben, die zur Bildung der „aktiven“ Zellulose führt. Eine Absenkung des Polymerisationsgrads in der gebildeten Zellulose wurde außerdem festgestellt. Daher wird die Initiierungsphase in dem Shafizadeh Mechanismus als eine Depolymerisation gedeutet. Danach unterliegt die „aktive“ Zellulose einer Zersetzung, die zur Entstehung von Teer (bei Temperaturen > 573K), Kohle und Gas (bei Temperaturen < 573K) beiträgt.

Reaktionsmechanismen, die die konkurrierende Bildung von Teer, Kohle und Gas berücksichtigen, werden auch als „Broido-Shafizadeh“ Mechanismen genannt [17-19]. In manchen Fällen wird die Bildung des Zwischenprodukts (der Anhydrozellulose)

vernachlässigt. Die Entstehung eines solchen „modifizierten“ vereinfachten Mechanismus stützt sich auf die Beobachtung [19], dass die Initiierungsstufe für den Gewichtsverlust nicht geschwindigkeitslimitierend ist.



Die Pyrolyse – Reaktortypen zur Schnellpyrolyse

Ihrer Definition zufolge [20] weist die so genannten Schnellpyrolyse folgende technische Merkmale auf:

- (i) eine schnelle Erhitzung und einen schnellen Wärmetransport in der Reaktionskammer
- (ii) hohe Umsätze bei Temperaturen um die 770K
- (iii) kurze Verweilzeiten bezüglich der flüchtigen Produkte (< 2s) und
- (iv) eine schnelle Kühlung des Pyrolysats zur Kondensation von Flüssigkeiten.

Die Mehrheit der Schnellpyrolysereaktoren verwendet heißen Sand (bis 500°C) als Wärmeträger. Kleine und trockene Lignozellulosepartikeln von unterschiedlicher Herkunft werden mit einem Überschuss an heißem Sand gemischt und dadurch thermisch zersetzt. Nach der Zersetzung wird zuerst durch einen heißen Zyklon der Koks von den restlichen Produkten abgeschieden. Nachfolgend werden die Kondensate von dem überschüssigen Gas mittels eines Quenchkühlers getrennt. Die Mehrheit der Anlagen für die Schnellpyrolyse (siehe Abbildung 1.5 a und b) verwendet das überschüssige gekühlte Gas als Zirkulationsgas für die Bildung von Wirbelschichten im Sandbett.

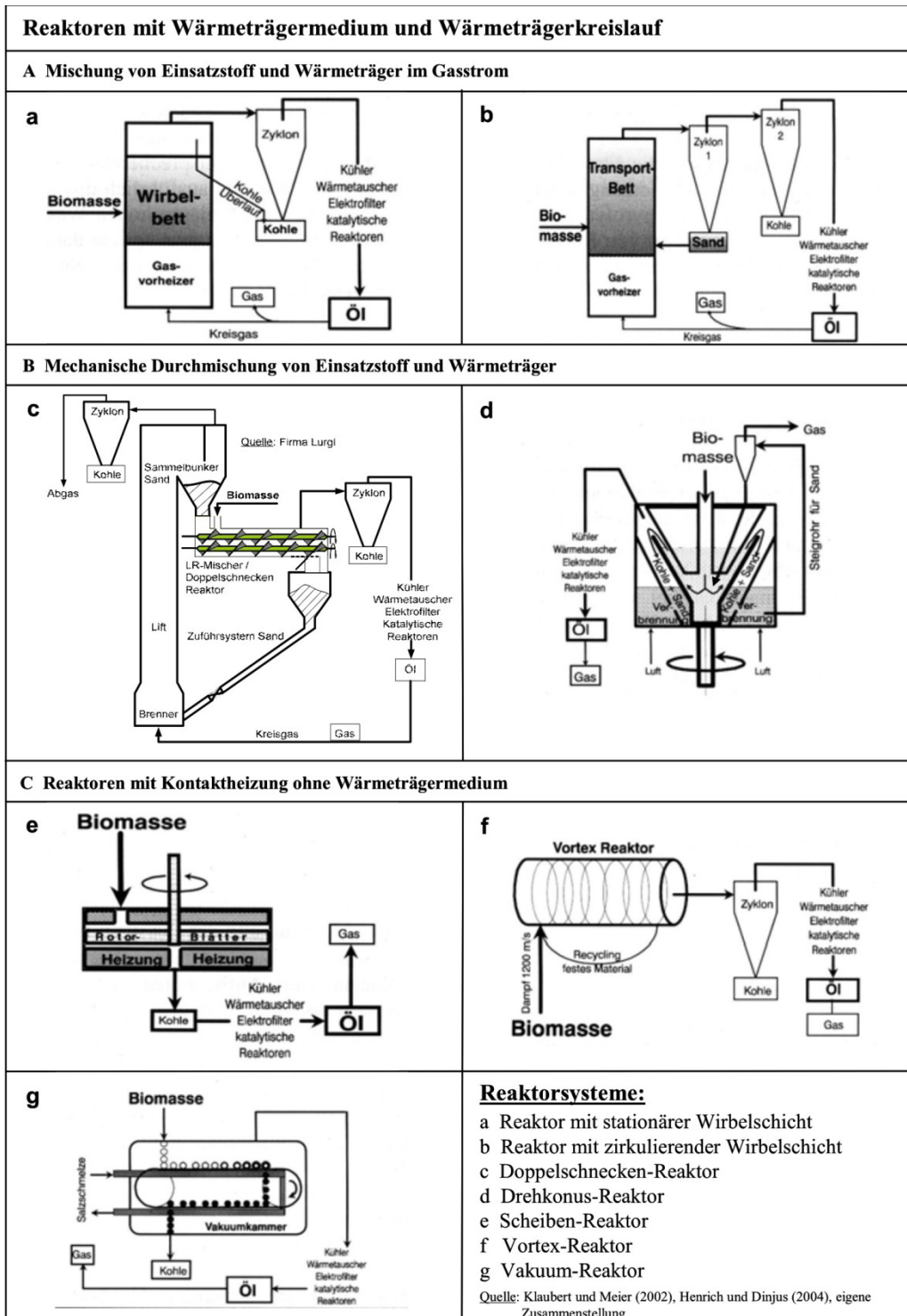


Abbildung 1.5: Überblick über die unterschiedlichen Reaktortypen für Schnellpyrolyse [4].

Neben den stationären und zirkulierenden Wirbelschichtsystemen (Abbildung a und b) werden immer mehr auch mechanisch betriebene Mischreaktoren (Abbildung c und d) verwendet, wie zum Beispiel der Doppelschnecken- (Lurgi-Ruhrgas) Mischreaktor oder der

Drehkonus-Reaktor. Der Lurgi-Ruhrgas-Mischreaktor verfügt über zwei parallele und gleichsinnig rotierenden Schnecken, die eine gute und saubere radiale Vermischung von heißem Sand und Lignozellulosepartikeln erlauben. Zentraler Teil einer Schnellpyrolyseanlage (siehe Abbildung 1.6), die einen solchen Doppelschnecken-Mischreaktor besitzt, ist der 500°C heißer Sandkreislauf, mit Sandheizer, und Schneckendosiereinheit für den Sand. Trockene und kalte Sägespäne oder Strohhäcksel werden durch die Schneckendosiereinheit zu der kontinuierlich zirkulierenden heißen Sandströmung in den Mischreaktor dosiert. Verhältnisse Sand/Biomasse zwischen 5 und 20 werden normalerweise verwendet. Wie in allen anderen Pilotanlagen für die Pyrolyse, sorgen auch hier ein heißer Zyklon und ein Quenchkondensator jeweils für die Abtrennung des festen Kokes und der Kondensate von den überschüssigen heißen Gasen, deren Wärme letztendlich für den Sandheizer verwendet werden kann.

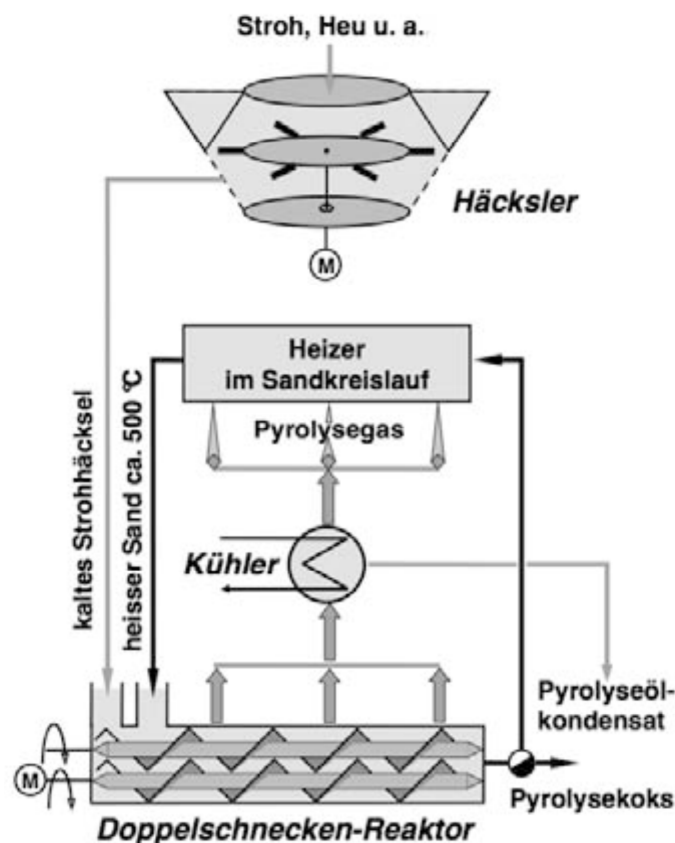


Abbildung 1.6: Prinzipschema der Schnellpyrolyseanlage mit Doppelschnecke-Mischreaktor [21].

Der Doppelschnecke-Mischreaktor kann bei unterschiedlichen Umdrehungen pro Sekunde einen maximalen Durchsatz von 200 kg/h Sand zusammen mit 10 kg/h feinen Strohhäcksel

erreichen. Die Kondensatausbeute beträgt etwa die Hälfte des Gewichtes der Rohstoffe [5, 6]. Aus der Kombination von Pyrolysekondensaten, Koks und Asche sollen pumpfähige und förderbare Suspensionen hergestellt werden, die mit Sauerstoff in dem Vergaser pneumatisch zerstäubt werden können.

Die Vergasung – die Technik

Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser gelten als übliche Reaktortypen für die Biomassevergasung [9, 22]. Die Reaktoren können normalerweise auch unter Druck und unter autothermen Bedingungen betrieben werden: Luft oder Sauerstoff werden in die Gaszufuhr eingespeist, um die benötigte Wärme zu erzeugen und die Biomasse (bzw. das Pyrolyseprodukt) partiell zu oxidieren und so Synthesegas zu erzeugen.

- Festbett-Vergaser brauchen mechanisch stabiles Brennmaterial, wie Holzstücke, mit einem Durchmesser von wenigen Zentimetern, um eine freie Passage der Gase durch das Bett sicherstellen zu können. Die üblichen Vergasungstemperaturen für die Festbettreaktoren liegen ungefähr bei 800°C.
- Wirbelschicht-Vergaser arbeiten mit einem Sandbett aus Quarz und Brennmaterialpartikeln mit einem Durchmesser von wenigen Millimetern. Um eine ausreichende Vergasungsgeschwindigkeit zu gewährleisten, wird eine Mindest-Temperatur von 750°C verwendet. Die Temperatur vom Sandbett muss allerdings unter dem Schmelzpunkt der Asche aus den Rohstoffen gehalten werden, um eine Vermischung von schmelzender und klebender Asche mit dem Sandbett zu vermeiden.
- Der Flugstromvergaser arbeitet normalerweise mit pulverisiertem festem Brennmaterial (z.B. Kohle), das mit einem Strom aus Dampf und Sauerstoff gemischt wird und bei Temperaturen von 1200°C in einer turbulenten Staub-Flamme innerhalb weniger Sekunden umgesetzt wird.

Die Verfahrensführung und vor allem die erwünschten niedrigen Vergasungstemperaturen im Falle von Festbett- und Wirbelschicht-Vergasern verursachen hohe Teer- und Methan-Gehalte in der Rohsynthesegaszusammensetzung, die für eine sukzessive Anwendung zur Kraftstoffsynthese nicht geeignet sind: eine gründliche Teerentfernung des Synthesegases

nach der Vergasung benötigte einen beträchtlichen technischen Aufwand. Außerdem ist Methan für die Synthese von Kraftstoffen ein unerwünschter Begleitstoff.

Bei Festbett- und Wirbelschicht-Vergasern stellen die Auslegung auf höhere Drücke sowie die maßstabgerechte Vergrößerung der Anlagen eine technische Herausforderung dar.

Im Gegensatz zu Festbett- und Wirbelschicht-Vergasern, liefert der Flugstromvergaser (siehe Abbildung 1.7) dank seiner hohen Betriebstemperaturen (1200°C), ein teerfreies und Methanarmes Synthesegas, mit Kohlenstoffumsätzen über 99% im Routinebetrieb.

Allerdings stellt die Herstellung von einem für den Flugstromvergaser geeignetem Pulver biogenen Ursprungs einen großen und teuren technischen Aufwand dar. Die Verwendung von lockeren Biomassepulvern, die eine niedrige Schüttdichte aufweisen, verursacht außerdem beachtliche Probleme für die Ausführung der Reaktion bei hohen Drücken. Komplexe und teure Technik, die das periodische Spannen und Entspannen von Druckschleusen einplant, könnte für den Druckaufbau verwendet werden, allerdings nur im Falle mäßiger Drücke.

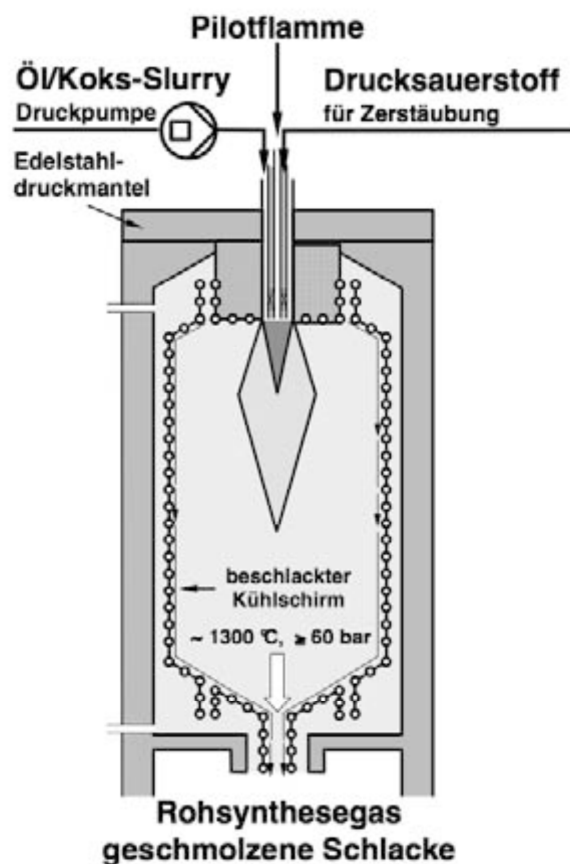


Abbildung 1.7: Flugstromvergaser [21].

Die Verwendung von Pyrolysesuspensionen aus Rohstoffen, wie Stroh, Heu oder ähnlichen schnellwachsenden organischen Reststoffe als Ausgangsstoff für den Flugstromvergaser stellt daher eine interessante Variante und Lösung für die obengenannten technischen Herausforderungen dar:

- Der Einspeisung von Suspensionen geht eine Vorheizung derselben Pyrolyseprodukte voran, die die Pumpbarkeit und Zerstäubung dank der erniedrigten Viskosität verbessern kann. Dadurch wird der Sauerstoff-Verbrauch reduziert und folglich die Ausbeute an Synthesegas erhöht.
- Im Gegensatz zu den Pulvern können die Suspensionen technisch einfacher auf hohe Vergaserdrücke gepumpt werden.
- Die Suspensionen verbessern nicht nur die Einspeisung in den Flugstromvergaser, sondern auch die Lagerung und den Transport.
- Hohe Vergaserdrücke (bis 80 bar) oberhalb der Synthesedrucke können erreicht werden. Das ermöglicht, dass auf eine teure und technisch aufwendige Zwischenkompression des Synthesegases verzichtet werden kann, und dadurch die Aufbereitung für die Syntheseprozesse vereinfacht werden kann.

Laut Henrich und Weirich, werden heutzutage große Flugstromvergaser, die unter Druck und mit Staubkohle betrieben wurden, in mehreren Gas-und-Dampf-Prozessen mit integrierter Kohlevergasung noch verwendet. Alle Vergaser dieser Bauart könnten prinzipiell für die Pyrolysesuspensionen verwendet werden [9].

Die hier geschilderten Vorteile zeigen, dass die Pyrolyse von organischen Rohstoffen wie Stroh und Heu in Kombination mit der Hochdruckvergasung der aus der Pyrolyse entstandenen Suspensionen einen neuen, bahnbrechenden Weg zur Herstellung von Synthesegas mit hohem Wirkungsgrad für die Erzeugung von Kraftstoff darstellt.

Die Effizienz des Verfahrens muss allerdings bezüglich Energie- und Stoffverluste noch verbessert werden. Wirtschaftliche Studien [3] zeigen, dass mit Rücksicht auf einem Gesamtverfahren zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen, bestehend aus einer Schnellpyrolyse, sowie einer Vergasung im Flugstromvergaser und einer FT- (Fischer-Tropsch) Synthese, theoretisch ca. 45% der ursprünglichen Bioenergie in den FT-Produkten wiedergefunden wird. Die Wärmeverluste an die Umgebung betragen nur ca. 3% von dem ursprünglichen Energiegehalt. Ein beträchtlicher Anteil von ca. 40% der Reaktionswärme und der Eigenwärme der Produkte kann außerdem in Elektrizität und Hochdruckdampf

umgewandelt werden, die sowohl innerhalb des eigenen Verfahrens, als auch extern verwendet werden können. Die Studien weisen aber auch beträchtliche Stoffverluste auf, die auf technischen Mangel zurückzuführen sind: aus einer gesamten ursprünglicher Menge Stroh oder Heu von ca. 7,5 Tonnen, kann durch Pyrolyse, Vergasung und letztlich Synthese zurzeit nur 1 Tonne synthetische Kraftstoff hergestellt werden.

Die Vergasung – Kinetische Modelle

Modellierungen von Strömungen und chemischen Reaktionen von Flugstromvergasern und Wirbelschicht-Vergasern [23-25] können dazu beitragen die Komplexität des Vergasungsverfahrens besser zu verstehen (siehe Abbildung 1.8). Die betrachteten Modelle beziehen sich immer auf ein spezielles Stoffsystem, so z.B. auf die Vergasung von fester Biomasse (spez. Sägespänen oder Abfällen aus der Baumwollverarbeitung) oder von Kohle. Dabei muss die Pyrolyse der Biomasse, die am Eintritt des Vergasers stattfindet, in die Modelle der Vergasung mit einbezogen werden.

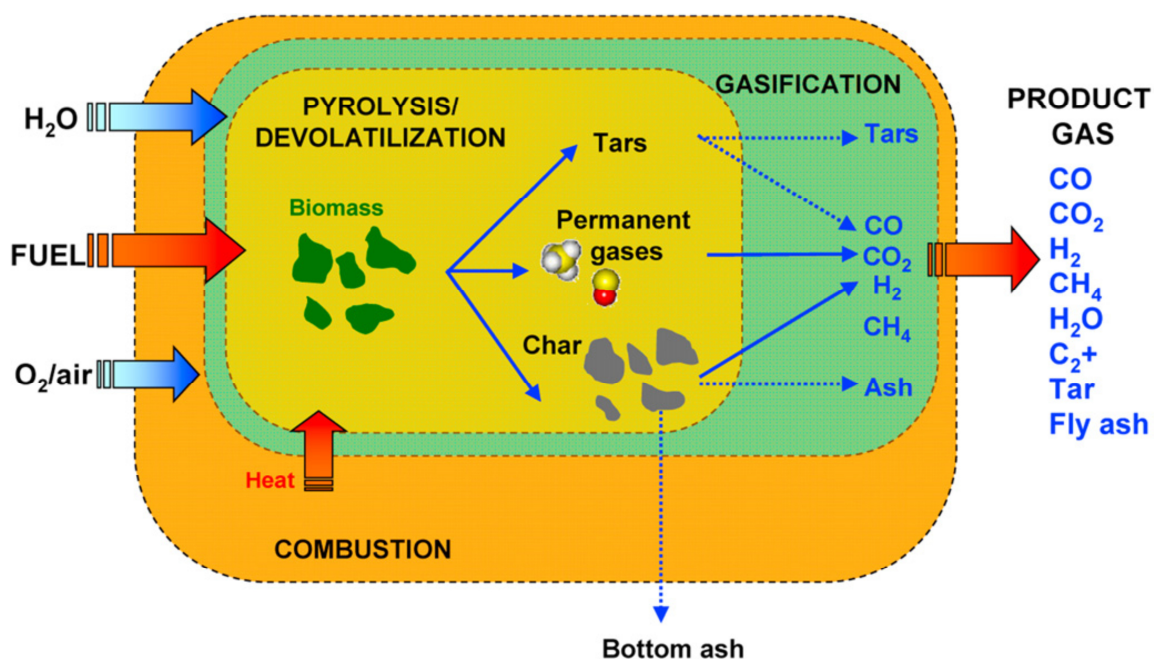


Abbildung 1.8: Prozesse in einem Vergaser: Pyrolyse/Entgasung von fester Biomasse und Reformierung/Vergasung der gasförmigen Produkte und des gebildeten Koks [24].

Ältere Studien über die Vergasung von unterschiedlichen Hölzern [26] zeigen, dass mit einer niedrigen Vergasertemperatur ($400^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$) die Hauptprodukte der Pyrolyse Teer,

Kohle, CO₂, CO, H₂O, H₂, CH₄ und Kohlenwasserstoffe sind. Die Nutzung von höheren Betriebstemperaturen (> 700°C) bei Verweilzeiten von 6-8 s könnte zu vollständigem Cracken des Teers zu H₂, CH₄ und Kohlenwasserstoffen führen. Fletcher [23] weist darauf hin, dass die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile von der Zusammensetzung der ursprünglichen Biomasse abhängig ist.

Der Vergleich der trockenen Gaszusammensetzung aus der Vergasung von Sägespänen und Baumwollabfällen zeigt, dass die Sägespäne einen deutlich höheren H₂- und CO-Gehalt erzielen, während die Baumwollzersetzungsprodukte deutlich mehr Kohle und Asche aufweisen. Gómez-Barea et al. [24] beschreiben detailliert die zahlreichen chemischen Reaktionen, die während der Vergasung von Biomasse in einem Wirbelschicht-Vergaser stattfinden. Die wichtigsten sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst.

Tabelle 1.2: Hauptreaktionen der Biomassevergasung in einem Wirbelschicht-Vergaser [24].

Stöchiometrie	Reaktionswärme (kJ/mol)	Name	N.
Biomasse → Kohle + Teer + H ₂ O + Gase (CO + CO ₂ + H ₂ + CH ₄ + C ₂ + N ₂)	>0	Biomasseentgasung + Primärpyrolyse	R1
Kohleverbrennung C ₂ + ½ O ₂ → CO C + O ₂ → CO ₂	-111 -394	Partielle und vollständige Verbrennung	R2 R3
Kohlevergasung C + CO ₂ → 2CO C + H ₂ O → CO + H ₂ C + 2H ₂ → CH ₄	+173 +131 -75	Boudouard-GG Dampfvergasung Wasserstoffvergasung	R4 R5 R6
Homogene Oxidation CO + ½ O ₂ → CO ₂ H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂	-283 -242 -283 -41	CO-Oxidation H ₂ -Oxidation CH ₄ -Oxidation Konvertierungsreaktion	R7 R8 R9 R10
Teer (C_nH_m) Reaktionen C _n H _m + (n/2)O ₂ → nCO + (m/2)H ₂ C _n H _m + nCO ₂ → (m/2)H ₂ + (2n)CO ₂ C _n H _m + nH ₂ O → (m/2+n)H ₂ + nCO ₂ C _n H _m + (2n - m/2)H ₂ → nCH ₄ C _n H _m → (m/4)CH ₄ + (n - m/4)C	Stark endotherm +200 bis +300)	Partielle Oxidation Trockene Reformierung Dampfreformierung Hydrierung Thermisches Cracking	R11 R12 R13 R14 R15

Die Reaktion R1 stellt die Primärpyrolyse bzw. die anfängliche Biomasseentgasung dar. Kohle und flüchtige Bestandteile sind die Produkte dieser ersten Reaktion. Gase wie CO und

H₂, oder verdichtbarer Teer und Wasser gehören zu den flüchtigen Komponenten der Reaktion. Wie von Gómez-Barea et al. [24] in der Tabelle beschrieben ist, kann der Teer nach der primären Zersetzung durch eine zusätzliche Pyrolyse oxidieren (R11), reformieren (R12 und R13), oder durch Hydrierung und Cracking weiter reagieren (R14 und R15).

Die leichten Kohlenwasserstoffe, wie CH₄ und C₂₊, bzw. die brennbare Gase, wie CO und H₂, unterliegen homogener Oxidation (R7-R9), während der Kohlenstoff weiter mit O₂ (R2 und R3), CO₂ (R4), H₂O (R5), und H₂ (R6) reagiert.

Zur Vereinfachung der Modellierung der Vergasung in Flugstromvergäsern verwenden Fletcher et al. [23] nur einen Teil der Reaktionen aus Tabelle 1.2. Die Gasphasenchemie wird durch die CH₄-Reformierung (R13 – Gl. 1.8) und die Reaktionen R7-R10 (CO, H₂, CH₄-Oxidation und CO-Konvertierung – Gl. 1.9-1.12) beschrieben:



Außerdem werden die heterogenen Reaktionen, die in dem Modell berücksichtigt sind, durch die Verbrennung und Dampfvergasung von Kohlenstoff (R3 und R5 – Gl. 1.13 und 1.14) und durch das Boudouard Gleichgewicht (Gl. 1.15) dargestellt:



Für die Berechnungen werden Massenvolumenströme von jeweils 0,13 kg/s Luft bei 120°C und 0,2 kg/s trockene Biomasse verwendet. Abfällen aus der Baumwollverarbeitung werden als Treibstoff angenommen. Das Wasser, das normalerweise am Anfang in der Biomasse

enthalten ist, wird im Modell als Dampf zusammen mit der Luft eingespritzt. Ein Massenstrom von 0,02 kg/s Dampf bei 400°C wird für die Berechnungen angenommen. Die Eintrittsgeschwindigkeit in den Vergaser beträgt entsprechend der Annahmen ca. 122 m/s.

Die Modellierung von Fletcher zeigt zunächst einige interessante Ergebnisse bezüglich der Verteilung der Temperatur in dem Reaktor: besonders hoch (1900K) ist die Temperatur in der Verbrennungszone, am Fuß des Vergasers. In der oberen Zone, wo die eigentliche Vergasung stattfindet, lässt die Temperatur deutlich nach: die Austrittstemperatur aus der Vergasungszone liegt ungefähr bei 1050K. Die Pyrolyse bzw. die Entgasung der Biomasse findet am Eintritt des Vergasers statt, wo die Modellierung u.a. einen hohen Anteil an Methan zeigt.

Die Aufteilung in verschiedene Reaktionszonen wird auch von der lokalen Konzentration des Wasserstoffs bestätigt, der in den oberen Bereichen durch die Dampfvergasung und die Wassergas-Konvertierungsreaktion gebildet wird. Mit Hilfe der Berechnungen stellt sich außerdem heraus, dass zusätzlich zu dem Wasserdampf, der in der oberen Zone des Reaktors für die Kohlevergasung zugegeben wird, auch Wasser am Fuß des Reaktors durch Verbrennung produziert wird. Eine hohe Kohlenmonoxidkonzentration wird ebenso am Kopf des Vergasers erwartet.

Das Modell von Fletcher et al. [23] erbringt dadurch eine erste Prognose der Zusammensetzung der Produkte der Vergasung von Baumwollabfällen gemäß Tabelle 1.3.

Tabelle 1.3: Produkte der Vergasung von Baumwollabfällen [23].

CO	11 Vol. %
CO ₂	15 Vol. %
H ₂	23 Vol. %
CH ₄	0,06 Vol. %
H ₂ O	9 Vol. %
N ₂	40 Vol. %

Leicht unterschiedlich ist die Zusammensetzung der Produkte, wenn in der Berechnung Sägespäne als Treibstoff angenommen werden. Ein deutlicher Anstieg des Anteils an Methan wird beobachtet:

Tabelle 1.4: Produkte der Vergasung von Sägespänen [23].

CO	13 Vol. %
CO ₂	14 Vol. %
H ₂	24 Vol. %
CH ₄	5 Vol. %
H ₂ O	11 Vol. %
N ₂	33 Vol. %

Die Ergebnisse der Modellierungen zeigen allerdings eine deutliche Abweichung von Werten, die experimentell in einem Kleinvergaser ermittelt worden sind. Auf Grund der kleineren Dimension im Kleinvergaser ist die Eintrittsgeschwindigkeit höher; sie beträgt ca. 200 m/s. Dies wurde in den Modellierungen berücksichtigt.

Tabelle 1.5: Berechnete sowie gemessene Zusammensetzung der trockenen Produkte eines Kleinvergasers [23].

Stoff	Berechnete Zusammensetzung	Gemessene Zusammensetzung
CO	10 Vol. %	16 Vol. %
CO ₂	12 Vol. %	14 Vol. %
H ₂	20 Vol. %	10 Vol. %
CH ₄	1,2 Vol. %	1 Vol. %

Tabelle 1.5 zeigt die durch das Modell berechnete trockene Zusammensetzung der Produkte des Kleinvergasers sowie die experimentell ermittelte Daten. Die Werte für H₂ und CO weichen von der gemessenen Zusammensetzung deutlich ab. Der Vergleich zwischen Berechnungen und Experimenten weist darauf hin, dass das Modell von Fletcher den Anteil an Wasserstoff und an Kohlenmonoxid, der in den Produkten der Vergasung enthalten ist, jeweils über- bzw. unterschätzt. Diese ersten experimentellen Daten, die in der Arbeit von Fletcher beschrieben sind (siehe Tabelle 1.5, rechte Seite), deuten allerdings darauf hin, dass die Vergasung von Treibstoffen biogenen Ursprungs zu einem geringen und für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen ungenügenden H₂/CO-Verhältnis (kleiner als 1) führen kann.

1.2 Ausgangshypothese für die Konvertierungsreaktion

Problemstellung

Wie schon in Kapitel 1.1 erwähnt, zielt die Anwendung von mikrostrukturierten Reaktoren auf bestimmten Nischen des Energiemarkts, wie z.B. die lokale Verwertung von regenerativen Rohstoffen: besonders für **dezentrale Kleinanlagen** zur Herstellung von ca. 0,1 bis 10 t/h synthetischem Kraftstoff, würde die Mikroverfahrenstechnik einen wirtschaftlichen Vorteil bringen. Daher wurde der Schwerpunkt dieser Arbeit auf mittlere bis kleine Vergasungsanlagen gesetzt.

Der „Texaco“ Vergaser, ein 130 MW Flugstromvergaser, entwickelt vor 20 Jahren beim Deutschen Brennstoff Institut (DBI), heute Babcock Borsig Power (BBP) in Freiberg, ist ein interessanter Reaktor für die Umsetzung von Biomassen [9]. Ausgelegt insbesondere für Suspensionen aus Kohle und Wasser kann der Vergaser mit unterschiedlichen Rohstoffen betrieben werden; so eignet er sich auch für Pyrolysate aus Lignin mit hoher Belastung an NaCl oder Stroh mit hohem Anteil an KCl. Eine besondere Eigenschaft des Vergasers (siehe Abbildung 1.7) ist eine durch Wasser gekühlte dünne Abschirmblende, die die für die hohen Drücke notwendige Stahlhülle vor zu hohen Temperaturen bewahrt. Durch die hohe Temperatur der Vergasung mit reinem Sauerstoff kann die Viskosität der an der Abschirmblende ablaufenden schützenden Schicht aus flüssiger Schlacke angepasst werden. Ein Vorteil dieses Vergasers ist außerdem seine Flexibilität gegenüber starken Variationen der Eintrittszusammensetzung und des Ascheanteils der krautartigen Biomasse [9].

Der Bezugspunkt – die Versuchskampagnen bei „Future Energy“ in Freiberg

Die Gaszusammensetzung, die den Bezugspunkt der hier untersuchten CO-Konvertierung bildet, wurde in Versuchskampagnen an einem 3 bis 5 MW Pilotvergaser in Freiberg mit den folgenden Betriebsbedingungen gemäß Tabelle 1.6 ermittelt.

Tabelle 1.6: Versuchsbedingungen der Flugstromvergasung bei „Future Energy“ in Freiberg.

Vergasung Versuchsbedingungen	
Durchsatzrate	0,35 – 0,5 t/h
Vergasungsdruck	26 bar
Vergasungstemperatur	1200 – 1600°C
Zuführungstemperatur	40 – 80°C

Der Rohstoff biogenen Ursprungs, der verwendet wurde, besaß die Eigenschaften gemäß Tabelle 1.7:

Tabelle 1.7: Eigenschaften des Rohstoffes für die Flugstromvergasung bei „Future Energy“ in Freiberg.

Rohstoff Eigenschaften	
Prozentanteil festes Material	0 – 39 Gew. %
Ascheanteil	3%
Oberer Heizwert	10 – 25 MJ/kg
Dichte	1250 kg/m³

Für die Versuche werden unterschiedliche Pyrolysesuspensionen mit einem Kohlenstoffanteil bis zu 33 Gew.% eingesetzt, aus denen ein teerfreies und methanarmes (< 0,1 Vol.% CH₄) Synthesegas hergestellt werden konnte. Die durchschnittliche Zusammensetzung des trockenen Rohsynthesegases aus den Versuchskampagnen in Freiberg ist in Abbildung 1.9 abgebildet.

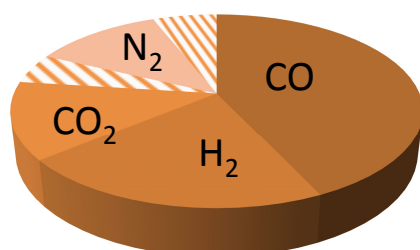


Abbildung 1.9: Typische trockene Zusammensetzung des Rohsynthesegases aus einer der Versuchskampagnen bei „Future Energy“ in Freiberg.

Die Abbildung 1.9 zeigt zunächst, dass deutlich mehr als die Hälfte der trockenen Zusammensetzung des Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht. Geringere Anteile an Kohlendioxid und Stickstoff werden auch beobachtet. Die eindeutige Schwankung in der Zusammensetzung der Produkte der Vergasung, die durch die schraffierten Flächen in dem Kreisdiagramm dargestellt ist, hängt vor allem von der Art und dem Ursprung der Biomasse bzw. der Zusammensetzung der Pyrolysesuspensionen ab. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben ist, ermöglicht der in den mikrostrukturierten Reaktoren verbesserter Wärmetransport eine schnelle und effiziente Temperaturänderung, sowie eine gezielte Reaktionsführung durch erzwungene Temperaturprofile. Dies ermöglicht, dass im Falle einer temperatursensitiven Reaktion wie die Konvertierungsreaktion (siehe Kapitel 2.1) Schwankungen in der Produktzusammensetzung (siehe Abbildung 1.9) über eine schnelle Temperaturänderung ausgeglichen werden können. In Tabelle 1.8 werden die Grenzbereiche der trockenen Zusammensetzung jedes Stoffes nach der Hochdruckvergasung aufgelistet:

Tabelle 1.8: Schwankungen der trockenen Zusammensetzung des Synthesegases in den Versuchskampagnen bei „Future Energy“ in Freiberg.

CO	43 – 50 Vol. %
CO ₂	15 – 18 Vol. %
H ₂	20 – 30 Vol. %
N ₂	15 – 18 Vol. %

Die Betrachtung der Verhältnisse der trockenen Produkte des 3 bis 5 MW Pilotvergasers zeigt Ähnlichkeiten mit den bereits beschriebenen (siehe Kapitel 1.1 – Tabelle 1.5) Verhältnissen der Vergasungsversuche, die in der Arbeit von Fletcher et al. [23] beschrieben werden: auch hier ist das H₂/CO-Verhältnis etwa 1. Das unterstreicht, dass im Falle eines mehrstufigen Verfahrens (bestehend aus Schnellpyrolyse und Hochdruckvergasung) zur Synthesegaserzeugung zu einem unzureichenden H₂/CO-Verhältnis führen kann. Die für die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen über Methanol oder FT-Synthese erforderliche Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H₂/CO=2), kann durch den Einsatz von Rohstoffen wie Biomasse mit einer durchschnittlichen chemischen Zusammensetzungen CH_{1,6}O_{0,7}, nicht erreicht werden. Für die Synthese von Benzin, Methan, Methanol und insbesondere bei der Erzeugung von Wasserstoff ist daher ein zusätzlicher Verfahrensschritt zur Gaskonditionierung, nämlich die CO-Konvertierungsreaktion, notwendig. So kann durch

Zugabe von Wasserdampf oder die Nutzung von im Vergasungsprodukt enthaltenem Wasserdampf ein Teil des gebildeten Kohlenmonoxids weiter in Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt werden. Das Verfahren und die dazu notwendige Menge an Wasserdampf können den anschließenden Synthesen (zu entsprechenden Wertstoffen) und der Streuung des H_2/CO -Verhältnisses (Abbildung 1.9) angepasst werden. Die hohe Temperaturabhängigkeit der CO-Konvertierung bietet aber eine zusätzliche Alternative: mittels Temperatursteuerung und Temperaturvariation könnten Schwankungen im H_2/CO -Verhältnis des Vergasungsproduktes in kurzer Zeit durch Mikroreaktoren ausgeglichen werden; dies kann ggf. auch ohne Anpassung des Dampfanteils erfolgen.

Hochtemperatur-Hochdruck-Gasreinigung

Die empfindlichen Katalysatoren, die in der Gaskonditionierung und anschließend in der Synthese verwendet werden, müssen vor Katalysatorgiften aus der Biomasse geschützt werden. Daher gehört zur Konditionierung der aus der Vergasung stammenden Gase noch ein Reinigungsverfahren zur Entfernung von Schwefel- und Chlorspezies, sowie Rußpartikel und Feinstaub [12]. Auf Grund der unterschiedlichen Spezies, Anbauflächen und Pflanzennährstoffe, können die Verunreinigungen in der Biomasse stark variieren (siehe Tabelle 1.9).

Tabelle 1.9: In Rohstoffen biogenen Ursprungs enthaltende Hauptverunreinigungen für das Synthesegas und wichtige Aschebestandteile [12].

in Gew%	Cl	S	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	SiO ₂
Stroh [27]	0,01-	0,07-	0,5-	2,0-	13,2-	4,3-	29,9-
	0,05	0,16	1,4	10,8	30,1	10,6	72,7
Weide [27]	<0,0	0,03	0,4-	7,8-	9,6-	30,8-	0,4-
	1		0,5	11,5	26,5	35	7,5
Gras [28]	0,6	0,14-	1,4-	5,0-	4,6-	2,7-	3,3-
		0,25	3,1	7,6	28,4	27,7	65,7

Hohe Anteile an Kalium-, Phosphor-, Silicium- und Kalziumoxid werden allerdings generell erwartet, wie in Tabelle 1.9 dargestellt. Außerdem überschreiten die Gehalte von Chlor, Schwefel und Stickstoff, zusammen mit ihren unerwünschten Nebenprodukten, wie HCl, H₂S und NH₃, deutlich die Voraussetzungen eines sauberen Synthesegases, wie im Falle einer Fischer-Tropsch Synthese (siehe Tabelle 1.10).

Tabelle 1.10: Voraussetzungen eines sauberen Synthesegases – Angestrebte Gehalte der Hauptverunreinigungen für die Fischer-Tropsch Synthese [12].

	SASOL	Newby 2001 [29]
CO₂	<10%	k.A.
Rußpartikel	k.A.	<0,1ppm
HCN	<20ppb	<10ppb
NH₃	k.A.	<10ppm
H₂S	<10ppb	<60ppb
COS	k.A.	k.A.
HCl	<10ppb	<10ppb
Alkali	<10ppb	k.A.
Teer	k.A.	k.A.

In großtechnischen Maßstab werden die Gaskonditionierung und –Reinigung zurzeit mittels Rectisol® Verfahrens ausgeführt. Es handelt sich grundsätzlich um eine Tieftemperaturwäsche, in der Methanol als Lösungsmittel bei -70°C und Drücke zwischen 3 und 6 MPa angewendet wird. In diesem Fall sind eine Abkühlung des Synthesegases vor der Gasreinigung und eine Wiedererwärmung des gereinigten Gases bis zu den Synthesebetriebstemperaturen erforderlich. Demzufolge lassen sich die Wärmeverluste im Reinigungsverfahren trotz Wärmerückgewinnung kaum begrenzen.

Eine Anhebung der Arbeitstemperaturen bei den Reinigungs- bzw. Konditionierungsschritten wäre sinnvoll zur Steigerung des Gesamtwirkungsgrades. Nur so könnte die benötigte Prozesstemperatur für die nachfolgenden Syntheseschritte wie die Umsetzung z.B. zu Methanol, Methan oder Fischer-Tropsch-Produkten aufrechterhalten werden.

Die Gasreinigung könnte im Anschluss an dem Vergaser bei circa 800°C aufgeführt werden: das würde eine effektive Wärmerückgewinnung für das saubere Synthesegas ermöglichen. Im

Falle einer Reinigung, die im Gegenteil leicht oberhalb des Syntheseschrittes laufen würde (450 – 500°C), ist eine Wärmerückgewinnung von dem Rohsynthesegas mit hoher Staubbelastung erforderlich [12].

Erste Annäherungen bei der Entwicklung eines Hochtemperatur-Hochdruck-Reinigungsverfahrens von Synthesegas aus Biomasse mit hohem Ascheanteil wurden im letzten Jahrzehnt am KIT erzielt. Wie in Kapitel 6 beschrieben, war es geplant, die CO-Konvertierung an einer für 10 m³/h Gas ausgelegten Reinigungsanlage dieser Art zu erproben. Diese ist mit einer effizienten Rußpartikelfiltration bei 600°C und zwei Sorptionseinheiten für die Abscheidung von Schwefel- und Chlorspezies bei Temperaturen bis 500°C ausgestattet. Die Behandlung von anderen Schadstoffen, wie Ammoniak und Teer, sollte bei höheren Temperaturen (700°C) in einem nachgeschalteten Katalysatorbett folgen.

Auf Grund der hier kurz geschilderten Entwicklungen in der Gasreinigung wurde auch für die Wassergas-Konvertierungsreaktion ein ähnliches Temperaturniveau (zwischen 350 – 550°C) angestrebt. Eine Anhebung des Druckniveaus war ebenfalls anvisiert: wie die Gasreinigung sollte auch die Konditionierung bei hohen Drücken (>30 bar) durchgeführt werden. Dadurch wird eine Kompression der Produktgase vor der bei hohem Druck betriebenen Syntheseverfahren vermieden.

Zielsetzung

Zentraler Ansatz dieser Arbeit ist die Entwicklung und die Erprobung von Mikrostrukturreaktoren im Labormaßstab für die Wassergas-Konvertierungsreaktion, unter Berücksichtigung der für Vergasung sowie Kraftstoffsynthese bestimmenden Prozessbedingungen. Dabei sollten folgende Prozessparameter beleuchtet werden:

- Die Zusammensetzung des Rohsynthesegases (gereinigt) sollte ein niedriges H₂/CO-Verhältnis abbilden, wobei eine Variation untersucht werden sollte
- Die Druckanforderungen seitens der Weiterverwendung des Synthesegases sollten berücksichtigt werden und die Druckabhängigkeit untersucht werden
- Das angestrebte Temperaturfenster sollte einer Mittel- bis Hochtemperatur Wassergas-Konvertierungsreaktion entsprechen, um eine Aufheizung vor der Kraftstoffsynthese zu vermeiden

- Die Nutzung einer Hochtemperaturreinigungsstufe und die Anordnung der Konvertierungsstufe im Gesamtprozessschema zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen aus der Vergasung von Biomassepyrolysat sollte hinsichtlich der Verunreinigung im Synthesegas geprüft werden.

Die Forderung nach einer konstanten Produktzusammensetzung trotz der schwankenden Gaszufuhr legt die Entwicklung eines mikrostrukturierten Reaktors für die CO-Konvertierung nahe. Die Anpassung der Synthesegaszusammensetzung sollte in den Mikrostrukturreaktoren dank der schnellen Temperaturänderungen und der leichten Modularisierung einfacher zu realisieren sein.

Für einen entsprechenden Einsatz der Mikrostrukturreaktoren bei hohen Temperaturen und Drücken sind allerdings noch bestimmte Entwicklungsschritte erforderlich:

- Ein Katalysatorsystem, das die spezifischen Anforderungen der Mikroverfahrenstechnik bezüglich der katalytischen Aktivität erfüllen würde (siehe Kapitel 3.2.1), soll im Labor bearbeitet werden: auf Grund des geringen Katalysatorvolumens in den mikrostrukturierten Folien, sind sowohl eine Mindestproduktivität an CO₂ (g/(g*h)), als auch ein nicht allzu großer Aktivitätsabfall für die Auswahl der Katalysatormaterialien entscheidend. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die anvisierte Arbeitstemperatur des Konvertierungsreaktors von 500°C.
- Ausgewählte Beschichtungstechniken bzw. Katalysatoreinbringungen sollen untersucht werden: wesentliche Parameter für die Überprüfung sind die Gleichverteilung des Katalysators, seine Lebensdauer und die Methoden zu Katalysatorwechsel bzw. -Regeneration, die bei hohem Aktivitätsabfall besonders wichtig sind.
- Ein optimales Betriebsfenster in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Vergasungsprodukte und der Thermodynamik der darauffolgenden Reaktion, sowie der gewünschten Applikationen der Weiterverarbeitung des Synthesegases soll ermittelt werden: abhängig von der Applikation kann das Betriebsfenster zwischen 30 und 100 bar Betriebsdruck, sowie zwischen 400 und 700°C Reaktionstemperatur variieren. In den meisten Fällen können eine mittlere Arbeitstemperatur von etwa

500°C, sowie ein durchschnittlicher Arbeitsdruck von 45 bar angestrebt werden, wie in Kapitel 2.1 beschrieben.

- Die Alterung der Katalysatoren und die Vermeidung von Ablagerungen in den Mikrostrukturen sollen unter Berücksichtigung der in der Biomasse enthaltenen Verunreinigungen bestimmt werden. Die Alterung der Katalysatoren hat außerdem Auswirkungen auf Umfang und Methodik des Katalysatorwechsels. Daher muss auch die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegenüber Verunreinigungen überprüft werden. Dies wird in Teilstromexperimenten an einer Hochtemperatur-Hochdruck-Gasreinigungsanlage bzw. an einem mit Ethylenglycol betriebenen Flugstromvergaser überprüft werden (vgl. Kapitel 6). Eine synthetische Generierung der Hauptverunreinigungen wird in beiden Fällen angewendet.
- Auf Grund der hohen Kohlenmonoxidkonzentration des Rohsynthesegases ist im Falle einer Hochdruckvergasung bzw. Hochdruckkonvertierungsreaktion eine beträchtliche Kohlenstoffbildung zu erwarten (vgl. Kapitel 4.4). Eine zusätzliche Alterung der Katalysatoren und die Bildung von Ablagerungen in den Mikrostrukturreaktoren sollen daher auch geprüft werden.

Anhand der Ergebnisse der im Labor durchgeführten Untersuchungen soll der Bau eines mikrostrukturierten Demonstrationsreaktors für einen Gesamtvolumenstrom von etwa 10-15 Nm³/h durchgeführt werden. Dabei ist allerdings eine Konzepterstellung zum Wärmemanagement bei der Skalierung des Mikrostrukturreaktors notwendig: in Abhängigkeit von Wärmeerzeugung und Verweilzeit soll ein auf die Reaktion abgestimmtes Kühlkonzept erarbeitet werden.

2. Grundlagen

2.1 CO-Konvertierung

Die CO-Konvertierung ist eine leicht exotherme reversible Reaktion ($\Delta H = -41,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) entsprechend der folgenden Gleichung:



Es handelt sich um eine äquimolare Reaktion. Ihr thermodynamisches Gleichgewicht wird von Veränderungen in dem Reaktionsdruck nicht beeinflusst, solange die beteiligten Gase sich wie ideale Gase verhalten. Ein deutlicher Effekt des Reaktionsdruckes und dessen Variation wird im Gegenteil auf die Kinetik der Reaktion erwartet: eine Erhöhung des Betriebsdruckes kann zu erhöhten Partialdrücken der einzelnen Reaktionskomponenten und dadurch zu höheren Umsätzen führen.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist bei hohen Temperaturen stark limitiert, wie in Abbildung 2.1 deutlich zu erkennen ist. Hohe Kohlenmonoxid-Umsätze sind daher bei niedrigen Temperaturen zu erwarten. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante wurde mit dem Programm HSC durchgeführt, was zur Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung die Gibb'sche Freie Enthalpie minimiert.

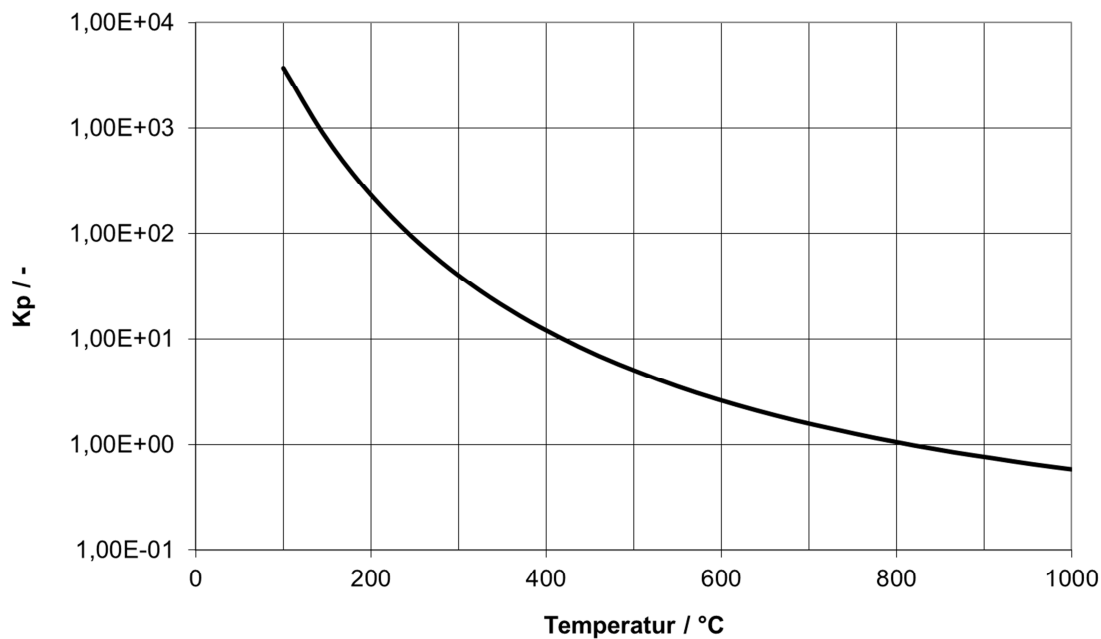


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p von der Reaktionstemperatur für die CO-Konvertierungsreaktion (HSC) für CO-reiches Synthesegas. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O.

Im Falle einer exothermen Reaktion wie die CO-Konvertierung, würde, unter adiabatischen Bedingungen, der Kohlenstoffumsatz in einem einzelnen Katalysatorbett thermodynamisch limitiert sein: die Entwicklung der chemischen Reaktion würde tatsächlich zu einer Erhöhung der Reaktions- und Betriebstemperatur und dadurch zu einer Beschränkung des erwarteten Umsatzes führen [30]. Mittels eines einzelnen adiabatischen Katalysatorbettes aus handelsüblichem Hochtemperatur Eisen-Chromoxid Katalysator (Temperaturbereich zwischen 370-400°C) werden in der Ammoniaksynthese in der Tat überschüssige Kohlenmonoxid Konzentrationen von ca. 2 bis 4 Vol.% am Austritt gemessen [31].

Die hier geschilderte Beschränkung könnte durch Nutzung von mehreren Hochtemperatur Katalysatorbetten, mit Zwischenkühlung und CO₂-Abfuhr verringert werden: hierdurch wurden 1950 überschüssige CO-Konzentrationen kleiner als 1 Vol.% erreicht [32].

Ein zusätzlicher Schritt in der Ermäßigung der Gleichgewichtslimitierung ist in den 60er Jahren durch das Einsetzen der Niedertemperatur Kupfer Katalysatoren gelungen: eine bedeutende Verbesserung des Kohlenmonoxid Umsatzes, mit restlichen Konzentrationen kleiner als 0,1-0,3 Vol.%, kann durch Doppelbettbetriebe (Hochtemperatur Eisenkatalysatoren zusammen mit Niedertemperatur Kupferkatalysatoren) erreicht werden, in

dem das zweite Bett bei Eingangstemperaturen um dem Taupunkt (ca. 200°C) arbeitet [30]. Der Zusammenhang zwischen den CO-Ausgangskonzentrationen und den Betriebstemperaturen für ein katalytisches Doppelbett mit Hoch- und Niedertemperatur Konvertierungskatalysatoren ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

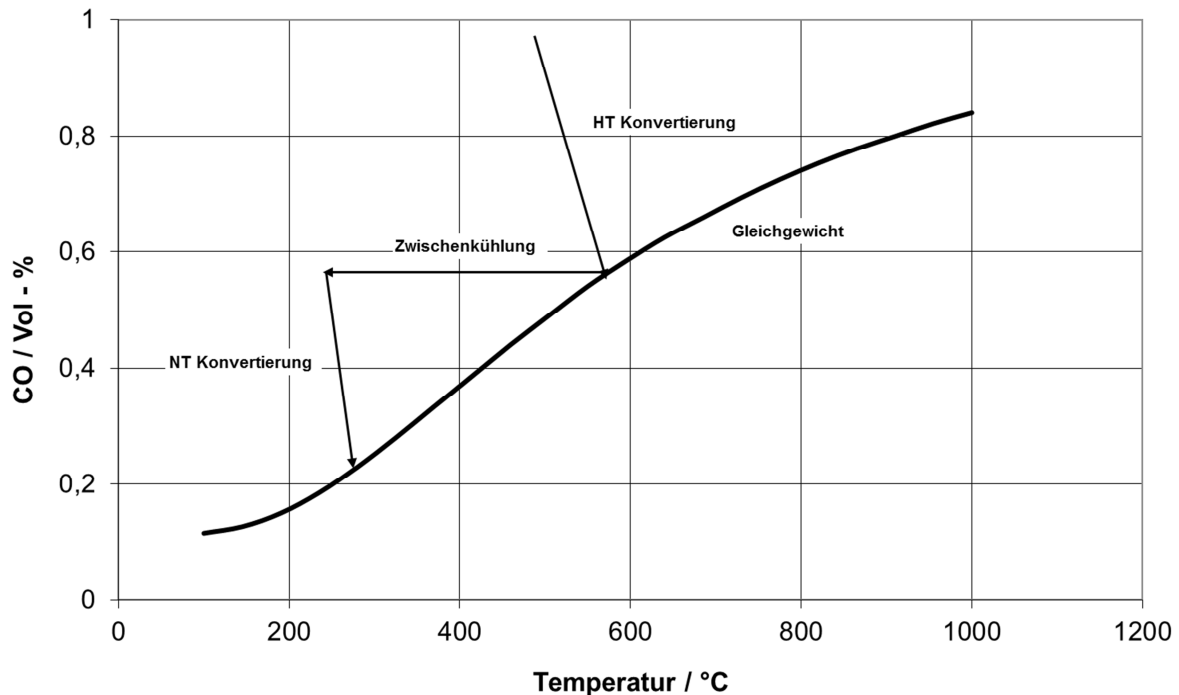


Abbildung 2.2: Kohlenmonoxidkonzentrationen in einem Hoch- und Niedertemperatur katalytischen Doppelbett (HSC) für CO-reiches Synthesegas. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O.

Die Temperatur des Prozessgases, die normalerweise am Austritt des ersten Konvertierungsreaktors 400°C übersteigt, soll bis auf einem für die Niedertemperatur Kupferkatalysatoren angemessenen Temperaturniveau gekühlt werden (ca. 200°C). Die Zwischenkühlung erfolgt normalerweise durch Wärmeaustausch und kann auch zur Verdampfung der für die Reaktion notwendigen Menge an Wasser beitragen [30].

Gezielte Reaktionsdurchführung

Die optimierte Reaktionsdurchführung, die durch erzwungene Temperaturprofile in den mikrostrukturierten Reaktoren realisiert werden kann (vergleiche Kapitel 2.2), stellt ausgerechnet für die bisher beschriebene thermodynamische Limitierung der Wassergas-Konvertierungsreaktion einen Vorteil dar: nach dem Vorbild von den bereits dargestellten

Eisen- und Kupferkatalysatoren Doppelbettbetrieben, würden mittels der Mikroverfahrenstechnik auch kompakte dreistufige Reaktoren mit unterschiedlichen Katalysatoren realisierbar sein. Als Prinzip könnten in diesem Fall gezielte Temperaturgradienten entsprechend des Reaktionsfortschritts angewendet werden. Eine gezielte Steuerung der Reaktionstemperatur entlang des Reaktors kann die Eigenschaften der Kinetik und des Gleichgewichts der Konvertierungsreaktion miteinander verknüpfen (siehe Kapitel 5): eine hohe Reaktoreingangstemperatur bietet allgemein hohen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten, während ein gezwungenes sinkendes Temperaturprofil entlang des katalytischen Bettes eine weitere Anhebung der Umsätze am Austritt des Reaktors erlaubt. Allerdings könnten die hohen Reaktoreingangstemperaturen und –Drücke auch die Nebenproduktbildung begünstigen (vgl. Abschnitt **Nebenreaktionen**).

Thermodynamische Berechnungen

Im Falle eines CO-reichem Rohsynthesegases (vgl. Kapitel 1.2 Abbildung 1.6) kann eine Anhebung des Verhältnisses H_2/CO von 0,5-1 auf 2 durch Zugabe von Wasserdampf mittels der Wassergas-Konvertierungsreaktion erzielt werden. Mit Hilfe der Thermodynamik wurde die für die Erhöhung des H_2/CO Verhältnisses benötigte Menge an Wasser untersucht. Als Instrument für die Berechnung wurde das Programm HSC-Chemistry® 5.0 verwendet, das die Festlegung der Gleichgewichtszusammensetzungen von heterogenen Systemen ermöglicht. Wie aus dem „Prinzip von Le Chatelier“ zu erwarten ist, führt eine Wasserdampfzugabe höher als die anhand der Stöchiometrie (Gleichung 2.1) bestimmte Wasserdampfmenge, zu einer Verbesserung des Kohlenmonoxid Umsatzes. Zwei Gleichgewichtsberechnungen mit unterschiedlicher Menge an Wasserdampf sind in Abbildungen 2.3 und 2.4 gezeichnet. Dabei bildeten die Konzentrationsdaten der erzeugten Produkte nach der Flugstromvergasung die Datenbasis. Anhand der Angaben der Tabelle 7 in Kapitel 1.2, besteht die für die Berechnungen verwendete trockene Eduktgaszusammensetzung aus: 45 Vol.% CO, 25 Vol.% H_2 , 15 Vol.% CO_2 und 15 Vol.% N_2 (Quelle: „Future Energy“ Freiberg).

Die Variation der Gleichgewichtszusammensetzung gemäß der Reaktionstemperatur berechnet bei 50 bar und $500^\circ C$ zeigt, dass das gewünschte Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid von 2 durch einen Zusatz von nur 22 Vol.% Wasserdampf (Abbildung 2.3), schon bei Temperaturen zwischen 100 und $300^\circ C$ erreicht werden kann.

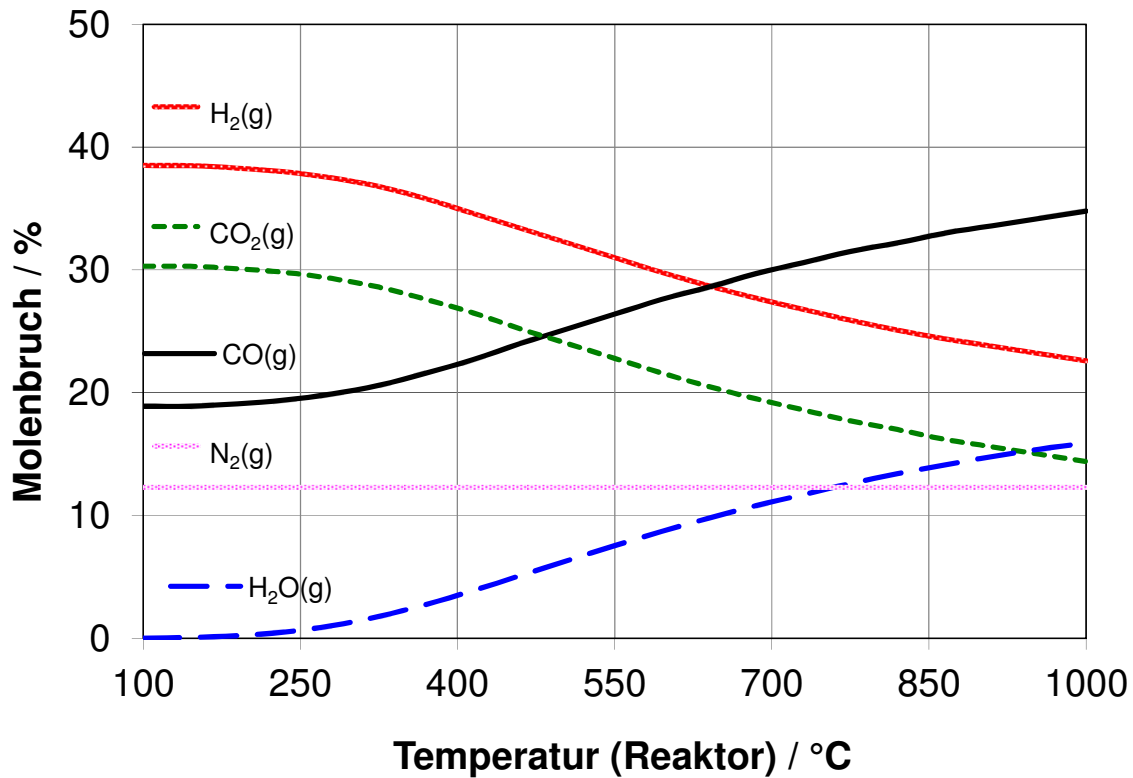


Abbildung 2.3: Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit Zugabe von 22 Vol.% Wasserdampf zum trockenen Gasgemisch aus der Flugstromvergasung bei 50 bar.

Grund dafür sind die hohen Werte der Gleichgewichtskonstante der Konvertierungsreaktion bei niedrigen Temperaturen (siehe Abbildung 2.1). Eine Reaktionstemperatur im Bereich von 100 bis 300°C ist allerdings zu niedrig im Vergleich mit jenen Temperaturen, die bei einer nach der Konvertierung darauffolgenden Synthese, wie z.B. die Dimethylether- oder die Methanol-Synthese gebraucht werden. Nur im Falle einer sukzessiven Fischer-Tropsch-Synthese, die in der Regel Reaktionstemperaturen nicht über 250°C benötigt, würde der in Abbildung 2.3 gezeichnete Temperaturbereich für die Thermodynamik ausreichend sein.

Allerdings bei Temperaturen um die 100 bis 300°C würde die Kinetik der Wassergas-Konvertierungsreaktion deutlich beeinträchtigt und verlangsamt sein: infolgedessen müssten zusätzliche Antriebskräfte angewendet werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit in den mikrostrukturierten Reaktoren zu erhöhen. Außerdem würden für eine derart schwache und langsame Reaktionskinetik größere und schwerere Reaktoren notwendig sein, die einen Nachteil und einen Widerspruch für die Mikroverfahrenstechnik darstellen würden. Daher wurden weitere thermodynamische Studien mittels der Konzentrationsdaten aus der Flugstromvergasung zusammen mit unterschiedlichen Mengen am Wasserdampf durchgeführt.

Die Entwicklung der Gleichgewichtszusammensetzung bezüglich der Reaktionstemperatur von Abbildung 2.4 zeigt, dass ein Verhältnis H_2/CO von etwa 2 bei 50 bar und einem Temperaturfenster zwischen 400 und 550°C durch einen Zusatz von 40 Vol.% Wasserdampf zu dem Gasgemisch aus dem Vergaser thermodynamisch erreicht werden könnte.

