



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6905

# **Methanol-Dampf Reformierung im Mikrostrukturreaktor zur Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellenfahrzeuge**

**P. Pfeifer**

Institut für Mikroverfahrenstechnik

**August 2003**



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6905

**Methanol-Dampf Reformierung im  
Mikrostrukturreaktor zur Wasserstofferzeugung für  
Brennstoffzellenfahrzeuge\***

Peter Pfeifer

Institut für Mikroverfahrenstechnik

\*Von der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

# **Methanol-Dampf Reformierung im Mikrostrukturreaktor zur Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellenfahrzeuge**

Der Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

**Doktor-Ingenieur**

vorgelegt von

**Peter Pfeifer**

Erlangen 2003

Als Dissertation genehmigt  
von der Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 16.04.03  
Tag der Promotion: 08.07.03  
Dekan: Prof. Dr. rer. nat. A. Winnacker  
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. G. Emig  
Prof. Dr.-Ing. G. Schaub

## Methanol-Dampf Reformierung im Mikrostrukturreaktor zur Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellenfahrzeuge

### Zusammenfassung

Die Erzeugung von Wasserstoff im Automobil ist aufgrund der Einhaltung von gesetzlichen Vorschriften zur Abgaskontrolle bzw. zur Bereitstellung von Null-Emissionsfahrzeugen von enormem Interesse. Die Mikrosystemtechnik kann ein Lösungsansatz sein, um Anforderungen an die Dynamik solcher on-board Systeme zu gewährleisten. Extrem hohe Wärme- und Stoffübertragungskoeffizienten in Mikrostrukturapparaten könnten außerdem die Apparategröße und die Wärmeverluste verringern.

In dem vorliegenden Bericht werden die Entwicklungsschritte der Beschichtungstechnik, der Katalysatorentwicklung sowie deren Charakterisierung und Untersuchung im Hinblick auf die Skalierung von metallischen Mikroreaktoren für die katalytische Reformierung von Methanol dargestellt. Die Tauglichkeit der Katalysatorschichten sowie der Eignung der Mikroreaktoren für die gewählte Reaktion und den dynamischen Betrieb werden gezeigt.

Durch eine Modifikation des bekannten Washcoat-Verfahrens wurde die Einbringung von Katalysatoren in Mikrostrukturapparate aus Metall mit Kanaldurchmessern von 100-300  $\mu\text{m}$  ermöglicht, indem eine Nanopartikel-Polymer Dispersion zur Beschichtung verwendet wurde. Damit war sowohl eine Vorab-Beschichtung als auch eine Nachträgliche Beschichtung, d.h. eine Beschichtung der Kanäle vor bzw. nach dem Fügeprozeß der Mikrostrukturfolien zum Mikroapparat möglich. Dies ist insbesondere wichtig, da die Beschichtung den Fügeprozeß bzw. umgekehrt beeinflussen kann. Die Herstellung von homogen verteilten Schichtdicken wurde durch Überprüfung mittels Hitzdrahtanemometrie experimentell validiert.

Die Katalysatorentwicklung konzentrierte sich auf Palladium- und Kupferkatalysatorsysteme. Dabei waren Variationen der Beschichtungstechnik je nach Katalysatorsystem notwendig. Bei den Palladiumsystemen wurde ein zusätzlicher Imprägnierschritt notwendig, der entweder vor der Dispergierung der Träger-Nanopartikel (Vorab-Imprägnierung) oder nach der Herstellung der Trägerschicht (Nachträgliche Beschichtung) erfolgen konnte. Beim Kupfersystem wurden CuO Nanopartikel mit anderen Sorten Nanopartikeln entweder in der Dispersion, d.h. durch Naßmischung, oder durch einen der Präparationsfolge vorgelagerten Hochenergie-Mahlprozess, d.h. Trockenmischung vermischt.

Die Katalysatoren wurden bezüglich der katalytisch aktiven Oberfläche durch Adsorptionsexperimente, im Hinblick auf Reduzier- sowie Oxidierbarkeit und der Verteilung der aktiven Spezies unter Variation der Präparationparameter ausführlich untersucht.

Die Untersuchung aller Katalysatoren in einem 2-Folien Testreaktor sowie die Variation der Reaktionsparameter wurde benutzt, um den Methanolumsatz pro aktivem Katalysatorzentrum und Zeit zu bestimmen, das System Reaktor-Reaktion zu modellieren und den Mikroreaktor um den Faktor 150-200 zu skalieren. Es wurden

Reformer-Labormodule mit elektrischer Beheizung gebaut, um die Wärmeverteilung und Umsatzgrade an Methanol im Modul bei Multilamination von Mikrostrukturfolien für die Reformierung zu untersuchen. Die zu erwartenden Temperaturgradienten wurden für die Reformermodule berechnet und experimentell verifiziert, wobei der maximal bestimmte Temperaturgradient mit etwa 15 K deutlich geringer war als bei konventionellen Festbettreaktoren. Die Wasserstoffausbeute innerhalb der ca. 20 cm<sup>3</sup> Reaktionsvolumen würde bei der Annahme von 50 % Effizienz und etwa 80 % Wasserstoffumsatzgrad einer PEM-Brennstoffzelle zur Erzeugung von etwa 200 W elektrischer Energie ausreichen.

Auch wenn die Funktionsmuster noch nicht für einen dynamischen Betrieb (Temperaturänderung oder Lastwechsel) ausgelegt waren, so konnte doch speziell für Lastwechsel ein sehr gutes Ansprechverhalten von Reaktor und Reaktion festgestellt werden. Es kann abschließend angemerkt werden, daß mit Katalysator beschichtete metallische Mikrostrukturreaktoren mit großer Sicherheit auch für andere dynamische Prozesse, wie z.B. die Benzinreformierung, geeignet sein werden.

## Methanol-Steam Reforming Using a Microstructured Reactor for Hydrogen Generation for Fuel Cell Powered Vehicles

### Abstract

On-board hydrogen production in automotive systems is of great interest in order to fulfil the legal requirements of emission control in the near future and to produce zero emission cars. The demand of high dynamics of the on-board hydrogen generation leads to newer technologies like microreaction technology. Excellent heat and mass transfer in microstructured reactors/heat exchangers increase the possibility to reduce the system size and to decrease parasitic heat loss, additionally.

The present work describes the development of a coating technology, a catalyst system, catalyst characterisation and the test of these catalysts considering modelling of the reaction and scale-up of metallic microreactors for the catalytic steam reforming of methanol. The appropriateness of the catalyst coatings and of the metallic microreactors for the chosen reaction and dynamic operation has been demonstrated successfully.

The coating of the metallic microchannels in the diameter range 100-300  $\mu\text{m}$  was done by the modification of the conventional washcoating process using a solvent-polymer-nanoparticle slurry. Pre-Coating (coating before assembling the foils to a reactor) and Post-Coating (coating after assembling the microstructured foils to a reactor) were shown to be feasible, which is an important fact considering the assembling procedure. Homogeneity of the coating was proven experimentally by hot wire anemometry.

Palladium as well as copper catalysts were examined. Variations in the coating steps were necessary for the two catalyst systems. For the palladium catalysts an additional impregnation step was done before dispersing the support nanoparticles (Pre-Impregnation) or after preparation of the support layer (Post-Impregnation). The copper-support system was manufactured by Wet-mixing i.e. mixing CuO nanoparticles with other types of nanoparticles in the slurry or by a preliminary Dry-Mixing i.e. high energy ball milling of CuO nanoparticles with other types of nanoparticles.

The catalyst properties concerning the catalytic active surface area, reducibility, oxidation behaviour and distribution of the catalytic active species with regard to variations in the preparation steps have been discussed extensively.

Subsequent examination of the catalysts in a small microchannel array and additional variations of the reaction parameters were used to determine turn over frequencies, for modelling of the steam reforming reaction and to scale up the microreactor by a factor of about 150-200. Lab scale reformer demonstrators were built using electric heating to examine the heat distribution and the methanol conversion in the demonstrators with regard to the concept of scale-up by multilamination of microstructured foils. Temperature gradients up to 15 K which are low compared to conventional fixed bed reactors were calculated preliminary and proven experimentally. Hydrogen was produced within 20 cm<sup>3</sup> reaction volume for generation of around

200 W of electric power assuming 50 % efficiency and 80 % hydrogen conversion in a PEM fuel cell.

Even though the lab scale prototypes were not designed for fast load and temperature changes in the first step, good dynamic behaviour especially with regard to the load change were reached. A concluding remark is: catalytically coated microstructured reactors seem to be most suitable also for other dynamic processes e.g. steam reforming of gasoline.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>5</b>
1.1	Mikrostrukturreaktoren . . . . .	5
1.2	Aufgabenstellung . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Vorüberlegungen</b>	<b>9</b>
2.1	Methanol als Wasserstoffspeicher . . . . .	9
2.2	Brennstoffzellen und Brennstoffzellensysteme . . . . .	11
2.3	Stoff- und Energiebilanzen . . . . .	13
2.4	Methanol-Dampf-Reformierung . . . . .	16
2.4.1	Reaktionswege . . . . .	16
2.4.2	Schlüsselspezies und Schlüsselreaktionen . . . . .	17
2.4.3	Thermodynamik . . . . .	18
2.5	Katalysatoren . . . . .	20
2.5.1	Palladiumbasierte Katalysatoren . . . . .	20
2.5.2	Kupferbasierte Katalysatoren . . . . .	21
2.6	Mikro in Metall . . . . .	21
2.6.1	Techniken der Mikrostrukturierung in Metall . . . . .	21
2.6.2	Fügen und Adaptieren von metallischen Mikrostrukturen . . . . .	23
2.6.3	Eigenschaften von metallischen Mikrostrukturen . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Anlagen, Reaktoren und Reaktoridealität</b>	<b>29</b>
3.1	Teststand für Katalysatoren in Mikrostrukturen . . . . .	29
3.1.1	Regelung der Prozeßparameter . . . . .	29
3.1.2	Reaktorkonzept und Strömungsverhalten . . . . .	32
3.1.3	Analytik . . . . .	36
3.1.4	Anlagensteuerung . . . . .	37
3.2	Teststand für Mikrostrukturapparate . . . . .	37
3.2.1	Regelung der Prozeßparameter . . . . .	37
3.2.2	Analytik . . . . .	38
3.2.3	Anlagensteuerung . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Beschichtungsverfahren</b>	<b>43</b>
4.1	Auswahl der Beschichtungsmethode . . . . .	43
4.2	Verfahrensschritte . . . . .	44
4.3	Ausgangsmaterialien . . . . .	46
4.4	Charakterisierung der Nanopartikel-Dispersionen . . . . .	48
4.5	Mahlen von Partikelmischungen . . . . .	52
4.6	Einfluß des Polymers auf die Kalzinierbedingungen . . . . .	56

4.7	Schichthftung und Oberflchenvergrößerung . . . . .	58
4.8	Beschichtung vor dem Fügen der Bauteile . . . . .	61
4.9	Beschichtung nach dem Fügen der Bauteile . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Katalysatorcharakterisierung</b>	<b>81</b>
5.1	Palladiumbasierte Katalysatoren . . . . .	81
5.1.1	Reduktions-/Oxidationsverhalten . . . . .	81
5.1.2	Dispersionsbestimmung . . . . .	87
5.1.3	Physikalische Eigenschaften der Legierung PdZn . . . . .	93
5.1.4	Diffuse Reflektions-Infrarotspektroskopie . . . . .	96
5.2	Kupferbasierte Katalysatoren . . . . .	108
5.2.1	Oxidations-/Reduktionsverhalten . . . . .	108
5.2.2	Untersuchung der Mischgüte durch Dispergierung und Mahlung	112
5.2.3	Diffuse Reflektions-Infrarotspektroskopie . . . . .	116
<b>6</b>	<b>Katalysatoraktivität</b>	<b>121</b>
6.1	Voruntersuchungen zur Diffusionslimitierung . . . . .	121
6.1.1	Ausschluß von Filmdiffusionslimitierung . . . . .	121
6.1.2	Ausschluß von Porendiffusionslimitierung . . . . .	123
6.2	Palladiumbasierte Katalysatoren . . . . .	124
6.2.1	Einfluß der Trägerstruktur und Katalysatormenge . . . . .	125
6.2.2	Einfluß der Dispersionsqualität . . . . .	126
6.2.3	Einfluß der Kalzinationsbedingungen . . . . .	127
6.2.4	Einfluß der Reduktionsbedingungen . . . . .	128
6.2.5	Einfluß der Präparationsvariante/Strukturmaterials . . . . .	130
6.2.6	Einfluß der Palladiumkonzentration . . . . .	133
6.2.7	Einfluß durch Sauerstoff im Reaktionsraum . . . . .	136
6.2.8	Einfluß durch Anfahrvorgänge . . . . .	137
6.3	Kupferbasierte Katalysatoren . . . . .	138
6.3.1	Einfluß durch Reduktion und Kalzinationsbedingungen . . . . .	139
6.3.2	Einfluß durch Vermischung in der Dispersion . . . . .	142
6.3.3	Einfluß durch Mahlung der Nanopartikel . . . . .	144
6.3.4	Einfluß durch Sauerstoff im Reaktionsraum . . . . .	149
6.3.5	Einfluß durch Anfahrvorgänge . . . . .	149
6.4	Vergleich beider Katalysatorsysteme . . . . .	150
<b>7</b>	<b>Reaktionsbedingungen</b>	<b>151</b>
7.1	Einfluß der Temperatur . . . . .	151
7.2	Einfluß der Verweilzeit . . . . .	152
7.3	Einfluß durch Produkte . . . . .	152
7.4	Einfluß des Wasser-Methanol Verhältnisses . . . . .	155
7.5	Einfluß des Gesamtdruckes . . . . .	157
7.6	Zusammenfassung . . . . .	158
<b>8</b>	<b>Reaktionsmodellierung</b>	<b>159</b>
8.1	Modellierungsprogramm . . . . .	159
8.2	Gleichungen, Bilanzierung und Randbedingungen . . . . .	159
8.3	Modellfindung . . . . .	160
8.3.1	Potenzmodell . . . . .	161

8.3.2	Hyperbolische Modelle . . . . .	162
8.4	Modellübertragbarkeit . . . . .	170
<b>9</b>	<b>Mikrostrukturapparate</b>	<b>175</b>
9.1	Vorüberlegungen . . . . .	175
9.1.1	Beheizungsvarianten . . . . .	175
9.1.2	Materialwahl . . . . .	178
9.1.3	Größenabschätzung . . . . .	180
9.1.4	Aufheizverhalten . . . . .	180
9.1.5	Temperaturverteilungen . . . . .	183
9.1.6	Reaktordaten . . . . .	188
9.2	Stationärer Betrieb der Reaktortypen . . . . .	189
9.2.1	Vergleich der Reaktortypen . . . . .	190
9.2.2	Druckbetrieb . . . . .	194
9.2.3	Des- und Re-Aktivierung . . . . .	195
9.2.4	Einfluß erzwungener Temperaturprofile . . . . .	197
9.3	Dynamischer Betrieb der Reaktortypen . . . . .	199
9.3.1	Trägheit der Anlage und Analytik . . . . .	200
9.3.2	Einfluß von Temperatursprüngen . . . . .	201
9.3.3	Verhalten bei Wechsel zwischen Null- und Vollastbetrieb . . . . .	203
9.3.4	Stabilität bei gleichzeitigen Temperatur- und Lastwechseln . . . . .	206
9.4	Zusammenfassung und Kostenabschätzung . . . . .	207
<b>10</b>	<b>Abschließende Betrachtungen</b>	<b>209</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>217</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>231</b>
	<b>Akronyme</b>	<b>237</b>



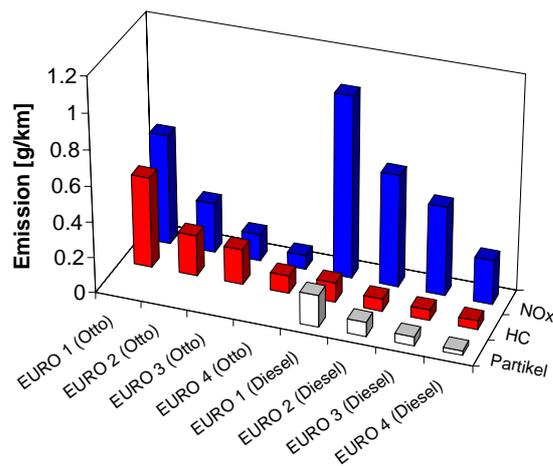
# Kapitel 1

## Motivation

### 1.1 Mikrostrukturreaktoren zur Wasserstoffgewinnung für Brennstoffzellen

Primärenergieverbrauch und Emissionsreduzierung sind heute noch ein Thema, dem besondere Aufmerksamkeit im Bezug auf dezentraler oder mobiler Anwendung von fossilen Brennstoffen gewidmet wird.

Der **Verkehr** trägt in Deutschland mit 20 % zu den Gesamtemissionen an  $\text{CO}_2$ , mit einem Drittel zu den  $\text{NO}_x$  und somit auch bodennahem Ozon, sowie mit 40 % zu den VOC (Volatile Organic Compounds) bei [1]. Die prognostizierte Fahrleistung (Deutschland) stagniert laut [2] bis zum Jahr 2010 im Bereich der Ottomotor-PKWs bei 500 Milliarden KFZ-Kilometern. Bei Dieselmotor-PKW wird im gleichen Zeitraum jedoch eine Steigerung um 40 % auf 160 Milliarden Kilometer vorhergesagt. Demgegenüber werden die weltweiten Ölreserven je nach Verbrauch und Schätzung in den Jahren 2030 bis 2050 verbraucht sein [3].



**Abbildung 1.1:** Emissionsgrenzwerte der verschiedenen Abgasnormen EURO; EURO 1 und EURO 2 sehen nur eine Emissionssumme aus  $\text{NO}_x$  und Kohlenwasserstoffen (HC) vor, welche 45:55 (Ottomotor) bzw. 10:90 (Dieselmotor) aufgeteilt werden.

Ein Vergleich der **Europäischen Abgasnormen** EURO 1 bis 4 [1] zeigt, daß gerade der Dieselmotor mit höheren Grenzwerten besonders im Bereich der  $\text{NO}_x$ -Emissionen und der zusätzlich anfallenden Partikelemission zu einer Erhöhung der Gesamtemissionen führen könnte (siehe Abbildung 1.1). Eine Einführung der Stufe EURO 5 soll eine Anpassung der Grenzwerte von Diesel- und Benzinmo-

tor bringen. Praktisch gesehen bedeutet aber bereits die Abgasnorm EURO 4 für den Dieselmotor eine  $\text{NO}_x$ -Hürde, die meist nur unter Verwendung von Hilfsmitteln wie Ammoniakendüsung/Harnstoffzersetzung oder vermehrter Rußbildung/Kohlenwasserstoffeindüsung als Reduktionsmittel bewältigt werden kann.

Noch einen Schritt weiter in den Abgasnormen geht der **California Clean Air Act** (CCAA) von 1988 mit der Einführung verschiedener Typenklassen wie z.B. LEV (Low Emission Vehicle), ULEV (Ultra Low Emission Vehicle), SULEV (Super Ultra Low Emission Vehicle) und ZEV (Zero Emission Vehicle) mit den folgenden umgerechneten Grenzwerten nach [1] in Tabelle 1.1.

Dieses Gesetz sieht darüber hinaus vor, daß die KFZ-Hersteller bestimmte PKW-Verkaufsanteile in Kalifornien entsprechend einem Typenschlüssel gewährleisten. So müssen, wie in Tabelle 1.2 [4] dargestellt, bereits im Jahr 2003 10 % der verkauften PKWs eines Automobilbauers Zero Emission Vehicles sein.

	NMOG [g/km]	$\text{NO}_x$ [g/km]	HC [g/km]
LEV	0.6	0.7	0.4
ULEV	0.3	0.4	0.4
SULEV	0.1	0.1	0.2
ZEV	0	0	0

**Tabelle 1.1:** Umgerechnete Abgasgrenzwerte nach dem California Clean Air Act; NMOG (Non-Methane Organic Gases).

	LEV [%]	ULEV [%]	ZEV [%]
2000	96	2	2
2001	90	5	5
2002	85	10	5
2003	75	15	10

**Tabelle 1.2:** Notwendige Verkaufsanteile für PKWs nach dem California Clean Air Act in Typenklassen.

Um diese Anforderungen zu erreichen, haben sich weltweit Automobilhersteller und Forschungslaboratorien zusammengetan. Es werden zahlreiche Projekte seitens der Regierungen unterstützt. Besonders kontrovers wird die **Entwicklung der Brennstoffzellentechnik** diskutiert. Dabei werden im wesentlichen vier Konzepte der Versorgung der Brennstoffzelle verfolgt ([5], [6]):

1. verflüssigter oder komprimierter Wasserstoff,
2. Wasserstoffherzeugung im KFZ aus Methanol durch Reformierung,
3. Wasserstoffherzeugung im KFZ aus Benzin oder Diesel durch partielle Oxidation und
4. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC).

Aus der Sicht des Umweltbundesamtes [1] sind die Kosten und der Aufwand für diese Antriebsaggregate sowie der Primärenergieaufwand und vor allem die  $\text{CO}_2$ -Emissionen für die Herstellung der dazu notwendigen Brennstoffe, wie Wasserstoff oder Methanol zu groß - sofern diese mit Hilfe von fossilen Brennstoffen gewonnen werden. Auch ein Bericht des TAB (Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag) [7] räumt der Brennstoffzellentechnik im Kraftfahrzeugsektor unter vergleichbaren Voraussetzungen wenig Chancen ein, da kein ökologischer Vorteil gegenüber Verbrennungsmotoren besteht und die Mehrkosten mit bis zu 50 DM/kW Antriebsleistung besonders bei Methanol oder Benzin als Wasserstoffquellen zu groß sind. Aus Sicht des TAB ist demgegenüber aber ein Einsatz der Brennstoffzelle in der dezentralen Energieversorgung (z.B. Wasserstoff aus Methan) aufgrund des wesentlich höheren Wirkungsgrades durch Abwärmenutzung durchaus denkbar (siehe auch Konzepte in [8]).

Diesen Aussagen gegenüber stehen **Förderungen von Projekten** wie dem FFEC

(Fuels For Fuel Cells) [3] und PNGV (Partnership for a New Generation of Vehicles) [9] des US Departments of Energy in den Vereinigten Staaten von Amerika sowie JOULE und THERMIE der Europäischen Union [10]. Deren Ziele sind die Bereitstellung alternativer Kraftstoffe und die Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnik. Die wichtigsten Forschungseinrichtungen im Verbund des PNGV sind unter anderem das Los Alamos National Laboratory (LANL), das Argonne National Laboratory (ANL), das Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) und Epyx (früher Arthur D. Little) [9]. Die **Automobilindustrie und Kraftstoffhersteller** wie BMW, DaimlerChrysler, Volkswagen, MAN bzw. RWE, Shell und Aral sind ebenfalls einen strategischen Verbund im TES-Projekt (Transportation Energy Strategy) [11] eingegangen, mit dem Ziel der Bereitstellung alternativer Kraftstoffe. Dabei soll vor allem ein Konsens bezüglich einer langfristigen Verfügbarkeit des gewählten Kraftstoffes (Wasserstoff) gefunden werden.

Im Bereich der **Fahrzeugentwicklung** liegen von Seiten der Automobilindustrie schon seit einiger Zeit Ergebnisse für Brennstoffzellenaggregate vor. Eine Serienreife wird von DaimlerChrysler und Toyota schon für das Jahr 2004/2005 prognostiziert [7]. Eine Übersicht über die Veröffentlichung verschiedener Entwicklungen der einzelnen Automobilhersteller gibt [12] und ist in Tabelle 1.3 in den Gruppen Methanolreformierung und Wasserstoffspeicherung unterteilt dargestellt (bisher wegen vieler noch zu lösender Probleme noch keine Benzin-, Diesel- oder DMFC-Antriebssysteme). Benzinreformierung wurde im Jahr 2001 in Form eines Auxiliary Power Unit Prototypen (kurz APU) erstmals von Delphi Automotive Systems zur Zusatzbordstromerzeugung durchgeführt.

Hersteller	Methanolreformierung	Wasserstoffspeicherung
BMW		7'er SEDAN
DaimlerChrysler	NECAR 3 + 5 (97 + 00)	NECAR 1, 2 + 4 (93, 95 + 99)
Ford Motor Company	TH!NK FC5 (00)	P2000 HFC (99)
General Motors/Opel	Zafira (98)	Precept (00)
Honda	FCX-V2 (99)	FCX-V1 (99)
Mazda		Demio (97)
Nissan	R'nessa (99)	
Renault		FEVER, Laguna Estate (97, 98)
Toyota	RAV 4 FCEV(97)	RAV 4 FCEV(96)

**Tabelle 1.3:** Vorgestellte Fahrzeugkonzepte (Jahreszahl) verschiedener Automobilhersteller untergliedert in Wasserstoffspeichertechnologie und Methanolreformierung.

Dabei entwickeln die einzelnen Hersteller nicht völlig isoliert voneinander. Eine Schnittstelle ist die Firma XCELLSIS Fuel Cell Engines, deren Hauptegnier Ballard Power Systems (Hersteller von Brennstoffzellen), Ford und DaimlerChrysler sind.

Bei einer genaueren **wirtschaftlichen Betrachtung der genannten Systeme** sind Sicherheit, Fahrzeugreichweite, Komfort und geringe Geräuschbelastigung für eine Realisierung und vor allem auch eine Akzeptanz von Seiten des Käufers von enormem Interesse. Die Wasserstoffspeicherung birgt das Risiko einer Detonationsgefahr bei ungenügender Frischluftzufuhr z.B. in Tunnelsystemen [13]. Auch ist die Reichweite solcher Fahrzeuge eingeschränkt, da die Speicherdichte von Wasserstoff noch gering ist [14]. Demgegenüber hat Methanol Nachteile, wenn die Trägheit eines auf Methanol

basierenden Systems den Komfort für den Fahrer einschränkt. Bei der Wasserstoffgewinnung aus Methanol wird mindestens ein zusätzlicher heterogen katalysierter Teilschritt (Methanolreformierung) notwendig, der endotherm verläuft und für den vor allem im Beschleunigungsvorgang oder in der Startphase eines Kraftfahrzeuges zunächst Wärme bereitgestellt werden muß. Zur **Wärmeerzeugung für die Beheizung des Methanolreformers** gibt es im wesentlichen zwei verschiedene Ansätze in neueren Patenten und Literatur:

- A) autotherme Fahrweise durch teilweise bzw. vollständige katalytische Oxidation von Methanol während des Betriebes bzw. der Startphase am Reformierungskatalysator (siehe z.B. [15], [16] und [17]) oder
- B) direkte Wärmekopplung von katalytischer Oxidation von Methanol oder restwasserstoffhaltigem Abgas der Brennstoffzelle und der Reformierung in benachbarten Reaktionsräumen ([18] und [19]).

Erstere Variante ist besonders kritisch zu sehen, da im allgemeinen der Reformierungskatalysator stark belastet wird und die Desaktivierung schneller als sonst voranschreiten kann. Bei der Wärmekopplung hingegen ist darauf zu achten, daß die Wärmewiederstände resultierend aus der Wandstärke der Trennwand und der Dicke der Katalysatorschüttung oder Katalysatorschicht möglichst klein sind.

Aus diesem Grund wird häufig der **Einsatz von Mikrostruktureaktoren** diskutiert (siehe [20], [21], [22], [19], [9], [23] oder [24]), welche diese Anforderungen erfüllen. Ihren Ursprung findet die thermische Anwendung von Mikrostrukturen in der Fertigung von parallelen Mikrokanälen in Metall im Jahr 1988 ([25], [26]), die kreuzförmig angeordnet als Wärmetauscher fungieren. Der Einsatz dieser Mikrokanäle als Mikroreaktoren wurde nur wenige Jahre später in [27] (1996) erwähnt. Seitdem steigt die Zahl der erprobten Reaktionen in Mikrostruktureaktoren stetig, auch wenn die Verstopfungsgefahr und die Aufbringung von Katalysatorbeschichtungen als zentrale Probleme offenkundig sind.

## 1.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einsatz eines Mikrostruktureaktors für die Methanol-Dampf-Reformierung zu prüfen. Dabei stand zunächst eine Katalysatorschicht-Entwicklung auf mikrostrukturierten Metallfolien im Vordergrund. Diese Schichten sollten nach der Präparation in einem für die Strukturen geeigneten Aktivitätsteststand untersucht werden. Es waren darüber hinaus gehende Katalysatorcharakterisierungsmethoden zu Rate zu ziehen, um den Einfluß der Parameter auf die Aktivität, Selektivität und Stabilität zu ergründen. Dabei waren die wesentlichen Einflußfaktoren im Hinblick auf den späteren Einsatz in Verbindung mit der Brennstoffzelle zu ermitteln. Eine Modellierung der Reaktion sollte Hilfestellung für eine Skalierung in Bereiche größeren Methanoldurchsatzes sowie für eine spätere dynamische Fahrweise geben. Der Einsatz der Mikrostrukturtechnik sollte für die isotherme Kinetikbestimmung geprüft werden. Die Verwirklichung erster Mikrostruktureformer, deren Test in einem vom Durchsatz angepaßten Teststand und Optimierungsüberlegungen sollten die Arbeit abrunden.

# Kapitel 2

## Grundlagen und Vorüberlegungen

Im folgenden Grundlagenkapitel wird die Eignung Methanols als Wasserstoffspeicher in Verbindung mit der Methanol-Dampf-Reformierung, kurz auch Methanolreformierung genannt, erläutert. Dazu werden in diesem Zusammenhang auch Brennstoffzellen und ein vereinfachtes Brennstoffzellensystem für Kraftfahrzeuge dargestellt.

Die auftretenden Reaktionen bei der Methanolreformierung sowie die Mikrostrukturtechnik stellen weitere Kernthemen dar.

### 2.1 Methanol als Wasserstoffspeicher

Methanol ( $\text{H}_3\text{COH}$ ,  $M = 32.042 \text{ g/mol}$ ) hat aufgrund seines hohen Wasserstoffverhältnisses im Molekül ( $\text{H:C} = 4$ ), seiner dabei noch relativ hohen Dichte von  $0.79 \text{ kg/m}^3$  gegenüber  $\text{H}_2$  mit  $0.10 \text{ kg/m}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \text{ bar}$ ) und einer Siedetemperatur von  $64.7^\circ\text{C}$  in der Handhabung Vorteile gegenüber Flüssigwasserstoff oder verdichtetem Wasserstoff. Einige Vorsichtsmaßnahmen müssen aber auch beim Umgang mit Methanol getroffen werden, da der Flammpunkt nach DIN 51755 bei  $6.5^\circ\text{C}$ , die Zündtemperatur bei  $470^\circ\text{C}$  und die Explosionsgrenzen zwischen 5.5 und 44 Vol.-% im Gemisch mit Luft liegen (Daten aus [28]). Auch muß der Toxizität (geringe letale Dosis; Gefahr durch Einatmen) und der Wasserlöslichkeit bei unbeabsichtigtem Austritt in die Umgebung Rechnung getragen werden. Dabei ist Methanol gegenüber Benzin nicht kanzerogen und wird im Ökosystem schnell abgebaut. Im Vergleich zu bisherigen Kraftstoffen ist Methanol wiederum korrosiv [29], [30], [31], [32] (siehe auch Kapitel 9.1.2). So fallen bei einer Einführung ins bestehende Tankstellennetz Kosten pro Tankstelle (200-400 PKW-Befüllvorgänge pro Tag) zwischen 20000 US\$ (Umrüstung) und 60000 US\$ (Neuinstallation) an [33].

Der Herstellungspreis von Methanol in Konkurrenz zu Benzin oder Diesel ist ein weiterer maßgeblicher Einflußfaktor für die Verkaufsfähigkeit eines Brennstoffzellensystems mit Methanol als Wasserstoffquelle. Darüber hinaus sind der Primärenergieverbrauch beziehungsweise die Rohstoffe, aus denen Methanol gewonnen wird, ebenfalls von Interesse, um ökologische und wirtschaftliche Gesichtspunkte berücksichtigen zu können.

Nach der Entdeckung von  $\text{H}_3\text{COH}$  im Kopfprodukt der trockenen Destillation von Holz wurde 1923 die **technische Herstellung von Methanol** bei der BASF aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  in einem Hochdruckverfahren ( $320\text{-}450^\circ\text{C}$ ,  $25\text{-}35 \text{ MPa}$ ) an einem

ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt betrieben. Heute sind viele Variationen des 1966 von der ICI entwickelten preisgünstigeren Niederdruckverfahrens (220-300°C, 5-10 MPa) aus Synthesegas (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) an Kupferkatalysator-Systemen meist mit ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Einsatz [28]. Das Synthesegas wiederum kann aus Erdgas oder Kohle, Koks, Erdöl und dessen Restfraktionen aus der Benzinherstellung wie Asphalt oder gasförmigen Komponenten durch Dampfreformierung bzw. partielle Oxidation gewonnen werden. Diese konventionelle Herstellungsrouten ist in der Regel mit hohen Investitionskosten (vor allem Methanol aus Erdgas) verbunden und wird zudem stark vom Energiepreis (z.B. Methanol aus Kohle) beeinflusst. Aus diesem Grund werden häufig Anlagen mit großen Produktionskapazitäten (2500 t/Tag) insbesondere in der Nähe der Rohstoffquellen gebaut [34], [35]. Im Zeitraum von 1980 bis 1997 lag der durchschnittliche Preis für Methanol bei 6 bis 14 US\$/GJ (bezogen auf oberen Heizwert), während Benzin schon für 2 bis maximal 6 US\$/GJ erhältlich war [35]. Eine Einsparung von bis zu 50 % der zugeführten Wärme durch geschickte Wärmeführung z.B. durch autotherme Reformierung [34] ist durch Feuerungsoptimierung oder durch Kombination mit partieller Oxidation möglich. In Kombination mit einer steigenden Besteuerung von Benzin und Diesel läßt dies in Zukunft auf eine Konkurrenzfähigkeit von Methanol gegenüber anderen Kraftstoffen hoffen.

Der **Primärenergieverbrauch bei der Herstellung von Methanol über Synthesegas** aus fossilen Rohstoffen ist mindestens so groß wie der Verbrauch für die Raffinierung von Rohöl [36], [37]. Die Kohlendioxidemissionen sind im Vergleich mit der Benzinherstellung bei einer gemischten Kohlevergasung und Erdgasaufbereitung gleich hoch [37]. Bei der Gewinnung von Methanol aus dem Rohstoff Erdgas wird beispielsweise ein um den Faktor 2 höhere CO<sub>2</sub>-Emission veranschlagt [36]. Bei zusätzlicher Berücksichtigung des höheren Wirkungsgrades im Brennstoffzellenfahrzeug und des geringeren Kohlenstoffanteils im Methanol ergibt sich damit ein fast gleich großer Gesamtenergieverbrauch und maximal 30 % geringerer Ausstoß an Treibhausgas CO<sub>2</sub> im Vergleich zum bisherigen Verbrennungsmotor [36], [37], [38] (siehe auch Einleitung).

Deutliche Vorteile erhält die Brennstoffzellentechnik erst dann, wenn in Zukunft von konventioneller Synthesegasherstellung abgewichen und auf **alternative Quellen für das Kohlendioxid/Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemisch zur Methanolproduktion** zurückgegriffen wird. Dafür finden sich in der Literatur zahlreiche vielversprechende Ansätze, die unter anderem eine massive Einsparung von fossilen Ressourcen zur Folge haben können. Als Wasserstoffquelle kommt z.B. die Hydrolyse von Wasser in Betracht [38], [6], [39]. Die dazu benötigte Energie kann von Hydro-, Solar- oder Windkraftwerken bereitgestellt werden. Die CO<sub>2</sub>-Gewinnung ist dabei über Absorption in NaOH aus Luft [6], in konzentrierterer Form aus mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kraftwerken [40] oder durch Umsetzung des Elektrolysesauerstoffes in der Biomasseverwertung oder der Wasseraufbereitung (CO<sub>2</sub> als Atmungsprodukt aerober Bakterien) [39] denkbar. Auf diese Weise kann zusätzlich der Umfang der anthropogenen Kohlendioxidemissionen reduziert werden. Eine alternative Synthesegaserzeugung ist die Vergasung von Biomasse mit Dampf [38], [41]. Der Wirkungsgrad ist in der Regel bei diesen Verfahren nicht so groß wie bei konventioneller Synthesegaserzeugung. Sie sind aber dennoch konkurrenzfähig, da es sich um regenerative Primärenergie bzw. um Abfallprodukte handelt.

## 2.2 Brennstoffzellen und Brennstoffzellensysteme

Das Prinzip der Brennstoffzelle (BZ) oder Fuel Cell (FC) wurde von W. Grove bereits im Jahr 1839 [42] entdeckt. Dabei handelt es sich um den Umkehrprozess der Elektrolyse und ist den Vorgängen in einer Batterie sehr ähnlich. Es wird eine Elektrode (Anode) mit Brennstoff und eine andere Elektrode (Kathode) mit Luft oder Sauerstoff umspült. Beide Elektroden bestehen aus einem Katalysator oder stehen mit einem solchen in elektrischem Kontakt. Über einen Elektrolyten entsteht ein Ionenfluß, sobald die Elektroden über eine elektrisch leitende Verbindung zum Elektronentransfer verbunden werden.

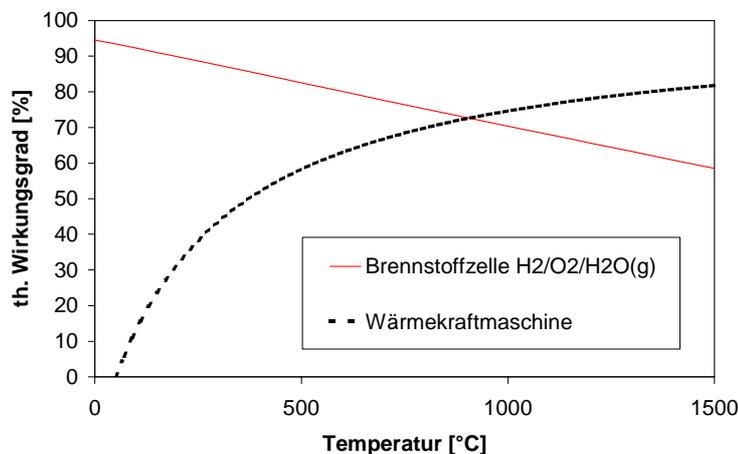
Theoretisch ist ein **Wirkungsgrad** um 100 % für die Brennstoffzelle denkbar, wenn die gesamte freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  in elektrische Energie  $-zFE^0$  umgewandelt wird:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = \frac{-zFE^0}{\Delta H} \quad (2.1)$$

Bei Raumtemperatur sind für die meisten Brennstoffe freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  und Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  nur unwesentlich verschieden. Dies macht die Brennstoffzelle interessant gegenüber Wärmekraftmaschinen (Verbrennungsmotor, Verbrennungskraftwerke), da deren Wirkungsgrad limitiert ist. Dessen maximaler Wert ist identisch mit dem Carnot'schen Wirkungsgrad (idealisiertes Kreisprozess der Erzeugung von Kraft aus Wärme)

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.2)$$

mit  $T_1 > T_2$ .



**Abbildung 2.1:** Theoretischer Wirkungsgrad von Brennstoffzelle und Verbrennungskraftmaschine im Vergleich

Abbildung 2.1 zeigt die theoretischen Wirkungsgrade der beiden Systeme in

Abhängigkeit von der Betriebstemperatur ( $T_1 = T$ ). Der dargestellte Wirkungsgrad für Verbrennungskraftmaschinen ist nur erreichbar, wenn das im Kreis geführte Gas bis auf  $50\text{ °C}$  abkühlt ( $T_2$ ). Dies ist technisch nur durch zusätzliche Kraft-Wärme-Kopplung möglich. Ohne diese Kopplung werden heute maximal etwa  $40\%$  Wirkungsgrad erreicht.

Zur Anwendung kam die Brennstoffzelle trotz der frühen Entdeckung und des hohen Wirkungsgrades erst vor einigen Jahren, da die Stromdichte lange Zeit viel zu gering (Brennstoffzellenvolumen groß) für eine technische Realisierung war [43].

Es können heute etwa fünf verschiedene **Varianten der Brennstoffzelle** mit Wirkungsgraden bis zu  $70\%$  [43] anhand der Wahl des Elektrolyten unterschieden werden (siehe Tabelle 2.1).

Dabei ist die Tendenz zu höheren Wirkungsgraden mit steigender Betriebstemperatur der Brennstoffzellentypen vor allem auf Wirkungsgrad erhöhende Maßnahmen, wie z.B. Wärmerückgewinnung bei Systemen größerer Leistung für den stationären Einsatz in der Energiewirtschaft, zurückzuführen.

Typ	T [°C ]	Störfaktor	$\eta$ [%]	Ionenleiter,Ionen	Anode,Kathode
AFC	60-90	CO <sub>2</sub>	50-60	KOH,OH <sup>-</sup>	Pt,Pt
PEFC	50-80	CO	50-60	Membran,H <sup>+</sup>	Pt/Ru/C,Pt/C
PAFC	200	CO>2% Korrosion	55	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,H <sup>+</sup>	Pt,Pt
MCFC	650	Temp.	60-65	Schmelze (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ni,NiO
SOFC	800-1000	Temp.	55-65	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ni/ZrO <sub>2</sub> ,LaMnO <sub>3</sub>

**Tabelle 2.1:** Brennstoffzellentypen und deren Betriebsbedingungen, AFC = Alkaline, PEFC = Polymer Electrolyte, PAFC = Phosphoric Acid, MCFC = Molten Carbonate, SOFC = Solid Oxide

Die **Entwicklungsfortschritte** sind im wesentlichen durch poröse Elektroden mit großer Oberfläche sowie in der Katalysatorentwicklung gemacht worden. Geringere Schichtdicken und höhere Leitfähigkeiten der Elektrolyte bzw. der verwendeten Materialien erleichterten ebenso die Umsetzung in die Technik. Folgende Effekte, die unter anderem auch den Wirkungsgrad ( $E > E^0$ ) schmälern und Abwärme produzieren, können so verkleinert werden:

- Abweichung von theoretischer stromloser Zellspannung bei Stromfluß 0
- Aktivierungspolarisation (Bildung/Zerfall von Spezies am Katalysator, steiler Abfall der Spannung bei kleinen Stromdichten)
- Reaktandenpolarisation (Verdünnungseffekte durch z.B. Produkte wie Wasser an Anode oder Kathode, linearer Spannungsabfall mit steigender Stromstärke)
- Übertragungspolarisation (Ladungstransfer an Verbindungsstellen, linearer Spannungsabfall mit steigender Stromstärke)
- Widerstandspolarisation (Widerstände der einzelnen Materialien, linearer Spannungsabfall mit steigender Stromstärke)
- Konzentrationspolarisation (Diffusionseffekte, starker Spannungsabfall bei hohen Stromdichten, dieser Bereich ist zu vermeiden)

Da für ein Fahrzeug wegen der Lastwechsel eine hohe Dynamik und geringes Gewicht gefordert sind, kommt meist eine **PEFC** (auch PEM-FC genannt; Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell) zur Anwendung. Die geringe Arbeitstemperatur erlaubt schnelles Anfahren und im Gegensatz zur AFC, bei der kleinste Mengen an CO<sub>2</sub> störend wirken, kann Umgebungsluft als Oxidationsmittel verwendet werden. Störend ist jedoch Kohlenmonoxid (mehr als 100 ppm), welches bei der Erzeugung des Wasserstoffes anfallen kann. Diese Reaktandenpolarisation - verursacht durch mehr oder weniger irreversible Adsorption von Kohlenmonoxid am Anodenkatalysator - muß also wenn möglich vermieden werden, d.h. CO-Entstehung bei der Methanolreformierung minimiert werden.

## 2.3 Stoff- und Energiebilanzen für ein Brennstoffzellenfahrzeug mit Methanol als Wasserstoffquelle

Abbildung 2.2 zeigt die berechneten Stoffhauptströme und die benötigten Wärmeströme für Verdampfung und Reformierung. Dabei wurde die Annahme verlustfreier Wärmeübertragung (gewährleistet bei hohem Oberflächen- zu Volumenverhältnis bei Mikrostrukturbauteilen) sowie gegenüber der Umgebung adiabat betriebene Einzelkomponenten (gute Isolation; thermisch integrierte Bauteile, d.h. geringes Temperaturgefälle gegenüber der Umgebung durch günstige Anordnung der Komponenten) zugrunde gelegt.

Die **Eduktzuführung für Methanol und Wasser** für die Reformierung erfolgt in der Regel getrennt, da Wasser aus dem Kathodenabgas zurückgewonnen werden kann. Die Verdampfung selbst kann auch gemeinsam in einem Bauteil erfolgen, allerdings ist dann zu befürchten, daß bei instationärer Fahrweise die Zusammensetzung aufgrund von Azeotropbildung schwankt. Zeitlich begrenzte Effekte auf die CO-Bildung oder die Katalysatoraktivität im Reformier wären die Folge (siehe auch Kapitel 2.4.1).

Die **Reformierung** erfolgt in einem Temperaturfenster von 220-300°C. Die Wahl der Temperatur hat ebenso wie Zusammensetzung des Eduktstromes Einfluß auf die Entstehung von Kohlenmonoxid oder weiteren Nebenprodukten, sowie auf den Umsatzgrad und Desaktivierung des Reformierungskatalysators. Dies bedeutet für die Praxis, daß ein Optimum zwischen möglichst wenig Nebenprodukten/Desaktivierung und einem kleinen, und damit dynamischen Reaktor gefunden werden muß. Üblicherweise wird die Reaktion im Wasserüberschuß von molar 1.2-1.5 durchgeführt, um eine zu starke Nebenproduktbildung zu verhindern. Der Wasserüberschuß darf aber nicht zu groß werden, da sonst zu viel Energie für die Wasserverdampfung und damit ein beträchtlicher Anteil an Gesamtwirkungsgrad verloren geht. Der Methanolumsatzgrad sollte generell größer als 95 % sein, um die Gasaufbereitung nicht zu sehr zu komplizieren.

Die **Gasaufbereitung** ist wiederum durch verschiedene Methoden möglich. Zur

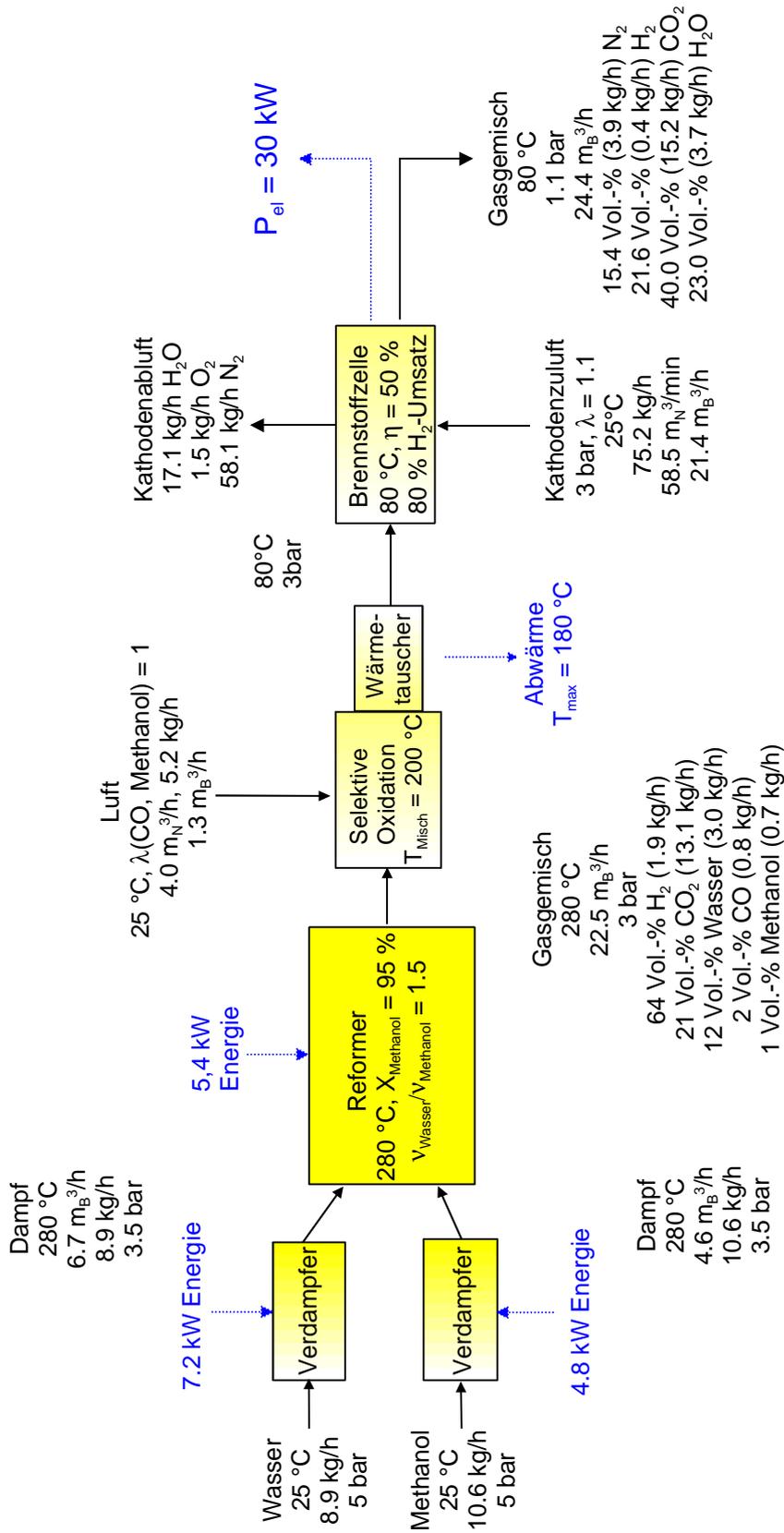


Abbildung 2.2: Stoff- und Energieströme in einem Brennstoffzellenfahrzeug mit Methanolreformer, Annahmen: wärmeverlustfrei, Selektive Oxidation ohne Verbrauch von Wasserstoff

Auswahl stehen im wesentlichen die Selektive Oxidation von Kohlenmonoxid und anderen Nebenprodukten in Gegenwart von  $H_2$  mit Luft, ein Niedertemperatur-Shift von CO zu  $CO_2$  mit überschüssigem Wasser, eine Methanisierung von Kohlenmonoxid in Gegenwart von  $CO_2$  mit Wasserstoff oder die Permeation von  $H_2$  über Membrane (Pd/PdAg-Systeme). In Abbildung 2.2 wird die Gasaufbereitung durch Selektive Oxidation dargestellt. Die Wahl wurde hier aufgrund der Nachteile der anderen Verfahren getroffen. Über eine Shiftstufe könnte die geforderte Konzentration für CO von maximal 100 ppm im Reformat (siehe Kapitel 2.4.3) nur in sehr großen Reaktoren bei Temperaturen unter  $200^\circ C$  erzielt werden. Die exotherme Methanisierung von Kohlenmonoxid ohne eine vorherige Abtrennung von Kohlendioxid ist instationär kaum denkbar, da bei geringsten Übertemperaturen sofort Temperaturspitzen im Reaktor durch Methanisierung von  $CO_2$  zu befürchten ist. So wird im Extremfall der gesamte Wasserstoff verbraucht. Eine Abtrennung von  $H_2$  über Palladiummembranen ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt wegen des Edelmetallbedarfs zu teuer.

Wärmetechnisch muß vor der Brennstoffzelle noch eine **Kühlung des Gasgemisches** erfolgen, weil die selektive Oxidation exotherm verläuft und die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle tiefer liegt. Die freiwerdenden Energiemengen sind nur gering und hängen davon ab, wieviel Wasserstoff anstelle der Störkomponenten (CO, Restmethanol, etc.) umgesetzt wird.

Die (Polymermembran-) **Brennstoffzelle** arbeitet im Gegensatz zu manchen reinen  $H_2$ -Systemen nicht „dead end“, d.h. ohne Gasaustritt auf der Anodenseite, sondern unter unvollständiger Wasserstoffumsetzung. So wird eine zu kleine Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen  $H_2$ -Partialdrücken und eine CO-Ansammlung verhindert. Der Betriebsdruck liegt bei maximal 3 bar. Höhere Drücke sind nicht denkbar, da in der Brennstoffzelle die Membran nur zwischen den Gehäuseplatten bzw. bipolaren Platten zur Stromableitung in Mehrfachzellen eingeklemmt wird. Die benötigte Verdichterleistung für die Komprimierung der Kathodenluft steigt schnell an, denn es muß gleiches Druckniveau auf beiden Elektrodenseiten gewährleistet werden. Dies ist auch dann der Fall, wenn Turbinen als zusätzliche Aggregate zur Druckenergie-Rückgewinnung verwendet werden. Die Zusatzbefeuchtung der Brennstoffzelle, die notwendig ist, da die Kathodenluft die Löslichkeitsmembran ( $H^+$ -Transport mit bis zu 2.5  $H_2O$  hydratisiert) austrocknen würde, ist in der Skizze nicht dargestellt. Der Wasserverlust ist aufgrund des geringeren Volumenanteils (gleicher Partialdruck) bei höheren Systemdrücken geringer. Das Wasser muß aus der Kathodenabluft auskondensiert werden und liefert wiederum das Wasser für die Reaktion und die Befeuchtung. Weiteres Wasser kann außerdem aus der Verbrennung des Restwasserstoffes aus dem Anodenabgas kondensiert werden.

Eine **Totaloxidation des  $H_2$  im Anodenabgas** ist katalytisch oder auch kurzzeitig, z.B. für die Startphase in einer Flamme durchführbar. Die Nutzenergie beträgt beim dargestellten Beispiel und einer Abgastemperatur des Brenners von  $300^\circ C$  (Temperaturniveau Reformer) noch 10.5 kW. Diese Leistung errechnet sich unter den Annahmen einer Mischung des Anodenabgases mit Luft bei  $80^\circ C$ , einem Luftverhältnis von 1.1 und gasförmigem Wasser im Austritt des Brenners (unterer Heizwert). Wird keine Vorwärmung der Brennluft vorgenommen, so muß anlagenseitig vor allem bei Winterbedingungen bei der Vermischung mit Luft ein Auskondensieren von Wasser

vor dem Brenner berücksichtigt werden.

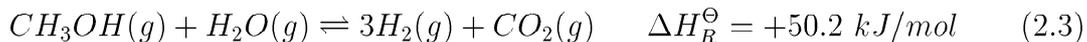
Bei geschickter Wärmeführung ist eine etwa 60 %ige Versorgung des Gesamtsystems über die Verbrennung des Rest-H<sub>2</sub> aus der Brennstoffzelle möglich. Auch für Lastwechsel und Anfahrvorgänge muß immer zusätzliches Methanol verbrannt werden.

## 2.4 Methanol-Dampf-Reformierung

Das folgende Unterkapitel beschäftigt sich mit der Darstellung der Methanol-Dampf Reformierung sowie der Optimierung und den Grenzen des Systems aufgrund von thermodynamischen und kinetischen Aspekten.

### 2.4.1 Reaktionswege

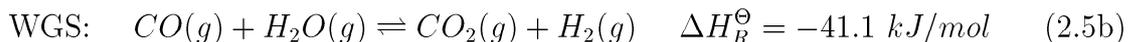
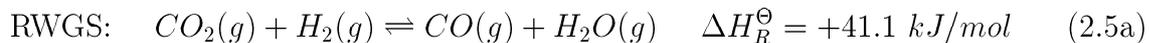
Unter dem Begriff der Methanol-Dampf-Reformierung ist die Reaktion von Wasser mit Methanol unter Bildung von Wasserstoff und CO<sub>2</sub> entsprechend folgender **Bruttoreaktionsgleichung** zu verstehen:



Als Nebenreaktionen, die zur Entstehung des Kohlenmonoxids führen, werden die Zersetzung von Methanol



und das Wassergasgleichgewicht (WGS für Water Gas Shift, R für Reverse)



diskutiert.

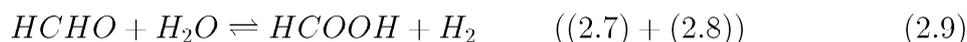
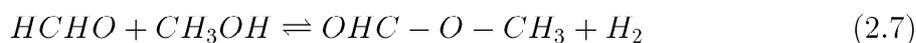
Dabei können abhängig von den experimentell erhaltenen Kohlenmonoxidmengen die Reaktionsfolge und die Bedeutung der Reaktionen anhand **kinetischer Aspekte** bei Nicht-Gleichgewicht der Teilreaktionen interpretiert werden:

1. Liegt der CO-Gehalt oberhalb des aus dem Gleichgewicht der RWGS-Reaktion zu erwartenden Wertes, so kann
  - (a) zwar die Methanolreformierung dominierend erfolgen, die Zersetzung deutlich Kohlenmonoxid produzieren und die WGS-Reaktion inhibiert sein
  - (b) oder die Methanolreformierung als 2-stufige Reaktion betrachtet werden, bei der zunächst eine Zersetzung stattfindet und anschließend eine Wassergasreaktion erfolgt.
2. Liegt der CO-Gehalt unterhalb des aus dem Gleichgewicht der RWGS-Reaktion zu erwartenden Wertes, so erfolgt die Methanolreformierung dominierend, aber es kann

- (a) Kohlenmonoxid im wesentlichen durch die Zersetzung entstehen (RWGS und WGS unbedeutend)
- (b) oder durch eine reverse Wassergasreaktion (Zersetzung unbedeutend).

Neuere Ansätze ([44], [45]) der Modellierung berücksichtigen alle drei Reaktionen, um ein größeres Parameterfeld abzudecken.

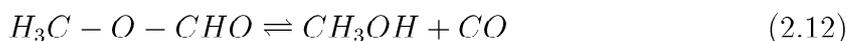
Allgemein werden für die Bruttoreaktion der Methanolreformierung noch die **Einzel-schritte** (2.6) bis (2.10) zugrundegelegt, die zum Teil im adsorbierten Zustand erfolgen. Nach einer ersten Abspaltung (2.6) von Wasserstoff aus Methanol wird aus entstandenem Formaldehyd bzw. einer Formiat-Oberflächenspezies möglicherweise in einer Zwischenstufe Ameisensäuremethylester (Methylformiat) gebildet (2.7). Entsprechend einer Esterspaltung (2.8) wird dann Ameisensäure frei, welche einer Zerfallsreaktion (2.10) unterliegt.



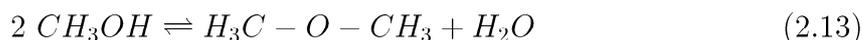
Die Zersetzung zu Kohlenmonoxid ist dabei als Verzweigungsschritt aus dem gebildeten Formaldehyd nach



oder auch über Zerfall von Methylformiat



denkbar. Weitere Nebenprodukte können außerdem Polymerisationsprodukte von Formaldehyd oder auch Dimethylether (DME) sein. Letzteres wird entsprechend



gebildet. Gleichungen 2.11 bis 2.13 werden bei Wasserunterschluß favorisiert.

### 2.4.2 Schlüsselspezies und Schlüsselreaktionen

Angesichts der verschiedenen diskutierten Teilschritte und möglichen Nebenreaktionen kann sich die Fragestellung ergeben, welche der Spezies und Reaktionen tatsächlich für eine formale Beschreibung des Systems benötigt werden.

Dabei sieht zunächst die **Element-Spezies Matrix** wie folgt aus:

	$CH_3OH$	$H_2O$	$H_2$	$CO_2$	$CO$	$HCHO$	$H_3COCHO$	$HCOOH$	$H_3COCH_3$
$C$	1	0	0	1	1	1	2	1	2
$H$	4	2	2	0	0	2	4	2	6
$O$	1	1	0	2	1	1	2	2	1

(2.14)

wobei sich mit dem Rang der Matrix  $R_\beta = 3$  und der Anzahl der Spezies  $N = 9$  die Anzahl der Schlüsselkomponenten nach

$$R = N - R_\beta \quad (2.15)$$

mit 6 ergibt. Da die Komponenten Formaldehyd, Ameisensäure sowie Ameisensäuremethylester experimentell bei Wasserüberschuß im Abgas nicht gefunden werden (Zwischenprodukte am Katalysator adsorbiert), können diese im Falle konstanter Oberflächenbelegungsgrade bei stationärer Betriebsweise eliminiert werden. Die Anzahl der Schlüsselkomponenten reduziert sich auf 3.

So ergibt sich unter Umstellung nach den gewählten 3 gebundenen Unbekannten (Wasserstoff, CO und Dimethylether) und Gauss'scher Eliminierung:

	$H_2$	$CO$	$H_3COCH_3$	$CH_3OH$	$H_2O$	$CO_2$
$H$	1	0	0	2	4	3
$C$	0	1	0	1	2	3
$O$	0	0	1	0	-1	-1

(2.16)

wobei die Stoffmengenänderungen der gebundenen Unbekannten unmittelbar ablesbar sind.

Bei einer weiteren Betrachtung der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Reaktionen nach dem Schlüsselreaktionsprinzip kann die **Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten** aufgestellt werden. Dabei können Gleichungen mit Zwischenprodukten vorab eliminiert werden. Die weitere Reduktion der Matrix nach dem Gauss'schen Verfahren zeigt, daß entweder Reaktion 2.5 oder 2.4 als Nicht-Schlüsselreaktion eliminiert werden kann:

	$H_2$	$CO$	$H_3COCH_3$	$CH_3OH$	$H_2O$	$CO_2$
(2.3)	3	0	0	-1	-1	1
(2.4)	0	3	0	-1	2	-2
(2.5)	0	3	0	-1	2	-2
(2.13)	0	0	1	-2	1	0

(2.17)

Die Gleichung für die Anzahl der Schlüsselreaktionen nach

$$R_\nu = N - R_\beta \quad (2.18)$$

ist dabei mit  $R_\nu = 3$  erfüllt. Das System ist vollständig mit Schlüsselreaktionen beschrieben.

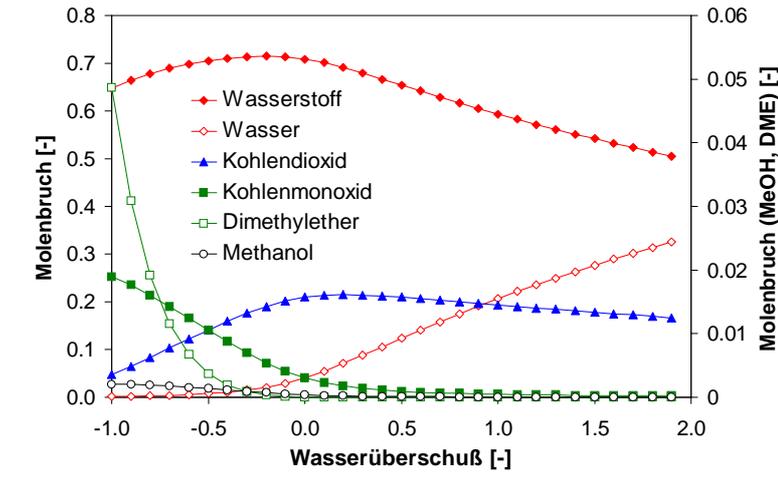
### 2.4.3 Thermodynamik

Da es sich bei allen bisher dargestellten (Teil-)Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, ist eine thermodynamische Betrachtung für zu erwartende Produktzusammensetzungen hilfreich.

Ein wesentlicher Parameter, der das Produktspektrum beeinflusst, ist das molare **Wasser-Methanol Verhältnis**

$$\zeta = \frac{\dot{n}_{Wasser}}{\dot{n}_{Methanol}} \quad (2.19)$$

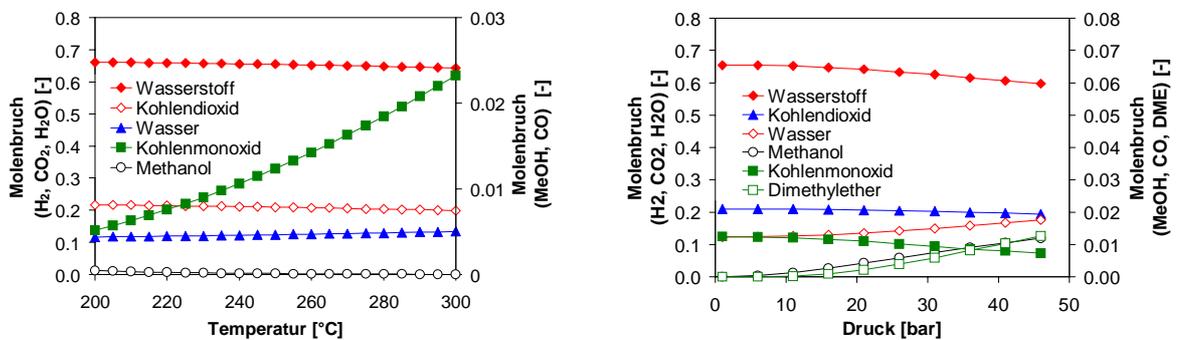
In Abbildung 2.3 ist die Auswirkung des Wasserüberschusses ( $\zeta - 1$ ) auf die Gleichgewichtszustände - berechnet über Minimierung Gibbscher Freier Enthalpie - dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Molenbrüche im Gleichgewichtszustand bei 3 bar und 250°C in Abhängigkeit des Wasserüberschusses

Aus der Grafik ist zu erkennen, daß der Molenbruch der Störkomponenten Kohlenmonoxid und Dimethylether im Wasserunterschluß sehr groß ist. Eine derartige Eduktzusammensetzung ist zu vermeiden. Die maximalen Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlendioxid sind etwa im stöchiometrischen Verhältnis zu erreichen. Um den Anforderungen der PEMFC Rechnung zu tragen, ist ein Wasserüberschuß von 0.3-0.5 anzuraten. So kann der Anteil an Kohlenmonoxid bereits auf 1-3 Vol.-% gesenkt werden.

Der Einfluß von **Temperatur und Druck** bei einem konstanten Wasser zu Metha-



**Abbildung 2.4:** Molenbrüche im Gleichgewichtszustand bei  $\zeta = 1.5$  in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 bar (links) und in Abhängigkeit des Druckes bei 250°C (rechts).

nolverhältnis sind in der Abbildung 2.4 dargestellt. Aus technischer Sicht ist besonders hervorzuheben, daß trotz der Volumenverdopplung bei der Reformierung der **Druck** (Diagramm rechts) auf den Molenbruch des Zielproduktes  $H_2$  kaum Auswirkung hat. Wird bei konstantem Massenstrom an Methanol der Druck im System erhöht, so ist vorstellbar, daß der Reaktor im Gegenzug durch die bedingte Verweilzeiterhöhung verkleinert werden kann (sofern z.B. keine Reaktandeninhibierung auftritt). Der Anteil an Kohlenmonoxid (extremes PEMFC-Gift) fällt außerdem mit steigendem Druck. Die Konzentration an DME würde geringfügig steigen. Letzteres besitzt jedoch im Vergleich zu CO ein geringeres Vergiftungspotential für die Brennstoffzelle.

Die **Temperaturabhängigkeit** (Diagramm links) der Produktzusammensetzung ist ähnlich gering wie der Einfluß des Druckes. Am deutlichsten wird der Anteil an CO mit der Temperatur erhöht, d.h. je geringer die Arbeitstemperatur desto weniger Aufwand muß zur Gasreinigung betrieben werden. Dies ist jedoch bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit der Reformierung und damit Reformiergröße ungünstig. Dimethylether ist bei dem gewählten Druck nur in Spuren vorhanden und wurde deshalb nicht dargestellt.

## 2.5 Katalysatoren

Sowohl aus reaktionstechnischer als auch aus technischer Sicht sind neben der Thermodynamik auch die Wahl des Katalysators entscheidend für das Brennstoffzellensystem. Der Katalysator beeinflusst Reaktionswege und somit Selektivitäten sowie Reaktionsgeschwindigkeiten und letztendlich Reaktorvolumina. Bei der Literaturrecherche konnten im wesentlichen zwei stark unterschiedliche, vielversprechende Systeme gefunden werden, die im folgenden kurz beschrieben werden. Beide Katalysatortypen sollen im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden.

### 2.5.1 Palladiumbasierte Katalysatoren

Der Typ der palladiumbasierten Katalysatoren, deren weiterer Hauptbestandteil Zinkoxid als Träger darstellt, ist wesentlich „jünger“, vergleicht man das Erscheinungsjahr der ersten Artikel ([46]) mit dem der kupferbasierten Katalysatoren. Dies kann unter anderem daran liegen, daß für eine hohe Aktivität des Katalysators eine definierte Vorbehandlung nötig ist. Dabei handelt es sich um einen Synergieeffekt der beiden Elemente Palladium und Zink. Üblicherweise wird bei den Metallen Pd, Pt, Rh, Ni und Ru auch in Gegenwart von Wasser lediglich eine Zersetzung von Methanol zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff erreicht [47], [48]. Die Aktivität dieser Katalysatoren ist üblicherweise gering. Wird Palladium in Gegenwart von Zinkoxid bei Temperaturen größer ca.  $300^\circ\text{C}$  reduziert, so läßt sich im Gegensatz zu den genannten übrigen Metallen ein Teil des Zinkoxids vorzeitig zu  $Zn(0)$  in Form von PdZn reduzieren. Bildet sich diese PdZn-Legierung aus, so kann die Aktivität und die Selektivität zu Kohlendioxid und  $H_2$  drastisch gesteigert werden.  $ZnO$  stellt also nicht nur ein Trägermaterial dar, sondern fungiert quasi als eine Art Promotor bzw. Katalysator. Dabei ist jedoch ungeklärt, welche Aufgabe das gebildete Zink erfüllt - möglicherweise stellt es eine Art Sauerstofftransmitter dar.

### 2.5.2 Kupferbasierte Katalysatoren

Die Systeme, die auf Kupfer basieren, sind im wesentlichen schon aus der Methanolsynthese [49] (siehe Kapitel 2.1) bekannt. Diese wurden vielfältig weiterentwickelt, speziell um auch bei hohen Temperaturen große Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten. Bei Kupfersystemen geht dies einher mit einer hoher Desaktivierungsneigung. Als Promotoren werden im wesentlichen Oxide des Mangans, Chroms und Magnesiums verwendet, als Trägermaterialien kommen  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Titanoxid, Siliziumoxid, Zinkoxid und auch stabilisiertes Zirkonoxid in Frage. Um die Vielfalt und damit die Screeningversuche in dieser Arbeit in vernünftigem Rahmen zu halten und sich mehr auf die Kompatibilität von Katalysator und Mikrostruktur beschränken zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Verwendung von reinen Promotoren verzichtet.

## 2.6 Mikrostrukturierung und Mikrostrukturapparate in Metall

Anknüpfend an Kapitel 1.1, in dem kurz die Entwicklung der metallischen Mikrostruktureaktoren (keramische Reaktoren siehe z.B. [50], [51]) erwähnt wurde und die Tatsache, daß es sich bei den Mikrostrukturen um ein Hauptwerkzeug dieser Arbeit handelt, wird auf den nächsten Seiten ebenfalls auf die Herstellung und deren Eigenschaften eingegangen. Diese beeinflussen die Entwicklung eines Reaktors für die Methanolreformierung.

### 2.6.1 Techniken der Mikrostrukturierung in Metall

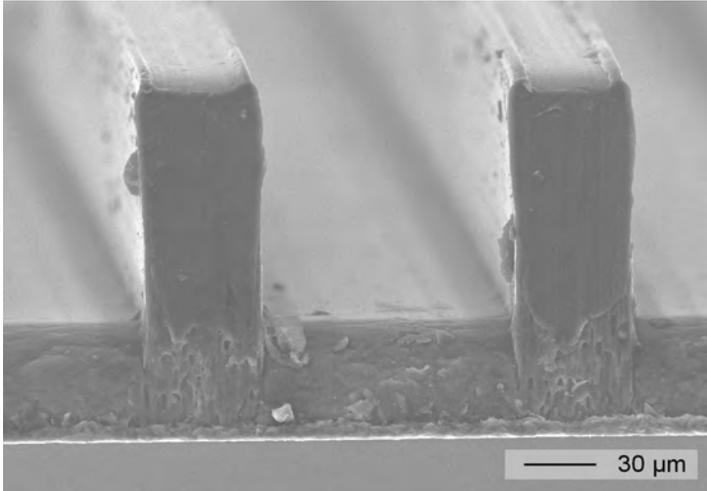
Bei den Techniken der Mikrostrukturierung in Metall werden heute im wesentlichen drei Prinzipien angewandt:

1. Mechanische Mikrostrukturierung
2. Mikrostrukturierung durch Ätzen
3. Mikrostrukturierung durch Abformung (Prägen)

Mikrostrukturierung durch Rapid Prototyping oder direkte Laserbearbeitung sind derzeit noch in der Entwicklungsphase.

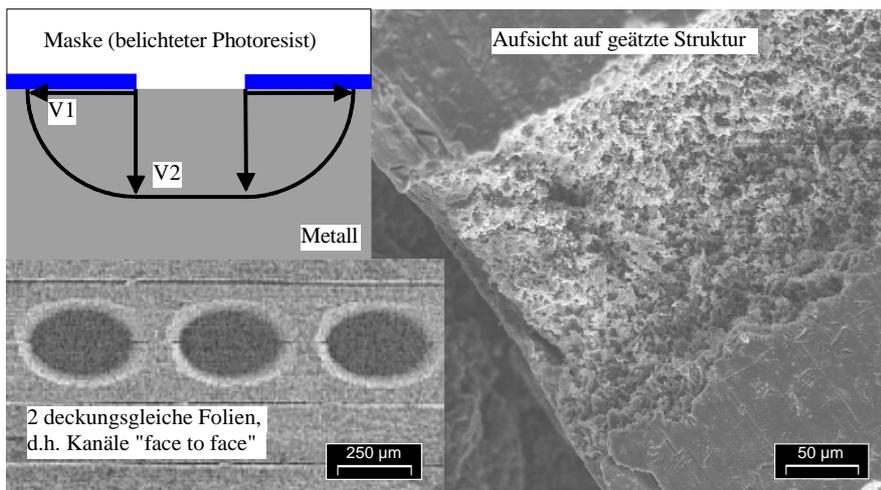
Punkt 1, die **mechanische Mikrostrukturierung**, läßt sich nochmals in Drehen, Sägen und Drahterodieren untergliedern. Es können nur gerade Strukturen erzeugt werden (siehe Abbildung 2.5). Mit Fräsen als Option der mechanischen Fertigung können auch nicht lineare Strukturen erzeugt werden. Diese Variante ist jedoch teurer und zeitaufwendiger.

**Mikrostrukturierung durch Ätzen** bietet hier eine kostengünstige Alternative und ist bezüglich der Formgebung durch die Maskenerzeugung limitiert. Das Material muß nicht spanabhebend bearbeitbar sein, dafür aber ätzbar, d.h. geeignete Ätzbäder müssen verfügbar sein. Weitere Grenzen existieren darüber hinaus besonders bei



**Abbildung 2.5:** Rasterelektronenmikroskopie einer mechanisch strukturierten Metallfolie

den Aspektverhältnissen, die durch die Ätzgeschwindigkeit in horizontaler wie auch vertikaler Richtung bestimmt (vergleiche Abbildung 2.6) werden. Es ergeben sich vor allem bei Ätzungen in Metallen Strukturen von halbelliptischem Querschnitt.



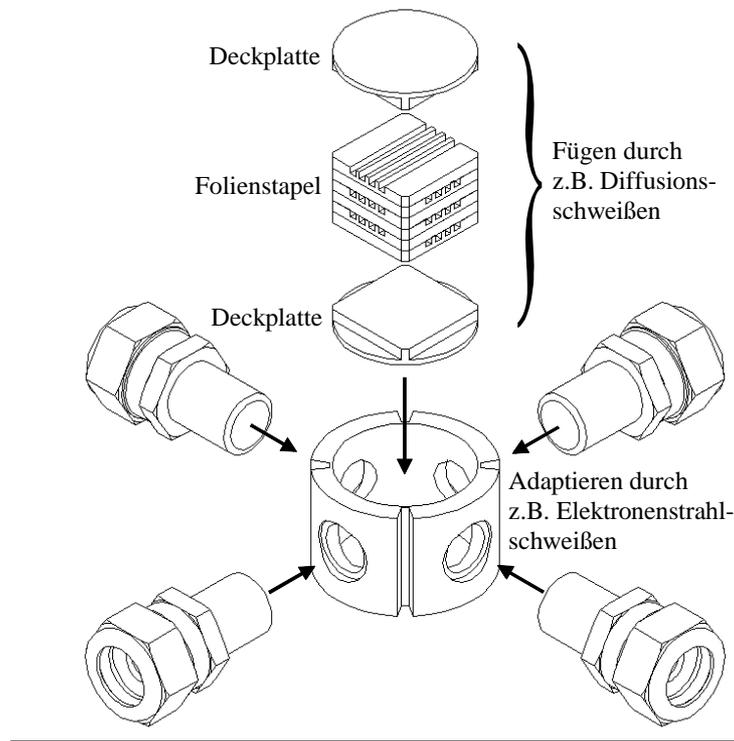
**Abbildung 2.6:** Prinzipskizze und Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer geätzten Mikrostruktur

So ist es in Stahl nicht möglich Kanäle zu ätzen, die tiefer als breit sind. Dies hat auch Auswirkungen auf die Volumennutzung des Materials und stellt einen Gewichtungsfaktor dar, der bei einem Einsatz eines Mikrostrukturreaktors im Automobil nicht zu vernachlässigen ist.

Bei der **Mikrostrukturierung mittels Abformung** kann ebenso wie beim Ätzverfahren billige Massenware produziert werden. Dies setzt allerdings voraus, daß immer ein Abformwerkzeug aus festerem Material als dem zu fertigenden Material zur Verfügung steht. Dieses muß wiederum durch ein anderes Verfahren erzeugt werden, wie z.B. durch Fräsen. Die Abformung ist außerdem durch das Aspektverhältnis der Struktur begrenzt, da das Material nicht beliebig der Form ausweichen kann, ohne zu reißen.

### 2.6.2 Fügen und Adaptieren von metallischen Mikrostrukturen

Der nächste Schritt bei der Herstellung von Mikroreaktoren nach der eigentlichen Mikrostrukturierung ist das Fügen und Adaptieren der Strukturen. Unter Fügen ist das Verbinden eines Stapels aus mikrostrukturierten Folien zu verstehen. Adaptieren bedeutet, diese gefügten Strukturen mit Adaptern zu versehen (siehe Abbildung 2.7), die eine Fluidverbindung an andere Systeme ermöglichen.



**Abbildung 2.7:** Prinzipskizze des Fügen und der Adaptierung zu einem Mikrowärmetauscher oder Mikrostrukturreaktor

Diese Schritte können abhängig von Störfaktoren wie Beschichtungen, Oxidschichten sowie Verunreinigungen ebenfalls auf verschiedene Möglichkeiten erfolgen:

- Diffusionsschweißen
- Laser- oder Elektronenstrahlschweißen
- Wärme-Induktions-Schutzgas-Schweißen (WIG) mit und ohne Zusatzmaterial
- Löten
- Kleben
- Klemmen mit und ohne Zuhilfenahme von Dichtmaterial

Am anfälligsten gegen die oben genannten Störfaktoren ist das **Diffusionsschweißen**, bei dem hohe Lasten auf das Bauteil ausgeübt werden, um unter Vakuum, bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes des Materials und ohne die Hilfe von Schweißzusätzen eine Verbindung durch korngrenzenübergreifende Diffusion zwischen den mikrostrukturierten Folien zu erreichen.

Bereits geringe Schichtdicken an Oxid oder Funktionsschichten verhindern diesen Vorgang mit der Folge von Leckagen im Mikrostrukturbauteil. Eine Beschichtung mit Katalysatormaterial im Anschluß an den Fügeprozeß bzw. eine Entfernung der Schicht an den Stirnflächen der Stege vor dem Fügen ist meist erforderlich.

Besonders schwierig ist die Schweißung von Materialien, wie z.B. Aluminium, die wegen der thermodynamisch sehr stabilen Oxidhaut eine besonders starke Diffusionsbarriere besitzen. Bei Materialien wie Edelstahl reicht eine fettfreie saubere Oberfläche und die Vermeidung von Sauerstoffatmosphäre während des Schweißprozesses aus, um hochvakuumdichte (Heliumleckrate  $< 10^{-10}$  mbar/(ls)) und druckfeste Bauteile (bis zu 1000 bar) zu produzieren.

Bei **Laser- und Elektronenstrahlschweißen** (Electron Beam Welding, kurz: EB-Schweißen) wird durch Schutzgas bzw. Vakuum für eine von Sauerstoff freie Umgebung gesorgt, da auch hier Oxide, aber auch Verunreinigungen und Lunker zu Undichtigkeiten führen. Beim Laserschweißen kann mit Zusatzmaterial geschweißt werden. Beim Elektronenstrahlschweißen ist eine größere Eindringtiefe (höhere Druckfestigkeit), aber auch eine flächige Schweißung durch Strahlaufweitung möglich. Diese Aufweitung findet Grenzen durch die damit verbundene sinkende Strahlintensität. Bei beiden Methoden ist eine Vermeidung von Spalten sehr wichtig, da sonst keine Verschmelzung der Materialien erfolgt. Zum Fügen müssen die Mikrostrukturfolien möglichst wenig Dickentoleranz aufweisen, gratfrei sein und zusätzlich gepresst werden. Für eine Katalysatoraufbringung vor dem Fügen bedeutet dies, daß eine zu große Schichtdicke auf den Stegen der Struktur ebenfalls vermieden werden muß. Beide Verfahren werden ganz im Gegensatz zum Diffusionsschweißen, welches nur zum Fügen verwendet wird, auch für die Adaptierung herangezogen. Das zu fügende oder adaptierende Material wird nur lokal am Rand erhitzt und abgedichtet, was positiv für, vor dem Schweißen aufgebrachte, temperaturempfindliche Katalysatoren ist. Die Druckfestigkeit ist meist nicht so groß wie beim Diffusionsschweißen. Auf einer Folie getrennte Fluide zu führen, ist nur mit viel Aufwand möglich. Die Beständigkeit gegen Druck kann beim Strahlschweißen über die Wandstärke der äußeren Hülle erhöht werden. Diese nimmt die Kräfte auf, die auf den Folienboden wirken. Die Schweißnaht muß im Falle eines adaptierten Bauteils im Extremfall nur noch die Abdichtungsfunktion übernehmen.

**WIG-Schweißen** wird in aller Regel nur zum Adaptieren der Strukturen verwendet, da aufgrund der geringen Dicke des Folienmaterials die Strukturen zerstört werden können. Nur im Falle von z.B. elektrisch beheizten Apparaten (siehe [52]) oder anderen Bauteilen mit sehr breitem Randbereich der Folie ist das Aufschmelzen beim Fügen kontrollierbar.

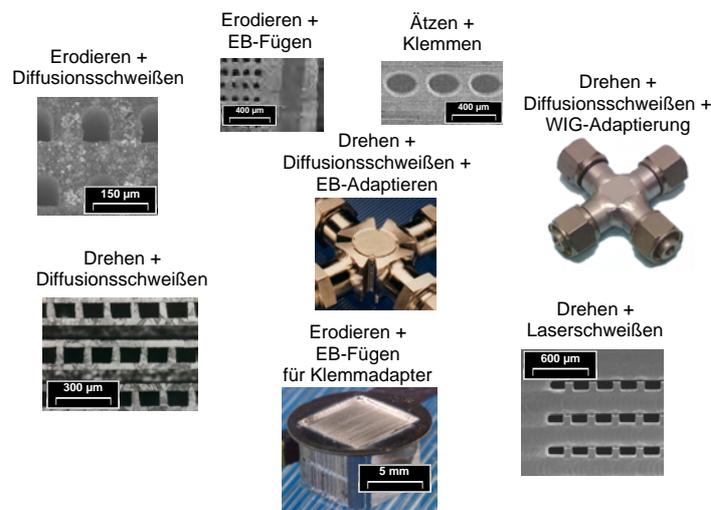
Das **Löten** von Strukturen stellt eine Alternative zum Diffusionsschweißen dar, wobei dieses Verfahren ohne Druck auf das Bauteil auskommt. Die benötigten Temperaturen können unter Umständen geringer sein. Materialien können auch verbunden werden, wenn diese starke Diffusionsbarrieren besitzen. Unterschiedliche Metalle mit sehr verschiedenen Schmelzpunkten können ebenso verlötet werden. Die Verbindung der Mikrostrukturfolien kann über gefüllte Nuten oder über eine Beschichtung mit Lot erfolgen. Bei der Lotbeschichtung kann entweder nur der Rand, alle Stirnflächen der Stege oder auch die ganze Folie bedeckt sein [53], [24]. Je höher der Flächenanteil der beschichteten aufeinander liegenden Kontaktstellen ist, desto höher ist die Druckfestigkeit. Soll zusätzlich ein Katalysator vor dem Fügen aufgebracht werden, dürfen sich Lot- und Katalysatorbeschichtung nicht überschneiden. Teile des Katalysators können dann trotz aller Vorsichtsmaßnahmen beim Lötvorgang mit Lot verunreinigt

werden und damit verloren gehen. Irreversible Schädigungen des Katalysators sind auch durch eventuell beigemischte Flußmittel zu befürchten. Erfolgt die Beschichtung mit Katalysator nachträglich, so kann trotzdem das Lot einen Störfaktor darstellen, da die Inhaltsstoffe meist verschiedenartiger Natur sind. So können Trägereffekte oder Wandreaktionen an den am häufigsten verwendeten Loten auf Kupfer-, Silber- oder Nickelbasis auftreten. Letztlich sind Lotverbindungen auch häufig korrosionsanfälliger als reine Materialverbindungen ohne Zusatzmaterial, wie in den letzten Jahrzehnten im Bereich der Plattenwärmetauscher gezeigt wurde [54].

Der Einsatz der **Klebertechnik** mit seitlichen Klebenuten an den Rändern der Folien ist von vornherein auf maximal 300°C begrenzt. Die Druckfestigkeit ist gering. Die Korrosionsanfälligkeit ist abhängig vom verwendeten Kleber, prinzipiell aber findet sich hier eher ein geeigneter Kleber als ein geeignetes Lot.

Das **Klemmen** mit oder ohne Dichtungsmaterial wird häufig nur zu Laboratoriumszwecken verwendet, da hier im Gegensatz zu allen anderen Füge- bzw. Adaptiermethoden keine hohe Dichtigkeit (speziell ohne Dichtung) erreicht wird. Wird das Material thermisch beansprucht, so verziehen sich die Materialien besonders bei schlechter Konstruktion sehr gerne und es entstehen Spalte, die im Größenbereich der Mikrostrukturen liegen können. Dies bedeutet besonders beim Arbeiten mit gefährlichen Stoffen im Betrieb eines solchen Reaktors oder Wärmetauschers ein Gefahrenpotential. Bei reaktionstechnischen Untersuchungen können nicht zu vernachlässigende Fehler durch Bypässe entstehen. Vorteil dieser Technik ist die leichte Austauschbarkeit der zumeist beschichteten Folien. Das Gewicht der Klemmvorrichtung ist meist sehr groß, was bei der Berechnung von Energiebilanzen störend sein kann. Auch eine dynamische Fahrweise von Reaktionen ist so meist nicht möglich.

In Bild 2.8 sind abschließend Bauteile dargestellt, die kombiniert über die unterschiedlichen Strukturierungs-, Füge- und Adaptiertechniken hergestellt wurden.



**Abbildung 2.8:** Bilder von Bauteilen, die nach verschiedenen Strukturierungs-, Füge- und Adaptiermethoden hergestellt wurden

### 2.6.3 Eigenschaften von metallischen Mikrostrukturen

Die Eigenschaften von Mikrostrukturen in Metall werden bestimmt durch Material, Größe, Form und Oberfläche.

Die **Materialwahl** hat im wesentlichen Auswirkungen auf die chemische und thermische Beständigkeit der daraus gefertigten Reaktoren oder Wärmetauscher. So können Bauteile aus Aluminium, welches schon bei etwa 660°C [55] schmilzt, hergestellt werden. Reaktoren aus purem Rhodium, welches bei 1300°C noch anwendbar ist [56], sind ebenfalls herstellbar.

Die **Form und** vor allem die **Größe** können, neben der auf der Hand liegenden Verstopfungsgefahr, drastische Auswirkungen auf bekannte Kennzahlen oder auch Lösungsalgorithmen im Bereich der Modellierung von Strömung und Wärmeübergang haben. So kann bei sehr kleinen Abmessungen der Kanäle zum Beispiel die Betrachtung eines Fluids als Kontinuum nicht mehr gelten. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle des Fluids muß mindestens einen Faktor 10 ([57]) oder sogar Faktor 1000 ([58]) kleiner sein als der hydraulische Kanaldurchmesser, um die Navier-Stokes-Gleichungen anwenden zu dürfen. Dies heißt, daß die Knudsen-Zahl

$$\text{Kn} = \frac{\lambda_m}{d} \quad (2.20)$$

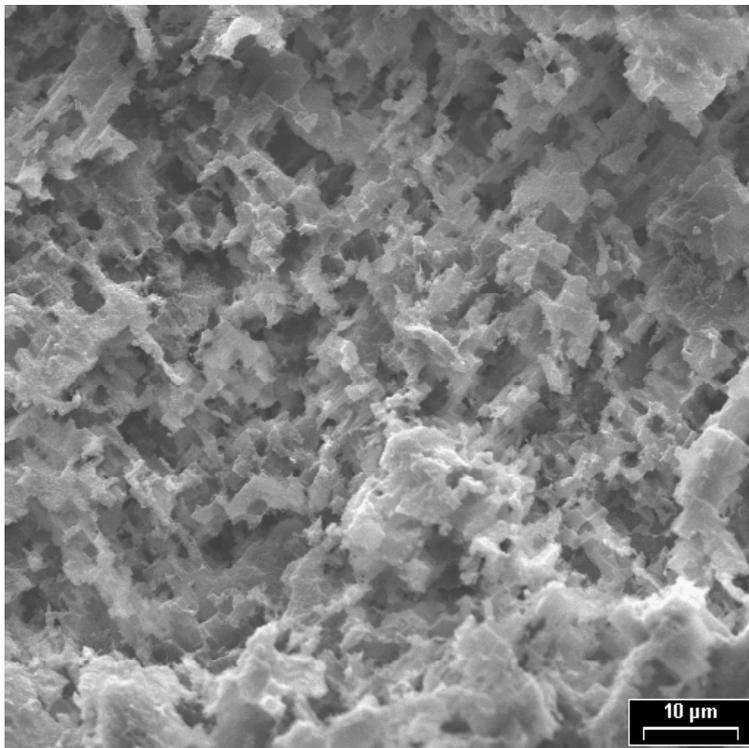
mit dem Kanaldurchmesser  $d$  und der mittleren freien Weglänge  $\lambda_m$  kleiner 0.1 bzw. 0.001 sein muß. Bei Raumtemperatur und 1 bar ist die freie Weglänge von Luft etwa 0.1  $\mu\text{m}$ , was für den Grenzdurchmesser des Kanals also 1 bzw. 100  $\mu\text{m}$  bedeutet. Wird die Temperatur des Reaktors erhöht, so wird dieser Wert noch kleiner. Für die vorliegende Arbeit im Bereich Methanolreformierung wurde aus diesem Grund ein minimaler Kanalquerschnitt von 100 x 100  $\mu\text{m}^2$  gewählt. So ist auch nach dem schärferen Kriterium ein Fluidkontinuum, auch bei zusätzlichen Querschnittsverengungen durch Katalysatorbeschichtung, gegeben.

Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung scheint in Mikrokanälen ebenso verschoben zu sein. Es wird von einem Übergangsbereich bei Reynoldszahlen um 200-700 und von voll ausgebildeter Turbulenz um 400-1500 berichtet [59]. Ebenso beachtenswert erscheinen in diesem Zusammenhang auch die experimentell bestimmten, vergleichsweise hohen Wärmeübergangszahlen und Nusselt-Zahlen in Verbindung mit bekannten Kennzahlen-Korrelationen, die bei makroskopischen Wärmetauschern zur Auslegung angewendet werden [59], [60]. Bei der Verdampfung in Mikrokanälen wird außerdem von Druckfluktuationen und viel schnellerem Wärmetransport berichtet, der auf beinahe spontan verdampfende Flüssigkeitsfilme unter sich vergrößernden länglichen Dampfblasen zurückgeführt wird [61]. Die Schwerkraft verliert für die Kondensation in kleinen Kanälen ebenso an Bedeutung für die mathematische Beschreibung mittels Kennzahlen [62].

Die **Oberfläche** der Kanäle/Stege wird maßgeblich durch das Material und besonders die Technik der Mikrostrukturierung bestimmt. Die Fügetechnik oder die Aufbringung von Funktions-/Katalysator-Schichten in die Kanalstrukturen kann wiederum von der Oberfläche abhängen. Sie kann außerdem die Strömungsform und den Wärmedurchgang aufgrund des hohen Oberflächen-Volumenverhältnisses deutlich beeinflussen

wenn nicht sogar bestimmen. Nach [63] gilt die Haftbedingung für Flüssigkeit sogar in kleinsten Kanälen, d.h. die Geschwindigkeit des Fluids wird bei verschwindendem Abstand zur Kanalwand Null. Liegt eine raue Oberfläche vor, so kann die Strömungsform in den sich bildenden Hohlräumen variieren. Die Auswirkungen auf die Kernströmung sind ungewiß. Turbulenzen oder quasi strömungsfreie Zonen wären denkbar. Ebenso unbekannt ist der Einfluß von elektrostatischem Potential zwischen einer Lösung und der Kanalwand. Die Reichweite elektrischer Doppelschichten kann durchaus im Größenbereich eines Kanaldurchmessers liegen [64].

Sich verändernde Oberflächeneigenschaften sind z.B. häufig in Verbindung mit Aluminium zu finden. Aluminiumoxid wird abhängig vom Legierungsanteil schon bei Raumtemperatur (Al, AlMg3 etc.) gebildet oder bei hohen Temperaturen ausgeschieden (Al-haltige Hochtemperaturstähle). Schlechte Schweißbarkeit, raue Oberflächen bei Ätzungen (siehe Abbildung 2.9) und gute Hafteigenschaften für Beschichtungen sind die Folge.



**Abbildung 2.9:** Oberfläche geätzter Aluminiumfolien (AlMg3)



# Kapitel 3

## Anlagen, Reaktoren und Reaktoridealität

Die wesentlichen Bestandteile der Testanlagen für mikrostrukturierte Methanolreformierungssysteme sind in den folgenden Unterkapiteln zusammengestellt. Dabei wird die Aufteilung in ein System zur Untersuchung von Katalysatoren und ein System zum Test von prototypischen Reformern vorgenommen. Bei beiden Versuchsständen wird kurz auf die Regelung der Prozeßparameter, die Analytik und die Anlagensteuerung eingegangen. Für die Katalysatoruntersuchungen werden außerdem der Aufbau und die Eigenschaften des Versuchsreaktors dargestellt.

### 3.1 Teststand für Katalysatoren in Mikrostrukturen

Abbildung 3.1 zeigt ein Schema und eine Photographie der Anlage zum Test der Katalysatoren auf Mikrostrukturen.

#### 3.1.1 Regelung der Prozeßparameter

Die flüssige **Eduktdosierung** und die Dosierung von Hilfsgasen bzw. Kalibriergasen erfolgte mit Massendurchflußreglern der Firma *Bronkhorst*. Deren Auslegung war durch die Konzeption des Testreaktors vorgegeben. Zwei Regler für einen Volumenstrom von maximal 15 ml<sub>N</sub>/min und ein Regler mit höchstens 500 ml<sub>N</sub>/min Helium-Äquivalent wurden für die Dosierung von Gasen eingesetzt. Diese Ströme konnten direkt mit den bereits verdampften Edukten H<sub>2</sub>O und H<sub>3</sub>COH vermischt werden oder über ein Probenventil pulsformig auf den Reaktor aufgegeben werden. Wasser bzw. Methanol konnte im flüssigen Zustand von 0.2 bis 10 g/h dosiert werden. Der dazu nötige Vordruck auf den flüssigen Edukten, die in voneinander getrennten gasdichten Faltenbalgbehältern vorlagen, konnte mittels eines Stickstoffpolsters, das die Bälge umgab, aufgebracht werden. Dieser Druck wurde wiederum nach einem Master-Slave Prinzip mit einem E7000-Steuermodul und einem Druckregler (beide Fa. *Bronkhorst*) um 2 bar höher als der Reaktionsdruck eingestellt. Um die Behälter entlasten zu können, wurde dauerhaft eine kleine Stickstoffleckage über ein Nadelventil eingestellt. Der Hub der Faltenbälge war auf etwa 250 ml ausgelegt, was den Dauerbetrieb der Anlage entsprechend einschränkte. Befüllt wurden die Faltenbälge mit Flüssigkeit

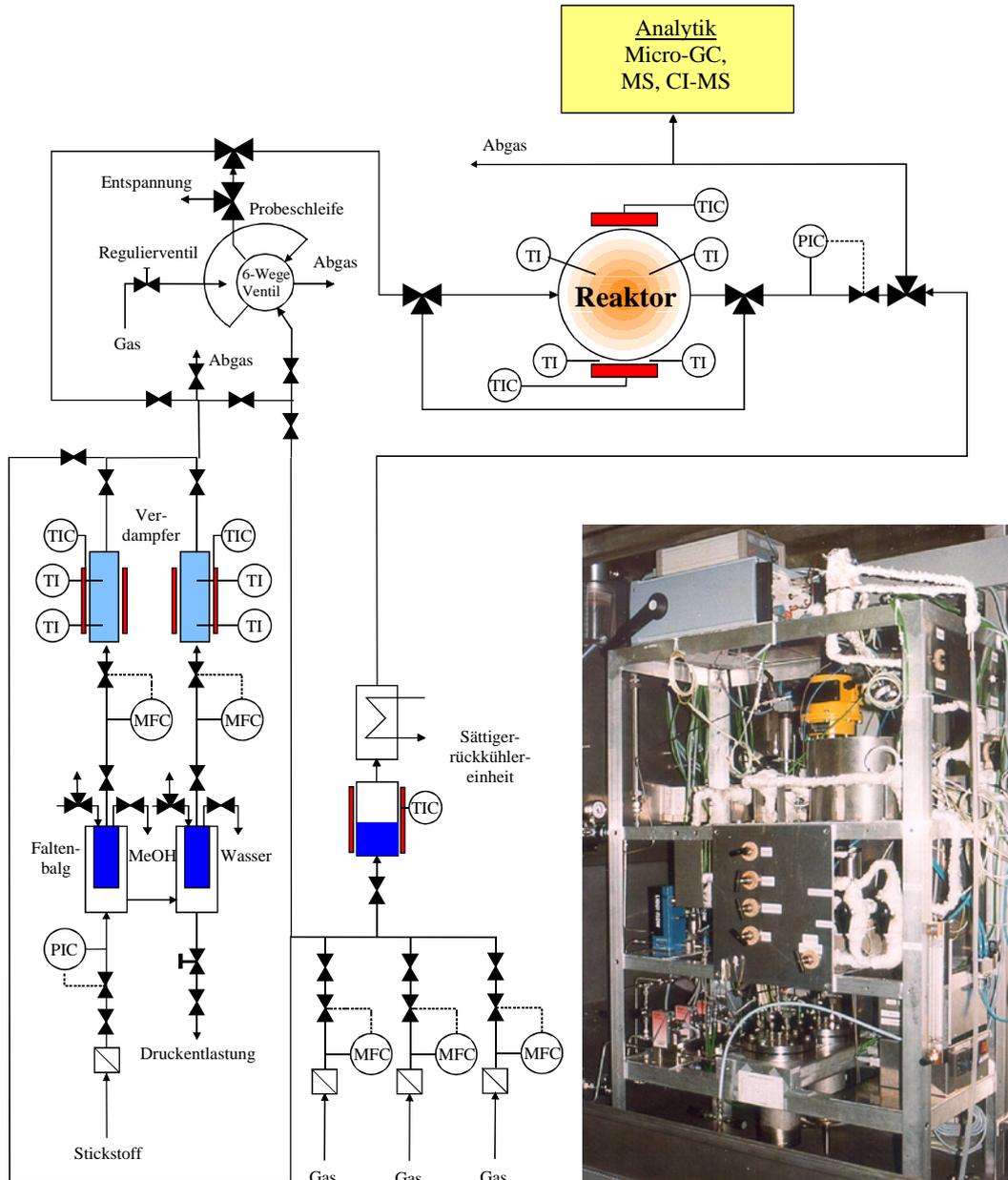
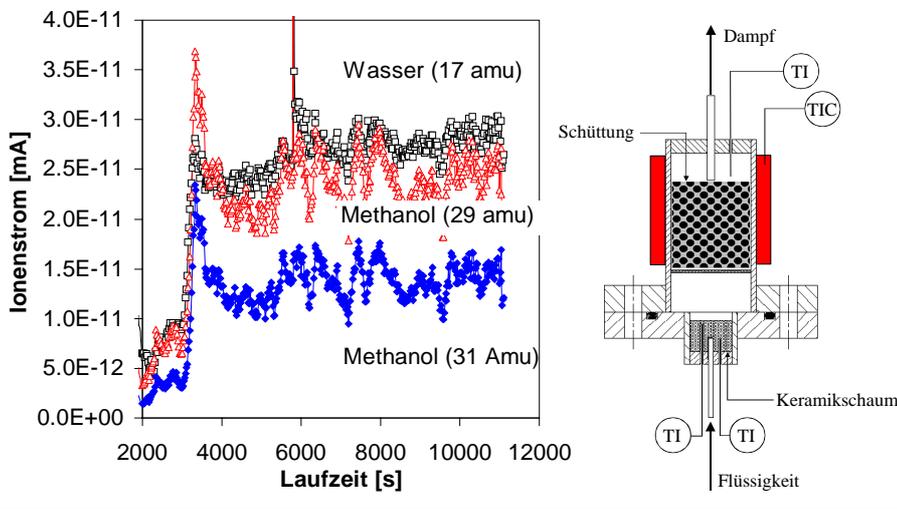


Abbildung 3.1: Teststand für Katalysatoruntersuchungen (Schema u. Photographie)

durch Anlegen eines Unterdruckes im umhüllenden Gasraum.

Der **Phasenübergang** aus der Flüssigkeit erfolgte bei den Edukten Wasser und Methanol nach der Dosierung in eigens für den geringen Massenstrom entworfenen Verdampfern. Abbildung 3.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Verdampfer und die Verdampfungskonstanz bei gleichzeitiger Dosierung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{COH}$  bei 3 bar Reaktionsdruck (Standarddruck für Katalysatoruntersuchungen). Dabei sind die Ionenströme des Masse/Ladungsverhältnisses (m/e) 17, 29 und 31 atomic mass units

(kurz: amu, Messung mit dem in Unterkapitel 3.1.3 beschriebenen Massenspektrometer) in Intervallen von 20 s gegen die Versuchsdauer aufgetragen.



**Abbildung 3.2:** Verdampfungskonstanz ab Versuchsbeginn gegenüber Zeit; Prinzipskizze der Verdampfer

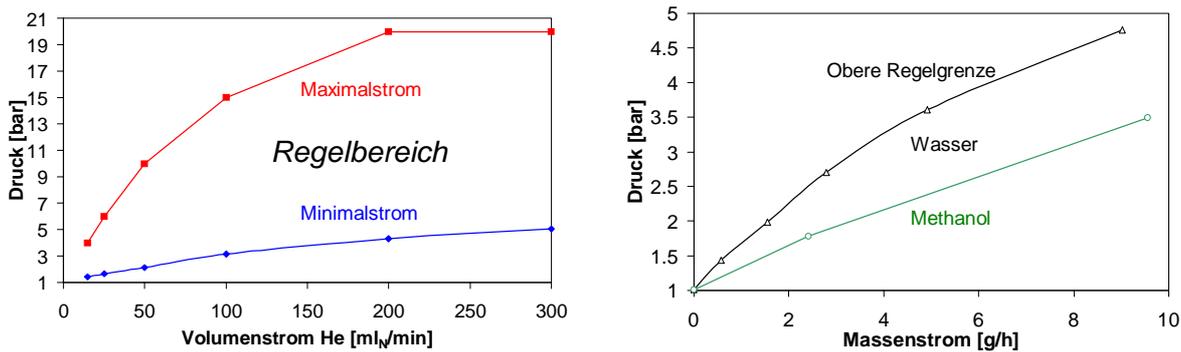
Dabei ist deutlich zu erkennen, daß zunächst etwa 2 Stunden Anfahrzeit benötigt werden, bis sich das System eingeschwungen hat. Danach beträgt die Schwankung durch Unregelmäßigkeiten in der Verdampfung etwa 10 % (Methanol bei 31 amu) bzw. 5 % (Wasser bei 17 amu) des eingestellten Massenstromes. Positive Auswirkung auf die Konstanz des Eduktflusses hatten dabei die folgenden Gesichtspunkte beim Aufbau der Verdampfer: ausschließliche Beheizung des Dampfraumes mit integrierter Schüttung; Temperaturerfassung an der Schaumkeramik (dort erfolgte die Verdampfung) sowie an der sehr dünnen Kapillare (Flüssigkeitszufuhr); direkter Kontakt von Schaumkeramik und Kapillare.

Der maximal einstellbare Volumenanteil des Dampfgemisches betrug etwa 50 Vol.-%, da bei zu geringem Anteil an Trägergas keine vernünftige Druckregelung möglich war.

Die **Druckregelung** erfolgte entsprechend dem Fließbild bis zu einem Reaktordruck von 20 bar mit einem Druckaufnehmer der Firma *Haenni* für maximal 200°C Einsatztemperatur und einem Regelventil der Firma *Kaemmer*. Aufgrund des Strömungswiderstandes ( $K_V$ -Wert) dieses Regelventils ergaben sich Limitierungen bezüglich der durchsetzbaren Volumenströme bzw. einstellbaren Drücke. Diese sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Bei hohen Drücken und kleinen Volumenströmen mußte das Ventil zwischenzeitlich komplett schließen, was zu Pulsationen führte, und bei ganz geöffnetem Ventil war der Strömungswiderstand zu hoch, um eine für Versuche ausreichende Dosiermenge ohne Druckanstieg fließen zu lassen.

Zur **Kalibration** der Analytik wurden Prüfgase und Gasgemische über die Masendurchflußregler dosiert bzw. ein mit Dampf gesättigter Gasstrom über den Sättiger erzeugt. Der Dampfgehalt wurde dabei über die Dampfdruckkurve von Methanol bzw. Wasser bestimmt. Die Analytik diente dann wiederum zur Kalibration der Flüssigkeitsregler, da der kleine Massenstrom nicht genügend genau gravimetrisch bestimmt werden konnte.

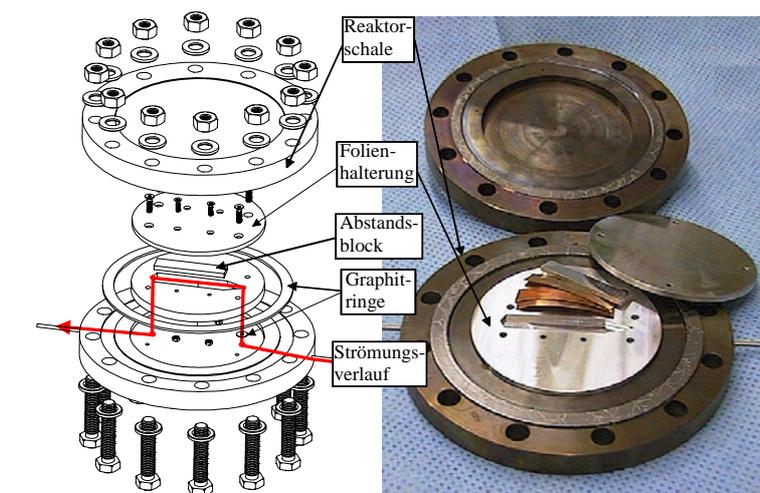


**Abbildung 3.3:** Grenzen bezüglich Druck und Volumenstrom für Helium (links) bzw. Umrechnung auf maximalen Massenstrom (ohne Berücksichtigung von Trägergas) an Methanol oder Wasser (rechts) aufgrund des Regelventils in der Katalysator-Testanlage

### 3.1.2 Reaktorkonzept und Strömungsverhalten

Für die Versuche zum Katalysator-Test bezüglich Aktivität, Selektivität und Alterungsverhalten, der Ermittlung von Einflußparametern bei stationären Betriebszuständen auf die gewünschte Ausbeute an Zielprodukten sowie die Aufnahme der Daten zur Modellierung der Reaktion wurde ein spezieller Testreaktor gebaut. Dieser sollte einen leichten Austausch des Katalysators auf Mikrostrukturbasis erlauben, möglichst totvolumenarm sein, möglichst geringen Bypass haben und dabei nur eine geringe Anzahl beschichteter Folien enthalten. Nur so konnten Isothermie und ein aus praktischer Sicht geringer Präparations-/Folienherstellungsaufwand gewährleistet werden.

Abbildung 3.4 zeigt den **Aufbau des Reaktors**, der aus den Teilen Reaktorschale und Folienhalterung sowie einem Abstandsblock besteht.



**Abbildung 3.4:** Testreaktor für Katalysatoruntersuchungen im Schema und Photographie

Um eine möglichst geringe katalytische Aktivität der druckfesten Schale gewährleisten zu können, wurde diese aus Stahl 1.4922 (X20CrMoV121) gefertigt. Dieser wasserstoffbeständige Stahl ist stark chromhaltig (12 Gew.-%), ist daher rostarm bei

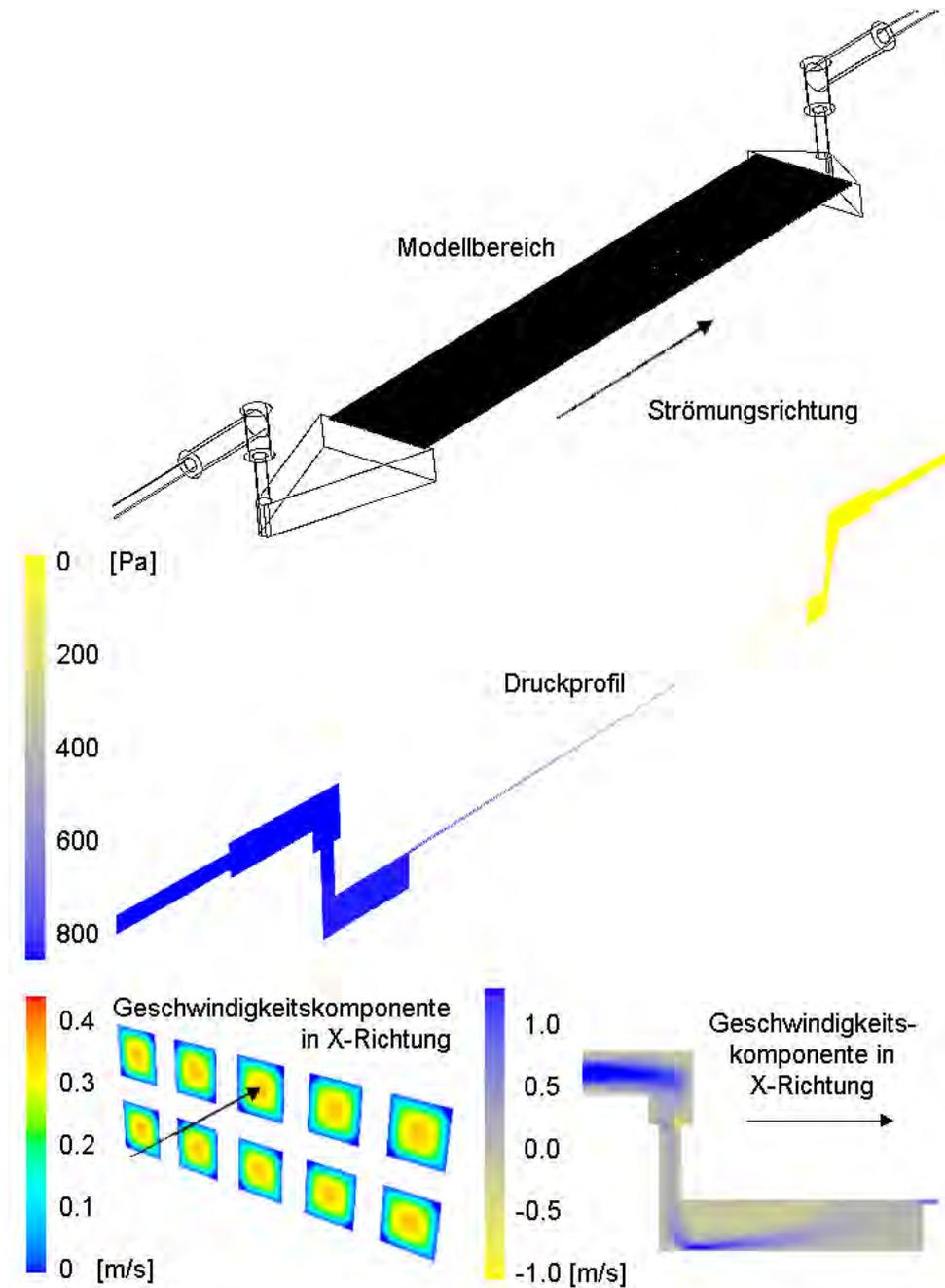
Temperaturen bis 300°C und enthält wenig katalytisch aktives Nickel (< 0.5 Gew.-%). Da sich dieser Werkstoff nicht gut bearbeiten läßt, wurde für die eigentliche Katalysatorhalterung und den paßgenauen Abstandsblock eine AlMg3-Legierung verwendet. Gedichtet wurde der Reaktor gegenüber Umgebung mit einem Graphitring. Zwischen der Reaktorschale und der Katalysatoreinlage wurde ebenfalls mit kleinen dünnen Graphitringen gegen einen möglichen Bypass abgedichtet. Bei der Katalysatorhalterung, d.h. zwischen den einzelnen Aluminiumplatten und auch den Folien, wurde rein metallisch gedichtet (Bypassuntersuchungen mit und ohne Beschichtung siehe Kapitel 4.8). Im Blindtest des gesamten Reaktors unter Reaktionsbedingungen war kein CO<sub>2</sub> meßbar. Maximal 0.018 Vol.-% CO sowie Spuren an Dimethylether wurden gefunden.

Die **Beheizung des Reaktors** wurde über zwei speziell an die Reaktorschale angepaßte Heizscheiben bewerkstelligt, in deren Inneren je ein Heizband als Spirale gewickelt wurde, um eine über die Fläche gleichbleibende Leistungsdichte übertragen zu können. Die Regelung der Scheiben erfolgte separat. Die Überprüfung der Temperaturverteilung konnte in radialer Richtung zwischen den Heizungen und der Reaktorschale in einer Nut und am Gasein- sowie Gasaustritt der Folien vorgenommen werden. Prinzipiell war von einem Temperaturgradienten der Heizung zur Folie von etwa 12 K (nahezu konstant zwischen 200 und 300°C) auszugehen. Die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt der Folie war maximal 1 K. Dies galt auch für die Messung entlang der Nut (0.5 cm - Schritte) in den Heizscheiben.

Die **Foliengeometrie** wurde entsprechend Überlegungen zur Leistung pro Volumen/Gewicht eines späteren Reformers und aus Gründen der Fertigung wie folgt festgelegt (siehe auch Kapitel 9.1.4): 1 bis 4 Mikrostrukturfolien und mindestens eine unstrukturierte Deckfolie der Dicke 0.15 mm, einer Länge von 64 mm und einer Breite von insgesamt 14 mm konnten in den Reaktor eingelegt werden. Höhenunterschiede bei einer unterschiedlichen Anzahl an Mikrostrukturfolien wurden dabei mit unstrukturierten Folien ausgeglichen. Der Gesamtstapel bestand immer aus 5 Folien. Die Standardgeometrie der Struktur hatte 80 Kanäle pro Folie mit 100 x 100 µm<sup>2</sup> Kanalquerschnitt und 50 µm Steg zwischen den Kanälen.

In Abbildung 3.5 sind anhand einer **Strömungssimulation** mit dem Programmpaket FLUENT<sup>©</sup> die **Geschwindigkeitsverteilungen** und das Druckprofil im Reaktor bei einer Befüllung mit 2 Folien (Standard bei Katalysatortests) unter der Voraussetzung laminarer Strömung dargestellt. Als Randbedingungen für die Rechnung wurden wieder relevante Betriebsparameter gewählt. In diesem speziellen Fall wurden 3 bar, 250°C, 30 Vol.-% Wasser- und 10 Vol.-% Methanoldampf und ein Trägergasfluß von 20 ml<sub>N</sub>/min Helium gewählt. Auch wenn im Ein- und Auslauf Rückströmungen auftreten, so ist dennoch, aufgrund des dominierenden Druckverlusts in den Kanälen gegenüber den Verteilerzonen, der Volumenstrom pro Kanal gleich. Die Gleichverteilung ist insbesondere deswegen wichtig, da nur dort der Katalysator vorliegt.

**Experimentell** wurde darüber hinaus in Verbindung mit einer **Sauerstoffpulsmarkierung** über die Probenschleife bei einem Fluß von 200 ml<sub>N</sub>/min Helium und dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Massenspektrometer die Idealität der Katalysator-



**Abbildung 3.5:** Simulationsergebnis der Strömung im Testreaktor bei 3 bar, 250 °C , 30 Vol.-% Wasser- und 10 Vol.-% Methanoldampf und einem Fluß von 20 ml<sub>N</sub>/min Helium als Inertgas

folien in Bezug auf das **Verweilzeitverhalten** untersucht. Dabei wurde die Antwortfunktion des Reaktors ohne Folien und mit Folienfüllung aufgenommen. Aufgrund der Meßunsicherheit, hervorgerufen durch die Kapillare des Massenspektrometers, konnte jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den Signalen festgestellt werden. Gleiches gilt für den Vergleich der Antwortfunktionen von Reaktor und Reaktorbypass.

Eine entsprechende Auswertung nach

$$\Delta\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma_{t,Reaktor}^2 - \sigma_{t,Bypass}^2}{(\bar{t}_{Reaktor} - \bar{t}_{Bypass})^2} = \frac{2}{Bo} \quad (3.1)$$

wodurch üblicherweise die Bodensteinzahl von Reaktoren unter Abzug der Effekte durch die Rohrleitung bestimmt (siehe auch [65]) wird, ergab eine Bodensteinzahl von 1.3 mit einer Abweichung von 44! Da diese Untersuchung also experimentell mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht aussagekräftig war, wurden zu diesem Zweck weitere Berechnungen und Simulationen durchgeführt.

Bei der **Berechnung der Bodensteinzahl für einen Einzelkanal mit bekannten Gleichungen aus Rohrreaktoren** [65] ergeben sich folgende Werte für den oben gewählten Betriebszustand (Hauptprodukt Wasserstoff diffundiert im Eduktgemisch):

$$Re = \frac{\bar{u}d_{hydraulisch,Kanal}}{\frac{\eta}{\rho}} = 0.7 \quad (3.2)$$

mit  $D_{H2,Gemisch} = 8.4 * 10^{-5} \frac{m^2}{s}$

$$Sc = \frac{\nu_{Gemisch}}{D_{H2,Gemisch}} = 0.37 \quad (3.3)$$

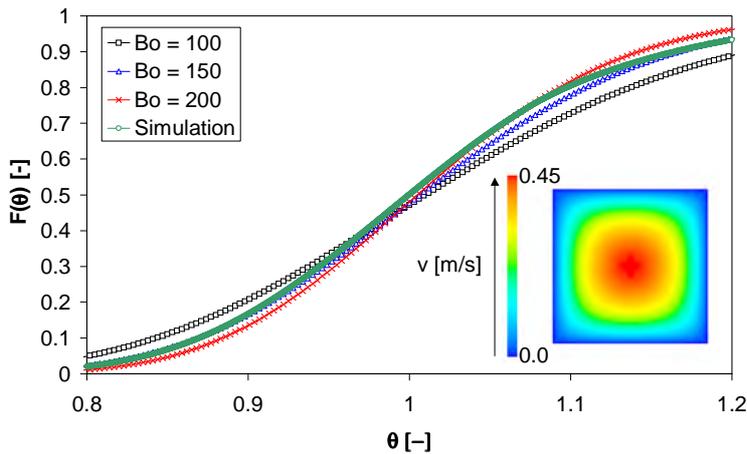
$$Pe_{ax} = \frac{1}{\frac{1}{ReSc} + \frac{ReSc}{192}} = 0.260 \quad (3.4)$$

und damit

$$Bo = Pe_{ax} \frac{l_{Kanal}}{d_{hydraulisch,Kanal}} = 166. \quad (3.5)$$

Die Randbedingungen  $0.23 < Sc < 1000$  und beidseitig offenes System bezüglich Dispersion für die Anwendbarkeit dieser Gleichungen sind gegeben. Nur die Reynoldszahl, die eigentlich  $1 < Re < 2000$  sein sollte, liegt im Grenzbereich. Die einzelnen Kanäle könnten also jeweils nach dem Kriterium  $Bo > 100$  als Reaktoren mit Pfropfenströmung betrachtet werden.

Die **Simulation der Aufgabe einer Sprungfunktion mit Wasserstoff** in einem Einzelkanal in das Eduktgemisch (laminare Strömung) lieferte die in Abbildung 3.6 dargestellte, auf die hydrodynamische Verweilzeit normierte Antwortkurve F am Kanalausgang. Diese wurde durch Integration der Verweilzeitverteilung E nach dem Dispersionsmodell mit verschiedenen Bodensteinzahlen angenähert (siehe Grenzkurven in Abbildung 3.6). Die F-Kurve liegt zwischen den dargestellten Kurven für  $Bo = 150$  und  $200$ . Somit ist auch das Kriterium  $Bo > 100$  nach der Simulation



**Abbildung 3.6:** Kurvenverlauf für die Antwortfunktion  $F$  der Simulation einer Sprungmarkierung mit Wasserstoff in einem Einzelkanal des Testreaktors und dazu angenäherte Grenzkurven mittels des Dispersionsmodells; außerdem Geschwindigkeitsverteilung im Einzelkanal (Querschnitt)

erfüllt.

An dieser Stelle soll dazu auch auf weitere Simulationen verwiesen werden ([66]), aus denen ähnliches hervorgeht. Auch dort wurde für Gase eine laminare Strömung in Mikrokanälen betrachtet und der Schluß gezogen, daß aufgrund der kurzen Diffusionswege in Mikrokanälen die Verweilzeitverteilung sehr eng ist und somit eine Pfropfenströmung angenommen werden kann.

Ein weiteres **Idealitätskriterium** speziell auch für Wandreaktoren ist üblicherweise eine **vernachlässigbare Einlaufströmung**, d.h. die Länge der Reaktoren muß viel größer sein als der Durchmesser. Da bei allen Versuchen mindestens 12 mm Folienlänge und maximal 0.1 mm Kanaldurchmesser verwendet wurden (Betrachtung der Kanäle als Einzelreaktoren), ist das Kriterium  $l_{Reaktor}/d_{Reaktor} > 100$  erfüllt. Dies belegten auch Rechnungen entsprechend konventioneller Abschätzungsmethoden aus dem VDI-Wärmeatlas für Wärmeübergang und Stofftransport. Im ungünstigsten Fall sind die Einlaufstrecken immer noch kleiner als 1 mm. Einen ähnlichen Sachverhalt lieferte die bereits oben erwähnte Simulation, bei der eine hydrodynamische Einlaufstrecke in der Größenordnung des Kanaldurchmessers ermittelt wurde. Aufgrund der in Reaktorlängsachse wegen der Rechenzeit gering gewählten Gitterauflösung für die Simulation ist jedoch kein genauer Wert für die Einlaufstrecke bekannt.

### 3.1.3 Analytik

Als Standardanalytik stand für die Katalysatortests ein **MICRO-Gaschromatograph** (M-GC) der *Fa. Chrompack* (jetzt zugehörig zu *Varian Inc.*) zur Verfügung. Das System war bis 110°C im Einlaß beheizbar, um auch den Dampf analysieren zu können und verfügte über eine Pumpe, die die Probe aus dem Gasstrom an einem T-Stück absaugte. Das Gerät besaß zwei Kanäle, die nicht separat mit Trägergas versorgt werden konnten. Als Trägergas wurde Helium gewählt, da so die Empfindlichkeit für geringe Mengen CO, Dimethylether und die meisten Komponenten zufriedenstellend war. Nachteil in dieser Einstellung war jedoch, daß Wasserstoff nur in gewissen Grenzen meßbar war. Erst ab 8 Vol.-%  $H_2$  war der zu integrierende Peak negativ (Peakinvertierung) und für Werte ab 25 Vol.-% Wasserstoff

war die Regelelektronik des WLD bereits überlastet, d.h. die Signalhöhe wurde begrenzt.

Kanal 1 bestand aus einer Probenschleife, einer 10 m Poraplot Q - Säule und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Analyse von CO<sub>2</sub>, Methanol, H<sub>2</sub>O und DME bzw. H<sub>3</sub>C-O-CHO . Kanal 2 unterschied sich nur durch eine Molsieb 5Å - Säule mit 5 m und diente zur Bestimmung der Permanentgase wie Wasserstoff, Stickstoff, O<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. Die Zahl der Analysen in Folge auf Kanal 2 war auf etwa 10 Stück begrenzt. Danach mußte ein Ausheizen der Säule bei 180°C (Maximaltemperatur M-GC) für mind. 5 h erfolgen, um die Trennung der Substanzen zu gewährleisten.

Beide Säulen wurden mit einer Temperatur von 110°C betrieben um Kondensation bei ausreichender Trennleistung zu vermeiden. Temperaturrampen waren systembedingt nicht möglich. Die Analysendauer betrug 1.5 min (mit Probenahme 2 min) bei einem Trägergasvordruck 1.45 bar (Kanal 1) und 1.15 bar (Kanal 2). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software Maitre 1.5 von *Chrompack*.

Für die Pulsversuche bzw. auch Versuche zur temperaturprogrammierten Oxidation und Reduktion wurde ein **Quadrupolmassenspektrometer** Prisma QMS 200 der Firma *Balzers* eingesetzt. Die Probenahme erfolgt über eine beheizte Quarzkapillare von 1 m Länge. Die Auswertung der Signalintensitäten erfolgt über Helium als internen Standard.

### 3.1.4 Anlagensteuerung

Die Anlage für Folientest wurde zum Teil per Hand betrieben und Temperaturrampen des Reaktors über die Regler realisiert. Die Ist-Temperaturen wurden in diesem Fall mittels einer einfachen AD-Wandlung und eines Programms, entwickelt unter Lab-View, erfaßt. Für die Erstellung der notwendigen Daten für eine Kinetik wurde dieses Programm um weitere Steuerfunktionen (MFC, Verdampfertemperatur etc.) und eine Skriptsteuerung erweitert.

Da die Daten von Analytik und Anlagensteuerung wegen der Software Maitre auf zwei getrennten Rechnern erfolgen mußte, wurden vor und während des Versuchsbetriebes die Rechnerzeiten abgeglichen. Für die Zusammenführung großer Datenmengen wurde ein Auswerteprogramm entwickelt.