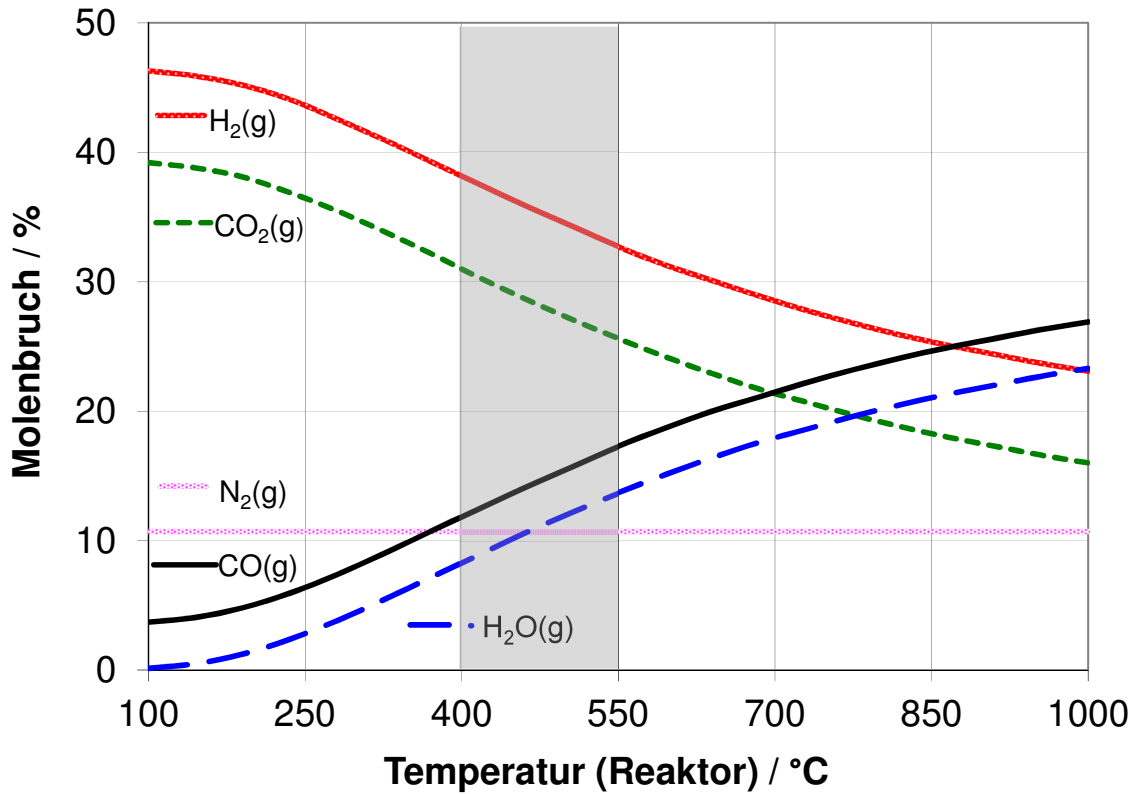


Abbildung 2.4: Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit Zugabe von 40 Vol.% Wasserdampf zum trockenen Gasgemisch aus der Flugstromvergasung bei 50 bar.

Durch den Zusatz von 40 Vol.% Wasserdampf ergibt sich am Eintritt des CO-Konverters die folgende neue Gaszusammensetzung:

Tabelle 2.1: Neue Gaszusammensetzung am Eintritt des CO-Konverters nach dem Zusatz von 40 Vol.% Wasserdampf zu dem Gasgemisch aus der Hochdruckvergasung

CO	32 Vol. %
H ₂	18 Vol. %
CO ₂	10 Vol. %
N ₂	10 Vol. %
H ₂ O(g)	30 Vol. %

Beide thermodynamischen Berechnungen der Gleichgewichtszusammensetzung von Abbildung 2.3 und 2.4 zeigen, dass die Wassergas-Konvertierungsreaktion eine temperatursensitive Reaktion ist: die Bildung von raschen Temperaturmaxima (hot-spots) könnte daher zu einer ungewollten Verschiebung des Gleichgewichtes führen.

Diesbezüglich zeigt sich noch ein weiterer Vorteil der Durchführung der Reaktion in Mikrostrukturen: der hervorragende Wärmetransport, der in den mikrostrukturierten Reaktoren ermöglicht ist (vgl. Kapitel 2.2), und die darauffolgende exzellente Temperaturabfuhr, können die Verschiebung des Gleichgewichtes beschränken.

Enthalpiebilanzen - Verdampfung

Da wie oben gezeigt 40% zusätzlicher Wasserdampf für eine Konvertierung von CO bei hohen Temperaturen benötigt wird stellt sich die Frage nach der Prozesstechnischen Umsetzung der Wasserverdampfung bzw. nach der Quelle des Wasserdampfes.

Bei der Berechnung der Enthalpieströme zeigt sich, dass im Falle einer Austrittstemperatur des Flugstromvergasers von 1200°C und in der Annahme eines vollständig trockenen Rohgases, die Verdampfung des für die Konvertierung benötigten Wassers, durch die Abkühlung des Gasgemisches aus der Vergasung gewonnen werden kann. Die ca. 24 kJ Wärmemenge, die benötigt werden um das Wasser (25°C und 50 bar) in 40 Vol.% zusätzlichen Wasserdampf (500°C und 50 bar) zu verwandeln, könnten durch die Wärme abgedeckt werden, die während der Abkühlung des Vergasungsproduktes (45 Vol.% CO, 25 Vol.% H₂, 15 Vol.% CO₂ und 15 Vol.% N₂) freigegeben wird (ca. 29 kJ). In der Annahme, dass die für jeden Stoff angewendete mittlere spezifische Wärmekapazität unabhängig vom Druck ist, wird durch die Verdampfung des benötigten Wassers eine Abkühlung des Rohgases auf 500°C erreicht. Somit kann festgestellt werden, dass 40 Vol.% Wasserzugabe etwa das obere Limit des Wasseranteils bezüglich einer Optimierung der Temperatur der Konvertierungsreaktion darstellt. 20 bis 30 Vol.% Wasserdampf sollten allerdings in der Produktgaszusammensetzung aus der Vergasung von Rohstoffen biogenen Ursprungs bereits enthalten sein. Diese Daten werden sowohl von den im Kapitel 1.1 dargestellten Vergasungsmodellierungen [23] als auch von den jüngsten Ergebnissen aus der Hochdruckvergasung von Pyrolyseölähnlichen Ethylenglycol-Mischungen [33] bestätigt (siehe auch Tabelle 2.2). Der hohe Wasserdampfgehalt des Rohgases aus der Vergasung stellt daher eine Unterstützung für die Verdampfung dar: 30 Vol.% ist in der Tat etwa die Wasserdampfkonzentration, die, nach der Zugabe von 40 Vol.% Dampf zu dem Gasgemisch

aus der Flugstromvergasung in der Eduktgaszusammensetzung der Konvertierungsreaktion entstehen würde (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.2: Zusammensetzung des Synthesegases aus einer Versuchskampagne des REGA-Flugstromvergaser – Vergasungstemperatur 1327°C [33].

Syngas von REGA Flugstromvergaser Vergasungstemperatur 1327 °C		
H ₂	9.7	[Vol%]
CO	11.2	[Vol%]
CO ₂	22.9	[Vol%]
H ₂ O	30.0	[Vol%]
CH ₄	0.004	[Vol%]

Demzufolge wird die Notwendigkeit einer Anhebung der Reaktionstemperatur der CO-Konvertierung und die Vermeidung der Zwischenkühlung der Gase aus Pyrolyse und Vergasung nochmal unterstrichen.

Nebenreaktionen

Auf Grund der angestrebten und für die CO-Konvertierung eher ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen (hohe Temperatur und hoher Druck), ist die Analyse der thermodynamischen Gleichgewichtslage der bei solchen Voraussetzungen zu erwartenden Nebenprodukte wichtig. Parallele Reaktionen, die ablaufen können sind die Kohlenstoffbildung (über Boudouard-Gleichgewicht), die Fischer-Tropsch-Reaktion und die Methanbildung gemäß folgenden Gleichungen:



Die gesammelten und in Kapitel 4 dargestellten experimentelle Daten über die chemische Umsetzung der unterschiedlichen Katalysatoren, bekräftigen außerdem die Notwendigkeit einer Untersuchung der Thermodynamik und der Stabilität von Nebenprodukten, wie Methan, Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen.

Einige Rechnungen der Gleichgewichtslage der Reaktionen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Paraffine, Olefine, Alkohole und festem Kohlenstoff wurden durchgeführt. Ein umfassende Resultat dieser Rechnungen ist in Abbildung 2.5 dargestellt: neben Methan (Gleichung 2.2) ist auch Kohlenstoff (Gleichung 2.3) bei Temperaturen zwischen 100 und 500°C thermodynamisch favorisiert. Leichte Kohlenwasserstoffe (z.B. C_2H_6 , Gleichung 2.4) werden nur in geringen Spuren erwartet. Demzufolge wäre die Bildung sowohl von Kohlenstoff als auch von Methan bei der Katalysatorauswahl besonders zu berücksichtigen. In der Kombination aller erwähnten Stoffe (vgl. Abbildung 2.5) ergibt sich, dass in dem angestrebten Temperaturbereich zwischen 400 und 550°C, die Zielreaktion kaum noch eine Rolle spielt.

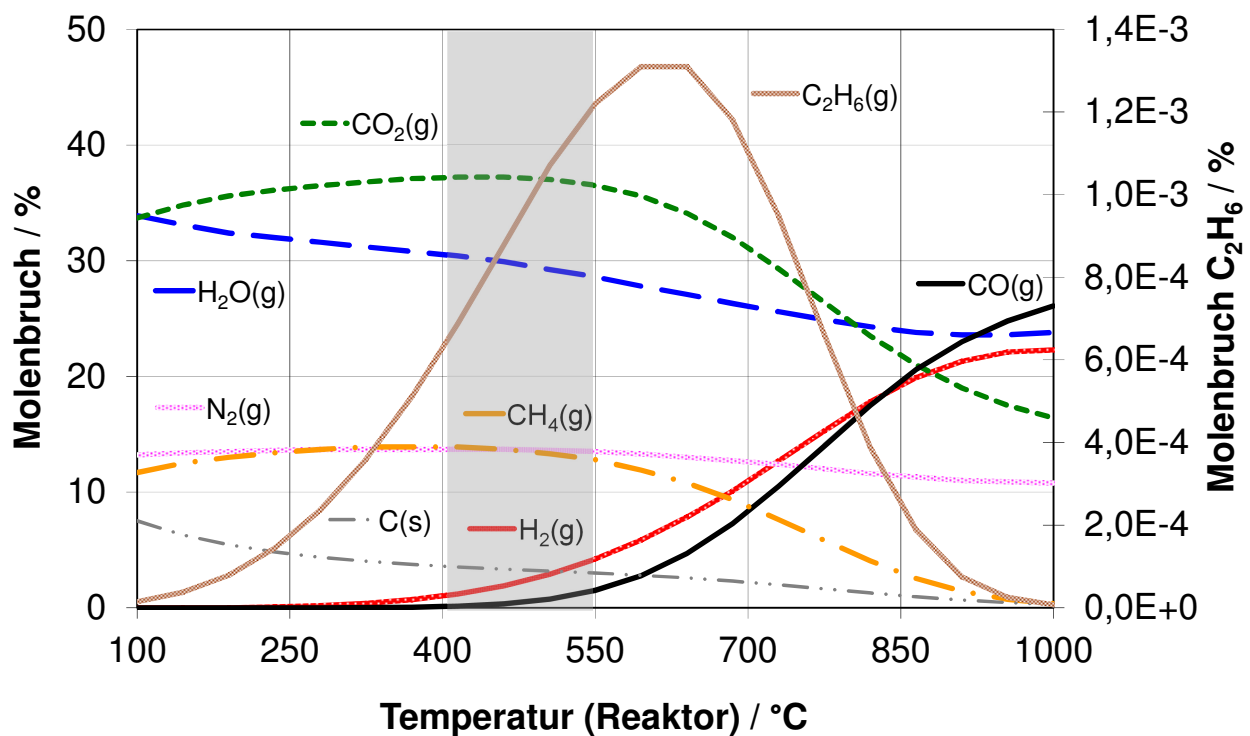


Abbildung 2.5: Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit Zugabe von 40% Wasserdampf zum Gasgemisch aus der Flugstromvergasung bei 50 bar, unter Berücksichtigung von Kohlenstoff und Methan, sowie C_2+ .

Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden in der Tat zur Bildung von CH_4 und leichten Kohlenwasserstoffen offensichtlich verbraucht. Daher sind zwischen 400 und 550°C nur geringen Spuren (deutlich unter 5%) der zwei Stoffe zu erkennen. Methan im Gegenteil wird in demselben Temperaturfenster in hohen Konzentrationen erwartet. Die Berechnungen zeigen außerdem, dass auf Grund der Nebenreaktionen, höhere Mengen an Kohlendioxid und Wasserdampf entstehen können.

Die Berechnungsmethode des Programmes HSC-Chemistry® 5.0 basiert auf GIBBS- sowie SOLGASMIX-Löser, die die Methode der Minimierung der freien Enthalpie (das sogenannte Gibbs-Potential) verwenden. Daher stellen die Daten der Abbildung 2.5 die Wahrscheinlichkeit dar, dass ein chemischer Stoff im Gasgemisch auftritt. Daher können in der Kombination aller erwähnten Stoffe die unterschiedlichen CH-Verbindungen sich in der graphische Darstellung überschneiden. Infolgedessen wurden mehrere Rechnungen durchgeführt, in denen nur ein Nebenprodukt (entweder CH_4 oder die anderen leichten Kohlenwasserstoffe) in der Gaszusammensetzung am Eintritt des CO-Konverters berücksichtigt wurde. Thermodynamische Berechnungen mit Kohlenstoff als einziges Nebenprodukt wurden auch abgeschlossen. So kann die Produktzusammensetzung am Gleichgewicht genauer untersucht werden. Die Ergebnisse sind in den drei folgenden Abbildungen dargestellt.

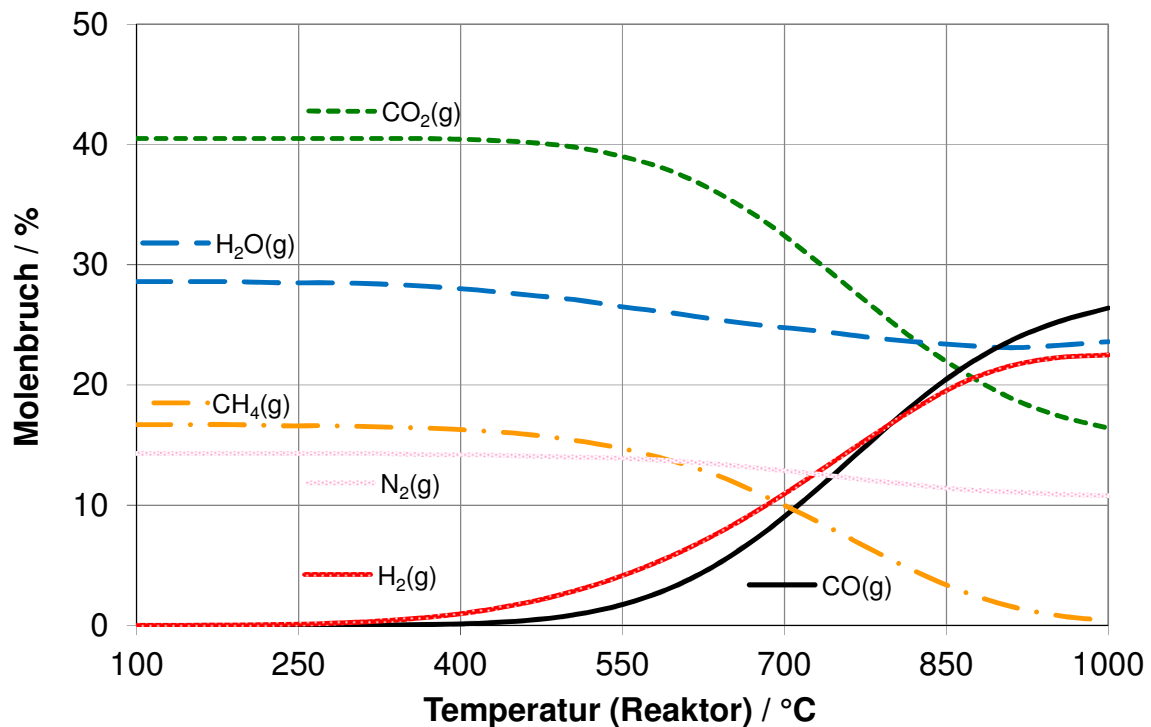


Abbildung 2.6: Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit Zugabe von 40% Wasserdampf zum Gasgemisch aus der Flugstromvergasung bei 50 bar, unter Berücksichtigung von Methan als Nebenprodukt.

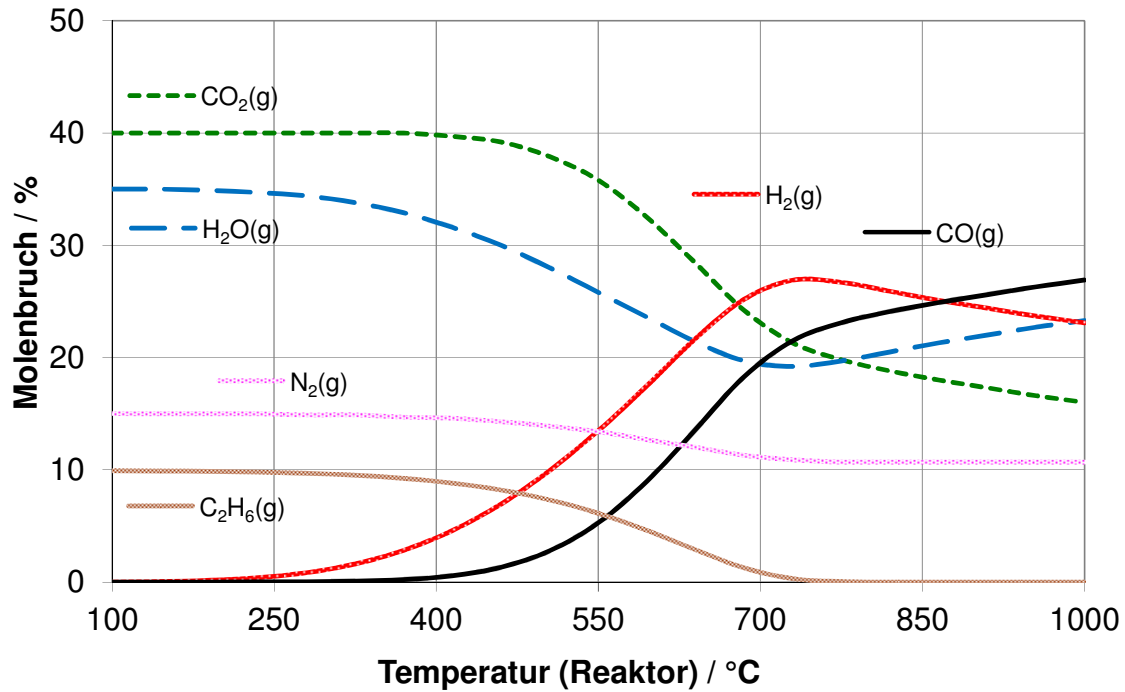


Abbildung 2.7: Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit Zugabe von 40% Wasserdampf zum Gasmisch aus der Flugstromvergasung bei 50 bar, unter Berücksichtigung von leichten Kohlenwasserstoffen als Nebenprodukt.

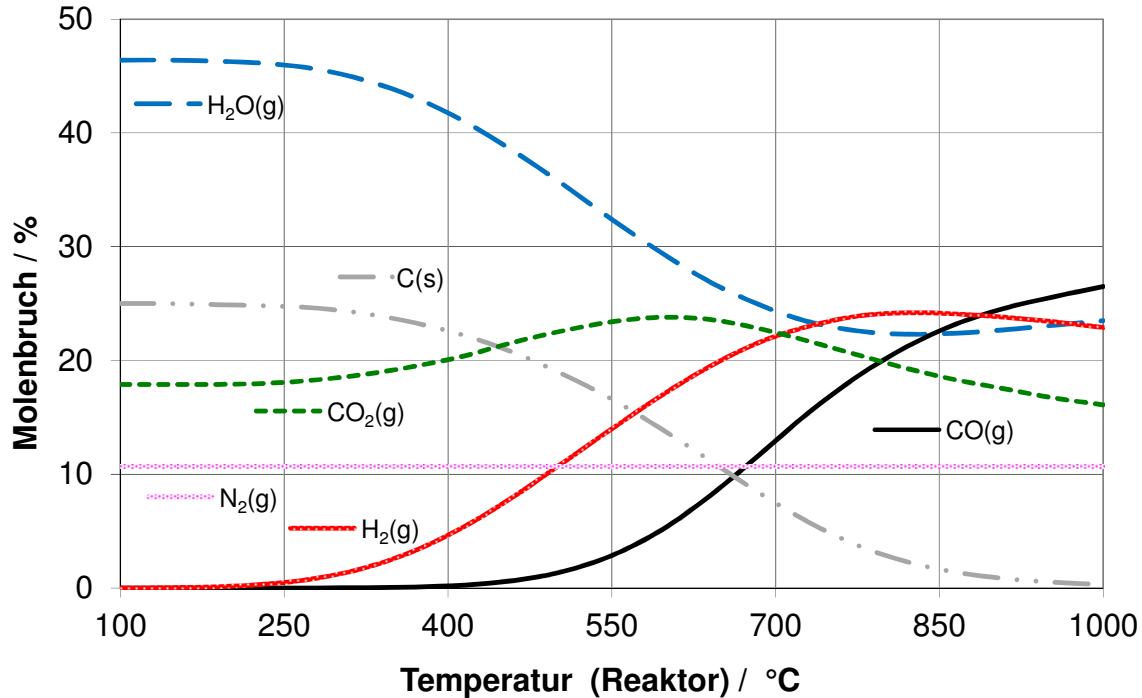


Abbildung 2.8: Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit Zugabe von 40% Wasserdampf zum Gasmisch aus der Flugstromvergasung bei 50 bar, unter Berücksichtigung der Bildung von Kohlenstoff.

Das Resultat der einzelnen Berechnungen ist relativ ähnlich: in jeder Betrachtung werden H₂ und CO bei Temperaturen unter 500°C überwiegend für die Entstehung des jeweils betrachteten Nebenproduktes verbraucht. Bis 500°C werden außerdem hohe Mengen an Kohlendioxid und Wasserdampf entstehen, mit der einzigen Ausnahme der thermodynamischen Berechnung von Abbildung 2.8: bei Temperaturen unter 450°C werden hier geringere Anteile an CO₂ erwartet, zugunsten einer leicht höheren Kohlenstoffbildung. Anhand dieser Rechnungen müssen die Hemmung und die Einschränkung solcher unerwünschten Nebenreaktionen zu den Kriterien gehören, die bei der Auswahl der Katalysatoren berücksichtigt werden sollten.

2.2 Mikrostrukturapparate

Der Begriff „Mikroeffekte“ (siehe Tabelle 2.3) wird häufig in der Mikroverfahrenstechnik verwendet, um die Einflüsse zu beschreiben, die beim Übergang von Makro- in Mikroskala entscheidend werden [34]. Die stark intensivierten Wärme- und Stofftransportvorgänge, die die hohe Wärmeübertrager- und Mischerleistungen ermöglichen, sind vielleicht die wichtigsten unter diesen Effekten. Ferner zu benennen sind die hohen volumenspezifischen Oberflächen (Oberfläche/Volumen), die oberflächenbestimmte Phänomene wie die heterogene Katalyse an Wandkatalysatoren intensivieren können.

Tabelle 2.3: Mikroeffekte.

Mikroeffekte:	Intensivierter Wärme- und Stofftransport
	Intensivierte Grenzflächenphänomene
	Engere Verweilzeitverteilung bei Gasen
	Druckfeste Bauweise

Eine Funktionalisierung der dünnen Kanäle und Strukturen ist im Falle heterogen katalysierter Prozesse beabsichtigt. Mit Rücksicht auf das Verhältnis Oberfläche zu Volumen, können für mikrostrukturierte Kanäle volumenspezifische Oberflächen im Bereich von 10⁵ bis 10⁶ m²/m³ erreicht werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit an den aktiven Zentren soll allerdings hoch sein, so dass manche Vorteile der Mikroverfahrenstechnik, wie beispielweise der hervorragende Wärmetransport zur Prozessintensivierung genutzt werden können [35].

Die beschreibenden Parameter für die Mikroverfahrenstechnik sind unter Annahme einer Kapillare mit kreisförmigem Querschnitt des Radius R_0 die folgenden:

- Die hydrodynamische Verweilzeit

$$\tau = \frac{L}{w} \quad (2.5)$$

- Die Zeitkonstante der radialen Diffusion:

$$\tau_D = \frac{R_0^2}{D_i} \quad (2.6)$$

- Die Zeitkonstante der axiale Diffusion

$$\tau_{ax} = \frac{L^2}{D_i} \quad (2.7)$$

- Die Zeitkonstante der Wärmeleitung:

$$\tau_w = \frac{R_0^2}{a} \quad (2.8)$$

mit der Temperaturleitzahl:

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (2.9)$$

- Die volumenspezifische Oberfläche:

$$a_v = \frac{2}{R_0} \quad (2.10)$$

Tabelle 2.4: Typische Werte charakteristischer Parameter für Prozesse in Mikrostrukturen

R_0 (μm)	τ_D (ms)	τ_w (ms)	a_v (m^{-1})
	Gas ($D_i = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)	Gas ($a = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)	
1000	100,00	33,33	4000
500	25,00	8,33	8000
100	1,00	0,33	40000
10	0,01	0,00	400000

Wie man Tabelle 2.4 entnehmen kann, liegen bei Gasen die Zeitkonstanten für die radiale Diffusion und die Wärmeleitung deutlich unter 1 s und bei einem Radius kleiner als 100 μm sogar unter 1 ms. Dies verdeutlicht die mögliche Intensivierung des Wärme- und Stofftransports in Richtung der kleinsten Abmessungen der Mikrostruktur [36].

Bei einer einphasigen, druckgetriebenen Durchströmung eines Mikrokanals überwiegen die Reibungskräfte gegenüber den Trägheitskräften. Daher liegen in Mikrostrukturen in der Regel laminare Strömungen vor. Die Werte der Reynolds-Zahlen Re liegen im Bereich zwischen 10 und 500. Bei der Durchströmung von Mikrostrukturen wird trotz laminarer Strömung eine enge Verweilzeitverteilung beobachtet, die der Verteilung eines idealen Strömungsrohres nahe kommt [37]. Diese Beobachtung ist dadurch zu erklären, dass die radiale molekulare Diffusion (die Quervermischung) durch den kleinen Querschnitt der Mikrokanäle an Bedeutung gewinnt: die radiale Konzentrationsgradienten können ausgeglichen werden.

Deshalb wird das Verweilzeitverhalten in den Mikrostrukturen sowohl vom konvektiven Transport als auch von der molekularen Diffusion in radialer Richtung beeinflusst. Die Überlagerung beider Effekte kann durch das Dispersionsmodell beschrieben werden. Charakteristischer Parameter der Dispersion ist die Bodenstein-Zahl Bo :

$$Bo = 192 \cdot \frac{LD_i}{\bar{w}d_R^2} \quad (2.11)$$

Der rechte Term in Gleichung 2.11 stellt das Verhältnis zweier Zeitkonstanten dar: die hydrodynamische Verweilzeit (siehe Gleichung 2.5), die von dem konvektiven Stofftransport verursacht ist, geteilt durch die Zeitkonstante der radialen Diffusion (Gleichung 2.6) quer zur Strömungsrichtung. Dieses Verhältnis ist auch als Fourier-Zahl Fo bekannt. Unter den folgenden Annahmen:

- $Pe_{ax} \cdot \left(\frac{L}{d_R}\right) > 200$
- $Sc \sim 1, Pe_{ax} \sim 5$ (für gasförmige Edukte)
- $\frac{L}{d_R} > 40$
- *Laminare Strömung*

ergibt sich insgesamt folgender Zusammenhang:

$$Bo = 48 \cdot \frac{\tau}{\tau_D} \approx 50 \cdot Fo \quad (2.12)$$

Ist die Fourier-Zahl $Fo > 1$, überschreitet die Bodenstein-Zahl Bo einen Wert von 50: in diesem Fall ist die hydrodynamische Verweilzeit im Vergleich zur Zeitkonstante der Querdiffusion groß genug, so dass eine enge Verweilzeitverteilung sich ergeben kann. Ist im Gegenteil die Fourier-Zahl < 1 , dementsprechend ist die molekulare Diffusion zu langsam um eine Vergleichmäßigkeit der Verweilzeitverteilung zu bewirken.

Eine Abschätzung des Verweilzeitverhaltens bezogen auf die für diese Arbeit gewählten Betriebsbedingungen wurde durch Ermittlung eines Durchmessers D_i einer Mischung von H_2O und N_2 bei $500^\circ C$ und 50 bar geführt. Der entnommen Grenzdurchmesser beträgt in dem Fall ca. 1,4 mm. Die Abmessungen der gewählten Mikrostrukturen liegen unter diesem Wert, da der übliche Kanaldurchmesser 0,2 mm beträgt: das Verweilzeitverhalten wird daher in unserem Fall von der radialen Diffusion bestimmt, ideale Bedingungen liegen vor und eine enge Verweilzeitverteilung ist zu erwarten (siehe Abbildung 2.9).

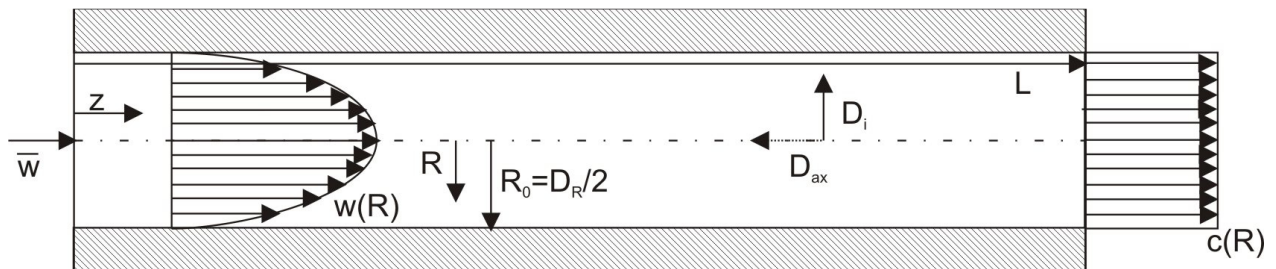


Abbildung 2.9: Modell der Transportphänomene aus Konvektion und Diffusion in einem Mikrokanal.

Im Falle einer heterogen katalysierten Reaktion, wie die hier untersuchte Wassergas-Konvertierung, wird sowohl der gesamte Stofftransport in den Phasen, als auch die Stoffübertragung zwischen den Phasengrenzen auf Grund der kurzen Diffusionswege innerhalb der Mikrostrukturen eine Größenordnung höher sein, als in konventionellen Reaktorsystemen. Dennoch soll die Stoffübertragung zum Katalysator und im Katalysator wirksam und effektiv sein [35] und Stofftransportlimitierungen sollen ausgeschlossen werden.

Der Stofftransport in Mikrofestbetten unterscheidet sich nicht wesentlich von den Stofftransportvorgängen von konventionellen Festbettreaktoren. Gleichungen wie die Kriterien von Mears (Gleichung 2.13) können in adaptierter Form genutzt werden:

$$\frac{r_{v,eff} r_p}{(1-\varepsilon)k_g c_{i,bulk}} < \frac{0,15}{n} \quad (2.13)$$

Auch die Diffusionslimitierungen innerhalb der Katalysatorporen können durch das Weisz-Prater Kriterium ausgeschlossen werden (siehe Gleichung 2.14). Dabei wird der effektive Diffusionskoeffizient in den Poren relevant. Gleichung 2.14 repräsentiert das Weisz-Prater Kriterium für Katalysatorpartikelschüttung.

$$\frac{r_{v,eff} r_p^2}{(1-\varepsilon)D_i^{eff} c_{i,g}} < 1 \quad \eta > 0,95 \quad (2.14)$$

Für Stofftransportvorgänge in beschichteten Mikrokanälen können die Kriterien zur Bestimmung von Transportlimitierungen zwischen der Gasphase und der Beschichtung dank der zugänglichen geometrischen Katalysatoroberfläche wie in Görke et al [38] gezeigt, umgeschrieben werden:

$$\frac{r_{v,eff} \frac{V_{cat}}{O_{cat,geo}}}{k_g c_{i,bulk}} < \frac{0,05}{n} \quad (2.15)$$

Auch in diesem Fall kann der Transportkoeffizient durch das Verhältnis zwischen dem Diffusionskoeffizient der Spezies i in der Gasphase und dem Diffusionsweg ersetzt werden. Der Unterschied zwischen dem Radius des Mikrokanales und der Dicke der Beschichtung stellt den Diffusionsweg dar. So ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$\frac{r_{v,eff} (r_{channel} - \delta_{cat}) \frac{V_{cat}}{O_{cat}}}{D_i c_{i,bulk}} < \frac{0,05}{n} \quad (2.16)$$

Für die Stofftransportlimitierungen innerhalb der katalytischen Beschichtung kann auch die Gleichung 2.14 wie folgt geändert werden:

$$\frac{r_{v,eff} \left(\frac{V_{cat}}{O_{cat,geo}} \right)^2}{D_i^{eff} c_{i,g}} < 0,1 \quad \eta > 0,95 \quad (2.17)$$

Bei heterogen katalysierten exothermen Prozessen kann die Reaktion auch vom Wärmetransport im Katalysator und vom Katalysator beeinflusst werden. Die Anwendung von mikrostrukturierten Reaktoren erlaubt eine optimale Temperaturkontrolle, sowohl in der Gasphase als auch in dem Katalysator. Dafür sollen gravierende Temperaturgradienten vermieden werden.

Im Falle von Katalysatorschüttungen in Mikrostrukturen wurden bereits hervorragende Leistungen in der Wärmeabfuhr festgestellt: selbst im Falle einer Schlitzhöhe von 1,5 mm kann beispielweise die hochexotherme Fischer-Tropsch Reaktion in Mikrofestbetten isothermisch durchgeführt werden [39].

Für Mikrofestbetten können Limitierungen in dem Wärmetransport zwischen der Katalysatorschüttung und der Gasphase bzw. innerhalb der Partikeln des Katalysators jeweils anhand der Gleichungen 2.18 (Mears) und 2.19 (Anderson) festgestellt werden.

$$\frac{(-\Delta H_R) r_{v,eff} r_p \frac{E_A}{RT_g}}{(1-\varepsilon) \alpha_{p,g} T_g} < 0,15 \quad 0,95 \leq \eta \leq 1,05 \quad (2.18)$$

$$\frac{(-\Delta H_R) r_{v,eff} r_p^2 \frac{E_A}{RT_s}}{(1-\varepsilon) \lambda_{cat}^{eff} T_s} < 1 \quad 0,95 \leq \eta \leq 1,05 \quad (2.19)$$

Für die vernachlässigbaren Wärmetransportlimitierungen der beschichteten Mikrokanäle werden andere Gleichungen auf Grund der unterschiedlichen Geometrie erwartet. Was die Wärmeabfuhr in den Reaktoren angeht, kann man in der Regel zwischen zwei Modellen unterscheiden: ein Wandkühlungsmodell (siehe Abbildung 2.10 a), wo die Reaktionsseite von der Kühlung nur durch die Kanalwand getrennt wird und ein „Monolith“ Modell (siehe Abbildung 2.10 b), wo die Mehrheit der Mikrokanäle, die mit der Reaktion beaufschlagt sind, nebeneinander gestapelt sind.

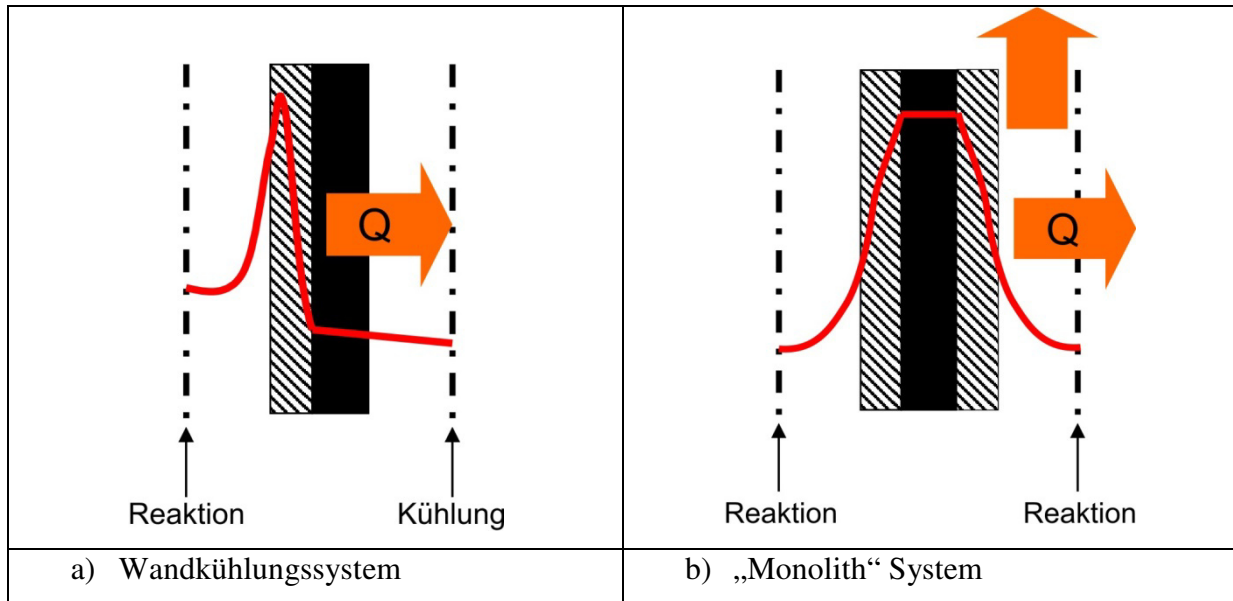


Abbildung 2.10: Modelle für Wärmetransport-Limitierung in mikrostrukturierten Kanälen: Wandkühlungsmodell (links) und „Monolith“ Modell (rechts). Die unterschiedlichen Richtungen des Wärmestroms und das Temperaturprofil sind angezeigt. (Katalysator = schraffierte Fläche, Kanalwand = Schwarz) [35].

Wie oben erwähnt, liegen in Mikrostrukturen in der Regel laminare Strömungen vor. Daher gilt für die Wärmeübertragung folgende Ordnung:

$$a_g = \frac{\lambda_g}{\delta_g} \approx \frac{\lambda_g}{r_{channel}} \ll \frac{\lambda_{cat}^{eff}}{\delta_{cat}} \ll \frac{\lambda_{wall}}{s_{wall}} \quad (2.20)$$

Das Temperaturmaximum im Wandkühlungsmodell (Abbildung 2.10 a) liegt an der Grenze zwischen Katalysator und Gasphase und die gesamte Wärme wird zu der Kühlflüssigkeit geleitet. Unter der Annahme eines linearen Temperaturprofils im Katalysator, kann ein modifiziertes Anderson Kriterium für die Wärmetransportlimitierung angewendet werden, was auch in Görke et al. [38] publiziert wurde. In dem Modell ist die Wärmeübertragung zu der Gasphase vernachlässigbar.

$$\frac{(-\Delta H_R) r_{v,eff} \left(\frac{V_{cat}}{O_{cat,geo}} \right)^2}{\lambda_{cat}^{eff} T_R} \frac{E_A}{RT_R} < 0,1 \quad (2.21)$$

Für das „Monolith“ Modell (Abbildung 2.10 b) muss im Gegenteil der Wärmetransport zur Gasphase betrachtet werden [38].

$$\frac{(-\Delta H_R) r_{v,eff} \left(\frac{V_{cat}}{O_{cat,geo}} \right)}{a_g T_R} \frac{E_A}{RT_R} < 0,05 \quad (2.22)$$

Im Vergleich zu Mikrofestbetten (siehe Gleichungen 2.18-19) fehlt in den Gleichungen für die beschichteten Mikrokanäle 2.21-22 der Porositätsfaktor $(1-\varepsilon)$: die Volumenänderung, die in den Mikrokanälen durch die sehr dünne katalytische Beschichtung verursacht wird, ist vernachlässigbar.

Die hier geschilderten hervorragenden Mikroeffekte für die Wärmeübertragung stellen klare Vorteile für die Wassergas-Konvertierungsreaktion dar: der verbesserte Wärmetransport ermöglicht schnelle und effiziente Temperaturänderungen in dem katalytischen Bett, sowie die Einstellung und Nutzung von optimierten, erzwungenen Temperaturprofilen entlang des Reaktors. Dadurch kann eine gezielte Reaktionsführung ermöglicht werden. Darüber hinaus können ungewollte Schwankungen in der Gaszufuhrzusammensetzung ausgeglichen werden. Die Bildung von raschen Temperaturspitzen und demzufolge die Verschiebung des temperatursensitiven Gleichgewichtes (vgl. Kapitel 2.1) der Wassergas-Konvertierungsreaktion können durch die Verwendung von Mikrostrukturen ggf. vermieden werden. Ein Schutz für besonders aktive Katalysatoren wird damit auch geleistet.

3. Vorgehensweise und Experimenteller Aufbau

3.1 Überblick Vorgehensweise

Der Entwicklung und Umsetzung der Wassergas-Konvertierungsreaktion aus CO-reichen Synthesegasen unter hohen Drücken und Temperaturen, gingen zunächst umfangreiche Recherchen voraus.

Wie Abbildung 3.1 zu entnehmen ist, wurden die Betriebsbedingungen spezifisch für die Hochdruckvergasung von Pyrolyseöl [9, 40], und die Eigenschaften der Pyrolyse-Produkte als Ausgangspunkt der Arbeit analysiert und festgestellt (vergleiche Kapitel 1.2). Diese sind erste Annäherungen und Ableitungen der geforderten Bedingungen der Reaktion. Nach diesem ersten Schritt, erfolgte eine Durchsicht der in der Literatur vorhandenen Daten über die Wassergas-Konvertierungsreaktion und ihre Durchführung auch bei hohen Drücken und Temperaturen (siehe Kapitel 2.1). Die in der Literatur verwendeten Katalysatoren und Materialien, und ihre Herstellungsverfahren wurden analysiert. Die daraus gewonnenen Kenntnisse wurden als Grundlagen für die nachfolgende Auswahl der Betriebsbedingungen und Katalysatoren verwendet. So wurde die auf die Masse des Katalysators bezogene CO₂-Produktivität (g/(g*h)) der gefundenen katalytischen Systeme als Kriterium für die Selektion verwendet (vergleiche Kapitel 3.2). Parallel hierzu wurden die notwendigen Konstruktionsmerkmale für den Reaktor, im Hinblick auf die Wassergas-Konvertierungsreaktion und vor allem mit Blick auf die von der Hochdruckvergasung geforderten Betriebsbedingungen, fixiert und ausgewertet (siehe Kapitel 3.4).

Die dazu gesammelten Informationen wurden sowohl für die Herstellung der Katalysatoren (siehe Kapiteln 3.2.3 und 3.2.4), wie für ihre nachfolgende Charakterisierung (vergleiche Kapitel 3.3 und Kapitel 4), als auch für die Durchführung der Experimente in dem Mikrostrukturapparat verwendet (siehe Kapitel 4). Wie in Kapitel 4 beschrieben ist, sind die Ergebnisse der chemischen Umsetzung von Kohlenmonoxid durch Wasserdampf für zwei unterschiedliche Methoden der Katalysatorintegration aufgenommen und ausgewertet worden. Die Integrationsmethoden waren das Beschichten von mikrostrukturierten Kanälen und die Einbringung von Pulverkatalysatoren in die Mikrostrukturen als Festbett (sogenannte

Mikrofestbett). Die physikalischen Eigenschaften der Materialien, die durch die Charakterisierung gewonnen wurden, sind für die Interpretation der Resultate der Konvertierung herangezogen worden. Die experimentellen Ergebnisse wurden für eine vereinfachte Modellierung der Reaktion benutzt. Als Ausgangspunkt wurden Anfangswerte für Aktivierungsenergie E_a , Stoßkoeffizient K_0 und Reaktionsordnungen n aus der Literatur genommen. Potenzansätze, welche sich gut an die untersuchte Reaktion und ihre Bedingungen anpassten, wurden für die Modellierung ausgewählt. Diese Modelle wurden schließlich zur Evaluierung von verschiedenen Reaktorbetriebsweisen hinsichtlich der Temperatur verwendet.

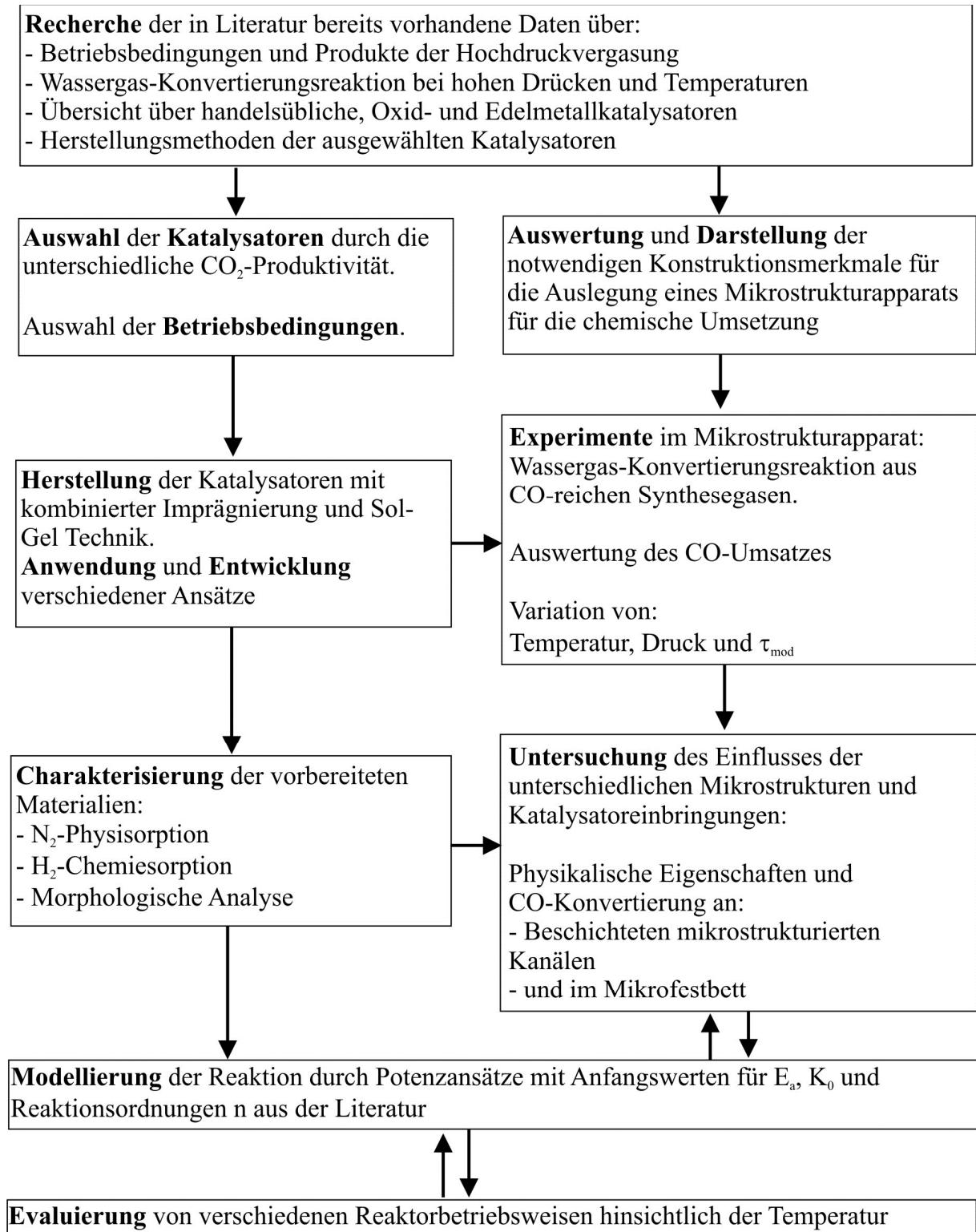


Abbildung 3.1. Vorgehensweise

3.2 Katalysatormaterialien und –Herstellung

3.2.1 Katalysatorkonzept

Wie bereits genannt, bestand ein wesentlicher Teil der Arbeit aus der Evaluierung der, für die Reaktion und ihre spezifische Bedingungen geeigneten Katalysatoren. Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen (siehe Kapitel 2.1), welche zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt wurden, ließen zunächst die Möglichkeiten einer hohen Nebenproduktbildung erkennen. Daher lag das Bestreben darin einen Katalysatortyp auszuwählen dessen Nebenproduktbildung, insbesondere in Bezug auf die Methanbildung, geringer ausfällt. Zu den möglichen Nebenprodukten zählen ebenfalls kurzkettige Kohlenwasserstoffe. Die Daten aus der Thermodynamik zeigten außerdem, dass die Bildung von festem Kohlenstoff bei den verwendeten Betriebsbedingungen zu erwarten ist.

Eine hohe Resistenz gegen Gifte wie Kohlenstoff, Chlorwasserstoff HCl, Schwefelwasserstoff H₂S (siehe Kapitel 6) und Carbonylsulfid COS, die aus Öl und Koks der Strohpyrolyse [3, 6, 41] entstehen können, wurde ebenso als Kriterium für die Selektion der Katalysatoren angewendet. Darüber hinaus sind mögliche Katalysatorregenerierungen und ein einfacher Katalysatoraustausch, gemäß den technischen Eigenschaften der Mikrostrukturapparate, wichtige Faktoren für den Einsatz der Katalysatoren.

Um die Herstellungskosten der Mikrostrukturen und des Reaktors möglichst gering zu halten, mussten in der Auswahl der Katalysatoren zunächst technische Mindestanforderungen berücksichtigt werden: auf Grund des geringen Volumenanteils an Katalysator in Mikrostrukturreaktoren, waren eine Mindestproduktivität an CO₂, sowie eine nicht allzu große Deaktivierung entscheidend. Daher fokussierte sich die Suche prinzipiell auf massenspezifisch hochaktive Konvertierungskatalysatoren. Ihre Mindestproduktivität wurde im Einzelfall anhand der Literatur ausgewertet bzw. aus den Angaben der Literatur zu Umsätzen und Katalysatormenge berechnet. Prinzipiell können solche hochaktive Katalysatoren durch den guten Wärmetransport in Mikrokanälen [42, 43] vor Übertemperaturen bewahrt werden, sodass lange Gebrauchszeiten realisiert werden können. Abhängig von der Temperatur, bei der die Wassergas-Konvertierungsreaktion durchgeführt wird, sind unterschiedliche Katalysatoren in der Literatur zu finden. Üblicherweise werden

Kupfer-Zink Katalysatoren für die Niedertemperatur-Konvertierungsreaktion benutzt, während Eisenoxide für hohe Temperaturen (400-500°C) geeigneter sind.

Die Wassergas-Konvertierungsreaktion mit Kupferkatalysatoren wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 200-300°C durchgeführt. Die Herstellung von Kupfer-Zink Katalysatoren und ihren Eigenschaften sind seit 1920 bekannt. Kupferkatalysatoren zeigen allerdings eine natürliche Tendenz zum Sintern bei hohen Temperaturen und eine sehr starke Empfindlichkeit gegen Gifte, wie Schwefelverbindungen und Chloride auf.

Diesbezüglich wurden in den letzten Jahren neuartige Materialien als Alternative zu den Kupferkatalysatoren für die Niedertemperatur-Konvertierungsreaktion untersucht.

- Goldnanopartikel, die auf Trägermaterialien wie TiO_2 und CeO_2 aufgetragen wurden, sind erfolgreich in einem breiten Temperaturbereich, zwischen 50 und 400°C getestet worden [44]. Au/TiO_2 zeigte hier einen guten CO-Umsatz bei Temperaturen unter 300°C, während Au/CeO_2 zum aktivsten Katalysator bei Temperaturen über 300°C wird.
- Ebenso wurden bimetallische Goldkatalysatoren untersucht, die aus der Kopräzipitation von Tetrachloridogoldsäuretrihydrat, Cer-Nitrat und Metall-Nitrat hergestellt wurden [45]. Die *cerhaltigen* Goldkatalysatoren weisen eine gute Aktivität bei niedrigen Temperaturen (zwischen 200-350°C) auf, vor allem ein mit Platin angereicherter Au/Ce Katalysator. Hier konnte ein durch die Kopräzipitation erhöhter Kohlenmonoxid-Umsatz und eine geförderte Reduktion des Sauerstoffs an der Oberfläche bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Dabei wird Methan als Nebenprodukt verhindert. Es wurde keine Desaktivierung des Katalysators während der Experimentierphase festgestellt.

Alternativ zu der Suche nach neuen Materialien ist die Entwicklung von neuen Applikationstechniken, ein wesentlicher Parameter womit die Leistung von konventionellen Katalysatoren verbessert werden kann. Der Bedarf von immer kompakteren Wasserstofferzeugern, beispielsweise für die Brennstoffzellentechnik, wird von einem effektiveren Wärmetransport innerhalb der Reaktoren getrieben. Hierfür werden innovative Methoden zur Auftragung und Fixierung der katalytisch aktiven Komponenten auf metallischen Trägern benötigt.

- Neuartige Reaktorkonzepte wie z.B. kompakte wärmeleitende katalytische Platten (TCP) wurden mit konventionellen Kupfer-Zink Niedertemperatur-Konvertierungskatalysatoren entwickelt [46]. Eine Mischung aus dem aktiven Metalloxid und einem wärmeleitenden Metall wird als Platten gepresst und unter Argon bei 450°C gesintert. In Experimenten zur Wassergas-Konvertierungsreaktion wurde so bei Temperaturen zwischen 250-350°C mit 12 Vol.% CO im Eduktgemisch ein Umsatz von ca. 90% erreicht. Die erzielte Wärmeleitfähigkeit der Platte lag bei 2,5 bis 5 W/(m*K).

Im Rahmen der Brennstoffzellentechnik, und der Suche nach kompakten Systemen sind ähnliche Ansätze auch auf Mo₂C/Mo Katalysatoren übertragen worden.

- In seinem Artikel zeigen Rebrov et al. [47] Ergebnisse für die CO-Konvertierung über Mo₂C auf einer Molybdän Basisplatte (100 µm Dicke). Der Katalysator wurde durch direkte Reduktion der Molybdän Platten in einer kohlenstoffhaltigen ionischen Schmelze hergestellt. Dabei wurde gezeigt, dass das Mo₂C für die Wassergas-Konvertierungsreaktion bei niedrigen Temperaturen (250-350°C), einen höheren CO-Umsatz als die konventionellen Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysatoren erzielte.

Aufgrund des ausgewählten Betriebstemperaturfensters von 400 bis 600°C (siehe Kapitel 2.1), wurde der Schwerpunkt der Recherche auf Hochtemperaturkatalysatoren gelegt.

Seit 1915 werden Magnetit-Kristallite (Fe₃O₄) für die Hochtemperatur-Wassergas-Konvertierungsreaktion verwendet [30]. Hergestellt aus der Reduktion von Hämatit (Fe₂O₃), zeigte der Magnetit eine gute Aktivität bei Temperaturen zwischen 300 und 450°C. Dies wurde durch die Beimischung von Chrom Oxid (Cr₂O₃), als chemischer Stabilisator, begünstigt.

Von aktuellem Interesse ist die Entwicklung von aktiveren Eisenkatalysatoren für die Hochtemperatur-Wassergas-Konvertierungsreaktion.

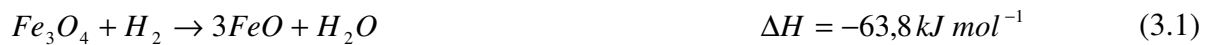
- Die Dotierung von konventionellen Eisen Oxid-Chrom Oxidpartikeln (100 – 1000 µm) durch Rhodium bewirkt eine deutliche Verbesserung der Aktivität, die als reagierende Kohlenmonoxid Mole pro Gramm Katalysator und pro Sekunde (mol/(g*s)) berechnet ist [48]. So wurde ein bis zu fünf Mal höherer CO-Umsatz erzielt.
- Auf Kohle geträgerte Eisenpartikel (100 – 150 µm) wurden auch für die Wassergas-Konvertierungsreaktion in einem breiten Temperaturbereich getestet [49]. Der CO-

Umsatz wird bereits ab 275°C detektiert und ab 300 bis 500°C wurden verbesserte Umsätze gegenüber dem Standardkatalysator erzielt.

Obwohl das Chromoxid als Stabilisator für die industrielle Hochtemperatur-Konvertierungsreaktion bisher erfolgreich verwendet wurde, werden immer noch neue und vor allem umweltfreundlichere Substitute für das Chromoxid gesucht und getestet.

- Katalysatoren mit Aluminium erreichen zwar einen CO-Umsatz, der an die Resultate von konventionellen Fe-Cr Katalysatoren heranreicht [50]. Die Imprägnierung von Fe-Al Katalysatoren mit Übergangsmetallen, wie Kupfer, Kobalt und Zink, führt zudem zu einer erheblichen Erhöhung der Aktivität. Dabei wird diskutiert, dass eine Kombination aus Aluminium und Kupfer, ein vielversprechender Ersatz für das Chromoxid werden kann.

Die Wechsel zwischen den verschiedenen Eisen-Oxid Phasen in den Hochtemperatur-Konvertierungskatalysatoren können problematisch sein [30]: Verschiebungen der Verhältnisse H_2O/H_2 und CO_2/CO können zu unerwünschten und rapiden Überreduktionen der Materialien führen, d.h. Eisen(II)-Oxid, FeO, und metallisches Eisen, Fe(0), entstehen:



Die Anwesenheit von metallischem Eisen im Katalysator könnte die Bildung von Methan, Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoff begünstigen (siehe Kapitel 2.1).

Außerdem, sind Eisen-Oxid Katalysatoren in Form von Magnetiten sehr sauerstoffempfindlich und deswegen luftentzündlich: die Reaktion mit Sauerstoff (siehe Gleichung 3.5) kann bis 420 MJ Wärme pro 1000 kg Katalysator entwickeln, was einer adiabaten Temperaturerhöhung von 450°C entspricht [30].



Dies ist insbesondere im Hinblick auf mögliche Beimischungen in den Synthesegasen aus einem Vergasungsprozess zu beachten, der Sauerstoffanteile enthalten kann.

Auf Grund dieser Nachteile und der bekannten Anfälligkeit der Eisen-Chrom Katalysatoren gegen Gifte, wie Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid, ist die Suche nach aktiven und gleichzeitig stabilen katalytischen Alternativen für die Hochtemperatur-Wassergaskonvertierungsreaktion lohnenswert. Dazu gehören beispielsweise Edelmetalle wie Ruthenium, Palladium und Platin [51-54], die für die Hochtemperatur-Wassergas-Konvertierungsreaktion in Literaturstudien verwendet wurden.

Durch die hier dargestellte Katalysatorenübersicht lässt sich die Forschungsbreite der Wassergas-Konvertierungsreaktion mit ihren vielfältigen Möglichkeiten an katalytischen Materialien und Anwendungstechniken erkennen. Deshalb ist die Auswahl von bestimmten und für die Wassergas-Konvertierungsreaktion geeigneten Katalysatoren von wesentlichem Interesse. Aufgrund der aussichtsreichen und vielversprechenden Resultate, die in der Literatur vorliegen [52-54], fokussierte sich die Aufmerksamkeit dieser Arbeit hauptsächlich auf Platinkatalysatoren, geträgert auf Aluminiumoxid und Cer-oxid.

3.2.2 Katalysatormaterialien

Als Ersatzlösung zu den industriell bekannten Wassergas-Konvertierungskatalysatoren, ziehen Platinmetalle (auf Englisch platinum group metals oder PGM) immer mehr Aufmerksamkeit auf sich [52]. Neben Platin gehören zu dieser Gruppe unter anderem auch Palladium, Rhodium und Ruthenium, die zu den bedeutendsten und häufigsten in der Katalyse verwendeten Edelmetallen zählen. In den meisten Fällen werden diese Materialien von Metalloxiden geträgert, wie Aluminiumoxid, Cer-oxid oder Zirkon-oxid. Die Koexistenz von aktiven Metallen und Metalloxiden ist für die Konvertierungsreaktion bedeutsam. Die Mehrheit der Reaktionsmechanismen, wie z.B. das klassische Reduktion-Oxidationsmodell, beziehen beide Materialien als Adsorptionszentren mit ein. Weder die Platinmetalle noch die Metalloxide würden alleine eine derartige hohe Aktivität für die Reaktion zeigen [52]. Auf Grund ihrer hohen Aktivität bei Temperaturen zwischen 250 und 400°C und ihrer geringen Empfindlichkeit gegenüber Luft steht solchen Katalysatoren eine besonders aussichtsreiche

Zukunft für die Brennstoffzellentechnik bevor [53]. Die hohen Kosten dieser Materialien fordern dennoch eine optimale Nutzung. Deswegen werden Edelmetalle und mikrostrukturierte Reaktoren immer häufiger nebeneinandergestellt [52, 53]. Die Anwendung dünner Katalysatorschichten, die Bewahrung der Katalysatoren vor Übertemperaturen, dank verstärkter und präziser Temperaturführung, sind nur einige der positiven Eigenschaften der Mikroverfahrenstechnik. Diese ermöglichen, dass die hohe Aktivität der Edelmetalle bewahrt wird.

Auf der Suche von Ultrahochtemperaturkatalysatoren für die Wassergas-Konvertierungsreaktion, prüften Haryanto et al. die Aktivität von mehreren Metallen (unter anderem Pt, Rh, Pd, Ir, Ru, Ag und Ni) bei Temperaturen von 500°C und 700°C [54]. Monolithe, bestehend aus 92 Gew.% Aluminiumoxid, wurden zunächst mit einer wässrigen Cer-Lösung imprägniert, bei 125°C getrocknet, und nachfolgend mit unterschiedlichen Metalllösungen gesättigt. Der finale Gewichtsanteil von Cer-oxid und vom Metall betrug jeweils ca. 2,5% des Gewichtes des Monoliths. Anschließend wurden die Katalysatoren bei 700°C kalziniert, um die Metalloxide zu bilden. Bei sehr geringen Kohlenmonoxid/Wasserdampf Verhältnissen, zeigen Palladium und Platin, im Vergleich mit anderen Edelmetallen, den höchsten CO-Umsatz jeweils bei 500°C und 700°C. Der Pt-CeO₂/Al₂O₃ Katalysator wies darüber hinaus eine sehr gute H₂-Ausbeute und Selektivität, sowohl bei 500°C als auch bei 700°C, auf. In ihrer Arbeit unterstreicht Haryanto außerdem die entscheidende Rolle des Cer-Oxid Supports für die Aktivität des Edelmetalls. Ein Vergleich der Wassergas-Konvertierungsreaktion an Pt/Al₂O₃ und Pt-CeO₂/Al₂O₃ beweist, wie stark der CO-Umsatz als auch die H₂-Ausbeute und Selektivität durch die Anwesenheit von CeO₂ verbessert werden können. Dies wird insbesondere bei hohen Temperaturen ersichtlich. Die Erweiterung des nutzbaren Temperaturbereichs, keine Desaktivierung bei Lagerung an der Luft sowie die gute Regenerierbarkeit und die Fähigkeit als Sauerstoffspender zu fungieren, sind nur einige der positiven Effekte des Cer-oxids auf die Effizienz der Katalysatoren [55, 56]. Der Pt-CeO₂/Al₂O₃-Katalysator von Haryanto et al. zeigte den geringsten Aktivitätsabfall mit einer über 560 Minuten konstanten H₂-Ausbeute bei 700°C. Dies wäre für den Einsatz in Mikrostrukturreaktoren günstig. Für ein Betriebstemperaturfenster zwischen 400 und 500°C wurde die CO₂-Produktivität des Katalysators aus den Daten von Haryanto berechnet. Diese ist mit ca. 1,4 g/(g*h) bei 500°C relativ niedrig. Die Produktivität sowie die Umsätze steigen allerdings mit Temperaturen bis

zu 700°C an. Eine deutlich höhere CO₂-Produktivität wurde bei den Pt-CeO₂/Al₂O₃-Katalysatoren von Kolb et al. und Germani et al. [52, 53] nachgewiesen, jeweils 15 und 9 g/(g*h).

Unter Verwendung von Washcoat-Verfahren [52] und Sol-Gel-Technik [53], können mikrostrukturierte Edelstahlplatten mit dünnen Al₂O₃-Schichten bedeckt und nachfolgend mit wässrigen Lösungen aus Cer und Platin beschichtet werden (nach incipient wetness Methode). Die Arbeit von Germani [53] benutzt das Sol-Gel-Beschichtungsverfahren, das auch innerhalb dieser Arbeit für die Herstellung der Katalysatoren benutzt wird (siehe Kapitel 3.2.3). Die mikrostrukturierten Folien (50 mm × 50 mm × 1 mm) mit relativ großen Mikrokanälen (400 µm tief und 600 µm breit) wurden mit einer Mischung aus verdünntem Sol und Katalysatorpulver beschichtet. Das Pulver, das mittels Brennens des oben genannten Sols hergestellt wurde, ermöglichte eine dickere Beschichtung auf der Plattenoberfläche. Germani untersuchte nur den Pt-CeO₂/Al₂O₃-Katalysator, mit einem Platin und Cer-Oxidgehalt jeweils von 1 bis 2 Gew.% und von 10 bis 20 Gew.%. Mit einer CO-armen Gaszusammensetzung und einem Gesamtvolumenstrom von 200 Nml/min, erreichten die 200 mg des 2 Gew.% Pt/10 Gew.% CeO₂-Katalysators einen CO-Umsatz von ca. 70% bei 400°C. Lediglich Spuren von Methan (≤ 0,05 Vol.% ab 350°C) wurden festgestellt und es gab keine Desaktivierung des Katalysators innerhalb der Versuchsdauer.

Kleinere Mikrostrukturen, mit 250 µm tiefen und 500 µm breiten Kanälen, wurden in der Arbeit von Kolb [52] verwendet. Der Test-Reaktor bestand aus zwei zusammen geschweißten Platten mit jeweils 14 Mikrokanälen. Diese 25 mm langen Kanäle wurden durch Ätzen hergestellt. Der Träger wurde durch eine γ-Aluminiumoxid-Suspension in vollentsalztem Wasser als Washcoat aufgetragen und auf die Mikrostrukturen appliziert. Dazu wurden 5 Gew.% Polyvinylalkohol als Binder verwendet. Cer-oxid und Platin wurden nacheinander mit wässrigen Lösungen auf den Washcoat aufgetragen. Ein Pt/CeO₂/Al₂O₃-Katalysator mit einem Platingehalt von 4 Gew.% wurde mit drei unterschiedlichen bimetallischen Katalysatoren verglichen: Pt/Pd/CeO₂/Al₂O₃, Pt/Rh/CeO₂/Al₂O₃ und Pt/Ru/Al₂O₃. Der Platingehalt betrug in allen Fällen 4 Gew.%. Der Pt/CeO₂/Al₂O₃-Katalysator erreichte immer das thermodynamische Gleichgewicht der Konvertierungsreaktion, sowohl bei niedrigen Temperaturen (290-340°C) als auch bei höheren Temperaturen (340-400°C). Im Vergleich zu anderen Mischkatalysatoren wie Pt/Rh und Pt/Ru trat keine Methanbildung auf. Kolb verwendete für seine Experimente ebenfalls nur eine CO-arme Gaszusammensetzung (51%

H₂, 8% CO₂ und 9% CO) mit einem hohen Wasserdampfanteil von 32%. Weitere Experimente von Kolb, in denen der Gehalt von Platin und Cer-Oxid variiert wurde (1, 3 und 5 Gew.% Platin und 6, 12 und 24 Gew.% Cer-Oxid), zeigten außerdem, dass eine Erhöhung des Platin- und Cer-oxidgehalts eine Verbesserung der Aktivität erlaubten. Die Katalysatoren mit 5 Gew.% Pt / 12 Gew.% CeO₂ und 3 Gew.% Pt / 24 Gew.% CeO₂ zeigten die höchste Aktivität unabhängig von der Reaktionstemperatur. Das thermodynamische Gleichgewicht der Konvertierungsreaktion wurde bei Temperaturen zwischen 340 und 400°C, mit einem Gesamtvolumenstrom von 60 Nml/min, entsprechend einer massenbezogenen (Katalysatormasse) Raumgeschwindigkeit von 200 Ndm³/(g*h) erreicht. Dies entspricht einem Maximum von ca. 80% CO-Umsatz bei 365°C. Es konnte kein Methan festgestellt werden. Ein Pt/CeO₂ Katalysator mit 5 Gew.% Platin und 24 Gew.% Cer-oxid zeigte eine geringere Aktivität, als die zwei obengenannten Katalysatorzusammensetzungen. Dadurch folgerte Kolb, dass ab 12 Gew.% Cer-oxid, eine Erhöhung des Platingehalts die CO-Konvertierung nicht verbessert. Ein zu hoher Cer-oxidgehalt fördert laut Kolb außerdem die Methanbildung ($\leq 0,08$ Vol.% ab 350°C mit 24 Gew.% Cer). Laut Kolb scheint der Pt/CeO₂/Al₂O₃ das beste katalytische Präparat für eine Mitteltemperatur-Konvertierungsreaktion zu sein.

Auf Grund des Interesses an Platinkatalysatoren mit Cer-oxid und Aluminiumoxid als Träger in der Wassergas-Konvertierungsreaktion [55-64] und vor allem auf Grund der Aktivitätsdaten aus den Arbeiten von Kolb, Germani und Haryanto [52-54], wurden Platinkatalysatoren mit ähnlichen Zusammensetzungen und Trägern für diese Arbeit ausgewählt und mit abweichenden Präparationsmethoden hergestellt.

3.2.3 Katalysatorherstellung: Sol-Gel Beschichtungen

Das Sol-Gel Verfahren bietet eine neue Herangehensweise für die Herstellung von Katalysatoren an. Eine gleichmäßige Porenverteilung kann durch diese Technik erreicht werden. Ein hoher Reinheits- und Homogenitätsgrad der Materialien erhöht außerdem das Potential dieses Verfahrens [65]. Die technischen Methoden für die Herstellung der Sole sind häufig unterschiedlich. Mögliche Varianten sind: (i) Bildung von kolloidalen Fällungsprodukten durch Mischung von Laugen und Salzlösungen, die das gewünschte Metall

beinhalten. (ii) Erhitzung und Vermischung von Suspensionen eines bestimmten Trägers und einer Lösung des gewünschten Metalls. (iii) Ionenaustausch zwischen Protonen oder Hydroxylgruppen des Trägers und kationischen oder anionischen Spezies in einer Lösung. (iv) Hydrolyse und Polykondensation von metallorganischen Vorläuferstoffen unter gründlicher pH-Wert- und Temperaturkontrolle. Während die Hydrolyse und die Polykondensation stattfinden bilden sich kolloidale Nanopartikeln, die solange wachsen, bis ein Gel entstanden ist.

Die Vorteile von Methode (iv) bestehen darin, dass sowohl eine bessere mikrostrukturelle Kontrolle des Partikelwachstums, als auch eine höhere (thermische) Stabilität der Sole erreicht werden können. Nicht zuletzt können zusätzliche Elemente, wie z.B. Vorläuferstoffe der Aktivkomponenten des Katalysators, relativ leicht der Präparation beigefügt werden [65]. Das unterstreicht die Vielfältigkeit der letzten Methode (iv) und erklärt warum diese bevorzugt wird.

Bei mikrostrukturierten Reaktoren, werden unterschiedliche Anforderungen an die Auftragung poröser Trägermaterialien in Form von Schichten erwartet. Auf Grund des geringes Katalysatorvolumens, muss das Beschichtungsverfahren der Kanäle oder allgemein der Mikrostrukturen, eine hohe spezifische Oberfläche und eine hohe Porosität erzielen, so dass eine hohe Zahl an aktiven Zentren, z.B. durch Imprägnierung mit katalytisch aktiven Spezies erreicht werden kann [66]. Außerdem sind für die Mikroverfahrenstechnik eine hohe thermische Stabilität und eine gute Haftung der Schichten äußerst wichtig, da eine Abrieb von kleinen Partikeln zur Verstopfung der Strukturen führen kann [66].

Da eine hohe spezifische Oberfläche gut zu realisieren ist, eine hohe Porosität der Schichten gewährleistet wird und die dünnen Filme eine gute mechanische Stabilität aufweisen, stellt das Sol-Gel Verfahren eine Antwort auf die hohen Anforderungen der Mikroverfahrenstechnik dar.

Wie bereits erwähnt, wird zuerst eine kolloidale Lösung erzeugt (Sol). Dabei werden die Vorläuferstoffe, in der Regel Alkoxide oder Alkoholate (M-OR), mit dem in der Lösung enthaltenen oder zugegebenen Wasser zu Hydroxiden und Alkoholen umgesetzt. Dieser erste Schritt kann schematisch wie folgt dargestellt werden:



In der Polykondensation oder Polymerisation reagieren die entstandenen Hydroxide (M-OH) miteinander oder mit übrigen Alkoxiden (M-OR) zu größeren Partikeln und Verbindungen (M-O-M) bis zu ungeordneten Netzwerken. Wasser und Alkohole sind die Nebenprodukte. Die Bedingungen unter denen die Reaktion stattfindet sind entscheidend für die Eigenschaften des Endprodukts. Vereinfacht kann dieser Schritt wie folgt geschrieben werden:



Die Gleichungen 3.6 - 3.7 sind allgemein gehalten und vereinfacht. In den realen Systemen sind die Reaktionen deutlich aufwendiger und komplexer (zur Übersicht siehe [65]).

Entscheidend für die Eigenschaften der Schichten sind außerdem die Trocknungs- und Kalzinierungsphasen. Das Spektrum der angewendeten Temperaturen, die Gradienten und die Geschwindigkeit mit der die Temperatur geändert wird, können die Eigenschaften der kolloidalen Produkte drastisch beeinflussen. Die Temperaturen der Trocknung oder der Kalzinierung sind nicht die einzigen Faktoren, die die Eigenschaften der Schichten beeinflussen können. Dazu zählen auf jeden Fall die Auswahl des Lösungsmittels, die Natur des Alkoxides, die Verwendung von Säuren oder Laugen und die Natur des Stabilisators. Die Auswirkung dieser unterschiedlichen Faktoren ist relativ komplex. Die Erforschung des Einflusses solcher Parameter auf die Herstellung von Metalloxidbeschichtungen und die Entwicklung der Beschichtungstechnik auf Mikrokanäle oder Mikrostrukturen sind bereits umfassend untersucht [65-68].

Zur Präparation der Beschichtung der Mikrokanäle (Kapitel 3.4) wurden die aus Edelstahl gebauten, mikrostrukturierten Folien zuerst in Wasser und dann in Isopropanol für jeweils 30 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt. Nachfolgend wurden die Folien bei 500°C für 5 Stunden an Luft oxidiert. Die thermische Vorbehandlung von Edelstahlfolien erlaubt die Bildung von einer dünnen Chromoxidschicht auf der Oberfläche der Mikrostrukturen, die die Haftfähigkeit der Schichten verbessern kann [51].

Unter Berücksichtigung der ausgewählten massenbezogenen Raumgeschwindigkeit (200 Ndm³/(g*h)) und leicht realisierbaren Volumenströme von 0,46 bis 1,4 Nl/min (siehe Kapitel 3.8) muss eine Katalysatormenge im Bereich von 0,13 bis 0,6 g als Schicht appliziert werden.

Der Träger für den **Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃**-Katalysator wurde gemäß einem Aluminiumoxid Sol-Gel Rezept hergestellt [66]. 24,8 g Aluminium tri-sec-Butylacetat Al(OC₄H₉)₃ wurden in 30 ml Ethanol gelöst. Um ein homogenes und stabiles Sol herzustellen und dadurch ein feines Polymergel zu bekommen, wurden 10 g Acetylaceton als Stabilisator in 40 ml Ethanol beigemischt, bevor die für die Hydrolyse notwendige Menge Wasser hinzugefügt wurde. Durch die Zugabe von Acetylaceton wird die Polykondensation verlangsamt und das Gelieren des Sols bei der Trocknung verbessert [66]. Unter kontinuierlichem Rühren wurden nachfolgend 3,6 g H₂O, verdünnt in 20 ml Ethanol, langsam und vorsichtig dazu dosiert, um eine Fällung zu vermeiden. Um das gebildete Kolloid auflösen zu können, wurde HNO₃ hinzugefügt, bis ein pH-Wert von 4,5 erreicht wurde.

Eine genau definierte Menge Sol, gemäß der gewünschten Katalysatorzusammensetzung, wurde durch Tröpfeln auf die Edelstahlfolien aufgetragen. Mittels der stark ausgeprägten Kapillarkräfte, konnte eine gleichmäßige Verteilung des Sols in allen Mikrokanälen erreicht werden. Die auf diese Art und Weise beschichteten mikrostrukturierten Folien wurden bei 80°C für 24 Stunden getrocknet und nachfolgend mit einer konstanten Aufheizrate bei 500°C für 5 Stunden an Luft kalziniert. Um die gewünschte Menge an Aluminiumoxid erreichen zu können, waren zwei solcher Sol-Gel Beschichtungen in Serie nötig. Zwischen jeder Auftragung des Sols wurden die Folien bei 80°C für 24 Stunden getrocknet.

Wie in den Arbeiten von Kolb, Germani und Haryanto bereits angedeutet [52-54] erfolgte nach der Sol-Gel Beschichtung eine Cer-oxid Imprägnierung des Aluminiumoxid-Trägers. Eine wässrige Lösung aus Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ mit äquivalent 7 g/l Cer-oxid wurde zur Imprägnierung verwendet. Die Trocknung der Folien unmittelbar nach der Imprägnierung und die für die Bildung des Oxids notwendige Kalzinierung, wurden mit identischen Parametern ausgeführt, wie bei der Sol-Beschichtung. Auch im Fall der Imprägnierung, waren zwei Beschichtungen zur Einstellung des Massenanteils CeO₂ notwendig.

Auf die so gebildete Trägerschicht wurde nachfolgend das katalytisch aktive Metall durch eine 0,01 mol/l wässrige Platinnitrat-Lösung aufgetragen. Wie schon in der Präparation der Trägerschicht, wurde die Lösung durch Tröpfeln auf die Mikrostrukturen aufgebracht. Es folgte eine Trocknung und eine Kalzinierung bei identischen Bedingungen.

Für die Experimente zur Konvertierungsreaktion wurde eine katalytische Masse von ca. 0,2 g auf 14 Edelstahlfolien beschichtet. Diese besaß die folgende Zusammensetzung: 5 Gew.% Pt / 12 Gew.% CeO₂ / 83 Gew.% γ-Al₂O₃.

Nach den üblichen Trocknungs- und Kalzinierungsverfahren wurden die beschichteten Folien in das Labormodul eingebaut und unter 2 Vol.% Wasserstoff in Stickstoff, mit einem Gesamtvolumenstrom von 2 l/min, bei 500°C für 2 Stunden in-situ reduziert. Die Reduktion ist der erforderliche Schritt, um das Platinoxid ins Platinmetall umzuwandeln und die für die Reaktion notwendigen aktiven Zentren bilden zu können.

Für die Vorbereitung des Trägers des reinen **Pt/CeO₂**-Katalysators, wurde ein abweichendes Sol-Gel Verfahren verwendet, das aus der Arbeit von Özer et al. entnommen wurde [67]. Für die Stabilisierung des Cer-Sols, wurde Diethanolamin als Komplexbildner verwendet. Es wurden zuerst 0,7 ml Diethanolamin mit 30 ml Ethanol unter konstantem Rühren für 30 Minuten gemischt. Nachfolgend wurden 2,7 g Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ bei kontinuierlichem Rühren unter Stickstoffatmosphäre hinzugefügt. Die so gebildete komplexhaltige Lösung wurde 1 Stunde lang unter Stickstoff weitergerührt. Am Ende dieser Stunde wurde HNO₃ als Katalysator langsam hinzugefügt und für 24 Stunden weitergerührt. Das Sol benötigte außerdem eine Alterungszeit an Luft. Daher wurde die Lösung weitere 3 Tage ohne Stickstoff kontinuierlich gerührt. Die äquivalente Konzentration im Sol betrug am Ende des Ansatzes ca. $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol CeO₂/ml Lösung. Die Farbe des Sols änderte sich innerhalb der drei Tage von einem dunklen Rot (unmittelbar nach der Zugabe der Salpetersäure) zu einem durchsichtig blassen Gelb. Laut Özer, besitzt das so hergestellte Sol eine gute Beständigkeit und Haltbarkeit, wenn es in einem geschlossenen Behälter bei 0°C aufbewahrt wird.

Die Auftragung des Sols und der wässrigen Platinnitrat-Lösung, sowie die Trocknung und die Kalzinierung der beschichteten Strukturen wurden unter identischen Bedingungen, wie im Falle des Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃-Katalysators durchgeführt.

Nachdem die Edelstahlfolien durch Reinigung und Temperierung vorbehandelt wurden, wurden sie durch Tröpfeln einer bestimmten Menge des Pt/CeO₂-Sols zweimal beschichtet. Zwischen jeder Beschichtung erfolgte eine Trocknungsphase von 24 Stunden bei 80°C. Nach der Bildung des CeO₂-Substrats mittels Kalzinierung bei 500°C, wurde eine 0,02 mol/l wässrige Platinnitrat-Lösung verwendet, um das katalytisch aktive Metall auf die Mikrostrukturen beschichten zu können. Nach der Beschichtung fanden die üblichen Trocknungs- und Kalzinierungsschritte statt.

Sowie für den Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃-Katalysator, wurde auch für das Pt/CeO₂ eine gesamte katalytische Masse von ca. 0,2 g auf 14 Folien aufgebracht, deren Platingehalt 5 Gew.% betrug (5 Gew.% Pt / 95 Gew.% CeO₂).

Der Katalysator wurde vor den Reaktionsexperimenten unter 5 Vol.% Wasserstoff in Stickstoff, mit einem Gesamtvolumenstrom von 2 l/min, für 2 Stunden bei 500°C in-situ reduziert.

3.2.4 Katalysatorherstellung: Mikrofestbett

Für einen Vergleich der beschichteten Mikrokanäle mit konventionellen Katalysatoren sowie der Identifikation möglicher Konsequenzen der Beschichtungsmethode wurden Pulverproben zur Integration für das Mikrofestbett hergestellt. Das Mikrofestbett orientiert sich an der Reaktortypologie des Festbetts jedoch mit verbesserten Wärmetransporteigenschaften. Pulverkatalysatoren aus ähnlichen Zusammensetzungen, wie z.B. jene des Pt/CeO₂-Katalysators, und handelsübliche Konvertierungskatalysatoren wie Eisenoxide, wurden zum Vergleich vorbereitet.

Für die Einbringung der Katalysatoren als Mikrofestbett wurden geätzte mikrostrukturierte Edelstahlfolien verwendet. Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, verfügen die Folien über eine Struktur aus 1029 Mikrosäulen pro Folie. Diese Säulen, die einen Durchmesser von 800 µm und eine Höhe von 400 µm besitzen, begünstigen beim Einbringen des Pulvermaterials in den Reaktor die Bildung einer homogenen Katalysatorschüttung. Jeweils zwei Folien wurden mit der strukturierten Seite zueinander orientiert in den Reaktor eingebaut. Damit ergibt sich eine Schlitzhöhe bzw. eine Säulenhöhe von 800 µm. Einmal abgedichtet und von der Rückseite geschlossen, wurden die Folien über die Stirnseite mit den Pulvern befüllt. Das Leervolumen jeder Folie beträgt 0,65 cm³.

Analog zur Präparation der Beschichtung der Mikrokanäle wurden die aus Edelstahl gefertigten mikrostrukturierten Folien vor der Einbringung der Katalysatorschüttung zuerst in Wasser und dann in Isopropanol für jeweils 30 Minuten gereinigt. Nachfolgend wurden die Folien bei 500°C für 5 Stunden an Luft oxidiert. Diese Vorbehandlung zur Bildung der Chromoxidschicht war im Gegensatz zu der Funktion der besseren Haftung von Schichten notwendig um die Bildung einer dünnen Kohlenstoffablagerung auf den Mikrostrukturen zu verhindern. Auf Grund des hohen Anteils an Kohlenmonoxid (über 32 Vol.%) in der Gaszufuhrzusammensetzung und der Abwesenheit einer Beschichtung (Träger oder

Katalysator) der Folien, ist die Kohlenstoffbildung auf der Oberfläche von blankem Edelstahl nicht zu unterschätzen.

Zur Herstellung des **pulverförmigen Pt/CeO₂-Katalysators**, wurde ein Cer-oxid-Pulver mit einem Reinheitsgrad von ca. 96% (Alfa Aesar, CAS 1306-38-3) ausgewählt. Das Pulver wurde zuerst gesiebt und in unterschiedliche Korngrößenfraktionen aufgeteilt. Eine Fraktion der Partikeln mit Durchmesser zwischen 50 und 100 µm wurde für die Untersuchungen ausgewählt. Ein Verhältnis von 1:10 zwischen dem Partikeldurchmesser und der Größe der Mikrostrukturen sowie eine Schüttungsdichte von 1 bis 2 g/cm³ und ein tolerabler Druckverlust konnten so gewährleistet werden. Vor der Imprägnierung, wurde das Cer-oxid Pulver mittels der Stickstoff-Physisorption charakterisiert, um die spezifische Oberfläche und die Porenverteilung feststellen zu können.

Um 5 g von einem 5 Gew.% Pt / 95 Gew.% CeO₂-Katalysator herstellen zu können, wurde zur Imprägnierung das CeO₂-Pulver (ca. 4,75 g) zusammen mit einer 0,02 mol/l wässrigen Platininitrat-Lösung in einem Kolben unter konstantem Rühren vermischt und aufgeheizt.

Die Lösung wurde unter Vakuum (zwischen 200 und 300 mbar) und bei Temperaturen zwischen 70 und 100°C komplett verdampft. Das verbleibende Pulver, bestehend aus mit Platin imprägniertem Cer-oxid, wurde von den Wänden des Kolben vorsichtig abgenommen, bei 80°C für 24 Stunden getrocknet und am Ende mit einer konstanten Aufheizrate bei 500°C für 5 Stunden an Luft kalziniert. Eine mechanische Behandlung des Fällungsprodukts, wie beispielsweise eine Zerkleinerung vor der Kalzinierung wurde vermieden um die Partikelkontakte zwischen dem Kristallinat und dem CeO₂ nicht zu zerstören.

Um die Korngröße sicherzustellen konnten daher erst nach der Kalzinierung eine Zerkleinerung des Pt/CeO₂-Pulvers mittels Mörsers und eine weitere Fraktionierung erfolgen.

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wurde für die Untersuchungen des Pt/CeO₂-Katalysators stets eine Gesamtpulvermenge von ca. 2 g in das Labormodul als Schüttung eingebracht. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen des Mikrofestbetts wurden durch Verdünnung des mit Platin imprägnierten CeO₂-Pulvers mit reinem CeO₂ eingestellt.

Vor der Durchführung der Experimente in der CO-Konvertierung, wurde der Pt/CeO₂-Pulverkatalysator unter 5 Vol.% Wasserstoff in Stickstoff, mit einem Gesamtvolumenstrom von 1 l/min, für 4 Stunden bei 500°C in-situ aktiviert.

Ein aus Pellets bestehender **Fe₂O₃-Fe₃O₄-Vergleichskatalysator** wurde zunächst mittels einer Planeten-Kugelmühle zerkleinert. Analog zum Pt/CeO₂-Pulverkatalysator, wurde auch

beim Eisenoxid-Katalysator eine Fraktion der Partikeln mit Durchmessern zwischen 50 und 100 μm ausgewählt.

Vor und nach den Untersuchungen der Leistung dieses Katalysators wurden Röntgenbeugungsanalysen (XRD) durchgeführt, um die ursprüngliche Kristallstruktur des Materials festzustellen (siehe Kapitel 3.3) und eventuelle Strukturänderungen nach der Verwendung auszuschließen.

In den Aktivitätsstudien des Fe_2O_3 - Fe_3O_4 -Vergleichskatalysators für die CO-Konvertierung wurden 0,9 bzw. 1,5 g Pulverkatalysator als Schüttung in den Reaktor eingebracht. Der Eisenoxid-Katalysator wies eine geringere Schüttungsdichte als der Pt/ CeO_2 auf. Es wurde keine zusätzliche Verdünnung der Schüttung verwendet, da von einer niedrigeren CO_2 -Produktivität ausgegangen wurde. Aus der Röntgenbeugungsanalyse der ursprünglichen Kristallstruktur ging hervor, dass es sich um einen reinen Fe_2O_3 (Eisen(III)-Oxid) und Fe_3O_4 (Eisen(II-III)-Oxid) Katalysator handelte. Da die unerwünschte Neigung vom Eisen(II)-Oxid (FeO) und metallischem Eisen (Fe) zur Kohlenstoff- und Methanbildung bekannt ist (siehe Kapitel 3.2.1), wurde keine Vorreduzierung des Katalysators durch H_2 vor den Aktivitätsstudien durchgeführt.

3.3 Charakterisierung der Materialien

Die **Morphologie** der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Beschichtungen auf die Mikrokanäle wurde mittels eines **Rasterelektronenmikroskops (REM)** (Fa. Jeol, Modell 6300) bestimmt. Dafür wurden sowohl ein Sekundärelektronendetektor als auch ein Rückstreudetektor mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Die Aufnahmen mit dem Sekundärelektronendetektor dienen der Untersuchung der Morphologie der Trägermaterialien. Der Rückstreudetektor liefert einen Materialkontrast und kann zur Ermittlung lokaler Speziesverteilung verwendet werden. Dabei ist das Ziel die Unterscheidung der aktiven Metallphase von der Trägerschicht. Je höher die molekulare Masse des untersuchten Metalls, desto größer ist das Signal des Rückstreudetektors bzw. desto heller erscheint das Bild an der betrachteten Stelle.

Mit demselben Rasterelektronenmikroskop wurden auch **energie-dispersive röntgenspektroskopische** (energy dispersive X-ray spectroscopy **EDX**) Aufnahmen der beschichteten Folien und der Pulverkatalysatoren durchgeführt. Qualitative Aussagen über die **Elementzusammensetzung** der analysierten Proben können dadurch getroffen werden.

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden zur Bestimmung der Qualität der Schüttungen innerhalb der Mikrostrukturen verwendet. Dafür wurden bereits vorgefertigte Strukturgeometrien als Modellstrukturen mit einem Sichtfenster verwendet.

Der durchschnittliche Partikeldurchmesser der Pulverkatalysatoren wurde aus einer Partikelgrößenverteilung berechnet, die mit einem Beckmann Coulter LS230 nach dem Prinzip der Laserbeugung in wässriger Lösung bestimmt wurde.

Kristallstrukturanalyse durch Röntgenstrahlung (**XRD**) wurde im Fall des Eisen-Pulverkatalysators verwendet. Ziel ist die Bestimmung des **atomaren Aufbaus der Kristalle** und der chemischen Zusammensetzung des Pulvers durch Beugung der Strahlung am Kristallgitter der Probe.

Die **Sorptionmessungen** wurden an einem Adsorptionsmessgerät (Autosorb 1C Fa. Quantachrome) durchgeführt. Der Autosorb 1C bestimmt die Menge an Gas, die auf bzw. von der Oberfläche des zu analysierenden Festkörpers jeweils adsorbiert oder desorbiert wird. Die Messwerte entstehen durch schrittweises Zugeben oder Entnehmen einer definierten Menge an Gas zur bzw. von der Messzelle bei einem bestimmten Druck. Auf diese Weise ist die Bestimmung des gesamten adsorbierten Gases auf der Oberfläche des Feststoffes als Funktion des Druckes möglich. Die **katalytische spezifische (aktives Metall + Oxidträger) Oberfläche** wurde durch **N₂-Adsorption (Physisorption)** bei -196°C und unter Verwendung der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode [69] bestimmt. Die Methode ist eine der am häufigsten benutzten Berechnungsmethoden zur Bestimmung der Oberfläche von Feststoffen und basiert auf der folgenden Gleichung:

$$\frac{1}{W \cdot \left(\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (3.8)$$

W stellt das Gewicht des adsorbierten Gases dar, p_0 den relativen Druck und W_m das Gewicht des Adsorbates, das eine monomolekulare Schicht auf der Adsorbensoberfläche bildet. C ist die BET-Konstante und ist abhängig von der Adsorptionenthalpie der monomolekularen Schicht. Für die Auswertung der Oberfläche wird das Gewicht W üblicherweise bei fünf verschiedenen p/p_0 Verhältnissen („Multipoint“ BET-Methode) gemessen. Es wird eine Auftragung von $1/[W(p/p_0)-1]$ zu p/p_0 erstellt um die Gleichung 3.8 zu linearisieren. Die Steigung und der Achsenabschnitt werden zur Berechnung von W_m benutzt.

Wenn der Platzbedarf der Moleküle des Adsorbates A_{cs} bekannt ist, kann mit der Avogadrozahl N und der molaren Masse des adsorbierten Gases M , die Oberfläche des Festkörpers mittels der folgenden Gleichung gerechnet werden:

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad (3.9)$$

Durch Division von S_t mit dem Gewicht der gemessenen Probe w (**aktives Metall + Oxidträger**) kann **die spezifische Oberfläche S** gerechnet werden:

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (3.10)$$

Um die beschichteten mikrostrukturierten Folien besser zu charakterisieren, wurden die Werte der spezifischen Oberfläche durch **das Oberflächenvergrößerungsverhältnis** (auch Vergrößerungsfaktor OV genannt) dargestellt. Es ist formal definiert als das Verhältnis der gesamten Fläche der Schichten (S_t) zu der geometrischen Oberfläche der Folien, die durch die Beschichtung bedeckt wurde ($S_{geom.}$):

$$OV = \frac{S_t}{S_{geom.}} \quad (3.11)$$

Das gesamte Porenvolumen der Beschichtungen bzw. der Pulver wurde aus der Menge des bei einem bestimmten relativen Druck adsorbierten Stickstoff-Dampfes bei -196°C abgeleitet, in der Annahme, dass die Poren von einem flüssigen Adsorbat gefüllt werden. Das Volumen des adsorbierten Stickstoffs (V_{ads}) wird in das Volumen des in den Poren enthaltenen flüssigen Stickstoffs (V_{liq}) mit der folgenden Gleichung umgerechnet:

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (3.12)$$

P_a und T sind jeweils Umgebungsdruck und Temperatur, während V_m das molare Volumen der adsorbierten Flüssigkeit ($34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für den Stickstoff) bezeichnet.

Die durchschnittliche Porengröße kann anhand der spezifische Oberfläche und des gesamten Porenvolumens abgeschätzt werden. Für die Annahme einer zylindrischen Porengeometrie, wird der durchschnittliche Porenradius (r_p) durch Gleichung 3.13 berechnet:

$$r_p = \frac{2 \cdot V_{liq}}{S} \quad (3.13)$$

Die Poren werden abhängig von ihrer Größe unterschiedlich bezeichnet: Poren mit Öffnungen größer als 50 nm im Durchmesser sind als „Makroporen“ definiert. Poren mit Durchmesser kleiner als 2 nm, werden „Mikroporen“ genannt. Dazwischen befinden sich die sogenannte „Mesoporen“.

Die Berechnung der Größe der Mesoporen erfolgt mittels des Kelvin Radius r_K :

$$r_K = \frac{-2\gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (3.14)$$

γ stellt die Grenzflächenspannung vom Stickstoff beim Siedepunkt dar. Für N_2 , vereinfacht sich Gleichung 3.14 zu:

$$r_K = \frac{4,15}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right)} \quad (3.15)$$

Der Kelvin Radius (r_K) ist der Radius der Pore, in der die Kondensation bei p_0/p stattfindet. Da allerdings Adsorptionen auch an den Wänden der Pore stattfinden und während der Desorption eine dünne adsorbierte Schicht an die Wände der Pore bleibt, wird der Porenradius um die Dicke t der adsorbierten Schicht korrigiert:

$$r_p = r_K + t \quad (3.16)$$

Die Porengrößenverteilung kann u.a. durch die Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Methode [70] aus einem Desorptionsexperiment berechnet werden. Die Methode geht davon aus, dass am Anfang der Analyse alle Poren von Flüssigkeit gefüllt sind und eine physikalisch adsorbierte N_2 -Schicht von der Dicke t auf den Porenwänden sitzt, die nicht zur Flüssigkeit zählt. Durch das durchschnittliche spezifische Porenvolumen (cm^3/g) aus der BJH-Methode kann u.a. die spezifische Oberfläche S (m^2/g) (Gl. 3.10) in m^2/m^3 für den Katalysator berechnet werden.

Die Anzahl der aktiven Zentren der Platinkatalysatoren wurde mittels der **H_2 -Chemisorption** bestimmt. Die Aufnahmekapazität an Wasserstoff bei verschiedenen Adsorptivdrücken und einer Temperatur von 40°C wurde gemessen [71]. Die Aufnahmekapazität stellt die notwendige Menge an Adsorbat (V_m) zur Bildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht dar. Unter Berücksichtigung des Platzbedarfs eines Adsorbensatoms und der Adsorptionsstöchiometrie, kann die Größe V_m für die Berechnung der aktiven Oberfläche und der Dispersion der Metallphase benutzt werden.

Für die Berechnung der aktiven Fläche des Eisenoxid Katalysators (vgl. Kapitel 4.2.3) wurde Ammoniak anstatt Wasserstoff verwendet; die Sorption wurde in dem Fall bei 100°C durchgeführt.

Eine Stöchiometrie von 2, also eine dissoziative Adsorption von H_2 wurde für die Platinproben angewendet. Der ausgewählte Wert der Stöchiometrie für die Adsorption des Ammoniaks an das Eisenoxid wurde mit 1 angenommen. Alle Proben wurden vor der

Analyse bei 120°C entgast. Zusätzlich wurden die mit Platin beschichteten Proben vor der Analyse bei 400°C mit H₂ in-situ im Autosorb-Gerät reduziert.

Die aktive Oberfläche pro Katalysatormasse oder –Volumen (**aktives Metall + Oxidträger**) ergibt sich aus der Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle, der Adsorptionsstöchiometrie und der Querschnittsfläche des Platins. Für die Berechnung der aktiven Oberfläche pro Volumen wird, wie im Falle der Oberfläche S (Gl. 3.10), das durchschnittliche spezifische Porenvolumen (cm³/g) aus der Porengrößenverteilung benötigt.

Die Dispersion der Aktivkomponente (z.B. Platin) ist definiert als Zahl aktiver adsorptionsfähiger Katalysatorzentren (z.B. für H₂) zu der Zahl aller Katalysatoratome:

$$D = \frac{V_m \frac{p}{RT}}{n_{cat} \cdot V_m} \quad (3.17)$$

ist gleich:

$$D = \frac{n_m}{n_{cat} \cdot V_m} \quad (3.18)$$

wo V_m die Adsorptionsstöchiometrie darstellt.

Insgesamt werden drei verschiedene Adsorptionsisothermen bei einer Chemisorptionsmessung bestimmt. Es wird nach chemischer (*strong*-adsorption), physikalischer (*weak*-adsorption) und gesamter (*combined*) Gasaufnahme bei steigendem Druck unterschieden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Charakterisierungsergebnisse wurde ausschließlich die chemische (*strong*) Gasaufnahme betrachtet. Das physikalisch adsorbierte Gas wird entfernt durch schrittweises Abpumpen von Gas nach der Adsorption. Das chemisch adsorbierte Gas ist an der Oberfläche *stark* gebunden, und kann bei geringer Druckabsenkung nicht entfernt werden.

Die Extrapolationsmethode wurde zur Berechnung des Volumens V_m angewendet: drei oder mehr Messpunkte aus dem „plateau“ bzw. „low-slope“ Bereich einer Isotherme werden für

die Berechnung genutzt. Drücke zwischen 40 und 300 mTorr wurden für Pt berücksichtigt: die Oberfläche des Materials ist in diesem Bereich chemisch gesättigt. Eine weitere Anhebung des Druckes führt zu einer Mehrlagen-Adsorption. Da bei $p=0$ keine physikalische Adsorption stattfinden kann, wird durch Extrapolation mit einer Geraden durch den „low-slope“ Bereich zu $p=0$ die chemisorbierte Gasmenge V_m bestimmt.

Nach dem Einsatz mit realen Betriebsgasen (vgl. Kapitel 6), wurden die verwendeten Folien auf eine **Kohlenstoff-Verunreinigung** untersucht. Hierfür wurden **Elementverteilungsanalysen** verschiedener Querschliffe der verwendeten mikrostrukturierten Folien mittels einer **Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)** (Modell JXA-8530F) durchgeführt. Zur Herstellung der Querschliffe wurden Probestücke der mikrostrukturierten Folien abgetrennt und zunächst in Epoxydharz eingebettet, anschließend geschliffen und poliert. Da dieses Einbettmittel stark Kohlenstoffhaltig ist, konnten keine Aussagen über eine Kohlenstoff-Verunreinigung des Katalysators getroffen werden. Daher wurden zwei unterschiedliche Methoden der Aufbringung einer Zwischenschicht vor der Einbettung geprüft:

- Galvanische Ni-Schicht
- Au-Sputterschicht + galvanische Ni-Schicht

In der ersten Methode wurde ein Teil einer Folie herausgetrennt und galvanisch vernickelt. Tabelle 3.1 fasst die für die Vernickelung verwendeten Parameter zusammen:

Tabelle 3.1: Merkmale der galvanischen Vernickelung

Elektrolyt	Nickelsulfamat + Borsäure + Fluortensid
Galvanikzeit	2 h
Stromdichtepotential	0,5 A/dm ²

Schichtdicken im Bereich von 10 bis 15 μm können erreicht werden. Im Fall einer ungenügenden Schichthaftung des Nickels auf den beschichteten Folien, konnte die Anbindung der Ni-Schicht durch ein zusätzliches Sputtern verbessert werden. Dazu wurde das abgetrennte Folienstück in einem Sputtergerät (Sputter SEM Autocoating Unit E5200 mit

Film Thickness Monitor E5500 – Fa. Polaron Equipment Ltd.) mit Gold besputtert. Tabelle 3.2 fasst die Parameter des Sputterns zusammen.

Tabelle 3.2: Merkmale des Sputterns

Material	Gold
Beschichtungszeit	180 s
Schichtdicke	36 nm

In einem zweiten Schritt erfolgt dann wieder die galvanische Vernickelung der Probenoberfläche mit ähnlichen Schichtdicken. Eine Blindmessung der galvanischen Nickel-Schicht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung diente als Referenz für die Kohlenstoffanalyse. Durch die Probennachbereitung mit einer Au-Ni-Schicht konnte außerdem die Haftung der hergestellten Beschichtungen beim Abschleifen verbessert werden.

Darüber hinaus wurden genauere Untersuchungen mittels **Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS oder X-ray PSE)** zur Kohlenstoff-Verunreinigung der Folien nach dem Einsatz mit Realgasen durchgeführt. Dafür kam eine spezielle Mikrosonde des Fraunhofer Instituts IWM – Pfinztal zum Einsatz, die einen sehr kleinen XPS-Messbereich ($\sim 100 \mu\text{m}$ Strahlungsdurchmesser) ermöglichte. Dadurch wurde eine Analyse der **Kohlenstoffkonzentrationen** nicht nur auf den Stegen der mikrostrukturierten Kanäle oder auf ihren Querschliffen, sondern auch am Boden des $200 \mu\text{m}$ breiten Mikrokanales möglich. Nachdem die Oberfläche der Folien mit einem Argon Ionenstrahl von Adsorbaten befreit war, wurden die atomaren Spezies an der Folie mit Photonen bestrahlt. Eine Ausstrahlung von Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie konnte dadurch verursacht werden. Die Messung dieser Energie führte zur Bestimmung der Bindungsenergie der verschiedenen Atome und dadurch zur Erkennung des chemischen Ursprungs der Elektronen. Durch sukzessives Abtragen der Oberfläche der Folien durch den Ar-Ionenstrahl, wurden die C-Konzentrationen bei 4 verschiedenen Tiefen (Oberfläche, 10, 100 und 200 nm Tiefe) bestimmt.

3.4 Reaktordesign und Mikrostruktureigenschaften

3.4.1 Reaktorkonzept

Die Entwicklung einer neuen Reaktortypologie für die Wassergas-Konvertierungsreaktion, die die Betriebsanforderung von Drücken bis 50 bar und Temperaturen zwischen 300 und 600°C (siehe Kapitel 1.2 und 3.8) gewährleisten könnte, war ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. Für diese Aufgabe standen die vielfältigen Erfahrungen, die in der Fertigung von Mikrostrukturreaktoren in der Vergangenheit gesammelt werden konnten zur Verfügung. Zu diesen Erfahrungen gehören beispielsweise die Durchführung der Reformierung von Kohlenwasserstoffen zur H₂-Erzeugung, oder die Aufarbeitung vom Reformat durch Wassergas-Konvertierungsreaktion, sowie die selektive Oxidation von CO [51]. Im Bereich des Versuchstands konnte ebenso auf frühere Arbeiten [71] zurückgegriffen werden.

Die Möglichkeit sowohl beschichtete Mikrostrukturen als auch Katalysatorschüttungen testen zu können, stellte eine der wichtigsten Anforderungen des neuen Reaktors dar. Der Katalysatorwechsel sollte vereinfacht werden, um ein möglichst breit ausgelegtes Katalysatorscreening durchführen zu können. Aufgrund dieser ersten Bedürfnisse, wurde ein Klemmreaktor entwickelt, der zur Katalysatoruntersuchung und Parametervariation konzipiert wurde. Dessen Aufbau ist in Abbildung 3.2 als Explosionsbild zu sehen.

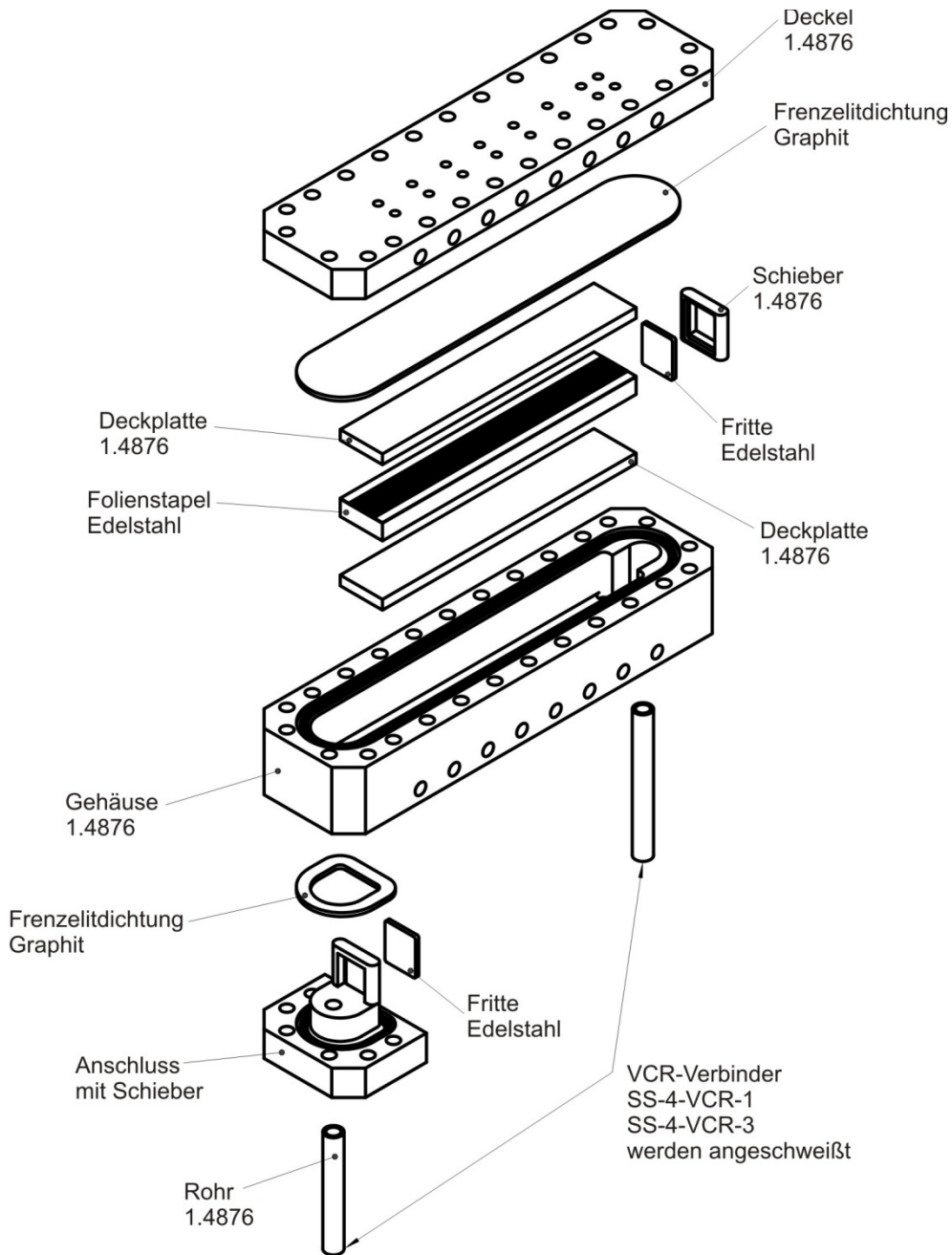


Abbildung 3.2: CAD-Explosionsbild des Reaktors.

Anhand dieser Explosionszeichnung ist ein Überblick über die unterschiedlichen Einzelteile (vom Hauptgehäuse bis auf den Folienstapel), die den Reaktor bilden, möglich.

Der Reaktor ist aus Nicrofer 3220H, einer speziellen Nickel (30%)-Eisen (51%)-Chrom (19%) Mischlegierung realisiert worden. Mit einem Anwendungstemperaturbereich, laut Werkstoffblatt, zwischen 600 und 950°C zeichnet sich das Nicrofer 3220H durch eine gute Zeitstandfestigkeit und eine metallurgische Stabilität im Langzeiteinsatz bei hohen Temperaturen aus. So konnte dem Reaktor die gewünschte Druckfestigkeit bei Temperaturen

um die 600°C verliehen werden. Außerdem, wie auch in Kapitel 4.4 beschrieben ist, wies das Nicrofer im Laufe der Aktivitätsstudien [72] eine sehr geringe Neigung zur Katalyse der Kohlenstoffbildung auf.

Wie man in Abbildung 3.2 feststellen kann, wurde der Reaktor im Vergleich mit vorherigen Apparaten [71] relativ schmal konzipiert: das Hauptgehäuse weist eine Länge von 225 mm und eine Breite von nur 60 mm auf, sodass 25 mm breite Reaktionsfolien (vgl. 3.4.2) im Gehäuse eingebaut werden können. Die große Länge der Kanäle (Abb.3.6) und Schlitze (Abb. 3.7) soll eine Rückvermischung, bzw. einen axialen Stofftransport in der Strömungsachse bei hohen Drücken vermeiden. Bei den sehr kleinen Gasgeschwindigkeiten, die in den Untersuchungen auftreten, kann so der Beitrag der Diffusion im Kanal und vor allem in der Katalysatorschüttung in axialer Richtung ausgeschlossen werden. Dieser Auslegung liegen Abschätzungen zur radialen (siehe Gleichung 2.6) und axialen (Gleichung 2.7) Zeitkonstante molekularer Diffusion, in Relation zur hydrodynamischen Verweilzeit (Gleichung 2.5) in den Mikrokanälen zugrunde. Da in den Mikrostrukturen eine laminare Strömung vorherrscht, wird die Diffusion zu einem wichtigen Transportmechanismus.

In Abbildung 3.3 werden die Außenmaße des Reaktors, die Anordnung der unterschiedlichen Teile in geklemmtem Zustand, sowie der Einfüll-Bereich für Katalysatorpulver gezeigt.

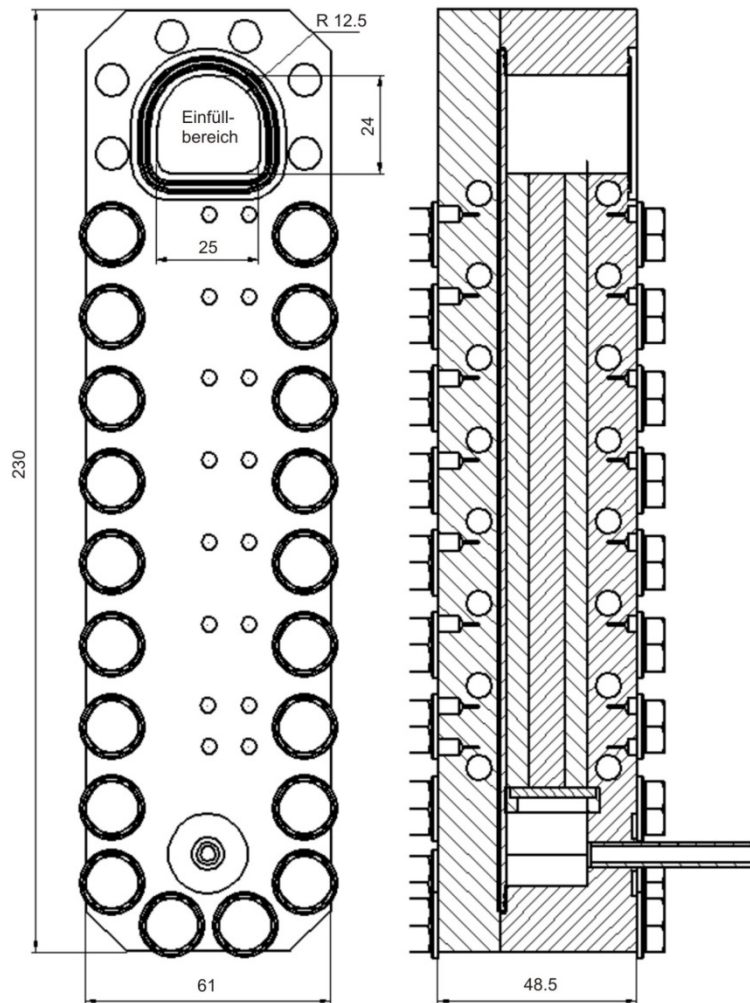


Abbildung 3.3: CAD (Frontalansicht und Schnitt) vom Reaktor inkl. Außenmaße in [mm].

Wie in Abbildung 3.2 und 3.3 zu erkennen ist, wurde der Reaktor mit einem zusätzlichen Flansch an der Gaseintrittsseite konstruiert. Der Flansch sollte im Falle einer Katalysatorschüttung erlauben, dass das Pulvermaterial in die bereits geklemmten Folien eingefüllt werden kann.

In Abbildung 3.4 ist eine Aufnahme des Reaktors im auseinandergebauten Zustand gezeigt: zusammen mit den mit Kanälen strukturierten Folien und den Graphitdichtungen sind auch zwei Ausgleichelemente (Deckplatten) zu erkennen, die zu einer Verminderung der benötigten Folienanzahl benutzt werden können. Dank dieser Elemente, die in zwei unterschiedlichen Größen (5,5 und 7,75 mm) aus Nicrofer realisiert worden sind, wurde es

möglich Verweilzeitvariationsuntersuchungen durchführen zu können. Hierzu dienten ebenso Blindfolien (ohne Mikrostruktur), die in unterschiedlicher Dicke (von 0,1 bis 0,3 mm) verbaut wurden.

Wie in Abbildung 3.3 gut zu erkennen ist, befinden sich im Reaktorgehäuse auch Bohrungen für Heiz- und Thermoelemente, da, bei dieser Baugröße, die erzeugte Reaktionswärme zu gering wäre um den Reaktor und die Reaktion autotherm zu betreiben. Die Temperatur kann mit Hilfe von 16 Heizpatronen mit je einer Leistung von 300 W bis zu 750°C eingestellt werden. Diese sind über 6 Thermoelemente an Ober- und Unterseite des Reaktors geregelt. Zudem werden auch die Temperaturen des Gases an Reaktoreingang und -Ausgang durch zwei zusätzliche Thermoelemente gemessen. Eine Überprüfung der Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors konnte aufgrund der für die hohen Betriebsdrücke notwendigen Bauweise nicht durchgeführt werden. Entsprechend der Berechnungen und Experimente [71], die für ähnliche Bauteile und Materialien gemacht wurden, sind Temperaturgradienten im Folienstapel aufgrund der Werte von freiwerdender Enthalpie pro Reaktionsvolumen bzw. Folienvolumen jedoch auszuschließen.

Zur thermischen Isolierung des Apparats wurde ein keramisches Material von der Firma Promat verwendet. Dieses Material verfügt über eine außergewöhnliche niedrige Wärmeleitfähigkeit ($0,109 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), die ihm die Möglichkeit verleiht Temperaturgradienten zwischen Außen- und Innenwand bis zu 700°C gewährleisten zu können. Aufgrund der maximalen lieferbaren Gesamtdicke des Materials (ca. 110 mm) und durch Abschätzung des Wärmeübergangskoeffizient α für freie Konvektion an Körpern, wurde eine Außenwandtemperatur ϑ_0 für das Isolierungsmaterial von ca. 100°C bei einer Außenreaktorwandtemperatur ϑ_i von 500°C abgeschätzt. Die Berechnungen wurden sowohl für vertikale als auch für horizontale Flächen durchgeführt. Der gefundene Wert für die Außenwandtemperatur erlaubte den Einsatz dieses Materials. Diese Abschätzungen unterliegen der Voraussetzung, dass die Wärmestromdichte q , die durch die Wand des Materials via Wärmeleitung übertragen wird, an die umgebende Luft vollständig abgegeben wird (siehe Gleichung 3.19). Für die Berechnungen wurden die für das keramische Material angegebenen Wärmeleitfähigkeit λ_m und eine Wanddicke s_m von ca. 5 cm (nach Erzeugung eines Negativdruckes des Reaktors in das Isolationsmaterial) verwendet.

$$q = \alpha * (\vartheta_0 - \vartheta_u) = \frac{\lambda_m}{s_m} * (\vartheta_i - \vartheta_0) \quad (3.19)$$

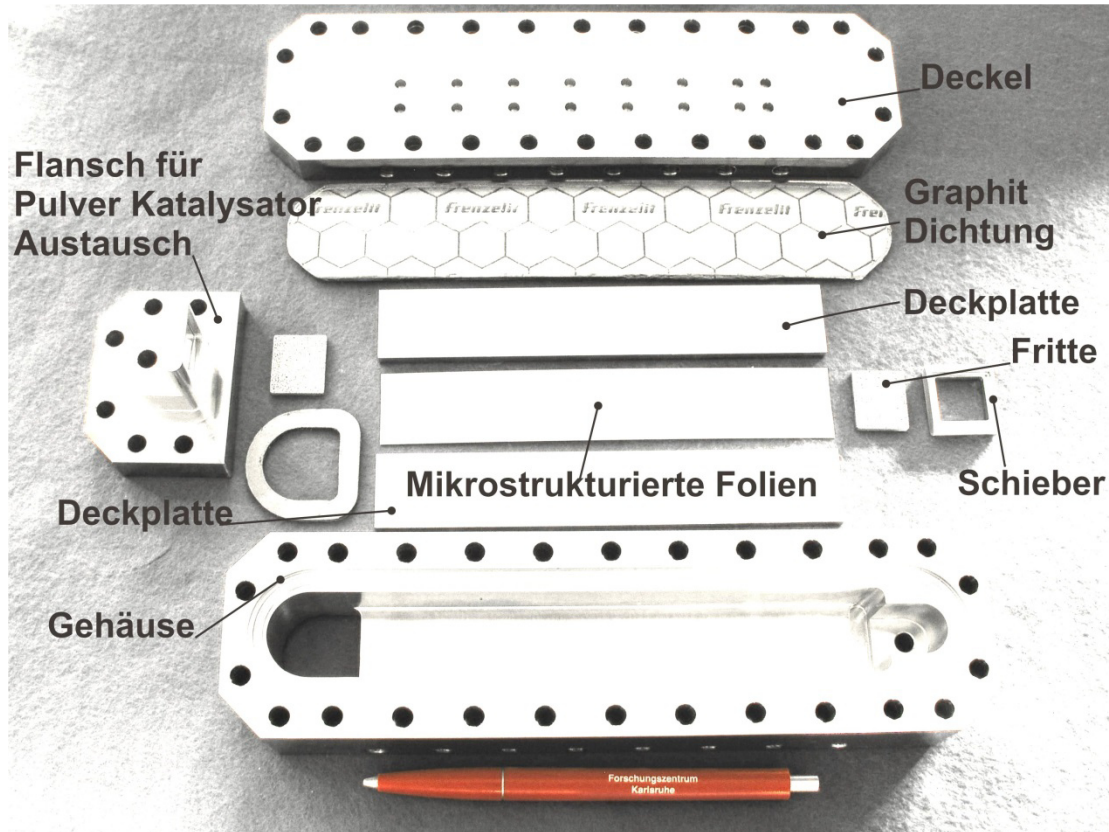


Abbildung 3.4: Aufnahme des Reaktors im auseinandergebauten Zustand.

Während der Realisierung stellte sich vor allem die Abdichtung des Apparats bei den gewählten Durchflüssen von 0,46 bis 1,4 NI/min als Herausforderung dar. Bei Betriebsbedingungen von Drücken bis 50 bar und Temperaturen bis 500°C ist allein Graphit als Dichtungsmaterial geeignet. Zur Abdichtung wurde ein Dichtungswerkstoff aus expandiertem Graphit (novaphit-VS von Firma Frenzelit) mit einem Reinheitsgrad von 99% verwendet, ohne Gewebe und mit einer Dicke von 2 mm. Vorherige Erfahrungen mit anderen Apparaten, die ebenfalls mit diesem Graphit abgedichtet wurden zeigen, dass im besten Falle eine minimale Heliumleckrate von 10^{-6} mbar*l/s (die der inneren Permeationsrate des Graphits entspricht) erreicht werden kann.

Nach der ersten Montage des Apparates, wies der Reaktor eine He-Leckrate von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar*l/s auf. Aufgrund der geringen Dichtwirkung des Graphits mussten daher Flansch, Hauptgehäuse, sowie alle Schneidkanten des Reaktors optimiert werden, um eine

ausreichende Dichtigkeit bei 50 bar zu gewährleisten. Effektiv sollten nicht mehr als 5% des Gesamtvolumenstroms verloren gehen, was im Extremfall von 0,46 NI/min Gesamtdurchsatz nur 23 Nml/min entspricht. In den beweglichen Flansch des Gaseintritts und in den Hauptdeckel wurden daher nachträglich jeweils 0,6 und 0,5 mm tiefe Absätze eingefräst, da eine optimale Dichtigkeit nur erreicht werden kann, wenn die Graphitdichtung auf ca. 50% seiner ursprünglichen Dicke zusammengedrückt wird. Außerdem wurden die Dichtlippen (siehe Abbildung 3.5) am Einfüllbereich, sowie jene an der Seite des Hauptdeckels, deren Höhe ursprünglich 0,7 mm betrug, jeweils um 0,3 mm abgefräst. Dadurch wurde eine Verbreiterung der Anpressfläche aller Dichtlippen erreicht.

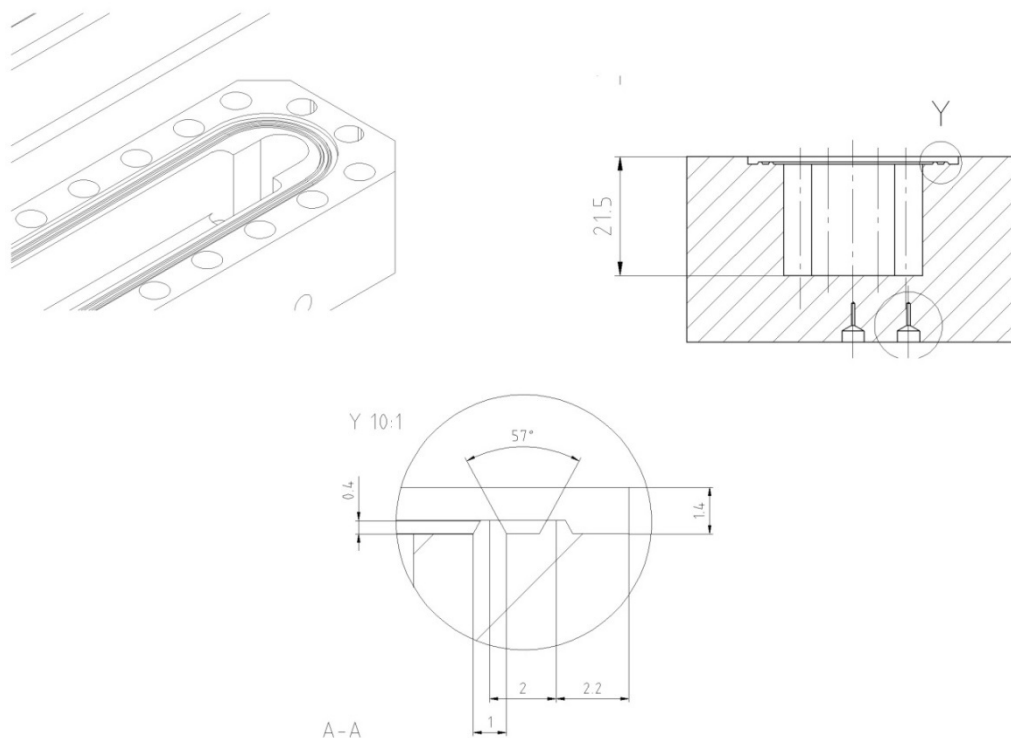


Abbildung 3.5: Dichtlippen-Detail.

Beim nachfolgenden Dichtigkeitstest unter Raumtemperatur und mit 30 bar Heliumfüllung des Reaktors, wurde an einem Gas-Überdruckteststand der Druckabfall des Reaktors gemessen. Durch die Optimierung wurde ein maximaler Druckabfall von $3E^{-03}$ bar pro Stunde bei 30 bar erreicht, was auf Basis des freien Reaktorvolumens von 100 ml und 50 bar sowie einem Gesamtvolumenstrom von 0,46 NI/min, einem Volumenverlust von 0,1% entspricht. Somit kann ein Einfluss des Gasverlustes auf die Verweilzeit im Reaktor ausgeschlossen werden. Eine Dichtigkeitsprüfung des Reaktors wurde regelmäßig auch im Betrieb unter

500°C und 50 bar Helium, mittels eines Leckagemessgerätes durchgeführt. Außerdem wurde regelmäßig die Abweichung des gemessenen Istwerts zu dem eingegebenen Sollwert des Volumenstroms zur Überprüfung der Dichtigkeit im Betriebszustand benutzt.

3.4.2 Mikrostrukturierte Folien

Wie in der Beschreibung der Präparationsmethoden der unterschiedlichen Katalysatoren (siehe Kapiteln 3.2.3-3.2.4) und der Auslegung des Labormoduls (Kapitel 3.4.1) angedeutet, wurden zwei verschiedene Mikrostrukturen für diese Arbeit verwendet.

Beide Folientypen haben zur Anpassung ans Gehäuse des Reaktors die gleichen Außenmaße: 25 mm Breite und 150 mm Länge. Die Gesamtdicke der Folien ist 0,3 mm für die Folien mit Mikrokanälen und 0,4 mm für die Folien mit einer Mikrosäulenstruktur.

Alle Folien wurden im Gegensatz zu dem Labormodul, das wie bereits erwähnt aus Nicrofer gebaut wurde aus Edelstahl 1,4404 produziert. Grund dafür ist zuerst die leichtere Verarbeitung des Edelstahls beim Sägen und Ätzen. Gleichzeitig, wie in Kapiteln 3.2.3 und 3.2.4 beschrieben ist, erlaubt eine Temperierung vom Edelstahl bei Temperaturen um die 500°C die Bildung einer dünnen Chromoxidschicht auf der Fläche der Mikrostrukturen [51]. Diese verbessert die Haftung der Beschichtungen und verhindert nachweislich die Entstehung von Kohlenstoffablagerungen auf den Strukturen des Mikrofestbetts während der Versuche.

In Abbildung 3.6 sind die Folien mit Mikrokanälen dargestellt. Die Folienstruktur wurde durch Sägen hergestellt und die Geometrie ließ eine hervorragende Beschichtung mit den Solen zu.