## 3.2 Teststand für Mikrostrukturapparate

Im Gegensatz zum Teststand für Katalysatoruntersuchungen wurde für diese Anlage die Zielrichtung nicht auf Erfassung von Daten zur Erstellung einer Kinetik gelegt, sondern auf möglichst große Flexibilität bezüglich des Einbaus verschiedener Reaktoren, deren Optionen zur Beheizung sowie instationärer Fahrweise dieser Reaktoren bzw. dynamischer Messung der Produktgase.

### 3.2.1 Regelung der Prozeßparameter

Abbildung 3.7 zeigt das Fließbild des Teststandes mit den beiden Optionen zur Beheizung und zwei verschiedenen Analysegeräten.

Die **Dosierung der Edukte** Wasser und Methanol erfolgte über je zwei unterschiedlich dimensionierte Pumpen der Baureihe Primus M205 (maximal 200 ml/h und 2 l/h, *Alldos Dosiertechnik*) mit den entsprechenden Sicherheitseinrichtungen, wie Überströmventil und Druckhalteventil. Über einen längeren Zeitraum konnten die Dosiermengen mit Hilfe von Waagen unter den 5 l Vorlagebehältern mit einer Anzeigegenauigkeit von 1 g bestimmt werden. Pulsationsdämpfer in beiden Dosierlinien sorgten für einen stabilen Zustrom in den Verdampfer.

Der **Verdampfer** bestand aus einer Düseneinheit mit je einer Düse für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{COH}$  sowie einer Eintrittsöffnung für Argon (Inertgas) und zwei Heizzonen zur Verdampfung des Gemisches. Wie sich zeigte, mußten 200 ml<sub>N</sub>/min Hilfsgas zugegeben werden, um einen stabilen Zustand zu erreichen. Dies bedeutete, daß maximal 5 Vol.-% des Gesamtstromes aus Argon bestanden.

Die **Reaktorbeheizung** konnte auf elektrischem Wege (maximal 6 Regler) oder über die Wärmekopplung mit einer Totaloxidation (z.B. Umsetzung von synthetischem Anodenoffgas) erfolgen. Im Gegensatz zum Katalysator-testsystem war bei Normaldruck eine Umschaltung auf Bypass ohne starke Auswirkung auf die Verdampfung möglich.

Der **Druck im Reformierungssystem** konnte wie in Kapitel 3.1.1 geregelt werden, wobei das Druckregelventil über einen Bypass umgehbar war.

Der Gesamtstrom wurde für die **Analyse** mit einem konstanten Argonstrom vorverdünnt, wobei in der Regel der Hauptstrom (je nach Analytik und Gesamtstrom) über die Kondensationseinheit für nicht umgesetzte Edukte, bestehend aus einem Doppelrohrwärmetauscher und einem Kühlaggregat, geleitet wurde. Zur Kalibration der Analytik wurden eine Sättigereinheit und Prüfgase verwendet.

### 3.2.2 Analytik

Zur Analyse standen ein Gaschromatograph 6890 (GC) der Firma *Agilent* mit Chemstation Software sowie eine Massenspektrometereinheit (CI-MS) mit chemischer Ionisation der Massen  $> 4$  amu und dazugehöriger Software der Firma *V+F* zur Verfügung.

Im **GC** wurde die Trennung der Substanzen durch eine Schaltung von Poraplot Q- und ausblendbarer Molsieb 5Å - Kapillarsäule durchgeführt. Dabei wurden im Rahmen des Analysenprogramms zunächst auf der Poraplotsäule die Permanentgase von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{COH}$  bei 100°C abgetrennt und auf die Molsiebsäule geschickt. Die Permanentgase wurden dann auf der Molsiebsäule geparkt, d.h. diese Säule wurde ausgeblendet. Während einer Temperaturrampe auf eine Endtemperatur von 200°C wurden die verbleibenden Substanzen auf der Poraplotsäule aufgetrennt und am Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert. Danach wurde die Temperatur wieder auf 100°C erniedrigt und die Molsiebsäule wieder in den Trägergasstrom des Gaschromatographen zugeschaltet. Dann erfolgte die Trennung von Wasserstoff und CO. Um die geringen Mengen an Kohlenmonoxid quantifizieren zu können, wurde in

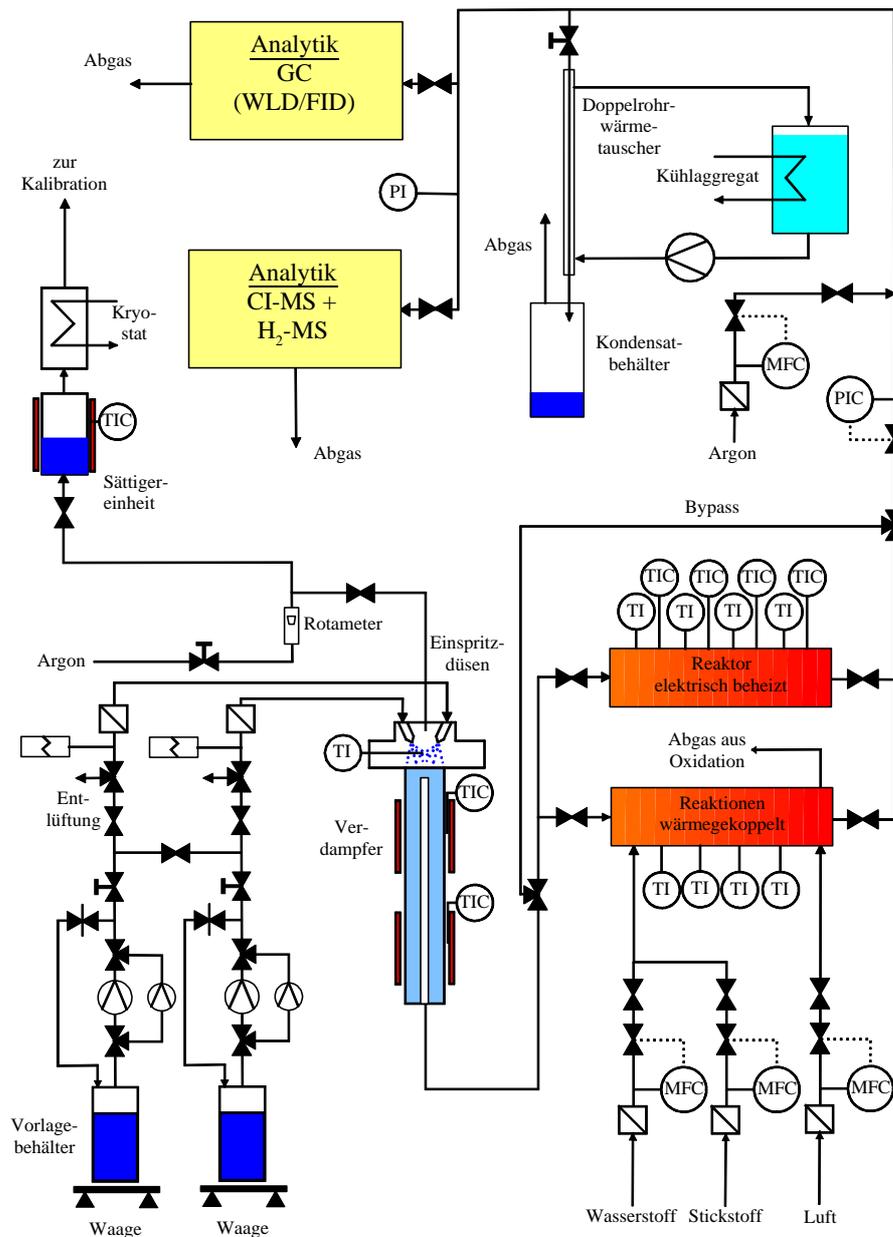
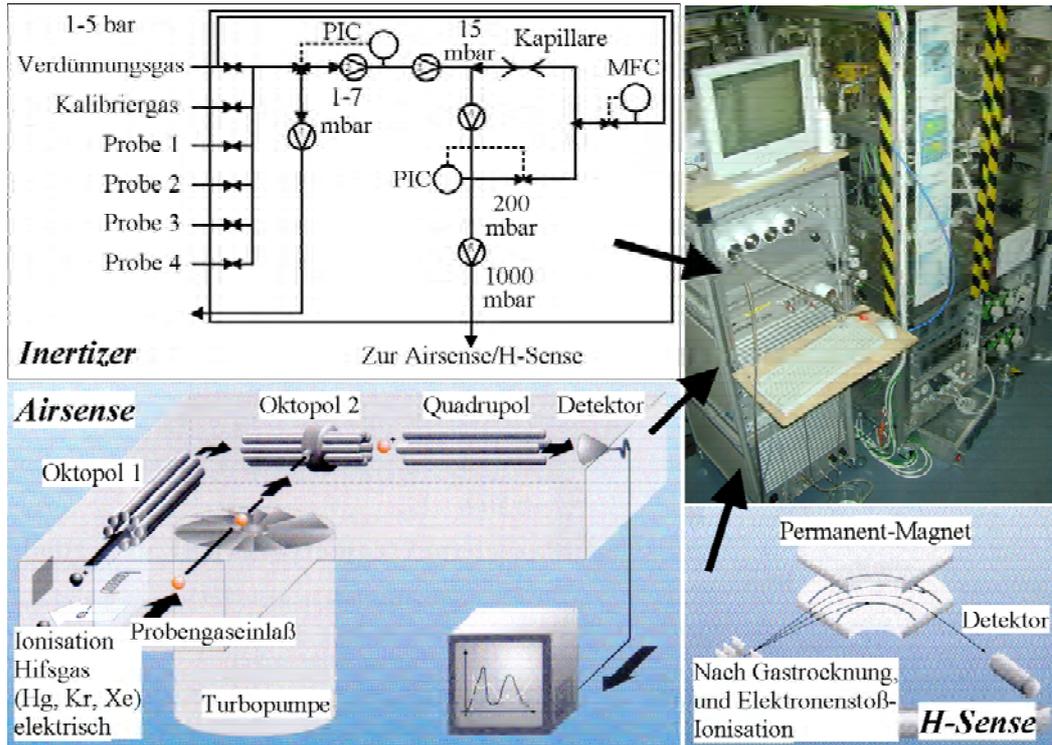


Abbildung 3.7: Fließbild des Teststandes für Mikrostrukturapparate

dem entsprechenden Zeitfenster der Analyse zusätzlich eine Methanisierungseinheit und ein Flammenionisationsdetektor (FID) in Reihe am Ausgang des WLD zugeschaltet. Insgesamt belief sich die Laufzeit einer Analyse damit auf 19 Minuten.

Für die dynamische Erfassung von Produktkonzentrationen wurde das **CI-MS** herangezogen, welches aus insgesamt drei Teilen besteht: einer Verdünnungseinheit (Inertizer), der Airsense 2000 (Ionisierung für Substanzen > 4 amu auf chemischem Wege) und der H-Sense 2000 zur Analyse von Wasserstoff oder Helium. In Abbil-



**Abbildung 3.8:** CI-MS-Einheit mit Anlage im Hintergrund; Prinzipskizzen der Funktionsweise der Einzelkomponenten

Abbildung 3.8 ist die Gesamteinheit des CI-MS (Anlage im Hintergrund) dargestellt. Prinzipskizzen der Funktionsweise der Einzelkomponenten ergänzen die Abbildung.

Hauptaufgabe des Inertizers ist die eingangsdruckunabhängige Bereitstellung des Probengasstroms zu den beiden Massenspektrometer-Teileinheiten. Über die Membranpumpe 1 wird ein großer Volumenstrom am Verteilerventil im Bypass abgezogen, damit die Totzeit, resultierend aus dem Abstand zwischen Meßstelle und Analysengerät, für die Messung nicht zu groß wird. Pumpstufe 2 erniedrigt am anderen Ausgang des Verteilerventils den Druck auf 1-7 mbar je nach eingangsseitigem Druck. Die Einstellung des Verteilerventils wird wiederum über den Druck vor Pumpstufe 3 und nach Pumpstufe 2 geregelt. Zwischen Pumpstufe 3 und 4 wird über eine Kapillare ein kleiner Verdünnungsgasstrom aufgegeben und so der Druck auf 15 mbar angehoben. Schließlich wird noch über eine Druckregleinheit (vor Pumpstufe 5) der Absolutdruck auf 200 mbar erhöht, wobei das Verdünnungsverhältnis Inertgas-Probe auf bis zu 30:1 vom Benutzer eingestellt werden kann. Die letzte Druckstufe dient außerdem der Erhöhung des Gasdruckes auf Atmosphärenbedingungen.

In der Airsense werden zunächst Hilfsgase (Hg-Dampf, Xenon oder Krypton) über Elektronenstoß ionisiert und entsprechend über das Oktopol 1 selektiert und gebündelt. In Oktopol 2 treffen dann die Hilfsgasionen auf den Probengasstrom und es findet ein Ladungsaustausch statt. Das Oktopol dient quasi als Reaktionskammer. Je nach Hilfsgas wird also ein unterschiedliches Energieniveau zur Ionisierung verwendet ( $Hg^+$  10.45 eV,  $Xe^+$  12.2 eV,  $Kr^+$  13.99 eV), so daß bei richtiger Wahl des Hilfsgases

nur spezielle Gase aus dem Probenstrom ionisiert werden bzw. nur wenig Fragmentionen erzeugt werden. Eine Überlagerung im Massenspektrum von verschiedenen Spezies kann so vernachlässigbar sein. Quadrupol und Detektor entsprechen im wesentlichen den Teilen eines Quadrupolmassenspektrometers, d.h. Selektion der Probengasionen nach  $m/e$  (Masse/Ladungsverhältnis) im Quadrupol und Detektion der Ionen in einem Channeltron (Vervielfältigung der beim Auftreffen der Ionen am Detektor frei werdenden Elektronen und dadurch Messung eines Stromflusses).

Die separate Einheit H-Sense stellt ein eigenständiges Massenspektrometer dar. Bevor eine Elektronenstoßionisation des Probengases erfolgt, wird der gesamte Probengasstrom entfeuchtet. Die Massenselektion erfolgt über Permanentmagnete (Sektorfeld), wobei nur die Detektion von Wasserstoff und Helium bzw. deren Isotope möglich ist.

Die gewählten **Einstellungen für die Bestimmung der Konzentration der Produktkomponenten im CI-MS** ergaben sich für die Applikation Methanolreformierung aus Vorversuchen. Die Verdünnung im Inertizer wurde mit 1:20 relativ hoch gewählt, um möglichst schnelle Ansprechzeiten für die Dämpfe zu gewährleisten. Die Adsorptionsneigung von Methanol und Wasser in der Airsense-Einheit war deutlich zu sehen. Das Probeneinlaßventil in die Airsense wurde auf einer Skala mit 1.2 (geschlossen) - 6 V (ganz offen) bei 3 V festgelegt, da so eine gute Stabilität der Kalibrierfaktoren gewährleistet war. Die H-Sense wurde mit der Option „Pressure Low“ betrieben, d.h. das Probeneinlaßventil wurde wegen hoher zu erwartender Wasserstoffkonzentrationen nur gering geöffnet. Tabelle 3.1 gibt Aufschluß über die Kalibrierfaktoren von H-Sense und Airsense nach

$$[\text{Kalibrierfaktor}] = \frac{\text{ppm bzw. Vol.-%}}{\frac{\text{Counts}}{\text{s}}} 1000 \quad (3.6)$$

mit den gewählten  $m/e$ -Verhältnissen sowie Überlagerungen. Aufgelistet sind außerdem die Meßzeit pro  $m/e$  (Meßdauer steigt bei geringerer Ionendetektion pro Zeit, Rauschen wird geringer mit steigender Meßdauer), Auflösung (100 = Massenpeak sehr schmal, 0 = Massenpeak breit) und Bemerkungen.

Für die Ionisierung wurde ein Gemisch aus Xenon und Krypton verwendet, da Kohlendioxid nur so ausreichend zu ionisieren ist. Daraus resultierte, daß Methanol ebenso wie DME stark fragmentierte. Diese Fragmentierung wirkte sich jedoch positiv aus, da Methanol auf  $m/e = 32$  und  $31$  amu typischerweise durch ein hohes Grundsignal (Sauerstoff) überlagert wurde. In jeglicher Einstellung ergab sich ein für den Detektor schädliches, zu hohes Signal ( $> 200000$  Counts/s). Die Interferenz des Kohlendioxids (Isotopenverbindung mit  $^{17}\text{O}$ ) auf dem DME-Signal mit  $m/e = 45$  amu fiel wegen der schlechten Ionisierbarkeit des  $\text{CO}_2$  nur gering aus. Etwas abwegig erscheint auf den ersten Blick die Messung des Wassersignals auf  $m/e = 20$  amu (Isotopenverbindung), was aber aufgrund des hohen Signals des Massenspektrometers bei 18 amu ebenfalls notwendig war.

Molekül	m/e [amu]	Kalibrierfaktor [1000{Konz}]/(C/s)]	Meßzeit [s]	Auflösung [-]	Bemerkung
H <sub>2</sub>	2	27.17	-	-	H-Sense
H <sub>3</sub> COH	29	7.5191e-2	0.1	100	Fragment
CO	28	4.09721e-2	0.3	100	
CO	29	6.70201e-3	0.3	100	Interferenz
CO <sub>2</sub>	44	1.35407e-2	0.1	100	
DME	45	7.32747	0.4	100	ppm !
DME	44	1.09862e-2	0.4	100	Interferenz
H <sub>2</sub>	-	2.5011378	-	-	Analogsignal
H <sub>2</sub> O	20	3.68554	0.4	90	Isotop

**Tabelle 3.1:** Moleküldetektion in H-Sense und Aircense; m/c, Kalibrierfaktor, Meßdauer, Auflösung und Bemerkungen; Meßdauer pro Zyklus 1.9 s.

### 3.2.3 Anlagensteuerung

Die Steuerung der Anlage erfolgte für die Eduktströme Methanol und Wasser per Hand. Druck, Gasflüsse und Temperaturen konnten mit Hilfe eines entwickelten LabView-Programms überwacht und gestellt werden. Dabei gab es zwei Optionen: Elektrische Beheizung über einen Hauptregler mit davon abhängigen Reglern oder getrennt steuerbare Einzelregler. Erstere Variante wurde für Sprünge im Temperaturniveau bei möglichst isothermer Temperaturführung verwendet (ohne Verzögerung durch manuelle Eingabe). Ein Zeitabgleich auf den Rechnern des GC, des CI-MS und der Anlagensteuerung erlaubte den Vergleich und eine Zusammenführung der Daten wiederum über ein LabView-Programm.

# Kapitel 4

## Beschichtungsverfahren von Mikrostrukturen mit Katalysator

Wie bereits in der Einleitung der Arbeit angedeutet, ist ein zentraler Gesichtspunkt beim Bau von Mikrostrukturreaktoren die Applikation des Katalysators in die Mikrokanäle (50  $\mu\text{m}$  bis 1 mm).

Dabei kann der Katalysator im unteren Größenbereich bis etwa 300  $\mu\text{m}$  nur als Schicht aufgebracht werden (Wandreaktor), während bei größeren Durchmessern auch eine Katalysatorschüttung (Mikrofestbett) denkbar ist (z.B. 500  $\mu\text{m}$  [67]).

Bei der Wahl der Applikationsmethode ist darauf zu achten, daß in der Regel eine Materialpaarung von Metall und Oxid vorliegt. Eigenschaften, wie z.B. Temperaturausdehnung und Struktur von Reaktormaterial und Katalysator sind meist stark unterschiedlich, so daß vor allem bei der Beschichtung Spannungen oder geringe Adhäsion die Folge sind.

Bei einer Stapelung mehrerer Reformierungsebenen übereinander ist die Wärmeleitung wegen der Metallstege jedoch besser als bei keramischen Katalysatorschüttungen (vergleiche Kapitel 9.1.5), weshalb für diese Arbeit die Katalysatorbeschichtung gewählt wurde.

In den folgenden Unterkapiteln wird aufgrund der zu erwartenden experimentellen Schwierigkeiten auf die Auswahl der Methode sowie die einzelnen Präparationsschritte im Detail eingegangen.

### 4.1 Auswahl der Beschichtungsmethode

Prinzipiell werden in der Literatur verschiedene Präparationsmethoden für Schichten vorgeschlagen, die von der in dieser Arbeit verwendeten Methode abweichen. Dazu zählen:

- Sol-Gel Verfahren
- Anodische Oxidation von Aluminiumlegierungen
- Chemische bzw. Physikalische Gasphasenabscheidung
- Sputterprozesse
- Galvanische Verfahren, stromlos oder mit Hilfe von angelegter Spannung
- „Herkömmliche“ Washcoat-Technologie

Die Entscheidung gegen diese Verfahren wurde zum Teil nach dem Ausschlußprinzip getroffen.

Ausschlußkriterien waren z.B. die Forderung nach einer Beschichtungstechnik, die möglicherweise nach dem Fügen der Reaktoren durchgeführt werden kann. Dabei fielen vor allem Sputterprozesse und galvanische Verfahren durch das Raster. Diese haben zudem den Nachteil, daß nur gering poröse Schichten bzw. überwiegend metallische Schichten erzeugt werden. Washcoattechnologie im herkömmlichen Sinn basiert häufig auf der Beschichtung mit colloidalen Hydroxidverbindungen. Die Kristallisation und Umwandlung zum Oxid hängt sehr stark von den Trocknungs- und Kalzinierschritten ab (sehr empirisch). Daher wurde auch im Bezug auf eine nachträgliche Bauteilbeschichtung von dieser Präparationsmethode Abstand genommen. Die Anodische Oxidation ist zwar im Anschluß an ein Fügen des Mikrostrukturbauteils möglich [55], dennoch wurde auch hiervon Abstand genommen. Es ist nicht abzuschätzen, wie sich die erzeugten amorphen Aluminiumoxidschichten gegenüber Wasserdampf, vor allem bei geringen Temperaturen (z.B. bei Anfahrprozessen), verhalten. Dabei ist eine Verdichtung oder Verschuß der Aluminiumoxidporen denkbar. Dieses wird in der Technik ausgenutzt, um Eloxalschichten z.B. mit Farbeinschlüssen zu Dekorationszwecken haltbarer zu machen. Abscheidungen über die Gasphase wurden wegen der hohen Kosten für die Precursoren gerade für Automobilanwendungen ausgeschlossen.

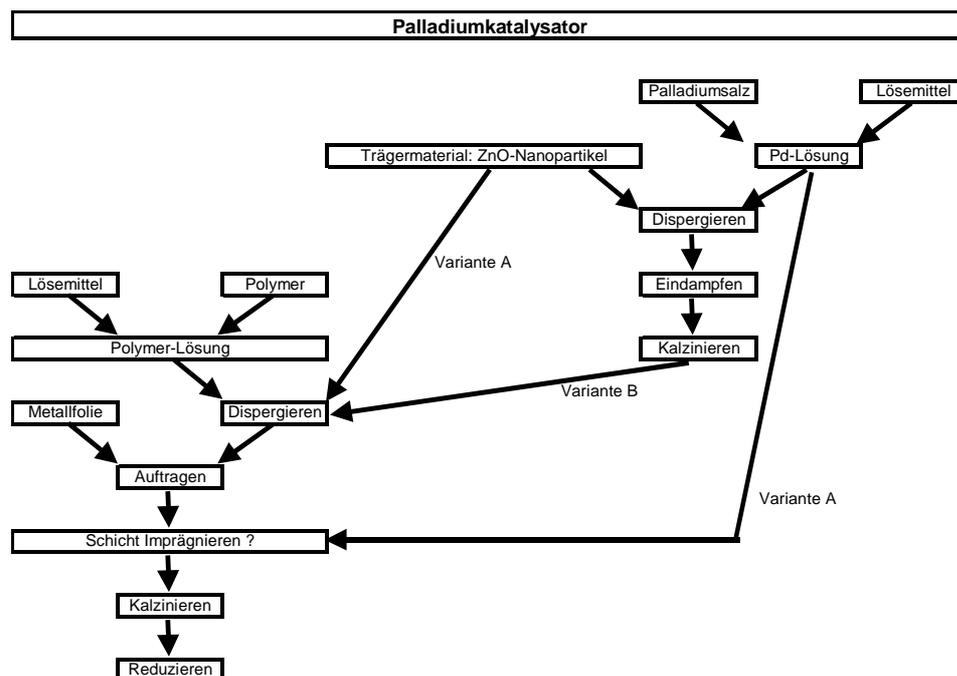
Bei der Sol-Gel Technik sind in aller Regel nur dünne, meist mikro- bis mesoporöse Schichten herstellbar. Die Beschichtung von Folien mit kommerziell erhältlichen Nanopartikeln als Katalysatoren oder Katalysatorträgern offerierte demgegenüber die Option makroporöser dicker Schichten mit viel Katalysatormasse. So wurde letzteres Verfahren zur Herstellung der Schichten gewählt.

## 4.2 Verfahrensschritte bei der Beschichtung mit Nanopartikeln

In Abbildung 4.1 und 4.2 sind die Arbeitsschritte und dazu in Betracht gezogenen Varianten für eine Beschichtung von Metallfolien mit den jeweiligen Katalysatorsystemen Palladium und Kupfer (siehe auch Kapitel 2.5) auf der Basis von Nanopartikeln in Form von Flußdiagrammen dargestellt.

Bei der Herstellung eines **Palladiumkatalysators** können zwei Varianten grob unterschieden werden (Abbildung 4.1): Variante A kann als „Nachträgliche Imprägnierung“ bezeichnet werden, da eine bereits aufgebrauchte ZnO-Schicht im Tüpfelverfahren mit Palladiumlösung behandelt wird. Variante B ist demgegenüber eine „Vorab-Imprägnierung“, d.h. Zinkoxid-Nanopartikel werden mit einer Lösung des Palladiums vorbehandelt. Bei Letzterem erfolgt im Anschluß eine erste Kalzination der beschichteten Nanopartikel. Dabei wird eine Zersetzung des Palladiumsalzes erreicht, um eine spätere Solvatation von Pd zu verhindern.

Bei beiden Varianten wird mit der Herstellung der Palladiumlösung sowie der Polymerlösung als Haftvermittler und Stabilisator für eine Nanopartikeldispersion begonnen. Letztere Lösung (Gel-artig) des Polymers muß vor der Verwendung mindestens einen halben Tag gerührt werden und anschließend noch einmal so lange zur Reifung (Entfaltung) des Polymers stehen gelassen werden. Beim Ansetzen ist auf ein langsames Einrühren des Polymers in die Lösemittelvorlage zu achten, da sonst sehr schnell „Gel-Ballen“ entstehen, die später eine homogene Verteilung der



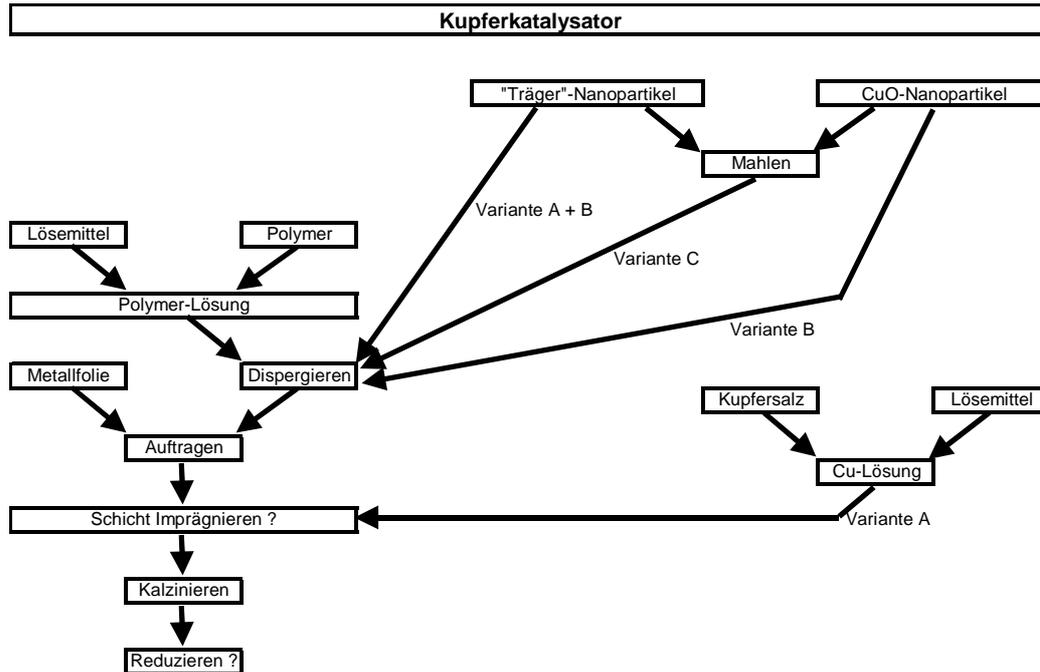
**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung in Betracht gezogener Präparationsschritte bei der Herstellung eines Palladiumkatalysators auf Metallfolien

Schicht behindern. Zur Herstellung der Palladiumlösung werden Palladiumacetat ( $\text{Pd}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2$  bzw. kurz  $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ ) und Toluol verwendet. Diese Kombination verhindert ein Anlösen der Polymerummantelung der ZnO-Nanopartikelschicht bei Variante A (Imprägnierung der Schicht) bzw. ein Auflösen der Nanopartikel bei beiden Varianten. Wasser bzw. Lösemittel mit stärkerem Dipolmoment würden das Polymer erneut in Lösung bringen. Außerdem haben wässrige Lösungen von Palladium meist nicht  $\text{pH}=7$ , so daß aufgrund des amphoteren Charakters von Zink das Zinkoxid schnell in Lösung geht (vergleiche Beschichtung mit Palladiumnitrat [68]).

Weitere Schritte unabhängig von der Variante bei der Herstellung der Pd-Katalysatorschicht sind die Schritte der Auftragung der Dispersion (inklusive Trocknung der Schicht), Kalzinierung der Schicht sowie Reduktion des Palladiums bzw. auch Teilen des Zinkoxids. Bei der Kalzinierung der Schicht wird das Polymer zersetzt, die Nanopartikel bis zu einem gewissen Grad gesintert und Palladium je nach Temperatur zum Teil oxidiert.

Bei Systemen mit **Kupfer als Aktivkomponente** (Abbildung 4.2) wurde prinzipiell im Rahmen dieser Arbeit von einer Vorab-Imprägnierung der in erster Linie als Trägermaterialien zu verstehenden Nanopartikel abgesehen. Bei Variante A waren (im Gegensatz zum Pd-System) keine drastischen Einflüsse durch ein Zusammenspiel von Träger, Aktivkomponente und Folienmaterial auf die Selektivitäten der Reaktion zu beobachten.

Wesentlich interessanter erschien demgegenüber die Tatsache, daß im Falle von Kupfersystemen die Aktivkomponente Kupfer direkt in Form von preisgünstigen Nanopartikeln erhältlich war. So können diese direkt mit in die Dispersion zu den „Träger“-Nanopartikeln eingebracht werden. Die „Träger“-Partikel fungieren quasi als



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung in Betracht gezogener Präparationsschritte bei der Herstellung eines Kupferkatalysators auf Metallfolien

Platzhalter zwischen den Kupferpartikeln.

Bei den Varianten B und C unterscheidet sich die Methode der Mischung der Kupferoxidpartikel mit anderen Partikeln. Bei Variante B erfolgt die Mischung in der Dispergierung durch mehr oder weniger starkes Rühren. Für Variante C werden die Nanopartikel trocken miteinander in einer Hochenergie-Kugelmühle MIXER MILL 8000 von *Spex* vermahlen. Dabei kann es zusätzlich zum Bruch der Partikel kommen, was wiederum Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Methanolumsetzung haben kann.

Die übrigen Schritte der Schichtpräparation sind vergleichbar mit denen der Palladiumsysteme. Nur die Reduktion des CuO zu Cu(0) kann auch im Reaktionsgemisch erfolgen, da diese bei Temperaturen unterhalb 300°C erfolgt.

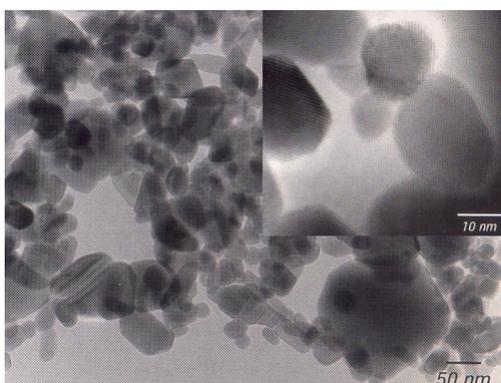
### 4.3 Ausgangsmaterialien

Die eingesetzten Nanopartikel wurden bei der Firma *Nanophase Inc.* bezogen. Diese stellen die oxidischen Nanopartikel über eine plasmagestützte physikalische Abscheidung unter Verwendung von synthetischer Luft als Reaktivgas her. Der maximale Durchmesser der Partikel liegt bei etwa 100 nm je nach Oxid.

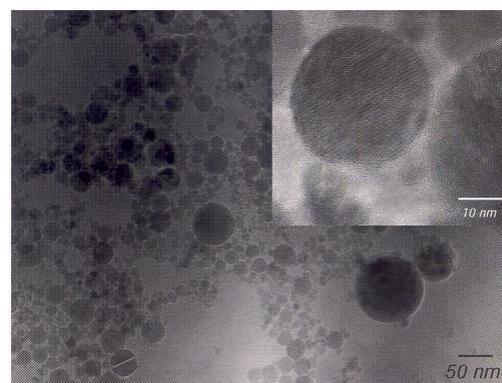
In Tabelle 4.1 sind vom Hersteller gelieferte Daten mit gemessenen Werten der verwendeten Partikeltypen verglichen. Die Berechnung der Oberfläche erfolgte nach Brunauer, Emmet und Teller aus Daten der Physisorption mit Stickstoff. Die Daten wurden an einem Gerät der Firma *Quantachrome* (Autosorb-1) ermittelt. Der mittlere Partikeldurchmesser wurde entsprechend dem Gewicht und der Oberfläche der Probe abgeleitet.

Stoff	Phase	$d_m$ (NP) [nm]	$A_{BET}$ (NP) [m <sup>2</sup> /g]	$\rho$ (NP) [g/cm <sup>3</sup> ]	$d_m$ (exp.) [nm]	$A_{BET}$ (exp.) [m <sup>2</sup> /g]	$\rho$ [69] [g/cm <sup>3</sup> ]
CuO	-	23	41	6.3	41	23.4	6.3
ZnO	-	63	17	5.6	77	14.0	5.6
TiO <sub>2</sub>	20 % Rutil	26	58	3.95	26	56.8	3.9 (Rutil 4.26)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$	32	52	3.6	32	48.8	3.9

**Tabelle 4.1:** Daten der verwendeten Nanopartikeltypen nach Stoffklasse; Daten des Herstellers (NP), experimentelle Daten (exp.); mittlerer Durchmesser  $d_m$  und Oberfläche  $A_{BET}$  berechnet über N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten; Dichtebestimmung (NP) mit Gaspyknometer



**Abbildung 4.3:** TEM-Bilder der ZnO-Nanopartikel



**Abbildung 4.4:** TEM-Bilder der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel

Die Übereinstimmung der Daten von *Nanophase* und eigenen Messungen ist gut, so daß nur geringe Veränderungen des Materials durch Lagerung und Transport (Verdichtung und Agglomeration) vorliegen dürften.

Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die **Struktur** von ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln anhand von TEM-Bildern (Transmissions-Elektronenmikroskopie). Dabei ist andeutungsweise die hexagonale Struktur von Zinkoxid zu erkennen. Aluminiumoxid ist im Gegensatz dazu kugelförmig (TiO<sub>2</sub> und CuO ebenfalls kugelförmig). Anhand der Bilder und der Tatsache, daß die Partikeldichten (NP) und die Feststoffdichten [69] gut übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, daß die Partikel selbst nicht porös sind. Dies stimmt außerdem mit den Daten aus der Physisorption mit Krypton überein. Bei einem Versuch der Bestimmung des Mikroporenvolumens konnte keine Mikroporosität festgestellt werden.

Zur Feststellung der **Modifikation** der verwendeten Partikel (Vergleich mit den Daten von *Nanophase*) wurde Röntgendiffraktometrie mit Pulverproben durchgeführt. Die ermittelten Phasen der jeweiligen Partikelsorte (TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) stimmten mit den Herstellerangaben überein. Darüber hinaus erwiesen sich die Proben als gut kristallin (hohe schmale Reflexe). Die ermittelten Partikeldurchmesser aus den XRD-Reflexen und aus den Oberflächenmessungen waren vergleichbar (siehe auch Kapitel 4.5). Be-

sonders hervorhebenswert erscheint an dieser Stelle das Röntgendiffraktogramm der CuO-Nanopartikel (Abbildung 4.5). Hier konnte zusätzlich festgestellt werden, daß ein kleiner Teil des Kupfers bereits in der Form Cu<sub>2</sub>O vorliegt.

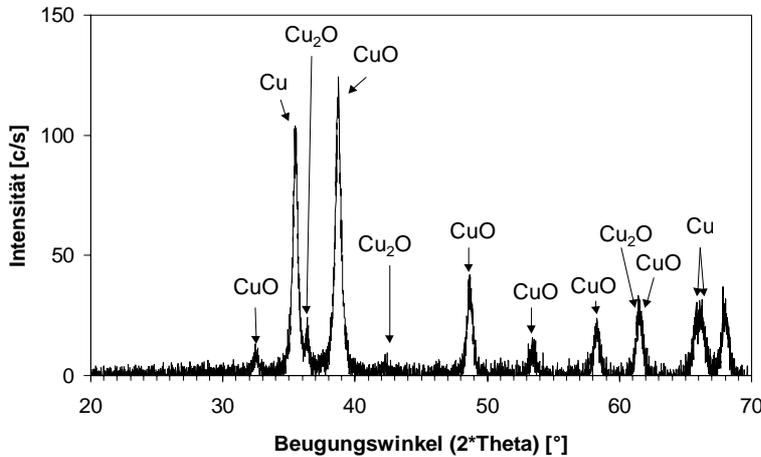


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramm einer Pulverprobe aus CuO-Nanopartikeln

## 4.4 Charakterisierung der Nanopartikel-Dispersionen

Für die Herstellung der Schichten ist die Auswahl des Polymers und des dazugehörigen Lösemittels in Abstimmung auf die Partikel besonders wichtig. Je geringer die Reagglomerationsneigung in der Dispersion ist, desto länger kann die Dispersion verwendet werden. Die Vermischung von Partikeln unterschiedlicher Stoffklassen wie im Falle der Kupfersysteme (CuO/ZnO-Mischungen) wird außerdem besser, wenn noch dazu die Vereinzelung der Nanopartikel des jeweiligen Stoffes gelingt. Ein weiterer wichtiger, aber experimentell nicht direkt nachweisbarer Punkt bei dieser Beschichtungstechnik ist, daß sich die Einzelpartikel inert gegenüber dem Lösemittel verhalten müssen. Zu kleine Partikelfractionen machen eine Abtrennung der Partikel vom Lösemittel nahezu unmöglich.

Zur **Wahl des Polymers** standen neben anderen Stoffen, die z.T. aus der Literatur zur Erzeugung von Nanopartikeln aus Lösungen [70] bekannt sind, leicht handhabbare Polymere aus der Klasse der Cellulose. Bei den Untersuchungen wurde sich auf zwei Kombinationen von Lösemittel und Polymer beschränkt, bei denen von Anfang an gute Ergebnisse im Bezug auf die Qualität der Dispersion erzielt wurden:

1. Hydroxyethylcellulose (HEC) mit Lösemittel Wasser
2. Hydroxypropylcellulose (HPC) mit Lösemittel Isopropanol

HEC der Firma *Merck* (ohne Angabe des Molekulargewichtes) löst sich aufgrund einer Vielzahl an hydrophilen OH-Gruppen sehr gut in Wasser, nicht jedoch in Alkoholen. Die Löslichkeit von HPC ist sehr gut in Wasser, jedoch ist der hydrophobe Charakter stärker ausgeprägt, so daß auch eine Lösung in Ethanol und Propanol möglich ist.

Ansatz	Lösemittel	Substanz	Partikel	$n_{fl}$ [-]	$n_{P,r}$ [-]	$n_{P,i}$ [-]
1	Wasser	ZnO	-	1.333	2.02	0.010
2	Wasser	CuO	-	1.333	2.63	8.5
3	Wasser	ZnO	HEC	1.333	2.0	0
4	Wasser	CuO	HEC	1.333	2.0	0
5	Isopropanol	ZnO	-	1.374	2.02	0.010
6	Isopropanol	CuO	-	1.374	2.63	8.5
7	Isopropanol	ZnO	HPC	1.374	2.0	0
8	Isopropanol	CuO	HPC	1.374	2.0	0

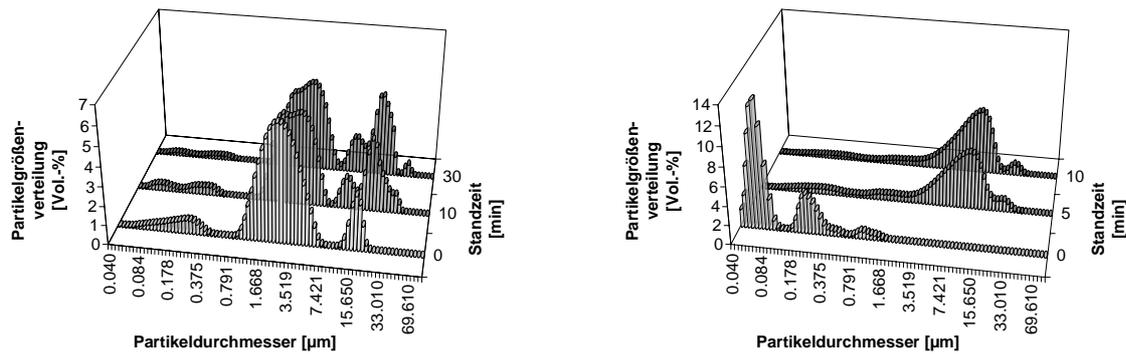
**Tabelle 4.2:** Verwendete Brechungsindices von Flüssigkeit und Nanopartikel bzw. Polymermantel

Propanol wurde dabei aus Gründen eines geringeren Dampfdruckes als Ethanol bei Raumtemperatur gewählt.

Hydroxypropylcellulose wurde zunächst mit den Molekulargewichten 80.000, 370.000 und 1.000.000 g/mol von *Aldrich* getestet. Die Viskositätssteigerung der Lösung war dabei bei HPC mit 370.000 g/mol am besten einstellbar. Aus diesem Grund wird im folgenden nur noch dieser Typ Polymer als HPC bezeichnet.

Prinzipiell sind die Löslichkeiten beider Polymere zur Handhabung auf maximal 1.5 Gew.-% beschränkt (Lösung wird hochviskos). In der Regel wurde mit einer Konzentration von 0.5 - 1 Gew.-% gearbeitet. Zur Dispergierung von Nanopartikeln einer einzigen Stoffgruppe, d.h. bei denen keine Mischung erzeugt werden muß, war ein Magnetrührer zur Erzeugung einer homogenen Dispersion häufig ausreichend (Dispergierdauern > 12 h).

**Experimentelle Durchführung:** Für die folgenden Untersuchungen im Hinblick auf eine Vermischung verschiedener Sorten Nanopartikel und deren Stabilität gegenüber Reagglomeration wurde die Dispergierung mit einem Dispergiergerät Ultra Turrax T25 basic der Firma *IKA* bei einer Umdrehungszahl von 19.000  $\text{min}^{-1}$  erzielt. Die Partikelgrößen bzw. auch Sekundärpartikeldurchmesser wurden mit Hilfe von Laserbeugung an einem Gerät der Firma *Beckman Coulter (LS230)* an abgenommenen Teilproben aus der Dispersion bestimmt. Im Laserbeugungsgerät wurde dabei die Probe stark verdünnt. Die untere Meßgrenze für den Partikeldurchmesser betrug 40 nm. Je nach untersuchtem dispersen System wurde auch in der Verdünnungseinheit des LS230 das entsprechende Lösemittel (Wasser bzw. Isopropanol) zur Verdünnung verwendet. Die für die Auswertung nötigen Parameter des Brechungsindex der Flüssigkeit ( $n_{fl}$ ) sowie des realen  $n_{P,r}$  und imaginären  $n_{P,i}$  Brechungsindex der Partikeloberfläche wurden aus den Herstellerangaben des Gerätes ausgewählt. Tabelle 4.2 gibt Aufschluß über diese verwendeten Konstanten sowie die dazu gehörigen Dispersionsansätze (Nummerierung). Für die Mischung Partikel+Polymer+Lösungsmittel wurde die Oberflächenbelegung der Partikel mit Polymer berücksichtigt. Die Brechungsindex der Partikel wurden durch abgeschätzte Wertepaare für die Brechungsindex des Polymers (Polymermantel) ersetzt. Diese Abschätzung erlaubt eine Vergleichbarkeit der Partikelgrößenverteilung. Absolute Werte für die mittlere Partikelgröße sind jedoch mit Vorsicht zu behandeln.

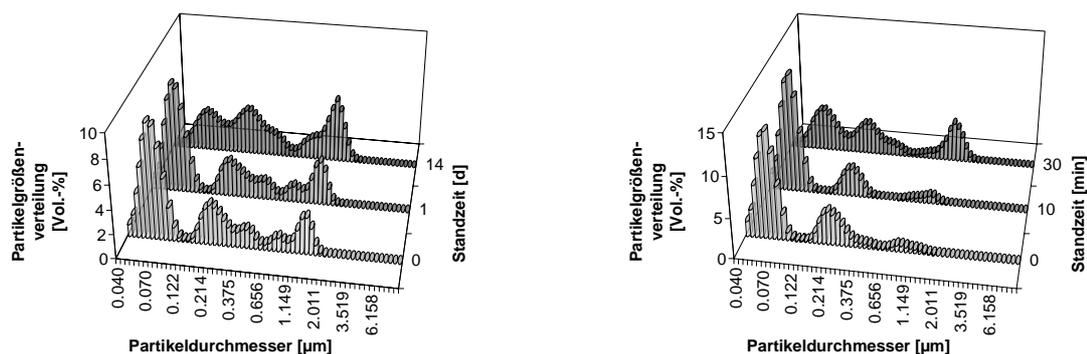


**Abbildung 4.6:** Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Zeit nach Dispergierung eines Ansatzes mit 10 Gew.-% Nanopartikel bei  $19000 \text{ min}^{-1}$ ; Messung an Teilproben aus Ansatz 5 (links) bei 30 min Dispergierdauer; Messung an verdünnter Teilprobe aus Ansatz 1 (rechts) mit 120 min Dispergierdauer

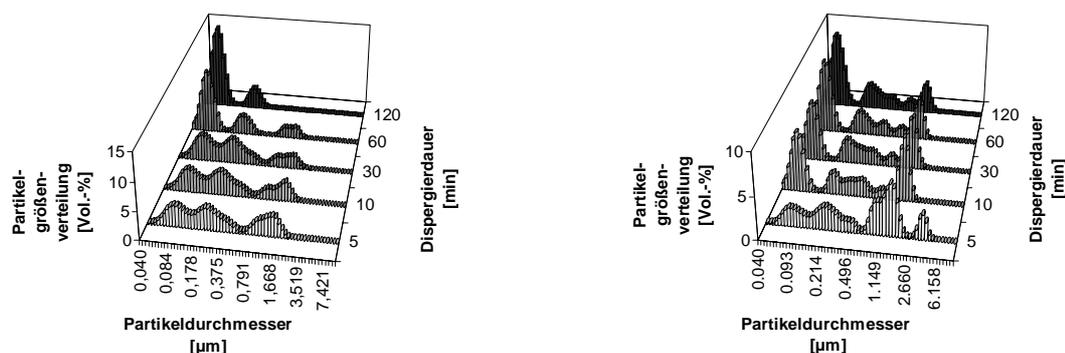
Zunächst wurden die Partikelgrößenverteilungen in **Dispersionen ohne Polymer** untersucht. So zeigt Abbildung 4.6 exemplarisch am Beispiel von Ansatz 5 (ZnO/Isopropanol) bzw. Ansatz 1 (ZnO/Wasser) die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Zeit nach Beendigung der Dispergierung. Dabei wurde für jede Messung mit Ansatz 5 (Abbildung links) jeweils eine Teilprobe aus der unverdünnten Dispersion (10 Gew.-% Partikel) abgezogen und sofort analysiert. Die Partikelgrößenverteilung verschiebt sich dabei schnell zu höheren mittleren Durchmessern. Bei Ansatz 1 (Abbildung rechts) verblieb die am Anfang gezogene Teilprobe in der Verdünnungseinheit des Laserbeugungsgerätes und wurde in den angegebenen Zeitabständen vermessen. Der mittlere Agglomeratdurchmesser dieser Probe verschiebt sich wesentlich schneller zu größeren Werten. Ursache hierfür ist die Verdünnung, nicht aber die Lösemittel-Partikel Kombination. Dies wurde durch korrespondierende Versuche mit den beiden Ansätzen bewiesen. Darüber hinaus zeigten die Kombinationen der Lösemittel mit CuO-Nanopartikeln entsprechendes Verhalten. Die Polymere sind zur Stabilisierung der Dispersion bzw. der Vermeidung von Agglomeration der Partikel extrem notwendig.

In Abbildung 4.7 ist zum unmittelbaren Vergleich die Partikelgrößenverteilung der gleichen Partikel-Lösemittel Kombinationen, aber unter **Zusatz der Polymere** (Ansätze 7 und 3), d.h. mit HPC (Abbildung links) bzw. mit HEC (Abbildung rechts) in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Dabei wurden 0.5 Gew.-% Polymer ins Lösemittel eingerührt. Es ist wieder zu bemerken, daß in stark verdünnten Dispersionen (Verbleib der Teilprobe in der Verdünnungseinheit) die Agglomerationsneigung aufgrund der ebenfalls geringeren Konzentration an Polymer höher ist als in der unverdünnten Dispersion. Die unverdünnten Ansätze selbst verändern sich auch innerhalb mehrerer Tage nur gering (siehe abweichende Skala für die Zeitkoordinate innerhalb Abbildung 4.7).

Bei einem Vergleich der Funktionalität der Polymere Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose in Wasser bzw. Isopropanol bezüglich der **Vereinzelung von ZnO-Nanopartikeln** stellt sich (siehe Abbildung 4.8) heraus, daß sich in ersterer



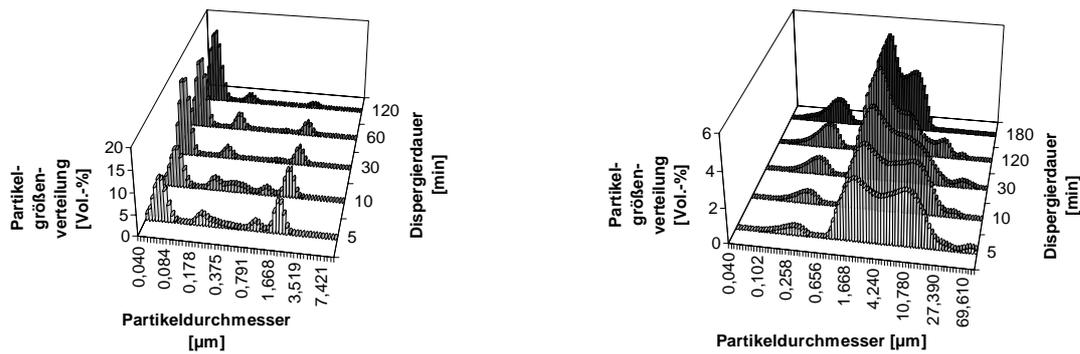
**Abbildung 4.7:** Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Zeit nach Dispergierung eines Ansatzes mit 10 Gew.-% Nanopartikel und 0.5 Gew.-% Polymer bei  $19000 \text{ min}^{-1}$ ; Messung an Teilproben aus Ansatz 7 (links) bei 120 min Dispergierdauer; Messung an verdünnter Teilprobe aus Ansatz 3 (rechts) mit 120 min Dispergierdauer



**Abbildung 4.8:** Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Dispergierdauer bei  $19000 \text{ min}^{-1}$  für 10 Gew.-% ZnO-Nanopartikel und 0.5 Gew.-% Polymer; mit HEC in Wasser (links); mit HPC in Isopropanol (rechts)

Lösung die Partikel langsamer vereinzeln lassen als in letzterer. Demgegenüber ist aber die mittlere Korngröße für Ansatz 3 deutlich geringer und die Verteilung längst nicht so multimodal wie im Falle des Ansatzes 7. Das heißt, daß in der Variante mit Wasser bei langen Dispergierdauern die Vereinzelung der Partikel besser gelingt, auch wenn letztendlich nicht mit hundertprozentiger Sicherheit ausgeschlossen ist, daß die Zinkoxid-Partikel vollkommen inert gegenüber dem vollentsalzten Wasser sind (pH-Wert ca. 5.5).

Ein vergleichbares Verhalten zeigen in allen untersuchten Kombinationen auch die **Dispersionen mit Kupferoxid-Nanopartikeln**. Dies betrifft vor allem die Stabilitäten der erzielten Dispersionen (Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilungen von der Standzeit mit und ohne Polymer). Vergleichsweise drastischer waren die Unterschiede der erreichbaren Verteilungen im Bezug auf die verwendete Lösemittel-Polymer Kombination. Um hiervon einen Ausschnitt der Ergebnisse und die erreichbaren (Se-



**Abbildung 4.9:** Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Dispergierdauer bei  $19000 \text{ min}^{-1}$  für 10 Gew.-% CuO-Nanopartikel und 0.5 Gew.-% Polymer; HEC in Wasser (links); HPC in Isopropanol (rechts)

kundär-)Partikelgrößen mit dem Ultra Turrax für CuO-Partikel zu zeigen, ist in den Abbildung 4.9 der Vergleich der Polymere hinsichtlich der Wirksamkeit zur Vereinzelung der Kupferoxidpartikel in Abhängigkeit der Dispergierdauer dargestellt. Deutlich vorteilhafter erweist sich hier der Ansatz 4.

## 4.5 Charakterisierung von aufgemahlene Partikelmischungen

Entsprechend der Präparationsabfolge kann im Falle der Kupfersysteme vor der Schichtaufbringung als andere Alternative zur Naßmischung auch ein Mischen der Pulver im trockenen Zustand durch gemeinsames Aufmahlen erfolgen.

Beim Mahlen kann es zu einem mechanischen Legieren (vergleiche [71], [72]) von unterschiedlichen Substanzen bzw. natürlich auch zu einem Partikelbruch selbst bei diesen geringen Partikeldurchmessern kommen. So wurde zunächst der Erfolg des Mahlvorganges anhand von Oberflächenbestimmung durch Stickstoffadsorption und durch Pulverdiffraktometrie bestimmt. Dazu wurden verschiedene Pulverproben aus Mischungen von CuO-Partikeln mit wahlweise ZnO, TiO<sub>2</sub> sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt. Jeweils 5 g wurden in der Hochenergiekugelmühle unter Verwendung eines Korund-Mahlbechers und einer Korund-Kugel (Durchmesser 1 cm) gemahlen. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden jeweils ca. 1 g entnommen und charakterisiert.

Die zur Untersuchung zusammengestellten **Ansätze** wurden dabei auch unter der Berücksichtigung für die Katalyse interessanter Gewichtsverhältnisse gewählt. Eine kleine Beimengung von härteren Oxiden wie TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Beeinflussung des Mahlvorganges wurde ebenso verwendet. Die aus den Vorüberlegungen resultierenden Proben ergaben sich dabei wie folgt:

1. CuO rein
2. ZnO rein
3. CuO : ZnO mit 30 : 70
4. CuO : ZnO mit 40 : 60

5. CuO : ZnO mit 50 : 50
6. CuO : ZnO mit 60 : 40
7. CuO : ZnO : TiO<sub>2</sub> mit 32 : 48 : 20 (  $\hat{=}$  CuO : ZnO = 40 : 60 )
8. CuO : ZnO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 32 : 48 : 20 (  $\hat{=}$  CuO : ZnO = 40 : 60 ).

Für die **Durchführung der Röntgendiffraktometrie** (XRD) wurde ein Siliziumstandard zu den Teilproben beigemischt, um Verschiebungen der Reflexe der Einzelkomponenten bei eventueller Legierungsbildung beobachten zu können. Als weitere Vorbereitung für die Röntgenuntersuchungen wurde eine Probe aus Natriumchlorid mit einem Korndurchmesser  $> 500 \mu\text{m}$  im Diffraktometer vermessen. Diese diente zur Ermittlung der Reflexverbreiterung  $b$  (Halbwertsbreite der Reflexe in  $2\Theta$ ), welche durch das Meßgerät verursacht wird. Die tatsächliche Halbwertsbreite  $\beta$  der Reflexe wurde aus dem Meßwert  $B$  nach der Beziehung

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (4.1)$$

berechnet. Da nicht für jeden Partikelreflex auch ein NaCl-Reflex in unmittelbarer Nähe liegt, wurde die Abhängigkeit von  $b$  vom Winkel  $2\Theta$  im Meßbereich aufgrund der Daten linear interpoliert. Die Kristallitgröße  $L$  wurde dann nach der Scherrer-Beziehung

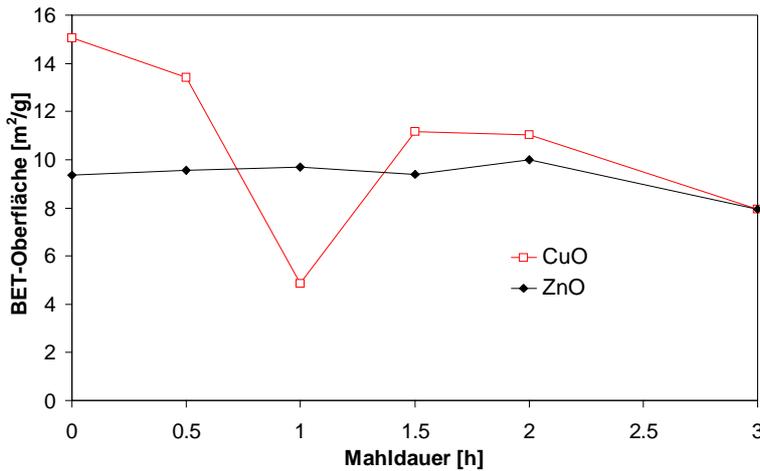
$$L = \frac{K\lambda_{Cu}}{\beta\cos\Theta} \quad (4.2)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda_{Cu} = 0.15405 \text{ nm}$  der  $\text{CuK}\alpha$  - Linie und einem allgemein üblichen Wert für die Konstante  $K$  von 0.9 berechnet (siehe [28]).

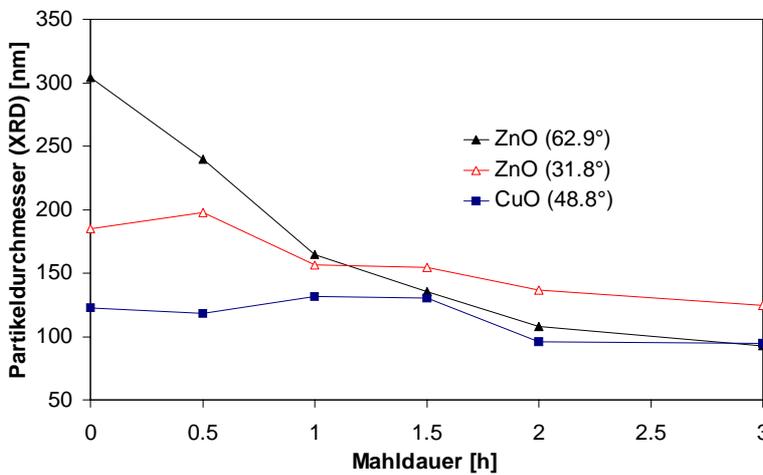
Abbildung 4.10 zeigt zunächst die Entwicklung der BET-Oberfläche der Partikelproben aus den jeweiligen **Reinsubstanzen Kupferoxid und Zinkoxid** (Proben 1 und 2). Während der ersten drei Stunden nimmt die Oberfläche bei den CuO-Partikeln ab. Die Oberfläche des ZnO ändert sich nicht wesentlich. Bei CuO werden im Diagramm Minima beobachtet, die weder mit der Mahlzeit noch mit der Mahlmasse direkt oder reproduzierbar zu korrelieren sind. Da bei der Versuchsdurchführung jeweils die gleiche Methode der Probenahme verwendet wurde, kann es sich eigentlich auch nicht um einen Probenahmefehler handeln. Das Pulver wurde zunächst von der Mahlbecherwand vollständig entfernt und dann vor der Probenahme gemischt. Während des Mahlvorganges müssen sich Lockern und Agglomerieren aufgrund des sich verändernden Gewichtsverhältnisses Pulver zu Mahlkugel abwechseln, damit solch ein Ergebnis zustande kommen kann.

Diese Vermutung wird durch den Vergleich mit den aus dem XRD bestimmten Partikeldurchmessern bestärkt. In Abbildung 4.11 ist die Veränderung des Partikeldurchmessers mit der Mahldauer dargestellt. Wie sich zeigt, ist der Partikeldurchmesser tendenziell unter Berücksichtigung eines Fehlers von etwa  $\pm 10 \text{ nm}$  über den ganzen Bereich fallend. Ein Wachstumsprozeß ist ausgeschlossen.

Überraschend ist in dieser Abbildung auch die starke Abnahme der Partikelgröße des Zinkoxids, da zur selben Zeit die BET-Oberfläche über der Mahldauer konstant bleibt. Während bei der Auswertung des Reflexes bei  $31.8^\circ$  (Angaben in  $2\Theta$ ; entspricht Netzebene (1 0 0) mit 57 % Intensität) schon eine Verkleinerung des Partikeldurchmessers um 50 nm gemessen wird, ist der aus dem Reflex bei  $62.9^\circ$  (Netzebene (1 0 3) mit 29 % Intensität) berechnete Durchmesser nur noch ein Drittel des Ursprungswertes nach drei Stunden Mahlvorgang. Da der Winkel des letzteren Reflexes schon etwas groß



**Abbildung 4.10:** BET-Oberfläche in Abhängigkeit der Mahldauer für Kupferoxid- oder Zinkoxid-Nanopartikel (Ansatz 1 und 2)

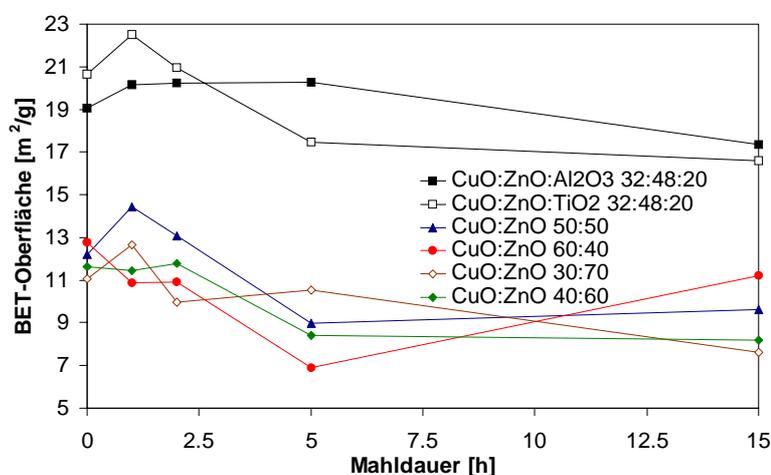


**Abbildung 4.11:** Partikelgrößen (XRD) in Abhängigkeit der Mahldauer bei Kupferoxid- oder Zinkoxid-Nanopartikeln (Ansatz 1 und 2)

für eine Auswertung nach Scherrer ist, kann sich die Frage nach der Verwendbarkeit dieses Reflexes stellen. Äquivalent trat jedoch bei einem Vergleich zweier Reflexe des Kupferoxids bei  $48.8^\circ$  (Netzebene (2 0 -2) mit 30 % Intensität) und  $38.7^\circ$  (Netzebene (1 1 1) mit 99 % Intensität; später nicht verwendbar wegen Überlagerung) so gut wie kein Unterschied bezüglich der Partikelgröße auf. Daher kann für Zinkoxid vermutet werden, daß die Netzebene (1 0 3) in einem kleineren Winkel zur Achse mit dem größten Partikeldurchmesser liegt und die Form der Partikel („Plättchen“) zu einem bevorzugten Bruch führt.