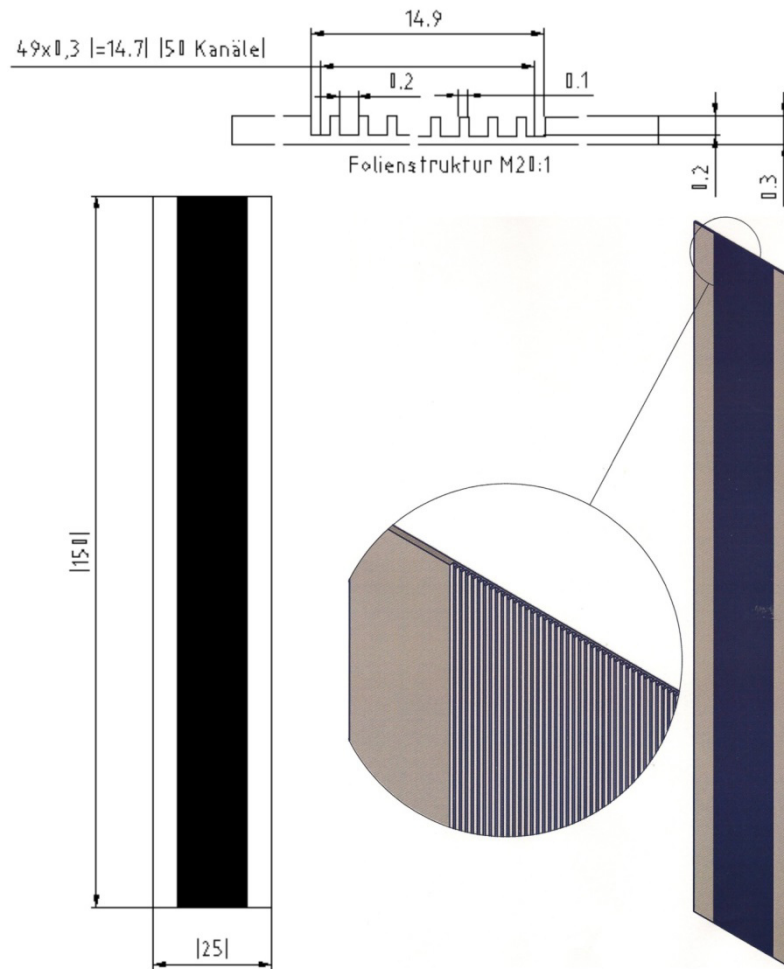


Abbildung 3.6: CAD der Folien mit Mikrokanälen mit Außenmaß und Strukturdetails.

In das Labormodul können bis zu 30 Stück dieser Folien eingepasst werden. Bei dieser Stapelhöhe beträgt das Gesamtvolumen der Folien 33 ml. Mit der in Abbildung 3.6 dargestellten Strukturgröße, kann ein Maximalreaktionsvolumen von 9 ml durch die Mikrokanäle erreicht werden.

Die 0,4 mm dicken Folien für das Mikrofestbett wurden durch Ätzen hergestellt. Eine Folie trägt 1029 Mikrosäulen (siehe Abbildung 3.7). Die Säulen besitzen einen Durchmesser von 800 μm und eine Höhe von 400 μm . Aufgrund des 800 μm großen Abstandes zwischen den Säulen (der den Hohlraum für die Füllung bildet) ergibt sich ein Leerraum von ca. 50%. Das Hohlraumvolumen einer Folie sind ca. 0,65 cm^3 . Anhand dieses Volumens wurden aus der eingebrachten Masse die Schüttungsdichten für die Pulverkatalysatoren berechnet. Die mikrostrukturierten Säulen leisten aufgrund der versetzten Anordnung eine mechanische

Stabilität für die Schüttung und verbessern gleichzeitig den Wärmetransport während der chemischen Reaktion durch den Folienstapel.

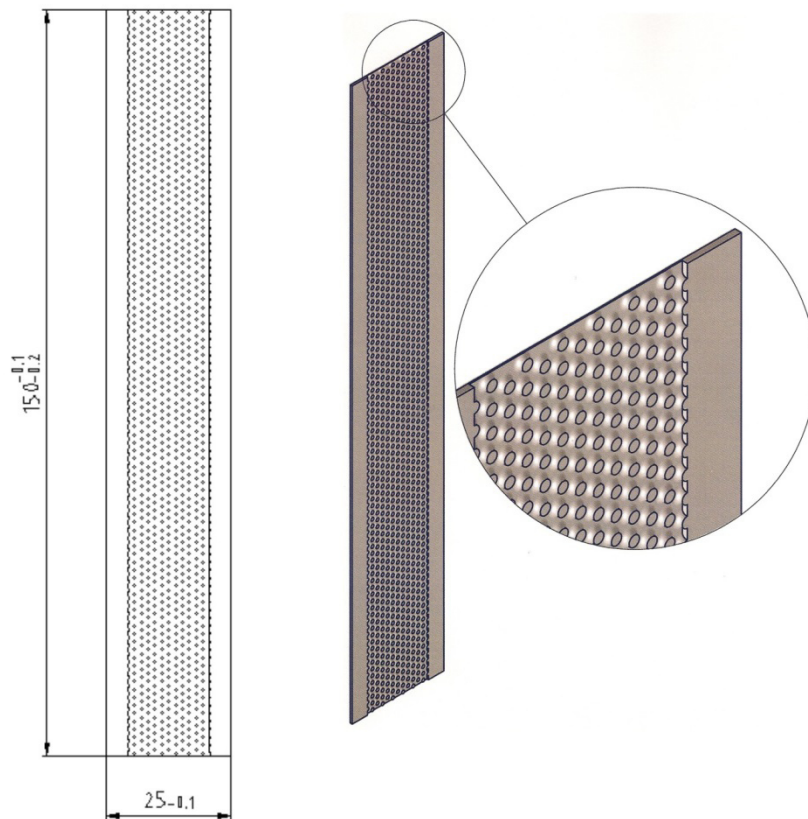


Abbildung 3.7: CAD der Folien mit Mikrosäulen mit Außenmaß und Strukturdetails.

Die wichtigsten Merkmale der in dieser Arbeit verwendeten Mikrostrukturen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die geometrische Oberfläche ist im Fall der Mikrokanäle die Summe aus Kanalboden, Kanalwänden und Oberseiten der Stege: es stellt die durch die Katalysatoren beschichtete Fläche dar. Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied zwischen den zwei Varianten in Bezug auf Folienzahl und integrierbare Katalysatormasse. Im Falle sehr aktiver und temperaturempfindlicher Katalysatoren, die in Form von dünnen Schichten auf die Strukturen aufgebracht werden, könnten die Mikrokanäle die bessere Wahl sein. Hingegen wäre das Mikrofestbett für wenig aktive und schneller deaktivierende Katalysatoren

geeigneter, da in diesem Fall die Volumenausnutzung des Katalysators günstiger wäre und ein leichter Katalysator austausch möglich wäre.

Tabelle 3.3: geometrische Daten der mikrostrukturierten Stapel

Geometrische Größen der mikrostrukturierten Folien	Mikrokanäle	Mikrosäulen
Kanalbreite / Spaltenbreite (μm)	200	800
Kanaltiefe / Säulenhöhe (μm)	200	400
Stegbreite / Säulendurchmesser (μm)	100	800
Kanal- / Säulenanzahl pro Folie	50	1029
Folienlänge (mm)	150	150
Folienbreite (mm)	25	25
Geometrische Oberfläche einer Folie (mm^2)	5235	2171,5
Folienanzahl im Reaktor	14	2
Stapelhöhe (mm)	4.2	0.8
Leervolumen pro Folie (mm^3)	300	650
Gesamte Beschichtungsmasse / Maximale Pulvermasse (g)	0,2	2

3.5 Mikrodüse

Aufgrund der hohen Betriebsdrücken und der relativ geringen Volumenströmen, die für die Reaktion verwendet wurden (siehe Kapitel 3.8), stellte die Dosierung und die Verdampfung der erforderlichen Wassermenge eine Herausforderung dar. Gemäß den Fortschritten von früheren Arbeiten [71], und auf Basis der Mikrostrukturtechnik wurde eine Mikrodüse zum Versprühen und anschließend Verdampfen des Wassers entwickelt (siehe Abbildung 3.8). Die Düse wurde in einen $\frac{3}{4}$ Zoll VCR-Anschluss der Firma Swagelok eingeschweißt, um eine ausreichende Druckfestigkeit bei Drücken bis zu 50 bar zu gewährleisten. Eine mehrmalige Reinigung der internen Mikrostrukturen sollte auch ermöglicht sein.

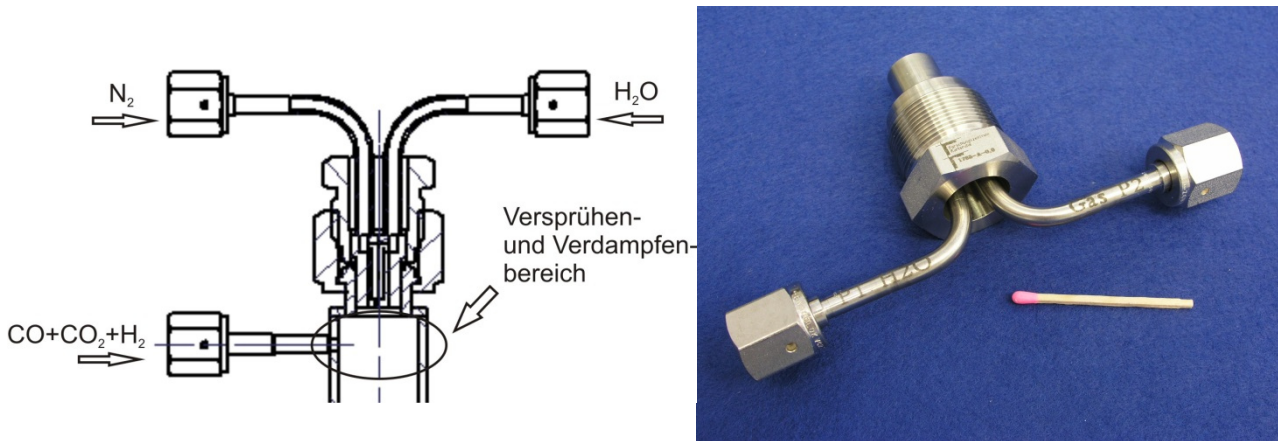


Abbildung 3.8: Mikrodüse: links CAD-Aufzeichnung der innerlichen Struktur der Düse und seines Gehäuses und rechts eine Aufnahme des Bauteils.

In der neu entwickelten und hochdrucktauglichen Mikrodüse wird der für die Wassergas-Konvertierungsreaktion als interner Standard verwendete Stickstoffstrom (10% vom gesamten Volumenstrom) durch eine Bohrung von 200 μm in einen Mikrokanal dosiert, in dem der Wasserstrom fließt. Am Ende des Mikrokanals, der eine Tiefe von 40 μm und eine Breite von 100 μm besitzt, werden das Wasser und der Stickstoff als Zweiphasenstrom in einem warmen Strom aus CO, CO₂, und H₂ versprüht (siehe Abbildung 3.8). Das Prinzip, mit dem eine homogene und pulsationsfreie Verdampfung möglich ist, wird in der Schemazeichnung von Abbildung 3.9 verdeutlicht. Der innere Aufbau und die Strukturierung des Bauteils mit dem Mikrokanal für H₂O und der Zuführungsbohrung für N₂ sind ebenfalls dargestellt.

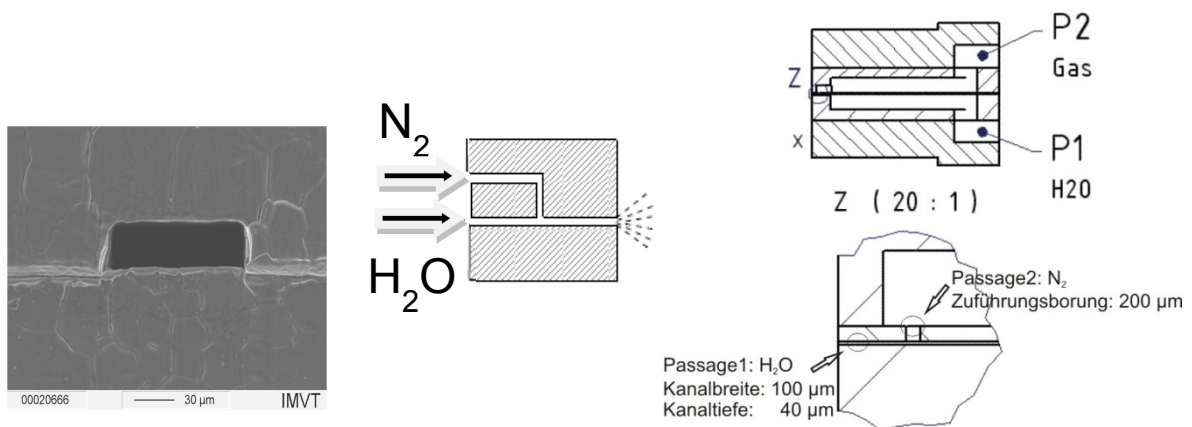


Abbildung 3.9: Mikrodüse: links schematische Zeichnung des Funktionsprinzips und REM-Aufnahme des Kanalaustritts und rechts CAD-Details der N₂ und H₂O-Zuführung.

Die Düse sowie der Flüssigkeitsregler (ein LFC der Firma Brooks, siehe Kapitel 3.6) wurden für einen flüssigen Wasserstrom zwischen 100 und 500 $\mu\text{l}/\text{min}$ ausgelegt. Unter Berücksichtigung des Verdrängungsvolumens, das sich durch die Zuführungsbohrung und den Mikrokanal ($40 \times 100 \times 200 \mu\text{m}^3$) ergibt, hängt die Tropfenfrequenz der Düse von der Zeit zur kompletten Auffüllung dieses Volumens ab. Bei einem Wasserstrom zwischen 100 und 500 $\mu\text{l}/\text{min}$ ergibt sich eine Tropfenfrequenz von 2000 bis 10375 Hz. Vorversuche der Qualität des Sprays wurden durch Einsprühen des Mediums an Luft durchgeführt. Abbildung 3.10 zeigt den Sprühkegel des Wassers durch die Mikrodüse.

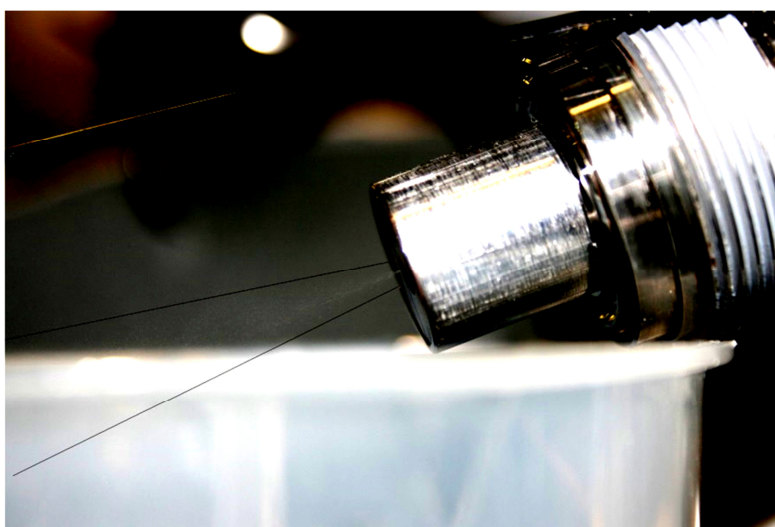


Abbildung 3.10: Mikrodüse: Sprühkegel des Wassers.

Beobachtungen während der Inbetriebnahme einer vergleichbaren Düse mit Hexadecan hatten gezeigt, dass ein um 30° nach unten geneigter Düseneinbau der Tropfenbildung am Austritt entgegenwirkt [71]. Dies hat sich auch in den Vorversuchen zur Spraybildung mit Wasser bestätigt. Die Bildung eines feinen Sprays wurde durch Schräglage begünstigt.

Druckverlustmessungen, durchgeführt mit einem Stickstoffstrom von 0,3 l/min, zeigten sowohl auf der N_2 -Passage als auch der H_2O -Passage einen relativ hohen Druckverlust mit maximalen Werten von 9 bis 9,5 bar. Diese Werte wurden als Referenz für die Überprüfung einer erfolgreichen Reinigung der Düse verwendet.

Zu Anfang stellte eine von Kalkablagerung verursachte Verstopfung der Düse ein beträchtliches Problem dar. Nur eine präzise Einstellung der Verdampfungstemperatur und die Verwendung hochgereinigten Wassers konnten die Bildung solcher Ablagerungen vermindern. Um die Temperatur der Verdampfung besser zu kontrollieren, wurden die

Rohrleitungen des Eintritts von CO, CO₂ und H₂ und der Verdampfungsbehälter (Abbildung 3.11) getrennt beheizt. Das ermöglichte eine präzisere Kontrolle der Temperatur des Gehäuses der Mikrodüse, die unter der Siedetemperatur der angewendeten Wasserkonzentration bleiben sollte, um eine vorzeitige Wasserverdampfung im Kanal und dadurch auch die Bildung von Kalkablagerung vermeiden zu können.

So konnten z.B. bei Änderungen der Temperatur des Gehäuses deutliche Schwankungen des Druckverlusts der Düse beobachtet werden. Diese Schwankungen wurden durch einen Phasenübergang zwischen Wasser und Wasserdampf und die darauffolgende Erhöhung des Volumenstromes verursacht.

Hilfreich war außerdem die Messung der Temperatur des CO-CO₂-H₂-Gemisches am Austritt der Düse und der Gasmischung am Ausgang des Verdampfungsbehälters durch zwei zusätzliche Thermoelemente. Dadurch wurde eine Überwachung der Temperaturen im Sprüh- und Verdampfungsbereich ermöglicht.

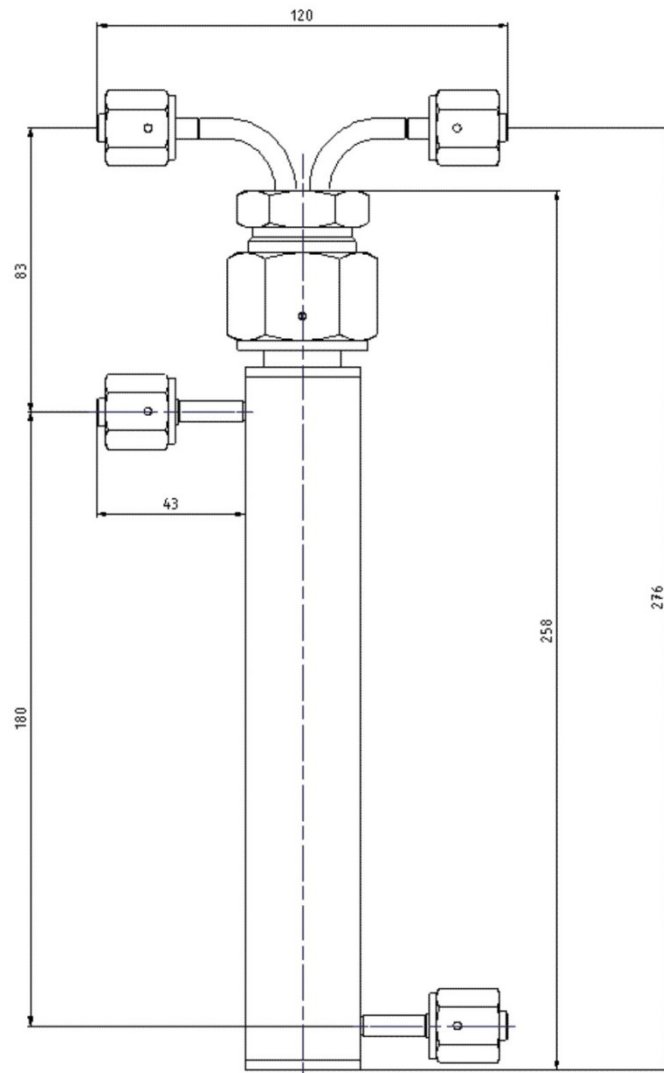


Abbildung 3.11: Mikrodüse: Zusammenbau mit Verdampfungsbehälter inkl. Außenmaße in [mm].

Vorversuche über die Verdampfung des Wassers bei unterschiedlichen Drücken mittels der oben beschriebenen Mikrodüse, wurden am Anfang dieser Arbeit durchgeführt. Anhand der Messungen des Wasserpartialdruckes am Ausgang der Anlage durch die Gaschromatographie (siehe Kapitel 3.7), stellte sich heraus, dass bis zur Konstanz des Wasserdampfstromes über die Mikrodüse ca. eine Stunde benötigt wird. Diese lange Einschwingphase ergibt sich aufgrund des sehr geringen Wasserstroms und der benötigten thermischen Systemstabilität [71]: es muss sich zunächst eine gleichmäßige Wasserdampfkonzentration im System einstellen, um eine pulsationsfreie Verdampfung in Gasstrom zu ermöglichen.

3.6 Versuchsstand

Die wesentlichen Bestandteile des Versuchsstandes für die Untersuchung der Wassergas-Konvertierungsreaktion in den mikrostrukturierten Reaktoren sind in Abbildung 3.12 vereinfacht dargestellt. In Anhang A.1 und A.2 ist ein detaillierteres Fließbild und eine Foto der Versuchsanlage gezeigt.

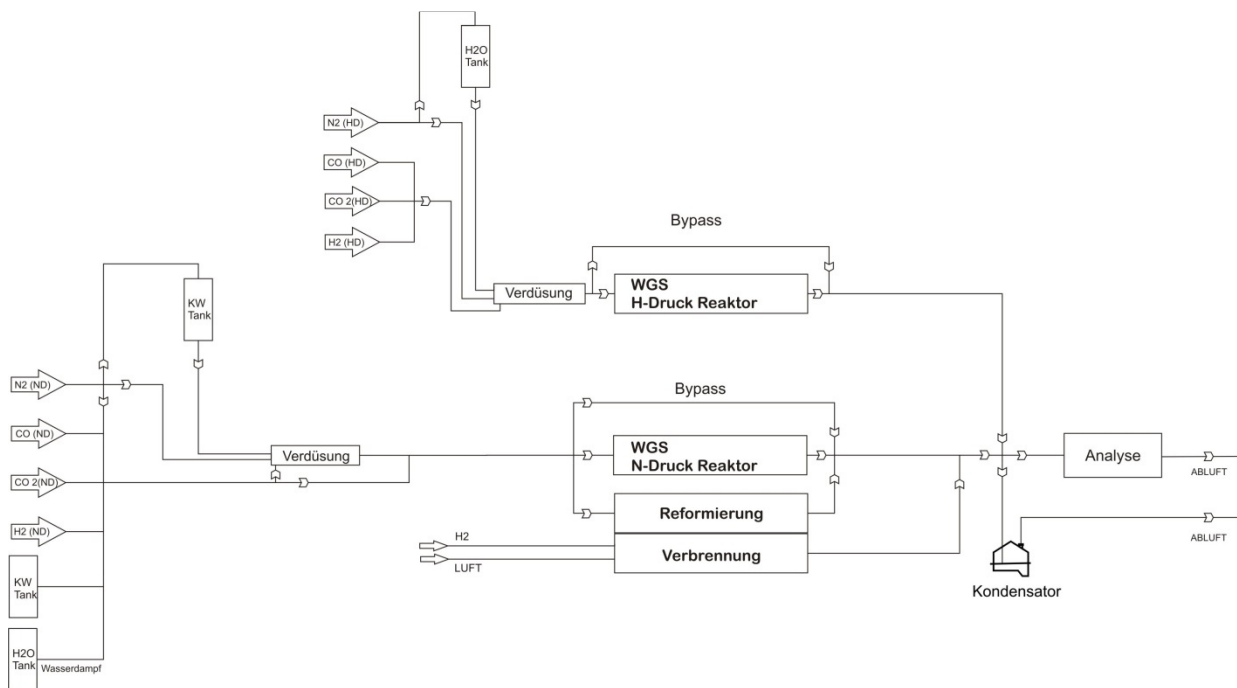


Abbildung 3.12: Vereinfachte Darstellung des Versuchsstandes für die CO-Konditionierung in Mikroreaktoren.

Wie man der Abbildung 3.12 entnehmen kann, war eine Testanlage für Dieselreformierung bei Umgebungsdruck (ND – Normaldruck) bereits vorhanden [71]. Sie diente als Ausgangspunkt für die Umrüstung für die Hochdruckuntersuchungen (HD - Hochdruck). Die Umrüstung besteht aus folgenden hinzugefügten Komponenten:

- **Eine Hochdruckdosierung für die gasförmige Edukte sowie für das notwendige Wasser:** die gasförmige Eduktodosierung und die Dosierung von Kalibriergasen erfolgte durch Massendurchflussregler der Firma *Brooks* (Serie 5850S): zwei Regler für einen maximalen Volumenstrom von 300 Nml/min wurden für die Dosierung von CO_2 und N_2 verwendet. Zwei Regler mit einem maximalen Durchsatz von jeweils 700 und 400 Nml/min wurden für CO und H_2 eingesetzt. Für die Dosierung der notwendigen Menge Wasser wurde einen Flüssigkeit-Durchflussregler der Firma

Brooks (Modell Flomega™) verwendet. Der Regler ist auf einem maximalen Durchsatz von 30 g/h Wasser ausgelegt. Stickstoff wurde genutzt um einen Druckpolster in den Wasserbehältern aufzubauen (siehe schematische Darstellung in Anhang A1). Das mit Druck beaufschlagte Wasser wurde mittels des Flomega Durchflussregler zu der hochdrucktauglichen mikrostrukturierten Düse (siehe Kapitel 3.5) dosiert. Die homogene und pulsationsfreie Verdampfung des Wassers bzw. die Vermischung des Dampfes mit den restlichen Eduktgasen fand in der Düse statt.

- **Ein neues Reaktortableau für eine zweistufige Druckregelung:** mit Hilfe von zwei Druckregelventilen (pneumatisches Stellventil Typ 80337 IP) der Firma *Flowserve* konnten zwei unterschiedliche Druckbereiche (5-10 bar_(g) und 10-50 bar_(g)) eingestellt werden. Sämtliche Rohleitungen nach der mikrostrukturierten Düse und vor den Druckregelventilen wurden auf Temperaturen von 250°C temperiert und nach außen hin isoliert, um jegliche Kondensation des Wasserdampfes auch bei hohen Betriebsdrücken zu vermeiden. Entsprechende Hochtemperaturventile wurden für die Absperrung der Leitungen bzw. für das Betreiben der Bypass-Leitung um den Hochdruck-Hochtemperatur Konvertierungsreaktor verwendet.
- **Die ursprünglich vorhandene Analytik,** bestehend aus einem Gaschromatograph, **wurde umgebaut und verbessert.** Mittels einer Saugpumpe wurde aus dem Konditionierungsprodukt eine Gas-Probe in den Gaschromatograph gezogen und analysiert, während das restliche Abgas, nach einer Entfeuchtung, in die Abluft ging.

Die Steuerung der Anlage erfolgte für die gasförmigen und flüssigen Edukte per Hand. Gas- sowie Wasserflüsse, Druck und Temperaturen konnten mit Hilfe eines LabView-Programms überwacht, geregelt und gespeichert werden.

3.7 Analytik

Die Analyse der gasförmigen Produkte aus der Wassergas-Konvertierungsreaktion fand in einem Gaschromatograph 6890 (GC) der Firma Agilent Technologies statt. Der GC war mit einer Chemstation Software ausgestattet.

Zur Analyse von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, des Wasserdampfes sowie der Kohlenwasserstoffe (Methan und leichtsiedende

Kohlenwasserstoffe (C₂+)) wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) und ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet. Als Trägergas wurde Argon benutzt. Stickstoff wurde als interner Standard für die Auswertung herangezogen (siehe Kapitel 3.8.4).

Tabelle 3.4: Spezifikationen der verwendeten Säulen im Gaschromatograph.

Säule	Länge	Durchmesser	Filmdicke	Temperaturbereich
HP-PlotQ	30 m	530 µm	40 µm	-60 bis 250°C
HP-Molsieb	30 m	530 µm	25 µm	-60 bis 300°C

Eine PlotQ- und eine Molsiebsäule wurden für die Auftrennung der Stoffe genutzt (siehe Tabelle 3.4). Auf der PlotQ-Säule können Komponente wie Wasserdampf, Kohlendioxid und leichtsiedende Kohlenwasserstoffe aufgetrennt werden. Die Molsiebsäule ermöglicht die Separation und die Analyse der Permanentgase.

In Abbildung 3.13 ist eine schematische Darstellung der Verschaltung der Säulen, Detektoren sowie Injektor und Schaltventilen des Gaschromatographen gezeigt. Die Säulen wurden so miteinander verschaltet, dass sie nacheinander durchströmt werden konnten. Ventil 1 und 2 wurden für die Untersuchungen dieser Arbeit genutzt. Ventil 1 wurde verwendet, um die in der Probeschleife (1 ml) gesammelte Gasprobe auf den GC aufzugeben. Ventil 2 wurde zur Schaltung der Molsiebsäule genutzt: die Molsiebsäule musste vor Stoffen wie CO₂, Wasser und Kohlenwasserstoffen geschützt werden. Dafür wurden die von der PlotQ-Säule nicht getrennten Komponenten (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Methan) am Anfang jeder Analyse auf der Molsiebsäule geparkt. Ventil 3 diente der Trennung und der Analyse von schwersiedenden Kohlenwasserstoffen in vorherigen Untersuchungen [71].

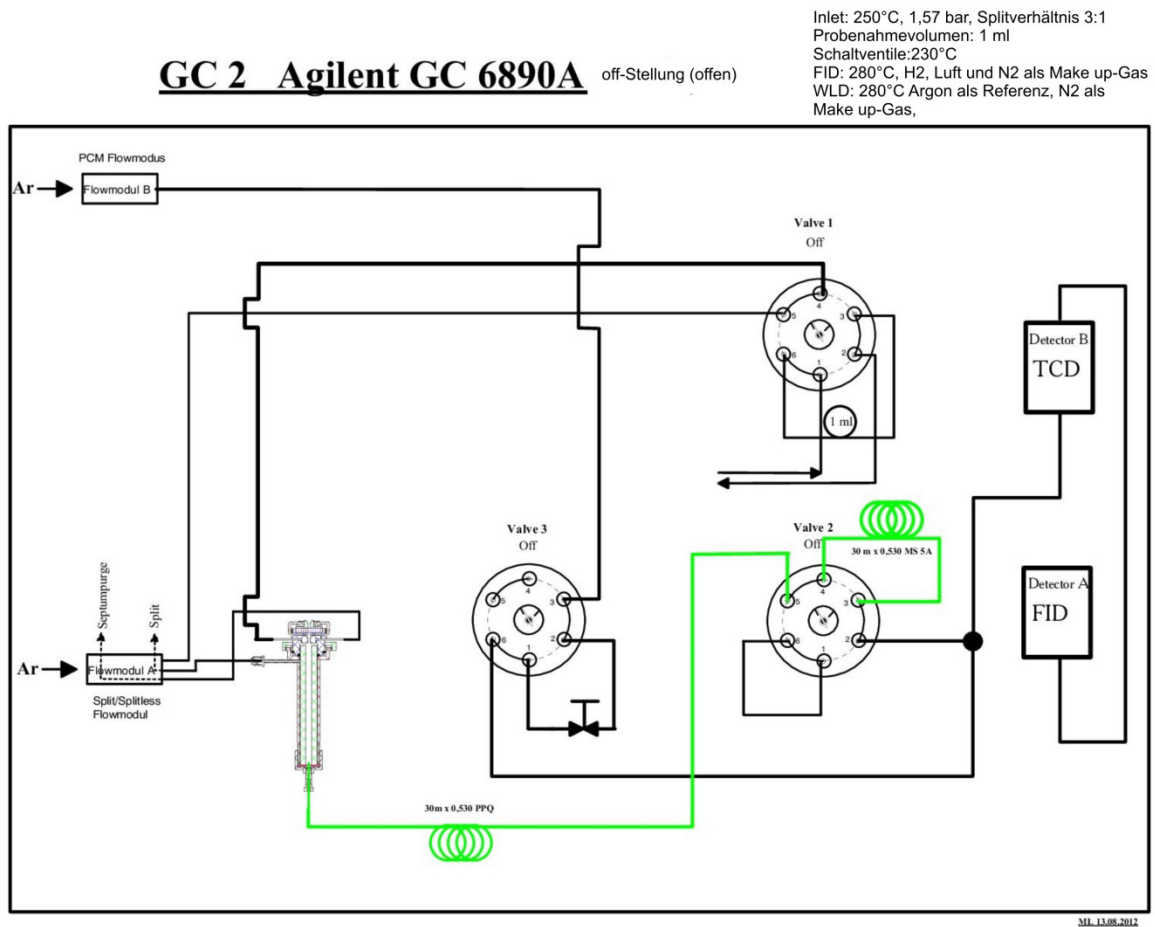


Abbildung 3.13: Darstellung der Verschaltung von Säulen sowie Detektoren des Gaschromatographen.

Die Parameter der verwendeten Methode, inklusive Druck- und Temperaturprogramm, und das Schaltprogramm für die Analyse der aus der Konvertierung entstehenden Produkte sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Eine Darstellung der Retentionszeiten der Hauptkomponenten ist ebenfalls in Abbildung 3.14 zu sehen.

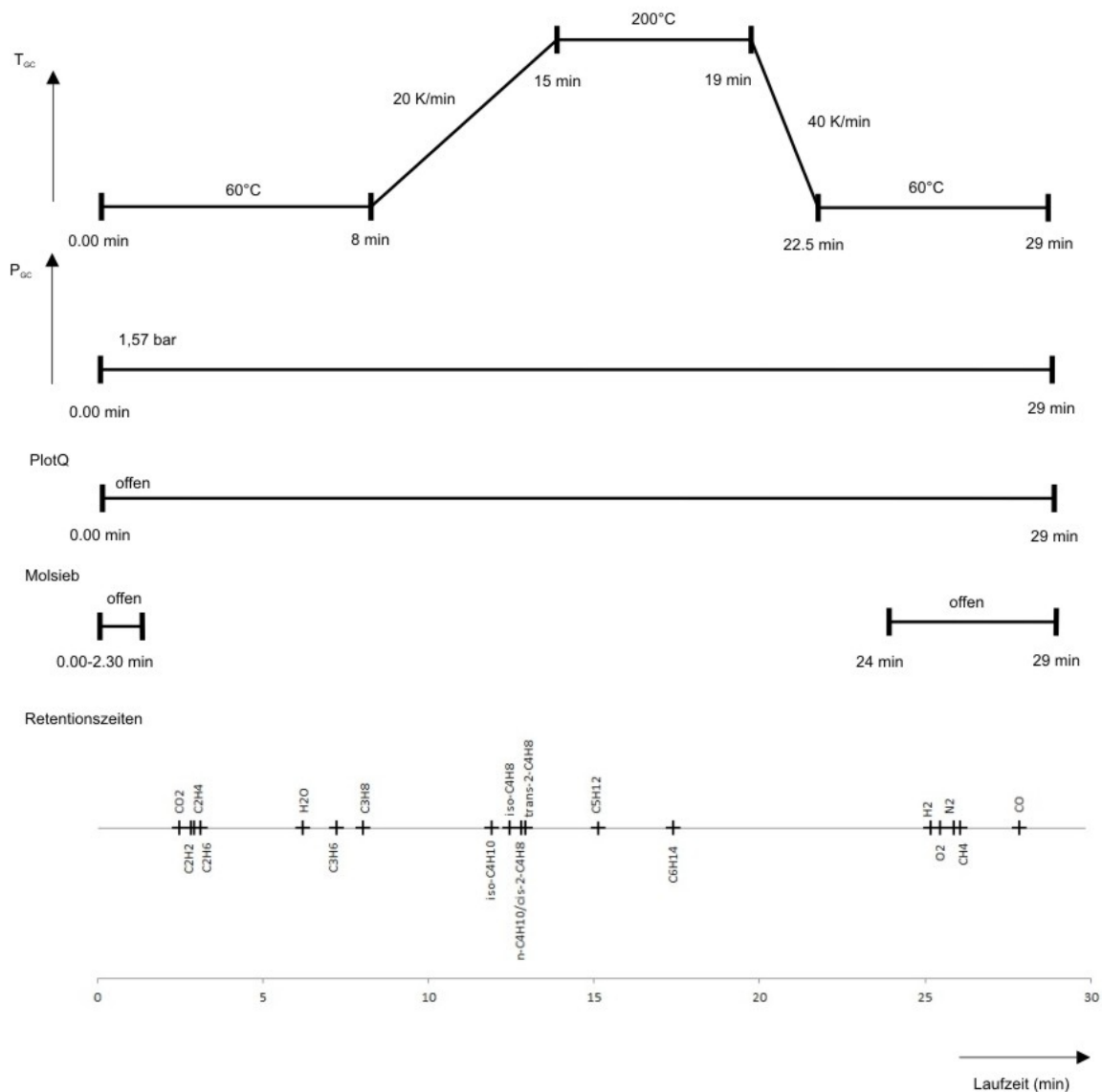


Abbildung 3.14: Darstellung des verwendeten Schaltprogrammes für die Säulen sowie Temperatur und Druckprogramm in Bezug auf die Retentionszeiten der analysierten Stoffe.

Da eine zusätzliche Methanisierung des Kohlenmonoxids im GC nicht möglich war (alle Systemanschlüsse bereits belegt) wurde eine sehr hohe Messempfindlichkeit für das Kohlenmonoxid am WLD eingestellt. Um Wasserstoff bei ausreichender Kohlenmonoxidempfindlichkeit messen zu können, wurde Argon als Trägergas gewählt. Die Messgrenze für CO liegt so mit etwa 0,15% im Vergleich zu den anderen Komponenten am höchsten [71].

3.8 Versuchsbedingungen, Durchführung und Auswertung

3.8.1 Kalibrierung und Betrachtung des Realgasverhaltens

Die verschiedenen Gas-Durchflussregler (Fa. Brooks Serie 5850S, vgl. Kapitel 3.6) wurden zunächst bei Raumtemperatur (ca. 298,15 K) und Umgebungsdruck kalibriert, und unter solchen Bedingungen auch verwendet. Nachträglich, zur Auftragung der Resultaten der chemische Umsetzung, wurden bei der Berechnung von Betriebsparametern, wie die modifizierte Verweilzeit ($\tau_{\text{mod.}}$ – Gleichung 3.37) oder die massenbezogene Raumgeschwindigkeit (WHSV – Gleichung 3.38), die Normbedingungen (273,15 K und 1,01325 bar) berücksichtigt. Die Kalibrierung jedes Durchflussreglers erfolgte über einen Seifenblasenzähler mittels der jeweiligen zu dosierenden Gase. Die aus der Kalibrierung gewonnenen Daten bezüglich des Soll-Istwert-Vergleiches der Durchflussregler wurden zur Herstellung von Kalibrierungskurven verwendet, die nachträglich in das Programmiersystem LabVIEW[®] zur Steuerung des Versuchsstand eingegeben wurden.

Die schon ab Werk durchgeführte Kalibrierung des Flüssigkeit-Durchflussreglers für das Wasser (Fa. Brooks Modell FlomegaTM, vgl. Kapitel 3.6) wurde durch das tropfen eines bestimmten Wasservolumens in einer definierten Zeit überprüft. Außerdem wurde die benötigte Geräteeinstellung zur Erzielung eines Sollvolumenstroms über den Bypass mittels der Gaschromatographie ermittelt.

Zur Berechnung der Stoffmengenströme oder zur Ermittlung der Kohlenstoffbilanzen wurden die Bedingungen in der Probeschleife des Gaschromatographes (230°C und 0,965 bar) berücksichtigt und das ideale Gasgesetz verwendet. Zur Abschätzung der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes wurde eine **Realgasbetrachtung** für die einzelne Stoffe und die ausgewählte Reaktionsbedingungen durchgeführt. Der Einfluss des Realgasverhaltens auf das thermodynamische Gleichgewicht wurde auch näher untersucht.

Das Gleichgewicht eines Gasgemisches kann durch die Fugazität f_j^g (Gleichung 3.20) jeder Komponente, bzw. durch die Gleichheit der Fugazitäten j in der Gasphase beschrieben werden.

$$f_j^g(T, p, \underline{\tilde{y}}) = \tilde{y}_j p \varphi_j(T, p, \underline{\tilde{y}}) \quad (3.20)$$

Der Fugazitätskoeffizient φ_j gibt die Abweichung von idealen Gaszustand infolge höherer Drücke an:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \varphi_j = 1 \quad (3.21)$$

Das Modell der idealen Gaslösung nach *Lewis* kann zur Bestimmung des Fugazitätskoeffizienten bei mäßigen Betriebsdrücken (≤ 15 bar) verwendet werden. In dem Modell sind alle Mischungseffekte in der Gasphase vernachlässigt, so dass der Fugazitätskoeffizient aller Komponente in dem Gasgemisch gleich der Koeffizient der reinen Komponente φ_{0j} ist:

$$\varphi_j(T, p, \underline{\tilde{y}}) = \varphi_{0j}(T, p) \quad (3.22)$$

Die in Gleichung 3.22 beschriebene Näherung gilt vor allem für Gasgemische von chemisch ähnlichen Stoffen, die einen nicht allzu großen Unterschied in den Molekülgrößen beweisen. Für nicht polare oder schwach polare Stoffe lässt sich der Fugazitätskoeffizient aus der reduzierten Temperatur $T_r = T/T_c$, dem reduzierten Druck $p_r = p/p_c$ und dem azentrischen Faktor ω darstellen, wie in der folgenden Methode von Lee und Kesler [73] beschrieben wird:

$$\begin{aligned} \log \varphi_{0j} &= \log \varphi(T_r, p_r) \\ &= [\log \varphi(T_r, p_r)]^{(0)} + \omega \cdot [\log \varphi(T_r, p_r)]^{(1)} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Mit $\log \varphi^{(0)}$ und $\log \varphi^{(1)}$ versuchten Lee und Kesler das Verhalten von jeweils einfachen und nicht einfachen Fluiden zu beschreiben. Die tabellierte Daten aus dem VDI-Wärmeatlas [74] für $\log \varphi^{(0)}$ und $\log \varphi^{(1)}$, zusammen mit den Daten über kritischen Temperatur und Druck ermöglichen eine erste Näherung (siehe Tabelle 3.5) des Fugazitätskoeffizienten jedes Stoffes, der in der Reaktion involviert ist. Die Abschätzung wurde nur für Betriebsdrücken von 1 und 15 bar durchgeführt.

Tabelle 3.5: Abschätzung des Fugazitätskoeffizienten durch die Lee/Kesler Methode.

	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	H ₂ O
$\varphi_{0j}(T, p) / 1 \text{ bar}$	1	1	1	1	0,9990005
$\varphi_{0j}(T, p) / 15 \text{ bar}$	1	1,000344059	1	1	0,993675087

Bei mäßigen Drücken lässt sich der Fugazitätskoeffizient auch aus dem zweiten Virialkoeffizienten des reinen Gases berechnen:

$$\ln \varphi_{0j}(T, p) = \int_0^p [Z(T, p) - 1] \frac{dp}{p} = \frac{\tilde{B}_{jj}(T)}{\tilde{R}T} p \quad (3.24)$$

Zahlreich sind die Berechnungsmethoden und die Korrelationsgleichungen für \tilde{B} .

Eine einfache und genaue Korrelation für den zweiten Virialkoeffizienten nichtpolarer und schwach polarer Stoffe wurde von Tsonopoulos [75] entwickelt.

Demzufolge ist

$$\frac{\tilde{B}_{jj} p_c}{\tilde{R}T_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (3.25)$$

mit

$$f^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,0330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (3.26)$$

und

$$f^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (3.27)$$

Für polare assoziierende Stoffe wird die Gleichung erweitert und das Glied

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (3.28)$$

addiert. Die Werte von a und b für das Wasser betragen jeweils 0,0279 und 0,0229.

Anhand der Methode von Tsonopoulos wurde die folgende Abschätzung zusätzlich durchgeführt.

Tabelle 3.6: Abschätzung des Fugazitätskoeffizienten nach Tsonopoulos Methode

	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	H ₂ O
$\varphi_{0j}(T, p) /$ 1 bar	0,999702924	0,99912148	0,99993982	0,99972517	0,99808103
$\varphi_{0j}(T, p) /$ 5 bar	0,998515501	0,99561513	0,99969912	0,99862659	0,99044189
$\varphi_{0j}(T, p) /$ 15 bar	0,995553111	0,98690297	0,99909762	0,99588543	0,97159888

Die zwei Näherungen von Tabelle 3.5 und 3.6 zeigen, dass die Abweichung von dem idealen Gaszustand zunimmt mit zunehmendem Druck. Dieser Effekt ist besonders sichtbar bei polaren Stoffen, wie CO₂ und H₂O. Da allerdings die Partialdrücke von den zwei Komponenten (anhand der gewünschten Eintrittsgaszusammensetzung), auch bei sehr hohen Betriebsdrücken (ca. 45 bar), jeweils unter und leicht über 10 bar liegen, werden die abgeschätzten Fugazitätskoeffizienten als ausreichend exakt angesehen.

Unter Berücksichtigung dieser Werte zeigt sich bei der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung für Kohlenmonoxid kaum eine nennenswerte Abweichung der Gaszusammensetzung im Vergleich zu der Berechnung unter Annahme des idealen Gasgesetzes für alle Komponenten (Tabelle 3.7) [76].

Tabelle 3.7: Änderung des berechneten Gleichgewichtsanteils an CO mit und ohne Berücksichtigung des Fugazitätskoeffizienten polarer Stoffe

Temperatur °C	CO Anteil mit φ Vol. %	CO Anteil ohne φ Vol. %	Abweichung %
415	11,5	11,4	0,8772

460	13,2	13,1	0,7633
505	14,9	14,8	0,6757
550	16,4	16,3	0,6135

3.8.2 Versuchsdurchführung

Wie schon in Kapitel 3.2.3 und 3.2.4 beschrieben wurde, wurden sowohl die beschichteten Katalysatoren als auch die pulverförmigen Katalysatoren vor Beginn der Wassergas-Konvertierungsreaktion in Situ bei Umgebungsdruck reduziert. Um die Gefahr einer Oxidierung der Edelmetalle auszuschließen, wurde der Reaktor nach jedem Reduzierungsvorgang weiter unter Wasserstoff gekühlt, bis dass eine Temperatur von ca. 200°C erreicht wurde. Die gewünschte Eduktgaszusammensetzung wurde täglich durch die Massendurchflussregler eingestellt und über den Bypass mittels des Gaschromatographen bestimmt: auf Grund der sehr geringen Menge an Wasser, die für die Reaktion benötigt wurde, dauerte die Einstellung der Verdampfung 1 bis 2 Stunden. Sobald ein konstanter und stationärer Wert für den Wasserdampf an dem Gaschromatogramm erkennbar wurde, wurde die Reaktion von Bypass auf Reaktor (200°C) umgestellt und die Aktivitätsmessungen gestartet. Nach dem ersten Temperatursprung von 200 auf 400°C, wurde die Reaktorwandtemperatur in den Aktivitätsmessungen normalerweise stufenweise von jeweils 50°C erhöht, wie in Tabelle 3.8 bis Tabelle 3.11 gezeigt wird. Nach der Einstellung der Zieltemperatur, wurde regelmäßig ca. eine ½ Stunde vor der Durchführung der Analyse gewartet, bis dass ein konstanter Wert bei der Temperatur der Gase am Eintritt und Austritt des mikrostrukturierten Reaktors erreicht wurde. Der gewünschte Betriebsdruck wurde unmittelbar nach dem Umschalten von Bypass auf Reaktor mittels Nieder- und Hochdruckstellventile (siehe Kapitel 3.6) eingestellt. Der Vorgang benötigte eine längere Wartezeit (1 bis 2 Stunden) auf Grund der Regeltechnik der Ventile, bzw. der Veränderung der Gleichgewichtslage des Wasserdampfes.

In der Tat würden bestimmte Umstellungen der CO-Konvertierungsbedingungen, wie z.B. Verdampfungstemperatur, Reaktionsdruck oder Gesamtvolumenstrom, einen starken Eingriff in den stationären Zustand des Reaktionssystems bzw. in die Gleichgewichtslage des Wasserdampfes bewirken. Daher wurde nach jeder Umstellung (mit Ausnahme der

Reaktorwandtemperatur) ca. 1 bis 2 Stunden mit der Weiterführung der Analyse gewartet, sodass das Bestehen eines neuen stationären Zustands sichergestellt werden konnte.

3.8.4 Versuchsauswertung

Berechnung des Massenstromes Wasser / Berechnung von Stoffmengenströmen

Je nach gewünschter Eintrittsgaszusammensetzung, wurde die zur Entstehung des Wasserdampfes notwendige Menge flüssigen Wassers anhand des idealen Gasgesetzes bestimmt. Die Gültigkeit des Gesetzes für die auftretenden Stoffe wurde bereits gezeigt (vgl. Kapitel 3.8.1). Anhand des erstrebten Wasserdampfvolumenstromes unter Normbedingungen $\dot{V}_{H_2O(g)(Normbedingungen)}$ und des molaren Volumens (auch als Normvolumen bezeichnet) eines idealen Gases V_m (22,413 l/mol), sowie der molaren Masse des Stoffes M_{H_2O} , kann der Massenstrom flüssigen Wassers berechnet werden.

$$\dot{m}_{H_2O(l)(Normbedingungen)} = \frac{\dot{V}_{H_2O(g)(Normbedingungen)}}{V_m} \cdot M_{H_2O} \quad (3.29)$$

Die notwendige Menge an Wasserdampf wurde in einer Reihe Vorversuche bestimmt.

Berechnung von Umsatz, Ausbeute, Selektivität und weiteren Größen

Durch die gemessenen Kohlenmonoxid Volumenanteile aus dem Bypass sowie aus der Reaktion, können die CO-Eingang- $[CO]_{EIN}$ und Ausgangskonzentrationen $[CO]_{AUS}$ gerechnet und dadurch der Kohlenmonoxid Umsatz bestimmt werden:

$$X(CO) = \frac{[CO]_{EIN} - [CO]_{AUS}}{[CO]_{EIN}} \quad (3.30)$$

Ähnlich berechnet sich die Kohlendioxid Ausbeute nach Gleichung (3.31).

$$Y(CO_2) = \frac{[CO_2]_{AUS} - [CO_2]_{EIN}}{[CO]_{EIN}} \quad (3.31)$$

Die Selektivität an CO₂ ergibt sich aus dem Quotienten von Ausbeute und Umsatz nach Gleichung (3.32).

$$S(CO_2) = \frac{Y(CO_2)}{X(CO)} \quad (3.32)$$

Auf Grund der erwarteten (vgl. Kapitel 2.1, Abbildung 2.6) und tatsächlich festgestellten (vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.1 - 4.2) Nebenproduktbildung bei hohen Drücken, wurden die 10 Vol.% Stickstoff am Eintritt des CO-Konverters (vgl. Tabelle 2.1) als interner Standard genommen. Daher kann die von der Nebenproduktbildung verursachte Volumenveränderung bestimmt werden. Die Flächen der detektierten Peaks aus der Gaschromatograph werden anhand der Kalibrierung in Volumenanteile umgerechnet. Im idealen Fall (vgl. Kapitel 3.8.1) verhält sich das Volumen proportional zur Stoffmenge. Angenommen, dass der Volumenstrom an Stickstoff in den Bypass- und Reaktormessungen gleich ist, kann aus dem Verhältnis der Volumenanteile von Kohlenmonoxid zu Stickstoff aus den Bypassmessungen, sowie aus der Reaktion der Kohlenmonoxid Umsatz nochmal bestimmt werden.

$$X(CO) = \frac{\frac{y_{CO,BYPASS}}{y_{N_2,BYPASS}} - \frac{y_{CO,REAKTION}}{y_{N_2,REAKTION}}}{\frac{y_{CO,BYPASS}}{y_{N_2,BYPASS}}} \quad (3.33)$$

So wie der CO-Umsatz kann auch die Selektivität an CO₂ anhand des Verhältnisses der Volumenanteile von Kohlendioxid zu Stickstoff berechnet werden.

$$S(CO_2) = \frac{\frac{y_{CO_2,REAKTION}}{y_{N_2,REAKTION}} - \frac{y_{CO_2,BYPASS}}{y_{N_2,BYPASS}}}{\frac{y_{CO,BYPASS}}{y_{N_2,BYPASS}} - \frac{y_{CO,REAKTION}}{y_{N_2,REAKTION}}} \quad (3.34)$$

Aus den gemessenen Ausgangskonzentrationen der Edukte bzw. der Produkte der Wassergas-Konvertierungsreaktion kann für jede Reaktionstemperatur das Konzentrationsverhältnis K gerechnet werden, welches dem Vergleich mit dem thermodynamischen Gleichgewicht der Spezies aus der Konvertierungsreaktion dient. So können die Ergebnisse zielgerichtet auf die Einstellung des Konvertierungsgleichgewichts bewertet werden, ohne dass Nebenprodukte die Ergebnisse verfälschen.

$$K = \frac{[CO_2]_{AUS} * [H_2]_{AUS}}{[CO]_{AUS} * [H_2O]_{AUS}} \quad (3.35)$$

Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_p der Wassergas-Konvertierungsreaktion (die als Vergleich zum experimentellen K in den Diagrammen verwendet wird) wurde das Berechnungsprogramm HSC-Chemistry® 5.0 benutzt (vgl. auch Kapitel 2.1). Das Programm basiert auf der Minimierung der freien Enthalpie der ausgewählten Stoffe durch die angegebenen Konzentrationen. Die wurden für den Vergleich zwischen Experiment und Gleichgewicht gesetzt. Für jede Reaktionstemperatur wurde eine Gleichgewichtskonstante K_p ermittelt. Stickstoff und alle Nebenprodukte wurden für die Berechnung als inert betrachtet (nur die Konzentrationen von CO, CO₂, H₂O und H₂ wurden berücksichtigt), um ausschließlich die Konvertierungsaktivität des Katalysators beschreiben zu können.

Die Anzahl der umgesetzten Mol Kohlenmonoxid pro Sekunde $\Delta \dot{n}_{CO}$ geteilt durch die Anzahl der Mol der für die Reaktion vorhandenen aktiven Platinzentren $n_{aktives Pt}$ stellt die gemittelte Turnover Frequency (TOF / s⁻¹) dar.

$$TOF = \frac{\Delta \dot{n}_{CO}}{n_{aktives Pt}} \quad (3.36)$$

Die hier angewendete TOF repräsentiert einen integralen Wert über die Länge des Katalysatorsbettes. Anhand der TOF kann u.a. die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion beschrieben werden.

Berechnung von $\tau_{\text{mod.}}$, WHSV

Zum Vergleich der unterschiedlichen katalytischen Varianten und zur Beschreibung der verwendeten Reaktionsbedingungen (vgl. Kapitel 3.8.6) wurde als Kenngröße die modifizierte Verweilzeit verwendet.

$$\tau_{\text{mod.}} = \frac{m_{\text{kat.}}}{\dot{V}_{(\text{Normbedingungen})}} = \frac{\text{Masse Katalysator}}{\text{Volumenstrom}_{(\text{Normbedingungen})}} \quad (3.37)$$

Sie ist formal definiert als die eingewogene Katalysatormasse (aktives Metall + Oxidträger) bezogen auf den Normvolumenstrom.

Für die Beschreibung der Reaktionsbedingungen wurde zusammen mit der modifizierten Verweilzeit auch die massenbezogene (aktives Metall + Oxidträger) Raumgeschwindigkeit WHSV verwendet. Sie ist als das Verhältnis zwischen dem Massenstrom Gas (gerechnet anhand des Eintrittsvolumenstromes und der mittleren Dichte der Bypassgaszusammensetzung) und der Katalysatormasse definiert.

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}}{m_{\text{kat.}}} = \frac{\text{Massenstrom}}{\text{Masse Katalysator}} \quad (3.38)$$

3.8.5 Versuchsplan

Zur Untersuchung der chemischen Umsetzung von CO-reichen Gasen über Platin- und Eisen-Katalysatoren in mikrostrukturierten Reaktoren durch die Wassergas-Konvertierungsreaktion, wurde zunächst eine Eintrittsgaszusammensetzung verwendet, bestehend aus 32 Vol.% CO, 18 Vol.% H₂, 10 Vol.% CO₂, 10 Vol.% N₂ und 30 Vol.% H₂O_(g) (vgl. Tabelle 2.1). Die Zusammensetzung ergibt sich aus den Konzentrationsdaten trockenen Zustandes der erzeugten Produkte nach einer Flugstromvergasung (45 Vol.% CO, 25 Vol.% H₂, 15 Vol.% CO₂ und 15 Vol.% N₂), zuzüglich ca. 40 Vol.% Wasserdampfes. Auf Grund dieser Gaszusammensetzung ergibt sich ein Verhältnis CO/H₂O_(g) um 1. Ziel der Untersuchungen ist zunächst der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den aus der Thermodynamik

gewonnenen Daten (vgl. Kapitel 2.1 – Abbildung 2.4), unter dem Einfluss von variierenden Reaktionsparametern, wie zuerst die Reaktorwandtemperatur und der Betriebsdruck (siehe Tabelle 3.8): die Wandtemperatur des Reaktors wird zwischen 400 und 550°C variiert, mit der Ausnahme des Hochtemperatur Eisen-Katalysators, der bis 600°C getestet worden ist. Der relative Betriebsdruck wird von 0 bar_(g) bis auf 45 bar_(g) erhöht, und die Aktivität der Katalysatoren stufenweise gemessen. Für die Temperatur- und Druckvariationsmessreihe wurde ein gleichmäßiger Eintrittsvolumenstrom von ca. 0,46 NI/min verwendet.

Sowohl für die τ_{mod} (26200 g*s/Nm³ für die Beschichtungen und 118000 g*s/Nm³ für das Festbett) als auch für die WHSV (133 h⁻¹ für die Beschichtungen und 29,5 h⁻¹ für die Pulverkatalysatoren), wurde in der Berechnung der beiden Parameter die gesamte katalytische Masse (aktives Metall + Oxidträger) betrachtet.

In einer zusätzlicher Reihe von Experimenten (vergleiche Tabelle 3.9) wurde zunächst der Einfluss von unterschiedlichen Eintrittsvolumenströmen auf die Aktivität der mit Platin beschichteten Katalysatoren untersucht. Die Variation des Eintrittsvolumenstroms führt zu einer Abweichung der modifizierten Verweilzeit, mit Werten von 26200, 13100 und 8730 g*s/Nm³, bei steigendem Volumenstrom. Ähnlich ist auch der Effekt auf die massenbezogene Raumgeschwindigkeit (WHSV), die allerdings mit zunehmendem Eintrittsvolumenstrom zunimmt (133, 265 und 398 h⁻¹). Die Suche nach einer geeigneten Katalysatormasse für das Mikrofestbett (sowohl für den **Pt/CeO₂**- als auch für den **Fe₂O₃-Fe₃O₄-Katalysator**), und die darauffolgende Verwendung von unterschiedlichen Menge an Pulver führten auch zu einer Variation der τ_{mod} und der WHSV. Auf Grund der erhöhten Masse an Katalysator, variieren die Werten der modifizierten Verweilzeit zwischen 26200 und 196500 g*s/Nm³, während die massenbezogene Raumgeschwindigkeit von 133 auf 18 h⁻¹ sinkt. Die Auswirkung der Variation der Pulverkatalysatormasse auf die chemische Umsetzung wurde auch betrachtet.

Zur Untersuchung der Kinetik der Wassergas-Konvertierungsreaktion, bzw. zur Auslegung eines kinetischen Modelles, das die experimentellen Ergebnisse von den auf Mikrokanälen beschichteten Pt-CeO₂-Katalysatoren reproduzieren kann, wurde eine dritte Reihe Experimente durchgeführt (siehe Tabelle 3.10). Bei Umgebungsdruck, 400 bis 550°C Wandtemperatur und mit einem konstanten Eintrittsvolumenstrom von 0,46 NI/min wurden die Zusammensetzungen von Kohlenmonoxid und Wasserdampf gegenseitig variiert und dadurch eine Schwankung in dem mittleren CO/H₂O_(g)-Verhältnis verursacht: die Werte variieren in der Tat von einem Minimum von 0,5 bis auf einem Maximum von 1,25. Um die

Analyse der Einflüsse der Variation der Betriebsparameter bezüglich der Aktivität von Pt-beschichteten Katalysatoren zu vervollständigen, wurde noch eine Temperatur- und Druckvariationsmessreihe für eine CO-ärmere Gaszusammensetzung abgeschlossen (siehe Tabelle 3.11). 20 Vol.% Kohlenmonoxid zusammen mit etwa 40 Vol.% Wasserdampf am Eintritt des mikrostrukturierten Reaktors wurden in diesem Fall angewendet: das entspricht einem $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ -Verhältnis in Höhe von 0,5. Die Zusammensetzung bezüglich CO_2 , N_2 und H_2 blieb hingegen unverändert.