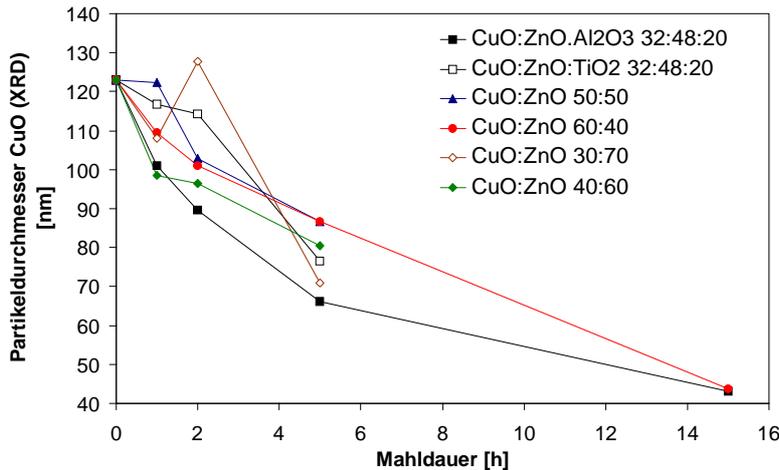
Bemerkenswert ist außerdem an dieser Stelle, daß generell die absoluten Werte der aus den Diffraktometermessungen bestimmten Durchmesser oberhalb der aus den BET-Messungen errechneten Partikeldurchmesser (siehe auch Kapitel 4.3) liegen. Dies ist vermutlich durch die Annahme der Kugelform (besonders für ZnO zutreffend) für die Partikel und möglicherweise durch Kondensation von Stickstoff in den Zwicken zwischen den Partikeln bei der Berechnung des Durchmessers über die BET-Oberfläche als auch die Partikelgrößenverteilung (XRD) begründet. Es handelt sich bei den Reflexen um Überlagerungen verschiedener Korngrößenfraktionen. Dieser Unterschied der Methoden soll jedoch nicht weiter stören, da nur ein Vergleich des Mahlerfolges vorgenommen werden soll.

Für die **Mischungen aus verschiedenen Komponenten** wurde die Mahldauer verlängert, da sich auch beim Kupferoxid ein Mahlerfolg sichtbar machen sollte. Bei der Bestimmung der Oberfläche der Proben wurde zunächst für eine ungemahlene Probe der Wert entsprechend der Zusammensetzung aus den jeweilig einzelnen bestimmten Oberflächen der Substanzen errechnet. Dies sollte einen Fehler bei der Probenahme der möglicherweise schlecht mischbaren Nanopulver vermeiden. Aus diesem Grund kann es sein, daß die vermeintliche Meßgenauigkeit der Oberfläche zwischen 0 und 1 h Mahldauer in Abbildung 4.12 durch Effekte bei der Mischung zustande kommt. Die Nanopulver besitzen aufgrund der kleinen Partikeldurchmesser ein hohes Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenenergie. Damit können elektrostatische und Oberflächen-Wechselwirkungen zu einem Auflockern der Agglomerate und somit zu einem Anstieg der meßbaren BET-Oberfläche führen.

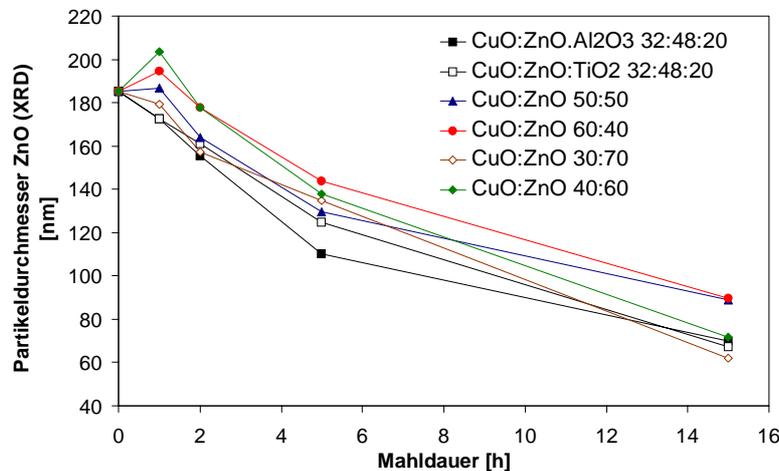


**Abbildung 4.12:** BET-Oberfläche verschiedener CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischungen gegenüber der Mahldauer

Tendenziell geht in allen Fällen (bis auf die Mischung CuO:ZnO mit 60:40 mit einem hohen Kupferoxidanteil) wieder die BET-Oberfläche mit steigender Mahldauer zurück. Dies steht ebenfalls in Kontrast zu den Messungen der Partikelgröße im Diffraktometer. In den Abbildungen 4.13 und 4.14 sind die Partikeldurchmesser des Kupferoxids bzw. des Zinkoxids in den Mischungen gegenüber der Mahldauer aufgetragen. Sowohl die ZnO als auch die CuO-Partikel, die entsprechend dem Versuch mit den Reinkomponenten nur geringe Änderung der Partikelgröße zeigen, werden entsprechend einer normalen Verlaufsform bei Mahlprozessen am Anfang schneller kleiner als bei hoher Mahldauer. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Beimengung anderer Partikelsorten zur Zerkleinerung des Kupferoxids hilft. Das Fehlen der Werte für die Durchmesser der CuO-Nanopartikel bei 15 Stunden Mahldauer ist durch ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis begründet. Bei kleinen Kupferoxidanteilen und kleinen Partikeldurchmessern in der Mischung sind die Reflexe sehr breit und flach, so daß die Halbwertsbreite nicht mehr eindeutig bestimmbar ist. Die Durchmesser der CuO-Partikel bei dieser Mahldauer liegen aber vermutlich im selben Bereich wie die der Proben CuO:ZnO mit 60:40 und CuO:ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 32:48:20. Für die Zinkoxidpartikel ist weiterhin eine leichte Tendenz zu kleineren Partikeln mit steigender Zumischung anderer Substanzen zu erkennen. Die Oberflächenkräfte bzw. auch Partikel-Partikel-Stöße spielen demnach auch für das Zinkoxid eine gewisse Rolle für den Mahlerfolg.



**Abbildung 4.13:** Partikelgrößen (XRD) von CuO-Partikeln in Abhängigkeit der Mahldauer bei verschiedenen CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischungen



**Abbildung 4.14:** Partikelgrößen (XRD) von ZnO-Partikeln in Abhängigkeit der Mahldauer bei verschiedenen CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischungen

Die beigemischten Substanzen TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verhielten sich bezüglich des Durchmessers entsprechend den XRD-Messungen relativ inert. Die Durchmesser bleiben im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bei Werten um 115 nm bzw. 130 nm.

Eine Reflexverschiebung und damit Legierungsbildung bzw. Gitteraufweitung/Gitterverengung konnte bei keiner der verwendeten Substanzen festgestellt werden.

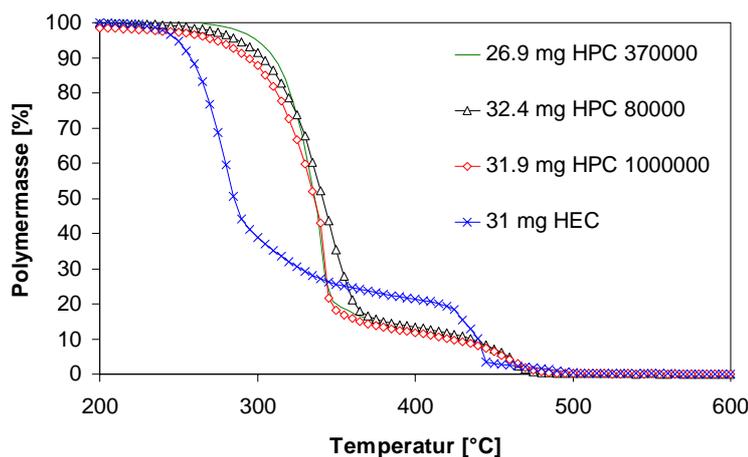
## 4.6 Einfluß des Polymers auf die Kalzinierbedingungen

Die in die Kanäle eingebrachte Dispersion aus Lösemittel, Nanopartikel und Polymer wird in allen Fällen der Katalysatorpräparation getrocknet. Dabei unterstützen die verwendeten Cellulosederivate die Haftung der Partikel untereinander und die Haftung zum Untergrundmaterial.

Allerdings ist in der Regel das Polymer für die Verwendung der Schicht als Katalysator oder Katalysatorträgermaterial störend, da es die Oberfläche der Partikel belegt. Daher muß es zur weiteren Verwendung der Schichten entfernt werden. Dazu ist ein

Kalzinierschritt notwendig, welcher gleichzeitig mit einer Sinterung der Nanopartikel zur Erzielung der Haftung kombiniert wird (siehe Kapitel 4.7).

Die Temperatur, die zur **Zersetzung des Polymers** notwendig ist, stellt gleichzeitig die Minimaltemperatur der Kalzination dar. Um diese Grenztemperatur zu ermitteln, wurden Thermogravimetrische Analysen (kurz: TG) durchgeführt. Abbildung 4.15 zeigt den prozentualen Massenverlust der Polymere über der Temperatur für die verschiedenen Cellulosederivate bei jeweils 5 K/min Aufheizrate.



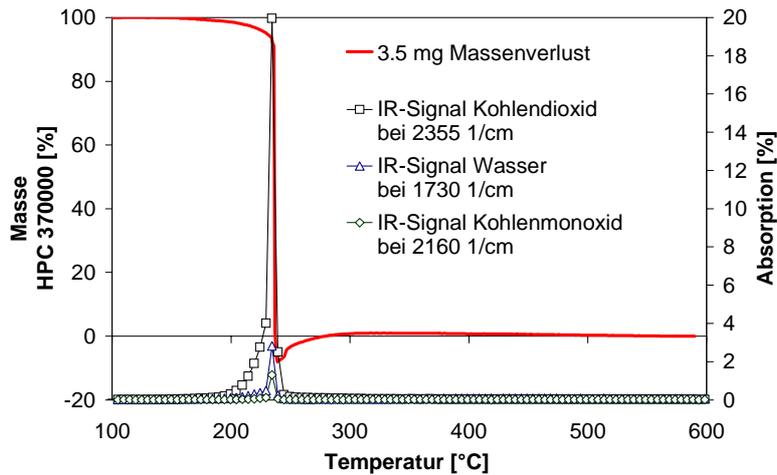
**Abbildung 4.15:** Prozentualer Massenverlust an Cellulosederivat über der Temperatur; ermittelt in einer Thermowaage der Fa. *Netzsch* (10 l/min synthetische Luft)

Bei jeweils ähnlicher Einwaage an Polymer ist die Abweichung der Temperaturzonen, bei denen eine Verbrennung einsetzt, zwischen der Ethylcellulose und den Propylcellulosen deutlich zu erkennen. Etwa 60 K früher beginnt die erste Abbrandzone bei der Hydroxyethylcellulose. Dafür bleibt prozentual mehr Masse an Cellulosecrest (vermutlich Koks) für die zweite Abbrandzone übrig, die jedoch wieder bei etwas geringeren Temperaturen als bei den HPC-Sorten beginnt. Die Hydroxypropylcellulosen mit verschiedenen Molekulargewichten unterscheiden sich untereinander nur sehr gering. Insgesamt gesehen sind alle Polymere bei knapp unter 500°C verbrannt. Da der Verlauf der Massenverluste identisch mit der Auswertung von Versuchen mit nur 2 K/min Aufheizrate ist, kann davon ausgegangen werden, daß ein vollständiger Abbrand der Polymere bei niedrigeren Temperaturen viel zu lange dauern würde.

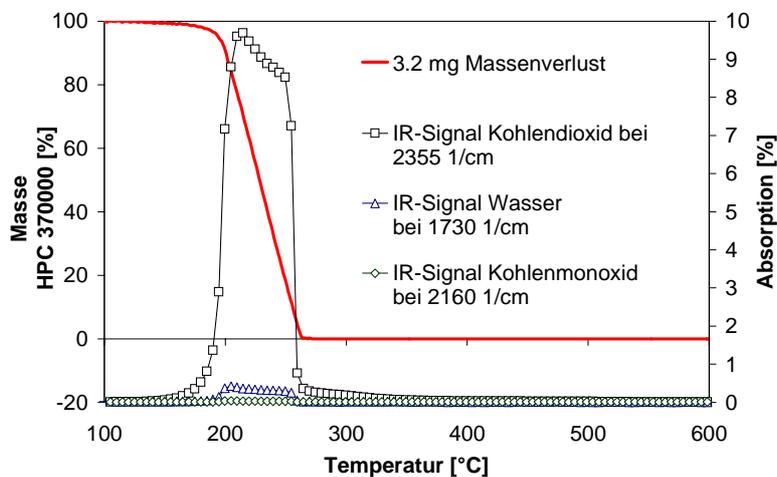
In **Gegenwart von Nanopartikeln** unterschiedlicher Art können natürlich zum Polymer benachbart auch katalytisch aktive und zur Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen befähigte Stoffe vorliegen. Die zur vollständigen Verbrennung notwendige Temperatur kann sich deutlich verschieben.

Dies wurde an den Katalysatorsystemen für die Methanolreformierung wie Palladium und Kupfer, die beide auch als Oxidationskatalysatoren bekannt sind, experimentell untersucht. Als Beispiel dient hier Propylcellulose mit 370.000 g/mol in Verbindung mit je einem Standardkatalysator des jeweiligen Systems Kupfer und Palladium. Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen den Massenverlust an Polymer sowie die im Abgas vorhandenen Abbrandprodukte. Letztere wurden mit einem an die Thermowaage gekoppelten Infrarotspektrometer (TG-IR) analysiert.

Die Temperatur, die dazu benötigt wird, um eine vollständige Verbrennung der Polymere zu erreichen, ist deutlich herabgesetzt. Während bei Kupferkatalysatoren der



**Abbildung 4.16:** Massenverlust und Abbrandprodukte im Abgas bei einem TG-IR Versuch; 3.5 mg HPC (370000 g/mol) entsprechen 5 Gew.-% auf einer CuO/ZnO-Nanopartikelmischung (Gewicht 1:1)



**Abbildung 4.17:** Massenverlust und Abbrandprodukte im Abgas bei einem TG-IR Versuch; 3.2 mg HPC (370000 g/mol) entsprechen 5 Gew.-% auf mit 1 Gew.-% Palladium beschichteten ZnO-Nanopartikeln

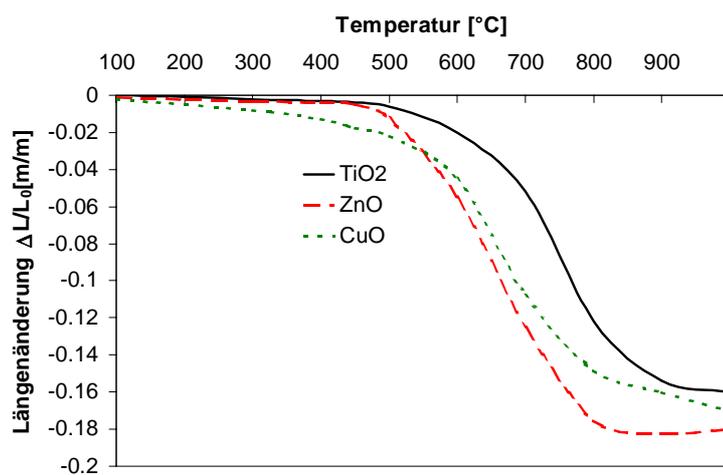
Abbrand der Cellulose sehr definiert bei einer Temperatur verläuft, beginnt die Verbrennung auf Palladiumsystemen früher. Der Temperaturbereich des Abbrandes ist größer. Die erneute Gewichtszunahme des Kupfersystems ab 240°C ist vermutlich auf eine teilweise Reoxidation von Kupfer zurückzuführen. Oberflächen- oder auch Gittersauerstoff kann zur Verbrennung des Polymers verbraucht und dann durch Luftsauerstoff dem Katalysator wieder zugeführt werden. Dabei entsteht im Gegensatz zum Palladiumsystem durch den hohen Luftverbrauch in kurzer Zeit deutlich mehr Kohlenmonoxid. Die benötigten Minimaltemperaturen zur vollständigen Zersetzung der Polymere sind demnach ca. 300°C für Kupfer- und etwa 350 bis 400°C bei Palladiumkatalysatoren. Diese Herabsetzung der benötigten Temperatur läßt zur Präparation der Schichten mehr Freiheit zu.

## 4.7 Schichthftung und Oberflächenvergrößerung durch die Schichtaufbringung

Um eine Partikel-Partikel und Partikel-Folien Haftung zu erreichen, könnte prinzipiell ein Binder verwendet werden, der jedoch die Oberflächeneigenschaften der Partikel

beeinflusst. Das kann sich wiederum auf die Eigenschaften bezüglich der Katalyse auswirken. Zudem muß für jedes unterschiedliche Material an Nanopartikeln ein geeigneter Binder verwendet werden, der auch bei Mischungen von Nanopartikeln unterschiedlicher Art Schwierigkeiten bereiten kann. Deshalb wurde zur Fixierung der Partikel eine reine Sinterung angestrebt. Da eine Sinterung selbstverständlich auch zu einer vollkommen dichten Masse führen kann und damit eine Oberflächenvergrößerung auf der rein geometrisch bestimmbaren Folienoberfläche verhindert wird, muß die Temperaturwahl für den Sinterprozeß mit besonderer Vorsicht gewählt werden.

Um die Sinterung untersuchen zu können, wurden die verschiedenen Pulvermaterialien zu einer Tablette mit einer Gründichte von etwa 40 % der Feststoffdichte vorgepreßt und im Dilatometer vermessen. Dabei wird mit steigender Temperatur die Längenänderung der Tablette gemessen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 4.18 dargestellt, wobei auf eine Auftragung der Kurve für Aluminiumoxid verzichtet wurde. Für diese Nanopartikel wurde eine Sinterung erst bei Temperaturen oberhalb 1100°C erreicht. Das bedeutet, daß prinzipiell mit dieser Methode die Herstellung einer reinen Aluminiumoxidschicht auf z.B. Aluminiumfolien nicht möglich ist, ohne daß die Metallfolie Schaden nimmt. Als Zumengung (wenige Gewichtsprozent) ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jedoch auch ohne Haftung, quasi in einem Netz aus anderem Material eingebettet, denkbar.



**Abbildung 4.18:** Längenänderung von Nanopartikel-Preßlingen (Gründichte 40 % der Feststoffdichte) im Dilatometer in Abhängigkeit der Temperatur

Als untere Grenztemperatur für eine mögliche Sinterung der Zink- oder Kupferoxidpartikel kann etwa 450°C angegeben werden, für Titanoxid ist eine Temperatur von knapp unter 500°C notwendig. Die Grenztemperaturen liegen unterhalb der Sintertemperatur konventioneller Pulver (vergleiche [73]). Bei eintretender Sinterung ist der Prozeß des Zusammenwachsens der Partikel natürlich in gewissem Maße auch zeitabhängig, so daß für eine Schichtpräparation die Haltezeit der gewählten Temperatur konstant gehalten werden sollte. Zur Vergleichbarkeit wurden fünf Stunden gewählt.

**Der Einfluß der Sinterung auf die zur Verfügung stehende Oberfläche der Schicht** für die später ablaufende Methanolreformierung wurde mit Hilfe von Pulverproben untersucht. Dabei wurden Pulvermischungen CuO:ZnO mit 3:5 (Gewichtsverhältnis) bis zu einer bestimmten Temperatur im Dilatometer aufgeheizt und dann abgekühlt.

Die Ergebnisse, d.h. die BET-Oberflächen sowie die aus dem Gewicht und Volumen

Endtemperatur [°C ]	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität ε [%]
unbehandelt (ungepreßt)	19.43	nicht angebbar	nicht angebbar
550	6.36	2.45	58
650	2.59	3.83	35
750	<1	5.05	14

**Tabelle 4.3:** BET-Oberflächen, Dichten und Porositäten von Proben mit CuO:ZnO 3:5 (Gewichtsverhältnis) in Abhängigkeit der Endtemperatur bei Dilatometeruntersuchungen

bestimmten Dichten und Porositäten von diesen Proben sind in Tabelle 4.3 angegeben.

Die Oberfläche der Proben und damit die zur Verfügung stehende Oberfläche an Kupferoxid für die Methanolumsetzung nimmt drastisch mit der Überschreitung der Minimaltemperatur zur Sinterung ab. Daher ist es unter Umständen sehr wichtig, im Bereich der Minimaltemperatur zur Schichtherstellung zu arbeiten.

Bei einem Vergleich mit einer präparierten Schicht aus CuO:ZnO mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1 und einer Sintertemperatur von 450°C ergibt sich eine auf das Gewicht der Schicht bezogene Oberfläche von 9.3 m<sup>2</sup>/g, was bereits deutlich unter den zu erwartenden 18.7 m<sup>2</sup>/g (reine Mischung) liegt. Das Pulver muß also zur Sinterung nicht vorgepreßt werden. Auch das Zusammenhalten der Partikel durch das Polymer reicht aus, die Sinterung einsetzen zu lassen. Bemerkenswert ist an dieser Stelle, daß der Oberflächenvergrößerungsfaktor

$$OV = \frac{A_{BET}}{A_{geometrisch}} - 1 \quad (4.3)$$

durch die Schichtaufbringung bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von 20 µm immerhin 240 ist. Dabei wurde für  $A_{geometrisch}$  die beschichtete Oberfläche der Kanalwände und der Stegflächen berücksichtigt.

Die **Haftung der Schichten an der Folienwandung** ergibt sich im wesentlichen durch eine Verzahnung mit dem Folienmaterial, d.h. die Oberflächenbeschaffenheit der Folie spielt eine besondere Rolle. So haften die Schichten aufgrund der höheren Oberflächenrauigkeit durch das Ätzverfahren in geätzten Strukturen besser als in mechanisch hergestellten Mikrokanälen. Die Metalle, die eine oxidische Oberfläche besitzen, wie z.B. Aluminium oder dessen Legierungen sowie Kupferfolien sind ebenfalls besser geeignet als Edelstahlfolien. Allerdings lassen sich in den meisten Fällen durch eine Vorbehandlung mit Beiz- oder Ätzmitteln die Oberfläche aufrauen oder auch durch eine Temperaturbehandlung eine oxidische Oberfläche erzeugen.

Zu bemerken ist außerdem, daß aufgrund der relativ geringen Wechselwirkung zwischen Folie und Schicht eine Mikrostruktur unabdingbar ist. Auf glattem Folienmaterial platzen die Schichten bei geringer mechanischer Belastung der Folie wegen der vergleichsweise dicken Schicht und den keramischen Eigenschaften der Partikel in großen Stücken ab. Aufgrund vergleichbarer Beobachtungen wird beschrieben, daß dieses Ablösen durch Verwendung von Dehnungsfugen (Fleckförmiges Aufbringen der Schicht) vermieden werden kann [74]. Das Abplatzen der Katalysatorschichten durch

z.B. einen Schrumpf der Schichten unter Reaktionsbedingungen soll damit außerdem vermieden werden.

Schließlich soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß es keine allgemein gebräuchliche Methode zum Haftungstest von solchen Katalysatorschichten gibt. Ein Verbiegen der Folien entspricht keiner der Belastungen, die im Betrieb eines späteren Reaktors auftreten. Die Methode, Klebestreifen auf die Schicht aufzubringen und dann den Gewichtsverlust nach dem Abziehen der Streifen zu bestimmen [28], kann ebenfalls wegen der benötigten Mikrostruktur nicht angewandt werden. Die oben geschilderten Beobachtungen sind schließlich im Umgang mit den so beschichteten Folien entstanden. Ein Abrieb der Schichten unter Fluß der Reaktionsgase konnte zu keiner Zeit (sowohl bei Einzelfolien als auch bei Reformerteilen) festgestellt werden. Rütteltests wie sie zum Teil in der Automobilbranche (Autoabgaskatalysatoren) üblich sind, wurden mit den Reformern im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

## 4.8 Beschichtung vor dem Fügen der Bauteile

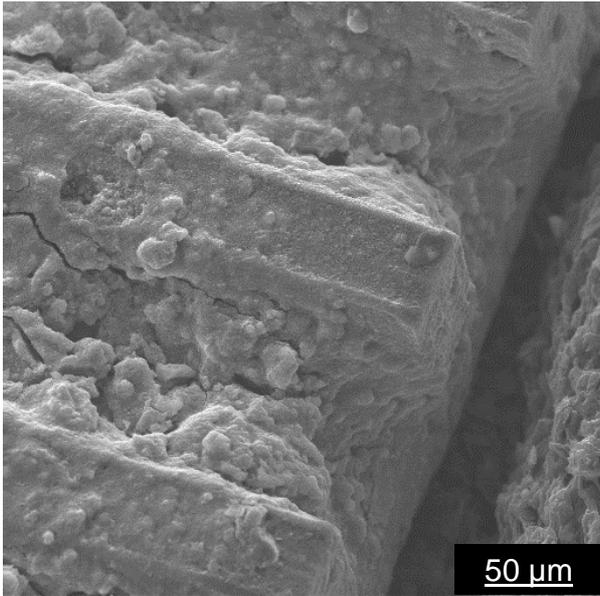
Bei der Beschichtung der Folien, z.B. für den Versuchsreaktor zur Durchführung von Katalysortests, ist es möglich, die Strukturen vor dem Klemmen in der Vorrichtung mit Katalysator zu versehen. Dieser Vorgang ist einfacher durchzuführen, da die Verstopfungsneigung kleiner ist als bei der Beschichtung bereits gefügter Bauteile (siehe Kapitel 4.9).

Die Kapillarwirkung der offenliegenden Mikrokanäle sorgt dafür, daß eine Saugwirkung beim Trocknen auftritt und somit überschüssige Dispersion während des Trocknungsprozesses in die Struktur „gesaugt“ wird. So wird hauptsächlich die Mikrostruktur und nicht die freiliegende Stegobersseite beschichtet. Lediglich am Ende der Kanäle wird die Beschichtung inhomogen, denn die Folien waren üblicherweise bei mechanischer Strukturierung leicht gebogen (Spannungen im Material) und lagen an den Rändern auf der verwendeten Unterlage auf.

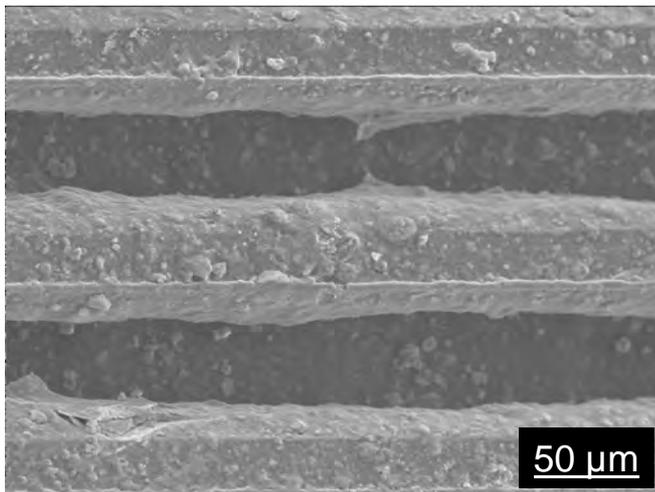
Insgesamt gesehen ist es also möglich, die Folien mit Dispersion (Verwendung eines Plastikspatels) vollständig zu füllen und anschließend zu trocknen. Eine Entfernung von überschüssiger Dispersion, z.B. durch Abschleudern (Spin-Coating) in einer zentrifugenähnlichen Anordnung, ist nicht notwendig, da der Rand nach dem Trocknungs- oder Kalziniervorgang abgeschnitten werden kann, ohne dabei die Beschichtung zu zerstören.

Die Bilder 4.19 und 4.20 zeigen den Rand bzw. die Mikrostruktur ohne Randbereich einer Folie mit  $100 \times 100 \mu\text{m}$  Kanälen sowie  $50 \mu\text{m}$  Stegbreite (Standardgeometrie) mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Der verwendete Dispersionsansatz mit 20 Gew.-% Partikel und 1 Gew.-% HEC in Wasser wurde zur Erreichung hoher Schichtdicken dreimal hintereinander in die Kanäle gefüllt und das Lösungsmittel jeweils vor der nächsten Befüllung durch Trocknen entfernt.

Ein wichtiger Parameter bei dieser Beschichtungsvariante ist die **Trocknungstemperatur** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Bei hohen Trocknungsgeschwindigkeiten, z.B. bei Temperaturen größer  $35^\circ\text{C}$  für Isopropanol- und  $50^\circ\text{C}$  für wasserbasierte Dispersionen, zieht sich die verbleibende Dispersion zu schnell zusammen und die Schicht wird unregelmäßig. Abbildung 4.21 zeigt dies für eine Schicht, die wie oben



**Abbildung 4.19:** REM-Aufnahme des Randes einer Standardgeometrie-Folie nach dreimaligem Aufbringen einer Dispersion mit 20 Gew.-% CuO/ZnO (1:1 Gewichtsverhältnis); 1 Gew.-% HEC in Wasser; Trocknung bei RT; Kalzination bei 450°C für 5 h mit 300 ml/min Luft

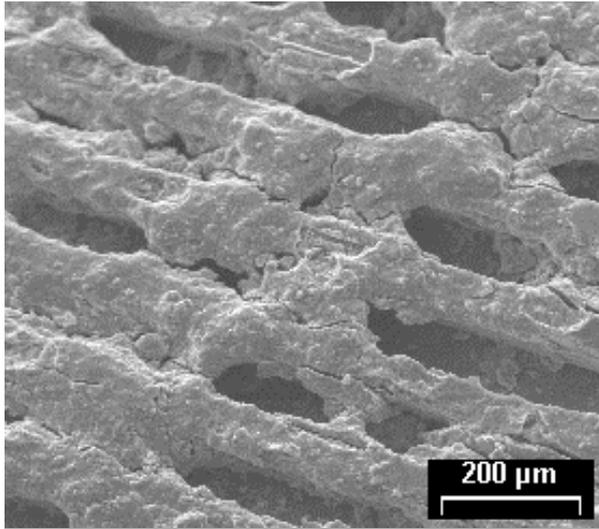


**Abbildung 4.20:** REM-Aufnahme einer Standardgeometrie-Folie (ohne Randbereich) nach dreimaligem Aufbringen einer Dispersion mit 20 Gew.-% CuO/ZnO (1:1 Gewichtsverhältnis); 1 Gew.-% HEC in Wasser; Trocknung bei RT; Kalzination bei 450°C für 5 h mit 300 ml/min Luft

präpariert wurde, bei der das Wasser jedoch nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 80°C entfernt wurde.

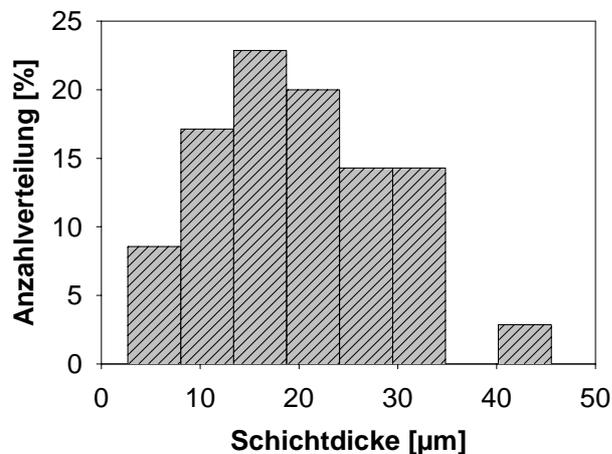
Als besonders gleichmäßig beschichtet erwiesen sich die mikrostrukturierten Folien, bei denen die Dispersion bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Erwähnenswert ist, daß sich die auf Wasser basierenden Lösungen aufgrund des geringeren Dampfdruckes gegenüber Isopropanol subjektiv besser auftragen ließen.

Die **Charakterisierung der Abweichung der Schichtdicke** ist aus reaktionstechnischer Betrachtung besonders bezüglich des Verweilzeitverhaltens interessant. Da der mikrostrukturierte Reaktor meist aus sehr vielen Kanälen besteht (im Testreaktor normalerweise bereits 160 Stück), die als Einzelreaktoren betrachtet werden müssen, kann eine ungleiche Verteilung des Katalysatormaterials in den Kanälen zu unterschiedlichen Einzelverweilzeiten und damit z.B. Einzelumsatzgraden führen. Zwei Methoden der Charakterisierung wurden in Betracht gezogen:



**Abbildung 4.21:** REM-Aufnahme einer Standardgeometrie-Folie nach dreimaligem Aufbringen einer Dispersion mit 20 Gew.-% CuO/ZnO (1:1 Gewichtsverhältnis); 1 Gew.-% HEC in Wasser; Trocknung bei 80°C; Kalzination bei 450°C für 5 h mit 300 ml/min Luft

Methode 1 die Dickenverteilung zu untersuchen ist, die Folie mit einer dafür konzipierten Schlagschere zu schneiden und die Dicke am Schnitt mit dem Lichtmikroskop zu bestimmen. Dies wurde mit einer wie oben präparierten Folie durchgeführt und eine Anzahlverteilung (Histogrammform) der Schichtdicke bestimmt (siehe Abbildung 4.22). Die Dicke wurde dabei mit einer Abweichung von  $\pm 2 \mu\text{m}$  als Abstand der Schichtoberfläche zum Boden in der Kanalmitte definiert.



**Abbildung 4.22:** Schichtdicken als Anzahlverteilung (Histogramm) gemessen an einem Schnitt einer Standardgeometrie-Folie nach dreimaligem Aufbringen einer Dispersion mit 20 Gew.-% CuO/ZnO (1:1 Gewichtsverhältnis); 1 Gew.-% HEC in Wasser; Trocknung bei RT; Kalzination bei 450°C für 5 h mit 300 ml/min Luft

Diese Verteilung gibt jedoch nur die Schichtdicke an einer bestimmten Stelle der Folie in Reaktionsrichtung wieder. So kann prinzipiell diese Verteilung entlang jedes Kanals auftreten, aber der Einfluß auf den Druckverlust und damit auf die Verweildauer kann nur durch eine quasi infinitesimale Betrachtung in Reaktionsrichtung von vielen nebeneinander liegenden Einzelkanälen, unter Bestimmung des jeweiligen freien Querschnittes an jeder Stelle, gewonnen werden. Die daraus bestimmten Verweildauern müßten wieder als Verteilungshistogramm aufgetragen werden, um eine Qualitätsprüfung der Beschichtung durchführen zu können. Diese Methode ist aber in der praktischen Ausführung zu ungenau. Integrale Meßmethoden über jeden Einzelkanal würden sich hier besser eignen. Diese müßte jedoch quasi berührungslos sein, da die charakteristischen Abmessungen der Einzelkanäle so

gering sind und jede mikroskopische Störung der Strömung das Meßergebnis verfälscht.

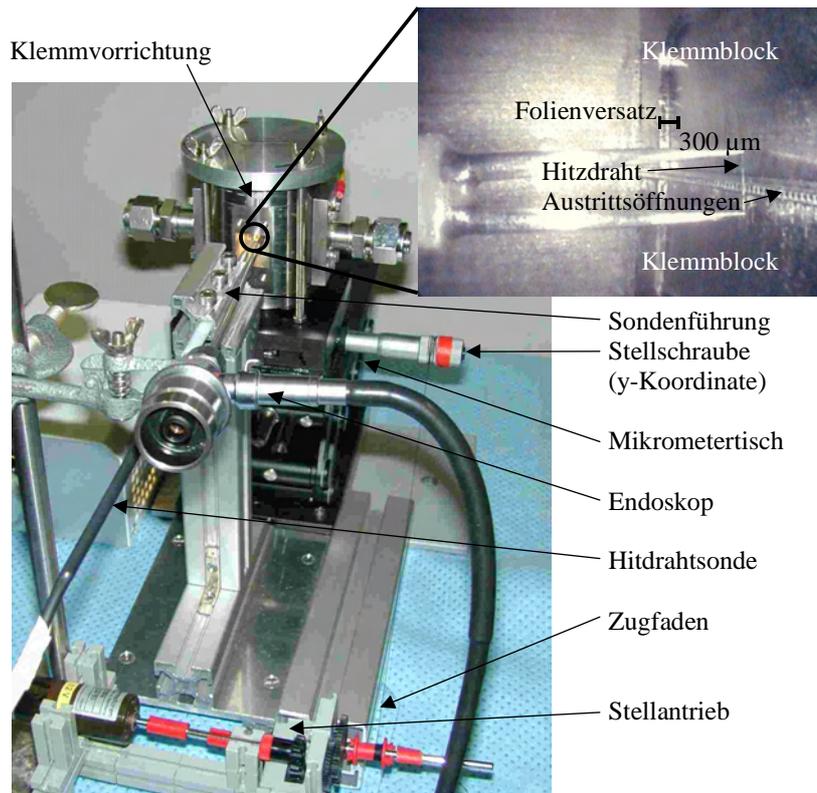
Method 2: Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus eben genannten Gründen über eine Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit mittels Hitzdrahtanemometer in unmittelbarer Nähe der Kanalausstritte diskutiert und entsprechende Versuche durchgeführt. Die zum Zeitpunkt der Arbeit zur Verfügung stehenden Hitzdrähte waren in der Regel nur wenige Mikrometer im Durchmesser, aber deren Länge betrug meist mehr als einen Millimeter. So konnte damit gerechnet werden, daß zumindest an einer Einzelfolie die Verteilung des Geschwindigkeitsprofils am Gasaustritt bestimmt werden kann. Dazu sollte mit dem Hitzdraht nahe der Kanalausstritte die Breite der Folie abgefahren werden, wobei der Draht senkrecht zur Fahrriichtung stehen muß.

Zu diesem Zweck wurde Versuchsapparatur aufgebaut. Eine Mikrostrukturfolie wurde in einer Klemmhalterung mit einer darüber liegenden Blindfolie zwischen zwei Klemmblöcke gespannt. Der Folienstapel stand dabei aus praktischen Gründen für die Bestimmung des Anstoßpunktes von Hitzdraht (*Fa. Disa*,  $5\ \mu\text{m}$  Durchmesser) und Folienende über die Klemmblöcke (Ausfräzung) um  $300\ \mu\text{m}$  hinaus (siehe Detailansicht in Abbildung 4.23). Über einen Mikrometertisch wurde die Klemmvorrichtung so lange dem Hitzdraht angenähert (x-Koordinate), bis jener eine leichte Durchbiegung mit Hilfe des in der Austrittskammer der Klemmvorrichtung eingebrachten Endoskopes (Blickwinkel  $80^\circ$  umgelenkt) erkennen ließ. Durch entsprechendes Zurückziehen der Klemmvorrichtung über die Mikrometerstellschraube (auf dem Foto verdeckt) für die x-Koordinate konnte so der Abstand von den Kanalaustrittsöffnungen auf etwa  $\pm 10\ \mu\text{m}$  genau eingestellt werden. Die zur y-Achse (Achsendefinition siehe Abbildung 4.24) notwendige parallele Ausrichtung der Folie zur Aufrechterhaltung des konstanten Abstandes von Folie zu Hitzdraht bei Verschiebung der Klemmvorrichtung über die y-Stellschraube gelang auf etwa  $\pm 5\ \mu\text{m}$  genau. Eine konstante Geschwindigkeit bei der y-Verstellung zur Herstellung der Bezuges von Signal des Hitzdrahtes zur y-Koordinate wurde mit Hilfe eines Zugfadens an der Y-Stellschraube sowie einem Stellantrieb mit Getriebe gewährleistet ( $4\ \mu\text{m/s}$ ).

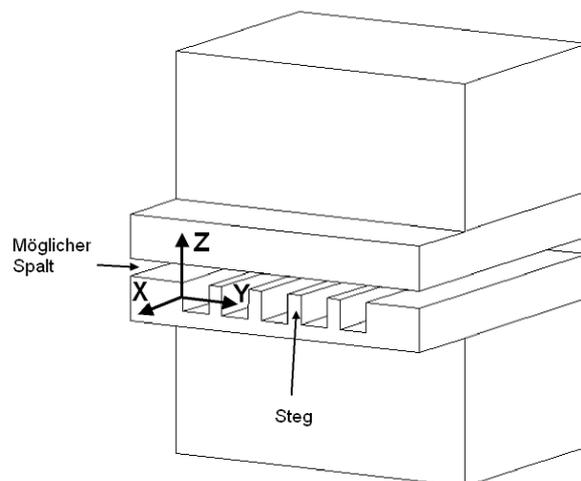
Für die Messungen wurde der Hitzdraht an ein Gerät der Firma *Disa* (*Disa 5120*) angeschlossen. An diesem konnte das Überhitzungsverhältnis und damit die Betriebstemperatur ( $280^\circ\text{C}$ ) des Drahtes durch Vorgabe des zu erreichenden Sollwiderstandes des Hitzdrahtes (unter vorherigem Abzug von Zuleitungswiderständen) eingestellt werden. Der dazu benötigte Stromfluß beziehungsweise die Spannung wurde so entsprechend von diesem Steuergerät geregelt. Es handelt sich also um ein Konstanttemperatur-Verfahren mit normalerweise linearem Zusammenhang von Spannungsänderung und Fluidgeschwindigkeit.

Die meßbare Brückenspannung der im Gerät befindlichen Wheatstone'schen Brückenschaltung, bei Kühlung des Drahtes durch die den Draht umgebende Fluidströmung, wurde im Gerät verstärkt. Das verstärkte Signal wurde für die Versuche abgegriffen und über eine Analogwandlerkarte für die Meßwerterfassung mittels PC digitalisiert und mit Hilfe eines LabView-Programmes jede Sekunde ein Spannungsmittelwert aus 4 Einzelmessungen aufgenommen. Die örtliche Auflösung beträgt demnach für die Fluidströmung  $4\ \mu\text{m}$ .

Vor der Durchführung der Versuche wurden zunächst mit Hilfe von Strömungssimulationen die bei den Versuchen einzuhaltenden Randbedingungen geklärt. Dazu wurde das k- $\epsilon$  RNG-Modell von Fluent<sup>©</sup> verwendet, welches besonders für einen geringen Turbulenzgrad geeignet ist. Dies erschien insbesondere deswegen sinnvoll, da lokal im



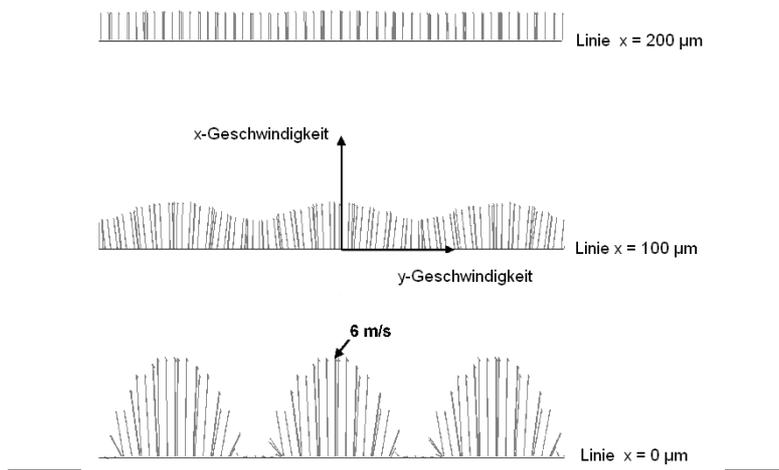
**Abbildung 4.23:** Foto des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung mehrerer Kanäle einer Folie mit Hilfe von Hitdrahtanemometrie; mit Detailansicht (Aufnahme mit Hilfe eines Endoskopes) in einem Blickwinkel von  $80^\circ$  auf Hitdraht und Kanalöffnungen



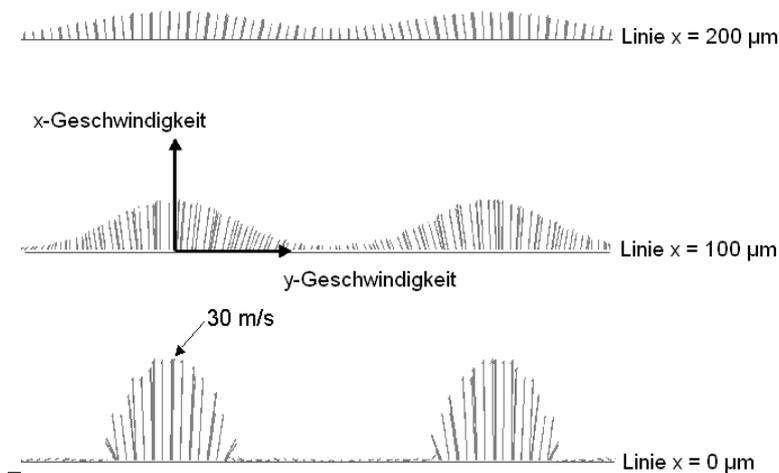
**Abbildung 4.24:** Achsendefinitionen bei der Messung des Geschwindigkeitsprofils von Gasströmungen am Austritt von Mikrokanälen mit Hilfe der Hitdrahtanemometrie

Ausströmbereich hohe Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, die zu lokalen Turbulenzen führen können (siehe auch experimenteller Teil). Die Zellenzahl in den Kanalquerschnitten wurde zu Beginn auf je  $8 \times 12$  Stück begrenzt, um bei Ausnutzung der Symmetrieebenen die Gesamtzahl der Zellen des in Relation zum Kanal sehr großen Ausströmbereichs optimiert zu gestalten. Dabei wurde der Fehler gegenüber einer unendlichen Auflösung auf maximal 4,5 % bestimmt. Dies wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit und dem Einfluß des Hitdrahtes auf die Strömung als ausreichend zur Systembeschreibung erachtet. Für eine Standardfolie (siehe oben) wurde der Volumenstrom und die Entfernung vom Kanalausgang variiert. Die so ermittelten resultierenden Strömungsvektoren auf halber Höhe des Kanals (Maximalgeschwindigkeiten,  $z = 0$ )

wurden entlang der Folienbreite bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß im Maximum der Geschwindigkeit (in der Mitte des Kanals) eine quasi zwischen den Einzelkanälen überlagerungsfreie Messung der Geschwindigkeit mit einem Gesamtvolumenstrom von mindestens  $150 \text{ ml}_N/\text{min}$  Luft und einem Abstand von maximal  $100 \mu\text{m}$  möglich sein müßte. Abbildung 4.25 zeigt, daß die Geschwindigkeitsvektoren für einen Gesamtvolumenstrom von  $150 \text{ ml}_N/\text{min}$  (Abbildung links) schon bei kurzen Abständen vom Kanalaustritt (x-Richtung) gleich lang werden. Die Geschwindigkeitsvektoren haben direkt am Kanalaustritt in der Wandnähe eine starke y-Komponente. Bei einem höheren Gasvolumenstrom von beispielsweise  $750 \text{ ml}_N/\text{min}$  (ohne Abbildung) konnte deswegen nur eine geringfügig verlangsamte Vergleichmäßigung des Geschwindigkeitsprofils festgestellt werden. So war bei einem Abstand von  $200 \mu\text{m}$  das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Minima und Maxima nur geringfügig größer. Die Überlagerungsfreiheit vom Geschwindigkeitsmaximum eines Kanals zum benachbarten Kanal (siehe Abbildung 4.26) konnte mit Hilfe einer Simulation, bei der jeder zweite Kanal unter Halbierung des Gesamtvolumenstromes ausgeblendet wird, verdeutlicht werden. Ein verstopfter Kanal sollte demnach eindeutig festzustellen sein.



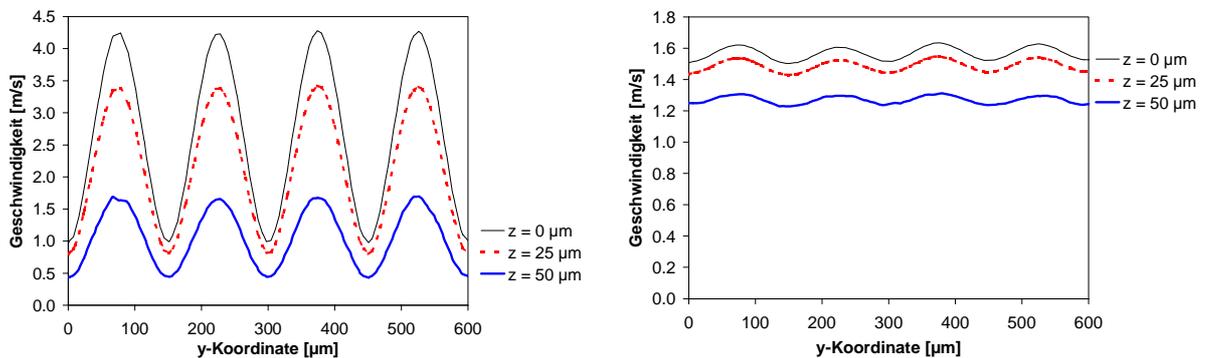
**Abbildung 4.25:** Simulation eines Freistrahles aus mehreren Kanälen einer Standardfolie; Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren bei einer Entfernung von  $x = 0/100/200 \mu\text{m}$  (vom Kanalaustritt) entlang der Folienbreite (y-Richtung) für einen Gesamtvolumenstrom pro Folie von  $150 \text{ ml}_N/\text{min}$  (rechts) Luft



**Abbildung 4.26:** Simulation eines Freistrahles aus Kanälen einer Standardfolie, bei der jeder zweite Kanal ausgeblendet wird; Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren bei einer Entfernung von  $x = 0/100/200 \mu\text{m}$  (vom Kanalaustritt) entlang der Folienbreite (y-Richtung) für einen Gesamtvolumenstrom pro Folie von  $375 \text{ ml}_N/\text{min}$  Luft (entspricht  $750 \text{ ml}_N/\text{min}$  Luft für die Standardgeometrie)

Da bei den Hitzdrahtmessungen keine Punktanalyse der Geschwindigkeit erfolgt, son-

dern ein Integralwert über die z-Richtung gemessen wird, wurde mit Hilfe der Simulation noch die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsverlaufs des Gases in z-Richtung bei konstanter x-Position betrachtet. Abbildung 4.27 (links) zeigt, daß in der Nähe des Gasaustrittes ( $x = 50 \mu\text{m}$ ) speziell das Maximum der Geschwindigkeit mit der Entfernung von der Kanalmitte (z-Richtung) erniedrigt wird. Dies hat zur Folge, daß im Gegensatz zu einer größeren Entfernung (Abbildung 4.27 rechts) ein kleineres Geschwindigkeitsverhältnis von Maxima und Minima zu erwarten ist. Gleiches gilt auch für Betrachtungen bezüglich eines möglichen Spaltes zwischen den Folien (siehe Abbildung 4.24). Eine Annahme eines Spaltes von nur  $10 \mu\text{m}$  führte zusätzlich zu einer Verkleinerung des Geschwindigkeitsverhältnisses um etwa 10 % bzw. zu einer Vergleichmäßigung der Strömung.



**Abbildung 4.27:** Simulation eines Freistrahles aus mehreren Kanälen einer Standardfolie; Darstellung der Gasgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der z-Position (Kanalhöhe) entlang der Folienbreite (y-Richtung) für einen Gesamtvolumenstrom pro Folie von  $150 \text{ ml}_N/\text{min}$  Luft und  $x = 50 \mu\text{m}$  (links) bzw.  $x = 200 \mu\text{m}$  (rechts)

In Anlehnung an die Simulationen wurde zunächst für eine unbeschichtete Folie der Abstand zur Austrittsöffnung der Kanäle variiert und die normierte Spannung

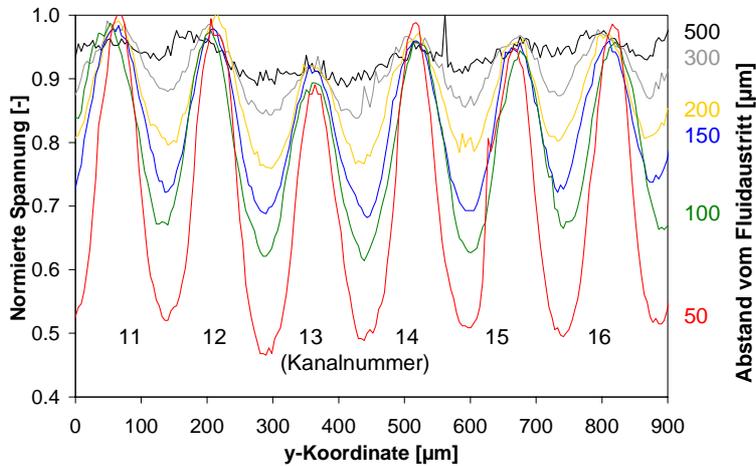
$$U_{\text{Normiert}} = \frac{U - U_0}{U_{\text{max}} - U_0} \quad (4.4)$$

mit der Ruhespannung  $U_0$  (bei ruhendem Fluid) gegenüber der y-Koordinate aufgenommen. Dabei wurde zur Erzielung eines ausreichenden Rausch-Signal Verhältnisses gegenüber den Simulationen der Gesamtvolumenstrom auf den Mittelwert von  $500 \text{ ml}_N/\text{min}$  Luft eingestellt. Bei noch höheren Volumenströmen ( $1000 \text{ ml}_N/\text{min}$ ) konnten deutliche Turbulenzen in der Austrittsströmung durch zeitlich stark fluktuierende Signale festgestellt werden. Bei einem Gasstrom von  $150 \text{ ml}_N/\text{min}$  waren die Signale zu klein.

Eine Tendenz, die bei der Auswertung der absoluten Werte der Spannung auffiel, war zunächst die steigende Ruhespannung bzw. die fallende Spannungsdifferenz bei sinkendem Abstand zum Klemmblock. Besonders auffällig war dies bei einem Abstand von  $50$  und  $100 \mu\text{m}$  und ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf diffusen

Wärmetransport zurückzuführen (siehe [75]).

In Abbildung 4.28 ist der Verlauf der normierten Spannung für die erste Experimentfolge mit der unbeschichteten Folie dargestellt.



**Abbildung 4.28:** Normiertes Spannungssignal in Abhängigkeit von y-Koordinate (Nullpunkt willkürlich) und Abstand von der Mikrostrukturfolie für eine unbeschichtete Folie

Nach der Simulation bei  $z = 0$  müßten die Verhältnisse von Maxima und Minima etwa 0.5 bei einem Abstand von  $100 \mu\text{m}$  zur Folie betragen. Die Abweichung zwischen Meßergebnissen und Simulation ist vermutlich auf den Integralwert der Strömungsgeschwindigkeit über die  $z$ -Achse durch den Hitzdraht zurückzuführen. Aber auch die bereits erwähnte mögliche Spaltströmung zwischen den geklemmten Folien kann die Spannungsdifferenz beeinflußt haben.

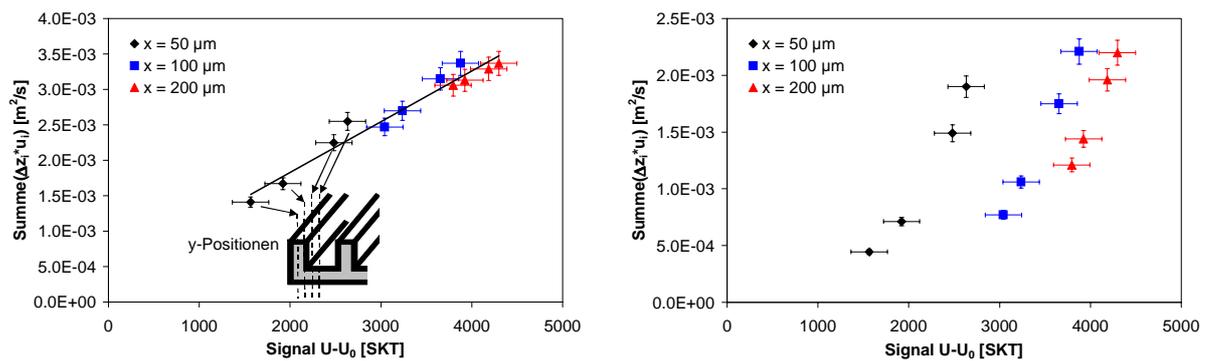
Um den Bezug zur Simulation herstellen und Abweichungen in  $U_{\text{Normiert}}$  für die Werte der Kanalmitte mit den Abweichungen im Volumenstrom korrelieren zu können, wurden zunächst die Spannungsdifferenzen  $U - U_0$  im Bereich  $300$  bis  $700 \text{ ml}_N/\text{min}$  in Abstufungen von  $100 \text{ ml}_N/\text{min}$  bei den Abständen  $x$  von  $50$ ,  $100$  und  $200 \mu\text{m}$  und jeweils vier  $y$ -Werten in Abstufungen von  $25 \mu\text{m}$  (Definition:  $0 \mu\text{m}$  Kanalmitte,  $25 \mu\text{m}$  Kanalviertel,  $50 \mu\text{m}$  Kanalwand,  $75 \mu\text{m}$  Stegmitte) bestimmt.

Die Wertepaare mit  $500 \text{ ml}_N/\text{min}$  Volumenstrom wurden einer entsprechenden Simulation gegenübergestellt, indem die Simulationenwerte der Geschwindigkeit entlang der  $z$ -Achse bis zu einem Abbruchkriterium von  $0.5 \text{ m/s}$  integriert und gegenüber der jeweiligen Spannungsdifferenz aufgetragen wurden (Abbildung 4.29 (links)). Unter der Berücksichtigung der Fehlertoleranzen aus der Messung (Spaltströmung, finite Ausdehnung des Hitzdrahtes, Spannungsschwankung) und der Simulation kann dabei entsprechend der Linearität des Konstanttemperaturverfahrens eine Gerade durch alle Punkte gelegt werden. Der positive Achsenabschnitt ist durch das Abbruchkriterium der Integration beeinflußt. Je kleiner der Wert des Abbruchkriteriums wird, desto mehr verschiebt sich die Gerade parallel zu höheren Werten des Achsenabschnittes.

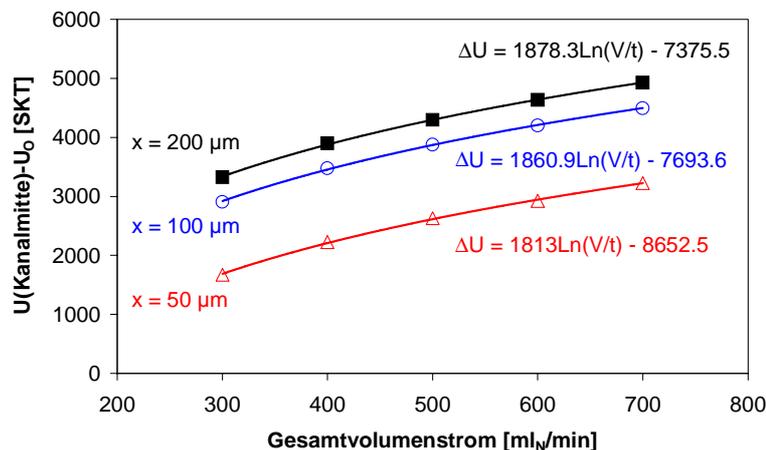
Bei einem Vergleich der Abbildung 4.29 (links) mit Daten, die nach dem selben Verfahren unter der Voraussetzung laminarer Strömung (Abbildung 4.29 (rechts)) gewonnen wurden, zeigt sich, daß die Wahl des turbulenten Simulationsmodells besser ist.

Die Kalibration bezüglich des Volumenstromes zeigte, daß die Auftragung des Meßsignals gegenüber dem Volumenstrom bei konstanter Hitzdrahtposition immer durch eine logarithmische Funktion angepaßt werden kann (Abbildung 4.30).

Die Steigung der Funktion bleibt dabei in Abhängigkeit der  $x$ -Position für den



**Abbildung 4.29:** Vergleich der Integration der Strömungsgeschwindigkeit in z-Richtung aus Simulation mit Spannungsdifferenzen der Messung an verschiedenen x- und y-Koordinaten (500 ml<sub>N</sub>/min); links: Turbulenzmodell, rechts: Laminarmodell

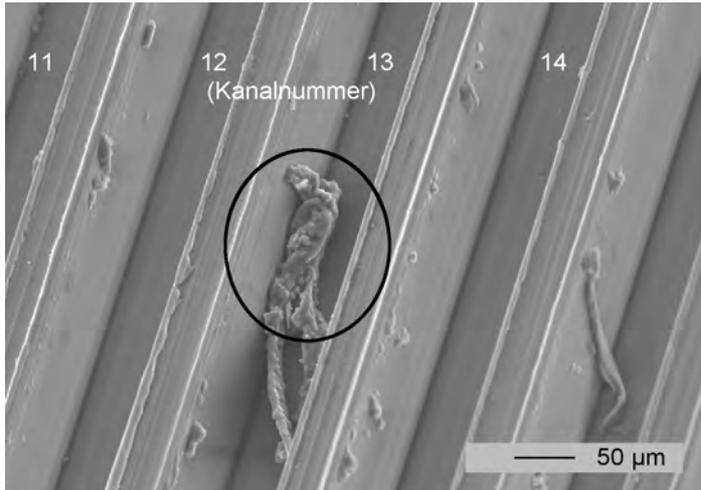


**Abbildung 4.30:** Kalibration der Spannungsdifferenz gegenüber Gesamtvolumenstrom bei unterschiedlichen x-Positionen auf der Breite der Kanalmitte (y = 0 μm)

jeweiligen y-Meßpunkt etwa konstant. So konnte die Abweichung im Volumenstrom einiger Kanäle, wie z.B. bei y = 375 μm, im Abstand von höchstens x = 100 μm aus dem Spannungswert in der Kanalmitte (überlagerungsfrei) bestimmt werden. Der Mittelwert der normierten Spannung lag bei dem Versuch mit der unbeschichteten Folie bei 0.980 mit einer Standardabweichung von 0.032. Dies entspricht einer Volumenstromvariation von 6.6 %.

Kleinere absolute Spannungssignale in der Kanalmitte bei der Messung an der unbeschichteten Folie konnten auf Verschmutzungen durch z.B. Späne in den Kanälen mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie zurückgeführt werden. Abbildung 4.31 zeigt die Verschmutzung des in der Abbildung 4.28 dargestellten Meßbereiches.