Tabelle 3.7: Übersicht Bedingungen für die Reduzierung der Katalysatoren

Reduzierung Katalysatoren	Gas	$p_{\text{abs.}}$ bar	\dot{V} l/min	T_{start} °C	Heizrate °C/min	T_{ende} °C	Haltedauer h
Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ Beschichtung	2 Vol.% H ₂ in N ₂	1	2	450	2	500	2
Pt/CeO₂ Beschichtung	5 Vol.% H ₂ in N ₂	1	2	450	2	500	2
Pt/CeO₂ Pulver	5 Vol.% H ₂ in N ₂	1	1	450	2	500	4

Tabelle 3.8: Übersicht Versuchsbedingungen und Versuchsplan (1) – **Varierte Betriebsparameter**

	Temperatur- und Druckvariationsmessreihe							
Katalysator Auftragung Gewicht _(aktives Metall + Oxidträger) – g Gewicht _(aktives Metall) – g	Temperatur °C	P _{rel.} bar (g)	\dot{V} NI/min	$\tau_{\text{mod.}}$ g*s/Nm ³	WHSV _(Normbedingungen) h ⁻¹	Mittlere Gaszusammensetzung Reaktoreingang Vol. %		Mittleres CO/H ₂ O _(g) Verhältnis
Pt/CeO₂/Al₂O₃ Beschichtung 0,2 g 0,01g (Pt)	400 – 550	0/5/15/30/45	0,46	26200	133	CO:32 H₂:18 N₂:10	H₂O_(g):30 CO₂:10	1,07
Pt/CeO₂ Beschichtung 0,2 g 0,01g (Pt)	400 – 550	0/5/15/30/45	0,46	26200	133	CO:32 H₂:18 N₂:10	H₂O_(g):30 CO₂:10	1,07
Pt/CeO₂ Festbett 0,9 g 0,045g (Pt)	400 – 550	0/15/45	0,46	118000	29,5	CO:32 H₂:18 N₂:10	H₂O_(g):30 CO₂:10	1,07
Fe₂O₃-Fe₃O₄ Festbett 0,9 g 0,9 g (Fe-Oxid)	400 - 600	0/15/45	0,46	118000	29,5	CO:32 H₂:18 N₂:10	H₂O_(g):30 CO₂:10	1,07

Tabelle 3.9: Übersicht Versuchsbedingungen und Versuchsplan (2) – **Varierte Betriebsparameter**

	Temperatur- und Verweilzeitvariationsmessreihe							
Katalysator Auftragung Gewicht _(aktives Metall + Oxidträger) – g Gewicht _(aktives Metall) – g	Temperatur °C	P _{rel.} bar (g)	\dot{V} Nl/min	$\tau_{\text{mod.}}$ g*s/Nm ³	WHSV _(Normbedingungen) h ⁻¹	Mittlere Gaszusammensetzung Reaktoreingang Vol. %		Mittleres CO/H ₂ O _(g) Verhältnis
Pt/CeO₂/Al₂O₃ Beschichtung 0,2 g 0,01 g (Pt)	400 – 550	0 / 45	0,46/0,92/1,4	26200 / 13100 / 8730	133 / 265 / 398	CO:32 H ₂ :18 N ₂ :10	H ₂ O _(g) :30 CO ₂ :10	1,07
Pt/CeO₂ Beschichtung 0,2 g 0,01 g (Pt)	400 – 550	0 / 45	0,46/0,92/1,4	26200 / 13100 / 8730	133 / 265 / 398	CO:32 H ₂ :18 N ₂ :10	H ₂ O _(g) :30 CO ₂ :10	1,07
Pt/CeO₂ Festbett 0,2/0,9 g 0,01 / 0,045 g (Pt)	400 – 550	0 / 45	0,46	26200 / 118000	133 / 29,5	CO:32 H ₂ :18 N ₂ :10	H ₂ O _(g) :30 CO ₂ :10	1,07
Fe₂O₃-Fe₃O₄ Festbett 0,9/1,5 g 0,9 / 1,5 g (Fe-Oxid)	400 - 600	0/15/45	0,46	118000 / 196500	29,5 / 18	CO:32 H ₂ :18 N ₂ :10	H ₂ O _(g) :30 CO ₂ :10	1,07

Tabelle 3.10: Übersicht Versuchsbedingungen und Versuchsplan (3) – **Varierte Betriebsparameter**

	Temperatur und Zusammensetzungsvariationsmessreihe						
Katalysator Auftragung Gewicht _(aktives Metall + Oxidträger) – g Gewicht _(aktives Metall) – g	Temperatur °C	Prel. bar (g)	\dot{V} NI/min	$\tau_{\text{mod.}}$ g*s/Nm ³	WHSV _(Normbedingungen) h ⁻¹	Mittlere Gaszusammensetzung Reaktoreingang Vol. %	Mittleres CO/H ₂ O _(g) Verhältnis
Pt/CeO₂ Beschichtung 0,2 g 0,01g (Pt)	400 – 550	0	0,46	26200	133	CO:20-34 H₂O_(g):27-40 H₂:18 CO₂:10 N₂:10	0,5/0,6/0,8/1/1,25

 Tabelle 3.11: Übersicht Versuchsbedingungen und Versuchsplan (4) – **Varierte Betriebsparameter**

	Temperatur- und Druckvariationsmessreihe						
Katalysator Auftragung Gewicht _(aktives Metall + Oxidträger) – g Gewicht _(aktives Metall) – g	Temperatur °C	Prel. bar (g)	\dot{V} NI/min	$\tau_{\text{mod.}}$ g*s/Nm ³	WHSV _(Normbedingungen) h ⁻¹	Mittlere Gaszusammensetzung Reaktoreingang Vol. %	Mittleres CO/H ₂ O _(g) Verhältnis
Pt/CeO₂ Beschichtung 0,2 g 0,01g (Pt)	400 – 550	0/5/15/30/45	0,46	26200	133	CO:20 H₂O_(g):40 H₂:18 CO₂:10 N₂:10	0,5

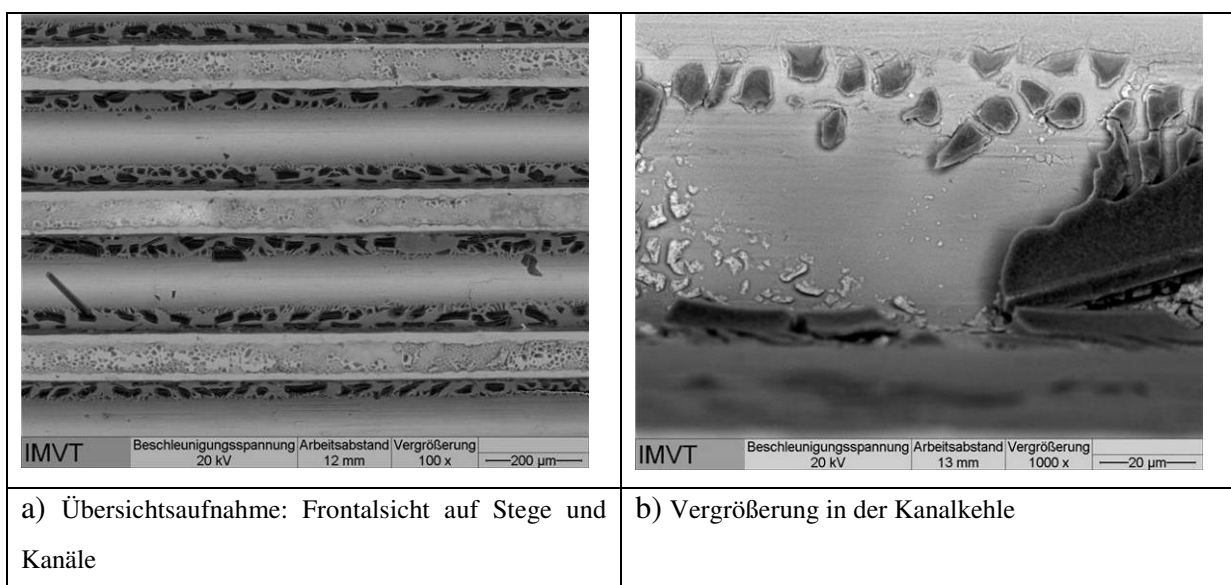
4. Ergebnisse der Charakterisierung und der chemischen Umsetzung in mikrostrukturierten Reaktoren

4.1 Mit Katalysator beschichtete Mikrostrukturen

4.1.1 Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃

Physikalisch-chemische Eigenschaften

In Abbildung 4.1 sind unterschiedliche REM-Aufnahmen der mit Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ beschichteten Katalysatorfolien dargestellt. Eine erste Beobachtung zeigt, dass die Schichtmenge pro Kanal inhomogen verteilt ist. Die γ-Al₂O₃-Trägerschicht neigt zu lokalen Materialanhäufungen in den Kanalkehlen und zur Rissbildung, jedoch ohne Materialverlust. Wenn man die Abbildungen 4.1 c) und d) betrachtet, können Pt-Kristalle im Bereich von 1 μm Durchmesser an der Oberseite der Stege bei höherem Vergrößerungsfaktor (10000 x) erkannt werden. Die Ursache der hellen Flecken ist kein Beladungseffekt des Platinmetalls, sondern eine hohe Rückstreuungsstrahlung.



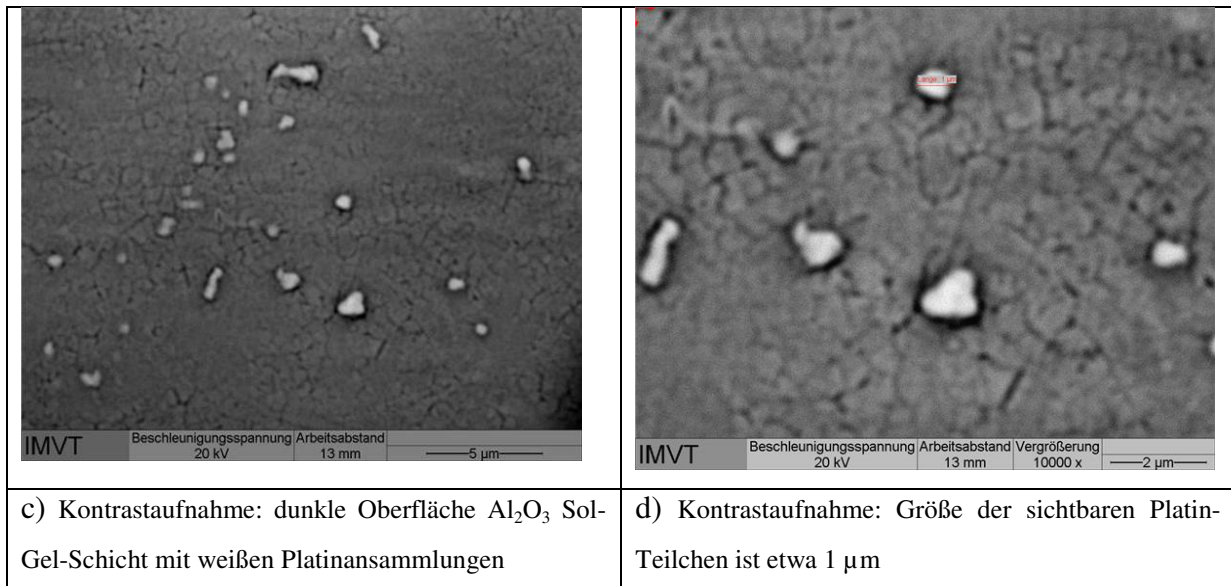


Abbildung. 4.1: REM-Aufnahmen mit Elektronenrückstreu-Detektor und Sekundärelektronen-Detektor der $\text{Pt/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Folien.

Die Physisorption mittels Stickstoff einer mit Aluminiumoxid beschichteten Folie ergibt eine spezifische Oberfläche S (Gl. 3.10) von $120 \text{ m}^2/\text{g}$. Für die Berechnung wurde die gesamte Katalysatormenge (**aktives Metall + Oxidträger**) verwendet, die auf der Folie beschichtet wurde. Das Oberflächenvergrößerungsverhältnis OV (Gl. 3.11), in Bezug auf die von der Beschichtung bedeckte geometrische Fläche der Folie beträgt in dem Fall $312 \text{ m}^2/\text{m}^2$.

Die Chemiesorption mittels Wasserstoff ergibt für den $\text{Pt/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator gemäß der Extrapolationsmethode eine aktive Metalloberfläche von $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Auch in diesem Fall wurde der Wert auf die für die Charakterisierung beschichtete Gesamtmenge bezogen. Die Platindispersion beträgt $9,74 \%$.

Reaktionsdaten

Die Entwicklung des Kohlenmonoxid Umsatzes in Bezug auf die Reaktorwandtemperatur wird für den $\text{Pt/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator in Abbildung 4.2 dargestellt: im Diagramm ist zu sehen, dass der Betriebsdruck einen wichtigen Einfluss auf die Reaktion ausübt, da der Umsatz mit steigendem Druck zunimmt. Zwischen den Kurven der chemischen Umsetzung bei 0 und 5 bar relativem Betriebsdruck ($p_{\text{rel.}}$) kann kein allzu großer Unterschied gemessen werden. Allerdings sind die Ergebnisse des CO-Umsatzes bei 5 bar (g) von einem hohen

Fehler behaftet, sodass der Einfluss einer geringen Erhöhung des Betriebsdruckes noch genauer untersucht werden sollte. Deutlicher ist im Gegenteil der Effekt des Reaktionsdruckes, wenn man die experimentellen Daten bei 15 bzw. 30 und 45 bar (g) mit der Konvertierungsreaktion bei Umgebungsdruck vergleicht. Bei einer Reaktorwandtemperatur von etwa 550°C und dem höchsten Reaktionsdruck, erreicht der CO-Umsatz einen maximalen Wert von 70%, während bei Umgebungsdruck und ähnlichen Temperaturen nur 40% des ursprünglichen Kohlenmonoxids umgesetzt wird. Es ist ersichtlich, dass die Erhöhung des Gesamtdruckes und die damit verbundene Anhebung der Partialdrücke der einzelnen Stoffe einen deutlichen Einfluss auf die Kinetik der ablaufenden Reaktionen haben.

Anhand der Abbildung 4.2 ist weiterhin erkennbar, dass der CO-Umsatz bei hohen Betriebsdrücken und Temperaturen deutlich über dem thermodynamischen Gleichgewichtumsatz (X_{CO} (WGS)) liegt, der für die Konzentrationen der Stoffe am Eintritt des Reaktors berechnet wurde und sich allein auf die reine Konvertierungsreaktion bezieht. Dieses Verhalten kann durch eine erhöhte Nebenproduktbildung bei den verwendeten Betriebsbedingungen erklärt werden. Die in Kapitel 2.1 dargestellten Rechnungen der Gleichgewichtslage zeigen, dass hohe Reaktionsdrücke und Temperaturen die Thermodynamik der Nebenreaktionen, wie etwa Methan- oder Kohlenstoffbildung, begünstigen können (vgl. Abbildung 2.6).

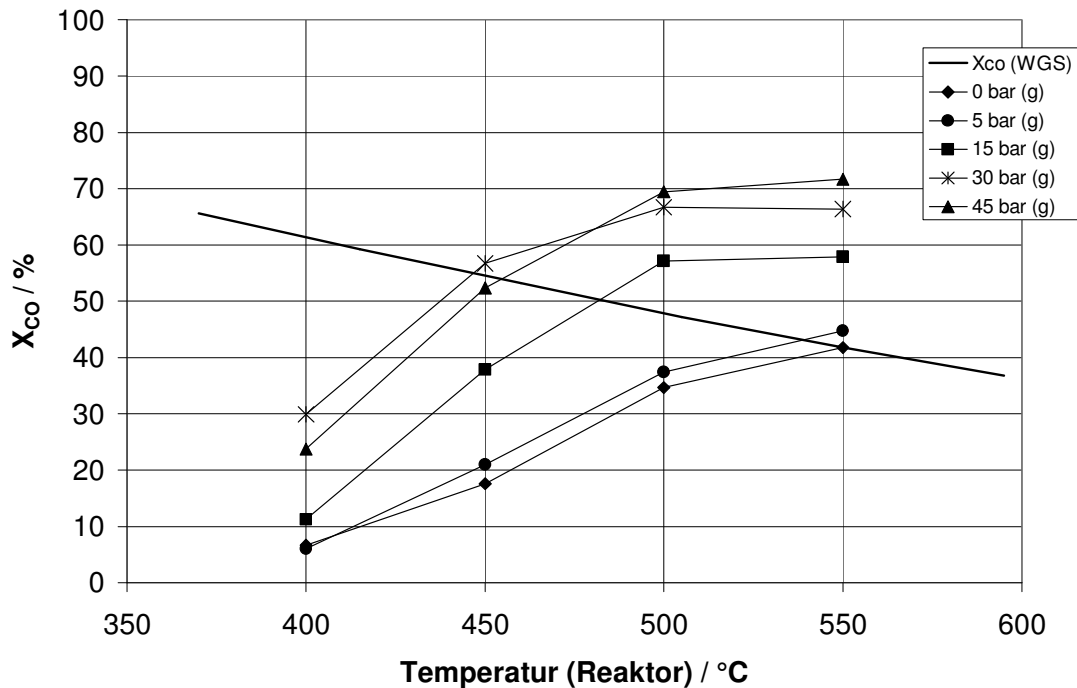


Abbildung 4.2. CO-Umsatz als Funktion der Reaktorwandtemperatur für den **Pt/CeO₂/Al₂O₃ beschichteten Katalysator**, getestet bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0bar, ●=5bar, ■=15bar, ✖=30bar, ▲=45bar p_{rel.}) und Temperaturen, mit einer $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Die Zusammensetzung des bei hohem Druck und hoher Temperatur konditionierten Gases am Austritt des Reaktors weist in der Analyse einen signifikanten Betrag an Methan und C₂-Kohlenwasserstoffe auf, wie in Tabelle 4.1 gezeigt wird. Die Menge an detektierten Nebenprodukten reicht nach Summation aller mit stöchiometrischen Koeffizienten verrechneten Ausbeuten allerdings nicht aus, um die große Überschreitung des berechneten thermodynamischen Gleichgewichts der CO-Umsätze zu erklären.

Tabelle 4.1: Methan und C₂₊-Kohlenwasserstoffe Volumenanteile bei 550°C für den **Pt/CeO₂/Al₂O₃ beschichteten Katalysator** bei unterschiedlichen relativen Drücken und einer $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Druck (p _{rel.})	CH ₄ / Vol.%	ΣC ₂₊ / Vol.%
0 bar (g)	-	-
5 bar (g)	-	-
15 bar (g)	0.82	-
30 bar (g)	2.17	0.45
45 bar (g)	2.82	0.91

Abbildung 4.3 stellt die Selektivität an Kohlendioxid (Gl. 3.34) für eine Reaktorwandtemperatur zwischen 450 und 550°C und unterschiedliche Reaktionsdrücke dar. Mit steigendem Betriebsdruck und Temperatur sinkt die CO₂-Selektivität und führt demnach zu einer erhöhten Nebenproduktbildung.

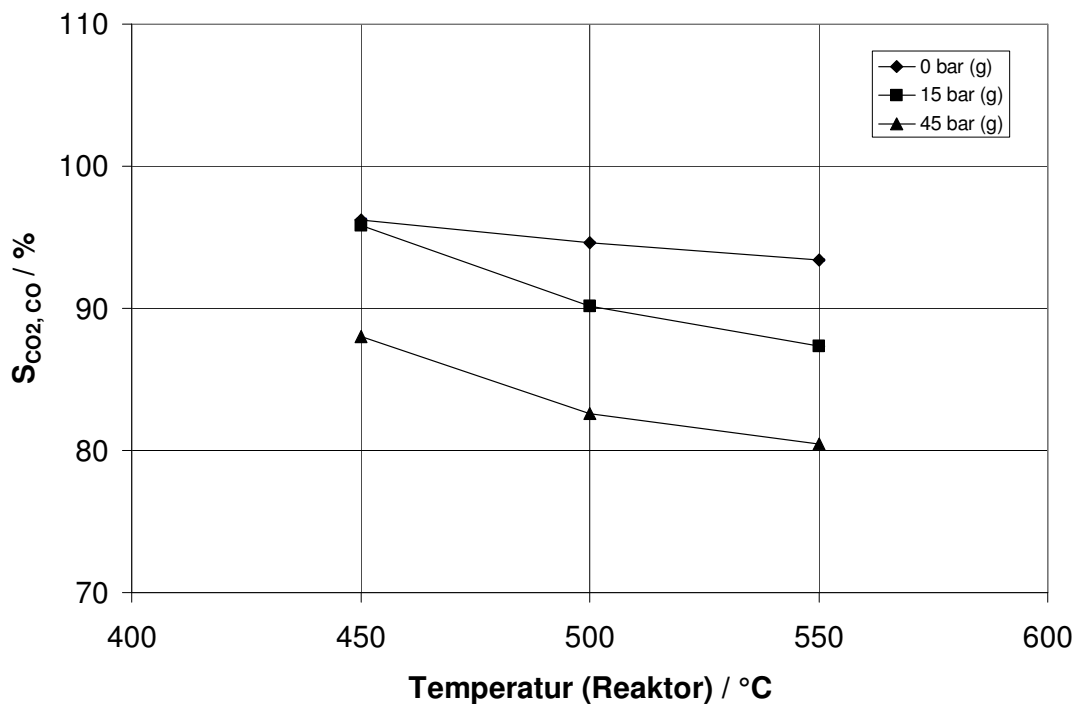


Abbildung 4.3: Selektivität zu CO₂ als Funktion der Reaktorwandtemperatur für den **Pt/CeO₂/Al₂O₃ beschichteten Katalysator**, getestet bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0bar, ■=15bar, ▲=45bar p_{rel.}) und einer $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Die qualitative Beobachtung des Zustandes des Mikroreaktors am Ende der Versuche konnte dieses Verhalten erklären, denn eine nicht unbedeutende Menge an festem Kohlenstoff wurde am Ende jeder Experimentreihe am Eingang des Reaktors vor den mikrostrukturierten Reaktionsfolien entdeckt. Der gebildete Anteil an festem Kohlenstoff kann bei der Auswertung der Chromatographie nicht berücksichtigt werden. Außerdem konnte das Gewicht des in dem Reaktor verbleibenden Kohlenstoffs auch nicht genau genug gewogen werden. Außerdem stellte die Kohlenstoffmenge einen integralen Wert für verschiedene Versuchsbedingungen dar. Die zum Teil fehlerhaften Kohlenstoffbilanzen (vgl. auch Kapitel 4.4) konnten daher auch nicht um die gebildete Menge Kohlenstoff ergänzt bzw. geschlossen werden.

Um genauere Informationen über die Leistung des Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ Katalysators und die Gleichgewichtslage der Reaktion zu erhalten, wurde zunächst die experimentelle Austrittsgaszusammensetzung der jeweiligen Versuchspunkte für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_p (Kapitel 3.8.4) der Konvertierungsreaktion verwendet. Alle entstehenden Nebenprodukte wurden dabei als inerte Gase betrachtet.

In Abbildung 4.4 wird das experimentelle Konzentrationsverhältnis K (Gl. 3.35) als Funktion der Wandtemperatur dargestellt und mit der so berechneten Gleichgewichtskonstante K_p verglichen. Die in dieser Art dargestellten experimentellen Ergebnisse erreichen das thermodynamische Gleichgewicht bei hohen Drücken ($p_{\text{rel.}}$ 30-45 bar) und hohen Temperaturen (500-550°C) innerhalb des experimentellen Fehlers von ca. 5%.

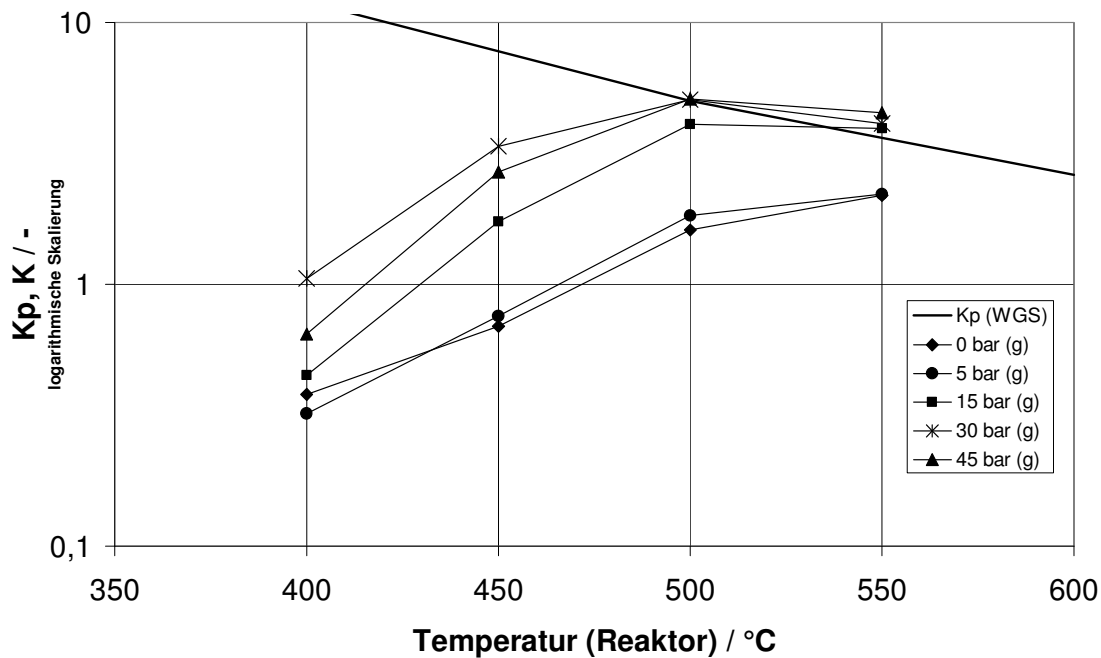


Abbildung 4.4: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittsgaszusammensetzung) verglichen mit der Gleichgewichtskonstante K_p für die Konvertierungsreaktion mit dem **Pt/CeO₂/Al₂O₃ beschichteten Katalysator** für mehrere relative Drücke (◆=0bar, ●=5bar, ■=15bar, ✕=30bar, ▲=45bar $p_{rel.}$) und eine $\tau_{mod.} = 26200$ g*s/Nm³. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Abbildung 4.5 zeigt den Einfluss der modifizierten Verweilzeit $\tau_{mod.}$ (Gl. 3.37) auf den CO-Umsatz bei dem Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ Katalysator für relative Betriebsdrücke von 0 und 45 bar. Der Vergleich des Verhaltens bei konstanter Betriebstemperatur deutet darauf hin, dass die Abhängigkeit des Umsatzes bei den zwei Betriebsdrücken bei variiertem $\tau_{mod.}$ vergleichbar ist. Der Umsatz bei Umgebungsdruck steigt leicht mit $\tau_{mod.}$, während bei 45 bar (g) diese Tendenz etwas stärker ausgeprägt ist. In den durchgeführten Versuchen bei 450°C und 45 bar (g) steigt zum Beispiel der Kohlenstoff-Umsatz von einem Wert von 33% bei 8730 g*s/Nm³ modifizierter Verweilzeit auf 40% bei 13100 g*s/Nm³ und erreicht einen maximalen Wert von 52% bei 26200 g*s/Nm³.

Um den Einfluss der Nebenproduktbildung auszuschließen, wurde auch der Effekt der modifizierten Verweilzeit auf das Konzentrationsverhältnis K untersucht. Abbildung 4.6 stellt die Konvertierungsaktivität für zwei aus der Abbildung 4.5 entnommene Kurven dar.

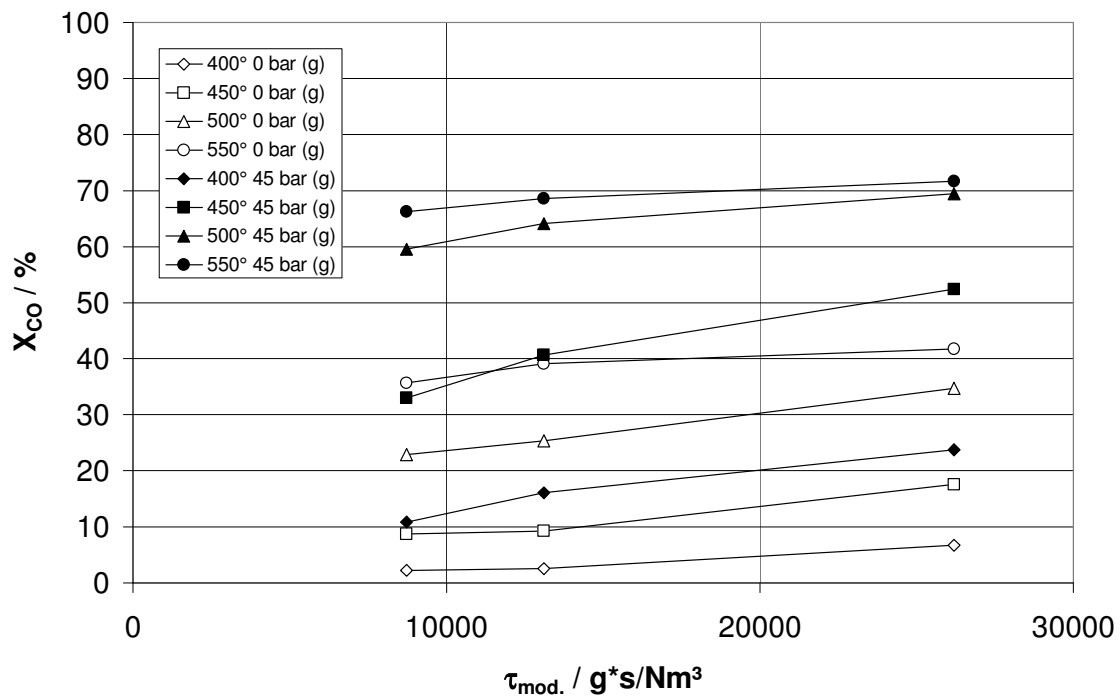


Abbildung 4.5: CO-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit $\tau_{mod.}$ (8730/13100/26200 $\text{g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$) für den **Pt/CeO₂/Al₂O₃ beschichteten Katalysator**, getestet bei unterschiedlichen Temperaturen ($\blacklozenge=400^\circ\text{C}$, $\blacksquare=450^\circ\text{C}$, $\blacktriangle=500^\circ\text{C}$, $\bullet=550^\circ\text{C}$) und Drücke (\square (leere Symbole) =0 bar und \blacksquare (volle Symbole) =45 bar $p_{rel.}$). Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.9.

Die Experimente aus Abbildung 4.6, die bei 450°C durchgeführt wurden, zeigen, dass das Konzentrationsverhältnis K (Gl. 3.35) mit zunehmenden $\tau_{mod.}$ und Druck sich dem Wert des Gleichgewichts nähert. Darüber hinaus wird deutlich, dass unter den höheren Betriebsdrücken und den darauffolgenden erhöhten Partialdrücken der Edukte das thermodynamische Gleichgewicht der Konvertierungsreaktion trotz der vorher angedeuteten Nebenproduktbildung schneller und einfacher erreicht werden kann.

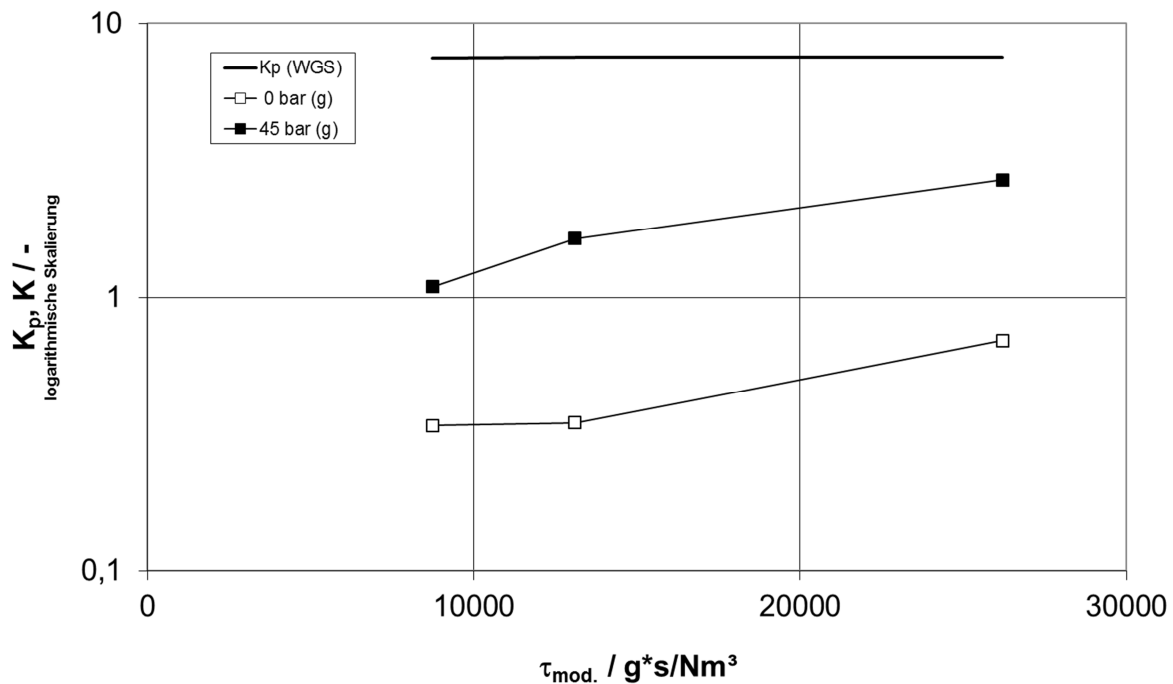


Abbildung 4.6: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittsgaszusammensetzung) für die Konvertierungsreaktion, als Funktion der modifizierten Verweilzeit $\tau_{mod.}$ (8730/13100/26200 $\text{g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$) für den **Pt/CeO₂/Al₂O₃ beschichteten Katalysator**, verglichen mit der Gleichgewichtskonstante K_p , bei verschiedenen Drücken ($\square=0$ bar, $\blacksquare=45$ bar $p_{rel.}$) und eine Temperatur von 450°C. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.9.

4.1.2 Pt/CeO₂

Physikalisch-chemische Eigenschaften

Unterschiedliche REM-Aufnahmen der Beschichtung des Pt/CeO₂-Katalysators auf die Kanäle der mikrostrukturierten Folien sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Qualität der Beschichtung ist ähnlich wie die des Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃, allerdings mit weniger Bruchstellen. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Cer-getragenen Katalysators konnten durch Materialkontrast keine Platinkristalle auf der Trägerschicht nachgewiesen werden. Da die Platinbeschichtung jedoch stattgefunden hat, kann das Phänomen nur durch eine homogenere Verteilung und eine bessere Integration der Platinpartikeln in der porösen Struktur der Trägerschicht erklärt werden.

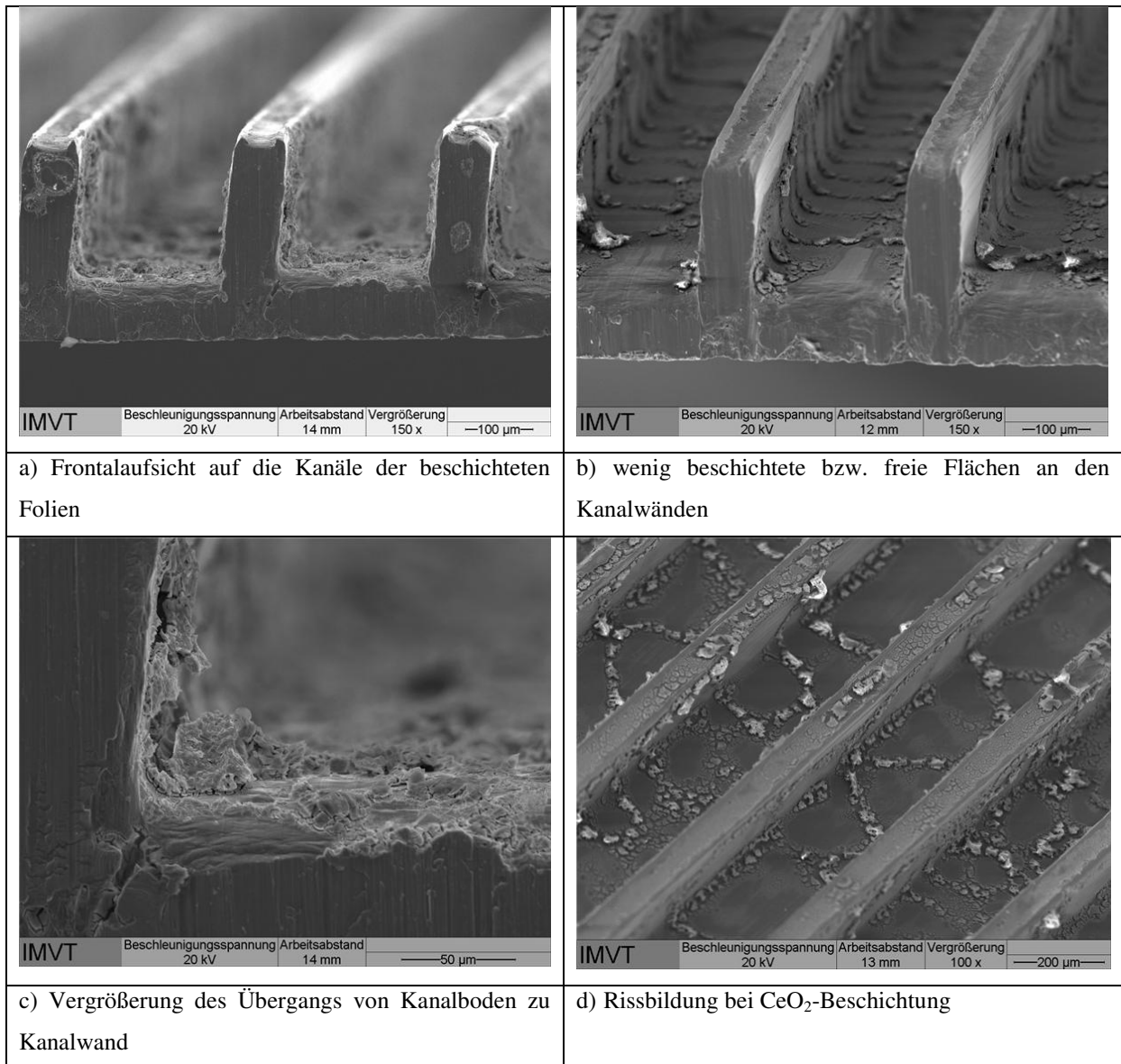


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen mit Elektronenrückstreu-Detektor der **Pt/CeO₂ beschichteten Folien**.

Die Physisorption mittels Stickstoff einer mit Cer beschichteten Folie ergibt eine spezifische Oberfläche S (Gl. 3.10) von $58 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie ein Oberflächenvergrößerungsverhältnis OV (Gl. 3.11) in Bezug auf die beschichtete Fläche der Folie von $216 \text{ m}^2/\text{m}^2$. Die Chemiesorption mittels Wasserstoff liefert eine aktive Metalloberfläche von $2,171 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Dispersion von $17,6 \%$. Dieses Ergebnis ist kongruent mit der Tatsache, dass keine großen Pt-Ansammlungen auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnten.

Reaktionsdaten

Für den Pt/CeO₂ Katalysator wurden auch Temperatur- und Druckvariationsmessreihen bei konstanter Verweilzeit (26200 g*s/Nm³) durchgeführt. Die Resultate der Untersuchungen (Abbildung 4.8) ähneln den Ergebnissen von dem auf Aluminiumoxid geträgerten Katalysator (vgl. Abbildung 4.2).

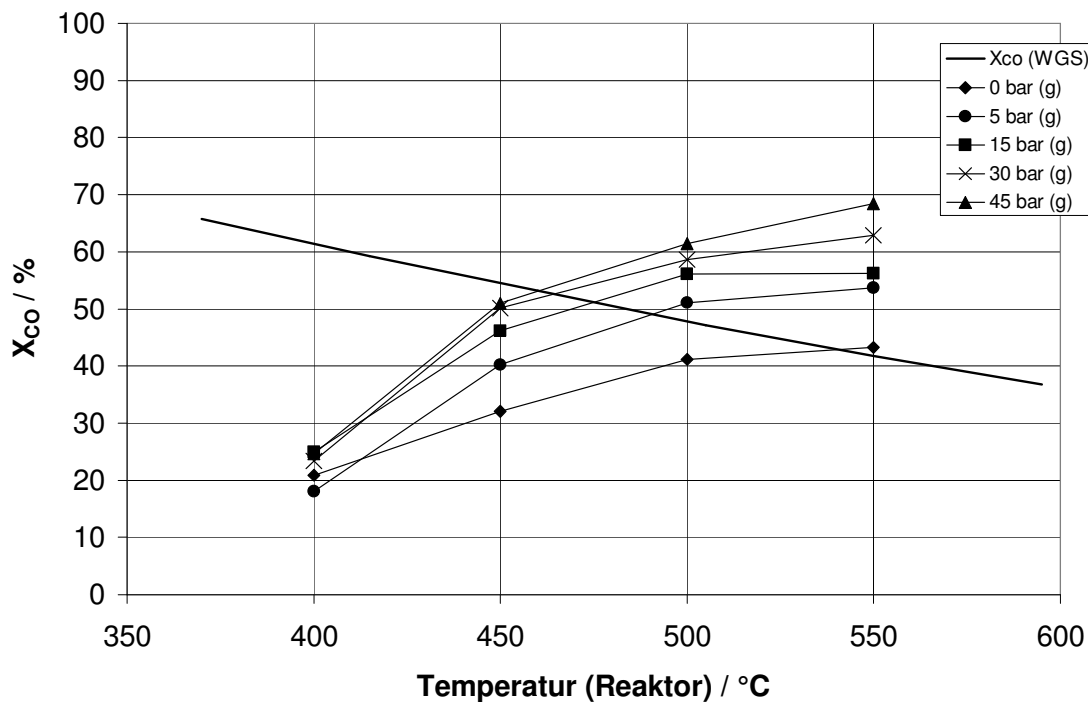


Abbildung 4.8: CO-Umsatz als Funktion der Wandtemperatur für den Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator. Mehrere Untersuchungen bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0bar, ●=5bar, ■=15bar, X=30bar, ▲=45bar p_{rel.}) mit 26200 g*s/Nm³ τ_{mod.} Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Die Differenz im CO-Umsatz bei den unterschiedlichen Betriebsdrücken steigt mit zunehmender Reaktorwandtemperatur an: bei 400°C beträgt der Unterschied zwischen Umgebungsdruck und 45 bar (p_{rel.}) ca. 10%. Bei 550°C steigt dieser Unterschied auf 25% an. Bei 550°C, 45 bar (g) Betriebsdruck und einer modifizierten Verweilzeit von 26200 g*s/Nm³ wird ein maximaler Wert von 68% Kohlenmonoxid-Umsatz erreicht. Die Kurven in Abbildung 4.8 deuten außerdem an, dass auch für den Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator die Nebenproduktbildung bei hohen Drücken zunimmt. In Tabelle 4.2 sind die

Konzentrationsdaten der Nebenprodukte bei den Versuchsbedingungen aufgelistet. Die Bildung von Methan, C₂₊-Kohlenwasserstoffen und festem Kohlenstoff wurde auch für den Pt/CeO₂ beobachtet. Wie im Falle des Pt/Al Katalysators war am Ende der Versuchsreihe Kohlenstoff vor den strukturierten Folien zu finden. Auf den strukturierten Folien wurde kein Kohlenstoff entdeckt bzw. keine Deaktivierung für die Dauer der Experimente (> 100h und < 1000h) festgestellt.

Tabelle 4.2: Methan und C₂₊-Kohlenwasserstoffe Volumenanteile bei 550°C für den **Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator** bei unterschiedlichen relativen Drücken und einer $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Druck (p _{rel.})	CH ₄ / Vol.%	ΣC ₂₊ / Vol.%
0 bar (g)	-	-
5 bar (g)	0.08	-
15 bar (g)	0.23	-
30 bar (g)	1.36	0.29
45 bar (g)	2.45	0.59

Die Betrachtung der Selektivität an Kohlendioxid aus dem umgesetzten Kohlenmonoxid für den Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator weist außerdem ein ähnliches Verhalten wie im Fall des von Aluminiumoxid gestützten Katalysators auf. Mit steigendem Betriebsdruck und höherer Temperatur sinkt wegen der steigenden Nebenproduktbildung die CO₂-Selektivität. Tabelle 4.3 stellt für eine Reaktorwandtemperatur von 550°C diese Tendenz deutlich dar.

Tabelle 4.3: Selektivität an Kohlendioxid aus dem umgesetzten Kohlenmonoxid bei 550°C für den **Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator**. $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Druck (p _{rel.})	S _{CO₂, CO} / %
0 bar (g)	91,8
15 bar (g)	89,6
45 bar (g)	84,3

Die Analyse des Konzentrationsverhältnisses K (Gl. 3.35) für die Wassergas-Konvertierungsreaktion, wo wiederum alle entstehende Nebenprodukte als inerte Gase betrachtet werden, ist als Funktion der Wandtemperatur in Abbildung 4.9 dargestellt. Bei

relativen Reaktionsdrücken zwischen 30 und 45 bar und Temperaturen zwischen 500 und 550°C erreicht das experimentelle Konzentrationsverhältnis K das berechnete Gleichgewicht innerhalb eines experimentellen Fehlers von 5%. Bei Temperaturen von 550°C wird das Gleichgewicht sogar bei 5 und 15 bar $p_{rel.}$ erreicht. Bei hohen Temperaturen und Drücken schrumpft der Unterschied zwischen den verschiedenen Versuchen.

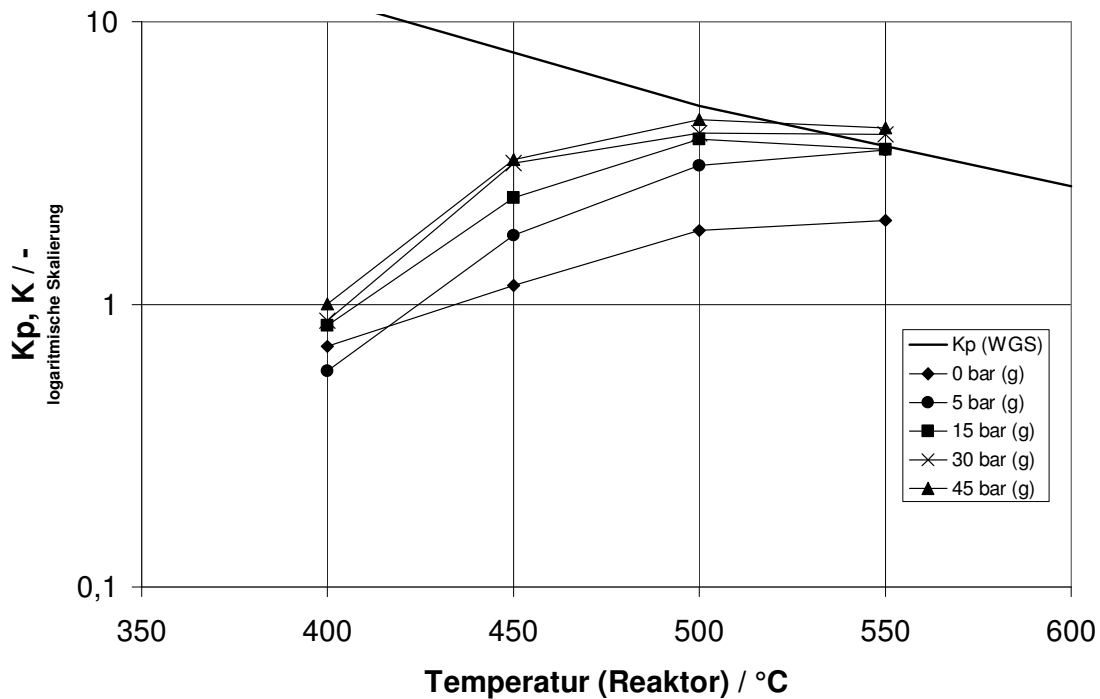


Abbildung 4.9: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittskonzentration) im Vergleich zu der Gleichgewichtskonstante K_p für die WGS-Reaktion als Funktion der Wandtemperatur für den **Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator**. Mehrere Untersuchungen bei unterschiedlichen relativen Drücken (\blacklozenge =0bar, \bullet =5bar, \blacksquare =15bar, \times =30bar, \blacktriangle =45bar $p_{rel.}$) mit $\tau_{mod.} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Der Einfluss der modifizierten Verweilzeit $\tau_{mod.}$ auf den CO-Umsatz wurde untersucht und ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Auch im Falle des mit Pt/CeO₂ beschichteten Katalysators deutet der Vergleich der Umsätze für eine bestimmte Reaktorwandtemperatur auf eine grundsätzlich vergleichbare Abhängigkeit des Umsatzes bei variiertem Verweilzeit für die beiden Betriebsdrücke (0 und 45 bar). Der Effekt der Variation der $\tau_{mod.}$ ist in diesem Fall bei Umgebungsdruck ausgeprägter als bei hohem Druck: der mit Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ beschichtete Katalysator zeigte im Gegensatz dazu das gegenteilige Verhalten (vgl. Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.5). In Abbildung 4.10 beträgt die Zunahme des Kohlenmonoxid-Umsatzes

zwischen der mittleren und der längsten Verweilzeit bei einer Reaktorwandtemperatur von 450°C und bei Umgebungsdruck ca. 20%. Diese Zunahme sinkt bei 45 bar auf ca. 10%.

Gemäß der Präparation und der Charakterisierung der Katalysatoren sollte das Platin immer in Kontakt mit dem Träger stehen. Eine Erklärung der beobachteten Abweichung zwischen den zwei Katalysatoren könnte aber durch den unterschiedlich guten Kontakt zwischen Ceroxid und dem Platin zustande kommen (siehe Kapitel 3). Aufgrund des Verzichts auf das zusätzliche Aluminiumoxid im Pt/CeO₂ Katalysator kann mit großer Wahrscheinlichkeit eine bessere Interaktion des Cer-Oxid Supports mit dem Platinmetall für den Sauerstoffaustausch sorgen. Im Fall des Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ Katalysators ist dagegen das Aluminiumoxid der eigentliche Träger, während das Ceroxid nur als Dotierung vorhanden ist. Durch die mehrstufige Imprägnierung des Aluminiumoxids mit Stoffen wie Ceroxid und Platin, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben wurde, kann der Kontakt zwischen Platin und Ceroxid nur bedingt vorhanden sein und die Interaktion der beiden Komponenten daher erschwert werden. Demzufolge kann der Sauerstoffaustausch beim Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ weniger stark ausgeprägt sein als beim CeO₂ geträgerten Katalysator. Allerdings könnte auch die geringere Acidität des CeO₂-Trägers im Vergleich zum γ-Al₂O₃ die experimentellen Abweichungen erklären.

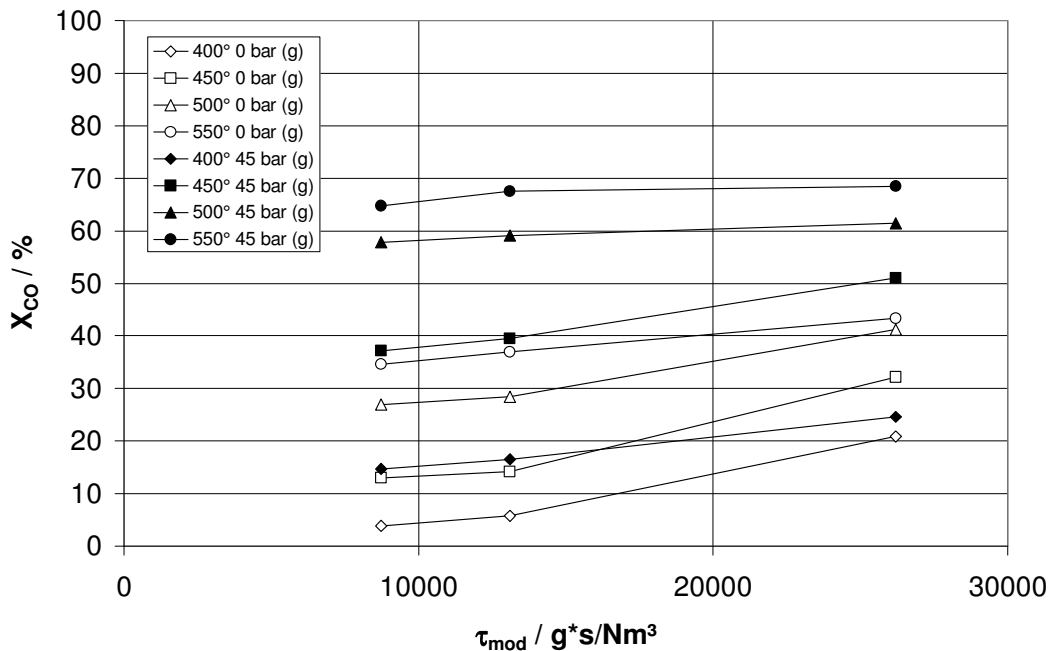


Abbildung 4.10: CO-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} . (8730/13100/26200 g*s/Nm³) für den Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator, getestet bei unterschiedlichen Temperaturen (◆=400°C, ■=450°C, ▲=500°C, ●=550°C) und Drücke (□ (leere Symbole) =0 bar und ■ (volle Symbole) =45 bar p_{rel.}). Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.9.

Abbildung 4.11 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der modifizierten Verweilzeit auf das Konzentrationsverhältnis K . Der Vergleich mit Abbildung 4.6 zeigt, dass die Zunahme des experimentellen K durch die zunehmenden Parameter τ_{mod} und Druck ähnlich ist.

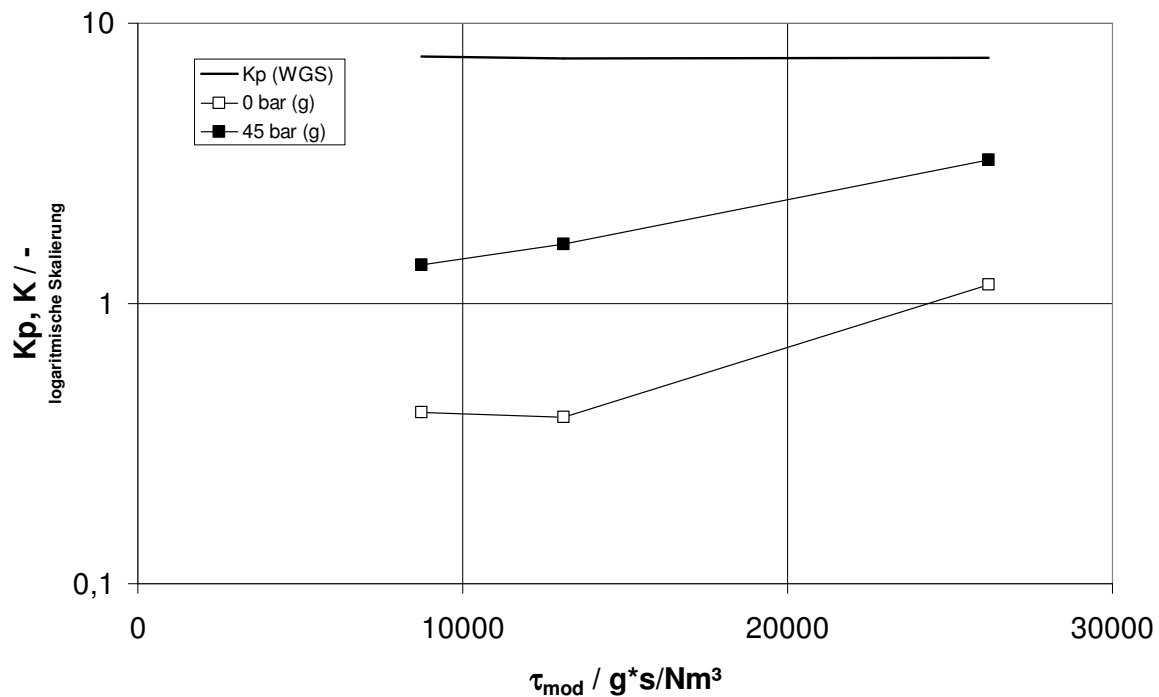


Abbildung 4.11: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittsgaszusammensetzung) für die Konvertierungsreaktion, als Funktion der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} . (8730/13100/26200 $\text{g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$) für den **Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator**, verglichen mit der Gleichgewichtskonstante K_p , bei verschiedenen Drücken (\square 0bar, \blacksquare =45bar p_{rel} .) und eine Temperatur von 450°C. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.9.

4.1.3 Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ vs. Pt/CeO₂ – direkter Vergleich

Der Vergleich der zwei beschichteten Pt-Katalysatoren bezüglich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften kann aus der Tabelle 4.4 entnommen werden.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Physisorptions- und Chemisorptionsanalysen für die beschichteten Katalysatoren.

Katalysator	Pt/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	Pt/CeO ₂
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	120	58
Volumenspezifische Oberfläche (m ² /m ³)	3,5E+08	3E+08
Vergrößerungsfaktor (OV) (m ² /m ²)	312	216
Aktive Metalloberfläche (m ² /g)	1,2	2,171
Vol.-spez. Aktive Metalloberfläche (m ² /m ³)	0.35E+07	1,1E+07
Metalldispersion (%)	9,74	17,6

Der Aluminiumoxidträger weist eine höhere spezifische Oberfläche und demzufolge einen größeren Oberflächenvergrößerungsfaktor auf. Die Oberflächen pro Porenvolumen (Kapitel 3.3) sind allerdings sehr ähnlich. Im Vergleich zu dem von Aluminiumoxid getragerten Katalysator weist der Pt/CeO₂ ein geringeres durchschnittliches spezifisches Porenvolumen (cm³/g) auf und dadurch auch eine höhere Porendichte, die wiederum die vergleichbaren spezifischen (pro Volumen) Oberflächen erläutert.

Trotz der geringeren spezifischen Oberfläche (m²/g), zeigt der Pt/Ce eine höhere aktive Metalloberfläche sowie eine bessere Dispersion des Platins (Faktor 1,8) als der Pt/Al Katalysator. Die bereit angedeutete homogenere Verteilung und bessere Integration der Platinpartikeln in der porösen Struktur des Cers ist ein Resultat dieser höheren Dispersion. Die Charakterisierung des γ-Al₂O₃ gestützten Katalysators zeigte eine Tendenz zur Bildung von größeren Platinkristallen, die auf den Stegen des aluminiumoxidbasierten Trägers entdeckt wurden (Abb. 4.1-d).

Bei konstanten Durchsatz und Verweilzeit stellt die Abbildung 4.12 den direkten Vergleich der zwei beschichteten Katalysatoren bezüglich des Kohlenmonoxidumsatzes dar. Zunächst ist zu sehen, dass die Abweichung in der chemischen Umsetzung zwischen Umgebungsdruck

und hohem relativem Betriebsdruck (45 bar) für den auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gestützten Katalysator ausgeprägter ist als für den Pt/CeO_2 beschichteten Katalysator. Die Daten lassen außerdem erkennen, dass der Pt/CeO_2 beschichtete Katalysator bei Umgebungsdruck mehr CO umsetzt als der $\text{Pt/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator. Bei einem relativen Druck von 45 bar und Temperaturen oberhalb der 450°C , erreicht der mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichtete Katalysator den höchsten Umsatz.

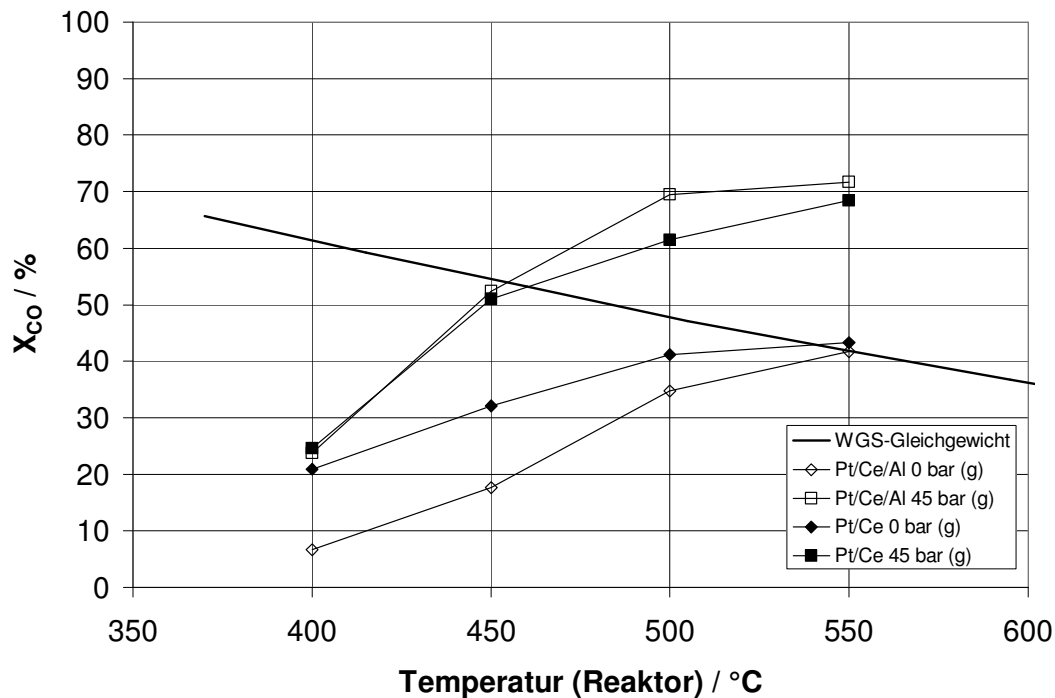


Abbildung 4.12: CO-Umsatz als Funktion der Reaktorwandtemperatur für den $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ und den Pt/CeO_2 Katalysator (■ (volle Symbole) = Pt/Ce , □ (leere Symbole) = Pt/Ce/Al), getestet bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0 bar ■=45 bar $p_{\text{rel.}}$) und $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Grundsätzlich bedeuten die Ergebnisse aus Abbildung 4.12 eine geringere Druckabhängigkeit des CO-Umsatzes des Pt/CeO_2 Katalysators im Vergleich zu dem von Aluminiumoxid geträgerten Katalysator.

Tabelle 4.5 macht deutlich, dass die Verwendung des Pt/CeO_2 beschichteten Katalysators eine geringere Nebenproduktbildung zur Folge hat. Grund dafür kann die geringere Acidität des CeO_2 -Trägers im Vergleich zum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sein.

Tabelle 4.5: Methan und C₂₊-Kohlenwasserstoffe Volumenanteile bei 550°C für den **Pt/CeO₂/Al₂O₃ beschichteten Katalysator** und für den **Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator** mit $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$.

Katalysator	Druck (p _{rel.})	CH ₄ / Vol.%	ΣC ₂₊ / Vol.%
Pt/Ce/γ-Al	0 bar (g)	-	-
	45 bar (g)	2.82	0.91
Pt/Ce	0 bar (g)	-	-
	45 bar (g)	2.45	0.59

Die Analysen der physikalischen Eigenschaften der beschichteten Katalysatoren nach ihrer Verwendung unter Reaktionsbedingungen wiesen keine relevante Änderung auf. Ein Katalysatorverlust konnte nicht festgestellt werden, da die Haftung der Schichten während des Testens sehr gut war.

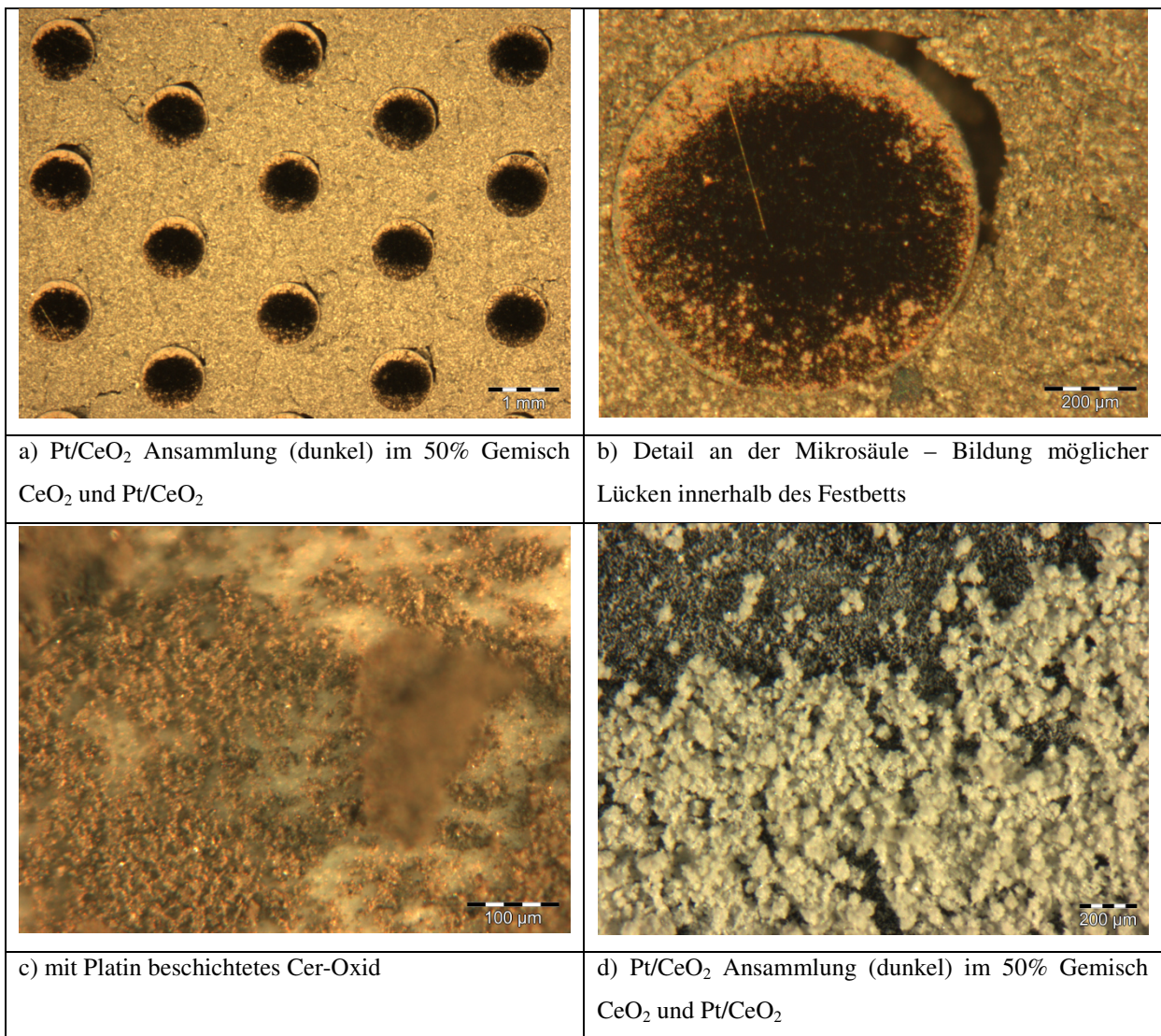
4.2 Pulverkatalysatoren in Mikrostrukturen

4.2.1 Pt/CeO₂

Physikalisch-chemische Eigenschaften

Zur Charakterisierung des Pulverkatalysators wurden sowohl lichtmikroskopische als auch rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen angefertigt. Am Lichtmikroskop wurde die Qualität der Schüttung innerhalb der Mikrostrukturen (vgl. Kapitel 3.3 und 3.4.2) untersucht, wie in Abbildungen 4.13-a und 4.13-b gezeigt ist. Die Vermeidung von Rissen oder Lücken (welche in Abbildung 4.13-b insbesondere an den Säulenrändern zu sehen sind) stellt eine wesentliche Herausforderung für die Befüllung eines Festbetts in mikrostrukturierten Reaktoren dar. Wie in Kapitel 3.2.4 bereits beschrieben ist, wurde für die Untersuchungen der Pulverkatalysatoren eine Fraktion der Partikeln mit Durchmesser zwischen 50 und 100 μm durch Fraktionierung ausgewählt. Die im Labor hergestellten Katalysatoren zeigten allerdings stark hygroskopische Eigenschaften, die zur Agglomeration der Partikel führten. Daher wurde die Partikelgröße mit einem Beckmann Coulter LS230

untersucht: der Durchmesser von 90% der gemessenen Partikel liegt volumengewichtet unter 55 μm . Es befindet sich also ein erheblicher Feinanteil in den Reaktorbefüllungen vor. Die Tendenz der Partikel zu Agglomerieren kann sowohl für das mit Platin beschichtete Oxidpulver in Abb. 4.13-c bzw. für das reine Ceroxid in Abb. 4.13-d erkannt werden. Bei der Vermischung treten also lokale Ungleichverteilungen zwischen Inert- und Katalysatormaterial auf.