Um prinzipiell die Homogenität bei dem Washcoatverfahren mit Nanopartikeln zu prüfen, wurden über die Grundlagenuntersuchung hinaus zwei Beispielbeschichtungen mit CuO und ZnO Nanopartikeln im Gewichtsverhältnis 1:1 mit dem Polymer HEC und Wasser als Lösemittel hergestellt (siehe Tabelle 4.4). Die Trocknung der Schichten erfolgte bei Raumtemperatur. Für die Anemometrie wurden die Schichten aufgrund besserer Haftfähigkeit nicht kalziniert. Um mögliche Diffusoreffekte beim Zuschnitt



**Abbildung 4.31:** REM-Aufnahme von Teilen des Meßbereichs aus Abbildung 4.28

der Folien durch Abscherung der Schichten gering zu halten, wurde nur eine etwa  $10\ \mu\text{m}$  dicke Schicht aufgebracht. Lediglich ein kleiner Unterschied im Spannungssignal

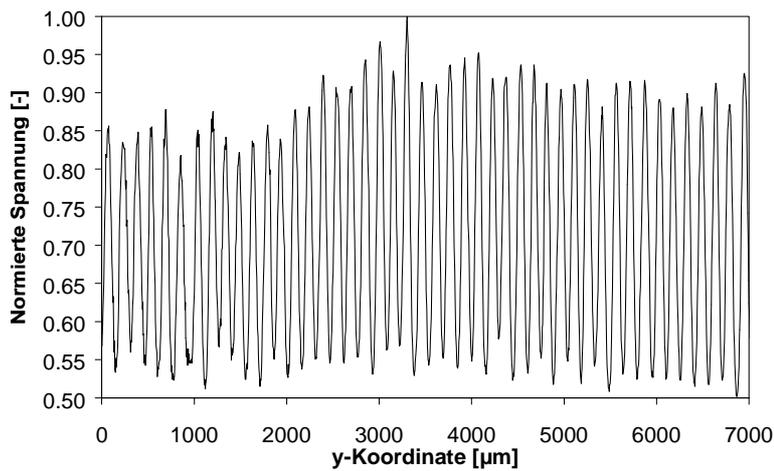
Probennummer	Dispergierapparat	Dispergierdauer [h]	Trocknungstemp. [°C]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
1	Rührer	24	25	10
2	Ultra Turrax	2	25	10
3	Rührer	24	25	20
4	Rührer	3	25	20
5	Rührer	24	90	20

**Tabelle 4.4:** Präparationsparameter der Schichten für Anemometrieversuche

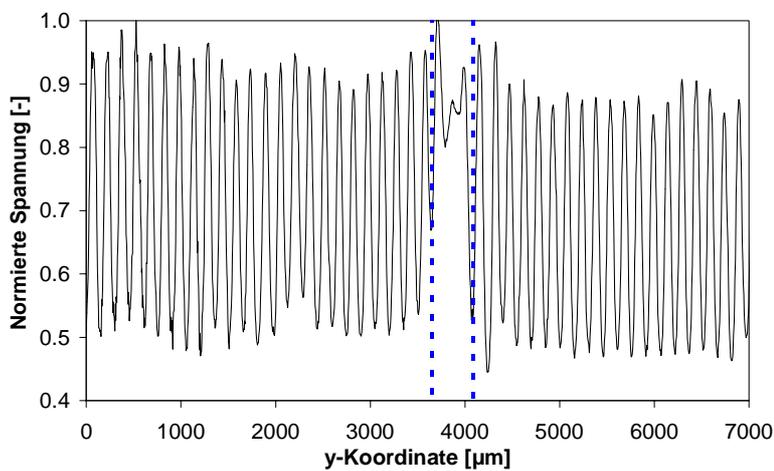
zwischen den beiden hergestellten Schichten war dabei zu erwarten, denn bei der erste Probe wurde die Dispersion mit Hilfe eines Magnetrührers erzeugt ( $24\ \text{h}$  bei  $1100\ \text{min}^{-1}$ ). Bei der zweiten Probe hingegen wurde die Dispersion mit dem Ultra Turrax erzeugt ( $2\ \text{h}$  bei  $19000\ \text{min}^{-1}$ ). In den Abbildungen 4.32 und 4.33 sind die Ergebnisse der Anemometrie an beiden beschichteten Folien gegenübergestellt. Die erste Probe weist dabei stärkere absolute Schwankungen im Meßsignal auf, auch wenn der Mittelwert mit  $0.897$  auf den ersten Blick nur wenig von dem Wert der zweiten Probe ( $0.917$ ) abweicht. Die Standardabweichung ist mit  $0.044$  höher als bei Probe 2 ( $0.037$ ). Der gestrichelt eingegrenzte Bereich bei letzterer Probe ist ein Artefakt (Strömungsumlenkung), der durch eine Beschädigung beim Schneiden der Folie hervorgerufen wurde (siehe Abbildung 4.34). Dieser Bereich wurde in die statistische Auswertung der Signalmaxima nicht einbezogen.

Mittels REM-Aufnahmen konnte auch optisch eine unterschiedliche Rauigkeit der Schichten festgestellt werden (siehe Abbildung 4.35).

Die Volumenstromvariation wurde aus der Kalibration in der Mitte eines Kanals mit repräsentativen Spannungssignal bestimmt. Dabei zeigte sich prinzipiell ein geringer Einfluß der Schicht auf die Steigung der logarithmischen Kalibrationsfunktion gegenüber der unbeschichteten Folie. Für die Volumenstromvariationen ergaben sich  $7.7$  und  $9.3\ \%$  für die mit dem Ultra Turrax (Probe 2) bzw. Rührer (Probe 1) dispergierte Probe.



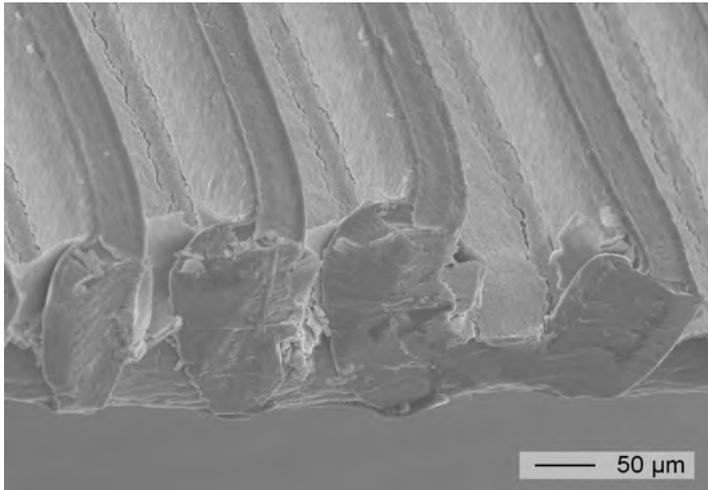
**Abbildung 4.32:** Spannungssignal einer 10 µm Beschichtung mit CuO/ZnO und 1:1; Dispersionsherstellung: 24 h Magnetrührer (Probe 1)



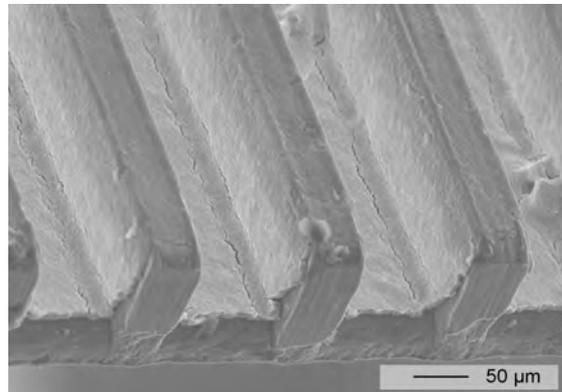
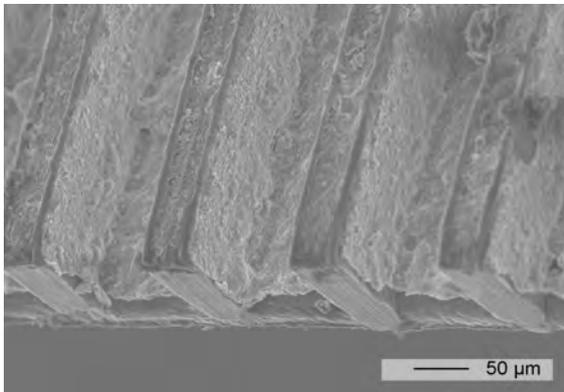
**Abbildung 4.33:** Spannungssignal einer 10 µm Beschichtung mit CuO/ZnO und 1:1; Dispersionsherstellung: 2 h Ultra Turrax (Probe 2)

Um die Aussagekraft der Hitzdrahtmessung zu verdeutlichen, wurden drei weitere Schichten präpariert. Die Dispersion wurde immer gerührt (HEC/Wasser) und das CuO/ZnO Verhältnis von 1 wurde im Vergleich zu den vorangegangenen Proben beibehalten. Ausgehend von der aufgetragenen Katalysatormasse sollte in allen Fällen eine theoretische Schichtdicke von 20 µm erreicht werden. Probe 3 entspricht der Standardprozedur (vgl. Abbildung 4.20), Probe 4 wurde nur 3 h gerührt und Probe 5 bei 90 °C getrocknet. Bei den letztgenannten beiden Proben sollten absichtlich inhomogene Schichten erzeugt werden. Da diese weitere Aufschlüsse über die Schichtcharakterisierung gaben, seien an dieser Stelle nur diese Spannungsverläufe und Schichten gezeigt (Abbildungen 4.36 bis 4.37).

Die schlechteste Strömungsverteilung weist Probe 5 auf, die bei 90 °C getrocknet wurde. Bei der Betrachtung der Spannungssignale fällt außerdem auf, daß bei Probe 4 und Probe 5 durch die Ungleichverteilung am Kanalaustritt auch die Spannungsmi-nima und die Lage der Maxima beeinflusst werden. Je näher die Spannungsmaxima zweier benachbarter Kanäle liegen, desto höher ist auch das dazwischenliegende Spannungsminimum (kein paralleler Strahlausritt). Es können Austrittseffekte und Volumenstromdifferenzen einzelner Kanäle (mehr/weniger Schichtdicke) qualitativ auseinander gehalten werden.



**Abbildung 4.34:** REM-Aufnahme des Austrittsbereichs der gestrichelt eingegrenzten Zone der mit Anemometrie vermessenen Folie aus Abbildung 4.33 (Probe 2)

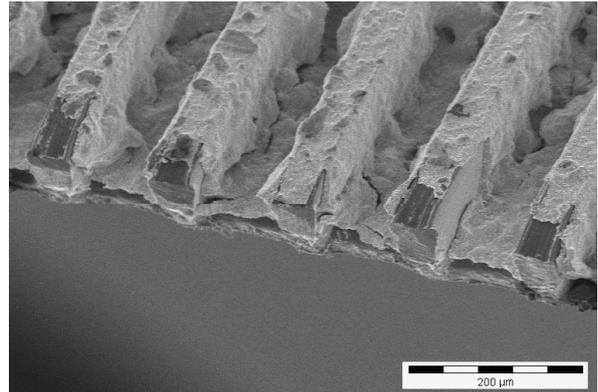
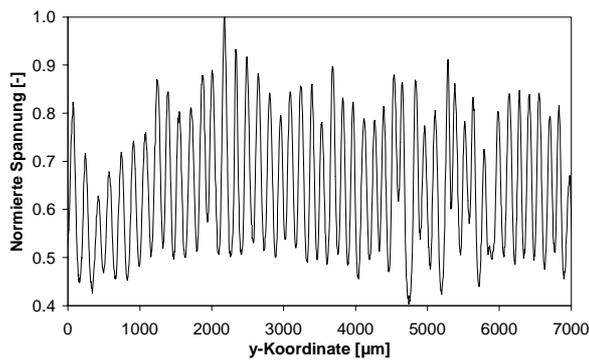


**Abbildung 4.35:** REM-Bilder von 10 μm Beschichtungen mit CuO/ZnO und 1:1; Dispersionsherstellung links mit Magnetrührer (24 h, 1100 min<sup>-1</sup>, Probe 1) und rechts mit Ultra Turrax (2 h, 19000 min<sup>-1</sup>, Probe 2)

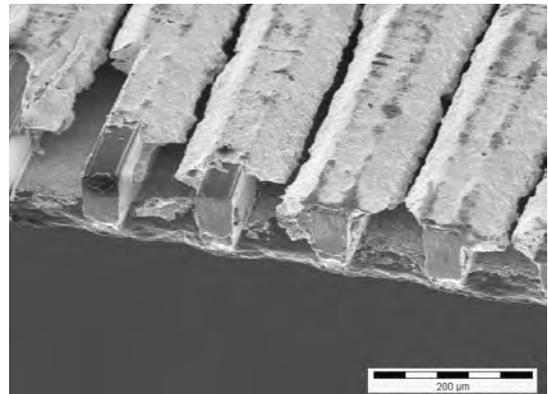
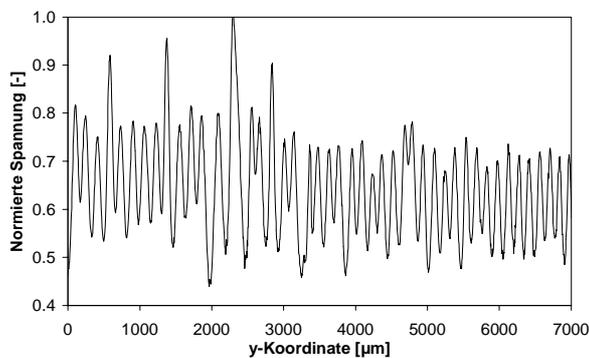
Auch wenn der Hitzdraht eine geringfügige Störstelle in der Strömung darstellt, so ist doch der Störungseffekt bei jedem Kanal gleich. Es kann die Volumenstromverteilung innerhalb gewisser Fehlergrenzen auf die Kanäle bestimmt werden und ein Vergleich unterschiedlich präparierter Schichten vorgenommen werden. Die statistische Auswertung aller Proben ist in Tabelle 4.5 zusammengefaßt.

Probe	Mittelwert $U_{\text{Normiert}} [-]$	Standardabw. $U_{\text{Normiert}} [-]$	Standardabw. Volumenstrom [%]	Maximalabw. Volumenstrom [%]
Unbeschichtet	0.980	0.032	6.6	15.9
1	0.897	0.044	9.3	18.6
2	0.917	0.037	7.7	15.3
3	0.874	0.070	14.8	22.2
4	0.821	0.086	18.8	30.0
5	0.764	0.090	20.9	31.5

**Tabelle 4.5:** Daten der statistischen Auswertung der Anemometrieversuche

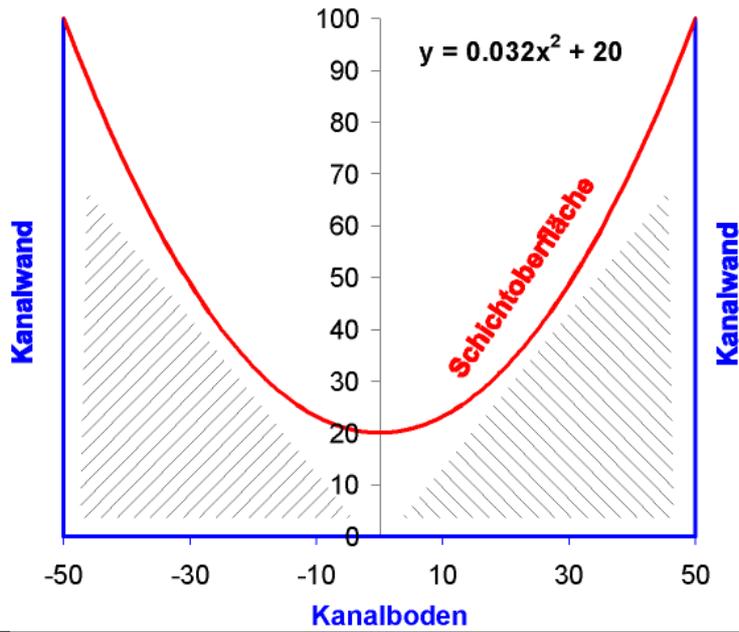


**Abbildung 4.36:** Normiertes Spannungssignal (links) und REM-Bild (rechts) von Probe 4 (Anemometrieversuche)



**Abbildung 4.37:** Normiertes Spannungssignal (links) und REM-Bild (rechts) von Probe 5 (Anemometrieversuche)

Eine Bestimmung des **Gesamtdruckverlustes über der beschichteten Folie** und deren Abweichung vom theoretischen Wert ist ebenfalls für einen späteren Betrieb von Reaktoren interessant. Zur Berechnung des Druckverlustes wurden für die Beschichtung ein freier Querschnitt entsprechend der Abbildung 4.38 angenommen und mit Meßwerten verglichen. Die Bestimmung des freien Querschnittes und des zur Berechnung des hydraulischen Durchmessers benötigte Umfang nach einer hyperbolischen Funktion des Schichtrandes entspricht dabei in etwa den beobachteten Querschnittsverläufen der Beschichtung. Zudem kann, mit einer angenommenen Porosität von 50 %, die Schichtmasse für 80 Kanäle (bezogen auf eine Standardfolie) mit 0.064 g berechnet werden. Dieser Wert stimmt mit den experimentell an einer Waage ermittelten Gewichten von 0.06 g ( $\hat{=}$  20 Gew.-% Beschichtung auf einer Aluminiumfolie) gut überein. Zur Kontrolle der Berechnungsmethode erfolgte außerdem ein Vergleich von konventioneller Abschätzung des Druckverlustes mit Simulationen für unbeschichtete Kanäle sowie dazu experimentell bestimmten Werten. Als Modellsystem wurde der Testreaktor, bei dem anhand der Strömungssimulation



**Abbildung 4.38:** Querschnittsannahme einer 20 µm Beschichtung in einem Kanal 100 x 100 µm und daraus resultierender hydraulischer Durchmesser

bereits gezeigt wurde, daß der Druckverlust hauptsächlich durch die Struktur erzeugt wird, sowie ein Luftstrom von 200 ml<sub>N</sub>/min (ca. 8-facher realer Volumenstrom im Vergleich zu den Katalysator tests) zur Erzeugung meßbarer Druckverluste ausgewählt (siehe auch Kapitel 3.1.2). Für die Berechnung des Druckverlustes wurden die folgenden Gleichungen herangezogen:

$$\lambda = \Phi \frac{64}{Re} \quad (4.5)$$

$$\Phi = 1.506 - 1.882 \frac{h}{b} + 1.989 \left(\frac{h}{b}\right)^2 - 0.722 \left(\frac{h}{b}\right)^3 \quad (4.6)$$

$$\Delta p = \lambda \frac{\rho}{2} \bar{u}^2 \frac{l}{d_{hydraulisch}} + \Delta p_{Ein} + \Delta p_{Aus} + \Delta p_{Stoß} \quad (4.7)$$

$$d_{hydraulisch} = \frac{4A}{U} \quad (4.8)$$

$$\Delta p_{Ein} + \Delta p_{Aus} + \Delta p_{Stoß} = 2.66 \rho \frac{\bar{u}^2}{2} \quad (4.9)$$

Die ermittelten Werte nach der jeweiligen Methode sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt.

Die Werte der Druckverluste für das Experiment sind etwas höher als bei der Berechnung. Für eine Anzahl von 50 beschichteten Folien für einen Reformertypen ergab

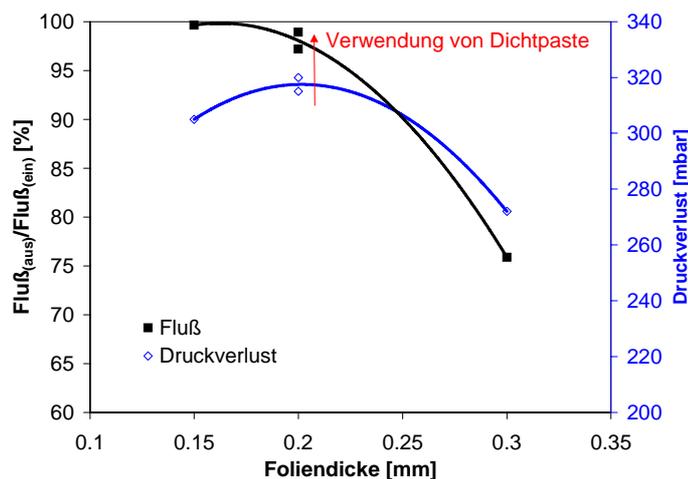
	Druckverlust [Pa] ohne Beschichtung	Druckverlust [Pa] mit Beschichtung
Simulation	5760	-
Rechnung	7785	28693
Experimentell	6650	32000

**Tabelle 4.6:** Druckverluste nach Simulation, konventioneller Rechnung und Experiment; Durchströmung von 2 Folien im Testreaktor mit 200 ml<sub>N</sub>/min Luft

sich eine Variation des Schichtgewichtes von etwa 0.0228 g (Standardabweichung) für einen Mittelwert von 0.287 g pro Folie (10x5 cm). Dies sind etwa 8 % des Mittelwertes, was durchaus die Abweichung des Druckverlustes erklären kann.

Als weitere Fehlerquellen für den Druckverlust müssen Effekte durch Bypass innerhalb der Folienhalterung (Spaltströmung) als auch Bypass durch Leckage aus der Folienhalterung heraus in die druckfeste Reaktorschale berücksichtigt werden, die jedoch den Wert des Druckverlustes verringern.

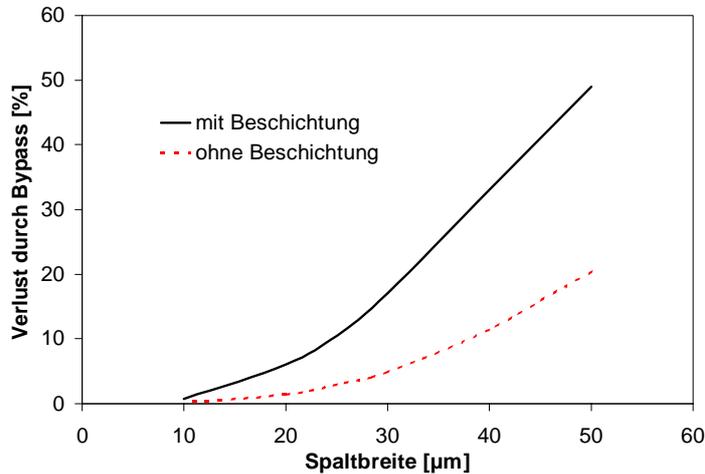
In Abbildung 4.39 werden die Daten eines Versuches gezeigt, der in gewissen Abständen zur **Überprüfung des Testreaktors auf Bypass** (Verziehen des Materials durch z.B. Temperaturzyklen) diene. Dabei wurde der Fluß von 200 ml<sub>N</sub>/min Luft über einen Massendurchflußregler eingestellt und der nach dem Reaktor verbleibende Strom gemessen. Gleichzeitig erfolgte mit Hilfe eines Handgerätes die Druckverlustbestimmung über den Reaktorfolien bei geöffneter druckfester Schale. Variiert wurde dabei die Dicke der eingelegten Blindfolien, die den Abschluß zwischen dem Platzhalter und den eigentlichen beschichteten und strukturierten Folien im Folienhalter darstellen (siehe Kapitel 3.1.2).



**Abbildung 4.39:** Test auf Bypass-Strömungen durch Druckverlustbestimmung mit simultaner Kontrolle von Massenstromverlust bei Variation der Blindfolienstärke

Dabei sollte sich regulär ein Maximum des Druckverlustes bei einer Blindfolienstärke von 0.2 mm für die Standardbeschichtung mit 20 µm Schichtdicke bei gleichzeitiger Maximierung des Flusses ergeben. Diese Dickenangabe berücksichtigt ein Überstehen von etwa 20 µm Schichtdicke auf den Stegen des 2-Folien-Systems. Die maximal zulässige Spaltdicke kann dabei unter Berücksichtigung der Dickentoleranz der Folie und eventueller Grate der Folien maximal 30 µm sein. Daß dies bereits deutlichen Bypass innerhalb

des Folienhalters erzeugt, zeigt wiederum Abbildung 4.40, bei der der Anteil an Bypass-Strom über den Spalt in Abhängigkeit der Spalthöhe und des Kanalquerschnittes (mit oder ohne Beschichtung) aufgetragen ist. Die Verlustströme wurden dabei unter Druckabgleich zwischen dem Spalt und den Kanälen nach der obigen Berechnungsmethode iteriert.



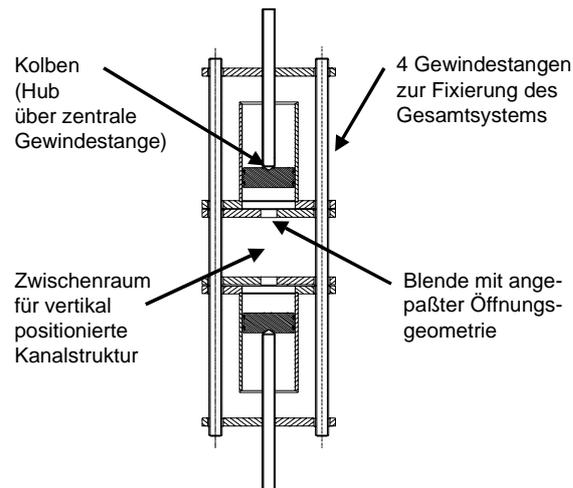
**Abbildung 4.40:** Durch Iteration berechneter Verluststrom über einen sich im Testreaktor ergebenden Spalt durch Dickenvarianz von Beschichtung und Folienmaterial; Abhängigkeit von der Spalthöhe und dem Querschnitt der Kanäle (Beschichtung)

Aufgrund der Druckverlustserhöhung über die Kanäle bei beschichteten Folien wird ein Bypass begünstigt. Dabei sind etwa 17 % des Volumenstromes als Bypass - Verlustströme in die Reaktorschale konnten durch experimentellen Nachweis (s.o.) vernachlässigt werden - möglich. Daß sich dies nicht nur auf den Gesamtdruckverlust auswirken kann, sondern auch die Ergebnisse der Reaktionsuntersuchungen beeinflussen kann, sei hier an dieser Stelle deutlich gesagt. Ein Maximalumsatz kann bereits bei 83 % (Analyseergebnis) erreicht sein.

## 4.9 Beschichtung nach dem Fügen der Bauteile

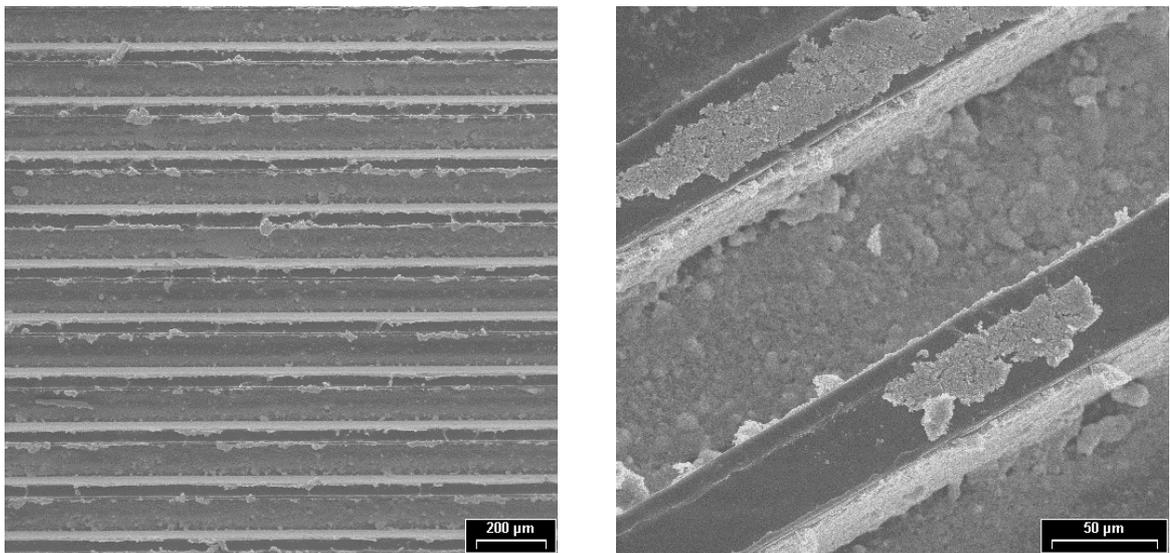
Um gefügte oder für die Vorversuche geklemmte Strukturen beschichten zu können, wurde eine Vorrichtung gebaut (siehe Abbildung 4.41), bei der die Mikrokanäle (in der Skizze vertikal angeordnet) durch zwei auswechselbare Platten mit unterschiedlichen Blendenöffnungen von beiden Seiten mit Dispersion beaufschlagt werden konnten. Die Fixierung der geklemmten Folien bzw. Bauteile erfolgte über außenliegende Gewindestangen. Die im unteren Kolbenlauf eingefüllte Dispersion konnte durch Druckaufgabe über die zentrale Gewindestange durch die Mikrostruktur in den oberen Kolbenraum (frei beweglicher Kolben) gedrückt werden. Um eine gleichmäßige Befüllung zu erreichen, konnte anschließend die Dispersion noch einmal entgegen der ursprünglichen Strömungsrichtung durch Mikrokanäle, diesmal bei frei beweglichem unteren Kolben, gepreßt werden.

Die Beschichtung von Mikrostrukturen nach dem Fügevorgang bewies sich im allgemeinen bei einer Kanalgröße unter  $500 \mu\text{m}$  aufgrund von extremen Kapillarkräften als sehr schwierig. So wurde trotz der Beimengung der Polymere bei variierten Anteilen an Partikeln und Polymer in der Dispersion sowohl bei der Trocknung unter Normaldruck bei verschiedener Temperatur, als auch bei Trocknung unter reduziertem



**Abbildung 4.41:** Apparatur zur Beschichtung von geklebten Folien und bereits gefügten Bauteilen

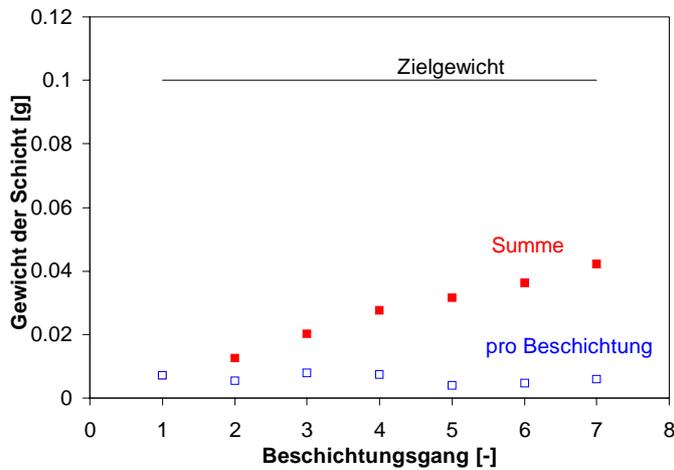
Druck eine Verstopfung der Kanäle an den Enden der Struktur beobachtet. Um diesem Phänomen entgegenzuwirken, wurde im Labor ein Ausblasen der Kanäle mit Hilfe einer Druckluftdüse (Austrittsöffnung 0.5 mm) nach der Befüllung vorgenommen. Auf diese Weise konnte bei geringem Vordruck von 2-3 bar eine Verstopfung der Kanäle vermieden werden. Die aufgetragenen Schichten waren sehr homogen verteilt (siehe Abbildung 4.42). Die aufgetragene Partikelmenge war jedoch gering.



**Abbildung 4.42:** REM-Aufnahme einer Beschichtung geklebter Folien mit ZnO; Aufsicht (links) und 3D-Ansicht (rechts)

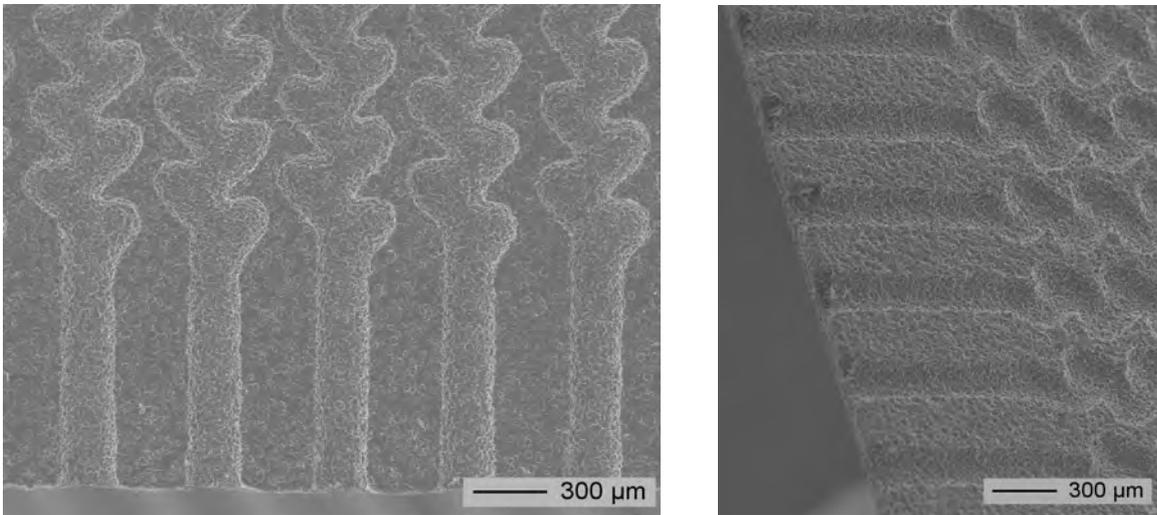
Abbildung 4.43 zeigt, daß nach jeweiliger Trocknung der Schicht durch eine wiederholte (mehrfache) Beschichtung die Partikelmenge pro Folie (bei 2 bar Vordruck der Luft) jeweils wieder um etwa den gleichen Betrag erhöht werden konnte. Die Anzahl der notwendigen Beschichtungsgänge für das Zielgewicht (vergleichbar mit dem der Vorab-Beschichtung für 2 Folien der Standardgeometrie) ist dabei jedoch sehr hoch. Der Verlust an Katalysator wäre ohne Wiederaufarbeitung der ausgeblasenen

Dispersion groß. Die Gefahr der Verstopfung der Kanäle nimmt außerdem mit der Anzahl der Beschichtungsgänge zu.



**Abbildung 4.43:** Gewichtszunahme zweier Folien der Standardgeometrie mit 50 mm Länge durch mehrfache nachträgliche Beschichtung mit ZnO-Nanopartikeln; 10 Gew.-% Partikel in wässriger Lösung mit 0.5 Gew.-% HEC

Um den Anteil der im Kanal verbleibenden Partikelmenge zu erhöhen, wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. So sollte durch Variation der Geometrie bzw. der Struktur der Kanäle (vergleiche Abbildung 4.44) in Form von „Katalysator-Taschen“ beim Ausblasen der Dispersion mehr Partikelmenge im Kanal verbleiben.



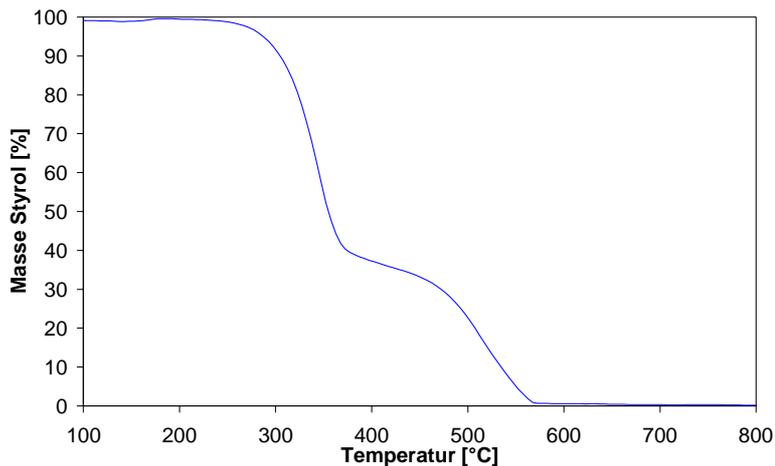
**Abbildung 4.44:** Geätzte Struktur mit Taschenform für nachträgliche Beschichtung; Aufsicht (links) und 3D-Ansicht (rechts)

Beim ersten Beschichtungsvorgang konnte eine erhöhte Gewichtszunahme beobachtet werden, die sich aber als ein Effekt der geätzten Oberfläche erwies. In weiteren Beschichtungsgängen erhöhte sich die aufgebrauchte Menge an Katalysator entsprechend den linearen Strukturen.

Bei der zweiten Methode wurde ein Konzept ähnlich zu dem von Park *et. al.* [76] verfolgt. Dort wurden zu einem Sol-Gel Ansatz Latex-Mikrokugeln (Partikelgrößenstandard) zugemischt und eine damit gefüllte Kapillare wie oben ausgeblasen, um die

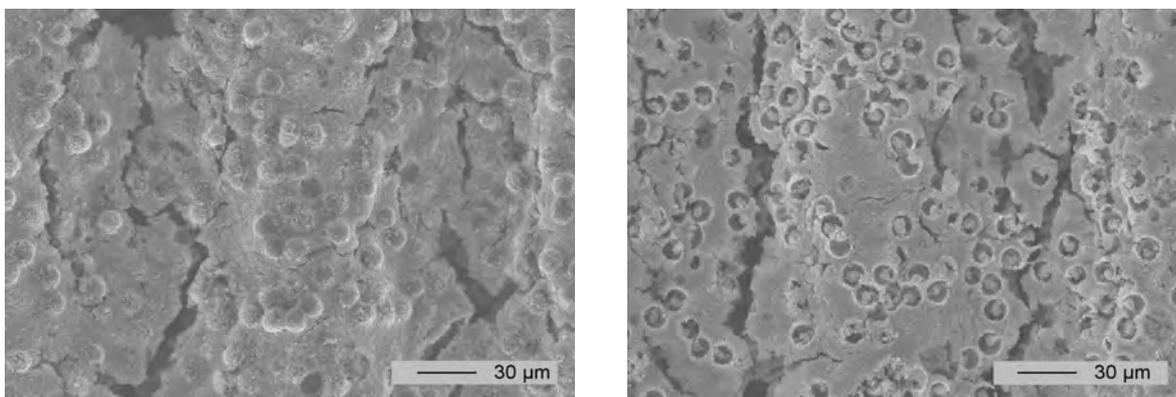
Oberfläche der kalzinierten Schicht nach Verbrennung der Kugeln zu erhöhen. Zur Präparation von Nanopartikel-Katalysatoren wurde für diese Arbeit jedoch eine Beimengung von Polystyrol-Partikelstandards (6.6, 10.4 und 15  $\mu\text{m}$  Durchmesser) von *BS-Partikel* in Erwägung gezogen, um ein Ausblasen überflüssig zu machen.

Ein Abbrandversuch der reinen Partikel (6.6  $\mu\text{m}$ ) zeigte, daß die benötigte minimale Zersetzungstemperatur des Styrols bei 550°C liegt (siehe Abbildung 4.45). Eine Verwendung dieser Partikelstandards bezüglich der Verbrennungseigenschaften ist also gegeben.



**Abbildung 4.45:** TG-Abbrandversuch von Styrolkugeln mit 6.6  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser (Einwaage 13.6 mg) bei 5 K/min Aufheizrate und 10 l<sub>N</sub>/min Luft

Erste Versuche zur Dispergierung und (Vorab-)Beschichtung einer Folie mit Nanopartikeln zeigten, daß ein Multikomponentensystem aus ZnO-Nanopartikeln, Wasser, HEC und Styrolkugeln mit 10.4  $\mu\text{m}$  Durchmesser durchaus handhabbar ist. In Abbildung 4.46 ist eine REM-Aufnahme einer auf diese Weise auf Aluminium präparierten Schicht im unkalzinierten und kalzinierten Zustand dargestellt. Zur Vereinfachung wurde die von *BS-Partikel* gelieferte Dispersion aufgerührt und 10 ml der 5 Gew.-% Partikel enthaltenden Lösung zum Ansatz des Polymer HEC (1 Gew.-% in der Dispersion) verwendet. Anschließend wurden noch einmal 10 Gew.-% ZnO-Partikel zugemischt, so daß etwa ein Verhältnis von Styrol zu ZnO von etwa 1:2 verwendet wurde. Für eine Erzeugung eines durchströmbaren „Schaumes“ aus ZnO durch Abbrand der Styrolkugeln zeigt sich, daß weitaus höhere Gewichtsanteile an Styrol benötigt werden. Zu diesem vielversprechenden Ansatz werden jedoch noch weitere Arbeiten nötig sein.



**Abbildung 4.46:** Beschichtungsversuch einer Aluminiumfolie mit Hilfe von Zusätzen von Styrolpartikeln ( $10.4 \mu\text{m}$  Durchmesser) zur ZnO-Nanopartikeldispersion (Gewichtsverhältnis Styrol/ZnO 1:2); links vor der Kalzination, rechts nach der Kalzination bei  $500^\circ\text{C}$

# Kapitel 5

## Katalysatorcharakterisierung

Der folgende Abschnitt dient zur Ergänzung der Charakterisierung der präparierten Katalysatoren, aufbauend auf den Voruntersuchungen bei der Entwicklung der Schichtpräparation in Kapitel 4. Die schon abgehandelte Oberflächenbestimmung und Röntgendiffraktometrie der Ausgangsstoffe, wie z.B. der CuO-Nanopartikel im Bezug auf Mahlprozesse mit anderen Nanopartikelsorten, erlaubt bereits Rückschlüsse auf den einsatzbereiten Katalysator. Besonders die Eigenschaften der Kupfersysteme sind mit diesen Untersuchungen zu einem großen Teil abgedeckt. Da zudem die Palladiumsysteme als größerer Schwerpunkt als die Kupferkatalysatoren für diese Arbeit definiert wurden, stehen diese Systeme im Mittelpunkt dieses Kapitels.

### 5.1 Palladiumbasierte Katalysatoren

<sup>1</sup> Die Aktivität dieses Katalysatortyps (siehe auch Kapitel 2.5.1) ist abhängig von der Legierungsbildung zwischen Palladium und Zink (PdZn-Phase). Deswegen muß streng genommen immer ein System aus PdZn, Pd sowie PdO und ZnO betrachtet werden. Der folgende Teilabschnitt untersucht das Redoxverhalten des Palladiums bei den Schritten der Katalysatorherstellung entsprechend der zeitlichen Abfolge.

#### 5.1.1 Reduktions-/Oxidationsverhalten

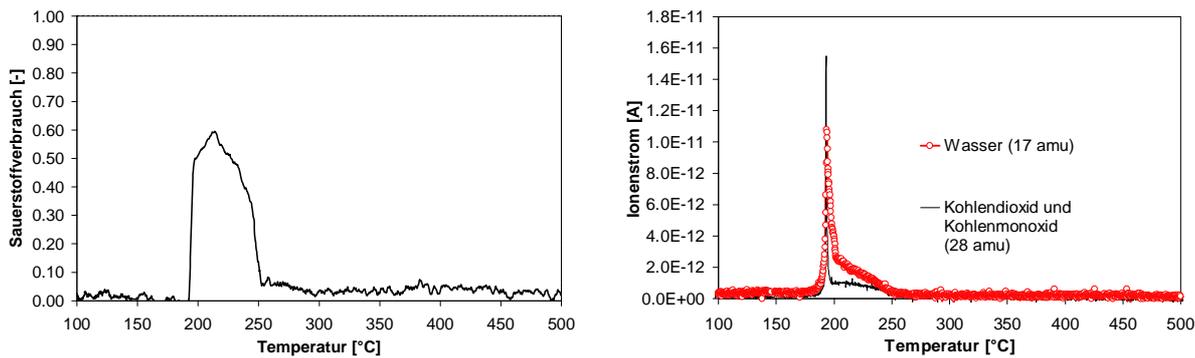
Zunächst wurde das **Verhalten von Palladiumacetat** mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) zur Ermittlung der Zersetzungstemperatur der Acetatverbindung auf ZnO-Nanopartikeln (Imprägnierung nach Variante B; vergleiche hierzu Abbildung 4.1) untersucht.

Dazu wurde die Anlage zur Katalysatoruntersuchung modifiziert. Ein einfacher Probenhalter, bestehend aus einem mit Heizband umwickelten Filter, gefüllt mit pulverförmigem Katalysatormaterial und einem im Probenraum liegenden Thermoelement wurde anstelle des Reaktors eingesetzt. Die Produktzusammensetzung wurde während der Temperaturrampe mit dem Massenspektrometer verfolgt. Das Druckhalteventil der Anlage wurde umgangen, um ein Ausströmen des Gases aus dem Probenraum gegen Umgebungsdruck zu gewährleisten.

Eine lineare Temperatursteigerung mit der Zeit konnte bei einer Rampensteigung von 5 K/min gewährleistet werden. Die einzustellenden Flüsse für die Oxidati-

---

<sup>1</sup>Einige Daten dieses Kapitels wurden in [77] bereits veröffentlicht



**Abbildung 5.1:** Sauerstoffbedarf (links) und Produktentstehung (rechts) von 1 g Pd/ZnO mit einer Beladung von 10 Gew.-% Pd ausgehend von Palladiumacetat bei einem TPO-Versuch; Auftragung über der Temperatur der Probe

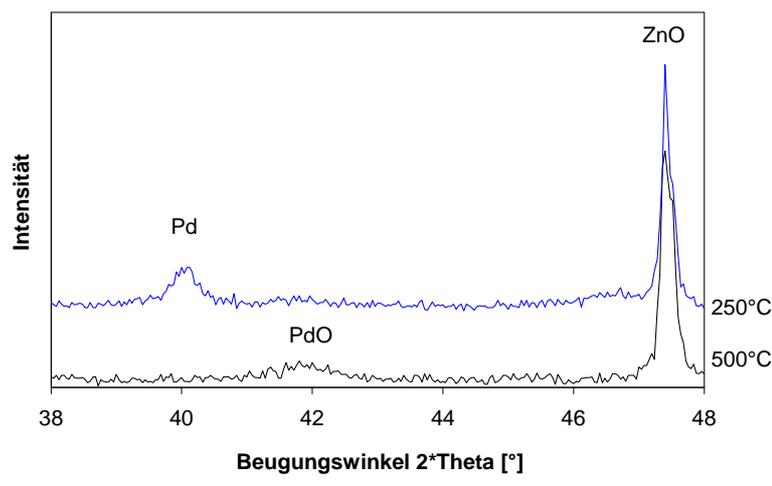
onsexperimente wurden iterativ bestimmt, da eine ausreichende, aber gleichzeitig auch nicht zu große Menge an Sauerstoff über die Probe strömen muß. So wurden Experimente mit einem zeitweise ganz verschwindendem Sauerstoffsignal aufgrund zu schnellen Sauerstoffverbrauchs, als auch Experimente mit nur gering wahrnehmbarem Sauerstoffverbrauch aufgrund der Messunsicherheit verworfen. Als Parametersatz für ein Gramm Katalysatormasse mit einer Beladung der Zinkoxidnanopartikel von 10 Gew.-% Pd(0) wurden z.B. 200 ml<sub>N</sub>/min einer Gasmischung von 1.6 Vol.-% O<sub>2</sub> in Helium ermittelt.

Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf des Sauerstoffbedarfs über der Temperatur der Probe (Abbildung links). Sie wird ergänzt durch die Darstellung der Ionenströme des Massenspektrometers für die Komponenten Wasser und CO bzw. CO<sub>2</sub> gegenüber der Proben temperatur (Abbildung rechts).

Dabei ist zu erkennen, daß bei 250 °C der Prozeß der Acetatzersetzung aufgrund des Produktspektrums abgeschlossen ist. Bei weiter steigender Temperatur macht sich nur andeutungsweise ein schleicher Konsum des Sauerstoffs bemerkbar, der schließlich zu braunem Palladiumoxid führt. Insgesamt kann der Sauerstoffbedarf über die Versuchsdauer im Vergleich zur Berechnung des benötigten Sauerstoffs über die Bildung von PdO und Zersetzung von Acetat zu CO<sub>2</sub> mit 119 % angegeben werden. Dies ist zufriedenstellend für eine Validierung des TPO-Versuchs.

Um grundsätzlich zu zeigen, welches Stadium nach der Zersetzung des Acetats vorliegt und um die Bildung von PdO zwischen 250 °C und 500 °C zu beweisen, wurde jeweils eine Teilprobe aus dem ursprünglichen Katalysatormaterial den Grenztemperaturen 250 und 500 °C ausgesetzt. Die Temperatur wurde für eine Dauer von zwei Stunden (entsprechend den gewählten Kalzinationsbedingungen bei der Katalysatorherstellung) unter Frischluftzufuhr in einem Muffelofen der Marke *Heraeus* beibehalten. Die Proben wurden anschließend mittels XRD untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Bei der bei 250 °C behandelten Probe ist ein deutlicher Reflex von Pd(0) bei etwa 40.2° zu sehen. Der sich andeutende Reflex bei 41.8° für den Probenanteil, der Luft bei 500 °C ausgesetzt war, gehört zu Palladium(II)oxid. Die geringe Reflexintensität des PdO und das Fehlen anderer Palladiumreflexe kann auf sehr kleine Kristallite hinwei-



**Abbildung 5.2:** XRD-Reflexe von Palladiumacetat auf ZnO-Nanopartikeln (10 Gew.-% Pd-Beladung) nach einer Behandlung mit Luft bei 250 und 500°C

sen. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass ein großer Anteil der Palladiumverbindungen in amorphem Zustand vorliegen. Der Reflex bei  $47.5^\circ$  gehört bei beiden Proben zu ZnO. Bei der zeitlichen Abfolge der Präparationsschritte ist bei Variante B (siehe Abbildung 4.1) ein weiterer Kalzinationsschritt vorgesehen, um nach einer Auftragung des Polymer-Partikel-Lösemittel Gemisches auf die Folie die Sinterung der Partikel und den Abbrand des Polymers zu bewirken. Bei Variante A wird dieser Schritt bereits zusammen mit der Acetatzersetzung durchgeführt. Diese Schritte unterscheiden sich nur unwesentlich von dem eben gezeigten Oxidationsschritt bezüglich des Verhaltens von Palladium. Deswegen wird hier auf die Ergebnisse aus Kapitel 4.6 (Abbildung 4.17) verwiesen, in dem durch Thermogravimetrie gezeigt wurde, daß der Hauptteil des Polymers schon bei  $250^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Katalysatoren abgebrannt ist.

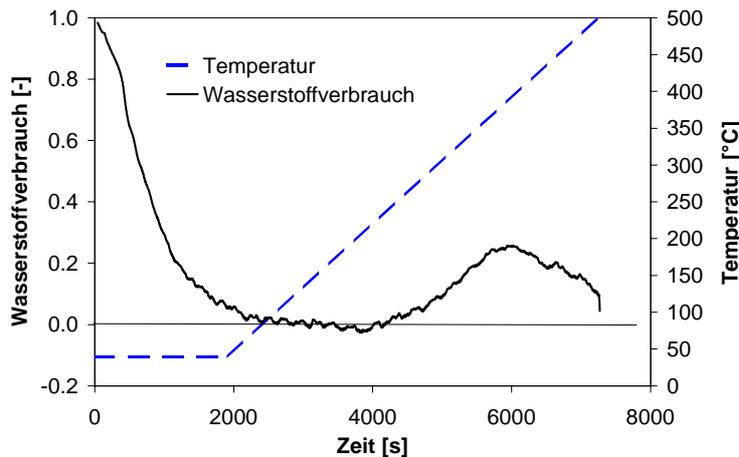
Das **Reduktionsverhalten von PdO/Pd/ZnO**, welches dem letzten Schritt der Katalysatorpräparation bei beiden Varianten entspricht, wurde wiederum mittels Temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) untersucht.

Bei gleichem Anlagenaufbau wie für die TPO-Versuche wurde in analoger Vorgehensweise für ein Gramm Katalysatormasse, z.B. mit einer Beladung der Zinkoxidnanopartikel von 10 Gew.-% Pd(0), ein benötigter Fluß von 200 ml<sub>N</sub>/min Gasmischung mit 8 Vol.-% H<sub>2</sub> in Helium ermittelt.

Alle Proben wurden zur besseren Vergleichbarkeit bei  $450^\circ\text{C}$  (Sinterungsbeginn ZnO) für den Kalzinationsschritt vorbehandelt, um einen vollständigen Abbrand des Polymers und Umsetzung der Acetatverbindung zu PdO gewährleisten zu können (Standardkalzination bei Katalysatorpräparation).

Abbildung 5.3 zeigt den Wasserstoffverbrauch über der Versuchsdauer, da bereits bei der Starttemperatur von  $40^\circ\text{C}$  eine Umsetzung des Wasserstoffes erfolgte (isotherm). Als zusätzliche Information ist die Temperatur im Probenhalter dargestellt, so daß ein Zusammenhang zum Temperaturverlauf nach Sättigung der Probe mit Wasserstoff und damit Beginn der Temperaturrampe hergestellt werden kann.

Der bei etwa  $250^\circ\text{C}$  einsetzende Wasserstoffverbrauch kann nicht mehr auf eine Reduktion von Palladium zurückgeführt werden. Ein „negativer“ Verbrauch an Wasserstoff, wie er bei herkömmlichen Palladiumkatalysatoren im Bereich von etwa  $65$  bis  $80^\circ\text{C}$  auftritt, kann nicht beobachtet werden. Diese Freisetzung von H<sub>2</sub> ist normalerweise auf die Zersetzung von bei Raumtemperatur gebildetem Palladiumhy-

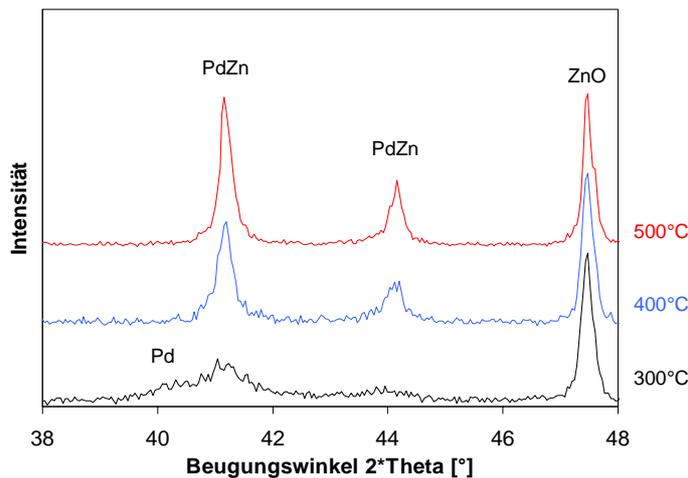


**Abbildung 5.3:** Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffverbrauchs und der Temperatur während eines TPR-Versuchs mit 1 g einer Probe PdO/ZnO; Vorbehandlung 5 h mit Luft bei 450°C ; Beladung 10 Gew.-% Pd auf ZnO

drid zurückzuführen. Die Beeinflussung der Chemie des Palladiums durch den Träger Zinkoxid ist also bereits noch vor der Legierungsbildung zu sehen. Dieses Phänomen wurde schon beschrieben [68], [78], [46].

Die Massenbilanz für Wasserstoff ist aufgrund meßtechnischer Probleme (Drift im Massenspektrometer, Fehler 47 %) nicht ausgeglichen.

Um die Bildung von Pd(0) und PdZn unterscheiden zu können, wurden Teilproben aus dem oxidierten Katalysatormaterial bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert. Die Proben verblieben fünf Stunden in einem Rohrofen der Marke *Carbolite* bei einem Fluß von 2 l<sub>N</sub>/min mit 1 Vol.-% Wasserstoff in Argon (siehe auch Standardparameter der Katalysatorherstellung in Kapitel 6.2). Das Ergebnis der anschließenden Untersuchung der Proben mittels XRD wird durch Abbildung 5.4 repräsentiert.

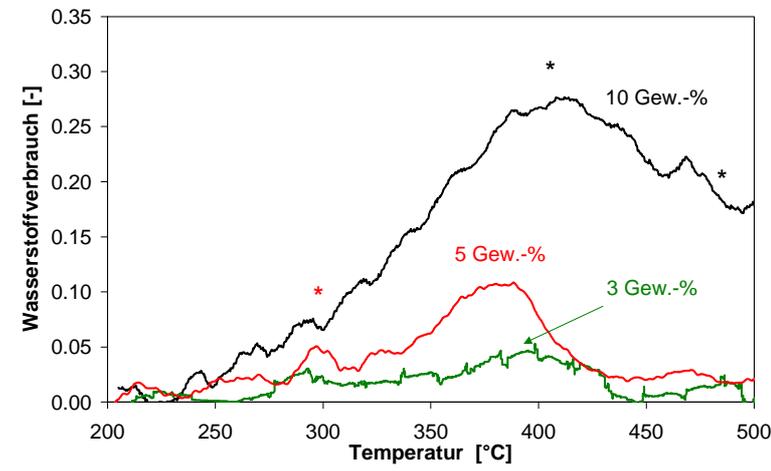


**Abbildung 5.4:** XRD-Reflexe reduzierter Proben PdO auf ZnO-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur; Vorbehandlung zur Erzeugung des PdO: 5 h bei 450°C unter Luft; Beladung 10 Gew.-% Pd auf ZnO

Daß bei der bei 300°C reduzierten Probe bereits nur noch wenig Palladium im Stadium Pd(0) vorliegt, wird durch die Abwesenheit des Reflexes bei 40,2° belegt. Die bei 41,2° und 44,2° auftretenden Reflexe gehören zu PdZn. Diese Reflexe werden ab einer Reduktionstemperatur von 400°C intensiver (vergleichbar mit [46] und [47]). Unklar ist hier, ob die Partikelgröße des PdZn mit steigender Temperatur wächst oder die Kristallinität zunimmt (siehe auch Kapitel 5.1.2).

Katalysatoren mit ausgewählten **Beladungen an Palladium**, die bei den Aktivitätstests sehr unterschiedliches Verhalten zeigten (siehe Kapitel 6.2), besaßen bezüglich der Reduktion ähnliche Eigenschaften.

In Abbildung 5.5 ist der Wasserstoffverbrauch der Katalysatoren mit 3, 5 und 10 Gew.-% Pd-Beladung auf ZnO in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.



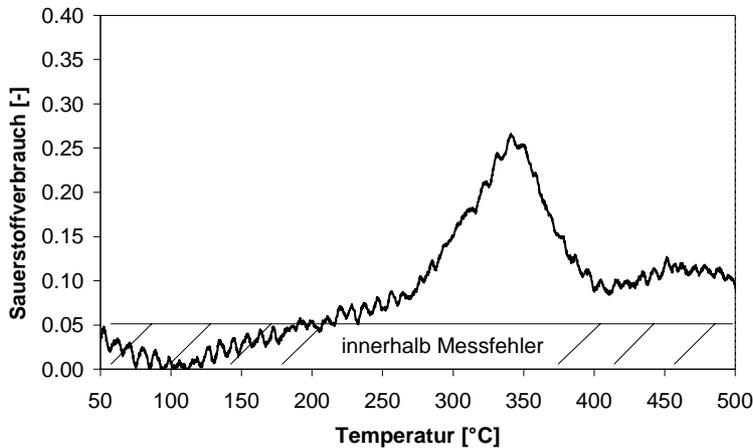
**Abbildung 5.5:** Wasserstoffverbrauch der Katalysatoren mit 3, 5 und 10 Gew.-% Pd-Beladung auf ZnO-Nanopartikeln (TPR-Versuch) in Abhängigkeit der Temperatur

Die absoluten Maxima im Wasserstoffverbrauch liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit alle etwa bei 400°C. Bei geringeren Konzentrationen an Palladium ist bei 300°C ein lokales Maximum erkennbar. Dieses kann bei der Probe mit 10 Gew.-% Pd durch den starken Anstieg des Wasserstoffverbrauchs zum absoluten Maximum verborgen sein. Bei letzterer Probe erscheint im Gegensatz zu allen anderen Proben vor allem die zur Legierungsbildung notwendige Reduktion des ZnO bei 500°C nicht abgeschlossen zu sein. Ein Vergleich der Massenbilanz zeigte jedoch, daß die Drift des Massenspektrometers bei Proben mit kleiner Beladung während der Meßdauer geringer ausfällt (kleinere Konzentrationsänderungen). Der Unterschied zwischen theoretischem und gemessenem Verbrauch an Wasserstoff oberhalb 200°C für den Übergang von Pd/ZnO zu PdZn/ZnO ist bei den Proben mit 3 und 5 Gew.-% Pd sehr gering ( $\pm 10\%$ ).

Für den Einsatz eines Reformersystems im Fahrzeug ist über die Herstellung hinaus auch die **Sauerstoff- bzw. die Luftempfindlichkeit des PdZn-Katalysators** von Interesse. So kann es durch Leckagen oder Wartungsarbeiten zu einem Eindringen von Umgebungsluft in den Reaktionsraum kommen. Auch ein gewolltes Spülen des Systems zum Zwecke der Entfernung von Katalysatorgiften (PEMFC, SELOX, Reformer) kann notwendig sein, wobei aus Platz- und Kostengründen nur die Umgebungsluft als Spülmedium in Frage kommt. Um Aussagen zur Stabilität des PdZn-Systems treffen zu können, wurde der bei 500°C reduzierte Katalysator noch einmal einem Zyklus der temperaturprogrammierten Oxidation mit Bedingungen wie bei der Zersetzung des Palladiumacetats unterworfen.

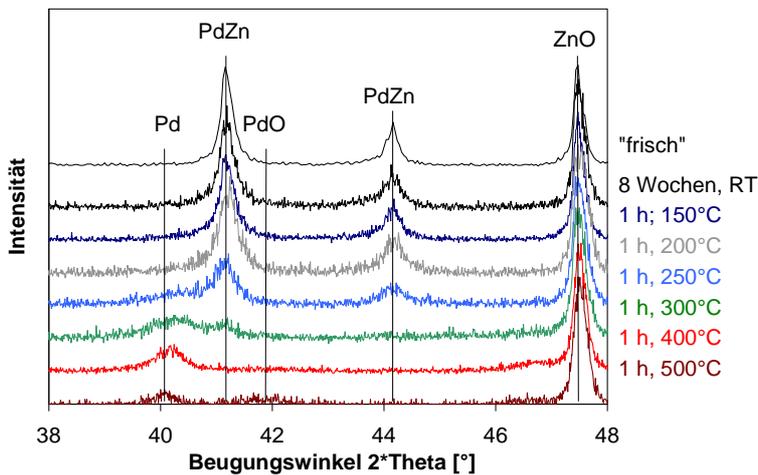
In Abbildung 5.6 wird der Sauerstoffverbrauch über der Temperatur bei diesem Versuch dargestellt. Dabei ist im Rahmen der Meßgenauigkeit erst ab einer Temperatur von 250°C ein deutlicher Konsum des O<sub>2</sub> zu erkennen, der bei etwa 340°C ein Maximum erreicht. Zwischen 400 und 500°C verbleibt ein annähernd konstanter Sauerstoffverbrauch.

Die Massenbilanz für Sauerstoff unter der Annahme vollständiger Oxidation zu Zinkoxid und Palladiumoxid ergibt eher zufällig 99 % Verbrauch der Theorie, denn PdO wird nicht vollständig gebildet (siehe unten).



**Abbildung 5.6:** Sauerstoffverbrauch bei einem TPO-Versuch an 1 g einer Probe PdZn/ZnO; Beladung 10 Gew.-% Pd; Vorbehandlung zur Erzeugung des PdZn: 5 h/500°C bei 2 l<sub>N</sub>/min 1 Vol.-% H<sub>2</sub> in Argon

Um das Ausmaß der Katalysator-Zersetzung besser beurteilen zu können, wurde an dieser Stelle erneut Röntgendiffraktometrie betrieben. So wurden Teilproben aus dem Ursprungsmaterial PdZn/ZnO 1 h im Muffelofen unter Frischluftzufuhr bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Eine weitere Probe wurde über einen Zeitraum von 8 Wochen Luft ausgesetzt, um Lagerungseffekte der Legierung bei Umgebungsbedingungen zu beurteilen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 5.7 dargestellt.



**Abbildung 5.7:** XRD-Reflexe von Proben PdZn/ZnO in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur; Beladung 10 Gew.-% Pd; Vorbehandlung zur Erzeugung des PdZn: 5 h/500°C bei 2 l<sub>N</sub>/min 1 Vol.-% H<sub>2</sub> in Argon

Die Reflexe der Proben, die bis zu einer Maximaltemperatur von 200°C Luft ausgesetzt waren, ändern sich gegenüber einer „frischen“ Probe (innerhalb eines Tages Messung am XRD) nicht. Erst die Proben, die bei 250 bzw. 300°C behandelt wurden, zeigen reduzierte PdZn-Reflexe und einen intensiver werdenden Reflex Pd(0). Das lokale Minimum im Sauerstoffverbrauch des TPO-Versuchs fällt gut mit dem ausgeprägten Pd(0)-Reflex der bei 400°C oxidierten Probe zusammen. Das bedeutet, daß im Bereich 250 bis 400°C fast ausschließlich Zink zu Zinkoxid umgewandelt wird. Erst ab

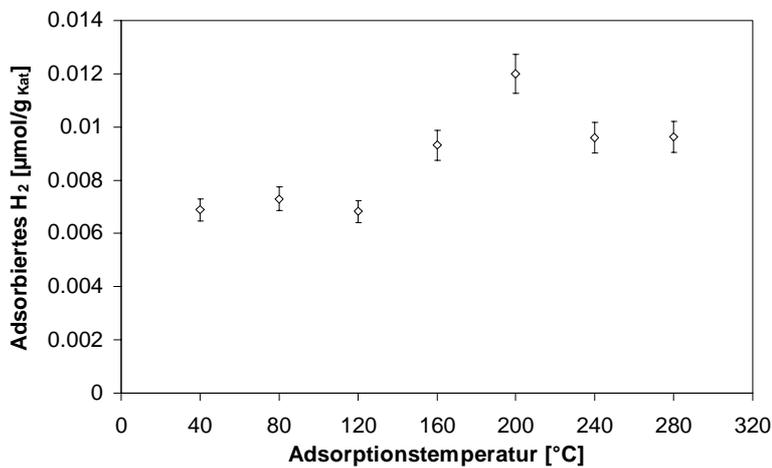
Temperaturen größer 400°C wird dann auch PdO gebildet (siehe schwacher Reflex der 500°C-Probe), wobei die Rückreaktion zum Palladiumoxid durch den Einfluß des Zinks gehemmt scheint. So verbleibt bei 500°C noch ein Reflex für Pd(0), der in Abbildung 5.2 nicht mehr vorhanden ist.

Insgesamt erscheint die Legierung sehr stabil gegenüber Luft, so daß ein Einsatz dieses Katalysatortyps im Automobil durchaus denkbar wäre. Ein Spülen des Systems ab Temperaturen unterhalb 200°C wäre möglich.

### 5.1.2 Dispersionsbestimmung

Bei Palladiumkatalysatoren ist die Bestimmung der aktiven Zentrenzahl durch Chemisorptionsmessungen mit H<sub>2</sub> aufgrund der Hydridbildung problematisch (siehe auch [48]). So wird die Dispersion der Katalysatoren (Zahl aktiver adsorptionsbefähigter Zentren des Katalysators zu Zahl aller Katalysatoratome) anhand der Wasserstoffadsorption bei erhöhter Temperatur (100°C) berechnet. Für das Adsorptiv CO wird ebenfalls die Problematik verschiedener Stöchiometrien für die Adsorption an Pd diskutiert.

Für das PdZn-System sind bis jetzt noch keine Untersuchungen bezüglich der Dispersion veröffentlicht worden. Für das **Adsorptiv Wasserstoff** wurden deshalb Adsorptionsversuche an Pulverproben bei 40-280°C durchgeführt. Die Bestimmung der adsorbierten Menge an Wasserstoff als Funktion der Temperatur auf dem zur Modellierung der Reaktion herangezogenen PdZn-Standardkatalysator (siehe Kapitel 7) mit 10 Gew.-% Pd zeigt Abbildung 5.8.



**Abbildung 5.8:** Abhängigkeit adsorbierter Wasserstoffmengen von der Temperatur bei einem PdZn-Standardkatalysator mit 10 Gew.-% Pd; Fehlerbalken wurden aus der Statistik des Methodenfehlers gewonnen

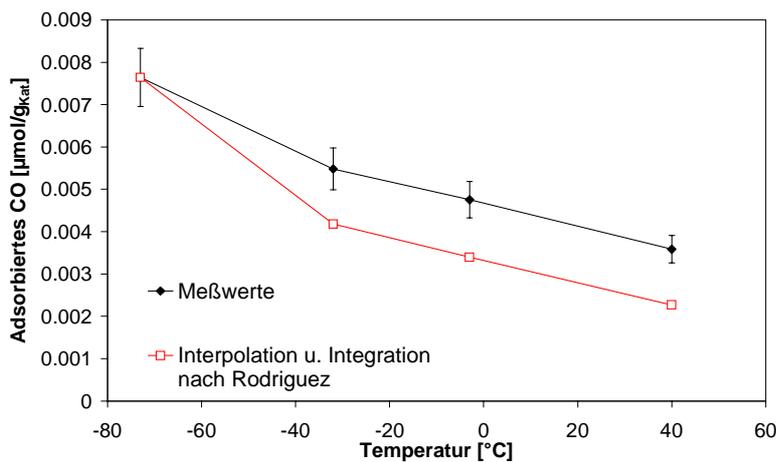
Da bis 120°C Proben temperatur kein Unterschied bezüglich der adsorbierten Menge H<sub>2</sub> festgestellt wurde und zudem bei den TPR-Versuchen mit Pd auf ZnO keine Desorption von H<sub>2</sub> auftrat, wurde eine Temperatur von 40°C für die Adsorptionsexperimente mit Wasserstoff gewählt. Dissoziative Wasserstoffadsorption sowie

$$\text{Dispersion}(\text{H}_2) = \frac{n_{\text{PdZn-H}}}{n_{\text{PdZn}}} \quad (5.1)$$

wurden angenommen.

Zusätzlich zur Überprüfung auf Hydridbildung kann aus der Abbildung auch eine Zunahme der adsorbierten Wasserstoffmenge ab 160°C abgelesen werden. Bei hohen Temperaturen werden also weitere Zentren für Wasserstoff zugänglich. Der Belegungsgrad bzw. die Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Wasserstoff kann aus diesen Versuchsdaten bei den ausgewählten Temperaturen als Startwert oder Vergleichswert für die Modellierung berechnet werden (siehe Kapitel 8).

Um Ergebnisse aus **Adsorptionsversuchen mit Kohlenmonoxid** (Alternativadsorptiv) interpretieren zu können, wurden Daten aus Versuchen zur Temperaturprogrammierten Desorption von CO an PdZn-Einkristallen von Rodriguez [79] benutzt. Dort ergaben sich bei einem molaren Oberflächenverhältnis von 1:1 für Pd und Zn erste Desorptionserscheinungen von chemisorbiertem Kohlenmonoxid bei Temperaturen größer -73°C. Einen Vergleich der noch nicht desorbierten CO-Menge nach Rodriguez [79] bei definierten Temperaturen oberhalb dieser Grenztemperatur (Integration des Datenmaterials) mit den adsorbierten Stoffmengen bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen zeigt Abbildung 5.9. Dabei wurde als Bezugspunkt für die Daten nach Rodriguez [79] der Absolutwert der adsorbierten Kohlenmonoxidmenge eigener Versuche bei -73°C gewählt.



**Abbildung 5.9:** Aus eigenen Messungen (1 Gew.-% Pd auf ZnO) und entsprechend den TPD-Versuchen nach Rodriguez ermittelte auf PdZn adsorbiert bleibende CO-Mengen in Abhängigkeit der Temperatur; Bezugspunkt zur Integration bei -73°C

Die Verlaufsform beider Kurven stimmt gut überein, so daß davon ausgegangen werden kann, daß bei einer Temperatur von -73°C bei einer Adsorption mit CO der volle Dispersionsgrad mit der Annahme

$$\text{Dispersion}(\text{CO}) = \frac{n_{\text{PdZn-CO}}}{n_{\text{PdZn}}} \quad (5.2)$$

ermittelt werden kann. Eine molare Oberflächenverteilung von Pd und Zn mit 1:1 ist wahrscheinlich. Andere von Rodriguez mittels TPD vermessene Oberflächenverteilungen von Palladium und Zink ergeben bei gleicher Vorgehensweise der Integration desorbiertes Kohlenmonoxidmengen deutlich andere Kurvenverläufe.

Der **Einfluß der verschiedenen Parameter bei der Herstellung eines PdZn-Katalysators auf die Dispersion** (nur für Variante B; siehe hierzu Kapitel 6.2) zeigt die Abbildung 5.10 (a-e). Als Standardbedingungen für die Präparation wurde eine Acetatzersetzung bei 250°C (Kalzination 1), eine Kalzinierung der Partikel und Abbrand des gewählten Polymers HEC bei 450°C (Kalzination 2), eine Reduktion bei 500°C mit 1 Vol.-% H<sub>2</sub> sowie eine Beladung mit 1 Gew.-% Palladium (entspricht einer Monolagenbelegung von 81 % PdZn auf ZnO mit einer ZnO-Oberfläche von 11 m<sup>2</sup>/g) verwendet. Nur jeweils ein Präparationsparameter wurde für jede Teildarstellung (a-e) variiert.

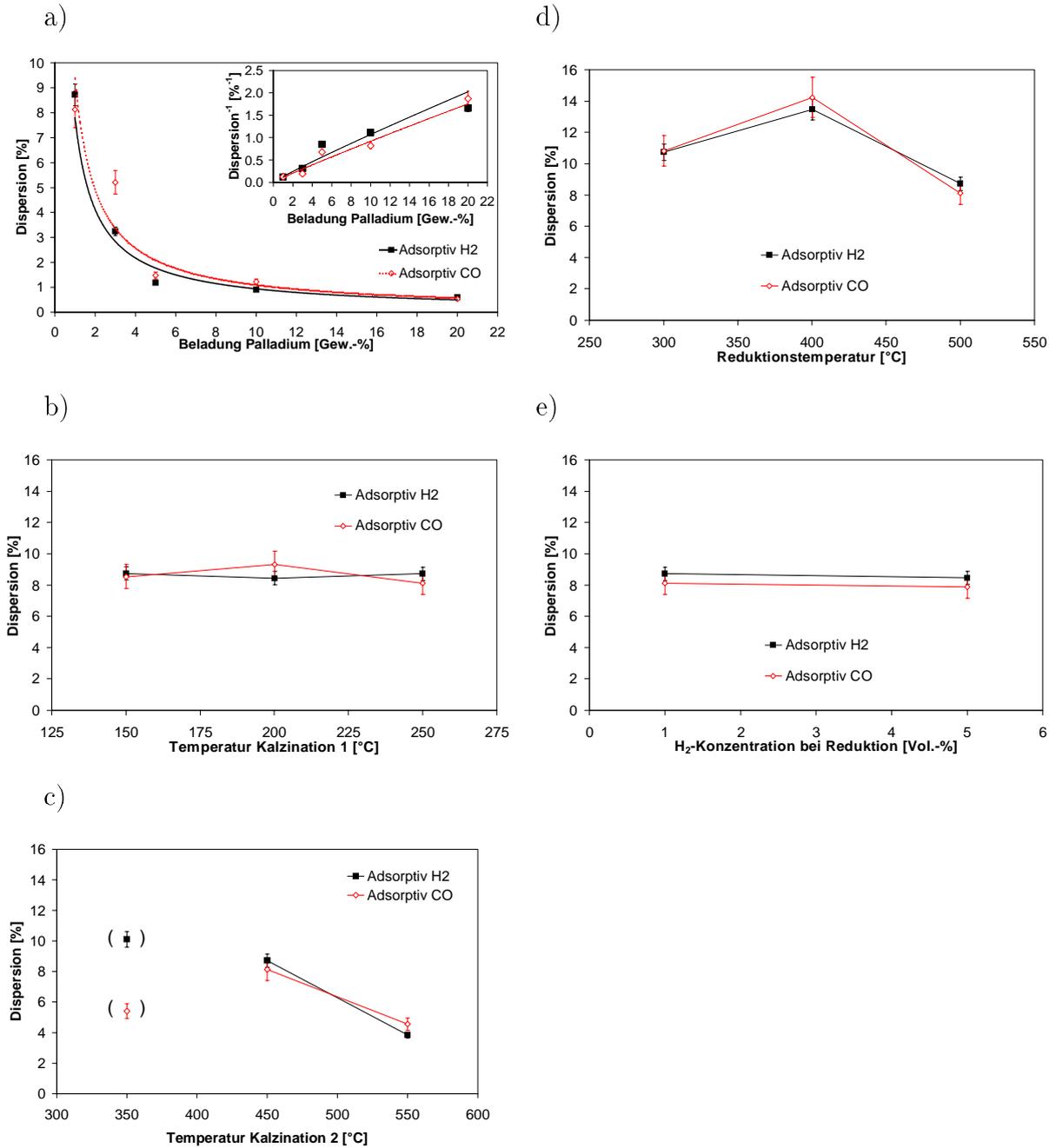
Generell ist zu erkennen, daß sich mit beiden Adsorptiven etwa gleiche Dispersionen der jeweiligen PdZn-Systeme ergeben. Eine reproduzierbare Abweichung trat lediglich bei einer Kalzinationstemperatur (Kalzination 2) von 350°C auf. Maximal kann eine im Vergleich zu anderen Katalysatorsystemen niedrige Dispersion von 15 % erreicht werden.

Die Dispersion fällt erwartungsgemäß bei höheren Beladungen ab (siehe Abbildung 5.10 a). Ein hyperbolischer Zusammenhang zwischen Dispersion und Palladiumbeladung ist erkennbar. Es kann vermutet werden, daß bei der Präparation die Kristallwachstumsgeschwindigkeit schnell gegenüber der Keimbildung ist. Die Temperatur, bei der das Acetat kalziniert wird (vergleiche hierzu Abbildung 5.1), hat keinen Einfluß auf die Dispersion (Abbildung 5.10 b), obwohl eine Solvataion von Pd(O-CO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei der weiteren Präparationsabfolge befürchtet werden kann. Bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Dispersion von der Kalzinationstemperatur 2 (Abbildung 5.10 c) zeigt sich ein Rückgang der PdZn-Oberfläche, die auf die Sinterung des ZnO-Grundmaterials zurückführbar ist. Durch zunächst steigende Anteile an PdZn mit der Reduktionstemperatur (Abbildung 5.10 d) steigt auch die Dispersion, die jedoch bei einsetzender Sinterung des ZnO bei 500°C wieder kleiner wird. Die Wasserstoffkonzentration bei der Reduktion hat keinen Einfluß auf die Dispersion (Abbildung 5.10 e).

Über die Dispersion hinaus ist auch die **Größe der PdZn-Partikel** auf den ZnO-Nanopartikeln für die spätere Beurteilung der katalytischen Aktivität bzw. Selektivität von Interesse. Aus diesem Grund wurde sowohl über die Chemisorption (exemplarisch mit Wasserstoff) als auch über Pulverdiffraktometrie (vergleiche Kapitel 4.5) der mittlere Korndurchmesser von PdZn bestimmt. Dabei wurde bei der Auswertung der Adsorptionsdaten zur Ermittlung des Durchmessers von einem reinen Palladiumcluster mit dem Oberflächenbedarf eines Palladiumatoms von 7.874 Å<sup>2</sup> [80] und dem, über die Dichte (12020 kg/m<sup>3</sup> [80]) berechneten Volumen von Palladium auf den Katalysatorproben ausgegangen. Da die Elementarzelle der PdZn-Phase analog zu einem AgAu-System flächenzentriert aufgebaut ist [81] und zudem Zink mit 133 nm Atomradius in etwa so groß ist wie Palladium (138 nm [82]), nehmen sowohl Oberfläche als auch Volumen bei der Umrechnung von großen Pd-Clustern zu großen PdZn-Clustern um den Faktor 2 zu. Damit ist der über Palladium berechnete Durchmesser etwa identisch mit dem des realen PdZn-Clusters.

In Abbildung 5.11 sind die Werte der ermittelten Durchmesser nach den beiden Meßverfahren über der Beladung aufgetragen.

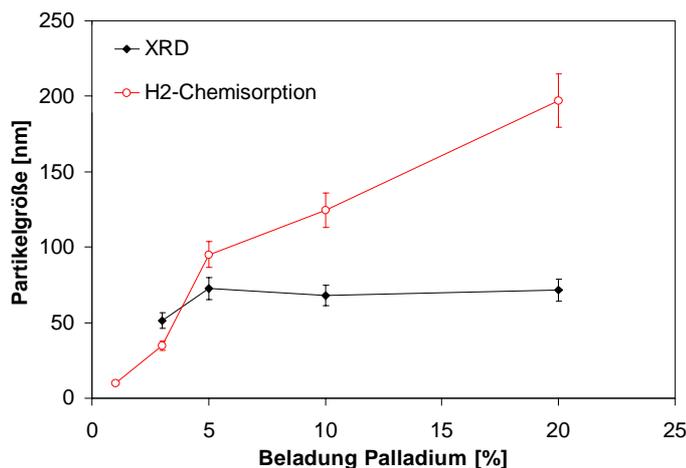
Wegen geringer Intensität der Reflexe (XRD) fehlt ein Meßpunkt bei der Beladung der ZnO-Nanopartikel mit 1 Gew.-% Pd. Die Abweichung beider Methoden bei hohen Beladungen ist möglicherweise durch einen Formfaktor begründet, da die Zinkoxid-



**Abbildung 5.10:** Abhängigkeit der Dispersion von PdZn von a) der Beladung an Palladium, b) der Kalzinationstemperatur 1, c) der Kalzinationstemperatur 2, d) der Reduktionstemperatur und e) der Wasserstoffkonzentration bei der Reduktion in Abhängigkeit des verwendeten Adsorptivs

partikel bereits kleiner als die PdZn-Cluster sein können. Eine andere Erklärung wäre die, daß die erzeugten Cluster bei hohen Pd-Beladungen noch nicht die volle Kristallinität bei 500°C erreicht haben. Bei zu großer Halbwertsbreite durch einen amorphen Zustand wird der Durchmesser kleiner geschätzt als der tatsächliche Wert beträgt.

Um die **Kristallinität** der PdZn-Legierung bewerten zu können, sind aus weiteren

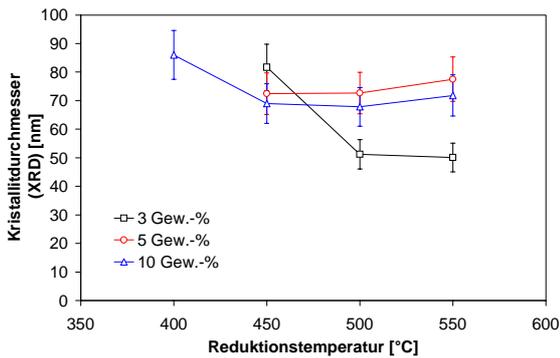


**Abbildung 5.11:** Durchmesser der PdZn-Cluster nach dem Verfahren der H<sub>2</sub>-Chemisorption und der Röntgendiffraktometrie in Abhängigkeit der Beladung an Palladium

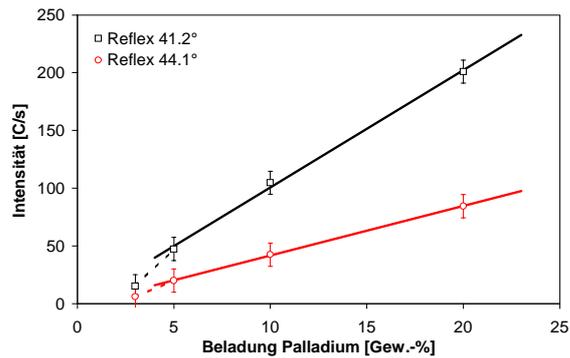
röntgendiffraktometrischen Versuchen mit Proben unterschiedlicher Pd-Beladung Kristallitdurchmesser in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur bestimmt worden (siehe Abbildung 5.12). Obgleich die Nachweisgrenzen für PdZn aufgrund der Temperaturwahl für die Reduktion unterschiedlich ausfallen, so ist doch die anfängliche Tendenz kleiner werdender Partikeldurchmesser mit steigender Reduktionstemperatur zu erkennen. Wäre eine unzureichende Kristallinität der Proben gegeben, so sollte sich ein umgekehrter Verlauf ergeben. Da die PdZn-Partikel mit großer Wahrscheinlichkeit einer Größenverteilung unterliegen, kann vermutet werden, daß zunächst die Kristallinität bei den größeren Clustern zunimmt. Dies entspricht der Beobachtung, daß bei geringerer Pd-Beladung der Partikeldurchmesser erst bei höherer Reduktionstemperatur kleiner wird. Daß ab 500°C Reduktionstemperatur die PdZn-Cluster in allen Proben ausreichend kristallin sind, wird durch die Auswertung der maximalen Reflexintensitäten des PdZn über den ganzen Bereich der Beladung mit Palladium (siehe Abbildung 5.13) bei 500°C Reduktionstemperatur bestätigt. Wäre bei dieser Temperatur noch keine ausreichende Kristallinität gegeben, so ergäbe sich keine Gerade (hohe Meßwerttoleranz bei 3 Gew.-% Pd). Ein Formfaktor ist für den Unterschied der Partikelgröße nach den Methoden der Chemisorption und Röntgendiffraktometrie bei hohen Pd-Beladungen also wahrscheinlich.

Um eine Aussage über die **Form der PdZn-Kristallite** und eine Bestätigung der Clustergröße der Legierung zu bekommen, wurden Proben unterschiedlicher Pd-Beladung im oxidierten Zustand (PdO/ZnO) und reduzierten Zustand (PdZn/ZnO) mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurde zur 3-dimensionalen Darstellung ein Sekundärelektronendetektor (SED) und zur Unterscheidung von Pd- und Zn-Signalen durch Kontrast ein Elektronenrückstreudetektor (EBD) eingesetzt. Der Kontrast des Rückstreudetektors wurde mittels Energiedispersiver Elementaranalyse (EDX) validiert.

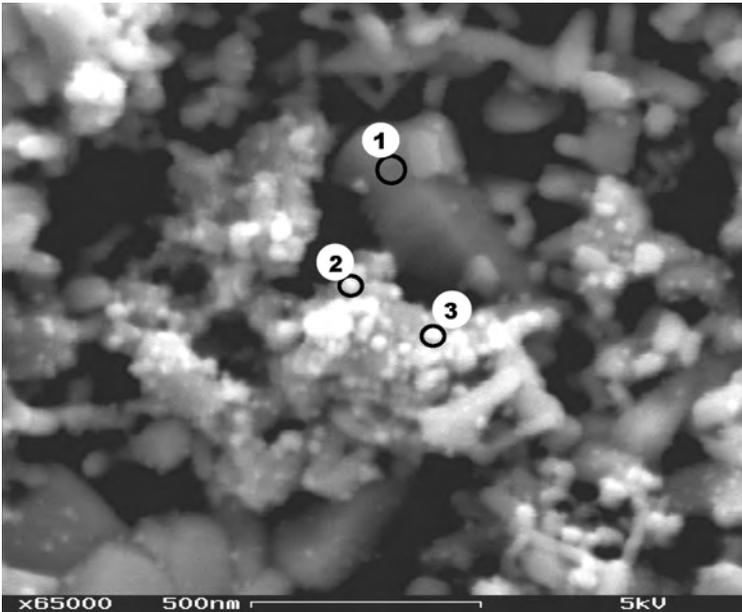
Abbildung 5.14 zeigt zunächst eine Probe mit 3 Gew.-% Pd auf ZnO nach der zweiten Kalzination bei 450°C mit Hilfe des SE-Detektors. Die identische Stelle ist, mit dem EBD aufgenommen, in Abbildung 5.15 zu sehen. Die deutlich kleineren Partikel sind als PdO identifizierbar, was durch Punktanalysen, z.B. an den Stellen 1-3 nachgewiesen wurde (siehe Tabelle 5.1). Bei ermittelten Pd-Werten unterhalb 1 Gew.-% am Meßpunkt täuscht das Signal-Rausch Verhältnis Palladium vor (siehe Meßpunkt 1).



**Abbildung 5.12:** Abhängigkeit der Partikel-durchmesser (XRD) der PdZn-Cluster von der Pd-Beladung und Reduktionstemperatur (aus Reflex bei 41.2°)



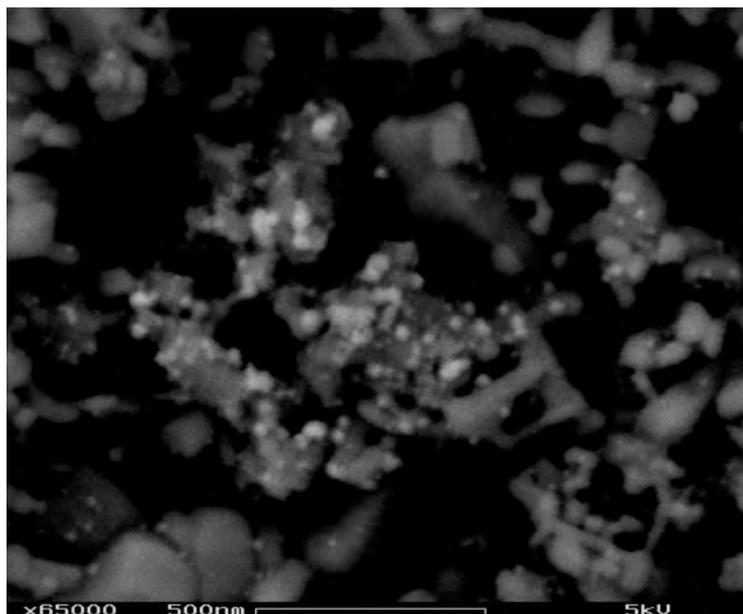
**Abbildung 5.13:** Abhängigkeit der PdZn-Reflexintensitäten (XRD) von der Pd-Beladung; Probenreduktion bei 500°C



**Abbildung 5.14:** REM-Bild (SED) einer 3%-igen Pd/ZnO-Probe nach der zweiten Kalzination bei 150°C

Ein direkter Vergleich mit Abbildung 5.16, die eine Probe mit 10 Gew.-% Palladium im kalzinierten Zustand (EBD) zeigt, wird der Partikelgrößenunterschied von PdO zwischen den unterschiedlich beladenen Proben deutlich. So liegen bei 10 Gew.-% Pd die Partikelgrößen durchschnittlich im Bereich 100 nm und bei 3 Gew.-% Palladium meist unterhalb 50 nm. Die Elementanalysen des hell dargestellten Palladiumoxids ergaben aufgrund der größeren PdO-Partikel und damit verbundener geringerer Eindringtiefe des Röntgenstrahls in darunter/daneben liegende Partikel durchwegs Anteile an Palladium größer 15 At.-%.

Der Partikelgrößenunterschied und die absolute Partikelgröße sind gleich, nachdem die Proben bei 500°C zu PdZn reduziert wurden. In den Abbildungen 5.17 und 5.18 sind Proben der oben betrachteten Katalysatoren im reduzierten Zustand zu sehen. Elementanalysen ergaben Unterschiede im Vergleich zu den kalzinierten Proben im Bezug auf den Sauerstoffanteil. Während bei kalzinierten Proben für die PdO-Partikel zwi-



**Abbildung 5.15:** REM-Bild (EBD) einer 3%-igen Pd/ZnO-Probe nach der zweiten Kalzination bei 450°C

Punktnummer	O [At.-%]	Zn [At.-%]	Pd [At.-%]
1	60.90	38.47	0.62
2	67.07	20.18	12.75
3	65.24	29.67	5.09

**Tabelle 5.1:** Elementaranalyse an den Punkten 1-3 entsprechend Abbildung 5.14

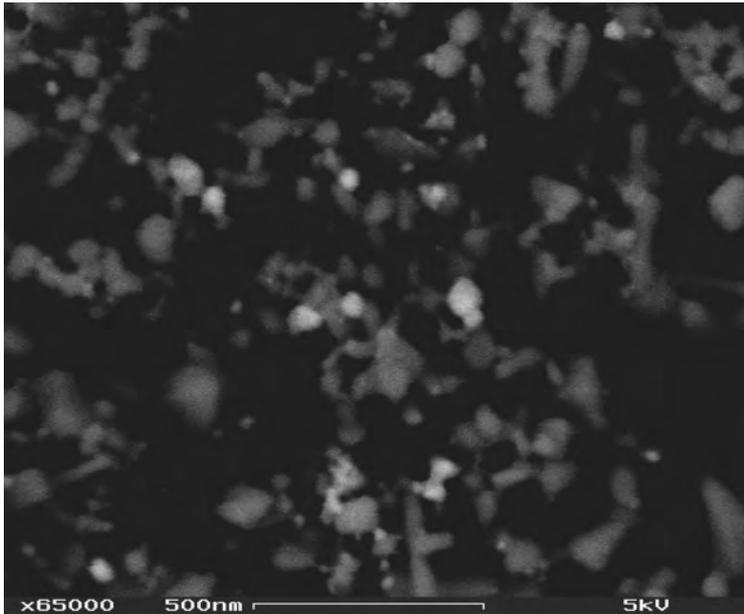
schen 60-65 At.-% Sauerstoff detektiert wurde, lag der Anteil bei den PdZn-Partikeln erwartungsgemäß nur noch bei 30 At.-%.

Bei der Betrachtung kleiner PdZn-Kristallite entstand außerdem der Eindruck, daß die vorher auf dem ZnO liegenden nahezu kugelförmigen PdO-Cluster eher flächig auf die ZnO-Partikeln aufgeschmolzen waren. Die großen PdZn-Partikel der Probe mit 10 Gew.-% Pd erschienen sogar schwammartig (siehe Abbildung 5.19 mit 100.000-facher Vergrößerung). Die Schwammstruktur hat etwa die Größe eines ZnO-Partikels, d.h. möglicherweise existiert nur noch wenig Kontakt zu ZnO. Pulverdifraktometrisch betrachtet ist bei solch einer Struktur ein deutlich zu klein berechneter Partikeldurchmesser die Folge. Auch wenn die Kugel der geometrisch oberflächenminimierte Körper ist und so auch aus Sicht der Chemisorption ein etwas zu kleiner Partikeldurchmesser berechnet wird, ist die Diskrepanz der beiden Partikelgrößenbestimmungsmethoden verständlich.

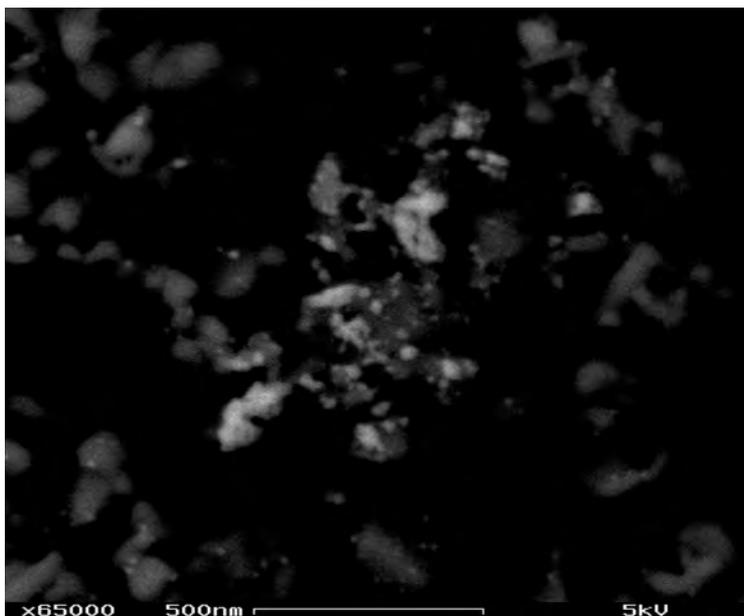
### 5.1.3 Physikalische Eigenschaften der Legierung PdZn

Das folgende Unterkapitel soll Einblick in mögliche besondere Eigenschaften der PdZn-Legierung verschaffen. Zu diesem Zweck wurde zunächst die **Dampfdruckkurve von Zink** betrachtet, da dieses Metall einen geringen Schmelzpunkt besitzt (420°C [81]) und damit bei niedriger Temperatur einen hohen Dampfdruck aufweist. Nach [83] ist die folgende Formel für die molare Wärmekapazität von Zink in den verschiedenen Aggregatzuständen mit den dazu gehörigen Parametern aus Tabelle 5.2 für die Berechnung der Gibbsschen Freien Enthalpie und damit der Gleichgewichtskonstante anzuwenden:

$$c_p = A + B10^{-3}T + C10^5T^{-2} \quad (5.3)$$



**Abbildung 5.16:** REM-Bild (EBD) einer 10%igen Pd/ZnO-Probe nach der zweiten Kalzination bei 450°C

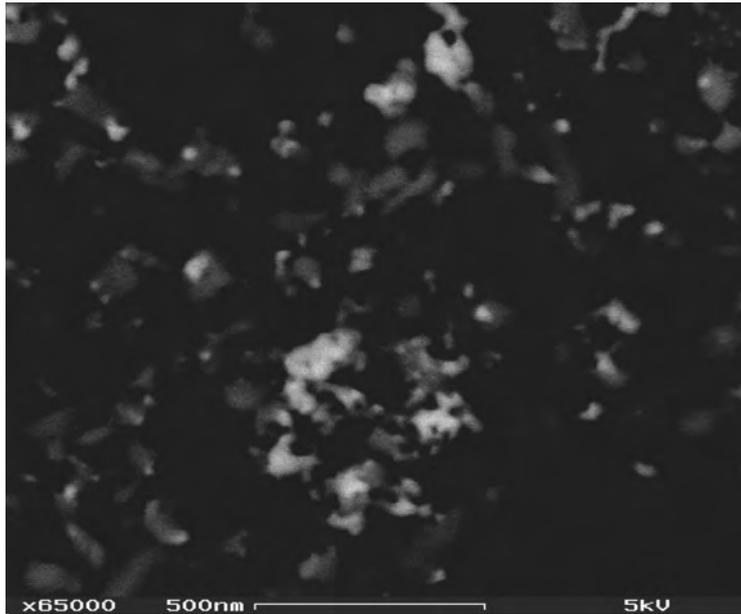


**Abbildung 5.17:** REM-Bild (EBD) einer 3%igen Pd/ZnO-Probe nach der Reduktion bei 500°C

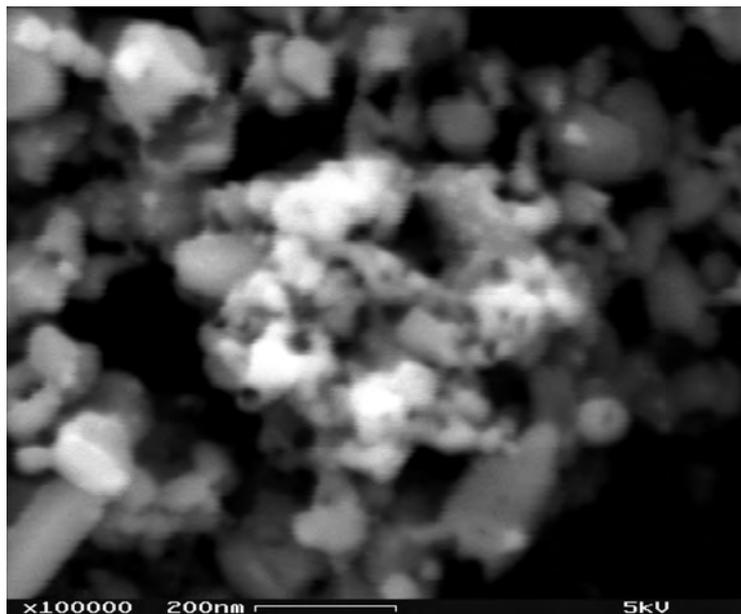
Der resultierende Dampfdruck ist in Abbildung 5.20 in Abhängigkeit von der Temperatur für einen für die Methanolreformierung interessanten Bereich dargestellt.

Wie sehr dieser doch beträchtliche Dampfdruck von Zink in einem System aus PdZn belastbar ist, kann an dieser Stelle nicht festgelegt werden (Dampfdruckerniedrigung). Es kann jedoch ein möglicher Grund für eine Katalysatorveränderung während der Reaktion sein.

Das Phasendiagramm Pd-Zn nach [81] (Abbildung 5.21) gibt weiteren Aufschluß über die Stabilität des Zweikomponentensystems. So ist ein relativ weiter Bereich durch die  $\beta_1$ -Phase abgedeckt, die mit der molaren Verteilung von Pd und Zn mit etwa 1:1 der am XRD detektierten Kristallstruktur PdZn übereinstimmt. Diese Phase ist bis etwa 1100°C stabil gegenüber Segregation.



**Abbildung 5.18:** REM-Bild (EBD) einer 10%-igen Pd/ZnO-Probe nach der Reduktion bei 500°C

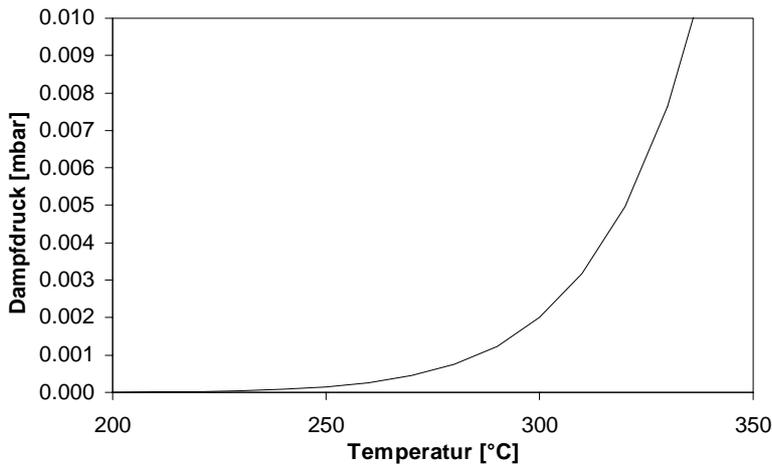


**Abbildung 5.19:** REM-Bild (SED+EBD) einer 10%-igen Pd/ZnO-Probe nach der Reduktion bei 500°C ; Veranschaulichung der Schwammstruktur

Da bei Temperaturerhöhung zuerst PdO zu Pd(0) und danach ZnO zu Zn(0) reduziert wird, kann es sein, daß sich Pd-Kristallite bilden, die Zink aufnehmen. Das bedeutet aber, daß der Startpunkt bei der Reduktion im Phasendiagramm bei 0 % Zink liegt und somit keine weitere Phase (z.B.  $\gamma$ ) auf dem Weg zum PdZn durchschritten werden muß. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, daß es insgesamt über den ganzen Mischungsbe- reich zu keiner starken Schmelzpunktabsenkung unterhalb des  $T_m$  des reinen Zinks gibt. Dies läßt wiederum darauf schließen, daß eine Sinterung unter Reaktionsbedingungen nicht sehr wahrscheinlich ist.

	Enthalpie [kJ/mol]	Entropie [J/(molK)]	A [J/(molK)]	B [J/(molK <sup>2</sup> )]	C [JK/mol]	Geltungsbereich (Temperatur) [K]
fest	0	41.6	20.7	12.510	0.833	298-693
fl.	7.3	10.6	31.4	0	0	693-1180
gas	130.4	161.0	20.8	0	0	298-2000

**Tabelle 5.2:** Tabelle der Berechnungskonstanten für die Gibbsche Freie Enthalpie / Gleichgewichtskonstante des Systems Zn(fest)/Zn(fl.)



**Abbildung 5.20:** Dampfdruckkurve von reinem Zink

### 5.1.4 Diffuse Reflektions-Infrarotspektroskopie

Diffuse Reflektions-Infrarot-Fouriertransformations-Spektroskopie (DRIFTS) eignet sich besonders zur Bestimmung von Adsorptionseigenschaften von Edukten, Produkten, möglicher Zwischenprodukte auf Trägermaterialien und den eigentlich aktiven Zentren von Katalysatoren. Im Falle des Palladiumsystems ist außerdem der Einfluß der Legierungsbildung auf die Eigenschaften des verbleibenden ZnO interessant.

Zunächst wurde das ZnO bezüglich der Absorptionseigenschaften im Infrarotspektrum untersucht. Der erste Schritt war dabei die Reinigung des Materials durch Erhöhung der Temperatur in einem Inertgasstrom. Zur Ausführung der Messungen wurde ein System aus einer beheizbaren Meßzelle der Firma *Harrick* mit KBr-Fenstern, Hohlspiegeln zur Strahlbündelung an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten IR-Sensor und einem Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* angekoppelt. Dabei wurde der Strahlengang und die Spiegelkammer mit Stickstoff gespült, um den Strahlengang möglichst frei von IR-aktiven Substanzen wie CO<sub>2</sub> und Wasserdampf aus der Umgebungsluft zu halten. Aufgrund des Aufbaus der Einheiten war die Kapselung jedoch nicht vollständig bewerkstelligbar, so daß in den Spektren immer Absorptionsbanden dieser Stoffe festgestellt wurden. Die Meßzelle selbst wurde über einen Rotameter mit 100 ml<sub>N</sub>/min Stickstoff bei Normaldruck versorgt. Zwei Sättiger-Rückkühlereinheiten, die ebenfalls mit je 100 ml<sub>N</sub>/min Stickstoff durchspült wurden, konnten zum Hauptstrom hinzugeschaltet werden und dienten zur Bedampfung der Meßzelle. Über die Temperatur des Rückkühlers wurde dabei der Partialdruck der verdampften Reaktanden geregelt. Das Hintergrundspektrum wurde mit trockenem feinkristallinem KBr-Pulver im Proben-

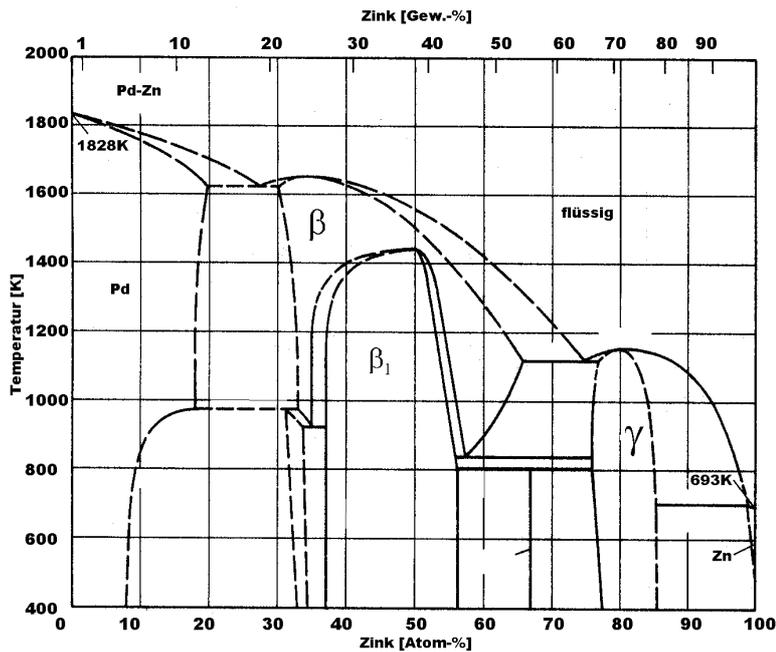


Abbildung 5.21: Phasendiagramm des Systems Pd-Zn

raum vor jeder Meßreihe bestimmt.

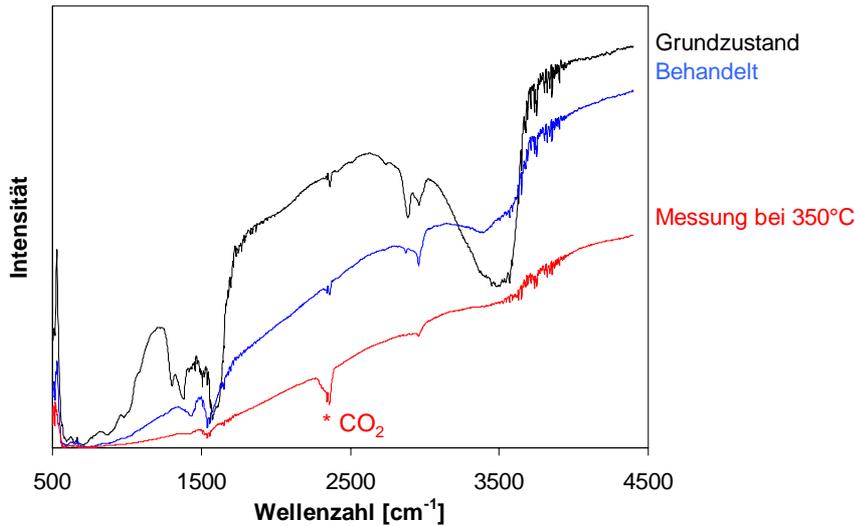
- **Thermische Vorbehandlung von Zinkoxid**

Abbildung 5.22 zeigt die am Detektor verbleibende Intensität des ursprünglichen IR-Signals (Absorptionsspektrum) für den Grundzustand der ZnO-Nanopartikel bei 50°C Proben­temperatur (Standard­betriebs­punkt zur Absorption), sowie am Ende der Aufheizrampe auf 350°C Proben­temperatur und nach einer halben Stunde des Ausheizens des Zinkoxids bei 350°C im abgekühlten Zustand (50°C Proben­temperatur).

Die ursprüngliche Intensität wurde nach der gewählten Temperaturbehandlung nicht mehr erreicht. Eine Verdichtung der in den Proben­teller eingebrachten Schüttung (hohe Oberflächenenergie der Nanopartikel im Grundzustand) bei hohen Temperaturen wäre möglich. Eine Behandlung bei Temperaturen über 350°C wurde vermieden, da sonst bei der Vorbehandlung die Sinterung der Partikel eintreten kann. Dabei würde ein Intensitätsverlust zur Verschlechterung der Nachweisgrenze führen.

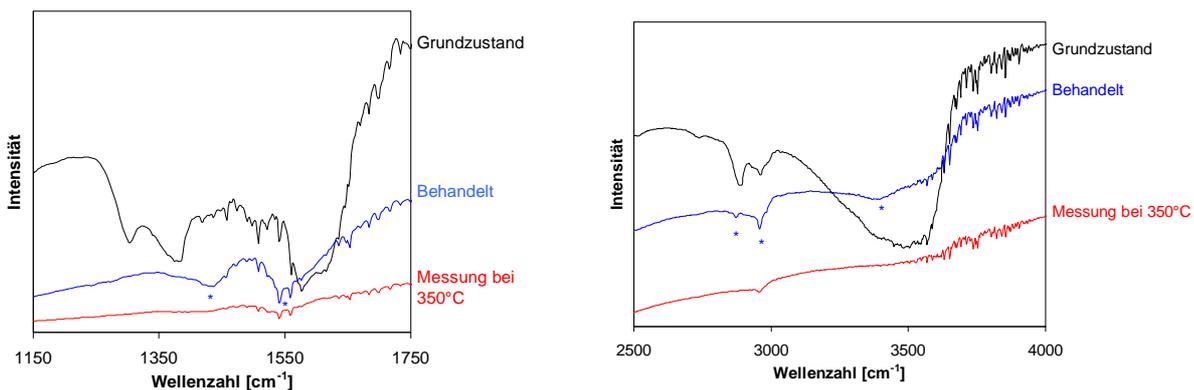
Die Doppelabsorptionsbande um 2350 cm<sup>-1</sup> stammt von gasförmigem CO<sub>2</sub> und wird beim Grundzustand und im behandelten Zustand des ZnO durch Diffusion von Raumluft in den Strahlengang des Spektrometers erzeugt. Signifikant erhöht ist diese Bande jedoch für die Messung bei 350°C, was darauf schließen läßt, daß Carbonate und anderen Kohlenstoffverbindungen auf der Oberfläche des un­behandelten ZnO vorlagen und zersetzt werden. Die Schwingungen im Bereich 1500-1800 cm<sup>-1</sup> und 3400-3900 cm<sup>-1</sup> werden durch Wasserdampf verursacht.

Die interessanten Spektralbereiche sind in Abbildung 5.23 mit anderer Skalierung dargestellt. Nach der Temperaturbehandlung des ZnO verbleiben im unteren Wellenzahlenbereich (Abbildung links) nur zwei relativ breite Absorptionsbanden bei 1430 und 1550 cm<sup>-1</sup>. Letztere wird vermutlich von Wasser­banden der Gaspha-



**Abbildung 5.22:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von ZnO-Nanopartikel im Grundzustand und bei der thermischen Vorbehandlung

se überlagert. Beide Banden, vor allem die bei  $1550\text{ cm}^{-1}$ , konnten durch Bedampfung mit Wasser verstärkt werden. Diese stammen also aus Hydraten auf Zinkoxid. Im oberen Wellenzahlenbereich (Abbildung rechts) verbleibt eine sehr breite Bande bei etwa  $3000\text{--}3950\text{ cm}^{-1}$ , welche durch den Bedampfungsversuch ebenfalls als O-H-Schwingung aufgeklärt wurde. Obwohl die Spektren vor dem Bedampfungsversuch und nach einem Ausheizen bei  $200^\circ\text{C}$  annähernd deckungsgleich ausfielen, so scheint doch ein gewisser Anteil an Wasser sehr stark sorbiert zu sein. Eine Temperaturbehandlung bei  $350^\circ\text{C}$  führt nicht zu einem „glatten“ Spektrum. Zwei weitere nie ganz verschwindende Banden liegen außerdem bei  $2876$  und  $2958\text{ cm}^{-1}$ . Letztere kann nicht durch Temperatur beeinflusst werden. Eine Zuordnung zu Oberflächenverbindungen ist nicht möglich.



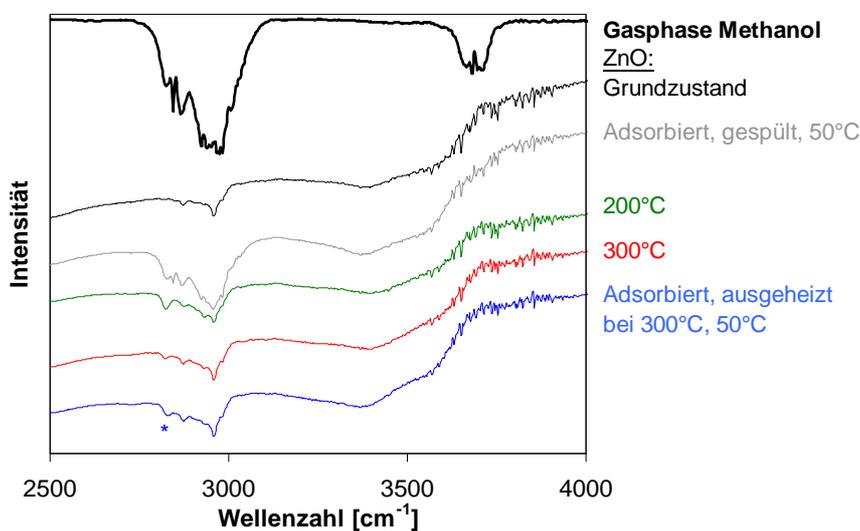
**Abbildung 5.23:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von ZnO-Nanopartikel im Grundzustand und bei der thermischen Vorbehandlung; unterer Wellenzahlenbereich (links) und oberer Wellenzahlenbereich (rechts)

- **Adsorption von Reaktanden auf ZnO**

Im folgenden Punkt wird die Adsorption der Reaktanden auf reinem Zinkoxid

behandelt, um später Absorptionsbanden von Trägermaterial und PdZn unterscheiden zu können.

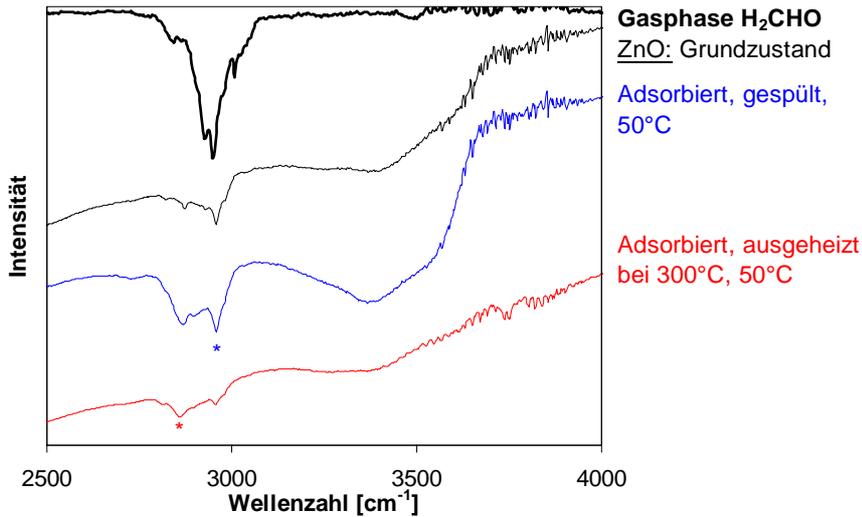
Abbildung 5.24 zeigt den oberen Wellenzahlenbereich des Spektrums bei den verschiedenen Stufen der **Beaufschlagung von ZnO mit Methanol**, denn nur dort sind deutliche Effekte zu erkennen. Zur besseren Veranschaulichung sind die Spektren auf der Intensitätsachse parallel verschoben. Ein Gasphasenspektrum von Methanol ergänzt die Darstellung. Nach der Adsorption von Methanol bei 50°C wurde 10 min lang gespült, um H<sub>3</sub>COH aus der Gasphase vollständig zu entfernen. Die benötigte Spüldauer wurde über KBr-Pulver ermittelt. Ausgehend vom Grundzustand und Gasphasenspektrum sind trotz der Spülung noch Banden gasförmigen Methanols zu erkennen, die auf physisorbiertes H<sub>3</sub>COH schließen lassen. Bei einer Temperaturrampe auf eine Endtemperatur von 300°C reduzieren sich diese bis auf die Absorptionsbande bei 2820 cm<sup>-1</sup>, welche folglich von einer Methoxy-Spezies stammen kann.



**Abbildung 5.24:** Absorptionsbanden (DRIFTS) bei der Beaufschlagung von Zinkoxid mit Methanol

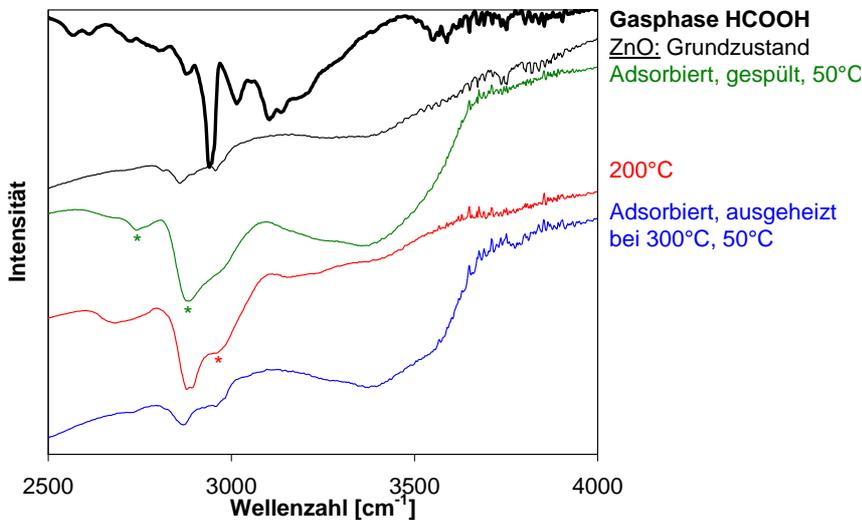
Daß diese Bande nicht von einer Formiatspezies stammen kann, zeigt Abbildung 5.25, bei der Formalinlösung zur **Bedampfung von Zinkoxid mit Formaldehyd** verwendet wurde. Eine breite Bande bei 1360 cm<sup>-1</sup> (nicht dargestellt) und die Banden adsorbierten Wassers (aus der Formalinlösung mitverdampft) konnten durch erneutes Erhitzen auf 300°C wieder entfernt werden. Die Ursache für die nach der Behandlung verringerte Absorption bei 2958 cm<sup>-1</sup>, welche zunächst durch die Physisorption von Formaldehyd (deckt sich mit Gasphasenspektrum) verstärkt wird, ist ungeklärt. Die vergrößerte Bande bei 2860 cm<sup>-1</sup> verbleibt nach dem Ausheizen und kann einer Formiatspezies zugeschrieben werden.

Abgesehen von den Reaktanden CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>C-O-CHO und H<sub>2</sub>, bei denen keinerlei Beeinflussung des reflektierten Spektrums erkennbar war, wurde noch eine konzentrierte **Ameisensäurelösung zur Bedampfung** von Zinkoxid bei 50°C untersucht. Abbildung 5.26 zeigt das Ergebnis dieses Versuchs, bei dem nach Abschluß der Ausheizphase bei 300°C annähernd keine Veränderung im Vergleich zum Ursprungszustand festgestellt werden konnte. Banden stark adsorbierter Ameisensäure bei 2724 und 2900 cm<sup>-1</sup>, die deutlich von denen der



**Abbildung 5.25:** Absorptionsbanden (DRIFTS) bei der Beaufschlagung von ZnO mit Formaldehyd/Wasser

Gasphase zu unterscheiden sind, verschieben sich und es bilden sich Schultern bei Erreichen von 200°C in der Aufheizphase aus. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Methanol und Formaldehyd ist bei Durchfahren der Temperaturrampe zwischen 200°C und 300°C sogar CO<sub>2</sub>-Entwicklung feststellbar. Eine adsorbierte Ameisensäurespezies (postulierte Zwischenstufe der Reaktion) könnte sogar auf ZnO abreagieren.



**Abbildung 5.26:** Absorptionsbanden (DRIFTS) bei der Beaufschlagung von ZnO mit Ameisensäure/Wasser

- **Thermische Vorbehandlung von PdZn-Katalysatoren**

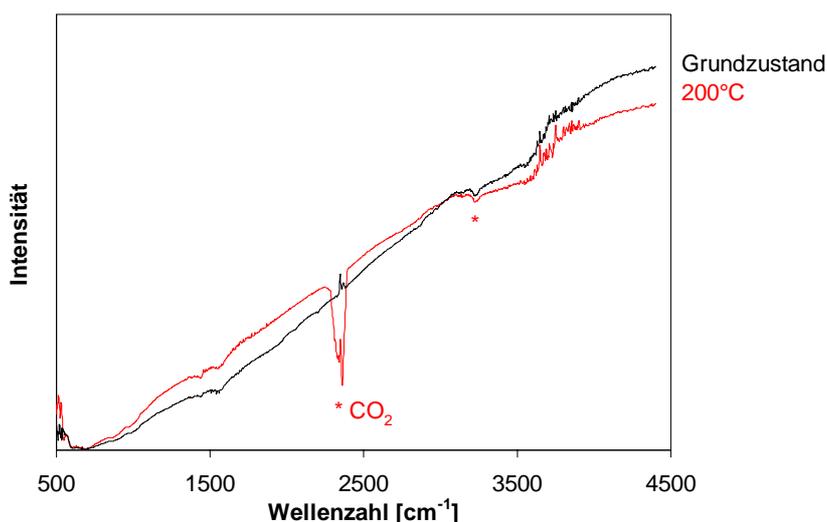
Für die thermische Vorbehandlung von PdZn-Katalysatoren wurde eine Maximaltemperatur von 200°C gewählt, um Änderungen in der Modifikation des Katalysators durch eventuelle Sauerstoffrückstände in der Meßzelle und im Stickstoff ausschließen zu können (siehe Kapitel 5.1.1). Drei Systeme mit Palladium und Zinkoxid, die bezüglich des Ausmaßes der Legierungsbildung und dem Einfluß auf das Trägermaterial Unterschiede versprochen, wurden in Pulverform

untersucht. Zwei Systeme wurden bei der Standardpräparationsmethode jedoch mit unterschiedlichen Beladungen an Palladium hergestellt. Das dritte System unterschied sich nur durch die Reduktionstemperatur und daher den Grad an umgewandeltem ZnO zu Zink. In Tabelle 5.3 sind die unterschiedlichen Katalysatoren mit ihren Präparationsparametern und der Bezeichnung A bis C aufgeschlüsselt.

	Katalysator A	Katalysator B	Katalysator C
Beladung Pd	1 Gew.-%	10 Gew.-%	1 Gew.-%
Kalzination Acetat	250°C	250°C	250°C
Kalzination HEC	450°C	450°C	450°C
Reduktion	500°C	500°C	300°C

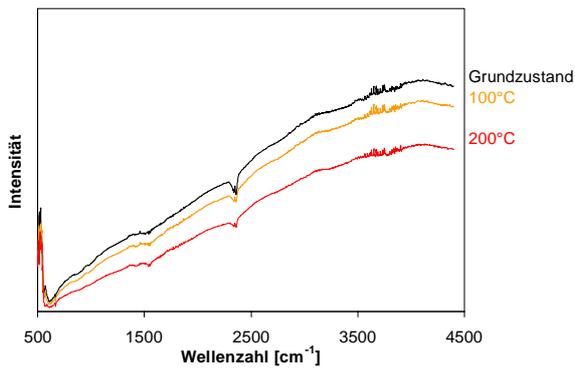
**Tabelle 5.3:** Klassifizierung der PdZn-Katalysatorsysteme für die DRIFTS-Untersuchungen mit Herstellungsparametern

Bei der **Erhitzung von Katalysator A** wurde zunächst der Grundzustand sowie eine Momentaufnahme des Spektrums bei Erreichen der Endtemperatur von 200°C festgehalten (siehe Abbildung 5.27). Die starke Freisetzung von CO<sub>2</sub> im Spektrum bei 200°C deutet auf eine Veränderung des verbleibenden freien ZnO hin. Für reines Zinkoxid erfolgt die Zersetzung der Carbonatverbindungen erst bei höheren Temperaturen. Darüber hinaus fehlt bei Katalysator A die für ZnO typische jedoch nicht spezifizizierte Absorptionsbande bei 2958 cm<sup>-1</sup>. Die Adsorptionsneigung für Wasser ist ebenfalls geringer ausgeprägt (3100-3700 cm<sup>-1</sup>). Bei Bedampfung mit Wasser änderte sich das Spektrum kaum. Der im Bereich der Wasserbande liegende Absorptionspeak bei etwa 3230 cm<sup>-1</sup> konnte nicht zugeordnet werden. Dieser verschwand während der ersten Messungen.

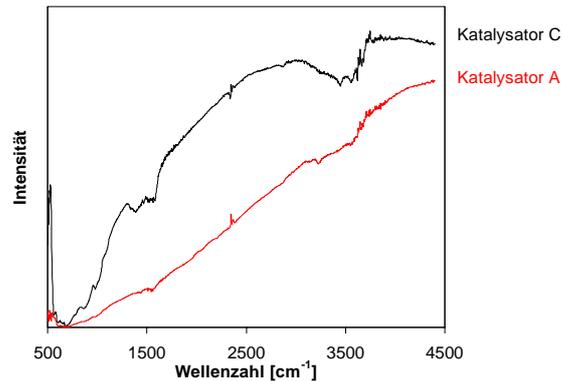


**Abbildung 5.27:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem A im Grundzustand und bei der thermischen Vorbehandlung

Die Tendenz der geringeren Carbonatbildung auf der Oberfläche bei Lagerung an Luft sowie die geringere Adsorptionsfähigkeit für Wasser mit steigendem PdZn-Gehalt zeigt sich auch bei der Behandlung des **Katalysatorsystems B** (Abbildung 5.28). Bei Momentaufnahmen während der Aufheizung der Probe



**Abbildung 5.28:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem B im Grundzustand und bei der thermischen Vorbehandlung



**Abbildung 5.29:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem A und C nach der thermischen Vorbehandlung

konnte keine signifikante CO<sub>2</sub>-Entwicklung festgestellt werden. Es sind kaum noch Absorptionsbanden von Wasser zu sehen.