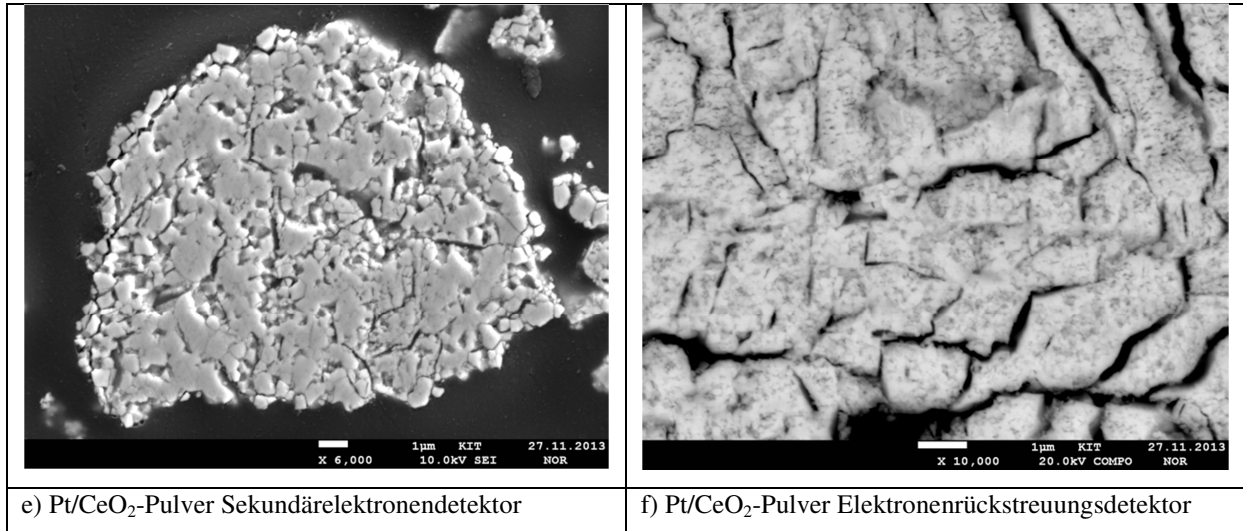


Abbildung 4.13: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen des Pt/CeO₂ Pulverkatalysators.

Abbildung 4.13-e und -f zeigen die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen des Pt/CeO₂-Katalysators: die Bilder zeigen eine eindeutig poröse Struktur der Agglomerate. Zur Analyse, wurden die Partikel in einem lösemittelfreien Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoff eingebettet. Wie im Fall des beschichteten Pt/CeO₂ konnten die Aufnahmen mit dem Rückstreudetektor keine großen Platinkristalle auf dem Träger nachweisen.

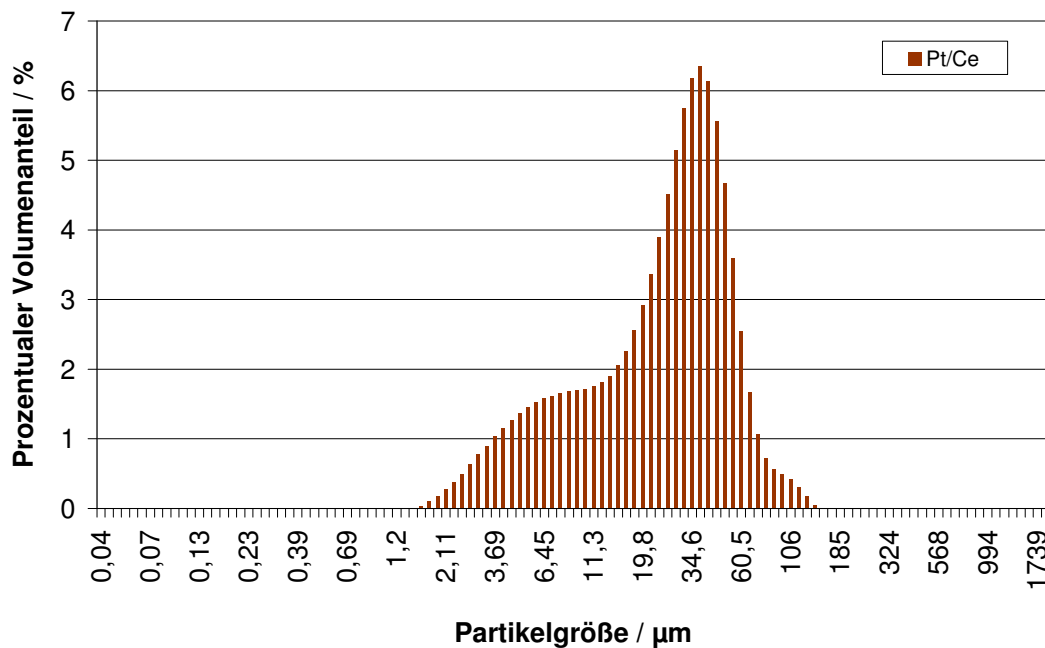


Abbildung 4.14: Differentielle volumengewichtete Partikelgrößenverteilung des Pt/CeO₂ Pulverkatalysators.

Die Physisorption mittels Stickstoff des Pt/CeO₂-Pulvers ergab außerdem eine spezifische Oberfläche S (Gl. 3.10) von 1,3 m²/g. Die Chemisorption mittels Wasserstoff liefert eine aktive Metalloberfläche von 0,308 m²/g und eine Dispersion von 2,5 %. Diese geringe Dispersion ist ursächlich auf die geringe spezifische Oberfläche des eingesetzten kommerziell erhältlichen Ceroxids zurückzuführen.

Reaktionsdaten

Ziel war es, die Katalysatormasse für das Mikrofestbett so zu wählen, dass die gesamte aktive Metalloberfläche etwa vergleichbar mit den Schichten war. Daher wurde eine Mischung aus Pt/CeO₂-Pulver und reinem Ceroxid verwendet. 2 g dieser Mischung wurden jeweils in den Mikrostrukturen eingesetzt. In mehreren Fülltests wurde nachgewiesen, dass diese Pulvermenge (2 g) in 2 mikrostrukturierten Folien passt. Die Fülltests wurden mit reinem Ceroxid Pulver durchgeführt. Die Füllung mit reinem CeO₂ wurde dazu benutzt die Blindaktivität des Ceroxids zu prüfen. Dabei konnte kein messbarer Umsatz erzielt werden.

Da bei den Versuchsreihen, die mit dem 90% verdünnten Pt/CeO₂-Pulverkatalysator (nur 0,2 g für die Konvertierungsreaktion aktives Material) durchgeführt wurden, generell weniger als 20% des ursprünglichen Kohlenmonoxids umgesetzt wurde, wird in diesem Kapitel nur über die Experimente mit einer aktiven Masse an Katalysator von etwa 50 Gew.% der gesamten Festbettmenge berichtet. Wie bereits erwähnt beträgt die gesamte Pulvermasse inklusive Inertstoff ca. 2 g. Es wurden etwa 0,9 g aktives Pt/CeO₂ verwendet. Die modifizierte Verweilzeit weist daher einen Wert von 118000 g*s/Nm³ auf.

In Abbildung 4.15 sind die CO-Umsätze für den 50% verdünnten Pt/CeO₂-Katalysator bei verschiedenen Reaktorwandtemperaturen und Betriebsdrücken von 1, 15 bzw. 45 bar dargestellt. Die experimentellen Daten werden auch hier mit dem aus dem thermodynamischen Gleichgewicht der Konvertierungsreaktion errechneten Kohlenmonoxid-Umsatz verglichen.

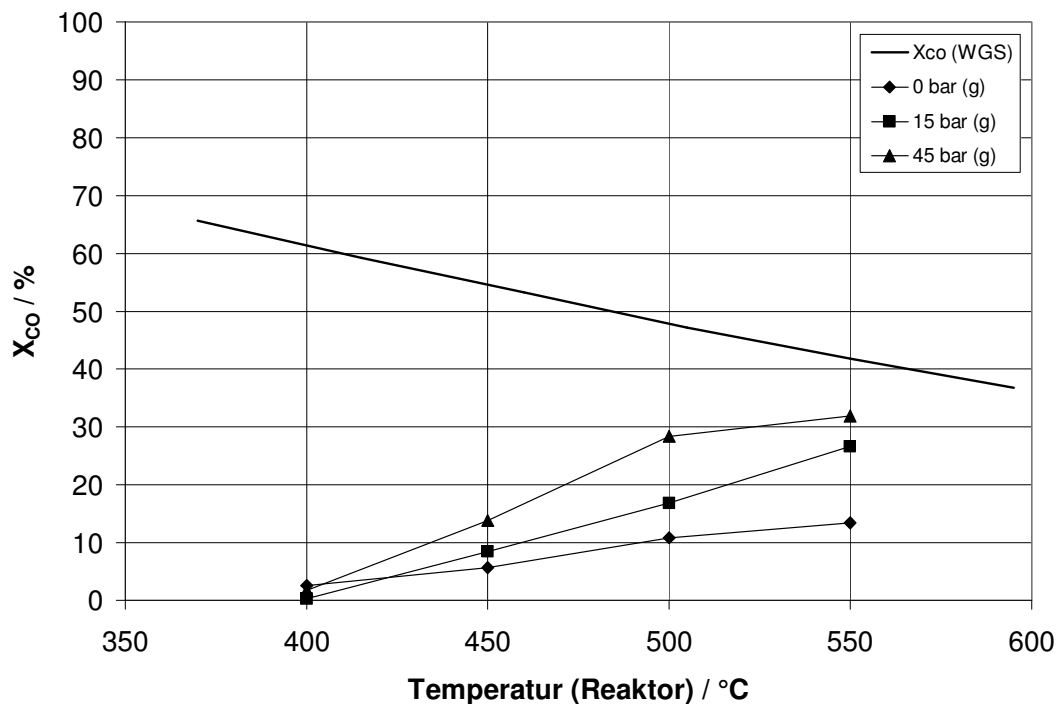


Abbildung 4.15: CO-Umsatz als Funktion der Reaktorwandtemperatur für den **Pt/CeO₂ Pulverkatalysator**. Mehrere Untersuchungen bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0 bar, ■=15 bar, ▲=45 bar $p_{rel.}$) mit $\tau_{mod.} = 118000 \text{ g}^*s/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Wie in Abbildung 4.15 gezeigt wird, nimmt der CO-Umsatz auch für den Pulverkatalysator mit steigendem Druck und steigender Temperatur zu. Das resultiert aus den erhöhten Partialdrücken der Edukte, die einen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion nehmen. Ein maximaler Wert von ca. 30% Umsatz wird bei einer Temperatur von 550°C und einem relativen Druck von 45 bar erreicht. Dabei nähern sich die experimentellen Daten dem Wert des aus der Thermodynamik ermittelten CO-Umsatzes nur bei sehr hohen Drücken und Temperaturen an. Das Gleichgewicht wird im Fall des Pt/CeO₂-Pulverkatalysators weder erreicht noch überschritten. Trotz der Erhöhung der aktiven Katalysatormasse und folglich der modifizierten Verweilzeit, ist die Aktivität des Pulverkatalysators gegenüber den beschichteten Mikrostrukturen geringer (vergleiche Abb. 4.8 und 4.12).

Die Analyse der Zusammensetzung des bei hohem Druck und hoher Temperatur konditionierten Gases am Austritt des Reaktors weist keinen signifikanten Betrag an Methan und C₂₊-Kohlenwasserstoffe auf, wie in Tabelle 4.6 gezeigt wird. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen (400°C) bestehen die Nebenprodukte fast ausschließlich aus C₂₊-

Kohlenwasserstoffen. Mit steigender Temperatur sinkt der Anteil an C₂₊-Verbindungen zugunsten des Methans, das bei der höchsten Temperatur das einzige Nebenprodukt darstellt.

Tabelle 4.6: Methan- und C₂₊-Volumenanteile im Produktgas für den **Pt/Ce Pulverkatalysator** bei 45bar (g) und unterschiedlichen Temperaturen.

Druck (p _{rel.})	Temperatur	CH ₄ / Vol.%	ΣC ₂₊ / Vol.%
45 bar (g)	400°C	0.06	0.68
	450°C	0.15	0.58
	500°C	0.06	-
	550°C	0.4	-

Um genauere Informationen über die Gleichgewichtslage der Konvertierungsreaktion bezüglich des Pt/CeO₂-Pulverkatalysators zu erlangen, wird in Abbildung 4.14 das Konzentrationsverhältnis K als Funktion der Wandtemperatur dargestellt und mit der aus der Thermodynamik ermittelten Gleichgewichtskonstante K_p verglichen.

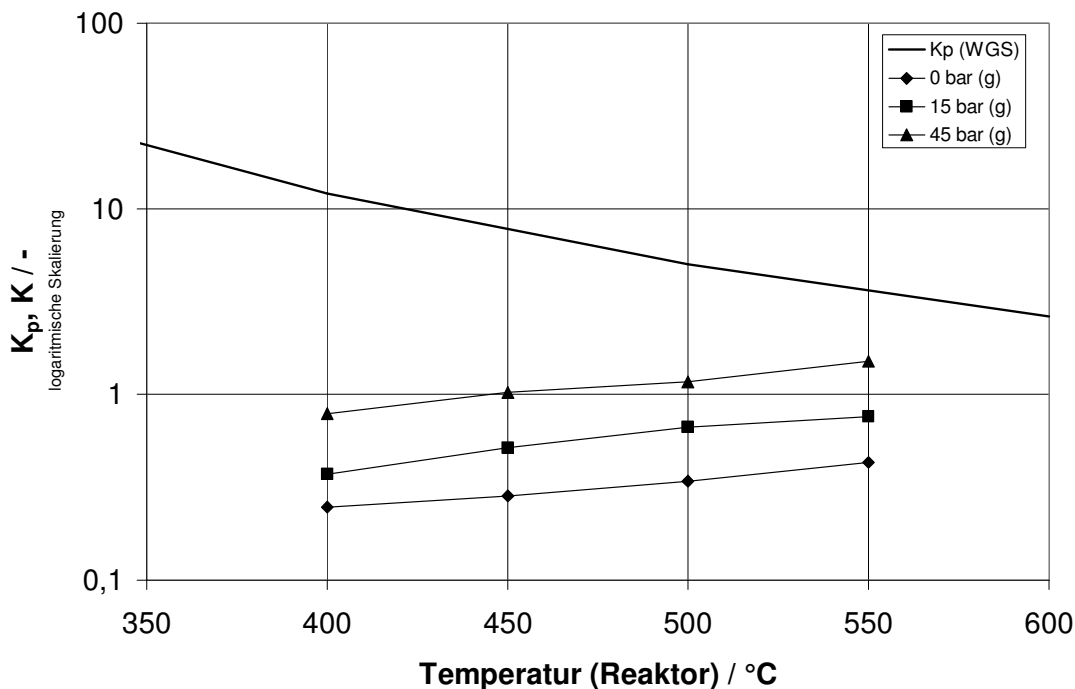


Abbildung 4.16: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittskonzentration) im Vergleich zu der GG-Konstante K_p für die WGS-Reaktion als Funktion der Wandtemperatur für den **Pt/CeO₂-Pulverkatalysator**. Mehrere Untersuchungen bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0 bar, ■=15 bar, ▲=45 bar p_{rel.}) mit τ_{mod.} = 118000 g*s/Nm³. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Obwohl eine deutliche Erhöhung der Aktivität durch steigende Drücke und Temperaturen erzielt wird, erreicht das experimentelle Konzentrationsverhältnis K das Gleichgewicht nicht.

4.2.2 Pt/CeO₂: Beschichtungen vs. Mikrofestbett

Ein erster Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen Beschichtungen und Mikrofestbett kann Tabelle 4.7 entnommen werden. Allgemein weist die Beschichtung von mikrostrukturierten Kanälen eine deutlich bessere Nutzung des Platins auf. Ein deutlicher Unterschied in der spezifischen Oberfläche des Trägers, sowie in der aktiven Metalloberfläche (m² Pt pro Gramm Katalysator) und in der Metalldispersion ist erkennbar.

Tabelle 4.7: Vergleich der Physisorptions- und Chemisorptionsanalysen für die **Pt/Ce Beschichtung** und den **Pt/Ce Pulverkatalysator**.

	Pt/CeO ₂ Beschichtung	Pt/CeO ₂ Festbett
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	58	1,30
Volumenspezifische Oberfläche (m ² /m ³)	3E+08	1,06E+08
Aktive Metalloberfläche (m ² /g)	2,171	0,308
Vol.-spez. Aktive Metalloberfläche (m ² /m ³)	1,1E+07	2,5E+07
Metalldispersion (%)	17,6	2,5

Die höhere Metalldispersion ist Ursache der höheren spezifischen Oberfläche S (Gl. 3.10) des beschichteten Trägers: dabei entsteht eine ideale Anfangsbedingung für die Bildung von kleinen Platinkristallen im Gegenteil zu einem kommerziellen Ceroxid-Pulver (vgl. Kapitel 3.2.4). Tabelle 4.8 und Abbildung 4.17 zeigen, dass bei hohen Betriebsdrücken (45 bar), Reaktionstemperaturen zwischen 500 und 550°C und identischem Gesamtdurchfluss, die Umsätze der Beschichtung um einen Faktor 2 über den Umsätzen des Pulverkatalysators liegen. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen steigt diese Abweichung. Die Daten der Charakterisierung der Katalysatoren (vgl. Kapiteln 4.1.2 und 4.2.1) unter Berücksichtigung der gesamten Menge an katalytischem Material das in dem Reaktor eingebaut wurde zeigen, dass die absolute Platinoberfläche (m² Pt) für die chemische Umsetzung in dem beschichteten

Katalysator 2 Mal größer ist als die Fläche die bei dem Pulverkatalysator zur Verfügung stand. Der Mangel an aktiver Fläche könnte anhand der beachteten Reaktionskinetik (vgl. Kapitel 5) die Abweichung in den Umsätzen teilweise erklären.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Werte des Kohlenmonoxid –Umsatzes für die **Pt/Ce Beschichtung** und den **Pt/Ce Pulverkatalysator** bei 45 bar(g), unterschiedliche Temperaturen und einen konstanten Durchsatz von 0,46 Nml/min – Δf = absoluter Größtfehler der Größe X_{CO} .

Druck (p _{rel.})	Temperatur	X_{CO} [%] - Δf	
		Pt/CeO ₂ Beschichtung	Pt/CeO ₂ Festbett
45 bar (g)	400°C	24,65 (±0,03)	1,78 (±0,06)
	450°C	50,98 (±0,05)	13,86 (±0,06)
	500°C	61,42 (±0,04)	28,40 (±0,05)
	550°C	68,43 (±0,01)	31,86 (±0,05)

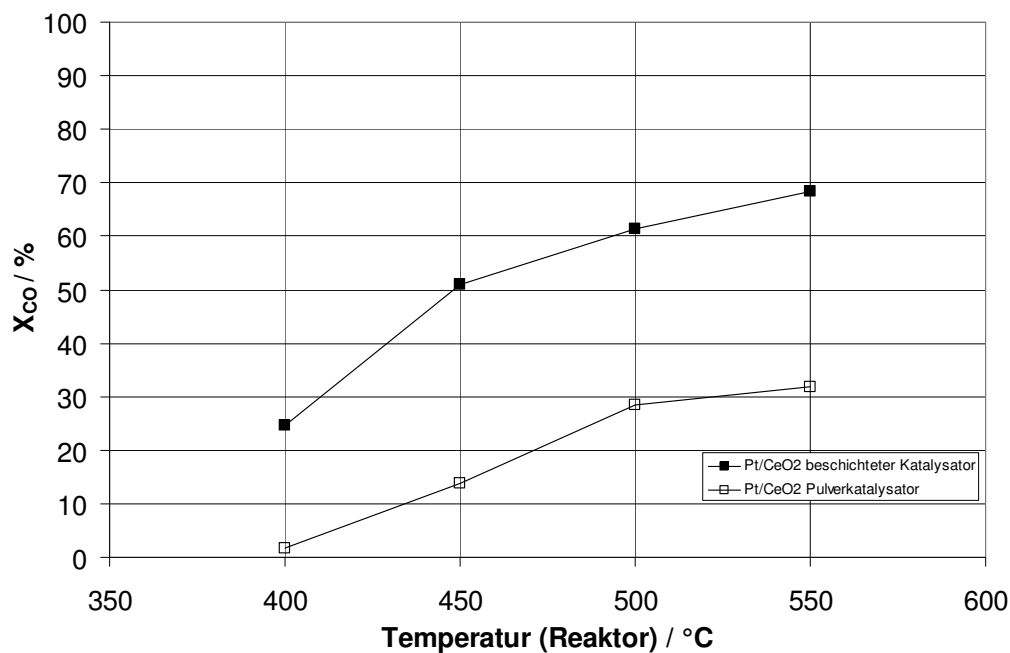


Abbildung 4.17: CO-Umsatz als Funktion der Reaktorwandtemperatur für die **Pt/Ce Beschichtung** (■ volle Symbole) und den **Pt/Ce Pulverkatalysator** (□ leere Symbole), bei 45 bar (g), unterschiedlichen Temperaturen und einen konstanten Durchsatz von 0,46 Nml/min. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

Anhand der experimentellen Ergebnisse bei 500°C und 45 bar wurde für beide Einbringungsmethoden eine Turnover Frequency (TOF / s⁻¹) (vgl. Kapitel 3.8.4 – Gl. 3.36) von ca. 5 s⁻¹ auf der Basis der aktiven Platin Oberfläche ausgerechnet. Zudem steigt der Wert bei dem selben Druck, sowohl für die Beschichtungen als auch für das Pulver auf 6 s⁻¹ bei Reaktionstemperaturen um die 550°C. Eine gute Übereinstimmung der TOFs zwischen den zwei verschiedenen katalytischen Systemen ist nur bei hohen Drücken (45 bar (g)) vorhanden (siehe Abb. 4.18). Bei Umgebungsdruck ist die Turnover Frequency des Pulverkatalysators im Durchschnitt nur 40% der TOF der Beschichtung, siehe Tabelle 4.9.

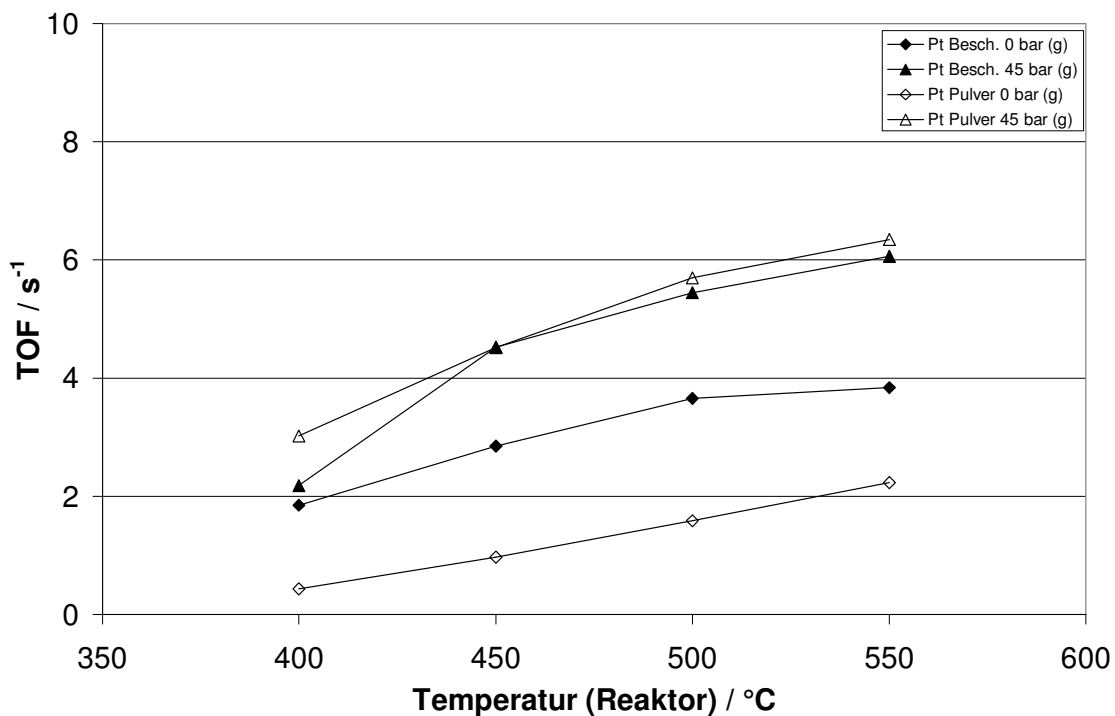


Abbildung 4.18: Turnover Frequency (TOF) als Funktion der Reaktorwandtemperatur für die **Pt/Ce Beschichtung** (■ volle Symbole) und den **Pt/Ce Pulverkatalysator** (□ leere Symbole), bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0 bar, ■=15 bar, ▲=45 bar p_{rel.}), unterschiedlichen Temperaturen und einem konstanten Durchsatz von 0,46 Nml/min. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O.

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Werte der Turnover Frequency (TOF) und deren Verhältnis α für die **Pt/Ce Beschichtung** und den **Pt/Ce Pulverkatalysator** bei 0, 15 und 45 bar (g), unterschiedlichen Temperaturen und einem konstanten Durchsatz von 0,46 Nml/min.

	Druck _{rel} [bar]	Temperatur [°C]			
		400°C	450°C	500°C	550°C
TOF _{Pt-Besch.} [s ⁻¹]	0	1,85	2,85	3,65	3,84
	15	2,19	4,05	4,93	4,93
	45	2,19	4,52	5,44	6,06
TOF _{Pt-Pulver} [s ⁻¹]	0	0,43	0,97	1,59	2,23
	15	1,49	2,09	2,54	4,67
	45	3,02	4,52	5,69	6,35
$\alpha = \text{TOF}_{\text{Pulver}} / \text{TOF}_{\text{Besch.}}$	0	0,23	0,34	0,44	0,58
	15	0,68	0,52	0,52	0,95
	45	1,38	1,00	1,05	1,05

Tabelle 4.9 zeigt außerdem, dass das Verhältnis der TOF Werte bei 15 bar (g) genau zwischen den Verhältnissen bei 0 und 45 bar (g) liegt.

Die Abweichung kann vor allem durch die Bildung von Bypässen an der Schüttung vorbei begründet werden. Die Ursache ist der hohe relative Druckverlust entlang des Festbettes. Bereits kleine Spalte bzw. Toleranzen zwischen den gestapelten Folien und dem Reaktor können dabei als Bypass wirken. Die unterschiedlichen Teile des Apparats wurden nicht zusammengeschweißt, um den Austausch von Katalysatoren zu ermöglichen. Solange die Gasgeschwindigkeit niedrig ist, dürfen laminare Strömungsbedingungen angenommen werden: der relative Druckverlust hängt in dem Fall nur von der Gasgeschwindigkeit ab und ist von der Dichte der Gase gemäß der Ergun-Gleichung unabhängig. Daher ist der Druckverlust invers proportional zum Betriebsdruck. Die berechneten Werte des Druckverlustes für die 15 cm lange Katalysatorschüttung (mit einer angenommen Porosität von 60%) variieren von 600 mbar bei Umgebungsdruck bis zu 10 mbar bei 45 bar. Im Falle der Mikrokanäle ist anzunehmen, dass sich kein relevanter Bypass ausbilden kann, weil der Druckverlust mindestens 2 Größenordnung kleiner ist als in dem Mikrofestbett. Die

berechneten Werte des Druckverlustes der 15 cm langen Mikrokanäle schwanken zwischen 10 mbar bei Umgebungsdruck und 0,2 mbar bei 45 bar.

Um die Differenzen in Tabelle 4.9 und Abbildung 4.18 erklären zu können, muss der durchschnittliche Bypass bei den niedrigeren Betriebsdrücken in der Größenordnung von 60% des gesamten Volumenstromes liegen.

Widersprüchlich zur Annahme des Bypasses ist allerdings das Ansteigen des Wertes α (Verhältnis TOF Beschichtung dividiert durch TOF Pulverkatalysator) mit steigender Reaktionstemperatur. Auf Grund einer Erhöhung der Viskosität der Gase durch einen Anstieg der Temperatur würde man gemäß der Ergun-Gleichung für laminare Strömung eher eine höhere Abweichung bei den höheren Temperaturen erwarten; das gegenteilige Effekt wird aber in Abb. 4.18 beobachtet. Es ist anzunehmen, dass auch reaktionstechnische Gründe vorliegen: die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wechselwirkung zwischen dem Cer-Träger und dem Platinmetall [72] kann im Fall der Pulverkatalysatoren von einer schlechteren Metalldispersion und damit einer steigenden Partikelgröße und einer zunehmenden Anzahl Pt-Pt Verbindungen im Verhältnis zu Pt-Ce Verbindungen gehemmt werden. Die Interaktion zwischen dem Platinmetall und dem Cer-Support ist daher vermindert und demzufolge eine geringere Sauerstoffversorgung der aktiven Platinzentren bei niedrigen Drücken und/oder Temperaturen zu erwarten.

4.2.3 Eisen Oxid

Physikalisch-chemische Eigenschaften

Für den Eisenoxidkatalysator wurden, vor und nach den Versuchen, Röntgenbeugungsanalysen (XRD) durchgeführt, um die ursprüngliche Kristallstruktur des Materials festzustellen (siehe Kapitel 3.3) und eventuelle Strukturänderungen nach der Verwendung auszuschließen. Wie bereits in Kapitel 3.2.4 erwähnt, ging aus der Röntgenbeugungsanalyse hervor, dass es sich um einen reinen Fe_2O_3 (Eisen(III)-Oxid) / Fe_3O_4 (Eisen(II-III)-Oxid) Katalysator handelt.

Abbildung 4.19 zeigt den Zustand des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Katalysators vor dessen Einsatz im Reaktor. Hingegen stellt Abbildung 4.20 den Zustand des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Katalysators nach dem Einsatz im Reaktor dar. Beim Vergleich der beiden Abbildungen wird deutlich, dass bei dem Katalysator während der Aktivitätsstudien eine leichte Phasenverschiebung stattfindet: der Anteil an Fe_3O_4 nimmt leicht zu. Insbesondere reduziert sich das Peakbreiten- zu Peakhöhenverhältnis nach dem Reaktionstest; dies kann das Resultat von einer Oxidation des Katalysators an der Luft während der Entnahme aus dem Reaktor bzw. des Transportes zur ex-situ Analyse sein. Auch kann es auf eine leichte Sinterung des Materials durch Reduktion bei der Reaktion hindeuten. Die Farbänderungen des Katalysators (braun/schwarz) nach den Reaktionstests hatte keine Auswirkung auf die XRD Spektren.

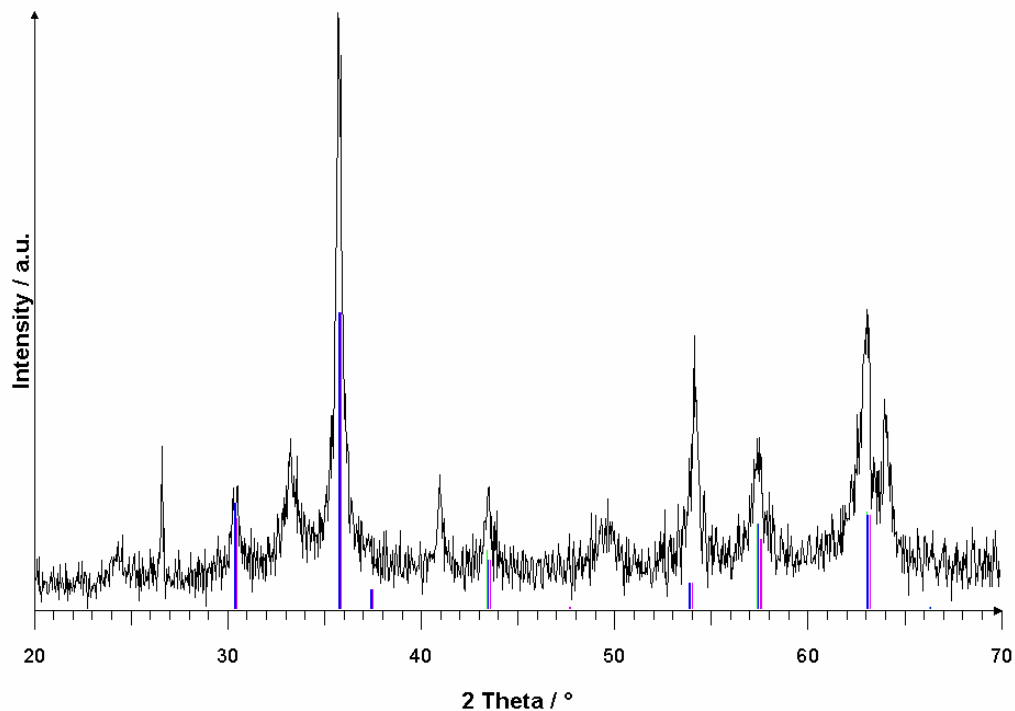


Abbildung 4.19: XRD-Analyse des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysators vor dem Einsatz.

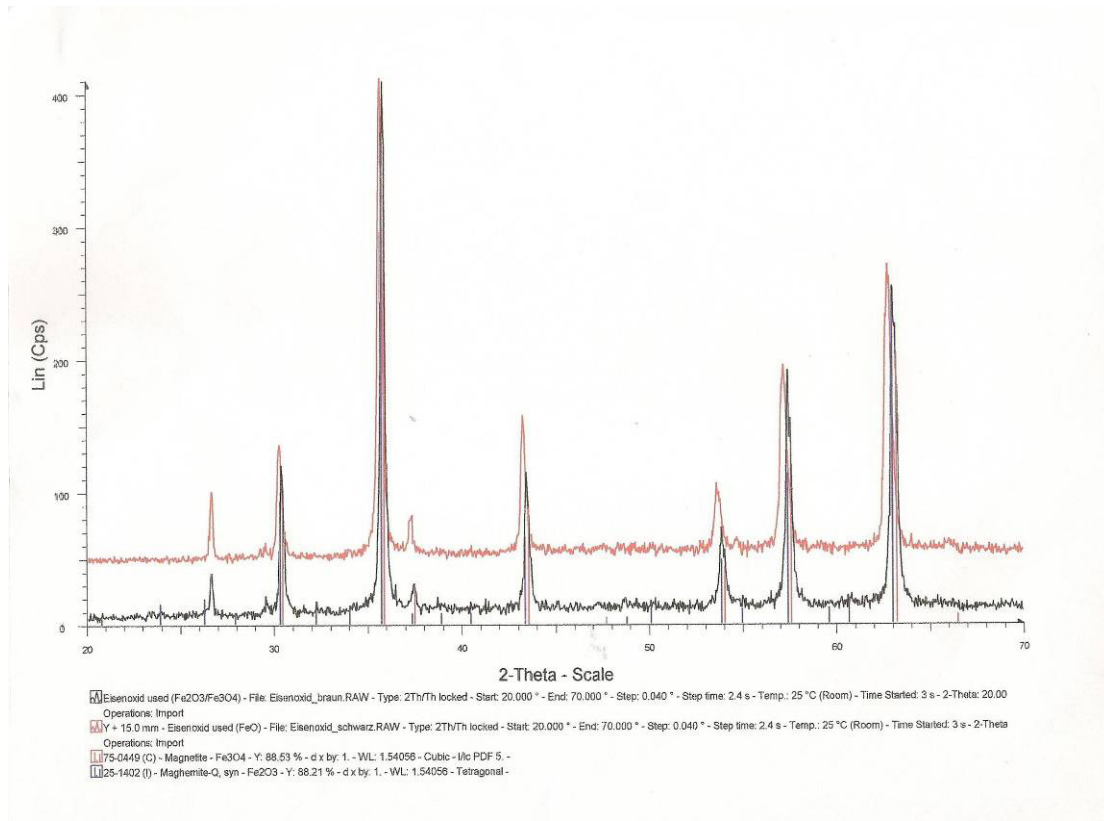


Abbildung 4.20: XRD-Analyse des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysators nach dem Einsatz (rote Kurve = braune Reste, schwarze Kurve = schwarze Reste des Katalysators nach der Reaktion).

Tabelle 4.10 fasst außerdem die physikalischen und chemischen Eigenschaften der zerkleinerten Partikel des $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysators zusammen und vergleicht sie mit denen des Pt/CeO_2 Pulverkatalysators.

Tabelle 4.10: Vergleich der Physisorptions- und Chemisorptionsanalysen für den **Pt/Ce Pulverkatalysator** und den **Eisenoxid Katalysator** (keine Reduktion mit H_2 vor den Messungen mit Ammoniak).

Katalysator	Pt/CeO ₂ Festbett	Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ -Katalysator
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	1,30	73,7
Volumenspezifische Oberfläche (m ² /m ³)	1,06E+08	2,58E+08
Aktive Metalloberfläche (m ² /g)	0,308 (H ₂)	7,04E-03 (NH ₃)
Vol.-spez. Aktive Metalloberfläche (m ² /m ³)	2,5E+07 (H ₂)	2,46E+04 (NH ₃)
Metalldispersion (%)	2,5 (H ₂)	1,06E-03 (NH ₃)
Durchschnittliche Porendurchmesser (nm)	2,18	12,4
Partikeldurchmesser (µm)	50-100	50-100

Da die gewöhnliche H₂-Adsorptionsmethode zur Bestimmung der Metalloberfläche keine vernünftigen Resultate lieferte, wurden die in Tabelle 4.10 gezeigten Werte bezüglich der aktiven Metalloberfläche des Eisenoxidkatalysators und seiner Dispersion durch eine Chemisorption mittels Ammoniak (vgl. Kapitel 3.3) bestimmt. Es wurden keine Wasserstoffvorbehandlungen angewendet: dies verhinderte eine zusätzliche und unerwünschte Reduzierung des Eisen(III) bzw. Eisen(II-III)-Oxids zu Eisen(II)-Oxid oder metallischem Eisen. Trotz der unterschiedlichen Adsorptionsmethoden zeigt sich für den Eisenoxid Katalysator eine deutlich geringere aktive Metalloberfläche (unter der Annahme, dass die Chemisorption nur die aktiven Zentren erfasst).

Reaktionsdaten

Da die unerwünschte Neigung des Eisen(II)-Oxids (FeO) und des metallischen Eisens (Fe) zur Kohlenstoff- und Methanbildung bekannt ist (siehe Kapitel 3.2.1), wurde keine Vorreduzierung des Katalysators durch H₂ vor den Aktivitätsstudien durchgeführt.

Dieser Eisenoxid Katalysator war speziell für den Hochtemperaturbereich spezifiziert. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte geringere Anzahl an Reaktionszentren und den niedrigen CO-Umsatz bei Reaktionstemperaturen um die 400°C wurde für die Untersuchung der chemischen Umsetzung dieses Katalysators ein breiteres Temperaturfenster angewendet (von 400 bis 600°C). Höhere Reaktionstemperaturen waren auf Grund der begrenzten Temperaturbeständigkeit des Dichtungsmaterials nicht möglich. Die Versuche wurden jedoch bei den selben relativen Drücken (0, 15 und 45 bar) durchgeführt, die auch für die anderen katalytischen Systeme verwendet wurden. Eine Masse von 0,9 g reinen Eisenoxidkatalysators ohne Verdünnung wurde in die Mikrofestbett-Folien eingefüllt. Die daraus resultierende modifizierte Verweilzeit beträgt 118000 g*s/Nm³. Der Eisen-Oxid Katalysator wies eine geringere Schüttungsdichte als der Pt/CeO₂ auf.

In Abbildung 4.21 ist das Ergebnis der Wassergas-Konvertierungsreaktion für den kommerziellen Eisenkatalysator dargestellt. Das Konzentrationsverhältnis K, berechnet aus der Austrittsgaszusammensetzung, wird als Funktion der Wandtemperatur aufgetragen und mit der Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion verglichen.

Der CO-Umsatz, bzw. das experimentelle Konzentrationsverhältnis wächst mit steigender Temperatur. Trotz Erhöhung der Wandtemperatur bis zu 600°C erreicht das experimentelle Konzentrationsverhältnis K das Gleichgewicht allerdings nicht. Außerdem kann mit steigendem Druck nur eine minimale Erhöhung der Umsätze festgestellt werden. Das bedeutet, dass entweder die Konzentrationsabhängigkeit der Edukte gleich null ist oder die entstehende Produkte hemmen den Umsatz bei den hohen Partialdrücken. Positiv zu bemerken ist, dass bei allen Bedingungen und Versuchen nur Spuren von Kohlenwasserstoffen und CH_4 im Produktgasstrom entdeckt wurden. Das führt zu der Vermutung, dass der Eisenoxidkatalysator im Vergleich zu dem Platinkatalysator günstig wäre bezüglich seiner Selektivität. Allerdings entsprechen die Umsätze des Eisenkatalysators nicht denen des Platinkatalysators. Die Nebenproduktbildung ist meist von den Umsätzen stark abhängig: eine Erhöhung des Umsatzes könnte eine Senkung der Selektivität verursachen. Nur eine starke Anhebung der Verweilzeit der Reaktion würde diesen Vergleich ermöglichen.

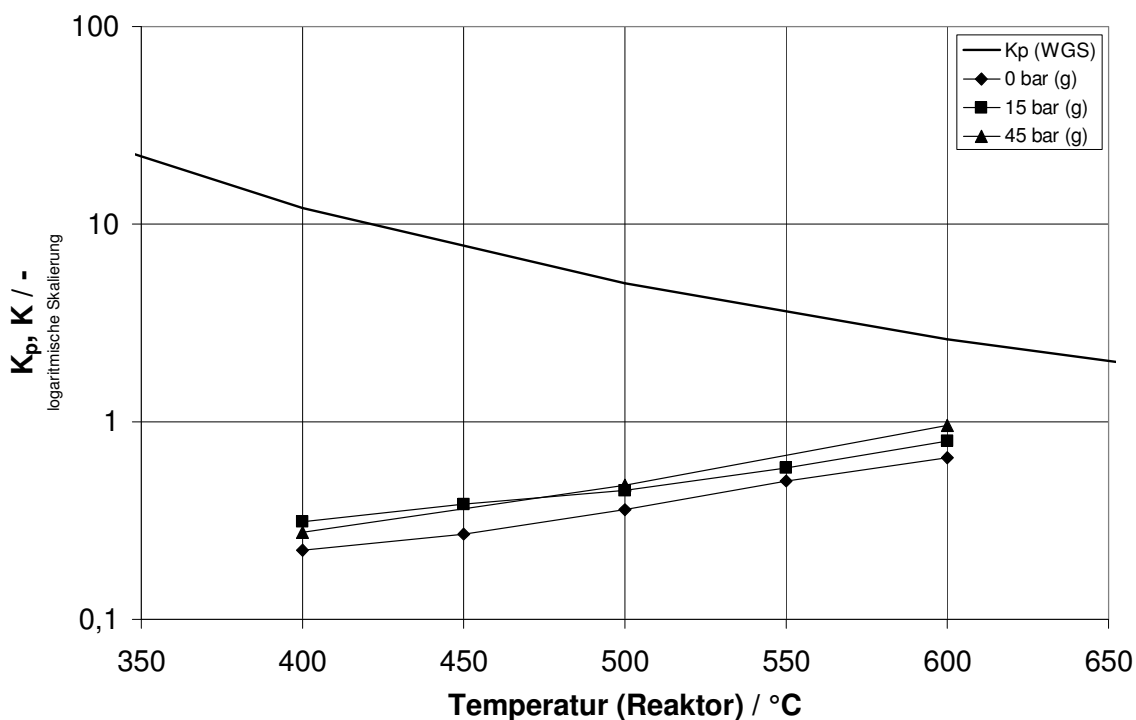


Abbildung 4.21: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittskonzentration) im Vergleich zu der GG-Konstante K_p für die WGS-Reaktion als Funktion der Wandtemperatur für den $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pulverkatalysator bei unterschiedlichen relativen Drücken ($\blacklozenge=0$ bar, $\blacksquare=15$ bar, $\blacktriangle=45$ bar $p_{\text{rel.}}$) mit $\tau_{\text{mod.}} = 118000 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 3.8.

4.3 Zusammenfassung und Vergleich der Aktivität der unterschiedlichen Katalysatoren

Abbildung 4.22 zeigt einen letzten Vergleich der Aktivität in der chemischen Umsetzung des mit Pt/CeO₂ beschichteten Katalysators und der zwei Pulverkatalysatoren bei hohen Betriebsdrücken (45 bar p_{rel.}). Die Konzentrationsverhältnisse K werden als Funktion der Reaktortemperatur dargestellt und mit der theoretischen Gleichgewichtskonstante der Konvertierungsreaktion K_p verglichen. Bei diesen Betriebsdrücken kann aufgrund des TOF-Verhältnisses von etwa 1 zwischen Pulver- und Beschichtungskatalysator ein Bypass mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

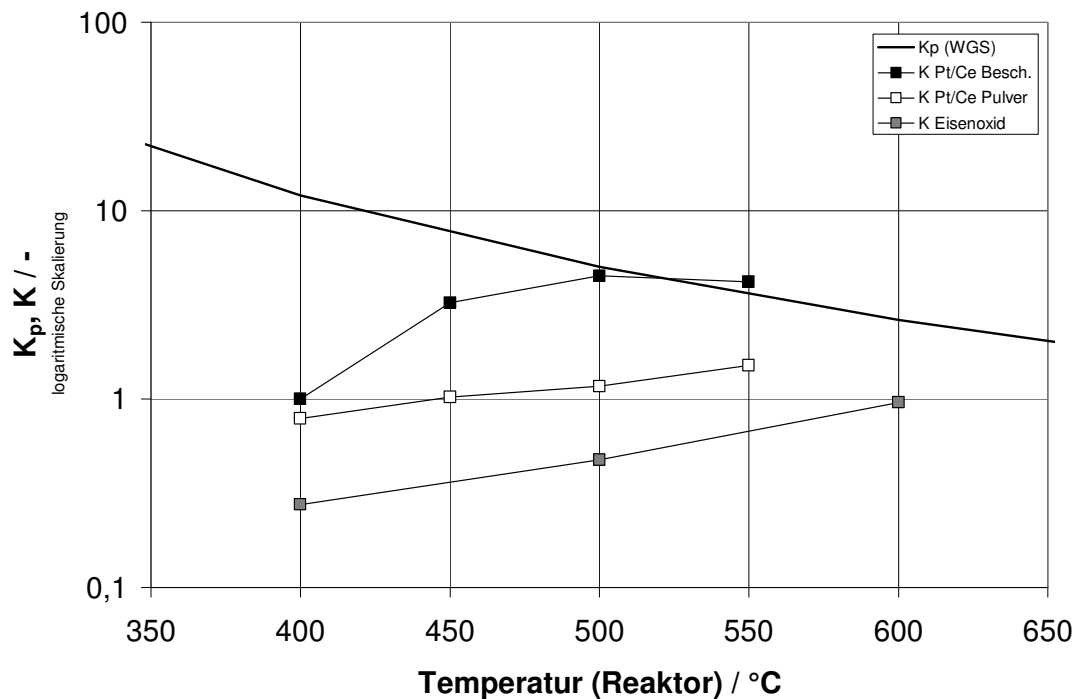


Abbildung 4.22: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittskonzentration) im Vergleich zu der GG-Konstante K_p für die Konvertierungsreaktion als Funktion der Wandtemperatur für die **Pt/Ce Beschichtung** (■ schwarze Symbole) $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$, den **Pt/Ce Pulverkatalysator** (□ weiße Symbole) $\tau_{\text{mod.}} = 118000 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$ und für den **Fe₂O₃/Fe₃O₄-Pulverkatalysator** (▣ graue Symbole) $\tau_{\text{mod.}} = 118000 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Bei 45 bar (g), unterschiedlichen Temperaturen und einem Durchsatz von 0,46 Nml/min. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O.

Wie schon in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, übertrifft die katalytische Beschichtung die Pulverkatalysatoren bezüglich der Anpassung des Konzentrationsverhältnisses an das gewünschte Gleichgewicht mit einem H_2/CO Verhältnis von 2. Trotz der Erhöhung der aktiven Katalysatormasse und folglich der modifizierten Verweilzeit um einen Faktor 4,5, ist die Aktivität der Pulverkatalysatoren gegenüber den beschichteten Mikrostrukturen deutlich geringer. Grund dafür ist sicherlich die effektivere Nutzung der katalytisch aktiven Komponenten bzw. die spezifische Oberfläche der Träger. Die Beschichtungen weisen zudem eine 2-fach höhere Pt-Gesamtfläche auf und dadurch eine 7 Mal höhere Metalldispersion, wie in Tabelle 4.7 dargestellt ist. Der Eisenkatalysator bleibt weit hinter den Pt-basierten Katalysatoren abgeschlagen, weil die aktive Metalloberfläche noch niedriger ist (siehe Tabelle 4.10). Für das Pt-System wurde mehrmals versucht einen Pulverkatalysator aus dem Sol-Gel Ansatz für die Beschichtungen vorzubereiten. Da in der Präparation des Cer-Substrats Ammoniumnitrat in Form von $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ verwendet wird, oxidierten die Gele während der Kalzinierung explosionsartig zu den Oxidpulvern. Daher wurde dieser Weg zur Herstellung ausgeschlossen. Alternative Präparationsmethoden mit dem Ziel hoher spezifischer Oberflächen bei Cerpulver zu erreichen, könnten Gegenstand zukünftiger Forschungen sein.

Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit war zunächst die Untersuchung der Wassergas-Konvertierungsreaktion bei hohen Drücken und Temperaturen. Wesentlicher Bestandteil war die Suche nach einem für die Reaktionsbedingungen geeigneten Katalysator, der später in einem größeren Reaktor für den Technikumsmaßstab (Scale-Up) mit 5 m^3/h Durchsatz getestet werden sollte [77]. Anhand der bisher vorgestellten Untersuchungen (vgl. Abb. 4.22), wurde der beschichtete Pt/CeO_2 Katalysator ausgewählt. Für den Katalysator austausch wäre sicherlich der Pulverkatalysator geeigneter. Dies setzt aber eine vergleichbare Metalldispersion mit den Pulvern voraus. Mit Rücksicht auf die höheren CO-Umsätze der beschichteten Katalysatoren, ist die Nebenproduktbildung vergleichbar zwischen den verschiedenen katalytischen Systemen. Da die verwendete Beschichtung sehr dünn ist, können in Falle einer Desaktivierung des Katalysators weitere Beschichtungen aufgebracht werden, um die Einsatzdauer der Reaktoren zu verlängern.

4.4 Kohlenstoff-Bildung: Interpretation der Ursache

Wie bereits diskutiert trat in allen Fällen eine Koksbildung auf, die weder durch die Gas-Analyse noch durch gravimetrische Bestimmung quantifiziert werden konnte. Eine stattliche Menge an Kohlenstoff konnte nach jeder Versuchsreihe am Reaktoreintritt vor den mikrostrukturierten Folien festgestellt werden. Die hohe Koksbildung kann maßgeblich der Edeltstahlfritte unterstellt werden, die in allen Versuchsreihen gegenwärtig war, um Katalysatorverlust aus dem Reaktor zu verhindern. Ihre zweite Aufgabe besteht darin, den Gasstrom möglichst gleichmäßig auf die Mikrokanäle zu verteilen. Sie fungierte allerdings bei diesen Reaktionsbedingungen möglicherweise selbst als Katalysator für das Boudouard-Gleichgewicht. Zudem besteht die Vermutung, dass die Koksbildung auch vom hohen Nickelgehalt des Schweißzusatzstoffes, welcher für Anschweißverbindungen am Reaktor verwendet wurde, verursacht wurde. Das Reaktormaterial (Nicrofer 3220H) wies hingegen eine geringere Neigung zur Kohlenstoffbildung auf. Eine zusätzliche homogene Reaktion bezüglich der Kohlenstoffbildung konnte nicht vollständig ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit der Druckabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts wurde der meiste Kohlenstoff am Ende der Experimente, die bei hohen Betriebsdrücken durchgeführt worden sind, gefunden. An den Folien selbst war keine Kohlenstoffbildung zu erkennen und über die Versuchsdauer (>100 Stunden) hinweg konnte auch keine Desaktivierung des Katalysators festgestellt werden. Hochdruck-Blindmessungen, die mit reinem CeO_2 -Pulver (eigentlich inaktiv für die CO-Konvertierungsreaktion) im Mikrofestbett durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 4.2.1) zeigen, dass die Koksentstehung die Eintrittszusammensetzung nicht wesentlich beeinflusste.

Auswertung der Abweichung zwischen CO-Umsatz und CO_2 -Ausbeute

Alleine auf Basis der Thermodynamik der Wassergas-Konvertierungsreaktion, sollte kein Unterschied zwischen CO-Umsatz (Gl. 3.30) und CO_2 -Ausbeute (Gl. 3.31) ($Y_{\text{CO}_2} - X_{\text{CO}} = 0$) bestehen, wenn die Selektivität an CO_2 (Gl. 3.32) 1 beträgt. Im stationären Fall sollte bei Nebenproduktbildung die Differenz $Y_{\text{CO}_2} - X_{\text{CO}} < 0$ sein, d.h. $Y_{\text{CO}_2} < X_{\text{CO}}$, denn für die Bildung von CO_2 steht keine weitere Kohlenstoffquelle als CO zur Verfügung. In einigen Versuchen an dem 50% verdünnten Pt/ CeO_2 Pulverkatalysator konnte jedoch der umgekehrte Fall

beobachtet werden. Dies kann zum Teil auf die ungenaue Messung von Wasserdampf im GC zurückgeführt werden. Um Fehlerquellen bezüglich der Abweichung zwischen der Ausbeute zu vermeiden, wird in Abbildung 4.23 die aus den trockenen Zusammensetzungen gezogene Differenz $Y_{CO_2} - X_{CO}$ dargestellt.

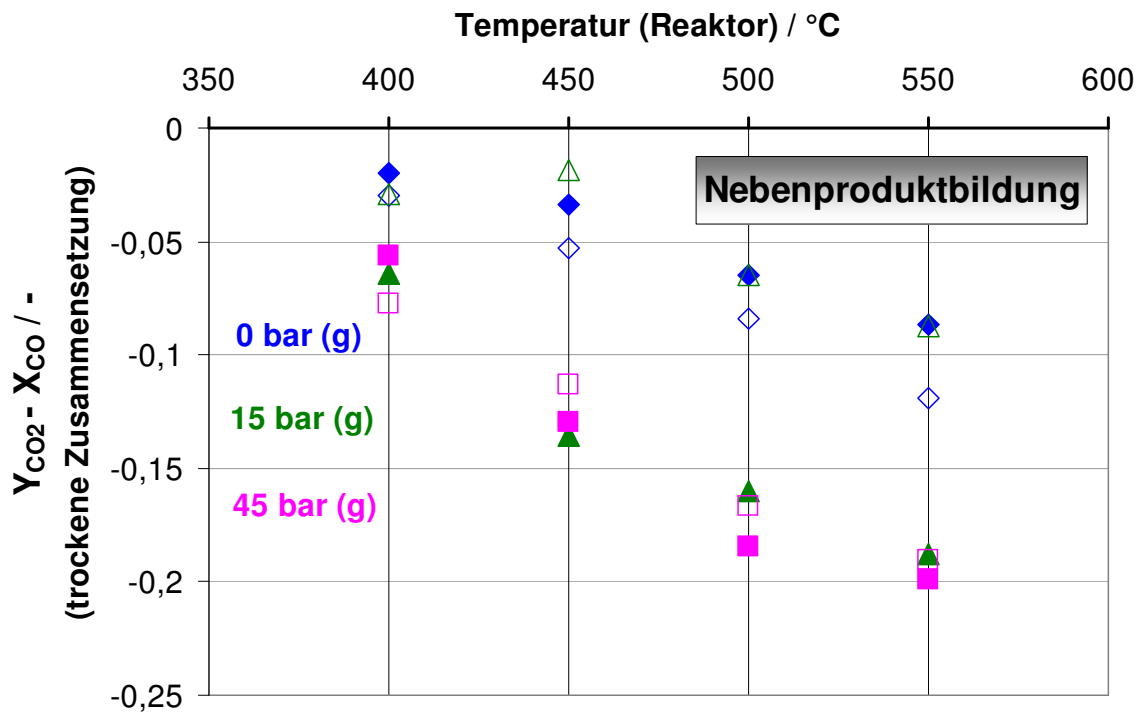


Abbildung 4.23: Gemessene Differenz aus CO_2 -Ausbeute und CO -Umsatz als Funktion der Wandtemperatur für den **Pt/CeO₂-Pulverkatalysator**. Mehrere Untersuchungen bei unterschiedlichen relativen Drücken (blau=0 bar, grün=15 bar und rosa=45 bar $p_{rel.}$) mit $118000 \text{ g}^*s/Nm^3 \tau_{mod.}$. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO , 10 vol.% CO_2 , 18 vol.% H_2 , 10 vol.% N_2 , 30 vol.% H_2O .

Wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist, gibt es mit steigender Temperatur eine zunehmende Differenz zwischen der CO_2 -Ausbeute und dem CO -Umsatz. Bei Normaldruck ist die Abweichung stets relativ klein. Bei Temperaturen um die $400^\circ C$ ist die Abweichung zwischen CO -Umsatz und CO_2 -Ausbeute ebenfalls relativ gering. Die dort vorliegenden Abweichungen vom Nullwert können auf Messfehler bzw. auf Abweichung der Prozessparameter zwischen den verschiedenen Experimentreihen zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu ist die Abweichung bei höheren Temperaturen und Drücken immer größer als die Messungenauigkeit. Die starke Differenz zwischen der CO_2 -Ausbeute und dem CO -Umsatz

ist in diesem Fall auf eine starke Koksbildung zurückzuführen. Kinetisch gesehen kann bei hohen Drücken und Temperaturen Koksbildung auftreten. Dies entspricht den hier gezeigten Tendenzen der Abweichung zwischen Umsatz und Ausbeute. Die Ausbeuten an Methan und höheren Kohlenwasserstoffen sind in diesem Zusammenhang vernachlässigbar.

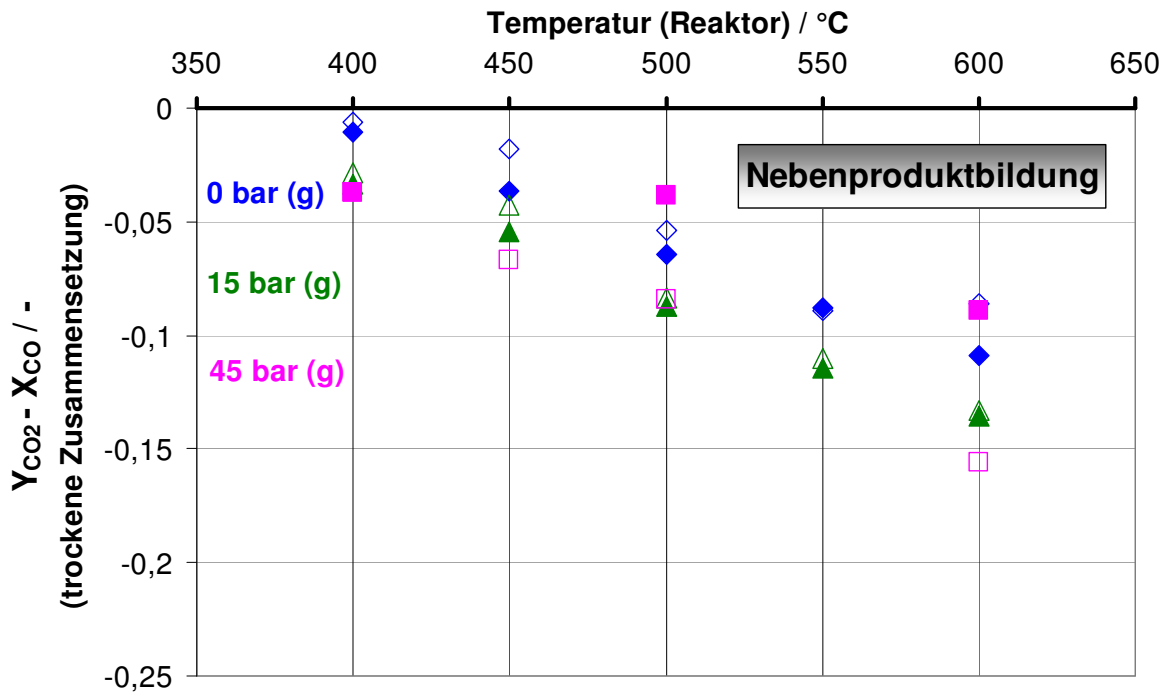


Abbildung 4.24: Gemessene Differenz aus CO_2 -Ausbeute und CO -Umsatz als Funktion der Wandtemperatur für $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pulverkatalysator. Mehrere Untersuchungen bei unterschiedlichen relativen Drücken (blau=0 bar, grün=15 bar und rosa=45 bar $p_{\text{rel.}}$) mit $118000 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3 \tau_{\text{mod}}$. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO , 10 vol.% CO_2 , 18 vol.% H_2 , 10 vol.% N_2 , 30 vol.% H_2O .

Abbildung 4.24 zeigt den selben Vergleich von Umsatz und Ausbeute bei dem Eisenoxid-Katalysator. Gegenüber dem Pt/CeO_2 -Pulverkatalysator ergibt sich eine etwa 25% niedrigere Abweichung. Diese Übereinstimmung zeigt deutlich, dass die Koksbildung stärker durch die Reaktorkonstruktion als durch den Katalysator verursacht wurde.

Notwendige Maßnahmen zur Minimierung der Kohlenstoffbildung

Als Maßnahmen zur Vermeidung der Koksbildung im Laborreaktor wurden folgende konstruktive Änderungen vorgenommen und für den Aufbau des Reaktors in Technikumsmaßstab (Scale-Up) für 5 m³/h berücksichtigt:

- Beschichtung der Fritte im Reaktor mit SiO₂-Schicht nach dem Sol-Gel-Verfahren
- Füllung des Plenums im Reaktor mit Quarzwolle oder Quarzkugeln zur Vermeidung der Koksbildung in der Gasphase
- Beschichtung des Plenums mit SiO₂

Diese Maßnahmen waren insofern erfolgreich als die Koksmenge deutlich reduziert werden konnte. Es wurden jedoch auch leichte Koksspuren auf der Quarzwolle gefunden, d.h. es konnte die vermutete Gasphasenreaktion nur bedingt verhindert werden. Wie bereits erwähnt, stellte der Schweißzusatzstoff (Inconel 600) neben der Edelstahlfritte die Hauptursache der Kohlenstoffbildung dar. Dies konnte durch die Art der Schweißtechnik (Orbitalschweißen der Rohrstutzen) für weitere Reaktoren dieser Art vermieden werden. Die SiO₂-Schichten auf den Schweißnähten wiesen keine besonders gute Haftung auf und waren daher keine Option. Andere Schweißzusätze wurden als Materialproben im Laborreaktor bei den Untersuchungen mit eingebracht. Für den Scale-Up wurde infolgedessen ein dem Nicrofer 3220H ähnliches Material als Schweißzusatzstoff verwendet.

5. Modellierung von Reaktion und Reaktorbetriebsweise

Die Modellierung der Reaktion wurde anhand der experimentellen Untersuchungen mit der Pt/CeO₂ Katalysatorschicht durchgeführt. Dabei standen experimentelle Daten mit einem Verhältnis zwischen CO und H₂O im Bereich zwischen 0,5 und 1,25 zur Verfügung (vgl. Tabelle 3.10). Höhere Verhältnisse konnten nicht eingestellt werden, da einerseits die Koksbildung zunahm und andererseits die Gleichgewichtslage zu weit verschoben wurde um einen ausreichenden Umsatz zu erzeugen.

Es wurde ein Kolbenstromreaktormodell (Plug-Flow Reaktormodell) mit 100 Abschnitten für die Integration des CO-Umsatzes verwendet um ein kinetisches Modell anzupassen. Ein ursprünglich für Pt/CeO₂/Al₂O₃ [57] entwickeltes Modell von Germani et al. wurde durch Anpassung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie an die Reaktionsdaten der Pt/CeO₂ Katalysatorschicht angenähert. Ziel war nicht die detaillierte Beschreibung der Reaktion sondern die Erzeugung eines tragfähigen Modells für die Skalierung des Reaktors.

Bei dem abgeleiteten Modell handelt sich um einen Potenzansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit r mit Reversibilitätsfaktor β , gemäß folgender Gleichung beschrieben:

$$r_{\text{CO}} = 1 * 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \exp \left(\frac{-83,5 * 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{s}}}{RT} \right) \times p_{\text{CO}}^{0,13} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,49} p_{\text{H}_2}^{-0,45} p_{\text{CO}_2}^{-0,12} (1 - \beta) \quad (5.1)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.2)$$

Die Gleichung 5.1 ist dabei bereits mit dem angepassten Stoßfaktor und der Aktivierungsenergie formuliert. Die Partialdrücke werden in der Gleichung in der Einheit Pascal eingesetzt. K_{eq} ist die Gleichgewichtskonstante für die Wassergas-Konvertierungsreaktion, die in dem Falle durch eine Korrelation aus der Literatur [78] berechnet wurde.

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad T \text{ in } K \quad (5.3)$$

Methodik

Anhand der Konzentrationen aus den Bypass Messungen wurden die Stoffmengenströme und die Partialdrücke für jeden Reaktanden am Eingang des Reaktors berechnet. Mittels der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung von Germani et al. wurden für jede angewendete Reaktionstemperatur und Druck, die umgesetzten Mole an Kohlenmonoxid für die Verweilzeit an einem Hundertstel der Katalysatormasse gerechnet. Mittels der Stoichiometrie der Reaktion wurden die Stoffmengenströme sowie die Konzentrationen jedes Stoffes neu berechnet und für den nächsten Iterationsschritt als Eingangskonzentrationen verwendet. Durch 100 Iterationsschritte wurde so für jede Reaktionstemperatur die CO-Austrittskonzentration ermittelt, die wiederum zusammen mit der Bypass Konzentration, zur Berechnung des CO-Umsatzes verwendet wurde. Diese berechneten Werte wurden mit den experimentell erzielten Umsätzen zur Anpassung verglichen.

Vergleich mit Messwerten

Zur Überprüfung der Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten wurde das Verhältnis CO/H₂O variiert, wobei die Konzentrationen aller anderen Gase (H₂, CO₂ und N₂) und der restlichen Betriebsparameter (T, p und τ_{mod}) jeweils konstant gehalten wurden. So konnte der Einfluss von Kohlenmonoxid und Wasser genauer untersucht werden.

Der ermittelte einfache Ansatz kann die experimentellen Daten relativ gut beschreiben (siehe Abbildungen 5.1 und 5.2). Die qualitative Beschreibung der Messwerte hinsichtlich der Annäherung an das Gleichgewicht der Konvertierungsreaktion ist sehr gut, wie der grafischen Darstellung des Konzentrationsverhältnisses und des K_p -Wertes für Modell und Experiment gegenüber der Reaktionstemperatur zu entnehmen ist (Abbildung 5.1).

Anhand des Paritätsdiagrammes (Abbildung 5.2.) ist aber ersichtlich, dass die Abweichung von der Paritätslinie eine Abhängigkeit vom Verhältnis CO/H₂O besitzt. Auch die Druckabhängigkeit ist nicht optimal getroffen. Es wäre denkbar, dass hier insbesondere der Sauerstofftransport an das Platin über Ceroxid Ursache für die Abweichung gegenüber den

Messwerten ist. Das Modell wurde schließlich an einem Aluminiumoxid-geträgerten System entwickelt.

Generell ist noch zu sagen, dass die Reaktionsordnung nach dem Modell von Germani et al. nur unwesentlich größer als Null ist. Die Exponenten der Partialdruckabhängigkeit sind daher im Modell eventuell nicht sehr belastbar, weil eine starke Korrelation zwischen den Exponenten vermutet werden kann.

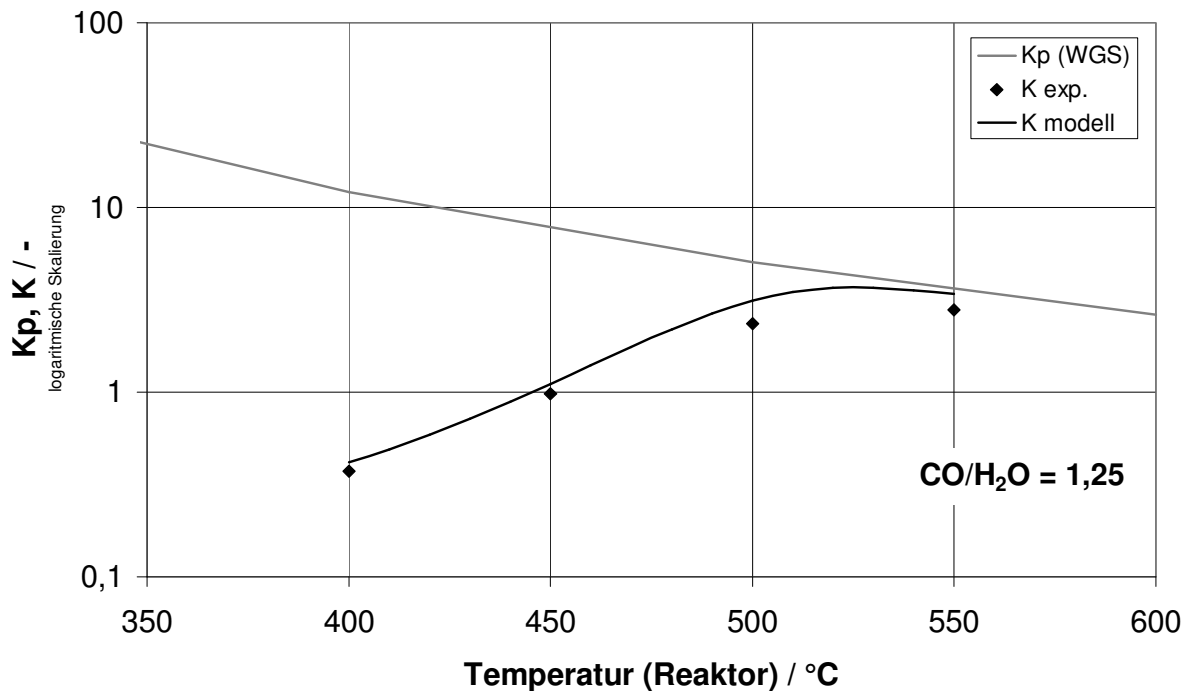


Abbildung 5.1: Gemessenes und gerechnetes Konzentrationsverhältnis K (Austrittskonzentration) im Vergleich zu der GG-Konstante K_p für die Konvertierungsreaktion als Funktion der Wandtemperatur für die **Pt/Ce Beschichtung** bei 0 bar (g), unterschiedlichen Temperaturen, einem konstanten Durchsatz von 0,46 Nml/min und $\text{CO}/\text{H}_2\text{O} = 1,25$. Gewünschte Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO_2 , 18 vol.% H_2 , 10 vol.% N_2 , 30 vol.% H_2O .

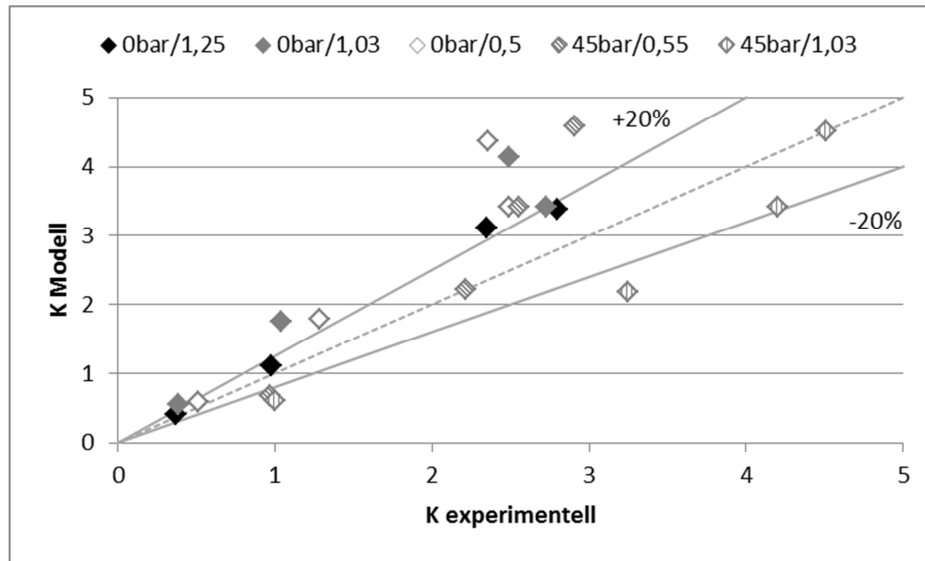


Abbildung 5.2: Paritätsdiagramm gemessenes gegen gerechnetes Konzentrationsverhältnis K (Austrittskonzentration) für die Konvertierungsreaktion als Funktion des H_2O/CO Verhältnisses und des Druckes für die **Pt/Ce Beschichtung** bei unterschiedlichen Temperaturen, einem konstanten Durchsatz von 0,46 Nml/min.

Prüfung der Stoff- und Wärmetransportkriterien mit dem ermittelten Reaktionsmodell

Da die Ermittlung des Reaktionsmodells mit Messwerten erfolgte, bei denen keine experimentelle a priori Prüfung bezüglich der Stofftransportlimitierung erfolgte (dies wäre nur durch Variation des Diffusionskoeffizienten möglich), wurden alle Kriterien für den Einfluss von Stoff- und Wärmetransport (siehe Kapitel 2.2) anhand der Daten der Pt/CeO₂ Katalysatorschicht exemplarisch überprüft.

Dabei wurde die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe des Reaktionsmodells für den Reaktionsstart, also den Reaktoreintritt und damit für die höchste zu erwartende Reaktionsgeschwindigkeit, abgeschätzt. Mit den Bedingungen 500°C und 45 bar sowie die Standardbedingungen hinsichtlich der Konzentrationen ergibt sich eine Rate von 0,64 mol/(kgs). Diese ist umgerechnet auf das Katalysatorvolumen 767 mol/(m³s). Mit Hilfe des geometrischen, für Reaktanden frei zugänglichen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses der Katalysatorschicht von $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{m}^3$ sowie dem binären Diffusionskoeffizienten von CO in N₂ mit $0,32 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ bei den Druck- und Temperaturbedingungen bzw. dem im Übergangsbereich liegenden effektiven Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ in der mit 2 μm dick angenommenen Katalysatorschicht mit 8 nm mittlerem Porendurchmesser, konnten die in Tabelle 5.1 dargelegten Werte des Mears und Weisz-Prater Kriteriums berechnet

werden. Für die Wärmetransportkriterien in Tabelle 5.1 wurden die Werte für den Wärmeübergangskoeffizient bzw. die effektive Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschicht mit $3,66 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ bzw. $2 \text{ W}/(\text{mK})$ angenommen.

Wie sich zeigt, ist keine externe oder interne Stofftransportlimitierung in den Schichtsystemen zu erwarten; bei der Abschätzung des Wärmetransports ergibt sich nur eine Limitierung bezüglich des Wärmeübergangs an die Gasphase. Da in den Experimenten nur eine Stapelhöhe von 14 Folien verwendet wurde, entspricht das Reaktionssystem nicht einem klassischen Monolith-System sondern profitiert auch durch die Wärmeleitfähigkeit entsprechend einer Wandkühlung (siehe Kapitel 2.2). Daher sind auch keine Wärmetransportwiderstände zu erwarten.

Tabelle 5.1 Werte der Kriteriengleichungen für Wärme- und Stofftransportlimitierung

Linke Seite (soll < sein als Rechte Seite der Ungleichung)	Rechte Seite	
$7 \cdot 10^{-5}$	0,38	Externer Stofftransport Gleichung 2.16
$5 \cdot 10^{-6}$	0,1	Interner Stofftransport Gleichung 2.17
2,9	0,05	Wärmetransport an die Gasphase Gleichung 2.22
$1 \cdot 10^{-5}$	0,1	Wärmetransport über die Reaktorwand Gleichung 2.21

Modellierung der Reaktorbetriebweise und Evaluierung des Konzeptes für den $5 \text{ m}^3/\text{h}$ Pilotreaktor

Für eine erste Untersuchung der Auswirkungen der Wahl der Reaktionstemperatur für die Durchführung der Wassergas-Konvertierungsreaktion wurde das abgeleitete Modell der Reaktionsgeschwindigkeit dazu benutzt einen Konturplot der Reaktionsgeschwindigkeit im Umsatz-Temperatur Diagramm zu erzeugen (Abbildung 5.3). Dafür wurde eine Matrix aus Reaktionsgeschwindigkeiten abhängig vom Umsatz und Temperatur erzeugt. Mit Hilfe des Programmes Sigmaplot konnten so die Linien konstanter Reaktionsgeschwindigkeit

dargestellt werden. Die obere Linie mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von Null ist dabei die Gleichgewichtslinie, die abgebildeten Werte sind gedanklich mit der Einheit mol/(kgs) zu verstehen.

Die erste Erkenntnis ist, dass eine Reaktionsführung entlang einer optimalen Reaktionstrajektorie mit der Funktion

$$\frac{dr_{\text{CO}}(T, X)}{dT} = 0 \quad (5.4)$$

einen Startpunkt bei sehr hoher Temperatur hätte. Entsprechend den Ergebnissen zur Koksbildung, mit Bevorzugung ab 550°C, ist dies aber nicht realisierbar. Daher wurde aus praktischen Gründen entschieden ein Reaktordesign mit Gegenstromkühlung zu realisieren. Diese Fahrweise wird näherungsweise durch den „realen“ Kurvenverlauf beschrieben. So kann gerade bei Annäherung an die Gleichgewichtsbedingung der Umsatz noch etwas gesteigert werden. Zur Vollständigkeit ist auch die Trajektorie einer adiabaten Reaktionsführung gezeigt, deren Steigung aus der Wärmekapazität und der Wärmefreisetzung in Relation zum Umsatz ergibt.

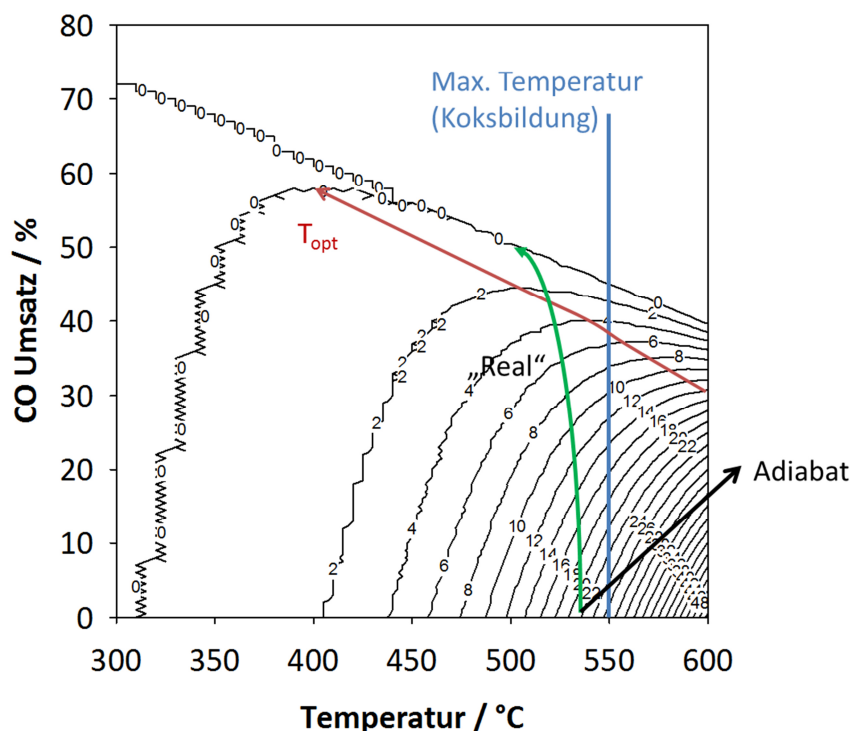


Abbildung 5.3: Konturplot für die Reaktionsgeschwindigkeit in mol/(kgs) für Konvertierungsreaktion als Funktion der Wandtemperatur für die **Pt/Ce Beschichtung** bei 45 bar (g) bei einer Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O gemäß dem angepassten Reaktionsmodell.

Um den absoluten Gewinn im Umsatz bei einem fallenden Temperaturprofil mit Hilfe des Reaktionsmodells bei einer Gegenstromfahrweise quantifizieren zu können, wurde wieder der Umsatz entlang des Reaktors in 100 Intervallen integriert. Dabei wurde einmal die geplante Eingangsbedingung des Pilotreaktors mit 530°C im isothermen Betrieb angenommen, sowie ein weiterer isothermer Betrieb mit einer Kühlgasttemperatur (480°C), und ferner ein Betrieb mit einem über den Reaktor linear fallendem Temperaturprofil zwischen diesen beiden Temperaturwerten.

Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis dieser Simulation entlang der Reaktorlänge unter der Annahme gleicher Bedingungen hinsichtlich der modifizierten Verweilzeit und Kanalgeometrie wie im Laborreaktor. Dabei ist zu erkennen, dass der Betrieb bei 803K und 873K einen geringeren Endumsatz erzielt, weil die Gleichgewichtslimitierung dominiert. Bei niedrigerer Temperatur ist der Umsatz höher. Die Umsatzkurve bei fallendem Temperaturprofil erreicht einen nur 5 % höheren Umsatz. Somit ist der Effekt aufgrund der gewünschten Betriebsweise mit fallendem Temperaturprofil nur gering auf den Umsatz. Diese Aussage ist aber stark abhängig von der Gültigkeit und der korrekten Abbildung der Partialdruckabhängigkeit.

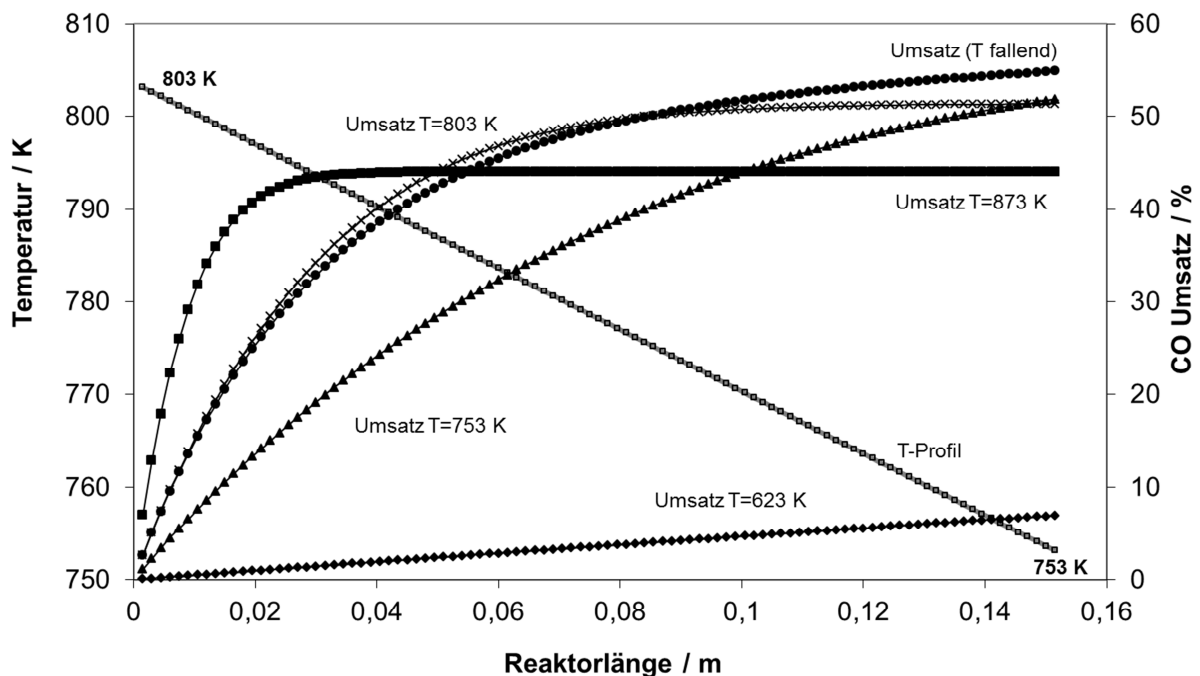


Abbildung 5.4: Umsatzkurven und Temperaturkurve über der Reaktorlänge im Vergleich für verschiedene Temperaturen und ein fallendes Temperaturprofil für die **Pt/Ce Beschichtung** bei 45 bar (g) bei einer Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O gemäß dem angepassten Reaktionsmodell

Abbildung 5.5 zeigt schließlich eine Skizze des inneren Aufbaus sowie ein Foto des Pilotreaktors, der basierend auf den gewonnenen Daten für Gegenstromkühlung konstruiert und gebaut wurde. Die Umsetzung [[77]] in die Konstruktion und die Begleitung der Herstellung war jedoch nicht Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit.

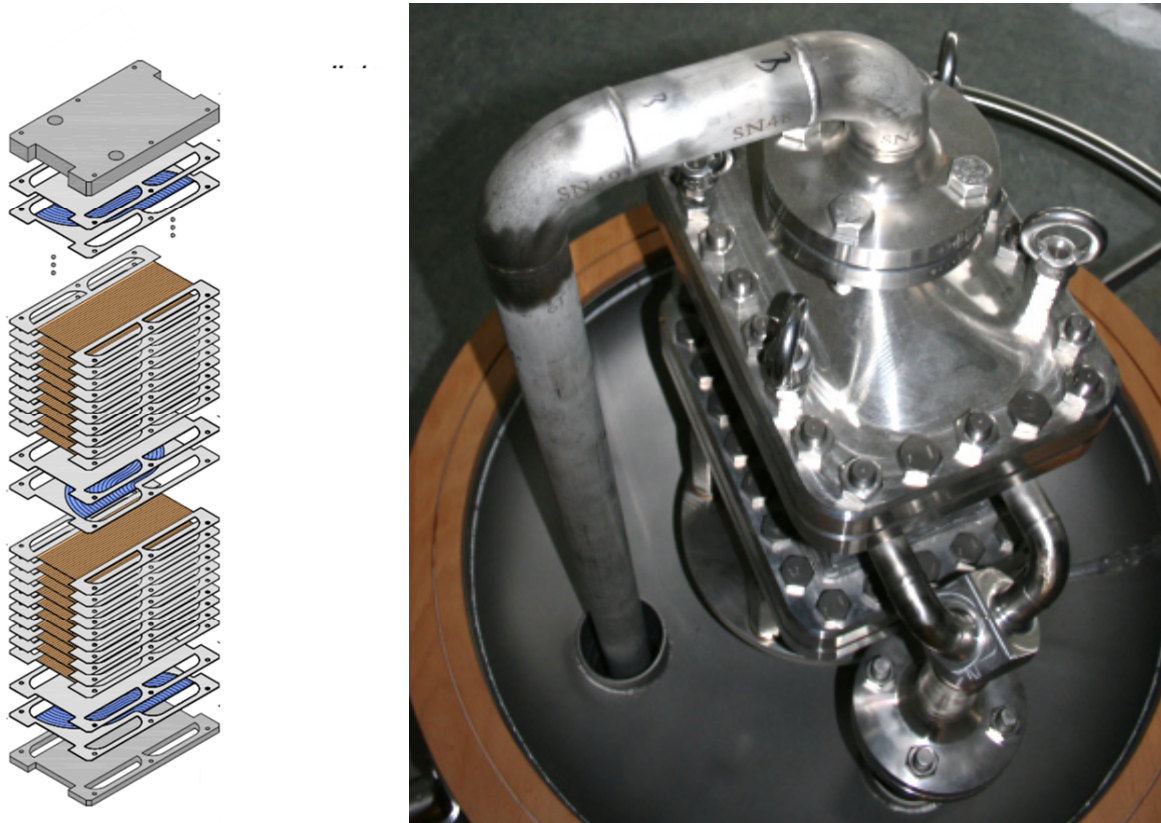


Abbildung 5.5: Innerer Aufbau der Reaktorstruktur (links) und Foto des Reaktors (rechts)

6. Qualitatives Studium der Effekte der Desaktivierung des Pt/CeO₂ Katalysators unter Betriebsgasbedingungen

6.1 Versuchstand zum Studium der Desaktivierung

Da im Vergasungsprodukt der Biomasse auch Verunreinigungen enthalten sind, die den Katalysator schädigen können, war eine Versuchsanlage für den Betrieb der Konvertierungs-Katalysatoren mit Betriebsgas an dem atmosphärischen Forschungsvergaser REGA geplant. Dabei sollte ein weiterer Laborreaktor mit dem ausgewählten Katalysator (Pt/CeO₂) unter Betriebsgas getestet werden, um schließlich den Bau eines Reaktorprototyps für den Technikumsmaßstab zu ermöglichen. Dieser Prototyp sollte den von der REGA stammenden und bereits gereinigten Gesamtgasstrom hinsichtlich des H₂/CO-Verhältnisses konditionieren. Für den Einsatz des Laborreaktors mit den Betriebsgasen wurde deshalb zunächst eine Teilstromanlage an der Gasreinigung aufgebaut. Da die Gasreinigung ebenfalls noch atmosphärisch betrieben wird, wurde die notwendige Zugabe von Wasser über eine Absättigung von zusätzlich beigemengtem Stickstoff in das Vergasungsprodukt realisiert. Die Betriebsgasmenge durch den Laborreaktor wurde über einen Teilstromabzug mit Hilfe einer gedrosselten Vakuumpumpe am Ende der Teilstromanlage eingeregelt. Die Position der Teilstromanlage und somit des Konvertierungsreaktors innerhalb des REGA-Gesamtaufbaus ist in Abbildung 6.1 schematisch aufgezeigt. Ein Bild der Teilstromanlage neben den Adsorberbetten der Gasreinigung (Teilelemente der REGA) ist in Abb. 6.2 zu sehen. Die Untersuchung der Katalysatoraktivität bzw. -desaktivierung sollte nach jeweils 1-wöchiger Betriebsphase ex-situ in der Laboranlage mit Modellgas erfolgen.

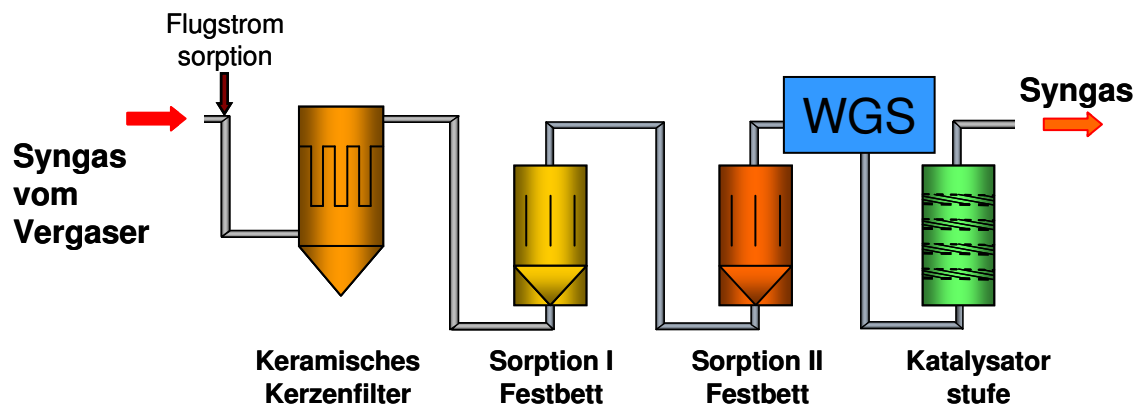


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau und Abfolge von Filter, Adsorber und Shiftstufe (WGS) an der REGA.

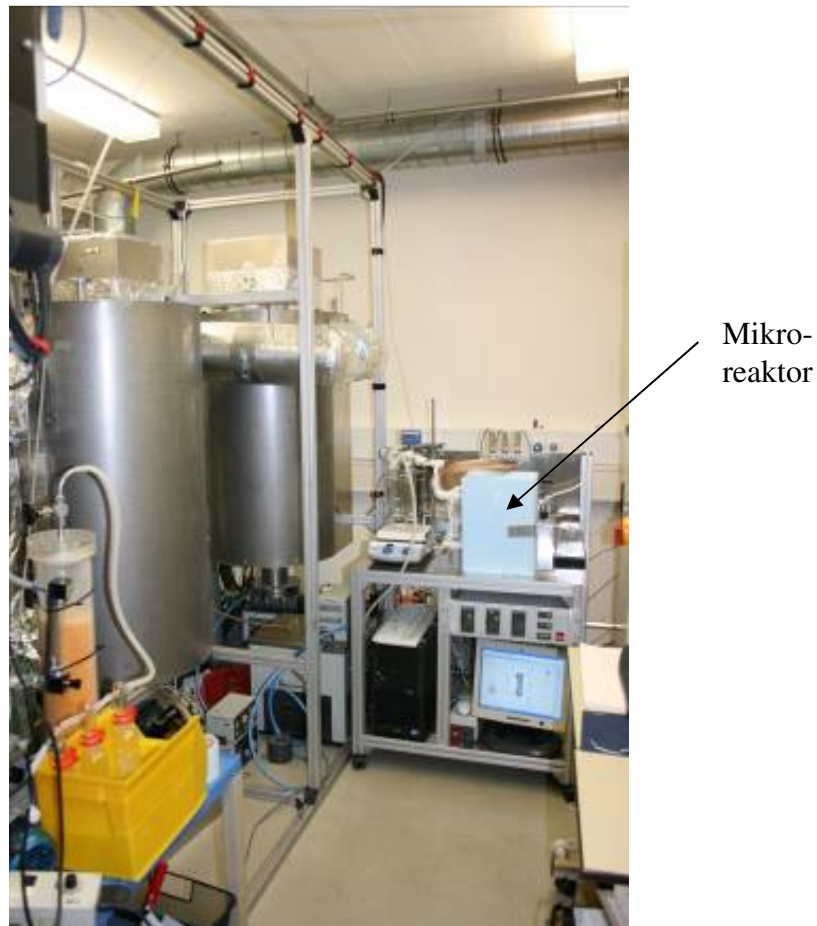


Abbildung 6.2: Bild der Adsorberfestbetten (links im Bild) und Teilstromanlage mit Mikroreaktor (WGS, rechts im Bild). Erster Aufbau.

Die wesentlichen, zu beachtenden Stoffe hinsichtlich einer Einflussnahme auf Aktivität von Edelmetallkatalysatoren sind HCl und H₂S. Abbildung 6.3 zeigt die erzielten Reingaskonzentrationen dieser Katalysatorgifte in Abhängigkeit der Rohgaskonzentrationen,

wie sie in der Gasreinigung erzielt werden. Ein Einfluss von Ammoniak auf die Konvertierungskatalysatoren wurde generell ausgeschlossen; erstens lagen keine Angaben der Gasreinigung zu Ammoniak vor und zweitens besitzen die Katalysatorschichten der Konvertierung sauren Zentren. Diese führen zu einer Zersetzung von Ammoniak zu H₂ und N₂.

Messbare Anteile an Teeren bzw. höhermolekularen Substanzen sind waren zum Zeitpunkt der Experimente nach dem Kenntnisstand hinsichtlich der Flugstromvergasung und der Kerzenfiltration sowie den nachfolgenden Adsorberbetten nicht zu erwarten. Ein Einfluss von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wurde zunächst ebenfalls ausgeschlossen, da die bisher verwendeten Katalysatorschichten auch aus den Bereich der Reformierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bekannt sind. Zudem hat die beobachtete leichte Nebenproduktbildung von Ethen, Propen, Ethan und Propin (C₂₊) nicht zu einer Produktdesaktivierung der Pt-Katalysatoren geführt, was ein Indiz für deren Unwirksamkeit als Katalysatorgift sein kann.

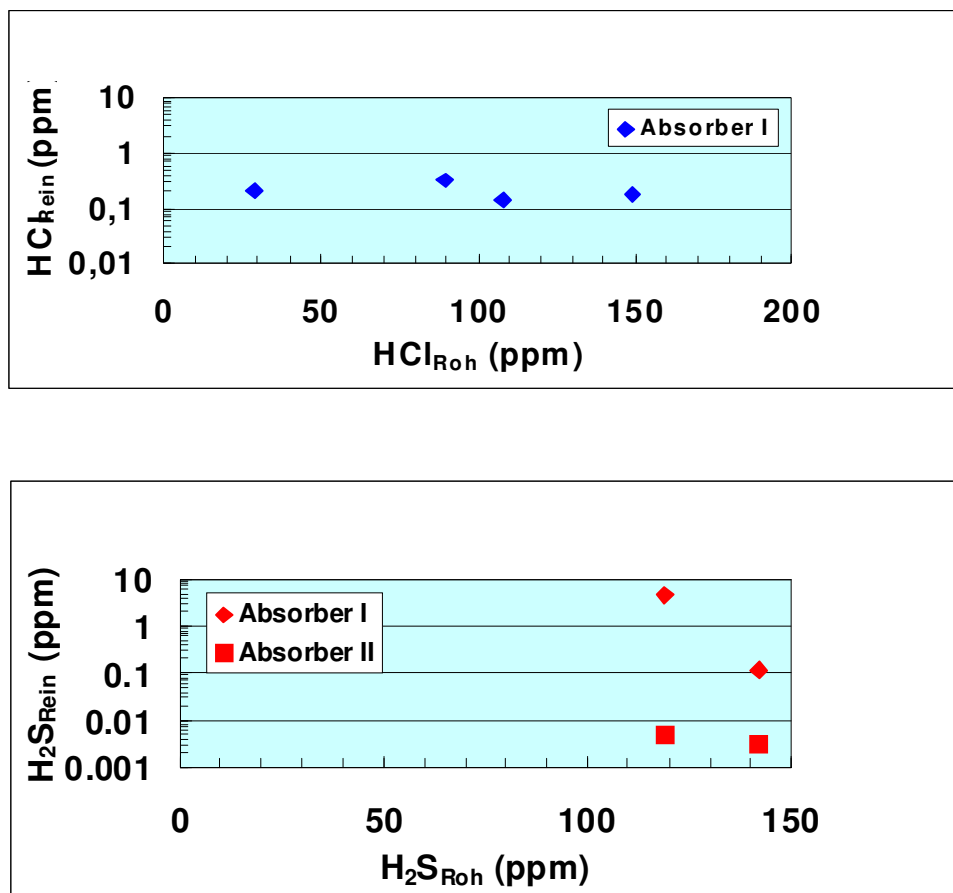


Abbildung 6.3: Zu erwartenden Konzentrationen an Schwefelwasserstoff und HCl am Katalysator in Abhängigkeit der Eingangskonzentration in die vorgeschaltete Gasreinigung (Absorber 1: Na₂CO₃, Absorber 2: ZnO).

Die Fracht an eventuell verbleibendem Koks oder Asche war zum Zeitpunkt der Untersuchungen ebenfalls nicht nachweisbar und wurde als gering schädlich für den Mikroreaktor und die Katalysatoren eingestuft. Insbesondere Ceroxid-geträgerte Katalysatoren sind hier bekanntermaßen unempfindlich [71].

Aus der Reihe der „leicht flüchtigen“ Salze sind insbesondere Kaliumsalze bekannt. Bei den Betriebsbedingungen der Adsorberbetten von 500°C sind diese jedoch im Vergleich zu den korrespondierenden Säuren nicht flüchtig. Natrium als Bestandteil von z.B. NaCl selbst ist nicht bekannt als Gift für Edelmetallkatalysatoren - wohl aber die korrespondierende Säure zum Salz (HCl).

Ein Einfluss von Zinkoxid aus den Adsorberbetten ist für den Betrieb des Katalysators nicht zu erwarten, da auch Mischoxide von Ceroxid und Zinkoxid als Träger für Pt bekannt sind. In großer Menge könnte ZnO den Mikroreaktor verstopfen. Derartig hohe Fracht an ZnO wurde jedoch ausgeschlossen.

Da die Hochtemperaturgasreinigung aus Zulassungsgründen (Ex-Schutz) für mehr als ein Jahr nicht zur Verfügung stand, wurde ein provisorischer Aufbau im Rahmen dieser Arbeit erprobt. Den verwendeten Versuchsaufbau für eine Teilstromentnahme direkt an dem Vergaser über einen Vorfilter zeigen Abbildung 6.4 und 6.5.

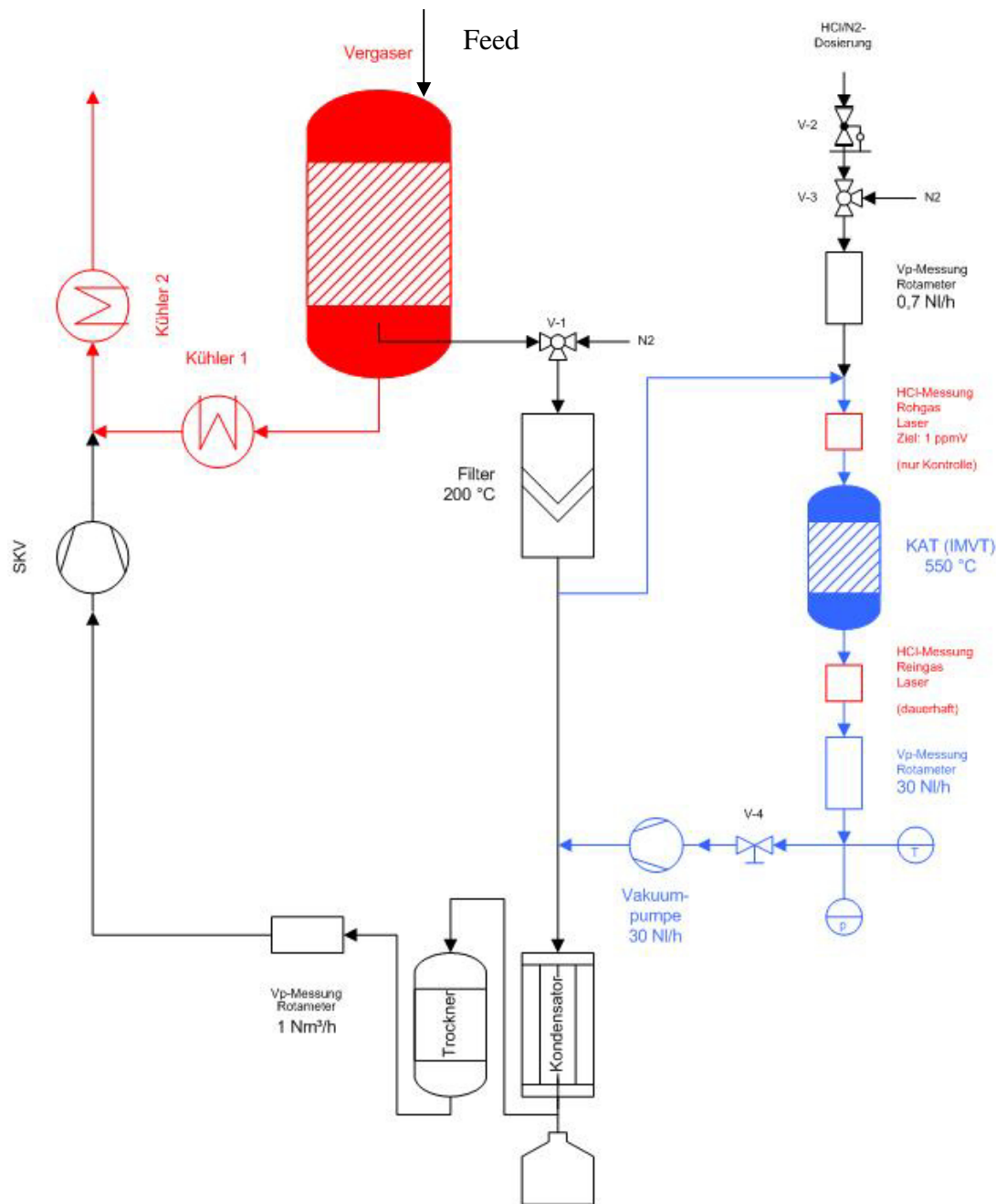


Abbildung 6.4: Schema des improvisierten Aufbaus für Untersuchungen mit Betriebsgas. Zweiter Aufbau.

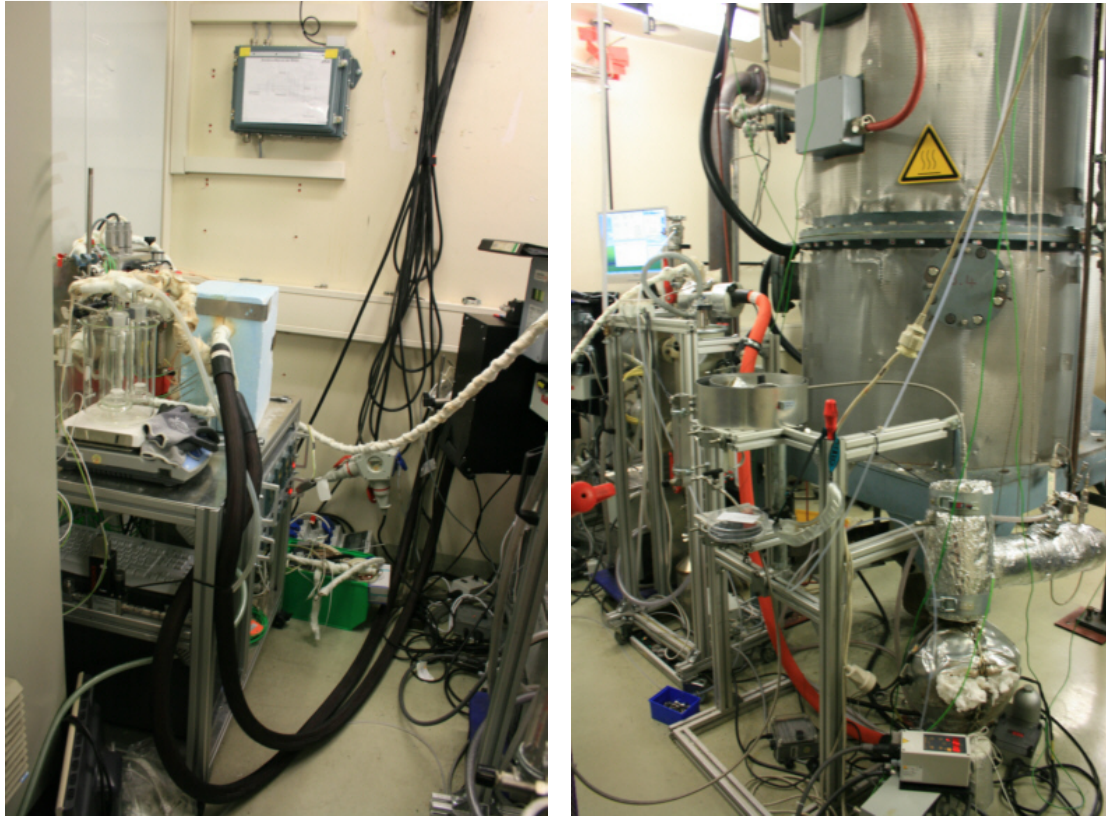


Abbildung 6.5: Foto des improvisierten Aufbaus; links: Mikroreaktor mit Testanlage; rechts: REGA mit Seitenstromentnahme, Filter und HCl-Zugabe.

Leider konnte mit diesem Aufbau keine vernünftige Auswertung bzw. Einstellung des HCl- und H₂S-Gehaltes erfolgen. In den Versuchen zur HCl-Dosierung, sowie bei Abreinigungsphasen (Verbrennungsbetrieb) des Vergasers ergab sich eine starke Schwankung des HCl-Anteils. Eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war daher unmöglich. Außerdem hatte der Vorfilter eine unbekannte Abscheidungscharakteristik, was die Rückschlüsse auf die Desaktivierung zusätzlich erschwerte. Im zeitweise stationären Zustand wurden 5 ppm HCl über einen Zeitraum von 30 h zur beschleunigten Alterung dosiert, wobei hinter dem Mikroreaktor 1 ppm HCl im Synthesegas als nicht adsorbiert gemessen wurde. Aus dieser Differenz kann gefolgert werden, dass am Katalysator oder dem Reaktor sehr wahrscheinlich eine Aufnahme von Chlorid stattfindet.

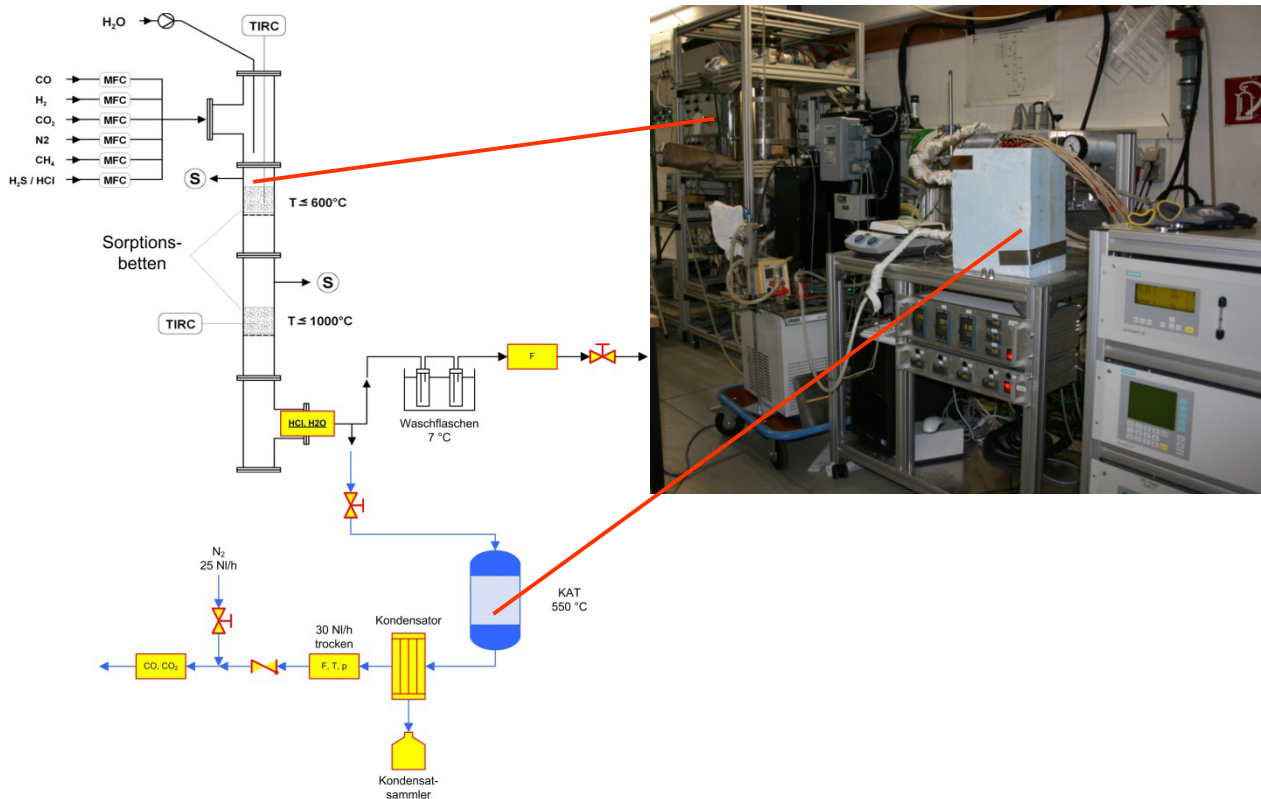


Abbildung 6.6.: Schema und Foto des neuen Aufbaus, mit Mikroreaktor, Testanlage und Sorptionsbetten. Aufbau an der Schadstoffabscheidungsanlage des ITC.

Um eine kontrolliertere und definiertere HCl-Beaufschlagung gewährleisten zu können, wurde der Reakoraufbau an eine Anlage zur Untersuchung der Abscheidungscharakteristik von Schadstoffen am Institut für Technische Chemie (ITC) transferiert und integriert (siehe Abb. 6.6). Mittels Reinstgase wurde dort dieselbe Eintrittszusammensetzung generiert, die auch in den Aktivitätsuntersuchungen im Labor verwendet wurde. Mittels eines Absorbers, der bei vorgegebenen Temperaturen und Gesamtvolumenstrom betrieben wurde, wurde ein konstanter Wert von 0,1 ppm Chlorwasserstoff in das generierte Modell-Synthesegas zugegeben. Die Menge an HCl wurde durch ein Lasergerät bestimmt und überprüft. Vom so verunreinigten Gasgemisch wurde ein konstanter Teilstrom durch den Mikroreaktor geleitet. Es wurde dabei eine online-Analyse von CO und CO₂ im getrockneten Gas (Kondensation von Wasser) nach dem Reaktor aufgebaut. Diese lieferte jedoch keine verlässliche Bestimmung der Konzentrationen. Problematik in dieser Anordnung war insbesondere eine ungewollt CO-reiche Gaszusammensetzung, die von einer ungenügenden

Wasserdampfeinspeisung in den Reaktor verursacht wurde, und so Einfluss auf den Katalysator nahm. Laut Reaktionsmechanismus für die Wassergas-Konvertierungsreaktion an Pt/CeO₂-Katalysatoren ist das Ceroxid der Sauerstoffspender für die Oxidation des Kohlenmonoxids. Es sollte dazu mit Wasser kontinuierlich re-oxidiert werden.

6.2 Analyse der Desaktivierung durch Reaktion mit Modellgas (ex-situ)

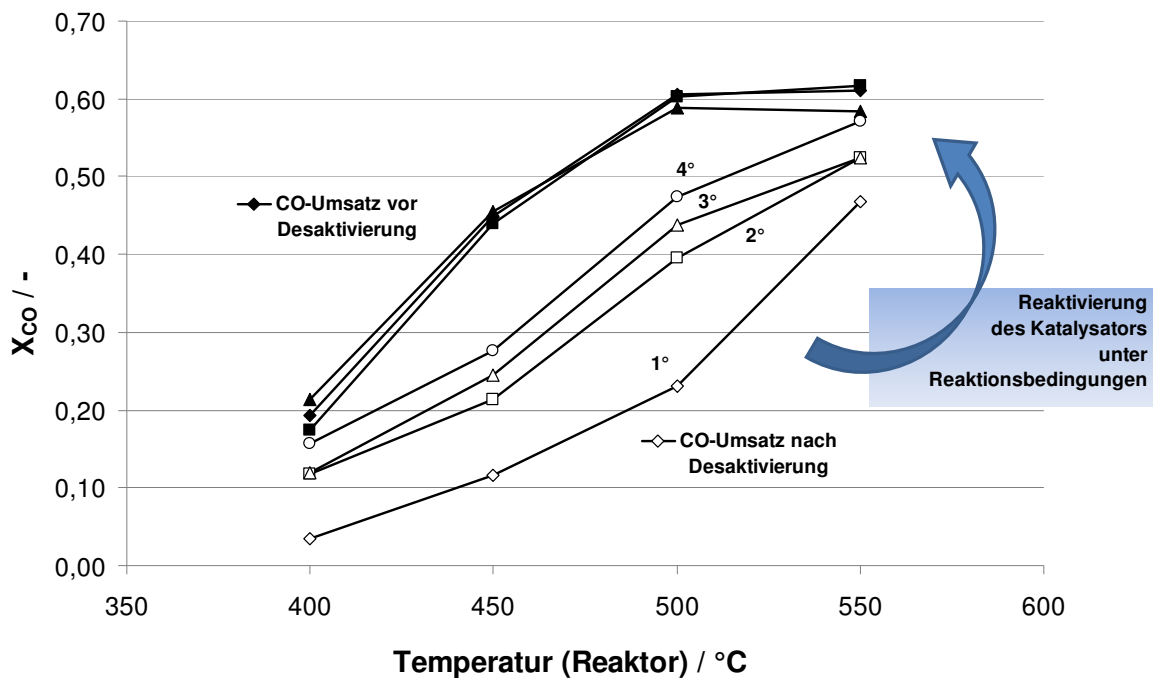


Abbildung 6.7: CO-Umsatz als Funktion der Wandtemperatur für den Pt/CeO₂-beschichteten Katalysator vor und nach dem HCl-Test in der Anlage des ITC; Vermessung an der eigenen Laboranlage am IMVT. Starke Desaktivierung direkt nach dem HCl-Test (1°) und konstante Reaktivierung (2° - 4°) unter Reaktionsbedingungen. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O und $\tau_{\text{mod}} = 26200 \text{ g*s/Nm}^3$.

Es besteht die Vermutung, dass durch die zu geringe Wasserdosierung die aktiven Zentren des Trägers und ihre Eigenschaft Sauerstoff zu spenden geschwächt wurden. In den anschließenden Aktivitätstest im Labor konnte eine starke jedoch mindestens partiell reversible Desaktivierung festgestellt werden, wie in Abbildung 6.7 gezeigt ist. Unter Reaktionsbedingungen und einer konstanten Wasserdosierung, findet eine schnelle, deutliche und reproduzierbare Reaktivierung des Pt/CeO₂-Katalysators statt, die den Verdacht einer

Deaktivierung durch zu geringe oder wenigstens instabile Wasserdosierung in dem Aufbau am ITC unterstützt.

6.3 Charakterisierung des eingesetzten Katalysators mittels Mikrosonde

Wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt ist für die mit Betriebsgas gelaufenen Katalysatorproben die Untersuchung einer **Kohlenstoffverunreinigung** auf der Oberfläche von Interesse um die Ursachen der Desaktivierung besser verstehen zu können. Benutzte und unbenutzte beschichtete Folien, sowie unterschiedlichen Bereiche des Katalysators (Gaseintritt und -austritt) wurden untersucht und miteinander verglichen.

In der ersten Einbettmethode mit galvanischer Ni-Schicht traten gravierende Probleme in der Schichthaftung beim Schleifen der Proben auf: über den gesamten Querschliff betrachtet, ist die Ni-Schicht vom Substrat abgelöst und die Probe damit für die Kohlenstoffanalyse am Katalysator ungeeignet.

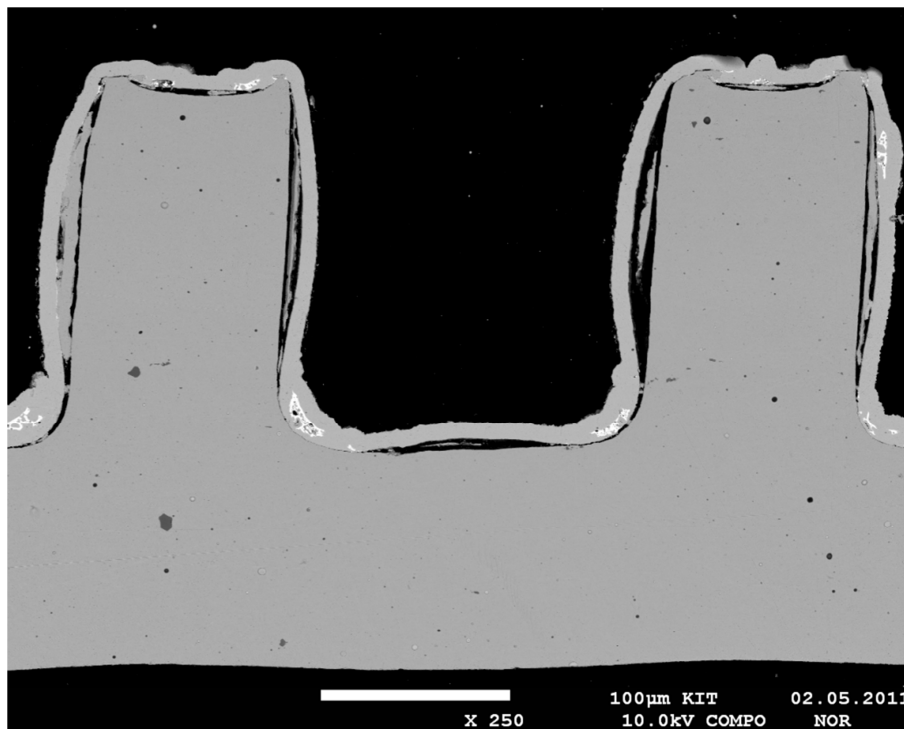


Abbildung 6.8: Ni-Schichtablösung in den Kanälen und auf den Stegen durch den Schleifvorgang (benutzter Pt/Ce Katalysator)

Die Anbindung der Ni-Schicht wurde daher durch die zweite Einbettmethode verbessert (vgl. Kapitel 3.3). Die mit Gold und anschließend Nickel beschichteten Kanäle zeigen im Querschliff eine sehr gute Haftung der galvanischen Ni-Schicht mit dem Substrat sowohl auf den Stegen (Abb. 6.9) als auch im Detail in den Kanälen (Abb. 6.10). Die poröse CeO₂-Schicht ist teilweise mit Ni gefüllt. Die erzielten Schichtdicken liegen im Bereich zwischen 10-15 µm.

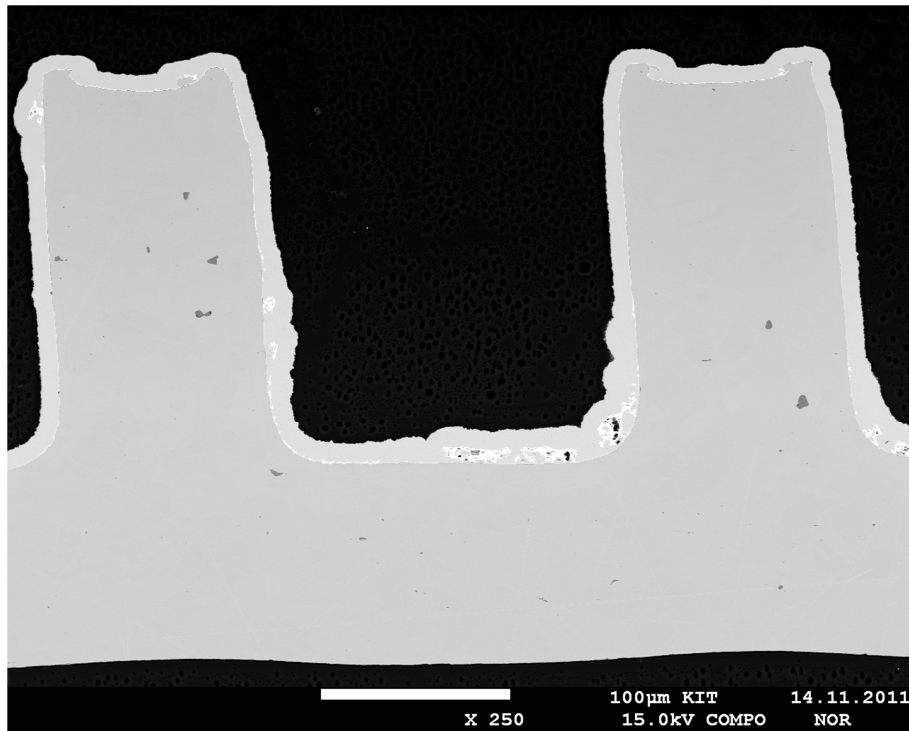


Abbildung 6.9: Sehr gute Ni-Schichthaftung in den Kanälen und auf den Stegen nach dem Schleifvorgang (benutzter Pt/Ce Katalysator)

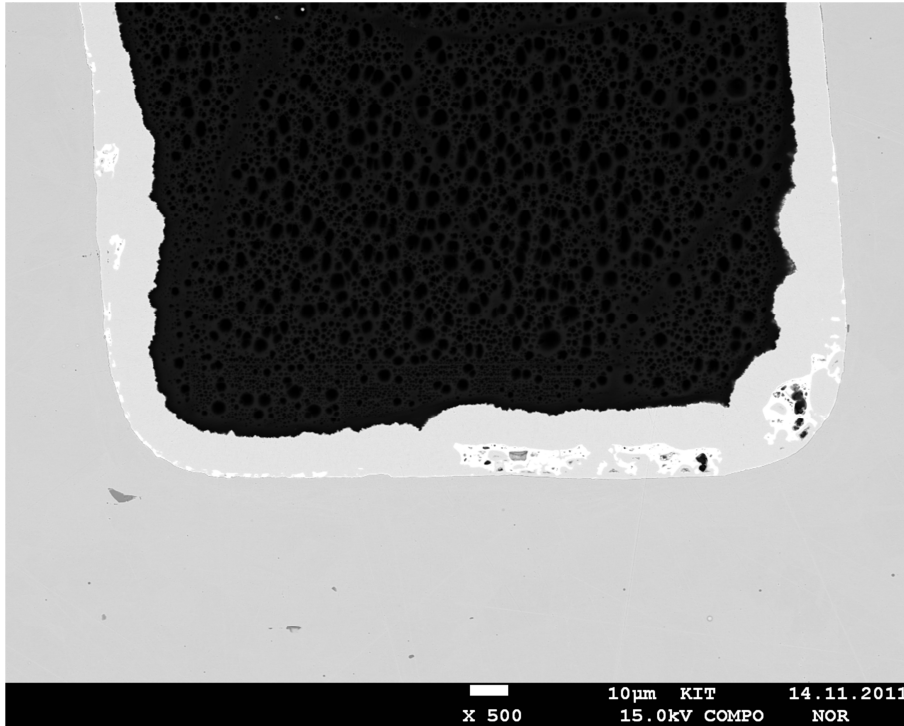


Abbildung 6.10: Sehr gute Ni-Schichthaftung in den Kanälen (Detail) nach dem Schleifvorgang (benutzter Pt/Ce Katalysator)

Basierend auf dieser Verbesserung der Probenpräparation wurden in den Kanälen verschiedene Stellen der Probe ausgewählt und Elementverteilungsbilder der Hauptelemente aufgenommen. Abbildung 6.11 zeigt eine dünne Ceroxidschicht, die mit Kohlenstoff verunreinigtes Platinmetall enthält. Das Rauschen in der Platin-Darstellung kann auf eine sehr geringe Skala zurückgeführt werden. In Abbildung 6.12 wurde eine Stelle im Kanal ausgewählt, die eine porösere Struktur der Ceroxidschicht aufweist: die Poren sind mit der Ni-Schicht vollständig gefüllt. Auch hier kann Platinmetall mit Kohlenstoffkontaminierung nachgewiesen werden. Abbildung 6.13 zeigt eine sehr poröse Ceryxidstelle, die nicht vollständig mit Ni gefüllt wurde. In den Poren befindet sich C-haltiges Einbettmittel. Trotzdem ist die Anreicherung mit Kohlenstoff im Bereich des Pt-Katalysators im nachbearbeiteten Kohlenstoff-Abbild wieder sehr deutlich.