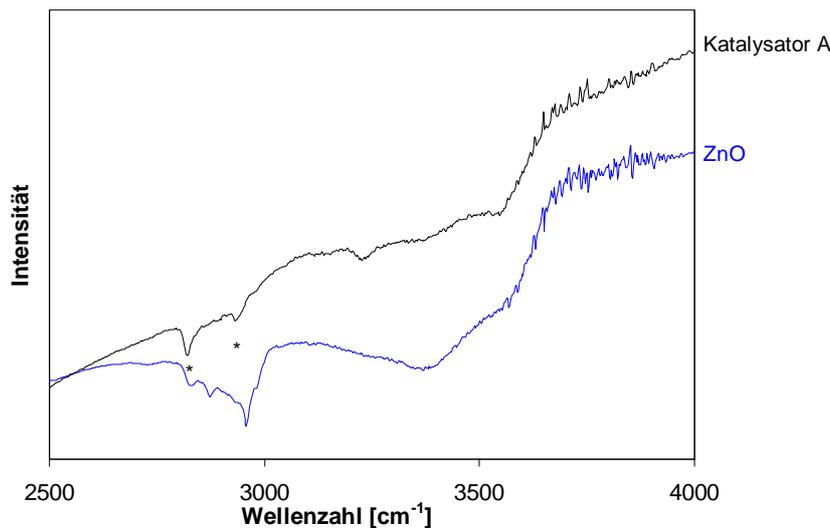
Im unmittelbaren **Vergleich der Katalysatoren A und C** (Abbildung 5.29), bei denen die Reduktion zu PdZn unterschiedlich weit fortgeschritten ist, wird der Einfluß der Legierungsbildung noch deutlicher. So erinnert das Spektrum des Systems C, bei dem die PdZn-Bildung nicht voll abgeschlossen ist, an das des ZnO.

Über die Adsorptionseigenschaften hinaus ist schließlich noch zu bemerken, daß die zunehmenden Schwärzung der Probe mit steigendem Palladiumgehalt eine immer geringere Nachweisempfindlichkeit zur Folge hat. Aus diesem Grund werden die Adsorptionseigenschaften von PdZn im folgenden überwiegend auf Katalysatorsystem A gezeigt. Lediglich die Weiterreaktion der adsorbierten Stoffe war auf Katalysatorsystem B besser zu beobachten (höhere Umsatzgrade auch bei der Methanolumsetzung in Kapitel 6.2).

- **Adsorption/Reaktion von Reaktanden auf PdZn**

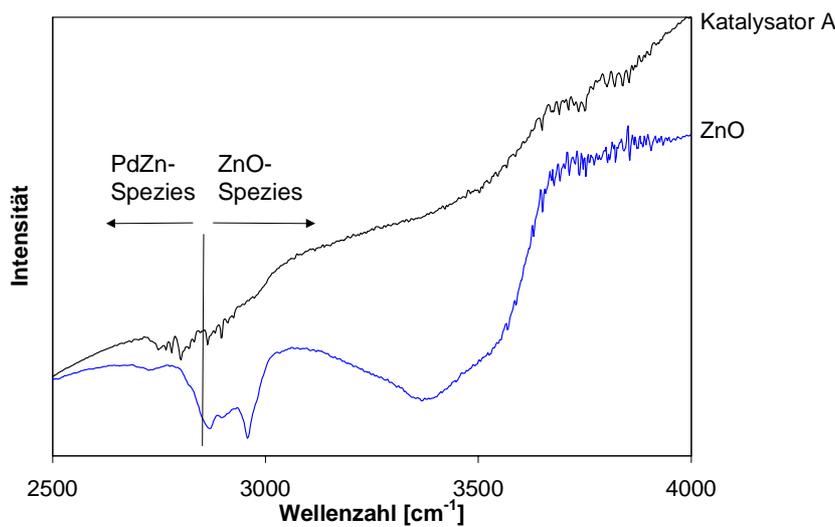
Abbildung 5.30 zeigt zunächst den Vergleich des Absorptionsspektrums des Katalysators A im gespülten Zustand und des bereits durch Temperatur zur Desorption angeregten ZnO jeweils nach der **Behandlung mit Methanoldampf**. Diese Zusammenstellung der Spektren wurde aus Gründen der verwirrenden Absorptionsbanden des physisorbierten H<sub>3</sub>COH auf Zinkoxid (bei Katalysatoren nicht beobachtet) gewählt. So ist eindeutig zu erkennen, daß die Absorptionsbande bei 2928 cm<sup>-1</sup> nur von einer Methoxyspezies auf PdZn stammen kann. Wird der Katalysator auf 200°C aufgeheizt, so verschwindet diese, im Gegensatz zur Bande bei 2820 cm<sup>-1</sup> (Methoxyspezies auf ZnO), ohne signifikante Produktbildung in den Spektren. Methanol desorbiert vermutlich ohne Reaktion vom PdZn.

Bei dem Vergleich von **Formaldehyd** auf Zinkoxid und PdZn-System A in Abbildung 5.31 können mehrere Absorptionsbanden unterhalb der Wellenzahl 2860 cm<sup>-1</sup> (Formiat auf ZnO) Formiat Spezies auf PdZn-Oberflächen zugeordnet



**Abbildung 5.30:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem A und ZnO nach Methanolbedampfung; ZnO zur Desorption von physisorbiertem Methanol thermisch vorbehandelt

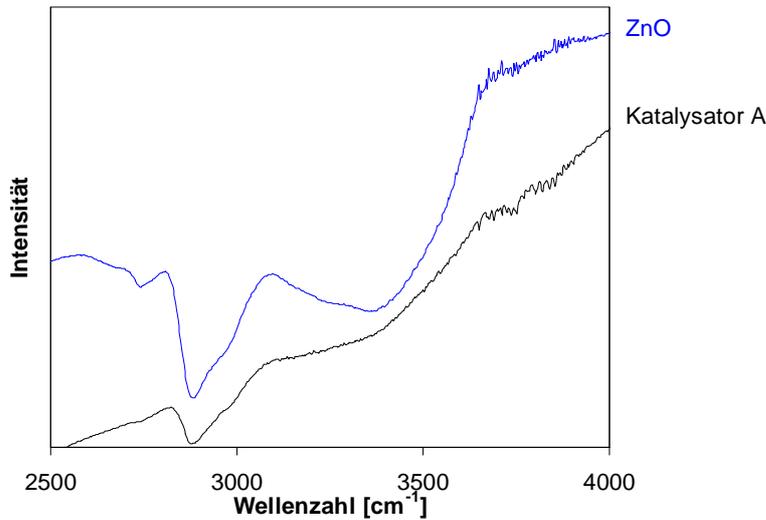
werden. Eine Reaktion des aufgebrachtten Wasser/Formaldehyd-Gemisches konnte ab einer Temperatur von 200°C durch CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung besonders gut auf Katalysatorsystem B beobachtet werden.



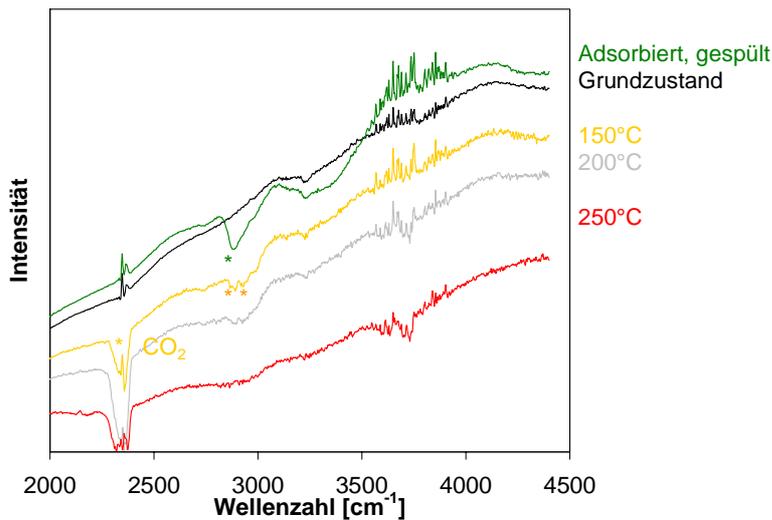
**Abbildung 5.31:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem A und ZnO nach Formaldehybedampfung

Wie beim Zinkoxid konnte weder eine Beeinflussung der Absorptionsbanden noch eine Produktbildung beim Aufheizen der Proben nach einer Beaufschlagung mit den Stoffen CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>C-O-CHO und H<sub>2</sub> beobachtet werden. Es verbleibt an dieser Stelle nur noch der Vergleich von adsorbierter **Ameisensäure/Wasser-Mischung** auf PdZn mit reinem ZnO (Abbildung 5.32). Dabei sind keine weiteren Banden und keine Verschiebung von Banden der Ameisensäure beim Übergang vom reinen ZnO zum Katalysator zu sehen (möglicherweise Banden zu breit). Daß Ameisensäure dennoch bei niedrigerer Temperatur in Gegenwart von PdZn zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt wird, kann anhand von Spektren des Katalysatorsystems B in Abbildung 5.33 verdeutlicht werden. Eine hohe Mobilität der Ameisensäure zwischen PdZn und ZnO scheint gegeben zu sein. Die Teilung der Hauptabsorptionsbande bei 2900 cm<sup>-1</sup> (siehe Spektrum bei

150°C) zu zwei gleichwertigen Banden bei 2880 und 2920  $\text{cm}^{-1}$  wurde außerdem bei reinem Zinkoxid nicht beobachtet.



**Abbildung 5.32:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem A und ZnO nach Ameisensäurebedampfung

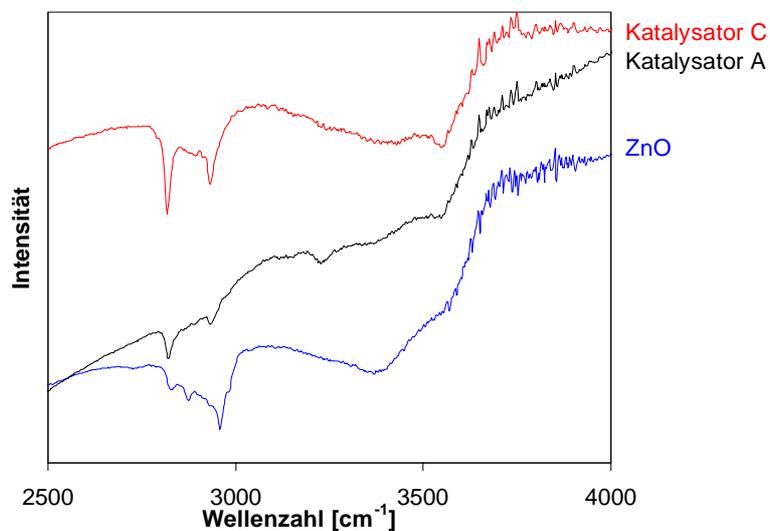


**Abbildung 5.33:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem B bei Reaktion adsorbierter Ameisensäure bei unterschiedlichen Temperaturen

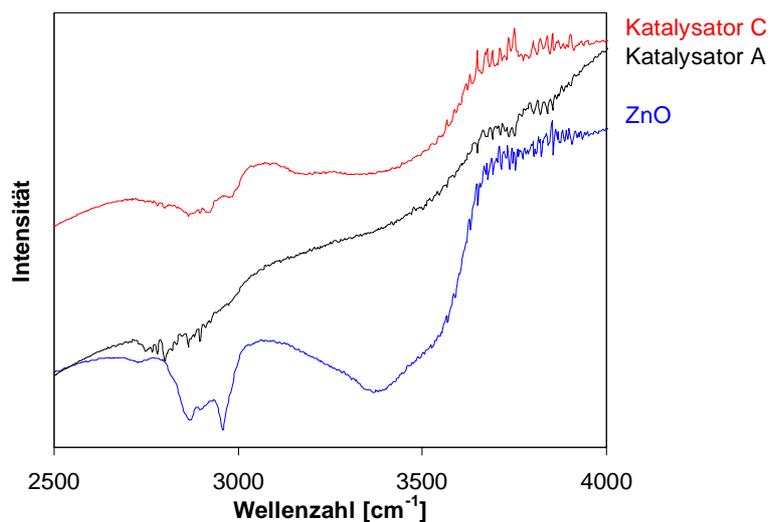
- **Unterschiede im Adsorptionsverhalten zwischen verschiedenen PdZn-Katalysatoren**

Im folgenden Unterpunkt wird auf das Adsorptionsverhalten von Katalysatorsystem A und C eingegangen, die sich durch die Ausprägung der PdZn-Legierungsbildung unterscheiden. Bei der Auswertung der Versuche zur Methanol- und Formaldehydadsorption konnte für das System C eine andere Gewichtung der Absorptionsbanden festgestellt werden. So sind im Vergleich zu Katalysator A die Banden der Methoxyspezies sowohl auf PdZn als auch freiem ZnO des Katalysators C (Abbildung 5.34) ausgeprägter. Die Absorptionsbanden des Formaldehyds auf Katalysatorsystem C (Abbildung 5.35) sind jedoch vergleichbar der Adsorption auf reinem ZnO. Eine Weiterreaktion von Formaldehyd

zu den gewünschten Zielprodukten bei der Methanolreformierung scheint somit auf System C erschwert zu sein.



**Abbildung 5.34:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem A, C und ZnO nach Methanolbedampfung



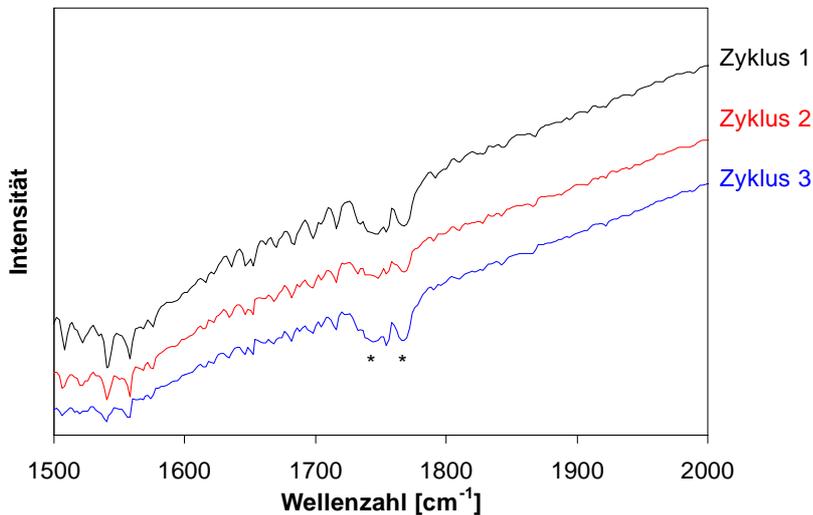
**Abbildung 5.35:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem A, C und ZnO nach Formaldehydbedampfung

- **In situ Messungen unter Reaktionsbedingungen**

Um über die schlichte Betrachtung von Grenztemperaturen der Abreaktion von möglichen Zwischenprodukten hinaus durch DRIFT-Spektroskopie Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus zu erlangen, wurde der Versuch unternommen, die Reaktion in situ zu betrachten. Allerdings konnten dabei keine Absorptionsbanden von Oberflächenspezies extrahiert werden. Lediglich die Entstehung von CO<sub>2</sub> und CO bestätigten die Aktivität der untersuchten Pulverproben.

Als Alternative zu stationären Betriebspunkten wurde deshalb eine **Wechseladsorption der Edukte** untersucht. Dabei zeigte sich, daß bei einer Proben-temperatur von 50°C in jedem Zyklus der Adsorption von H<sub>3</sub>COH kurzzeitig eine Doppelabsorptionsbande bei 1745 und 1765 cm<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 5.36)

auftritt, welche als die stärkste Absorptionsbande gasförmigem Methylformiats identifiziert werden konnte. Da dieses als Reaktionsprodukt von Methanol mit Formaldehyd auf dem Katalysator als Zwischenprodukt der Methanolreformierung angenommen wird [48], kann Methanol folglich schon bei 50°C zu Formaldehyd umgesetzt werden.



**Abbildung 5.36:** Absorptionsspektrum (DRIFTS) von Katalysatorsystem B bei Wechseladsorption Wasser/Methanol im Methanoladsorptionszyklus bei 50°C Probertemperatur

**Zusammenfassend** können aus der DRIFTS-Spektroskopie folgende Schlüsse gezogen werden:

Die Legierungsbildung von PdZn beeinflusst die Adsorptionseigenschaften des verbleibenden Zinkoxids derart, daß die normalerweise auf ZnO sehr stark adsorbierten kohlenstoffhaltigen Verbindungen (z.T. aus der Herstellung sowie aus der Raumluft adsorbiert) nicht mehr feststellbar sind. Im gleichen Maße wird auch die Fähigkeit zur Wasseraufnahme reduziert.

Während Methanol auf reinem ZnO sowohl physisorbiert als auch Methoxyspezies bildet, kann im Katalysator auf ZnO nur noch die Methoxyspezies nachgewiesen werden. In beiden Fällen reagieren bzw. zerfallen die Methoxyspezies aufgrund starker Adsorption auf ZnO nicht. Methoxyspezies auf den PdZn-Zentren sind unterscheidbar von denen des Trägermaterials ZnO. Beim Ausheizvorgang desorbiert Methanol auf „trockenem Katalysator“ ohne Reaktion von den aktiven Zentren.

Formiatbanden sind bei der Beaufschlagung mit Formaldehyd/Wasser-Gemisch auf reinem ZnO, auf Zinkoxid im Katalysator und auf den PdZn-Zentren nachweisbar. Je höher der Legierungsanteil ist, desto geringer ausgeprägt sind die Banden des Formiats auf freiem Zinkoxid. Eine Reaktion zu CO und CO<sub>2</sub> ist nur beim Ausheizen des Katalysators feststellbar.

Es wurde gezeigt, daß Ameisensäure an ZnO gut adsorbiert und auf reinem Zinkoxid oberhalb 200°C zersetzt wird. Dabei entsteht nachweisbar CO<sub>2</sub>. Die Entstehung von H<sub>2</sub> kann aus der Reduktionstemperatur des ZnO abgeleitet werden. Erst ab 550°C könnte Zinkoxid zu Zn(0) unter Freisetzung von Wasser umgesetzt werden. Absorptionsbanden von Ameisensäure auf PdZn können möglicherweise durch die Breite der Absorptionsbande von Ameisensäure auf ZnO nicht extrahiert werden. Eine wesentlich erhöhte Reaktionsfreudigkeit zur Zersetzung der Ameisensäure ab 150°C durch die Gegenwart

von PdZn ist jedoch feststellbar.

Die Reaktanden  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{H}_3\text{C-O-CHO}$  zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit weder auf ZnO noch PdZn Absorptionsbanden.  $\text{H}_2$  beeinflusste das Reflexionsspektrum des Katalysators nicht. Eine Reaktion beim Ausheizen nach der Beaufschlagung mit den jeweiligen Komponenten konnte nicht festgestellt werden.

Die Fähigkeit zur Weiterreaktion von Methanol an PdZn-Zentren ist bei Wechseladsorption von Wasser und Methanol durch Bildung von Methylformiat nachweisbar.

Für den **Reaktionsablauf an PdZn-Zentren** darf aufgrund der schnell desorbierenden Methoxyspezies auf PdZn eine durch Oberflächenreaktion limitierte Reaktion angenommen werden. Da Methylformiat bei extrem geringen Temperaturen entsteht, muß die Reaktion zu Formaldehyd ebenfalls sehr schnell sein. Da außerdem keine Adsorption von  $\text{H}_3\text{C-O-CHO}$  nachweisbar ist, kann dieses eher als Endprodukt einer Seitenreaktion gedeutet werden (im Gegensatz zu [48]). Weil die Reaktion von Ameisensäure (Beginn bei  $150^\circ\text{C}$ ) zu  $\text{CO}_2$  wieder bei geringeren Temperaturen abläuft als die Reaktion vom Formaldehyd/Wasser-Gemisch (Beginn bei  $200^\circ\text{C}$ ), könnte durchaus die Reaktion von Formaldehyd der kinetisch limitierende Schritt im Reaktionsnetzwerk sein (ebenfalls im Gegensatz zu [48]).

## 5.2 Kupferbasierte Katalysatoren

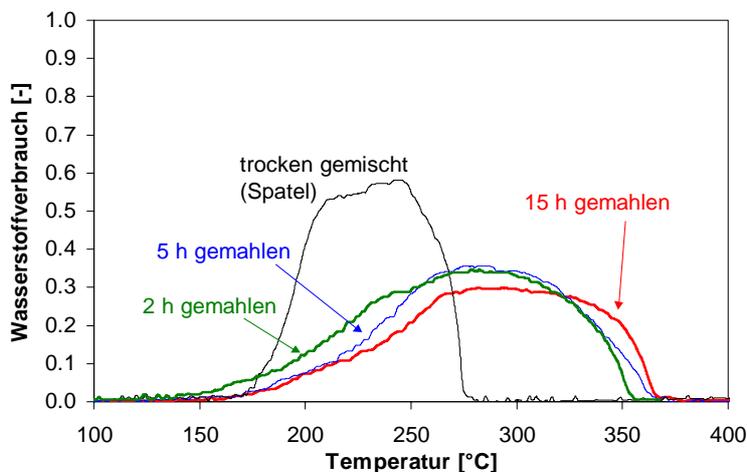
Ausgehend von den grundlegenden Untersuchungen in Kapitel 4.4 und 4.5, die sich mit den Eigenschaften der Partikel bezüglich der Mahlung und der Dispergierung beschäftigten, sollen nun die möglichen Ursachen für die katalytischen Eigenschaften der benötigten Partikelmischung aus CuO und „Trägermaterialien“ (Abbildung 4.2) basierend auf den Reduktionseigenschaften des Kupferoxids und der Mischgüte abgeleitet werden. Partikelmischungen, die in Dispersionen hergestellt bzw. die zur Untersuchung von Dispergiereffekten in Polymerlösungen eingebracht wurden, wurden bei 90°C eingetrocknet und bei Standardbedingungen der Kalzination, d.h. 450°C für 5 h im Muffelofen (*Heraeus*) kalziniert (Aufheizrampe: 4 K/min).

Bezüglich der Unterschiede im Reaktionsverhalten zwischen Pd- und Kupfersystemen wird im folgenden auch kurz auf Ergebnisse der DRIFT-Spektroskopie an CuO/ZnO-Katalysatoren eingegangen.

### 5.2.1 Oxidations-/Reduktionsverhalten

Ausgehend von den Katalysatoruntersuchungen in Kapitel 6.3 kann davon ausgegangen werden, daß analog zum Pd-System eine Reduktion des CuO zu Cu(0) bzw. Cu(I) im Reaktionsgemisch erfolgt (siehe auch [84],[85],[86] oder [87]). Die Befähigung zur Reduktion bzw. auch Reoxidation zu Cu(I) bei niedriger Temperatur spielt dabei entsprechend der Literatur eine besondere Rolle für die Aktivität der Katalysatoren. So wurde an dieser Stelle zunächst die Reduktionsfähigkeit mittels Temperaturprogrammierter Reduktion in einem Gemisch 5 Vol.-% H<sub>2</sub> in Argon (200 ml<sub>N</sub>/min) in Abhängigkeit der Vermischungsvarianten (Trocken-Mahlung, Dispergierung) an 0.5 g Katalysatorpulver untersucht. Experimentelle Details dazu können in Kapitel 5.1.1 nachgelesen werden.

Der Einfluß der **Trockenvermischung durch Mahlung der Partikel** für den einfachen Fall der Vermischung von CuO- und ZnO-Nanopartikeln im Gewichtsverhältnis 50:50 auf die Reduktionstemperatur ist in Abbildung 5.37 dargestellt.

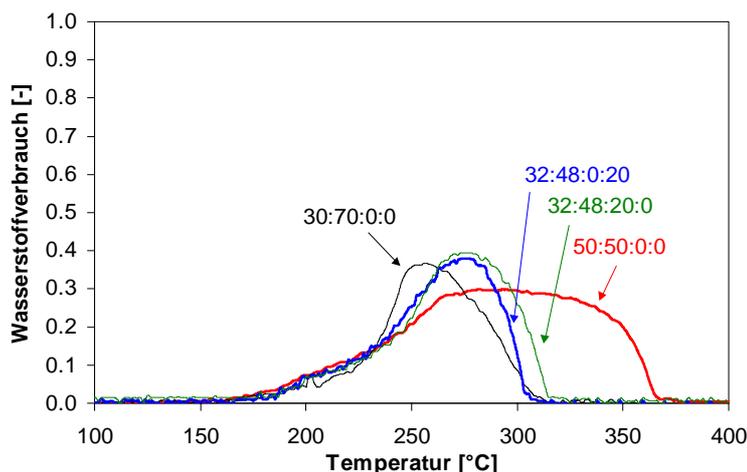


**Abbildung 5.37:** TPR-Messungen an CuO/ZnO-Nanopartikelmischungen mit einem Gewichtsverhältnis von 50:50 in Abhängigkeit der Mahldauer; Partikel wurden nicht dispergiert

Dabei hebt sich die mit dem Spatel vermischte Trockenmasse von CuO und ZnO von den aufgemahlten Mischungen deutlich in der Reduktionstemperatur ab. Dieser

Effekt ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit von der Mischgüte (siehe Kapitel 5.2.2) beeinflusst, da bei freiwerdender Reduktionswärme an einem besonders aktiven CuO-Partikel andere benachbarte CuO-Partikel lokal überhitzt werden können (Kettenreaktion). Durch Pulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, daß der Durchmesser der Cu(0)-Partikel (Netzebene (1 1 1) bei  $43.1^\circ$ , sowie (2 0 0) bei  $50.3^\circ$ ) bei der mit dem Spatel vermischten Probe um den Faktor 4.5 größer ist (Sinterung), als der aus der Größe der CuO-Partikel berechnete und damit zu erwartende Durchmesser. Die nur gering steigende mittlere Temperatur der Reduktion mit der Mahldauer ist im wesentlichen auf die geringen Unterschiede in der Mischgüte zurückzuführen. Die resultierenden mittleren Partikeldurchmesser (XRD) von Cu(0) sind relativ groß (Faktor 1.5 - 2.3 gegenüber berechnetem Wert; 100 - 150 nm). Dies könnte durch eine schlechte Vereinzlung von CuO-Bruchstücken verursacht werden. Ein weiterer Parameter, der auf die Reduktionstemperatur Einfluß haben kann, ist die Verringerung des Durchmessers der vor dem TPR-Versuch vorliegenden CuO-Partikel mit der Mahldauer. So erhöht die Mischgüte die Reduktionstemperatur, die geringere Partikelgröße führt eventuell zu gegenläufigem Effekt [88].

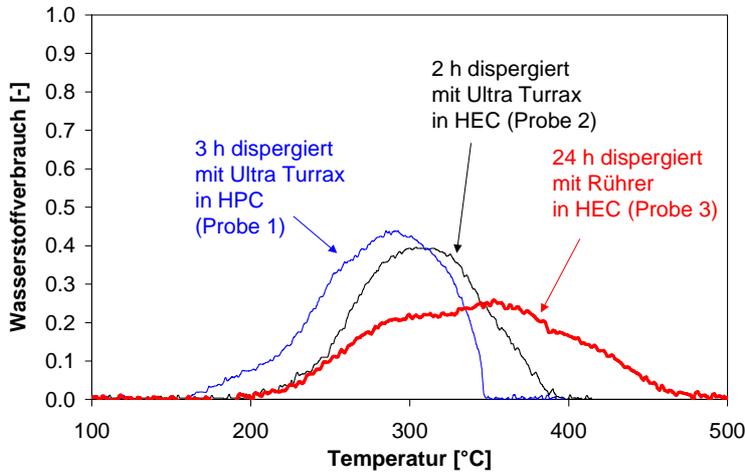
Letztere Aussage kann durch die Untersuchung von gemahlten Proben mit einem größeren Anteil an „Trägermaterial“ unterstützt werden (Abbildung 5.38). So ist zwar die ursprüngliche Partikelgröße CuO nicht direkt bestimmbar (siehe Kapitel 4.5), aufgrund der wesentlich kleineren resultierenden Cu(0)-Partikel (60 - 70 nm) kann jedoch auch eine stärkere Kettenreaktion ausgeschlossen bzw. eine ursprünglich geringerer CuO-Durchmesser angenommen werden. Dabei hat die Partikelsorte des Zusatzmaterials nur wenig Einfluß auf die Reduktionstemperatur, da die Mischgüten ähnlich sind und keine Interaktionen der Substanzen (Gitteraufweitung etc.) bei der Mahlung durch Röntgendiffraktometrie feststellbar sind (vergleiche Kapitel 4.5). Letztlich wäre nur noch ein Effekt durch das höhere ZnO/CuO-Verhältnis auf die Reduktionstemperatur denkbar (siehe „Spill-Over“-Effekt für H<sub>2</sub> zwischen ZnO und Cu in [89]).



**Abbildung 5.38:** TPR-Messungen an CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikelmischungen mit geringem Gewichtsanteil CuO (15 h Mahldauer); Pulver wurde nicht dispergiert

Die Reduktionstemperaturen für **Mischungen der Partikel in der Dispersion** (Kalzination bei  $450^\circ\text{C}$  s.o.) sind bei hohen Energieeinträgen in die Dispersion durch Bearbeitung mit dem Ultra Turrax und der in Kapitel 4.4 bestimmten notwendigen Dispergierdauer zur Erzielung maximaler Vereinzlung der Partikel mit 3 h bei einer

Drehzahl von  $19.000 \text{ min}^{-1}$  nur unwesentlich von denen der Mahlung zu unterscheiden (siehe Abbildung 5.39).



**Abbildung 5.39:** TPR-Messungen an ungemahlene CuO/ZnO-Nanopartikelmischungen mit einem Gewichtsverhältnis von 50:50 in Abhängigkeit des Dispersionsmittels und der Dispergiermethode

	Dispergiert (Ultra Turrax)	Gerührt [h]	Gemahlen [h]	Polymer	Gew.-Verh. CuO/ZnO [-]	Kalz. [°C]
Probe 1	3 h	-	-	HPC	1	450
Probe 2	2 h	-	-	HEC	1	450
Probe 3	-	24	-	HEC	1	450
Probe 4	5 min	-	-	HEC	1	450
Probe 5	3 h	-	-	HEC	1	450
Probe 6	-	-	15	HEC	1	-
Probe 7	-	168	15	HEC	1	450

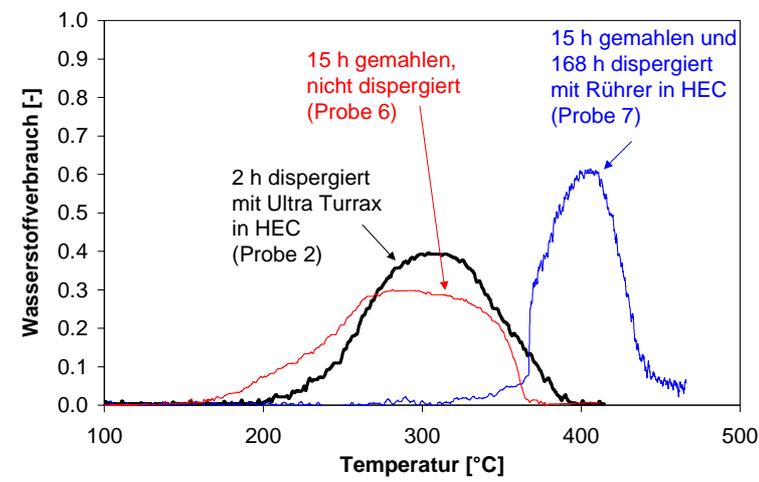
**Tabelle 5.4:** Übersicht der Präparationsparameter der Proben für die TPR-Untersuchungen zum Einfluß der Vermischung in der Dispersion; gemahlene Proben Nr. 6 und 7 wurden zum Nachweis der Strukturänderungen in der Dispersion herangezogen

Obwohl eine Partikel-„Zerkleinerung“ nicht zu erwarten war, konnte eine Verminderung der ermittelten Partikelgrößen des CuO und ZnO allein durch die Dispergierung (ohne Reduktion) bei allen naßgemischten Proben auf 80 % (CuO) bzw. 50 - 60 % (ZnO) des Ursprungswertes mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Dabei könnte es sein, daß benachbarte Partikel, die häufig gleiche Orientierung der Netzebenen aufgrund von Dipolwechselwirkung besitzen [90], das Ergebnis der XRD-Messungen für das trockene Ausgangspulver beeinflussen. Ein Lösen von Partikelkontakten durch die Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Partikel in der Polymerlösung ist nicht auszuschließen.

Die Unterschiede zwischen Proben, die in HPC- bzw. HEC-Lösungen (Probe 1 und 2, s. Tabelle 5.4) mit dem Ultra Turrax dispergiert wurden, können zum Teil auf die schlechtere Dispergierbarkeit des CuO in HPC/Isopropanol zurückgeführt werden (vergleiche Kapitel 4.4). Aus der pulverdiffraktometrischen Betrachtung der reduzierten Proben konnte nachgewiesen werden, daß der Durchmesser des Cu(0) der in HEC/Wasser dispergierten Probe dem aus CuO (Wert nach Dispergierung!)

berechneten theoretischem Wert entsprach, während die Messwerte des mittleren Durchmessers im Falle des HPC/Isopropanol-Systems um den Faktor 1.2 größere Cu(0)-Partikel anzeigten.

Die stark erhöhte Reduktionstemperatur für die mit dem Rührer dispergierten Probe in HEC/Wasser (Probe 3) ist demgegenüber mit der schlechten Mischungsqualität (vergleiche Kapitel 5.2.2) nicht zu erklären. Bei einem Vergleich unterschiedlich lang dispergierter Proben (Abbildung 5.40) in HEC/Wasser kann vermutet werden, daß in „bewegter“ Dispersion ein Löslichkeits- und Rekristallisationseffekt (in Abhängigkeit der ZnO-Partikelgröße; siehe auch [91]) von Zn-Verbindungen zwischen oder auf den CuO-Partikeln Kupferoxid unzugänglich oder schwerer reduzierbar macht (siehe auch Kapitel 6.3.2 und 6.3.3).

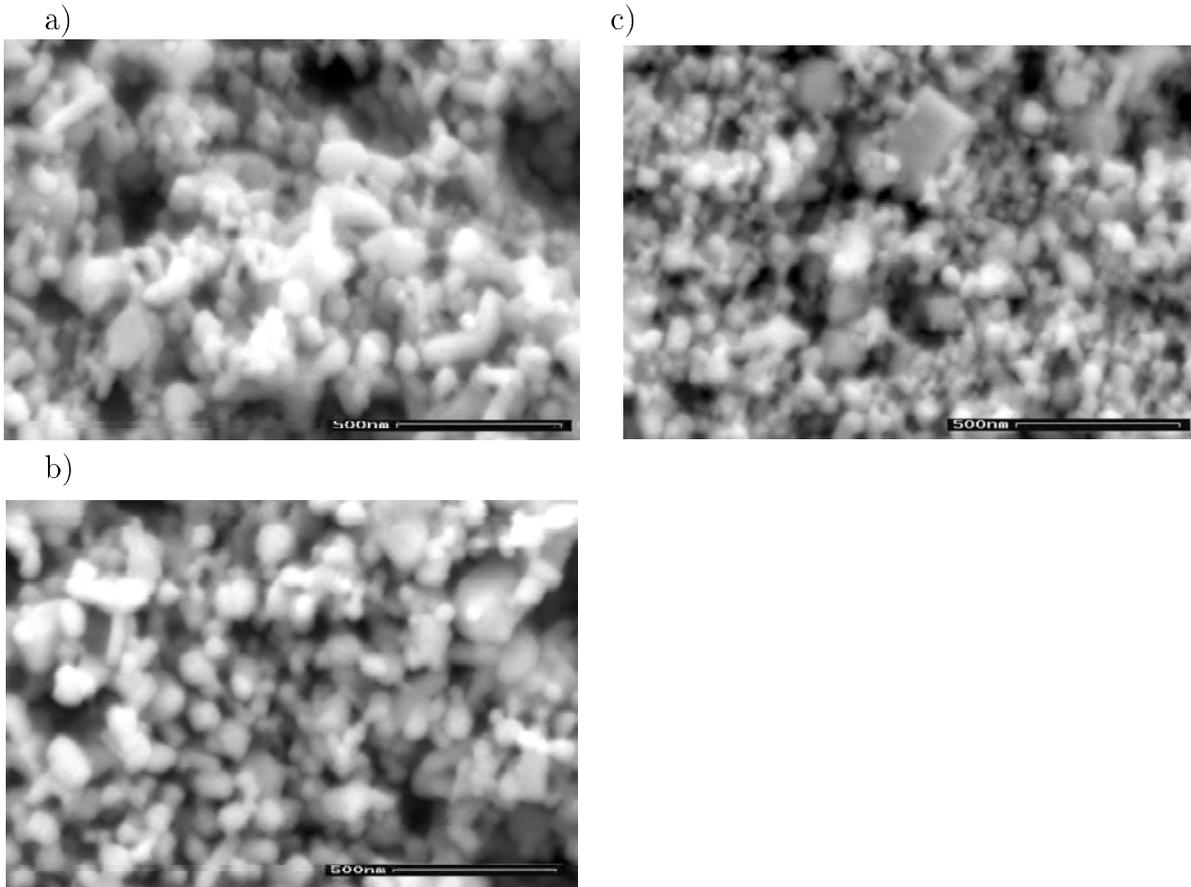


**Abbildung 5.40:** TPR-Messungen an CuO/ZnO-Nanopartikelmischungen mit einem Gewichtsverhältnis von 50:50 in Abhängigkeit der Dispergierdauer in HEC für gemahlene und ungemahlene Proben

Ein Nachweis von derartigen Sperrschichten mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie war nicht möglich. Abbildung 5.41 zeigt kalzinierte CuO/ZnO-Mischungen, die a) mit dem Rührer für 24 h (Probe 3), b) mit dem Ultra Turrax für 5 min (Probe 4) und c) mit dem Ultra Turrax für 180 min in HEC/Wasser (Probe 5) dispergiert wurden. Es entsteht lediglich der Eindruck kleinerer werdender Partikelgröße im Laufe der Dispergierung mit dem Ultra Turrax (nach XRD-Untersuchungen jedoch s.o. kein Unterschied). Die nur kurz mit dem Dispergiermittel in Kontakt gekommenen Partikel im Fall b) unterscheiden sich von Fall a) nicht. Die Form der Partikel weicht in keinem der Fälle ab.

Die längere Dispergierdauer (168 h, Rührer) der 15 h gemahlene Probe (Abbildung 5.40, Probe 7) führte nach XRD-Messungen zu einer Verkleinerung der ZnO-Partikel auf 70 % des Ursprungsdurchmessers. Im reduzierten Zustand hatte diese den gleichen Durchmesser der Cu(0)-Partikel wie die nicht dispergierte und reduzierte Probe (Probe 6). Eine Entmischung der trocken gemahlene Substanzen in der angesetzten Dispersion ist demnach ausgeschlossen (siehe auch Kapitel 4.4).

Die Untersuchung der **Oxidationseigenschaften reduzierter Proben mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO)** wurde anhand der mit dem Spatel vermischten Probe exemplarisch durchgeführt. Dabei konnte mit dem vorhandenen Meßaufbau bis zu einer Temperatur von 350°C keine Veränderung des Sauerstoffsignals im Massenspektrometer detektiert werden. Ein Vergleich der Röntgenreflexe vor und nach der Temperaturprogrammierten Oxidation zeigte, daß im reduzierten Zustand



**Abbildung 5.41:** REM-Aufnahmen kalzinierter CuO/ZnO-Nanopartikelschichten; Vermischung a) mit dem Rührer für 24 h (Probe 3) b) mit dem Ultra Turrax für 5 min (Probe 4), c) mit dem Ultra Turrax für 180 min (Probe 5) in HEC/Wasser

nur Cu(0) vorlag (gilt für alle Proben), während nach dem Oxidationslauf doch geringe Mengen an Cu<sub>2</sub>O (Netzebene (2 0 0) bei 42.1° bzw. (2 2 0) bei 61.1°) entdeckt werden konnten. Da bei der Röntgendiffraktometrie eine Analyse der Struktur der Oberfläche der Kristallite nicht möglich ist, kann für den Zustand vor dem TPO-Lauf eine Oxidation der Oberfläche zu Cu(I) an Luft bei Umgebungsbedingungen (vergleiche [92]) nicht ausgeschlossen werden. Andererseits bedeutet dies für den Zustand nach der Temperaturprogrammierten Oxidation, daß mehr als nur die erste Lage oxidiert sein muß. Da aus den beiden Reflexen stark unterschiedliche Durchmesser der Cluster bestimmt wurden, kann es sich neben nicht sphärischen Partikeln durchaus auch um teilweise oxidierte Partikel handeln. Die schlechte vollständige Reoxidierbarkeit könnte auf die großen Cu(0)-Gebilde zurückzuführen sein, da sich Kupfer, welches durch Reduktion von reinem CuO entsteht, schlecht reoxidieren läßt [93].

### 5.2.2 Untersuchung der Mischgüte durch Dispergierung und Mahlung

Die Untersuchung der Mischgüte bedarf bei derart kleinen Nanopartikeln einer **Methodenentwicklung**, da die meisten berührungslosen Analysetechniken entweder bezüglich der Ortsauflösung zu grob oder die Eindringtiefen in die Proben zu groß

sind (siehe [94]). Die Nachweisgrenze für Substanzen kann bei Untersuchung von einzelnen Partikeln mittels EDX in Abhängigkeit vom untersuchten Material und einigen weiteren Annahmen mit Durchmessern von 50 nm bei 3 Gew.-% und bei 20 nm schon bei 48 Gew.-% liegen [94].

Im Rahmen der Untersuchungen konnten sowohl die Form der Partikel im Rasterelektronenmikroskop als auch Punktanalysen mit Energiedispersiver Elementanalyse (EDX) keinen repräsentativen Aufschluß über die Mischgüte geben. Aufgrund des geringen Kontrastes zwischen den Elektronenbanden der hauptsächlich untersuchten Elemente Kupfer und Zink konnten auch Aufnahmen mit Hilfe des Elektronenrückstreuendetektors nicht ausgewertet werden. Für ein EDX-Mapping erwies sich die Drift des Mikroskopes (LEO 1530/DSM 982) und die Aufladung der Proben als problematisch. Letztendlich konnte jedoch mit Hilfe von integralen EDX-Analysen bei wechselnder Vergrößerung und festem Untersuchungszentrum eine Aussage über die Mischqualität der Proben getroffen werden. Bei dem Verfahren wurde eine Anregungsenergie von lediglich 5 keV gewählt, um die Eindringtiefe des Röntgenstrahls bei gleichzeitig ausreichender Aktivierung von Kupfer und Zink sowie Aluminium gering zu halten. Unter der Annahme der Porosität von etwa 50 % und der mittleren Dichte bei einer Mischung von Kupferoxid und Zinkoxid im Verhältnis 1:1 (59.8 g/m<sup>3</sup>) ist diese Tiefe ( $R_z$ ) für eine Anregung der  $L\alpha_1$ -Linien ( $E_c(\text{Cu}) = 0.9297$  keV,  $E_c(\text{Zn}) = 1.0117$  keV [95]) mit einer Anregung bei 5 keV ( $E_0$ ) nach

$$R_z = \frac{0.033(E_0^{1.7} - E_c^{1.7})u}{\rho_{\text{Schicht}} Z} \quad (\text{angepaßt aus [96]}) \quad (5.4)$$

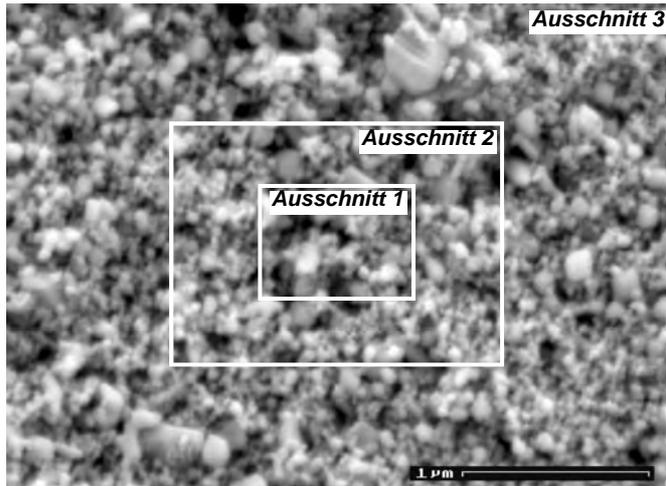
für beide Elemente etwa 500  $\mu\text{m}$ . Die Ordnungszahl  $Z$  wurde dabei über die Elementkonzentrationen gemittelt (incl.  $\text{O}_2$ ).  $u$  stellt die relative Atommasse des jeweiligen Elements dar.

In der Untersuchungsreihenfolge wurde mit der größten Auflösung begonnen, um die Proben nicht zu stark aufzuladen. Die Vergrößerungen und die daraus resultierenden Analyseflächen sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Ein Beispiel für das Vorgehen bei der Analyse ist durch Abbildung 5.42 dargestellt.

Vergrößerung	Analysenfläche [ $\mu\text{m}^2$ ]
32 000	10.3
65 000	2.5
130 000	0.63

**Tabelle 5.5:** Vergrößerungen und daraus resultierende Analysefläche bei integralen EDX-Untersuchungen zur Mischgüte der Nanopartikel

Da die Mischgüte von Partikelhaufwerken üblicherweise in statistischer Form erfolgt, die Übertragung auf diese Integralmethode jedoch schwierig erscheint, wurde eine Darstellung der Meßergebnisse anhand des formelmäßigen Zusammenhanges für Flüssigmi-



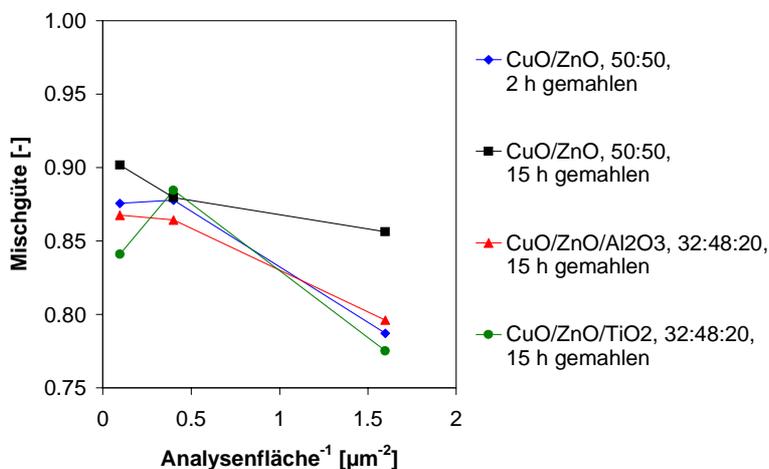
**Abbildung 5.42:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei integraler EDX-Analyse zur Bestimmung der Mischgüte von Nanopartikeln

schungen gewählt. Dazu wurde die Gleichung für binäre Mischungen wie folgt angepaßt:

$$M_{1,2} = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_\infty} \equiv \frac{100\% - c_{\text{gemessen}}(t_{\text{Mahldauer}}, \text{Analysefläche})}{100\% - c_{\text{Soll}}} \quad (5.5)$$

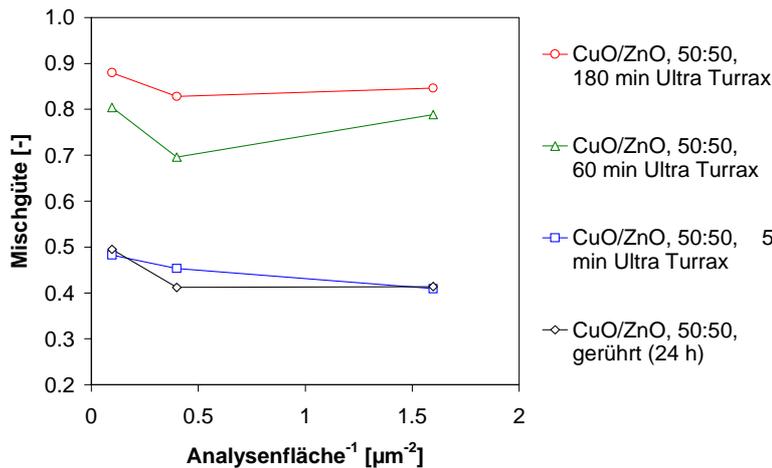
Die Angaben der Konzentrationen wurden dabei in Gew.-% eingesetzt. Die Mischgüte bewegt sich im Wertebereich zwischen 0 und 1, wenn die Komponente betrachtet wird, bei der die gemessene Konzentration geringer ist als die Sollkonzentration. Bei zusätzlichen Beimengungen (Dreikomponentengemische) wurde die Summe der Konzentrationen von CuO und ZnO auf 100 Gew.-% skaliert. Gleiches gilt für die Mischgüte von z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Relation zu CuO bzw. ZnO.

Die **Ergebnisse der Untersuchungen** sind in den Abbildungen 5.43 und 5.44 zusammengefaßt.



**Abbildung 5.43:** Vergleich der mit EDX-ermittelten Mischgüten CuO/ZnO von Schichten basierend auf gemahlene CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischungen (6 h gerührt in HEC/Wasser) in Abhängigkeit der Analysenfläche

Dabei zeigt sich, daß zwischen den gemahlene Proben weder bei längerer Mahldauer



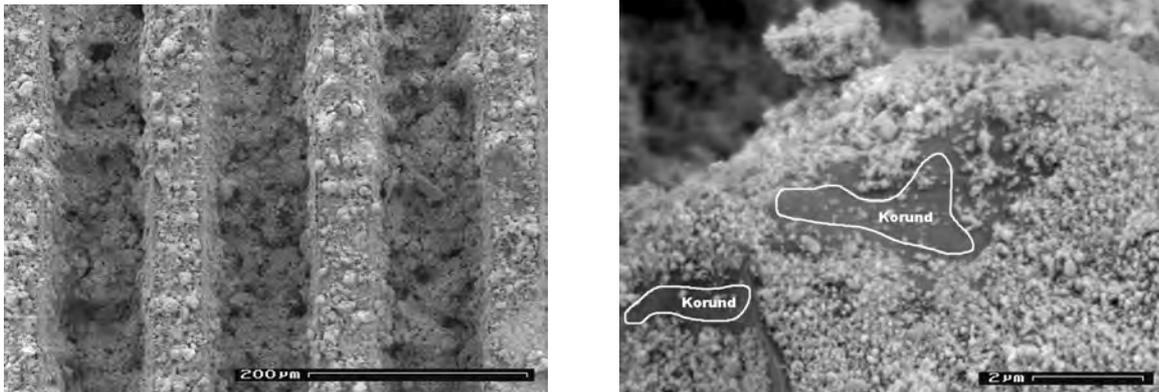
**Abbildung 5.44:** Vergleich der mit EDX-ermittelten Mischgüten CuO/ZnO von unterschiedlich in HEC/Wasser dispergierten ungemahlene CuO/ZnO-Mischungen in Abhängigkeit der Analysenfläche

noch bei Gemischänderung wesentliche Unterschiede in der Mischung bestehen. Die Mischgüte geht im allgemeinen bei einem Ausgangswert von 0.9 bei der größten Analysenfläche zur kleinsten Analysenfläche um etwa 0.1 zurück (eine Extrapolation auf kleinere Analysenflächen ist aufgrund der Eindringtiefe des Anregungsstrahls nicht sinnvoll). Die Mischgüten von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> in den Mehrkomponentensystemen bezüglich der jeweiligen Substanzen CuO bzw. ZnO (hier nicht dargestellt) liegen in den selben Größenordnungen. Kritisch ist die Interpretation der Werte des Titanoxids in CuO bzw. ZnO, da Titan sich erst mit 10 keV vernünftig nachweisen ließ.

Viel deutlicher ist der Unterschied in der Mischgüte bei unterschiedlich stark und lang dispergierten ungemahlene Proben. Dabei sind die Ergebnisse der Dispergierbarkeit in Kapitel 4.4 vergleichbar mit denen der EDX-Analysen. Die Vereinzlung der Partikel und die Mischung werden mit den Dispergierzeiten durch den Ultra Turrax deutlich verbessert. Die Mischgüte steigt bei 180 min Dispergierdauer auf Werte an, die vergleichbar mit denen der gemahlene Proben sind.

Der in Kapitel 5.2.1 beobachtete geringere Wachstumsprozeß der Kupferpartikel der dispergierten gegenüber den gemahlene Proben bei der Reduktion in Wasserstoff ist demnach mit der Mischgüte nicht unbedingt zu erklären. Da jedoch aufgrund der Auflösung und Eindringtiefe des Rasterelektronenmikroskopes der steigende Kurvenverlauf von 65.000 auf 130.000fache Vergrößerung bei den naßgemischten Proben nicht weiter verfolgbar ist, könnte trotzdem eine bessere Mischung vorliegen oder eventuell auf bereits vermutete Rekristallisationseffekte hinweisen. Eine schlechte Trennung von Partikel-Bruchstücken des Kupfers in den gemahlene Proben wäre ebenso denkbar.

Abschließend sei an dieser Stelle noch auf **Punktanalysen** hingewiesen, die die Anwesenheit großer Bruchstücke von Korund (siehe auch XRD-Untersuchungen in Kapitel 4.5) vom Mahlbecher/Mahlkugel in den gemahlene Proben zeigten und die vergleichsweise schlechte Verarbeitbarkeit der Dispersion erklärten. Zu einem gewissen Anteil könnten diese Bruchstücke auch zu den geringer werdenden BET-Oberflächen der Pulverproben mit der Mahldauer (siehe Kapitel 4.5) beitragen. Abbildung 5.45 zeigt sowohl die Schichtbeschaffenheit als auch die Analysengebiete, bei denen ausschließlich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt wurde.



**Abbildung 5.45:** Schichtbeschaffenheit (links) und Analysengebiete hoher Aluminiumoxidgehalte (>95 %) in der Schicht bei Proben auf der Basis 15 h gemahlener Nanopartikelmischungen

### 5.2.3 Diffuse Reflektions-Infrarotspektroskopie

Um einen Vergleich mit den Palladiumsystemen hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften von Reaktanden zu ermöglichen, wurde an einem Kupfersystem Diffuse Reflektions-Infrarotspektroskopie (DRIFTS) angewandt. Der Katalysator bestand aus CuO und ZnO-Nanopartikeln im Gewichtsverhältnis 1:1, wobei die Partikel 24 h lang durch Röhren in 1 Gew.-% HEC in Wasser gemischt und bei 450°C kalziniert wurden. Die Versuchsdurchführung und der Apparaturaufbau für die Spektroskopie ist analog zu Kapitel 5.1.4. Dort können auch die Eigenschaften und Adsorptionsbanden der Reaktanden auf ZnO nachgelesen werden.

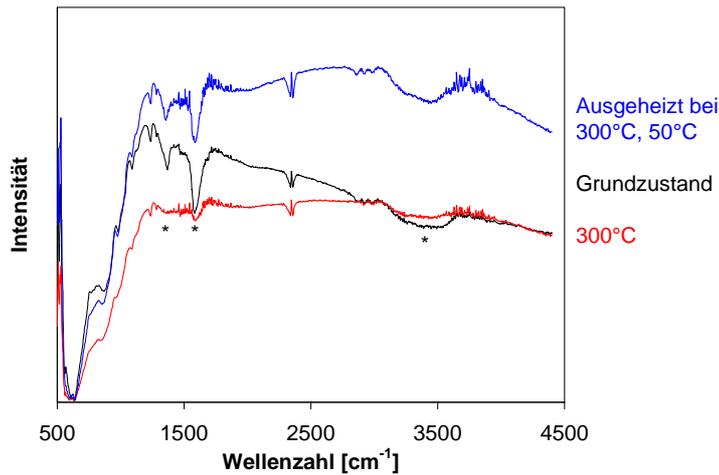
- **Thermische Vorbehandlung des Katalysators**

Zur Entfernung möglicher Adsorbate von der Oberfläche des Katalysators wurde vergleichbar zur Vorbehandlung der PdZn-Katalysatoren eine thermische Vorbehandlung bei 300°C durchgeführt, da keine Möglichkeit zur Evakuierung bestand. Im Gegensatz zu der beobachteten Intensitätsabnahme im gesamten Spektrum während des Ausheizvorganges beim Palladiumsystem zeigt sich bei der Mischung der CuO/ZnO-Partikel sogar eine generelle Intensitätserhöhung (Abbildung 5.46), deren Ursache nicht bekannt ist.

Die beobachteten Banden im Absorptionsspektrum sind im Wesentlichen von Wasser auf Zinkoxid bekannt (Markierungen). Die weiteren Intensitätsminima bei 2856, 2914 und 2980  $\text{cm}^{-1}$ , die durch das Ausheizen nicht veränderbar waren, liegen abseits von denen des ZnO bei 2876 und 2958  $\text{cm}^{-1}$  (vergleiche Kapitel 5.1.4). Die Banden des Zinkoxids waren bei diesen Messungen nicht sichtbar. Eine Zuordnung der drei Banden zu CuO ist möglich.

- **Spektrenveränderung durch Reduktion in  $\text{H}_2$**

Da die Methanolreformierung und auch der Umkehrprozess der Methanolherstellung hauptsächlich auf einem Wechsel der Stadien des Kupfers zwischen Cu(0) und Cu(I) basieren soll (siehe z.B. [84], [85], [87], [86] und [97]), wurde die Mischung der Nanopartikel vor Aufgabe der Reaktanden in Wasserstoff bei 250°C zu einem gewissen Anteil reduziert (vergleiche Kapitel 5.2.1). Dabei sind die Auswir-

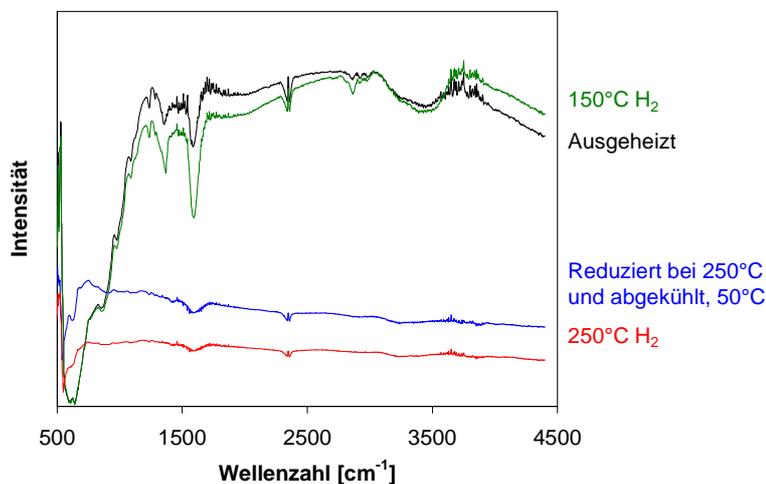


**Abbildung 5.46:** DRIFTS-Spektren vor/während/nach der Thermischen Vorbehandlung einer CuO/ZnO-Nanopartikelmischung

kungen auf die Reflexionsintensität extrem ausgeprägt (siehe Abbildung 5.47). Der veränderte Oberflächenzustand sowie die eintretende Sinterung (vergleiche Kapitel 5.2.1) der Kupferpartikel (verkleinert die Oberfläche der Probe) sorgen dafür, daß nur noch ein Bruchteil des ursprünglichen reflektierten Infrarotlichtes am Detektor ankommt (vergleichbarer Effekt geringerer Reflexion in [89] beobachtet). Ein weiterer Nebeneffekt der Reduktion ist, daß die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Absorptionsbanden des CuO vollständig verschwinden. Die fallende Reflexion von Licht mit steigender Wellenzahl stellte sich charakteristisch für eine frisch reduzierte Oberfläche dar. Im Laufe der Versuche mit den Reaktanden, wie z.B. Wasser oder CO<sub>2</sub>, änderte sich die Steigung jedesmal geringfügig, so daß eine leichte oberflächliche Reoxidation des Kupfers im Laufe der Ausheizphasen nicht auszuschließen ist (Vergleiche hierzu Kapitel 5.2.1). Eine sich erhöhende Intensität durch entsprechend längeres Spülen mit Inertgas könnte jedoch auch auftreten, wenn atomarer Wasserstoff durch sogenannten „Spill-Over“ von Kupfer auf Zinkoxid übergeben wird und schließlich allmählich desorbiert [89].

- **Adsorption von Reaktanden auf Cu(0)/Cu(I)/Cu(II)**

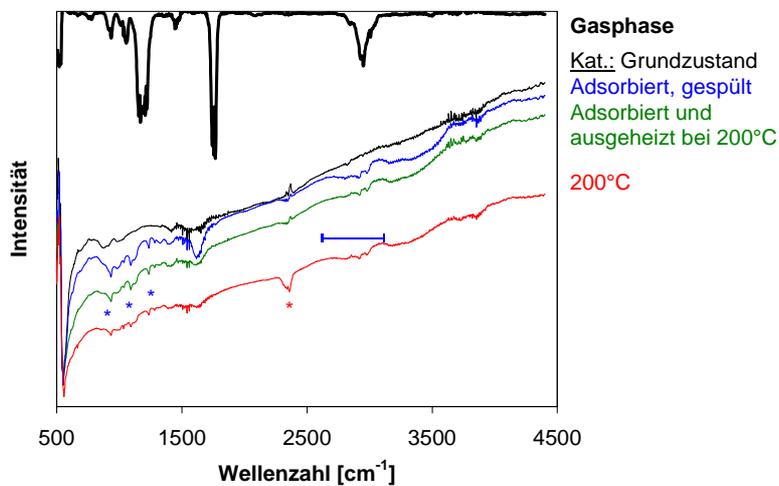
Daß die Komponenten CO, CO<sub>2</sub> und Methylformiat keine Absorptionsbanden



**Abbildung 5.47:** DRIFTS-Spektren vor/während/nach der Reduktion von CuO zu Cu(0) in einer CuO/ZnO-Nanopartikelmischung

auf Kupfer zeigten, ist bei einem Vergleich mit dem Palladiumsystem nicht verwunderlich. Die extrem geringe Intensität der reduzierten Probe könnte jedoch dafür verantwortlich sein, daß auch keine Intensitätsminima bei der Aufgabe des Methanols bzw. bei Wechseladsorption von Wasser und Methanol (Bildung von Methylformiat in Gegenwart von PdZn) zu sehen waren.

Nur bei der Beaufschlagung des Katalysatorsystems mit **Formaldehyd** bzw. Ameisensäure konnten Banden identifiziert werden. Bei Ersterem ist eine geringe Intensitätsveränderung im Bereich um die Wellenzahl  $2860\text{ cm}^{-1}$  im gespülten Zustand (Abbildung 5.48) zu erkennen. Diese ist vergleichbar mit der des PdZn/ZnO-Systems, so daß wieder oberhalb  $2860\text{ cm}^{-1}$  die Banden des Formiats auf ZnO ([98]:  $2896\text{ cm}^{-1}$ ) und unterhalb  $2860\text{ cm}^{-1}$  die des Formiats auf Kupfer liegen ([99]:  $2856\text{ cm}^{-1}$ ).

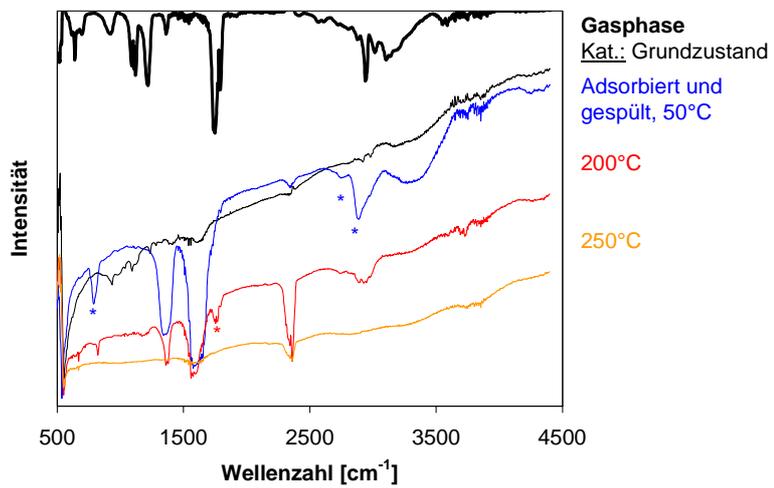


**Abbildung 5.48:** DRIFTS-Spektren bei der Beaufschlagung des reduzierten Kupferkatalysators (Cu/ZnO) mit Formaldehyd/Wasser-Dampf

Die in den gespülten und ausgeheizten Zuständen zusätzlichen, bei Zinkoxid und Pd-Systemen schon aufgrund der geringen Intensität unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$  nicht meßbaren Banden bei  $930$ ,  $1088$  und  $1234\text{ cm}^{-1}$  könnten von Formiat auf Kupfer stammen (nicht identisch mit der Gasphase). Ein Nachweis hierfür konnte letztlich auch aufgrund fehlender Literaturdaten in diesem Wellenzahlenbereich nicht erbracht werden.