Kapitel 6. Qualitatives Studium der Effekte der Desaktivierung des Pt/CeO₂ Katalysators unter Betriebsgasbedingungen

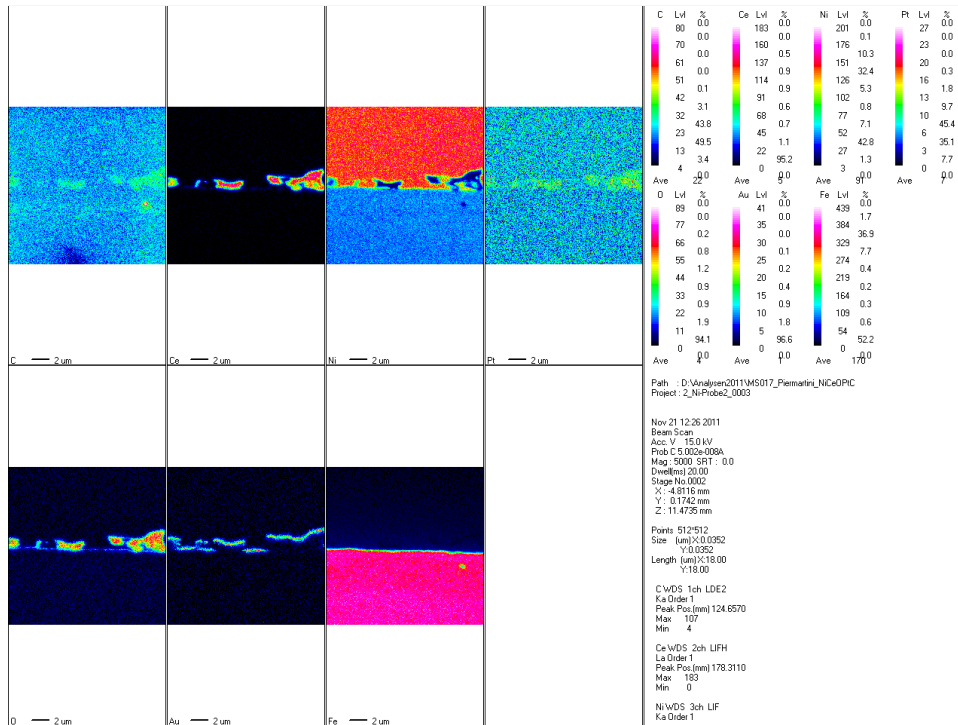


Abbildung 6.11: Elementverteilungsbilder an einer Stelle mit dünner Pt/Ce-Beschichtung (benutzter Katalysator)

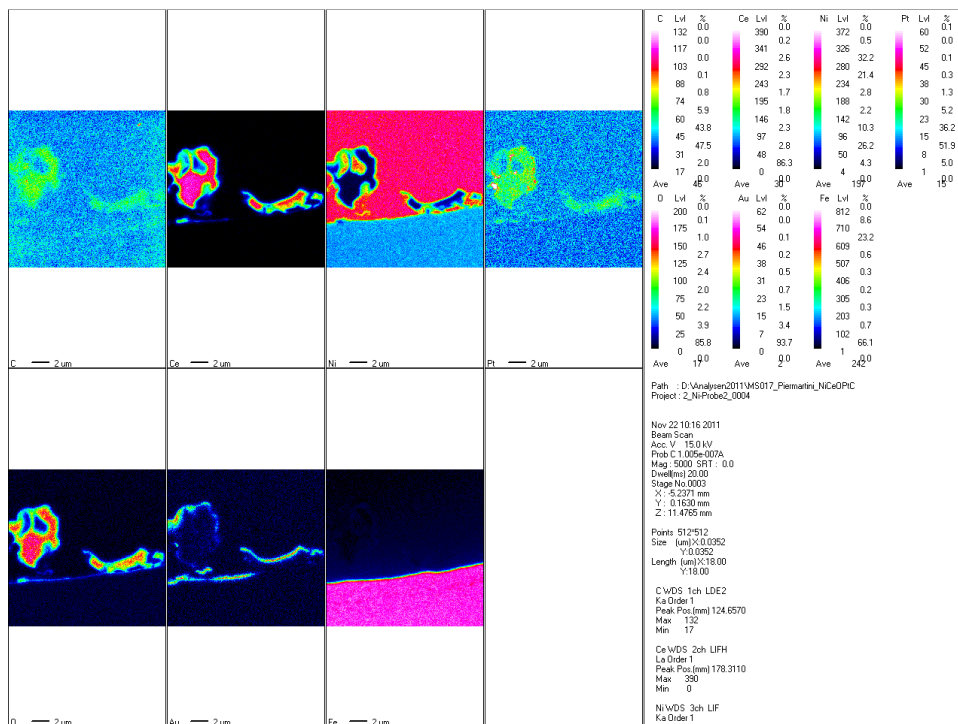


Abbildung 6.12: Elementverteilungsbilder an einer Stelle mit poröser Pt/Ce-Beschichtung aber mit Ni-Füllung der Poren (benutzter Katalysator)

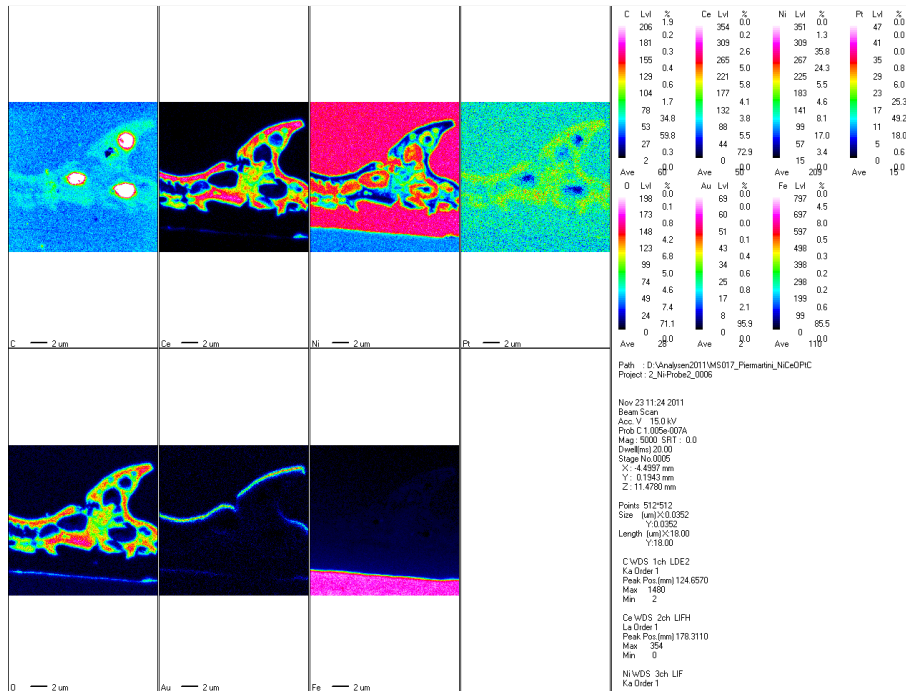


Abbildung 6.13: Elementverteilungsbilder an einer Stelle mit stark poröser Pt/Ce-Beschichtung ohne Ni-Füllung der Poren (benutzter Katalysator)

Um noch genauere Aussagen über die Kohlenstoff-Verteilung zu treffen, wurden XPS-Messungen am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik durchgeführt. Durch die Anwendung einer speziellen Mikrosonde, wurde die Untersuchung des Niveaus der C-Verunreinigung nicht nur auf den Stegen des Kanales sondern auch im Kanalgrund ohne die Erzeugung eines Querschliffes ermöglicht (wie bereits in Kapitel 3.3 erklärt). Alle Elemente, die analysiert wurden lagen dabei oxidiert vor. Der Grund dafür könnte die geringe Auflösung der Analyse sein bzw. ein tatsächlich oxidiertes Zustand der ex-situ analysierten Proben. Die Messgenauigkeit der Untersuchungen lag bei ca. 10%.

Zunächst wurde eine unverwendete Folie bei 4 verschiedenen Tiefen (Oberfläche, 10, 100 und 200 nm) vermessen. Die atomaren Konzentrationen (siehe Tabelle 6.1) an der Oberfläche zeigen einen hohen Gehalt an Kohlenstoff, der allerdings bei tieferen Analysen (schon ab 10 nm) deutlich nachlässt und daher höchstwahrscheinlich auf den Probentransfer zurückzuführen ist.

Tabelle 6.1: Atomare Konzentrationen der Elemente **Kohlenstoff**, **Cerium** und **Platin** einer unverwendeten Pt/Ce-Beschichtung, für 3 verschiedene Tiefen an zwei Messpunkten im Kanal und auf dem Steg.

%	Oberfläche			10 nm			100 nm		
	C1s	Ce3d5	Pt4f	C1s	Ce3d5	Pt4f	C1s	Ce3d5	Pt4f
Kanal	33,68	6,74	0,03	0,00	25,41	0,07	0,00	1,03	0,29
Steg	41,79	5,76	0,15	12,68	19,19	0,03	4,33	11,63	0,14
Kanal	34,54	7,37	0,00	6,47	25,23	0,00	0,00	1,39	0,26
Steg	39,11	6,28	0,33	14,72	22,25	2,62	7,32	19,12	3,88

Die Analyse der in der Reaktion verwendeten Folien zeigt ein ganz anderes Bild (vgl. Tabelle 6.2-6.3): an der Oberfläche ist die Kohlenstoffkonzentration vergleichbar mit den Daten aus der unbenutzten Folie, während beim Tiefenprofil die C-Konzentration deutlich weniger abnimmt. Dieses Phänomen kann besonders im Fall des herausgetrennten Folienstücks, das sich am Austritt des Reaktors befand, beobachtet werden (Tabelle 6.3): bei einer Tiefe von 100 nm, wurden sowohl im Mikrokanal als auch auf dem Steg noch Konzentrationen zwischen 14 und 23% Kohlenstoff detektiert.

Tabelle 6.2: Atomare Konzentrationen der Elemente **Kohlenstoff**, **Cerium** und **Platin** einer verwendeten Pt/Ce-Beschichtung, für 3 verschiedene Tiefen an zwei Messpunkten im Kanal und auf dem Steg. **Reaktoreingang.**

%	Oberfläche			10 nm			100 nm		
	C1s	Ce3d5	Pt4f	C1s	Ce3d5	Pt4f	C1s	Ce3d5	Pt4f
Kanal	34,01	0,63	0,00	3,34	4,73	0,00	1,70	6,64	0,16
Steg	37,77	0,84	0,01	6,45	4,31	0,00	0,00	16,97	0,00
Kanal	43,81	0,27	0,00	20,20	2,00	0,00	10,95	8,38	0,04
Steg	33,96	0,47	0,00	15,78	2,86	0,11	4,59	11,04	0,83

Tabelle 6.3: Atomare Konzentrationen der Elemente **Kohlenstoff**, **Cerium** und **Platin** einer verwendeten Pt/Ce-Beschichtung, für 3 verschiedene Tiefen an zwei Messpunkten im Kanal und auf dem Steg. **Reaktorausgang.**

%	Oberfläche			10 nm			100 nm		
	C1s	Ce3d5	Pt4f	C1s	Ce3d5	Pt4f	C1s	Ce3d5	Pt4f
Kanal	29,98	5,89	1,43	16,49	23,14	2,80	17,43	28,39	2,26
Steg	37,81	4,29	1,97	22,44	18,86	4,94	23,38	23,81	4,35
Kanal	30,45	6,51	1,11	18,65	24,28	1,48	14,19	31,84	1,71
Steg	33,06	4,52	1,03	17,56	17,69	2,12	18,12	21,03	2,19

Diese Beobachtung zeigt eine tiefergehende Kohlenstoffverunreinigung der in der Reaktion mit realen Betriebsgasen verwendeten Folien. In Tabelle 6.3 übersteigen die Kohlenstoffkonzentrationen in dem Mikrokanal deutlich die Werte, die für die unverwendete Folie bei 10 bzw. 100 nm Tiefe aufgenommen wurden. In Tabelle 6.2, den Messpunkten am Reaktoreingang, ist diese Beobachtung weniger stark ausgeprägt. Der direkter Vergleich der Messungen aus der verwendeten Folie zeigt allerdings eine Unstimmigkeit bezüglich der Platinkonzentrationen: die Werte der Tabelle 6.2 sind deutlich kleiner als diejenige der Tabelle 6.1 und 6.3. Wie man aus den Elementverteilungsbildern (vgl. Abbildungen 6.11-6.13) entnehmen kann, befindet sich das detektierte beschichtete Platin normalerweise auf einer Ceroxidschicht. Die deutlich geringeren Konzentrationen an Pt und C könnten in Tabelle 6.2 also von einer geringen Beschichtungsdicke mit Katalysator verursacht sein. Die höheren Eisen- und Chrom-Konzentrationen an diesen Messpunkten unterstützen diese These. Die Beobachtung führt also möglicherweise zu einer Beeinträchtigung des Platins und zu einer Desaktivierung des Katalysators. Messungen des Cl-Anteils in den Proben waren aufgrund des geringen Messsignals nicht verwertbar.

7. Schlussfolgerung und Ausblick

Die Resultate aus der vorliegenden Arbeit stellen einen bedeutenden Fortschritt im Zusammenhang mit der Entwicklung von Mikrostrukturreaktoren für die Wassergas-Konvertierungsreaktion bei hohen Drücken und Temperaturen dar. Diese Bedingungen sind entsprechend der angestellten Überlegungen prozesstechnisch vorteilhaft für die Konditionierung von Vergasungsprodukt aus der Hochdruck-Flugstromvergasung von Pyrolyseprodukt aus Biomasse.

Im Einzelnen konnten mit Hilfe eines speziell entwickelten Laborreaktors folgende experimentellen Ergebnisse erzielt werden:

- Die Wassergas-Konvertierungsreaktion konnten an einer Laboranlage am IMVT bei Drücken bis 45 bar (g) mit vergleichsweise hoher Selektivität gegenüber der thermodynamisch im angestrebten Druck- und Temperaturbereich favorisierten Nebenproduktbildung von Methan und Kohlenstoff durchgeführt werden. Für die pulsationsfreie Verdampfung der notwendigen Menge Wasser im Labor (siehe Kapitel 3.5) wurde eine spezielle druckbeständige Verdampfungseinheit mit einer Düse zur Erzeugung eines Wassersprays eingesetzt.
- Hochporöse Katalysatorschichten (Oxidträger) mit hoher Dispersion des aktiven Metalls konnten hergestellt und mit guter Haftung auf die Mikrostrukturen aufgebracht werden. Die nach Aktivitätsdaten aus der Literatur selektierten Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ und Pt/CeO₂ Schichten zeigten eine sehr gute katalytische Aktivität in Bezug auf die chemische Umsetzung von Kohlenmonoxid (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.1.2). Das thermodynamische Gleichgewicht wurde bei hohen Drücken und Temperaturen stets erreicht. Der Pt/CeO₂ beschichteten Katalysator wies u.a. die geringste Druckabhängigkeit auf. Dies ist vermutlich auf den in der Literatur erwähnten Sauerstofftransport vom Ceroxid zum Platin bei der Reaktion zurückzuführen.
- Der erhöhte Druck führte zu hohen CO-Umsätzen aber auch verstärkter Bildung von Kohlenwasserstoffen (CH₄, C₂H₆, etc.) sowie Kohlenstoff. Methan war das Hauptnebenprodukt in der Gasphase. Der Pt/CeO₂-Katalysator zeigte eine geringere Nebenproduktbildung. Die Kohlenstoffbildung wurde auf die latente katalytische Aktivität der peripheren Reaktorkomponenten zurückgeführt (Schweißzusatz und Edelstahlfritte). Technische Maßnahmen zur Minimierung der Kohlenstoffbildung

wurden erfolgreich erprobt und für die Fertigung weiterer Apparate und des Pilotreaktors eingesetzt.

- Pt/CeO₂ Pulverkatalysatoren wurden auf Basis eines kommerziell erhältlichen Ceroxids für den Vergleich mit den Katalysatorschichten hergestellt. Die deutlich höhere aktive Metalloberfläche der Schichten bzw. höhere spezifische Oberfläche der Träger führte zu höheren Umsätzen. Bei niedrigem Druck konnten keine belastbaren Vergleiche zwischen Pulverkatalysator und Katalysatorschichten gezogen werden, da hier sehr wahrscheinlich Bypasseffekte im Laborreaktor in den Pulverschüttungen auftraten.
- Es konnte keine Desaktivierung bzw. Aktivitätsabfall an den beschichteten Katalysatoren festgestellt werden. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften konnte keine signifikante Änderung durch die Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden.
- Seitenstromuntersuchungen an einem atmosphärischen Vergaser (REGA) und an einer Anlage für Modelluntersuchung zur Abscheidung von unerwünschten Begleitstoffen der Vergasung wurden am ITC-TAB des KIT durchgeführt. Problematisch waren hier die Einstellung konstanter Bedingungen hinsichtlich der zu erwartenden Katalysatorgifte wie z.B. HCl bzw. auch die Einstellung des Wassergehalts und der Analytik. In der ex-situ Analyse der Katalysatoren in der Laboranlage konnte zunächst eine Reaktivierung der Katalysatoren beobachtet werden. Die reversible Desaktivierung konnte auf Koksablagerungen verursacht durch starken Wasserunterschuss zurückgeführt werden. Die Auswirkungen der Katalysatorgifte konnten nicht bestimmt werden.

Ein Potenzansatz aus der Literatur wurde an die experimentellen Ergebnisse mit dem Pt/CeO₂ Schichtkatalysator angepasst. Mit Hilfe der Modellierung konnten zusätzliche Informationen zur Prozessoptimierung erarbeitet werden. Die gezielte Steuerung der exothermen Gleichgewichtsreaktion mittels eines sinkenden Temperaturprofils für die Planung eines Pilotreaktors für 5 Nm³/h Durchsatz wurde untersucht. Auf Basis des Potenzansatzes ergibt sich nur eine mäßige Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingungen gegenüber isothermer Fahrweise.

Abschließend mussten folgende Fragenstellungen zur Vertiefung der gemachten Beobachtungen offen bleiben:

- Die Bildung von Bypässen an den Katalysatorbetten im Laborreaktor konnte nicht ausgeschlossen werden. Daher sollten zusätzliche Untersuchungen der Aktivität der Pulverkatalysatoren in geschweißten Apparaten zur Validierung der gefundenen Aktivitätsunterschiede stattfinden. Die Temperaturabhängigkeit der Unterschiede zeigte eine widersprüchliche Tendenz zu den Erwartungen aufgrund des Anstiegs der Viskosität der Fluide mit steigender Temperatur.
- Die effektive Desaktivierung der Katalysatoren unter Betriebsgasbedingungen und bei Vorliegen von Giften wie Chlorwasserstoff und Ammoniak sollte zielgerichtet untersucht werden. Hierzu sind eine vor-Ort-Analytik sowie ein konstanter Betrieb eines Vergasers notwendig.
- Experimentelle Untersuchungen der gezielten Steuerung der Reaktion mit einem Temperaturprofil entlang des Reaktors sollten durchgeführt werden und mit den Ergebnissen der Modellierung verglichen werden.
- Der verwendete und angepasste Potenzansatz konnte die Druckabhängigkeit der Resultate nicht gut beschreiben. Die Partialdruckabhängigkeit müsste vermutlich durch einen mechanistischen Modellansatz beschrieben werden.

8. Zusammenfassung

Einleitung und Problemstellung

Die ernste Lage der geringer werdenden Ressourcen fossiler Rohstoffe fordert ein drastisches Umdenken im Umgang mit allen Energiequellen. Die geringe Energiedichte der Biomasse erfordert eine Dezentralisierung der Behandlung und Verwendung von land- und forstwirtschaftlichen Restbiomassen. Eine Umsetzung des Verfahrens zur Gewinnung von Kraftstoffen aus regenerativen Rohstoffen in dezentralen Kleinanlagen, die beispielweise eine Produktion von ca. 0,1 bis 10 t/h synthetischen Kraftstoffen mit hoher Effizienz gewährleisten können, wäre von Vorteil für die Wirtschaftlichkeit.

Die CO-Konvertierungsreaktion wird in der Herstellung von synthetischen Energieträgern zunehmend gebraucht. Die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen benötigt in der Regel einen Mehrbedarf an Wasserstoff, d.h. ein H_2/CO Verhältnis von ca. 2:1. Dies kann zum Beispiel aus einem CO reichen Synthesegas (siehe Abbildung 8.1) mit ungünstigem H_2/CO Verhältnis zwischen 0,5 und 1 nur über eine CO-Konvertierungsreaktion erzielt werden.

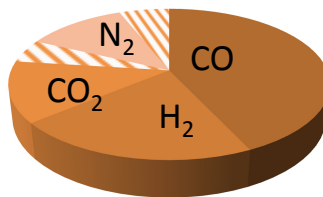


Abbildung 8.1: Typische trockene Zusammensetzung des Rohsynthesegases aus einer der Versuchskampagnen bei „Future Energy“ in Freiberg bei Flugstromvergasung von Pyrolyseprodukten aus Biomasse.

In einem mehrstufigen Verfahren zur Erzeugung von Kraftstoffen aus Biomasse, bestehend aus Synthesegaserzeugung (Flugstromvergasung), Konditionierung, Hochtemperatur-Hochdruck-Gasreinigung und Kraftstoffsynthese (Fischer-Tropsch bzw. Methanol-Synthese) wäre eine Hochdruck/Hochtemperatur Wassergas-Konvertierungsreaktion auf Grund der hohen Betriebstemperaturen und –Drücke der Flugstromvergasung ideal für eine Minimierung der Energieverluste vor der Synthese.

Darüber hinaus könnten mittels Temperatursteuerung Schwankungen im H_2/CO -Verhältnis des Vergasungsproduktes (siehe schraffierte Fläche in Abbildung 8.1, die die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung vom Feed charakterisiert) in kurzer Zeit durch mikroverfahrenstechnische Reaktoren ausgeglichen werden.

CO-Konvertierung

Die Entwicklung der Gleichgewichtszusammensetzung bezüglich der Reaktionstemperatur von Abbildung 8.2 zeigt, dass ein Verhältnis H_2/CO von etwa 2 bei 50 bar und einem Temperaturfenster zwischen 400 und 550°C durch einen Zusatz von 40 Vol.% Wasserdampf zu einem trockenen Rohsynthesegas mit 45 Vol.% CO, 25 Vol.% H_2 , 15 Vol.% CO_2 und 15 Vol.% N_2 (Daten aus Abbildung 8.1) thermodynamisch erreicht werden könnte.

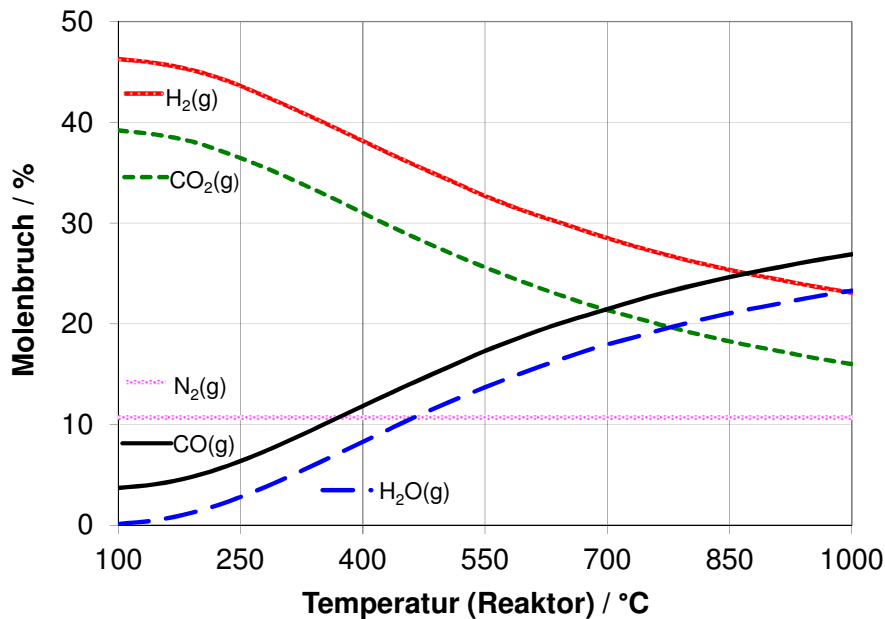


Abbildung 8.2: Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit Zugabe von 40 Vol.% Wasserdampf zum Gasgemisch aus der Flugstromvergasung bei 50 bar.

Die Analyse der thermodynamischen Gleichgewichtslage der bei solchen Voraussetzungen zu erwartenden Nebenprodukte ist wichtig. Parallele Reaktionen, die ablaufen können sind die Kohlenstoffbildung (über Boudouard-Gleichgewicht), die Fischer-Tropsch-Reaktion und die Methanbildung. Hemmung und Einschränkung solcher unerwünschter Nebenreaktionen gehören zu den Kriterien, die bei der Auswahl der Katalysatoren berücksichtigt werden sollten.

Katalysatormaterialien

Als Ersatzlösung zu den industriell bekannten Wassergas-Konvertierungskatalysatoren ziehen Platinmetalle immer mehr Aufmerksamkeit auf sich. In den meisten Fällen werden diese Materialien von Metalloxiden geträgert, wie Aluminiumoxid, Ceroxid oder Zirkonoxid. Eine deutlich hohe CO_2 -Produktivität für die CO-Konvertierung wurde bei den $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ -Katalysatoren von Kolb et al. [52] und Germani et al. [53] nachgewiesen. Die Katalysatoren

mit 5 Gew.% Pt / 12 Gew.% CeO₂ und 3 Gew.% Pt / 24 Gew.% CeO₂ zeigten die höchste Aktivität unabhängig von der Reaktionstemperatur. Aufgrund der hohen Aktivität wären solche Katalysatoren ideal für einen mikroverfahrenstechnischen Reaktor, um Nachteile wie den geringen volumetrischen Anteil an Katalysator in diesen Reaktoren zu vermeiden und gleichzeitig deren Potential zur verbesserten Wärmabfuhr zu erhöhen.

Katalysatorherstellung

Die Träger für Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃-Katalysatoren und Pt/CeO₂-Katalysatoren wurden gemäß zweier Sol-Gel Verfahren [66, 67] hergestellt. Durch Imprägnierung wurden die aktiven Metalle zusätzlich auf die Träger beschichtet. Das Sol-Gel Verfahren ermöglicht, dass eine gleichmäßige Porenverteilung erreicht werden kann. Bei mikrostrukturierten Reaktoren muss das Beschichtungsverfahren der Kanäle oder allgemein der Mikrostrukturen, auf Grund des geringen Katalysatorvolumens, eine hohe spezifische Oberfläche und eine hohe Porosität erzielen, so dass eine hohe Zahl an aktiven Zentren erreicht werden kann.

Für einen Vergleich der hergestellten Beschichtungen mit konventionellen Katalysatoren wurden Pulverproben ähnlicher Materialien mittels Imprägnierung von kommerziell erhältlichen Trägern zur Integration in ein sogenanntes Mikrofestbett hergestellt, das einen vereinfachten Austausch der Katalysatoren bei Desaktivierung durch vorhandene Katalysatorgifte aus der Biomassevergasung erlauben würde.

Reaktorentwicklung

Eine neue Reaktortypologie für die Wassergas-Konvertierungsreaktion bei Drücken bis 50 bar und Temperaturen zwischen 300 und 600°C wurde entwickelt. Der Reaktor für die Laboruntersuchungen ist aus Nicrofer 3220H, einer speziellen Nickel (30%)-Eisen (51%)-Chrom (19%) Mischlegierung realisiert worden. Das Nicrofer 3220H zeichnet sich durch eine gute Zeitstandfestigkeit und eine metallurgische Stabilität im Langzeiteinsatz bei hohen Temperaturen aus. Außerdem wies das Nicrofer im Laufe der Aktivitätsstudien eine sehr geringe Neigung zur Katalyse der Kohlenstoffbildung auf.

Chemische Umsetzung in mikrostrukturierten Reaktoren

Bei konstanten Werten für Durchsatz und Verweilzeit stellt die Abbildung 8.3 den direkten Vergleich der zwei unterschiedlich beschichteten Katalysatoren bezüglich des Kohlenmonoxidumsatzes dar. Die Daten lassen erkennen, dass der Pt/CeO₂ beschichtete Katalysator bei Umgebungsdruck mehr CO umsetzt als der Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ Katalysator. Bei

einem relativen Druck von 45 bar und Temperaturen oberhalb 450°C, erreicht der mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichtete Katalysator den höchsten Umsatz.

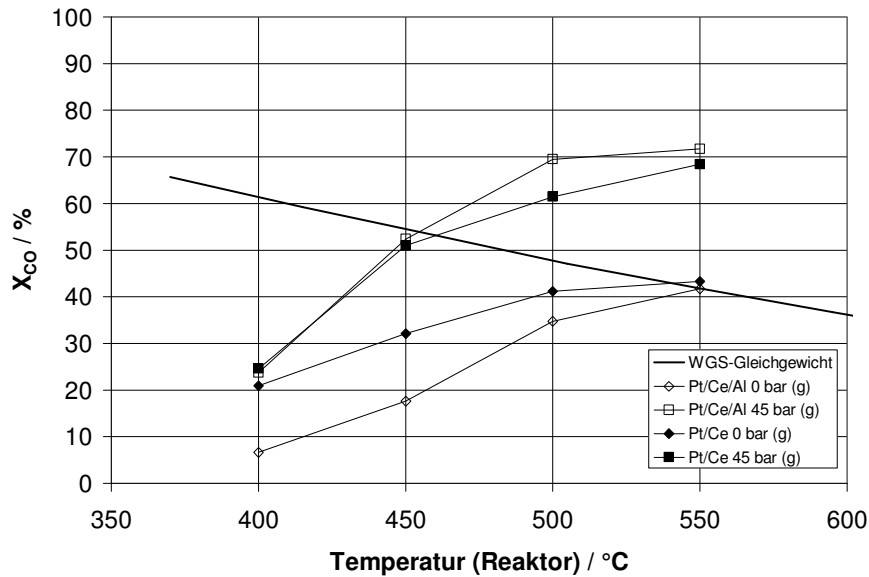


Abbildung 8.3: CO-Umsatz als Funktion der Reaktorwandtemperatur für den $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ und den Pt/CeO_2 Katalysator (■ (volle Symbole) = Pt/Ce , □ (leere Symbole) = Pt/Ce/Al), getestet bei unterschiedlichen relativen Drücken (◆=0 bar ■=45 bar $p_{\text{rel.}}$) und $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$.

Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse eine geringere Druckabhängigkeit des CO-Umsatzes des Pt/CeO_2 Katalysators im Vergleich zu dem von Aluminiumoxid geträgerten Katalysator, was ein Effekt des verbesserten Sauerstofftransportes zwischen CeO_2 und Pt sein kann.

Tabelle 8.1 macht deutlich, dass die Verwendung des Pt/CeO_2 beschichteten Katalysators eine geringere Nebenproduktbildung zur Folge hat. Grund dafür kann die geringere Acidität des CeO_2 -Trägers im Vergleich zum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sein.

Tabelle 8.1: Methan und C_{2+} -Kohlenwasserstoffe Volumenanteile bei 550°C für den **$\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Katalysator** und für den **Pt/CeO_2 beschichteten Katalysator** mit $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$.

Katalysator	Druck ($p_{\text{rel.}}$)	CH_4 / Vol. %	ΣC_{2+} / Vol. %
Pt/Ce/ γ -Al	0 bar (g)	-	-
	45 bar (g)	2.82	0.91
Pt/Ce	0 bar (g)	-	-
	45 bar (g)	2.45	0.59

Die in der Abbildung 8.3 beobachtete artifizielle Überschreitung des berechneten Gleichgewichtsumsatzes der Konvertierung auf Basis der Reaktoreingangskonzentrationen konnte auf die latente Aktivität des Schweißzusatzes sowie der im Reaktor verbauten Edelstahlfritte zur Bildung von festem Kohlenstoff zurückgeführt werden. Da diese Bildung für die Bilanzierung des Umsatzes nicht quantifizierbar war, wurde eine andere Darstellung der Ergebnisse hinsichtlich der Konvertierungsaktivität gewählt. Abbildung 8.4 zeigt einen Vergleich der Konvertierungsaktivität des mit Pt/CeO₂ beschichteten Katalysators und der zwei Pulverkatalysatoren bei hohen Betriebsdrücken (45 bar) anhand der experimentell bestimmten Konzentrationsverhältnisse K der Konvertierungskomponenten CO, CO₂, H₂ und H₂O als Funktion der Reaktortemperatur. Der Vergleich mit der Gleichgewichtskonstante der Konvertierungsreaktion K_p, die mittels der Reaktorausgangskonzentrationen berechnet wurde zeigt, dass das Gleichgewicht im Rahmen der Messgenauigkeit nicht überschritten wird.

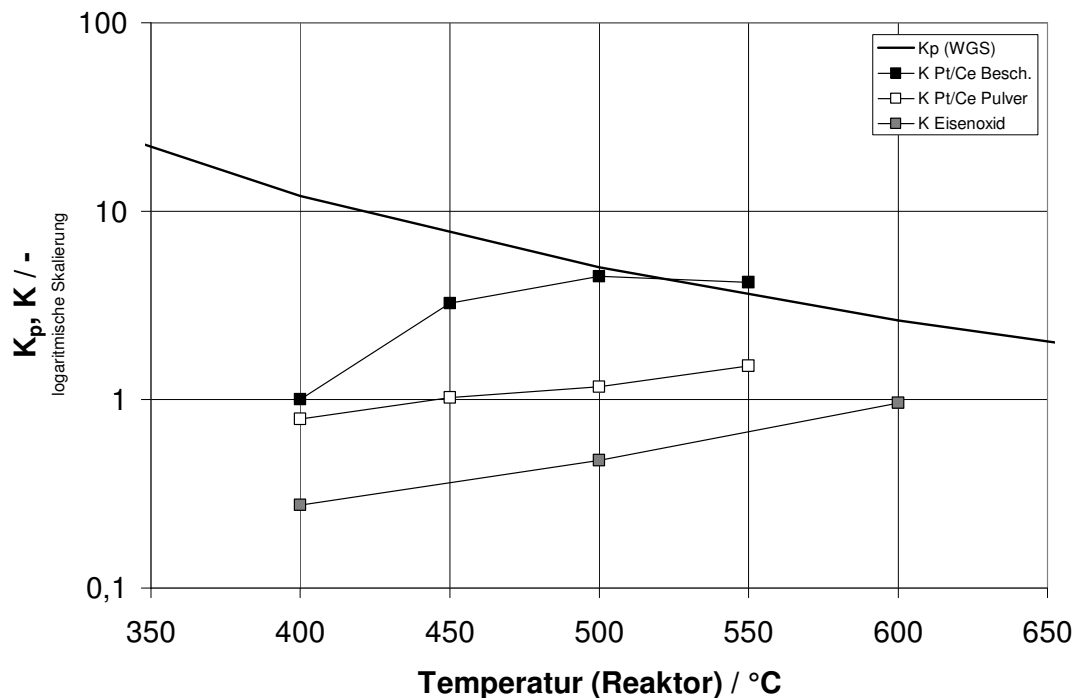


Abbildung 8.4: Gemessenes Konzentrationsverhältnis K (Austrittskonzentration) im Vergleich zu der GG-Konstante K_p für die Konvertierungsreaktion als Funktion der Wandtemperatur für die **Pt/Ce Beschichtung** (■ schwarze Symbole) $\tau_{\text{mod.}} = 26200 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$, den **Pt/Ce Pulverkatalysator** (□ weiße Symbole) $\tau_{\text{mod.}} = 118000 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$ und für den **Fe₂O₃/Fe₃O₄-Pulverkatalysator** (■ graue Symbole) $\tau_{\text{mod.}} = 118000 \text{ g}^*\text{s}/\text{Nm}^3$. Bei 45 bar (g), unterschiedlichen Temperaturen und einem Durchsatz von 0,46 Nm³/min. Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O.

Die katalytische Beschichtung übertrifft die Pulverkatalysatoren bezüglich der Anpassung des Konzentrationsverhältnisses an das gewünschte Gleichgewicht mit einem H₂/CO Verhältnis

von 2. Trotz der Erhöhung der aktiven Katalysatormasse und folglich der modifizierten Verweilzeit um einen Faktor 4,5 ist die Aktivität der Pulverkatalysatoren gegenüber den beschichteten Mikrostrukturen deutlich geringer. Grund dafür ist sicherlich die effektivere Nutzung der katalytisch aktiven Komponenten bzw. die geringe spezifische Oberfläche der Träger in den Pulverkatalysatoren. Die Beschichtungen weisen eine 2-fach höhere Pt-Gesamtfläche auf und dadurch eine 7 Mal höhere Metalldispersion. Der Eisenkatalysator bleibt weit hinter den Pt-basierten Katalysatoren abgeschlagen, weil die aktive Metalloberfläche noch niedriger ist.

Bei dem in Abbildung 8.4 zugrunde liegenden Betriebsdruck kann aufgrund des bestimmten TOF-Verhältnisses an der frei zugänglichen Oberfläche der Aktivkomponente Platin von etwa 1 zwischen Pulver- und Beschichtungskatalysator ein Bypass an dem Katalysatorbett mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Bei niedrigerem Druck war der Vergleich aufgrund des Bypasses, verursacht durch einen viel höheren Druckverlust in der Katalysatorschüttung nicht möglich.

Modellierung

Die Modellierung der Reaktion wurde anhand der experimentellen Untersuchungen mit der Pt/CeO₂ Katalysatorschicht durchgeführt. Dabei standen experimentelle Daten mit einem Verhältnis zwischen CO und H₂O im Bereich zwischen 0,5 und 1,25 zur Verfügung. Ein ursprünglich für Pt/CeO₂/Al₂O₃ entwickeltes Modell von Germani et al. [57] wurde an die Reaktionsdaten der Pt/CeO₂ Katalysatorschicht angenähert um ein tragfähiges Modell für die Skalierung des Reaktors zu erzeugen.

Der ermittelte einfache Ansatz kann die experimentellen Daten relativ gut beschreiben. Anhand eines Paritätsdiagrammes ist aber ersichtlich, dass die Abweichung von der Paritätslinie eine Abhängigkeit vom Verhältnis CO/H₂O besitzt. Auch die Druckabhängigkeit ist nicht optimal getroffen.

Die Prüfung auf externe und interne Stofftransportlimitierung mit dem aus den Messdaten erzeugten Reaktionsgeschwindigkeitsansatz in den Schichtsystemen zeigte, dass keine Limitierung zu erwarten ist. Bei der Abschätzung des Wärmetransports ergibt sich nur eine Limitierung bezüglich des Wärmeübergangs an die Gasphase. Da die Situation im Laborreaktor jedoch nicht einem klassischen Monolith-System entspricht, sondern auch durch die Wärmeleitfähigkeit entsprechend einer Wandkühlung profitiert, kann eine Temperaturüberhöhung in der Katalysatorschicht dennoch ausgeschlossen werden.

Evaluierung des Konzeptes für den 5 m³/h Pilotreaktor

Ein Konturplot der Reaktionsgeschwindigkeit im Umsatz-Temperatur Diagramm wurde erzeugt (Abbildung 8.5). Dabei zeigt sich, dass eine Reaktionsführung entlang einer optimalen Reaktionstrajektorie mit der Funktion

$$\frac{dr_{\text{CO}}(T, X)}{dT} = 0 \quad (8.1)$$

einen Startpunkt bei sehr hoher Temperatur hätte. Entsprechend den Ergebnissen zur Koksbildung ist dies aber nicht realisierbar. Daher wurde aus praktischen Gründen entschieden ein Reaktordesign mit Gegenstromkühlung zu realisieren. Diese Fahrweise wird näherungsweise durch den dargestellten „realen“ Kurvenverlauf beschrieben. So kann gerade bei Annäherung an die Gleichgewichtsbedingung der Umsatz noch etwas gesteigert werden. Eine zusätzliche Analyse unter Annahme eines linear fallenden Temperaturverlaufs zeigte, dass die im Pilotreaktor gewählte Temperaturdifferenz zwischen Eintritt und Austritt einen um 5 % höheren Umsatz im Vergleich zu einer isothermen Fahrweise erzeugen kann.

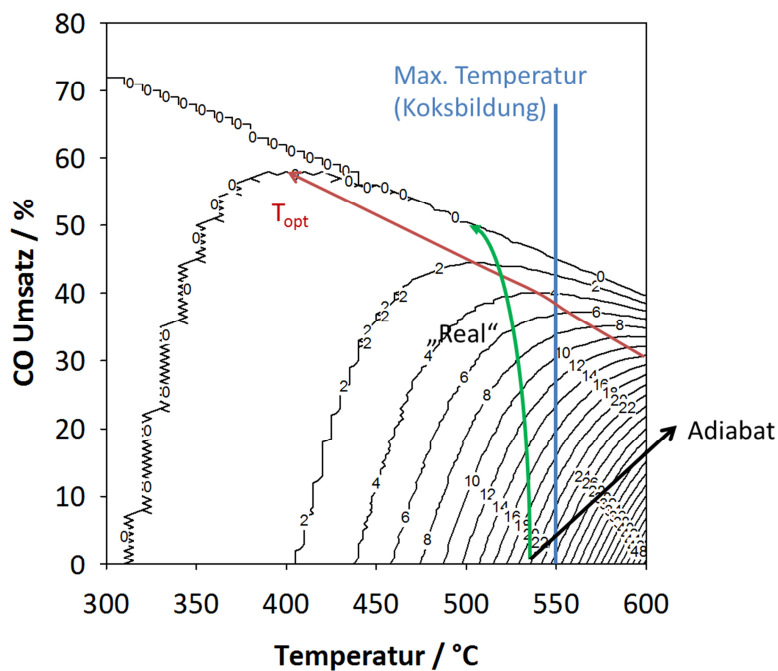


Abbildung 8.5: Konturplot für die Reaktionsgeschwindigkeit in mol/(kgs) für Konvertierungsreaktion als Funktion der Wandtemperatur für die **Pt/Ce Beschichtung** bei 45 bar (g) bei einer Eintrittszusammensetzung: 32 vol.% CO, 10 vol.% CO₂, 18 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, 30 vol.% H₂O gemäß dem angepassten Reaktionsmodell.

Schlussfolgerung

Die Wassergas-Konvertierungsreaktion konnten an einer Laboranlage bei Drücken bis 45 bar mit vergleichsweise hoher Selektivität gegenüber der thermodynamisch im angestrebten Druck- und Temperaturbereich favorisierten Nebenproduktbildung von Methan und Kohlenstoff durchgeführt werden.

Hochporöse Katalysatorschichten (Oxidträger) mit hoher Dispersion des aktiven Metalls konnten hergestellt und mit guter Haftung auf die Mikrostrukturen aufgebracht werden. Die nach Aktivitätsdaten aus der Literatur selektierten Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃ und Pt/CeO₂ Schichten zeigten eine sehr gute katalytische Aktivität. Das thermodynamische Gleichgewicht der CO-Konvertierung wurde bei hohen Drücken und Temperaturen stets erreicht.

Der erhöhte Druck führte zu hohen CO-Umsätzen aber auch verstärkter Bildung von Kohlenwasserstoffen (CH₄, C₂H₆, etc.) sowie Kohlenstoff. Letzterer war verursacht durch ungünstigen Schweißzusatz und die Verwendung einer Edelstahlfritte im Reaktor.

Ein Potenzansatz aus der Literatur wurde an die experimentellen Ergebnisse mit dem Pt/CeO₂ Schichtkatalysator angepasst. Mit Hilfe der Modellierung konnten zusätzliche Informationen zur Prozessoptimierung für die Reaktorskalierung erarbeitet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Mond and C. Langer, in British Patent, **12**: p. 608. England. 1888
- [2] Energiepolitik der IEA-Länder Deutschland Report 2013, International Energy Agency (IEA), Paris, 224
<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/energiepolitik-der-iea-lander---deutschland-2013.html>
- [3] E. Henrich, N. Dahmen, and E. Dinjus. *Economic Aspects of Biosynfuel Production Via Bioslurry Gasification in 15th European Biomass Conference & Exhibition 2007*. Berlin.
- [4] L. Leible, S. Kälber, G. Kappler, S. Lange, E. Nieke, P. Proplesch, D. Wintzer, and B. Fürniß, *Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldrestholz – Eine systemanalytische Untersuchung –*, Report FZKA 7170, 2007, Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse, Karlsruhe, 130
- [5] E. Henrich, E. Dinjus, and D. Meier, *Synthesegas aus verflüssigter Biomasse*, in *DGMK-Fachbereichstagung "Energetische Nutzung von Biomassen"*. 2004: Velen/Westf. p. 105-112.
- [6] E. Henrich and F. Weirich, *A Twin Screw Mixer Reactor for Fast Pyrolysis of Biomass*, in *2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. 2004: Rome.
- [7] C. Di Blasi, *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008. **34**(1): p. 47-90.
- [8] A.V. Bridgwater, *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. *Biomass and Bioenergy* (2011), (0).
- [9] E. Henrich and F. Weirich, *Pressurised entrained flow gasifier for biomass*, in *IT3 Annual Meeting of the International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies 2002*: New Orleans, Louisiana. p. 53-64.
- [10] R.J. Evans and T.A. Milne, *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass*. *Energy & Fuels*, 1987. **1**(2): p. 123-137.
- [11] R.J. Evans and T.A. Milne, *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications*. *Energy & Fuels*, 1987. **1**(4): p. 311-319.
- [12] H. Leibold, A. Hornung, and H. Seifert, *HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis*. *Powder Technology*, 2008. **180**(1-2): p. 265-270.
- [13] C. Di Blasi, *Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998. **47**(1): p. 43-64.
- [14] A. Broido and M. Weinstein. in *3rd International Conference on Thermal Analysis*. 1971: Birkhauser Verlag Basel.
- [15] A. Broido and M.A. Nelson, *Char yield on pyrolysis of cellulose*. *Combustion Flame*, 1975. **24**: p. 263-268.
- [16] A.G.W. Bradbury, Y. Sakai, and F. Shafizadeh, *A kinetic model for pyrolysis of cellulose*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979. **23**(11): p. 3271-3280.
- [17] M.J. Antal, Jr. and G. Varhegyi, *Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995. **34**(3): p. 703-717.
- [18] G. Varhegyi, E. Jakab, and M.J. Antal, *Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True?* *Energy & Fuels*, 1994. **8**(6): p. 1345-1352.

- [19] R.K. Agrawal, *Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1988. **66**(3): p. 403-412.
- [20] A.V. Bridgwater, *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical Engineering Journal, 2003. **91**(2-3): p. 87-102.
- [21] N. Dahmen, E. Dinjus, and E. Henrich, *Das Karlsruher bioliq-Verfahren - Stand und Entwicklung*, in *Mobil mit Biomasse*. 2006: Stuttgart, Mercedes-Benz Museum.
- [22] C. Higman and M. van der Burgt, *Gasification*. 2003: Gulf Professional Publishing - Elsevier Science. 391.
- [23] D.F. Fletcher, B.S. Haynes, F.C. Christo, and S.D. Joseph, *A CFD based combustion model of an entrained flow biomass gasifier*. Applied Mathematical Modelling, 2000. **24**(3): p. 165-182.
- [24] A. Gómez-Barea and B. Leckner, *Modeling of biomass gasification in fluidized bed*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(4): p. 444-509.
- [25] R. Govind and J. Shah, *Modeling and simulation of an entrained flow coal gasifier*. AIChE Journal, 1984. **30**(1): p. 79-92.
- [26] X. Bingyan, W. Chuangzhi, L. Zhengfen, and Z. Xi guang, *Kinetic study on biomass gasification (A 1991 ISES Solar World Congress honors paper)*. Solar Energy, 1992. **49**(3): p. 199-204.
- [27] A.V. Bridgwater, in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater A.V., Editor. 2005, Blackwell Science Ltd. p. 124 - 126.
- [28] B. Skrifvars, M. Hupa, A. Moilanen, and R. Lundqvist, in *Characterization of Biomass Ashes in Applications of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers*, Baxter L. and DeSollar R., Editors. 1996, Plenum Press: New York. p. 383-385.
- [29] R.A. Newby, E.E. Smeltzer, T.E. Lippert, R.B. Slimane, O.M. Akpolat, K. Pandya, F.S. Lau, J. Abbasian, B.E. Williams, and D. Leppin, *Novel Gas Cleaning/Conditioning for Integrated Gasification Combined Cycle*, Report (Base Program Final Report to DOE/NETL under DOE Contract Number: DE-AC26-99FT40674), 2001,
- [30] M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*. Second ed. 1996: Manson Publishing Ltd. 591.
- [31] M.V. Twigg, in *Catalysis and Chemical Processes*, Pearce R. and Patterson W.R., Editors. 1981, Leonard Hill: London. p. 124.
- [32] M. Appl, *A Brief History of Ammonia Production from the Early Days to the Present*. Nitrogen, 1976. **100**: p. 47-58.
- [33] H. Leibold. *Hochtemperatur-Synthesegasreinigung im bioliq Prozess*. in *Sustainable BioEconomy 2009*. Karlsruhe.
- [34] E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, and R. Schütte, *Mikroverfahrenstechnik in Winnacker-Küchler: Chemische Technik. Prozesse und Produkte. 5. aktualisierte Auflage*, Dittmeyer R., Keim W., Kreysa G., and Oberholz A., Editors. 2004, WILEY_VCH Verlag, Weinheim.
- [35] P. Pfeifer, *Application of Catalysts to Metal Microreactor Systems*, in *Chemical Kinetics*, Patel V., Editor. 2012, InTech. p. 353.
- [36] G. Emig and E. Klemm, *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 4. ed. 1995: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [37] A. Rouge, B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk, and A. Renken, *Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 1419-1427.
- [38] O. Görke, P. Pfeifer, and K. Schubert, *Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor*. Applied Catalysis A: General, 2009. **360**(2): p. 232-241.

- [39] J. Knochen, R. Güttel, C. Knobloch, and T. Turek, *Fischer–Tropsch synthesis in millistructured fixed-bed reactors: Experimental study and scale-up considerations*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(9): p. 958-964.
- [40] U. Santo, H. Seifert, T. Kolb, L. Krebs, and D. Kuhn, *Conversion of Biomass Based Slurry in an Entrained Flow Gasifier* Chemical Engineering Technology, 2007. **30**(7): p. 967-969.
- [41] K. Raffelt, E. Henrich, A. Koegel, R. Stahl, J. Steinhardt, and F. Weirich, *Stable Slurries from Biomass Pyrolysis Products for Entrained Flow Gasification in 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. 2004: Rome.
- [42] I. Aartun, H.J. Venvik, A. Holmen, P. Pfeifer, O. Görke, and K. Schubert, *Temperature profiles and residence time effects during catalytic partial oxidation and oxidative steam reforming of propane in metallic microchannel reactors*. Catalysis Today, 2005. **110**(1-2): p. 98-107.
- [43] T. Baier and G. Kolb, *Temperature control of the water gas shift reaction in microstructured reactors*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(17): p. 4602-4611.
- [44] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, and J.M. Saniger, *Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **278**(1-2): p. 200-208.
- [45] M.-A. Hurtado-Juan, C.M.Y. Yeung, and S.C. Tsang, *A study of co-precipitated bimetallic gold catalysts for water-gas shift reaction*. Catalysis Communications, 2008. **9**(7): p. 1551-1557.
- [46] N.A. Baronskaya, T.P. Minyukova, A.G. Sipatrov, M.P. Demeshkina, A.A. Khassin, S.V. Dimov, S.P. Kozlov, V.V. Kuznetsov, V.Y. Terentiev, A.P. Khristolyubov, O.F. Brizitskiy, and T.M. Yurieva, *Compact reactor for water gas shift reaction over thermal-conducting catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2007. **134**(1-3): p. 195-199.
- [47] E.V. Rebrov, S.A. Kuznetsov, M.H.J.M. de Croon, and J.C. Schouten, *Study of the water-gas shift reaction on Mo₂C/Mo catalytic coatings for application in microstructured fuel processors*. Catalysis Today, 2007. **125**(1-2): p. 88-96.
- [48] Y. Lei, N.W. Cant, and D.L. Trimm, *The origin of rhodium promotion of Fe₃O₄-Cr₂O₃ catalysts for the high-temperature water-gas shift reaction*. Journal of Catalysis, 2006. **239**(1): p. 227-236.
- [49] J. Yu, F.J. Tian, L.J. McKenzie, and C.Z. Li, *Char-Supported Nano Iron Catalyst for Water-Gas-Shift Reaction: Hydrogen Production from Coal/Biomass Gasification*. Process Safety and Environmental Protection, 2006. **84**(2): p. 125-130.
- [50] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, and U.S. Ozkan, *Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **260**(1-2): p. 82-94.
- [51] O. Goerke, P. Pfeifer, and K. Schubert, *Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors*. Applied Catalysis A: General, 2004. **263**(1): p. 11-18.
- [52] G. Kolb, H. Pennemann, and R. Zapf, *Water-gas shift reaction in micro-channels-- Results from catalyst screening and optimisation*. Catalysis Today, 2005. **110**(1-2): p. 121-131.
- [53] G. Germani, P. Alphonse, M. Courty, Y. Schuurman, and C. Mirodatos, *Platinum/ceria/alumina catalysts on microstructures for carbon monoxide conversion*. Catalysis Today, 2005. **110**(1-2): p. 114-120.

- [54] A. Haryanto, S. Fernando, and S. Adhikari, *Ultrahigh temperature water gas shift catalysts to increase hydrogen yield from biomass gasification*. *Catalysis Today*, 2007. **129**(3-4): p. 269-274.
- [55] Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts*. *Science*, 2003. **301**(5635): p. 935-938.
- [56] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, and J. Wagner, *A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **258**(2): p. 271-276.
- [57] G. Germani and Y. Schuurman, *Water-gas shift reaction kinetics over μ -structured Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts*. *AIChE Journal*, 2006. **52**(5): p. 1806-1813.
- [58] A. Goguet, F. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, M.I. Petch, and A. Faur Ghenciu, *Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO₂ catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction*. *Journal of Catalysis*, 2004. **226**(2): p. 382-392.
- [59] R.J. Gorte and S. Zhao, *Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals*. *Catalysis Today*, 2005. **104**(1): p. 18-24.
- [60] C.M. Kalamaras, G.G. Olympiou, and A.M. Efstathiou, *The water-gas shift reaction on Pt/[γ]-Al₂O₃ catalyst: Operando SSITKA-DRIFTS-mass spectroscopy studies*. *Catalysis Today*, 2008. **138**(3-4): p. 228-234.
- [61] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, and E. Gulari, *Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂, and Au/Fe₂O₃ catalysts*. *Catalysis Communications*, 2003. **4**(5): p. 215-221.
- [62] A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, and F.H. Ribeiro, *Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria*. *Catalysis Today*, 2007. **123**(1-4): p. 224-234.
- [63] R.J.B. Smith, M. Loganathan, and M.S. Shanta, *A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010. **8**(R4): p. 32.
- [64] C. Wheeler, A. Jhalani, E.J. Klein, S. Tummala, and L.D. Schmidt, *The water-gas-shift reaction at short contact times*. *Journal of Catalysis*, 2004. **223**(1): p. 191-199.
- [65] R.D. Gonzalez, T. Lopez, and R. Gomez, *Sol--Gel preparation of supported metal catalysts*. *Catalysis Today*, 1997. **35**(3): p. 293-317.
- [66] K. Haas-Santo, M. Fichtner, and K. Schubert, *Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **220**(1-2): p. 79-92.
- [67] N. Özer, J.P. Cronin, and S. Akyuz, *Electrochromic Performance of Sol-Gel Deposited CeO₂ Films*, in *SPIE Conference on Switchable Materials and Flat Panel Displays 1999*, SPIE: Denver, Colorado. p. 103-109.
- [68] A. Stefanescu, A.C. van Veen, C. Mirodatos, J.C. Beziat, and E. Duval-Brunel, *Wall coating optimization for microchannel reactors*. *Catalysis Today*, 2007. **125**(1-2): p. 16-23.
- [69] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of American Chemical Society*, 1938. **60**: p. 309-319.
- [70] E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. *Journal of the American Chemical Society*, 1951. **73**(1): p. 373-380.
- [71] J. Thormann, *Diesel-Dampfreformierung in Mikrostruktureaktoren*, Report (PhD Thesis), FZKA 7471., 2009, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 160

- [72] P. Piermartini, T. Schuhmann, P. Pfeifer, and G. Schaub, *Water Gas Shift in Microreactors at Elevated Pressure: Platinum-Based Catalyst Systems and Pressure Effects*. Topics in Catalysis, 2011. **54**(13-15): p. 967-976.
- [73] B.I. Lee and M.G. Kesler, *A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states*. AIChE Journal, 1975. **21**(3): p. 510-527.
- [74] *VDI-Wärmeatlas*. 10. ed, Springer-Verlag B.H. 2006: Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC).
- [75] C. Tsonopoulos, AIChE Journal, 1979. **20**(2): p. 263-272.
- [76] T. Schuhmann, *Kinetische Untersuchungen im Mikrostrukturreaktor an Platin-Katalysatoren für die Wassergaskonvertierungsreaktion*, in *Institut for Micro Process Engineering 2010*, Karlsruhe Institut of Technology p. 41.
- [77] P. Piermartini and P. Pfeifer, *Microreactor Approaches for Liquid Fuel Production from Bioderived Syngas – 5 m³/h Prototype Development for HTHP Water Gas Shift*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(16): p. 4561-4571.
- [78] J.M. Moe, *Design of Water Gas Shift Reactors*. Chem. Eng. Prog., 1962. **58**: p. 33-36.

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole		
Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Temperaturleitzahl	m^2/s
a_v	Volumenspezifische Oberfläche	m^{-1}
A_{CS}	Platzbedarf eines Moleküls (Adsorbat)	nm^2
\tilde{B}_{jj}	Zweiter Virialkoeffizienten	-
B_o	Bodenstein-Zahl	-
C	BET-Konstante	-
c_R	Konzentrationsprofil innerhalb eines Kanales	mol/m^3
$c_{i,\text{bulk}}$	Konzentration der Spezies i im Gas in der Bulkphase	mol/m^3
$c_{i,\text{g}}$	Konzentration der Spezies i im Gas an Katalysatoroberfläche	mol/m^3
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
D	Dispersion der Aktivkomponente	%
d_R	Durchmesser eines Mikrokanals	m
D_i	Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_i^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	m^2/s
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
Fo	Fourier-Zahl	-
f_j^g	Fugazität einer Komponente j	Pa
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J/mol
k_i	Reaktionskonstante	m^{-1}
k	Stoßfaktor	$\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$
K	Konzentrationsverhältnis	-
K_p	Gleichgewichtskonstante	-
k_g	Stoffübergangskoeffizient	m/s
L	Kanallänge	m
M	Molmasse	g/mol
m_{kat}	Masse Katalysator	g
\dot{m}	Massenstrom	g/s
n	Reaktionsordnung	-
n_m	Zahl adsorptionsfähiger Katalysatorzentren	mol
n_{cat}	Zahl der Katalysatoratome	-
N	Avogadro-Zahl	mol^{-1}
$\Delta \dot{n}_i$	Anzahl umgesetzter Mole	mol/s
$O_{\text{cat,geom}}$	Geometrische Oberfläche Katalysator	m^2
OV	Oberflächenvergrößerungsfaktor	-
p	Druck	Pa
$p_{\text{rel.}}$	Relativer Druck	Pa
p_0	Standarddruck	Pa
P_A	Umgebungsdruck	Pa
p_i	Partialdruck	Pa
p_r	Reduzierter Druck	Pa
p_c	Kritischer Druck	Pa
Pe_{ax}	Péclet-Zahl	-

q	Wärmestromdichte	W/m ²
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(kg·s)
r _K	Kelvinradius	m
R ₀	Radius Querschnitt Kanals	m
r _{channel}	Radius Querschnitt Kanals	m
r _p	Durchschnittliches Porenradius	m
r _p	Partikelradius	m
r _{v,eff}	Effektive/beobachtete volumetrische Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(m ³ ·s)
R	Ideale Gaskonstante	J/(mol·K)
S	Spezifische Oberfläche	m ² /g
S _t	Oberfläche Festkörper	m ²
S _{geom}	Geometrische Oberfläche mit Beschichtung	m ²
s _m	Wanddicke	m
s _{wall}	Wanddicke	m
Sc	Schmidt-Zahl	-
S _{ki}	Selektivität des Produktes k bei Umsatz von Komponente i	%
T _r	Reaktionstemperatur	K
T _s	Katalysatortemperatur	K
T _g	Gastemperatur	K
T _r	Reduzierte Temperatur	K
T _c	Kritische Temperatur	K
t	Dicke der adsorbierten Schicht	M
TOF	Turnover Frequency	mol/(mol·s)
V _m	Molares Volumen der adsorbierten Flüssigkeit	m ³ /mol
V _{ads}	Volumen des adsorbierten Stickstoffs	m ³
V _{liq}	Volumen des in Poren enthaltenen flüssigen Stickstoffs	m ³
V _{cat}	Volumen des Katalysators	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /h
w	Gewicht gemessene Probe	g
W	Gewicht adsorbierten Gases	g
W _m	Gewicht Adsorbat	g
\bar{w}	Mittlere Geschwindigkeit	m/s
WHSV	Weight hourly space velocity	s ⁻¹
X _i	Umsatz von Edukt i	%
Y _k	Ausbeute an Produkt k	%
y _i	Volumenanteil Komponente i	-
Z	Kompressibilitätsfaktor	-

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α_g	Wärmeübergangskoeffizient Katalysatorschicht	W/(m ² ·K)
$\alpha_{p,g}$	Wärmeübergangskoeffizient Katalysatorpartikel	W/(m ² ·K)
α	Wärmeübergangskoeffizient für freie Konvektion	W/(m ² ·K)
β	Reversibilitätsfaktor	-
γ	Grenzflächenspannung	kg/s ²
δ_{cat}	Dicke der Katalysatorschicht	m

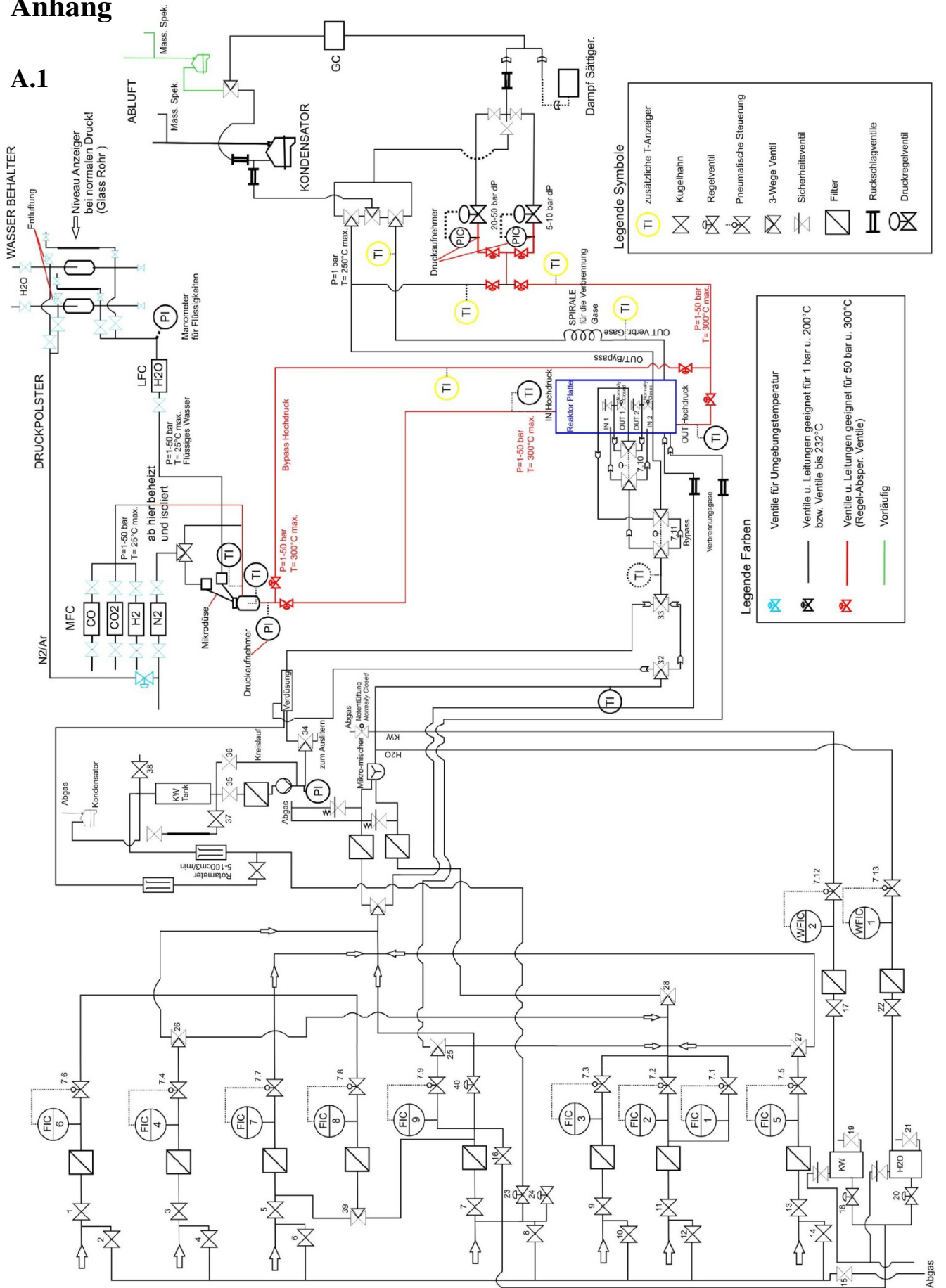
δ_g	Dicke der thermischen Grenzschicht	m
ε	Porosität	-
η	Effektivitätsfaktor	-
ϑ	Außenwandtemperatur	K
ϑ_0	Außenwandtemperatur Isolierungsmaterial	K
ϑ_i	Außenreaktorwandtemperatur	K
ϑ_u	Außenwandtemperatur Umgebung	K
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
λ_m	Wärmeleitfähigkeit Material	W/(m·K)
λ_g	Wärmeleitfähigkeit Gas	W/(m·K)
λ_{wall}	Wärmeleitfähigkeit Kanalwand	W/(m·K)
λ_{cat}^{eff}	Effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysators	W/(m·K)
ν_i	Adsorptionsstöchiometrie Komponente i	-
τ	Hydrodynamische Verweilzeit	s
τ_D	Zeitkonstante radialer Diffusion	s
τ_{ax}	Zeitkonstante axialer Diffusion	s
τ_w	Zeitkonstante Wärmeleitung	s
$\tau_{mod.}$	Modifizierte Verweilzeit	g·s/m ³
ρ	Dichte	g/m ³
φ_{0j}	Fugazitätskoeffizient reiner Komponente	-
φ_j	Fugazitätskoeffizient Komponente in Gasgemisch	-
ω	Azentrischer Faktor	-

Abkürzungen

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DME	Dimethylether
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopische
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
LFC	Flüssigkeit-Durchflussregler
MFC	Massendurchflussregler
REGA	Research Entrained-Flow Gasifier
REM	Rasterelektronenmikroskop
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugungsanalysen
WGS	Water Gas Shift
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Anhang

A.1



A.2