Die Temperatur, die benötigt wird, um einen Umsatz von Formaldehyd zu  $\text{CO}_2$  auf Kupferkatalysatoren zu erzeugen, ist mit  $200^\circ\text{C}$  etwa vergleichbar mit der Grenztemperatur der Palladiumsysteme.

Auch bei der Adsorption von **Ameisensäure/Wasser-Dampf** auf dem Kupfersystem ist eine starke Analogie zu den Palladiumkatalysatoren gegeben. Die im adsorbierten und gespülten Zustand markierten Banden finden sich mit Ausnahme des Minimums bei  $760\text{ cm}^{-1}$  auch auf reinem Zinkoxid wieder. Der Umsatzgrad der Ameisensäure ist bei  $200^\circ\text{C}$  fast 100 %. Lediglich die Feststellung der Doppelbande gasförmiger Ameisensäure im Spektrum bei  $200^\circ\text{C}$  Proben temperatur (Markierung) konnte sowohl bei den PdZn-Systemen als auch auf reinem ZnO nicht beobachtet werden. Ameisensäure desorbiert also von der Kupferoberfläche und könnte darauf hinweisen, daß der letzte Schritt (Ameisensäurezerfall) im postulierten Reaktionsweg (siehe Kapitel 2.4) für das Kupfersystem teilweise auch auf ZnO stattfindet.



**Abbildung 5.49:** DRIFTS-Spektren bei der Beaufschlagung des reduzierten Kupferkatalysators (Cu/ZnO) mit Ameisensäure/Wasser-Dampf



# Kapitel 6

## Katalysatoraktivität

Dieses Kapitel widmet sich fast ausschließlich den Einflußfaktoren der Herstellung der Katalysatoren im Bezug auf die Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität. Dabei sollen, soweit möglich, Korrelationen zu den Katalysatoreigenschaften aus den vorangegangenen Kapiteln der Katalysatorcharakterisierung und -herstellung gefunden werden. Für alle Messungen wurden standardmäßig zwei mikrostrukturierte Aluminiumfolien (100/100/50  $\mu\text{m}$  Kanaltiefe/Kanalbreite/Stegbreite, 80 Kanäle pro Folie, 64 mm Länge) mit 18 ml<sub>N</sub>/min Helium, 0.29 g/h Methanol und 0.32 g/h Wasser (molares Verhältnis Wasser zu Methanol 2.0) bei 3 bar (absolut) durchströmt. Die mittlere Verweilzeit, bezogen auf einen leeren Kanal, liegt dabei etwa bei 0.25 s bzw. die mittlere Gasgeschwindigkeit bei 0.25 m/s. Die Beschichtungsmenge betrug im Normalfall 20 Gew.-%, also etwa 0.1 g.

### 6.1 Voruntersuchungen zur Diffusionslimitierung

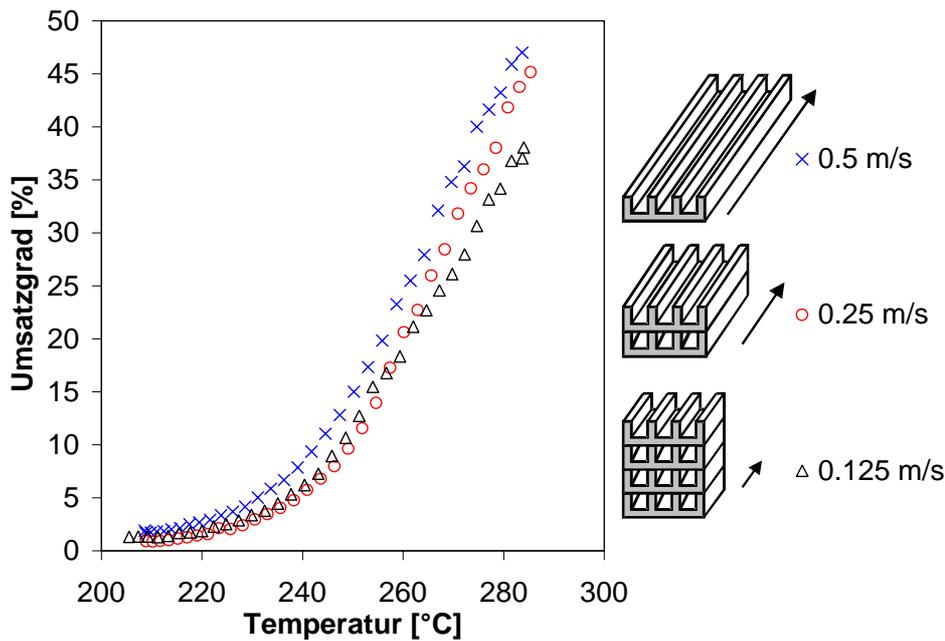
Um Daten für katalytische Aktivität oder kinetische Betrachtungen ermitteln zu können, muß zunächst gesichert sein, daß keine Diffusionslimitierung im Reaktionssystem vorliegt. Für Mikrokanäle, die Wandreaktoren mit sehr kleinen Durchmessern darstellen, sind keine Abschätzungskriterien zur Diffusionslimitierung (Film- und Porendiffusion) in Bezug auf heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen direkt verfügbar. Es liegen keine Katalysatorkörner wie in Festbett-/Wirbelschichtreaktoren vor, auf die Gleichungen, wie z.B. von Mears angewandt bzw. durch einfachen Austausch von  $d_{\text{Partikel}}$  gegen  $d_{\text{hydraulisch}}$  modifiziert werden können. Aus diesem Grund wurden experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Strategien gewählt, die in der Anlage zur Katalysatoruntersuchung an sehr aktiven PdZn-Katalysatoren zur Überprüfung auf Diffusionslimitierung angewandt und bewertet wurden.

#### 6.1.1 Ausschluß von Filmdiffusionslimitierung

<sup>1</sup> Strategien zur Überprüfung einer Limitierung durch Filmdiffusion können eine Geschwindigkeitsänderung und eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten sein. Bei der Methode der Geschwindigkeitsänderung müssen die Parameter Partialdruck der Edukte sowie Verweilzeit und Katalysatormasse konstant gehalten werden. Da auf-

---

<sup>1</sup>Einige Daten dieses Kapitels wurden in [100] bereits veröffentlicht

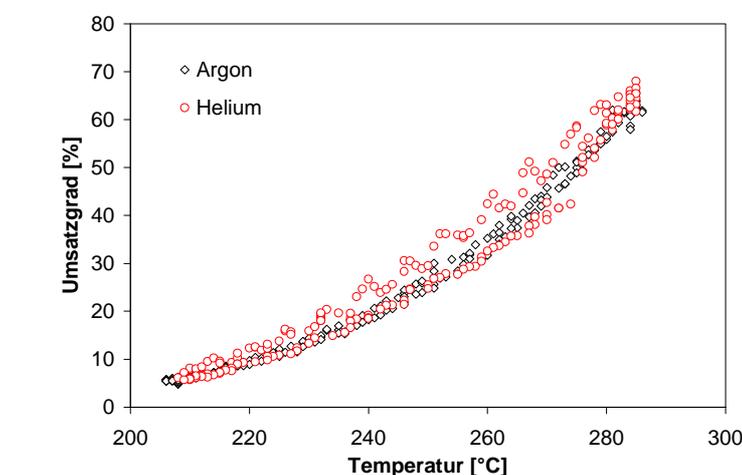


**Abbildung 6.1:** Prüfung auf Limitierung der Reaktion durch Filmdiffusion anhand einer Änderung der Gasgeschwindigkeit im Kanal

grund der relativ hohen benötigten Verweildauer bei der Methanol-Dampf Reformierung (0.1 - 1 s) der Kanal für hohe Geschwindigkeiten des Gases sehr lang sein müßte, ist die Flexibilität des Reaktionssystems bezüglich der Variation der Geschwindigkeit klein. So kann bei der gegebenen Anordnung im Testreaktor nur etwa ein Faktor 4 für die Geschwindigkeit realisiert werden. Eine Änderung im Umsatzgrad durch vermehrte axiale Diffusion (Verringerung der Bodensteinzahl) in zu kurzen Kanälen bei zu geringer Geschwindigkeit sollte vermieden werden. Da außerdem lange Verweilzeiten zu geringen Reynoldszahlen führen, kann der zu erwartende Effekt auf den Umsatzgrad bei Filmlimitierung nur gering ausgeprägt sein (etwa 10%).

Da sich nach 1 mm Reaktionsweg bereits wieder ein ausgeprägtes Strömungsprofil einstellt (Kapitel 3.1.2), könnte jedoch bei einer genügenden Anzahl an Störungen, z.B. durch inhomogene Beschichtung eine vermehrte radiale Dispersion erzeugt werden, um eine Umsatzgradsteigerung mit zunehmender Geschwindigkeit des Eduktstromes zu erzielen. Da dies durch die Beschichtung, die in einem Kanal von  $100 \mu\text{m}$  immerhin eine Streuung von  $20 \pm 10 \mu\text{m}$  (siehe Kapitel 4.8) aufweist, der Fall ist, wurde solch ein Versuch durchgeführt (siehe Abbildung 6.1). Um bei den geringen Gesamtvolumenströmen keinen Fehler bezüglich der Einstellung der Eduktmassenströme zu machen, wurde der Gesamtstrom konstant gehalten und dafür zur Realisierung kürzerer Verweildauern eine höhere Stapelung kürzerer Folien vorgenommen. Wie sich zeigt, kommt es nur zu einer leichten Umsatzgraderhöhung, die jedoch auch im Bereich der Meßfehler liegen kann. Außerdem könnte ein vermehrter Einlaufeffekt bei kürzeren Folien (Verhältnis der Einlaufstrecke zu Gesamtlänge steigt) der Änderung des Umsatzgrades durch Störungen auf der Basis der Beschichtung entgegenwirken. Schließlich kann auch eine vermehrte axiale Diffusion von Wasserstoff entgegen der Strömung bei geringerer Gasgeschwindigkeit die Reaktion in Summe inhibieren.

Als zweite, davon unabhängige Methode wurde noch durch den Wechsel des Trägergases die Diffusionskoeffizienten der Eduktmoleküle verändert. Dazu wurde während des Betriebes der Trägergasstrom (60 Vol.-% des Reaktionsgemisches) von Helium auf Argon umgestellt. Die am ehesten limitierte Komponente ist dabei das Methanol, welches in der geringsten Konzentration, im Unterschuß und mit der geringsten Beweglichkeit gekennzeichnet ist. Bei der Berechnung des molekularen Diffusionskoeffizienten des Methanols im jeweiligen Trägergas bei Reaktionsbedingungen ergibt sich eine Änderung von  $5.28 \cdot 10^{-5}$  (He) nach  $1.37 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (Ar) nach der Hirschfelder-Beziehung [65]. Dieser Faktor von etwa 4 wird zwar noch etwas durch die beigemischte Komponente Wasser erniedrigt, es sollte aber nach dem Gesetz der Diffusion eine Diffusionsverschlechterung von minimal 2 zu erwarten sein. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuches. Es ist keine Änderung des Umsatzgrades erkennbar. Eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Filmdiffusion ist somit nicht nachweisbar.



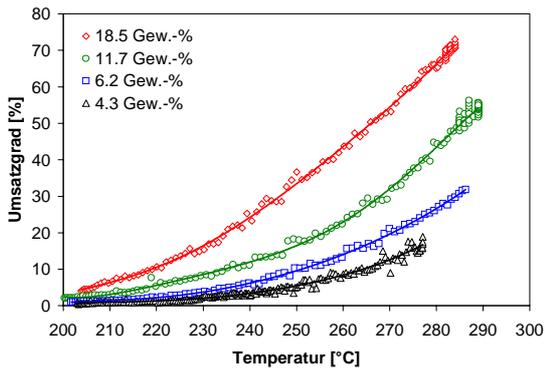
**Abbildung 6.2:** Prüfung auf Limitierung der Reaktion durch Filmdiffusion anhand einer Änderung des molekularen Diffusionskoeffizienten vom Methanol

### 6.1.2 Ausschluß von Porendiffusionslimitierung

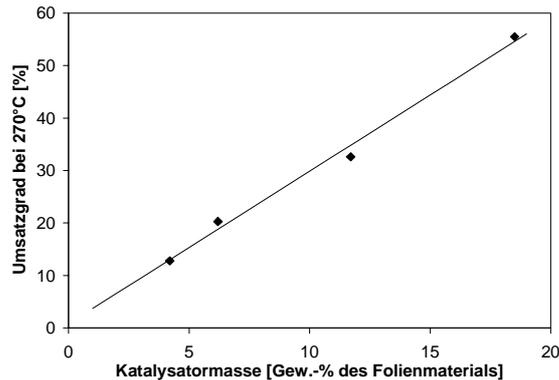
Zum Ausschluß der Porendiffusionslimitierung in der Katalysatorschicht wurden außerdem Experimente mit verschiedener Schichtdicke (Staffelung ca. 5, 10, 15, 20  $\mu\text{m}$ ) im Kanal durchgeführt, um die Änderung des Umsatzgrades zu bestimmen. Um bei fehlender Diffusionslimitierung theoretisch konstante Umsatzgrade bei der Variation der Schichtdicke erzeugen zu können, müßten sowohl Verweilzeit, Katalysatorbelastung als auch Partialdrücke der Edukte konstant gehalten werden. So müßten Folienstrukturen mit der 4-fachen geometrischen Oberfläche aber gleichem Kanalvolumen für die geringste Schichtdicke verwendet werden. Dies ist jedoch praktisch aus Gründen der Beschichtungsqualität und der Herstellung der Folien nicht durchführbar. Es wurde sogar der gleiche Kanaldurchmesser für verschiedene Schichtdicken verwendet, was zur Folge hat, daß sich die reale Verweilzeit im Extremfall von 20  $\mu\text{m}$  Schichtdicke auf 80 % bzw. 60 % der maximalen Verweilzeit verringert. Dabei ist für ersteren Wert, d.h. dem günstigsten Fall, die Porosität der Schicht mit 0.5 berücksichtigt (guter Stoffaustausch mit dem Porositätsvolumen angenommen). Eine Auswertung der Umsatzgraddaten aus Abbildung 6.3 zeigt, daß der Umsatzgrad trotzdem etwa linear mit der Katalysatormasse bzw. den Gewichtsanteilen bezogen auf die Aluminiummasse der Folie (entspricht

Gewichtsanteil [%]	Gewicht Katalysator [g]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
4.3	0.0215	3.8
6.2	0.0310	5.6
11.7	0.0585	11.0
18.5	0.0925	18.3

**Tabelle 6.1:** Zusammenhang zwischen Gewichtsanteil, absolutem Gewicht und Schichtdicke für Abbildung 6.3



**Abbildung 6.3:** Umsatzgradverlauf für verschiedene Katalysatorschichtdicken zur Überprüfung auf Porendiffusionslimitierung; konstanter Kanaldurchmesser der Folie



**Abbildung 6.4:** Umsatzgrad bei 270°C für verschiedene Katalysatorschichtdicken

Staffelung der Schichtdicke nach Tabelle 6.1) steigt (siehe Abbildung 6.4). Entsprechend der Verkürzung der Verweilzeit wäre eine eher unterproportionale Steigerung zu erwarten (siehe auch Kapitel 7.2 bzw. Diskussion in Kapitel 8.4). Aus diesem Grund kann Porendiffusion in der makroporösen Schicht vermutlich ausgeschlossen werden.

## 6.2 Palladiumbasierte Katalysatoren

Wie bei der Festlegung der Standardparameter für die Reaktionsbedingungen ist aufgrund der Vielzahl der Varianten und Präparationsparameter beim Palladiumsystem (siehe Abbildung 4.1) ebenfalls ein Standardablauf der Herstellung des Katalysators nötig. Dieser Ablauf wurde nach den Aspekten hoher Aktivität, guter Selektivität bezüglich der Dampfreformierung sowie einer hohen Langzeitstabilität zu Vergleichszwecken getroffen. So ergaben sich in Anlehnung an Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 die Parameter wie folgt:

- Imprägniervariante B (siehe Abbildung 4.1)
- 10 Gew.-% Pd auf ZnO
- 1.te Kalzination für 2 h bei 250°C im Muffelofen unter Frischluftzufuhr
- Polymerlösung 1 Gew.-% HEC in Wasser (mind. 24 h gereift)
- Dispergierung (20 Gew.-% Partikel) mittels Magnetrührer bei 1100  $\text{min}^{-1}$  für 24 h
- Trocknung der Beschichtung bei Raumtemperatur

- Schichtgewicht pro Standardfolie und Standardfolienlänge 0.05 g (Gewichtsanteil auf Aluminiumfolien 20 Gew.-%)
- Zweite Kalzination (Sinterung) für 5 h bei 450°C bei einem Fluß von 300 ml<sub>N</sub>/min Luft
- 5 h Reduktion bei 500°C in 2 l<sub>N</sub>/min 1 Vol.-% H<sub>2</sub> in Argon
- Aufheizrate bei allen Temperaturbehandlungen auf Solltemperatur mit 4 K/min

Sowohl die Länge der Temperaturbehandlungen als auch die absolute Flußmenge von Luft beziehungsweise Wasserstoff und die Heizrate wurden zur Sicherstellung vollständiger Umwandlungen (PdZn-Bildung etc.) nicht variiert. Auch die Trocknungstemperatur nach der Befüllung der Kanäle mit Dispersion wurde nicht variiert. Dies hätte schließlich nur eine starke zusätzliche Streuung der Einzelvolumenströme pro Kanal zur Folge gehabt (siehe Kapitel 4.8).

Eventuelle Abweichungen von diesen Standardbedingungen der Herstellung werden in den folgenden Unterkapiteln erwähnt.

### 6.2.1 Einfluß der Trägerstruktur und Katalysatormenge

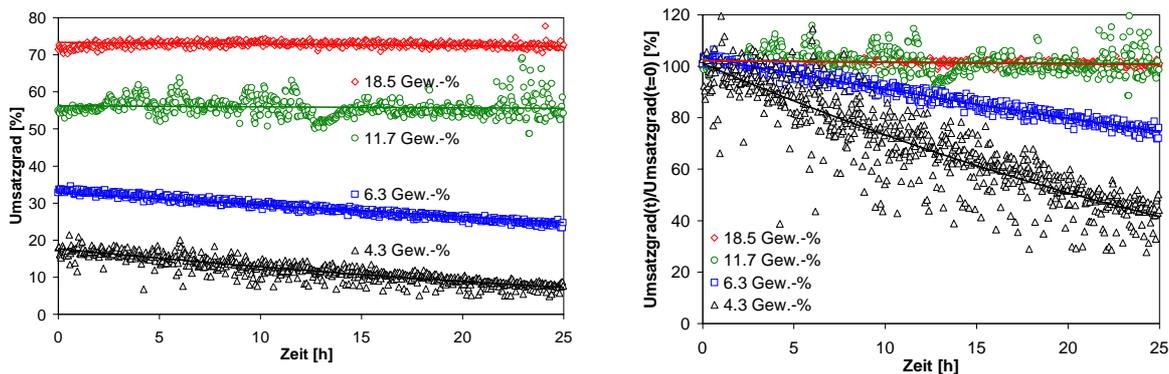
Die Geometrie der Trägerstruktur und die Katalysatormenge sind sehr stark miteinander verknüpft, da eine Verkleinerung der geometrischen Oberfläche zumindest bei gleichbleibender Schichtdicke direkt proportional zur Katalysatormenge ist. So wird zum Beispiel bei nutzbaren drei Seiten eines Kanals zur Beschichtung zwischen der Standardgeometrie 100 x 100 µm mit 50 µm Steg und einer alternativen Breite des Kanals von 200 µm schon 25 % der Oberfläche eingebüßt (gleichzeitig Kanalvolumen um 20 % erhöht). Bei einer zusätzlichen Stegverbreiterung auf 100 µm sind es dann schon 33 %. In diesem speziellen Fall bliebe die Verweilzeit im Reaktor nahezu (Einfluß des Schichtvolumens vernachlässigt) konstant.

Da keine Limitierung durch Porendiffusion in den aufgetragenen Schichten vorliegt, braucht also nur die Katalysatormasse durch die Schichtdicke (bis 20 µm) oder durch Folienlängenvariation verändert zu werden. Eine Variation der Trägerstruktur ist hinfällig.

Da wiederum die Folienlängenvariation einer Verweilzeitvariation (siehe Kapitel 7.2) entspricht, kann schließlich bezüglich des Umsatzgradverlaufes des Katalysators mit der Katalysatormasse auf Untersuchungen im vorangegangenen Kapitel 6.1.2 verwiesen werden. Ein zusätzlicher Aspekt, der dort jedoch nicht betrachtet wurde, ist der Desaktivierungsverlauf in Relation zur Katalysatormasse.

In Abbildung 6.5 ist sowohl der absolute als auch der auf die Ursprungsaktivität bei etwa 285°C (Desaktivierungsversuch) bezogene Umsatzgrad über der Versuchszeit dargestellt.

Dabei ist der nahezu lineare Zusammenhang zwischen Desaktivierung und Zeit sowie der Einfluß der Katalysatormasse auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung zu erkennen. Die Desaktivierung ist dort am höchsten, wo auch der Umsatz pro aktivem Zentrum und Zeit am höchsten ist (zu Reaktionsanfangsbedingungen; siehe auch Kapitel 7). Dies wurde sowohl bei eigenen wie auch bei in der Literatur ([101], [102]) verwendeten Kupfersystemen beobachtet.



**Abbildung 6.5:** Umsatzgrad (links) und auf Ursprungsaktivität bezogener Umsatzgrad (rechts) in Abhängigkeit der Zeit vom Schichtgewicht bei gleicher Foliengeometrie; Dispersionsansatz HPC/Isopropanol

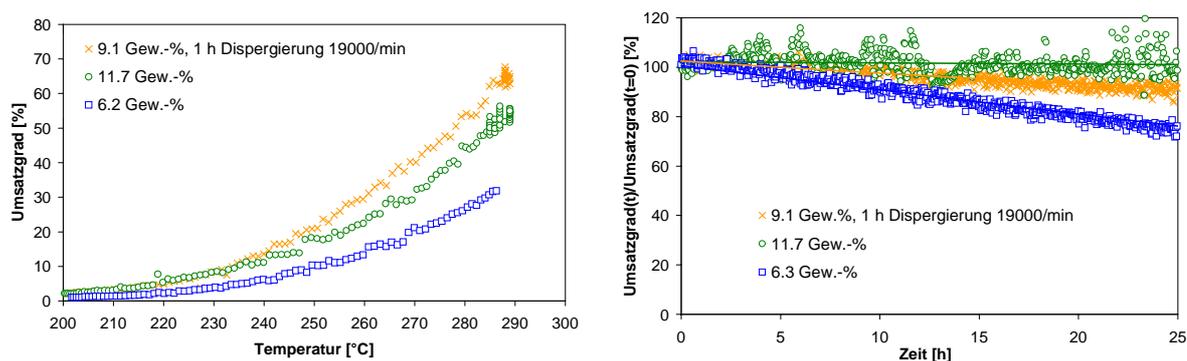
## 6.2.2 Einfluß der Dispersionsqualität

Bei den Palladiumsystemen sind im Gegensatz zu den Kupfersystemen, bei denen auch die Vermischung, z.B. von Kupferoxid- und Zinkoxidpartikeln bei der Dispergierung erfolgen kann, mögliche Auswirkungen der Dispersionsqualität im wesentlichen auf die Verweilzeitverteilung zu erwarten. Darüber hinaus wäre eine Alterung des Katalysators durch eventuelle Wechselwirkungen von Polymer und Lösemittel mit Zinkoxid oder im Falle der Vorabimprägnierung mit Palladium denkbar.

Abbildung 6.6 zeigt den Umsatzgrad über der Temperatur und den auf Ursprungszustand normierten Desaktivierungsverlauf zweier Katalysatoren mit der Standardpräparation sowie eines Katalysators, bei dem der Dispersionsansatz mit HPC/Isopropanol eine Stunde mit dem Ultra Turrax bei  $19.000 \text{ min}^{-1}$  dispergiert wurde. Da ein Verweilzeiteffekt bei reaktionsinhibierenden Produkten (siehe Kapitel 7) bzw. bei positiver Ordnung von Edukten bei geringen Umsatzgraden größer ausfallen kann, wurde für die Gegenüberstellung ein geringerer Gewichtsanteil des Katalysators gewählt. Wegen unterschiedlicher Viskositäten nach den verschiedenen Bearbeitungsmethoden konnten die Gewichtsanteile des Katalysators nicht exakt eingestellt werden. Ein Ansatz mit dem Polymer HPC ist schlechter dispergierbar (siehe Kapitel 4.4).

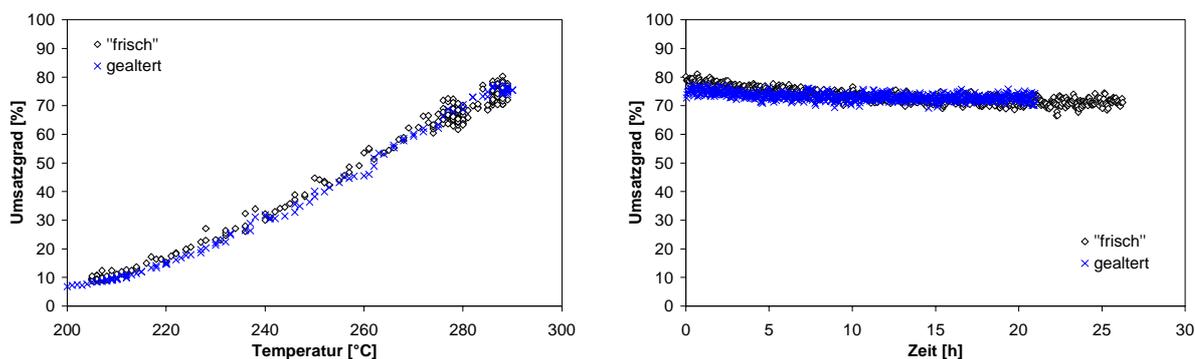
Wie zu erwarten kann durch eine bessere Dispergierung und damit verbundene homogenere Beschichtung (siehe Kapitel 4.8) mit dem Palladiumkatalysator ein höherer Umsatzgrad erzielt werden. Die Desaktivierung des Pd-Systems, das bezüglich des Gewichtsanteiles zwischen den beiden mit dem Rührer dispergierten Katalysatoren liegt, ist konsistent zu den Beobachtungen in Kapitel 6.2.1.

Eine Alterung der Palladiumkatalysatoren in der Dispersion wurde speziell für den Fall der Dispersionsansätze mit Wasser (Löslichkeit von Zinkoxid) überprüft. Die Dispersion wurde einmal nach direkter Herstellung (24 h dispergiert) und dann nach 4 Wochen (ununterbrochenes Rühren) auf Folien aufgebracht. Abgesehen von einer leichten Klumpenbildung (abtrennbar), die eine etwas inhomogenere Schicht zur Folge



**Abbildung 6.6:** Umsatzgradverlauf über der Temperatur (links) und relative Desaktivierung über der Betriebsdauer bei ca. 285°C (rechts) in Abhängigkeit der Dispergiermethode und dem Gewichtsanteil Schicht bei PdZn/Pd/ZnO-Katalysatoren; Dispersionsansatz mit HPC/Isopropanol

hatte, konnte zumindest bei der Standardbeschichtung kein Effekt durch eine Aufbewahrung der Dispersion festgestellt werden (siehe Abbildung 6.7 bezüglich Umsatzgrad und Desaktivierung bzw. ergänzend für die CO-Konzentration Abbildung 6.8).

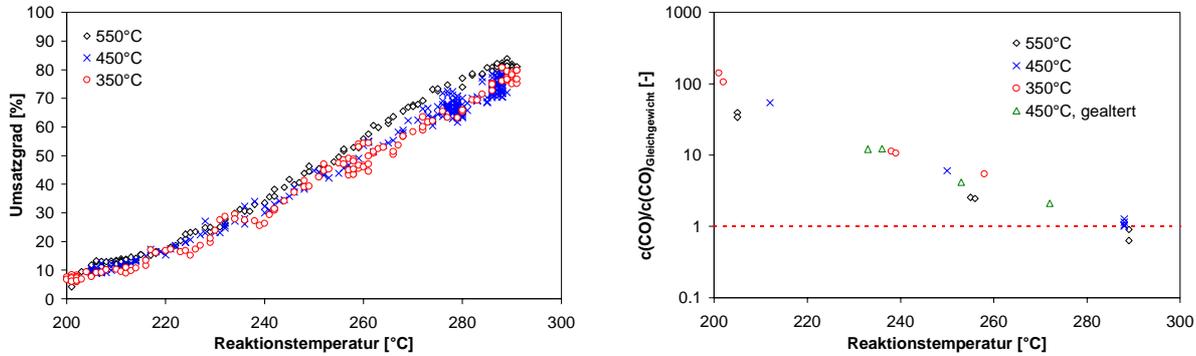


**Abbildung 6.7:** Umsatzgradverlauf über der Temperatur (links) und Desaktivierung über der Betriebsdauer bei ca. 285°C (rechts) in Abhängigkeit der Lagerungsdauer in der Dispersion für PdZn/Pd/ZnO-Katalysatoren

### 6.2.3 Einfluß der Kalzinationsbedingungen

Bei der Herstellung der Palladiumkatalysatoren sind je nach Variante (siehe Abbildung 4.1) eine oder zwei Kalzinationen notwendig. Da die eine Kalzination nach Herstellungsvariante Variante A, d.h. der Nachträglichen Imprägnierung der Schicht mit Katalysator, der zweiten Kalzination bei Variante B (Vorab-Imprägnierung der ZnO-Nanopartikel) entspricht, wurden die Untersuchungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit bei der Kalzination nur an Systemen der Variante B durchgeführt. Dabei konnte weder bei Kalzination 1 noch bei Kalzination 2 ein Einfluß der Kalzinationstemperatur auf die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen festgestellt werden (siehe

am Beispiel von Kalzination 2 in Abbildung 6.8). Das allgemein fallende Kohlenmonoxidverhältnis mit der Reaktionstemperatur ist hauptsächlich auf die Kontaktstellen des Katalysators mit der Metallfolie zurückzuführen. Eine eingehendere Betrachtung hierzu ist in Kapitel 6.2.5 zu finden.



**Abbildung 6.8:** Umsatzgradverlauf (links) und gemessene CO-Konzentrationen in Relation zu den aus dem Wassergasgleichgewicht erwartbaren CO-Konzentrationen (rechts) über der Temperatur in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur für die 2.te Kalzination bei PdZn/Pd/ZnO-Katalysatoren

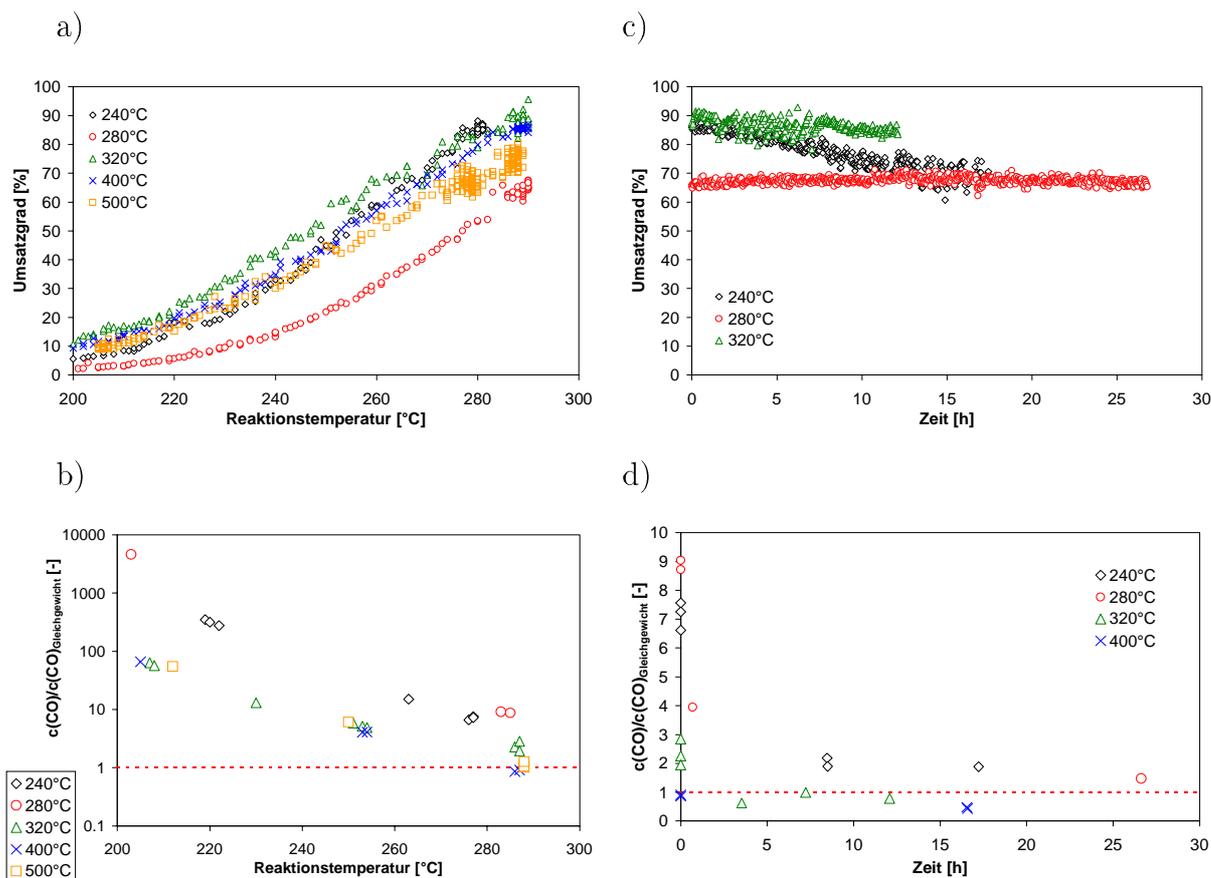
Weder Umsatzgrad, Selektivität noch Langzeitstabilität reagierten sensitiv auf die Temperaturänderung bei **Kalzination 1**, obwohl Lösungsvorgänge von Palladiumacetat im Dispergiermittel Wasser bei unvollständiger Zersetzung des Salzes denkbar sind. Eine Übereinstimmung mit den Messungen der Dispersionsgrade für diesen Herstellungsparameter ist jedoch gegeben (siehe Kapitel 5.1.2).

Daß die Umsatzgrade und die CO-Konzentrationen im Reaktorabgas bei Palladiumkatalysatoren unabhängig von der Temperatur bei **Kalzination 2** sind, ist zunächst im Vergleich mit den Messungen der Dispersionsgrade nicht verständlich. Bei der Bestimmung der PdZn-Oberfläche mit dem Adsorptiv CO als auch  $\text{H}_2$  stehen zumindest bei einer Kalzination bei 550°C deutlich weniger aktive Zentren zur Verfügung. So sollte damit der Umsatzgrad zurückgehen. Da eine Stofftransporthemmung der Reaktion ausgeschlossen wurde, muß im Gegenzug zur Verkleinerung der Katalysatoroberfläche die Umsatzrate pro Katalysatoroberfläche („Turn Over Frequency“ TOF) bei zunehmender Sinterung steigen (siehe auch Kapitel 6.2.6). Warum jedoch gerade eine exakte Kompensation der verringerten Zentrenzahl auftritt, bleibt ungelöst.

#### 6.2.4 Einfluß der Reduktionsbedingungen

Abbildung 6.9 zeigt den Einfluß der Reduktionstemperatur auf den Umsatzgrad und die CO-Bildung in Abhängigkeit der Temperatur und den Desaktivierungsverlauf bzw. den Verlauf der CO-Bildung während der Standzeitversuche in Relation zu den aus der Wassergasreaktion zu erwartenden CO-Mengen.

Bei einem Vergleich des Temperatur-Umsatzgradverlaufes mit den Dispersionsgraden und der Kristallinität der PdZn-Legierung in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur wird deutlich, daß für eine hohe Aktivität nur genügend Oberfläche, nicht aber ein

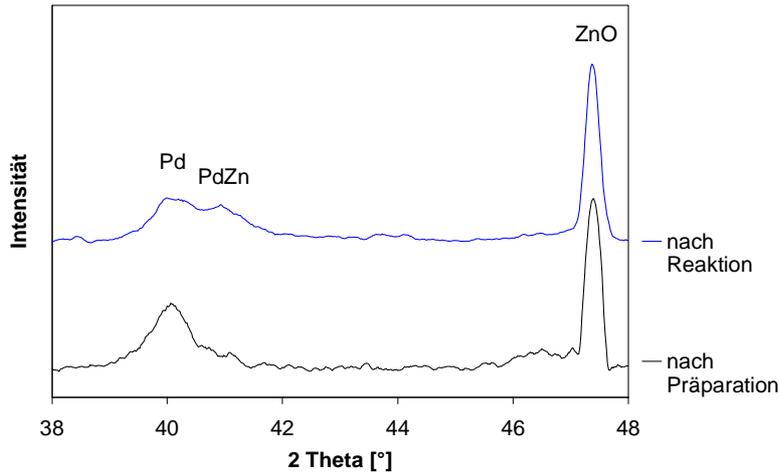


**Abbildung 6.9:** a) Umsatzgrad und b) CO-Bildung in Abhängigkeit der Temperatur, sowie c) Desaktivierungsverlauf und d) Verlauf der CO-Bildung während der Standzeitversuche in Relation zu den aus der Wassergasreaktion zu erwartenden CO-Mengen in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur von Palladiumkatalysatoren

vollständig kristalliner PdZn-Partikel vorliegen muß. So sind die Proben, die bei 320 und 400°C reduziert wurden, aktiver als die Standardprobe mit 500°C Reduktionstemperatur (steht in Kontrast zu [103] bzw. in Einklang zu [48]). Der bei 280°C behandelte Katalysator weist entsprechend den Dispersiongraden (Messung bei 300°C) einen deutlich geringeren Umsatzgrad auf. Nur der bei 240°C reduzierte Katalysator scheint bei hohen Reaktionstemperaturen aus der Reihe zu fallen (kreuzt andere Umsatzgradkurven). Dabei unterscheiden sich die beiden letztgenannten Katalysatoren drastisch durch die Reduktionsbedingungen. So kann bei einer Reduktionstemperatur von 240°C im Reaktionsgemisch und einer Maximaltemperatur im Reaktor von 290°C mehr zusätzliches PdZn gebildet werden (Bildungsnachweis durch XRD; siehe Abbildung 6.10).

Daß dieses zusätzliche PdZn andere Eigenschaften aufweisen muß, wird schließlich beim Desaktivierungsverlauf deutlich. Die Desaktivierung der bei 240°C reduzierten Probe ist deutlich schneller als bei allen anderen Proben (zur besseren Übersicht nur Proben mit einer Reduktionstemperatur bis 320°C dargestellt; andere Proben verhalten sich analog zur Probe mit Reduktionstemperatur 320°C).

Für die Selektivität im Rahmen der Reduktionsbedingungen ist ganz im Gegensatz zum Umsatzgradverhalten nur die Kristallinität und nicht die absolute Oberfläche des PdZn-Systems entscheidend. Alle Proben mit kleiner Reduktionstemperatur als



**Abbildung 6.10:** XRD eines Palladiumkatalysators mit 240°C Reduktionstemperatur (vgl. Abbildung 6.9) vor und nach Aktivitätstest

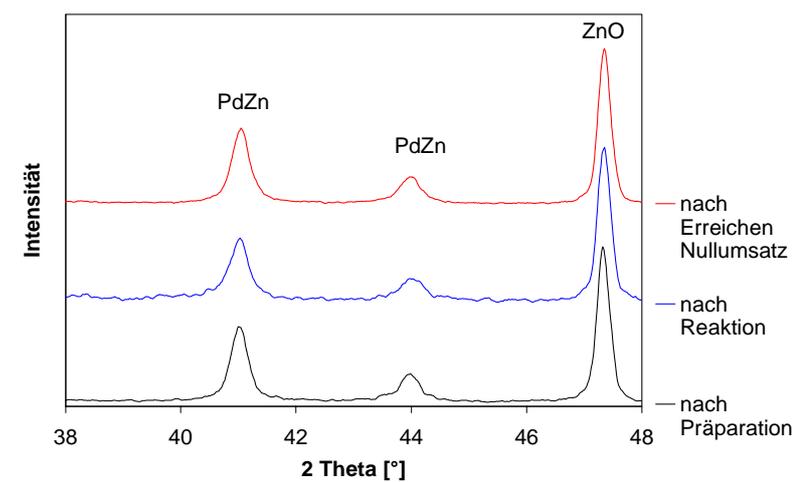
400°C produzieren - zumindest zu Anfang - mehr Kohlenmonoxid als die Standardprobe. So ist also der Anteil an Palladium an der Oberfläche des Katalysators in Einklang mit der Literatur (siehe [46], [48], [68], [103]) maßgeblich an der Nebenproduktbildung des CO durch Zersetzung beteiligt (Wassergasreaktion ist entsprechend Kapitel 7 unbedeutend im System).

Wenn die Katalysatoren dem Reaktionsgemisch lange ausgesetzt werden, so kann bei 290°C entsprechend Abbildung 6.9 d der Anteil an Zersetzungreaktion mit der Zeit deutlich minimiert werden, was auf eine strukturelle Änderung des PdZn-Systems schließen läßt. Die Proben, die unterhalb 400°C reduziert wurden, nähern sich den restlichen PdZn-Systemen, welche sich im Rahmen der Meßgenauigkeit annähernd stabil verhalten, bezüglich des CO-Gehaltes an. Im Gegensatz zu dem Katalysator, der bei 240°C reduziert wurde und bei dem unter Reaktionsbedingungen eine zusätzliche PdZn-Bildung nachgewiesen werden konnte, waren bei den Proben mit einer Reduktionstemperatur von 280 und 320°C entsprechend einer vermuteten Zn-Migration an die Oberfläche des PdZn-Korns (siehe auch [68]) keine Änderungen im Röntgendiffraktogramm zu sehen. Da diese Effekte mit großer Wahrscheinlichkeit aufgrund der Nachweisgrenze und des gleichzeitig geringen Pd- bzw. Zn-Anteiles verborgen bleiben, wurden zusätzlich auch Katalysatoren mit 5 Gew.-% Pd präpariert, welche teilweise bis zum Erreichen eines Umsatzgrades von weniger als 5 % im Reaktor belassen wurden (Desaktivierung schneller; siehe Kapitel 6.2.6). Auch diese zeigten keine strukturellen Änderungen, wie z.B. Reflexverschiebung oder zusätzliche Zn-Reflexe (siehe Abbildung 6.11).

### 6.2.5 Einfluß der Präparationsvariante/Strukturmaterials

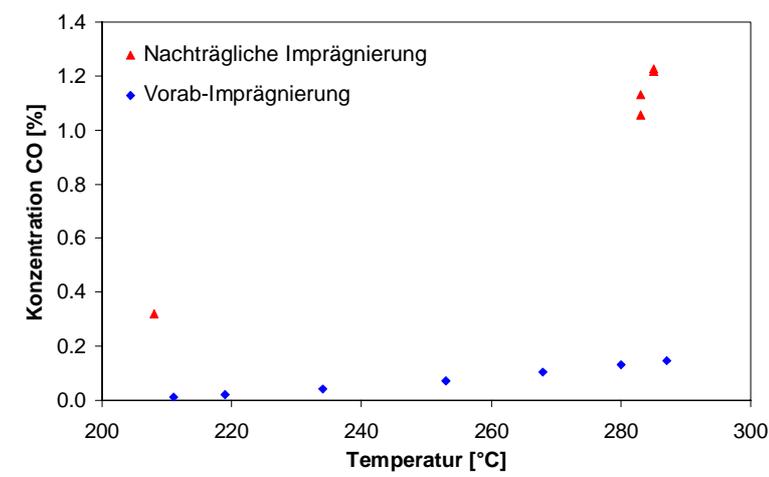
Da bei der katalytischen Aktivität beziehungsweise der Selektivität die Bildung der PdZn-Legierung von Bedeutung ist, kann bei einem Vergleich der Präparationsvarianten das Strukturmaterial nicht außer acht gelassen werden. Der Folienboden wird, z.B. bei der Nachträglichen Imprägnierung (Variante A siehe Abbildung 4.1) mitbeschichtet, so daß zu einem gewissen Anteil freies Palladium vorliegen beziehungsweise eine Legierung mit dem Strukturmaterial eingegangen werden kann.

Der Vergleich **absoluter Kohlenmonoxidkonzentrationen** für die beiden Im-



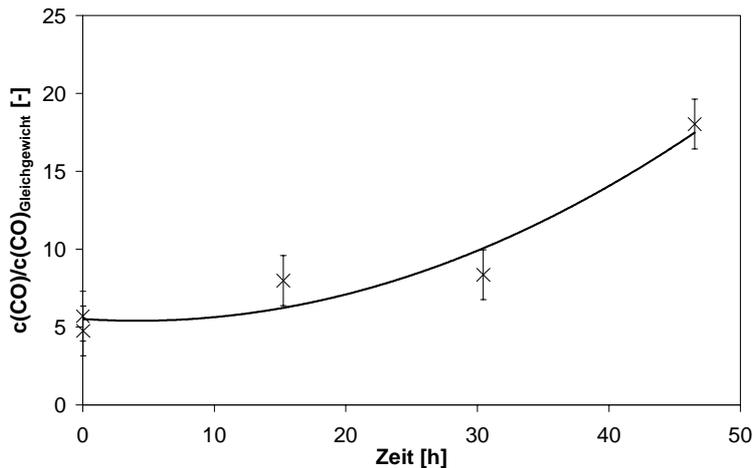
**Abbildung 6.11:** XRD-Reflexe von Palladiumkatalysatoren mit 5 Gew.% Pd vor und nach Reaktionsbedingungen sowie nach Erreichen von Umsatzgraden < 5 %

prägniervarianten von Aluminiumfolien ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Dabei zeigt sich, daß entsprechend der möglichen Anteile an Pd(0) in den verschiedenen Folien-Katalysator-Systemen der absolute Wert der Konzentrationen bei der Nachträglichen Imprägnierung der Schichten bei vergleichbarem Umsatzgrad generell größer ist als bei der Vorab-Imprägnierung der Partikel.



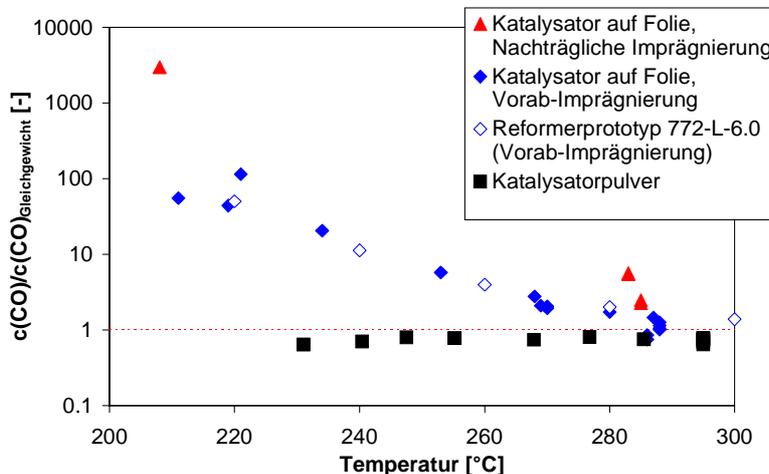
**Abbildung 6.12:** Gemessene absolute CO-Konzentrationen über der Temperatur in Abhängigkeit von der Imprägniervariante bei Palladiumkatalysatoren

Der zeitliche Verlauf (Abbildung 6.13), der auf das Wassergasgleichgewicht bezogenen CO-Konzentrationen im Rahmen der Desaktivierungsuntersuchungen der Katalysatorsysteme mit nachträglicher Imprägnierung, bei einer Temperatur von 285°C verdeutlicht den Effekt von freiem Pd(0). Im Gegensatz zu Imprägnierungen nach Variante B (siehe Abbildung 6.8) kann hier ein steigender Verlauf mit der Zeit beobachtet werden. Auch wenn hier eine stärkere Desaktivierung bezüglich der Fähigkeit der Methanolreformierungsreaktion überlagert ist (siehe Kapitel 6.2.6), so kann doch ohne die Verfügbarkeit von benachbartem ZnO, welches unter Reaktionsbedingungen nur in Gegenwart von Palladium in Teilen zu Zn(0) reduziert wird, kein PdZn-Verbund zustande kommen bzw. Zn an die Oberfläche eines Pd-Kristallits migrieren und die Selektivität erhöhen.



**Abbildung 6.13:** Gemessene CO-Konzentrationen in Relation zu berechneten Gleichgewichtskonzentrationen von CO aus dem Wassergasgleichgewicht während eines Standzeitversuches für Palladiumkatalysatoren nach Imprägniervariante A

Da für die getesteten Katalysatoren (vergleiche Abbildung 6.8) bei geringen Umsatzgraden bzw. Temperaturen bezüglich der Gleichgewichtsbedingungen aus der Wassergasreaktion (vernachlässigbar entsprechend Kapitel 7) immer der Anteil des Methanols, welcher der Zersetzungreaktion unterliegt, deutlich in Erscheinung tritt, wurde dieses Phänomen in Abhängigkeit des Imprägnierverfahrens näher untersucht. Dazu sind in Abbildung 6.14 die **Kohlenmonoxidkonzentrationen in Relation zu der aus dem Wassergasgleichgewicht zu erwartenden CO-Konzentration für verschiedene Systeme** gegenüber der Temperatur aufgetragen. Dabei zeigt



**Abbildung 6.14:** Gemessene CO-Konzentrationen in Relation zu berechneten Gleichgewichtskonzentrationen von CO aus dem Wassergasgleichgewicht über der Temperatur in Abhängigkeit vom Imprägnierverfahren bei Palladiumkatalysatoren

sich, daß in der logarithmischen Darstellung die Nebenproduktbildung zu CO nach Imprägniervariante A im Vergleich zur Vorab-Imprägnierung die Werte etwa linear zu höheren Konzentrationen verschoben sind. Daten von Reformerprototypen mit Aluminiumfolien (weitere Daten siehe Kapitel 9.1.6 und folgend), bei denen die Zinkoxidnanopartikel ebenfalls vorab mit Palladium imprägniert wurden, sind vergleichbar mit denen vorab-imprägnierter Folienproben und damit konsistent. Lediglich eine reine Pulverprobe des Katalysators, welche identisch zu dem Verfahren der Vorab-Imprägnierung hergestellt wurde (Eintrocknen der Dispersion im Glas statt Auftragen auf Folie), zeigte bei Katalysatortests deutlich weniger Kohlenmonoxidentwicklung

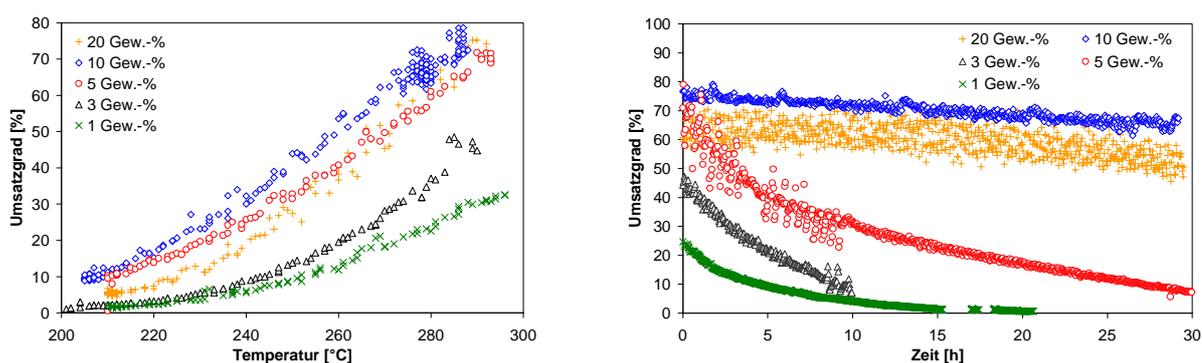
durch Zersetzung bei niedrigen Temperaturen. Dies läßt den Schluß zu, daß auch bei Vorab-Imprägnierung durch den Kontakt des Katalysators zum Folienmaterial (ähnliche Effekte siehe [50]) die Eigenschaften der Legierung PdZn negativ bezüglich des Brennstoffzellengiftes CO beeinflußt werden können.

Ein **direkter Einfluß des Folienmaterials auf die Bildung von Kohlenmonoxid** durch die Variation von Aluminium zu Kupfer konnte bei den Folientests nicht nachgewiesen werden.

Ein **Einfluß des Folienmaterials auf die Bildung von Dimethylether** durch Variation zwischen Kupfer, Aluminium und Edelstahl als Folienmaterial konnte mit Hilfe des Micro-GC zwar visuell durch starkes Vergrößern der GC-Chromatogramme mit entsprechend der Reihenfolge steigenden Konzentrationen nachvollzogen werden. Eine sinnvolle Quantifizierung gelang jedoch aufgrund von Peaküberlagerung und Peakgröße nicht. Bei der Aufnahme der kinetischen Daten konnten DME-Konzentrationen mit Hilfe des CI-MS (siehe Kapitel 7) unterhalb von 50 ppm für die Beschichtungen auf Aluminium festgestellt werden. Entsprechend stärkere Einflußnahme des Folienmaterials (Kupfer im Vergleich zur Kombination Stahl/Aluminium) auf die DME-Bildung konnte bei der Untersuchung wechselnder Betriebsparameter für die Reformertypen gezeigt werden (siehe Kapitel 9.3).

### 6.2.6 Einfluß der Palladiumkonzentration

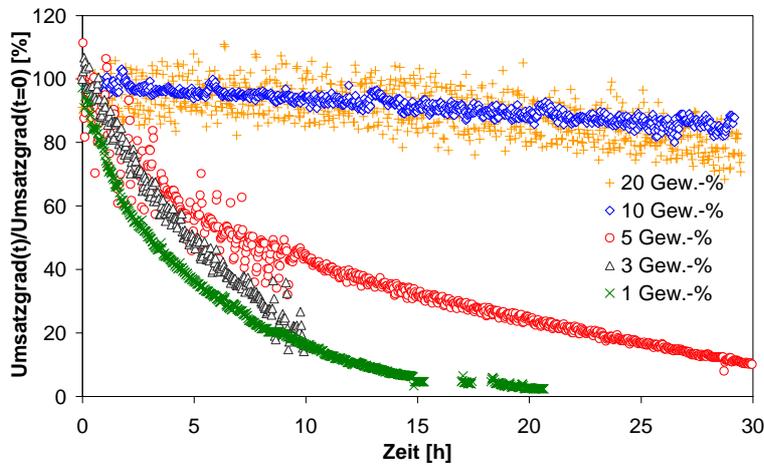
Im folgenden wird zunächst auf Katalysatorsysteme, die nach Variante B durch **Vorab-Imprägnierung** des ZnO hergestellt wurden, eingegangen. Dabei (siehe Abbildung 6.15) ist ein Maximum des Umsatzgrades bei einer Palladiumbeladung von 10 Gew.-% des Katalysatorgewichts (30 Gew.-% in [48]) sowie eine minimale Desaktivierung ab 10 Gew.-% Pd beobachtbar.



**Abbildung 6.15:** Umsatzgrad über der Temperatur (links) und Umsatzgrad über der Zeit bei ca. 290°C (rechts) in Abhängigkeit der Pd-Beladung bei Palladiumkatalysatoren nach Präparationsvariante B

Bei Division des zeitabhängigen Umsatzgrades durch den Umsatzgrad zu Beginn des Desaktivierungsversuchs ist außerdem erkennbar, daß die Desaktivierungsneigung bis zu 5 Gew.-% Pd etwa konstant bleibt und ab einem Anteil vom Palladium mit

10 Gew.-% d.h. großen PdZn-Kristalliten stark reduziert ist (siehe Abbildung 6.16).

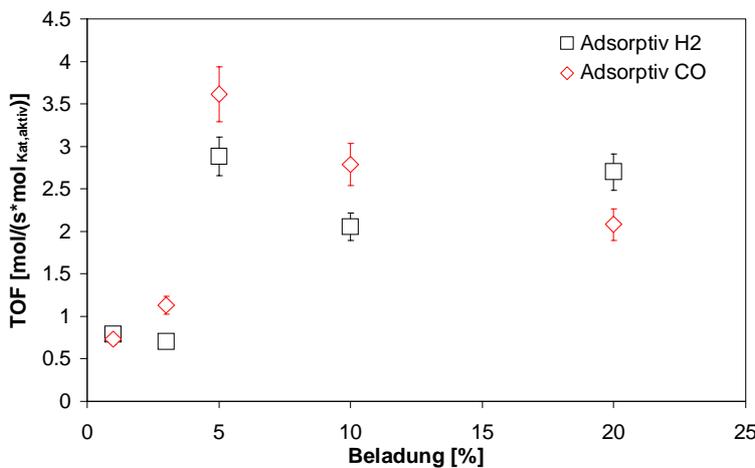


**Abbildung 6.16:** Auf Anfangsaktivität bezogener Umsatzgrad über der Zeit bei ca. 290°C in Abhängigkeit der Pd-Beladung bei Palladiumkatalysatoren nach Präparationsvariante B

Über die mangelnde Stabilität der Systeme mit weniger als 10 Gew.-% Palladium hinaus ist die Ausbeute an Kohlendioxid vor Beginn der Desaktivierungsuntersuchungen in Bezug zur Oberfläche des PdZn (siehe Kapitel 5.1.2) nicht konstant. So kann für die **Turn Over Frequency (TOF)**, die hier definiert wird als entstehendes CO<sub>2</sub> pro aktivem Zentrum und Zeit:

$$TOF = \frac{n_{CO_2}}{n_{PdZn \text{ an der Oberfläche}} t} = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{n_{PdZn \text{ an der Oberfläche}}}, \quad (6.1)$$

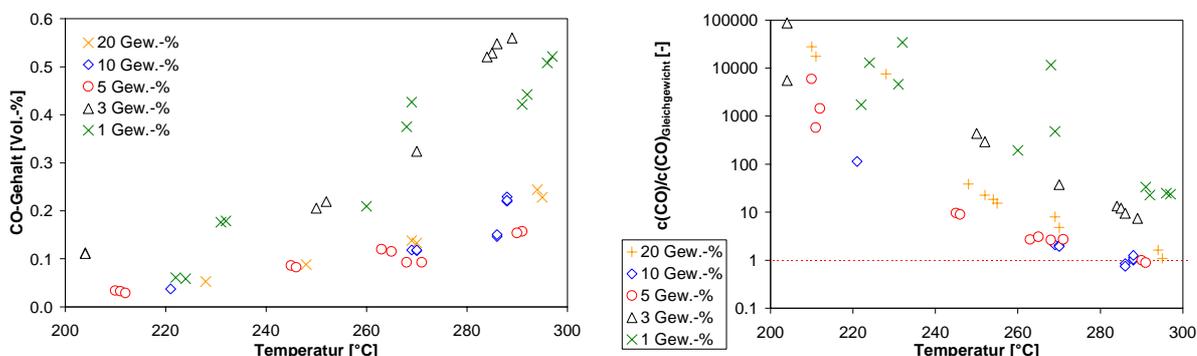
mit steigendem Palladiumgehalt ein Sprung ermittelt werden (siehe Abbildung 6.17).



**Abbildung 6.17:** Turn Over Frequency bezüglich der Ausbeute an Kohlendioxid bei Palladiumkatalysatorsystemen nach Imprägniervariante B in Abhängigkeit der Pd-Beladung

Auch bei Betrachtung der CO-Nebenproduktbildung (Abbildung 6.18) ergeben sich starke Unterschiede in Abhängigkeit der Palladiumkonzentration. Absolut gesehen

erniedrigt sich die CO-Konzentration (Abbildung 6.18 links) mit steigendem Gewichtsanteil an Palladium und erreicht einen Minimalwert bei etwa 5 Gew.-% Pd, was dem Sprung in der TOF in etwa entspricht. Durch das Maximum im Umsatzgrad bei 10 Gew.-% Pd erhöht sich der auf Gleichgewichtsbedingungen der Wassergasreaktion bezogene CO-Gehalt (Abbildung 6.18 rechts) bei 20 Gew.-% Pd wieder.



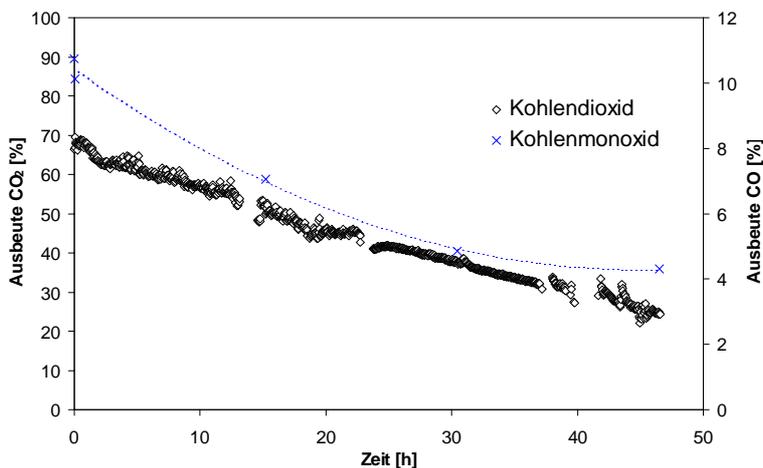
**Abbildung 6.18:** Absolute CO-Konzentrationen (links) und auf Gleichgewichtsbedingungen der Wassergasreaktion bezogene CO-Konzentrationen über der Temperatur in Abhängigkeit der Palladiumbeladung bei Palladiumkatalysatorsystemen nach Imprägniervariante B

Die **Ursachen der Unterschiede** sind an dieser Stelle mit den gegebenen Hilfsmitteln ohne eine entsprechende „in situ“-Oberflächenanalytik nicht aufzuklären. Die Struktur und Größe der PdZn-Kristallite (siehe Kapitel 5.1.2) und das verschobene Maximum der Aktivität gegenüber der Literatur [48] läßt jedoch vermuten, daß die Aktivität der PdZn-Systeme steigt, sobald PdZn ab einer bestimmten Partikelgröße nicht mehr „geträgert“ im konventionellen Sinn vorliegt. Die PdZn-Kristallite erreichen bei 5 bis 10 Gew.-% Pd etwa den Durchmesser der ZnO Partikel (77 nm, siehe Kapitel 4.3). Wasserstoff und Methanol könnten theoretisch bei kleineren Kristalliten auch stärker um Adsorptionsplätze konkurrieren (Inhibierung durch Wasserstoff; siehe auch Kapitel 7). Schließlich bleibt noch die Möglichkeit, daß die Oberflächenstruktur eher eine planare Fläche sein muß und die Reformierung nicht an „Ecken und Kanten“ des Kristalliten stattfindet. Eine Erklärung auf der Basis der Partikelgröße für das Desaktivierungsverhalten wäre außerdem die, daß eine Zinkmigration (eventuell auch aus benachbartem ZnO) an die Oberfläche der Legierung bei kleineren Partikelgrößen bzw. eine wasserstoffinduzierte Gitteraufweitung (siehe ebenfalls steigende Wasserstoffaufnahme mit der Adsorptionstemperatur in Kapitel 5.1.2) bei Proben mit kleinen Pd-Gewichtsanteilen bevorzugt ist.

Bezüglich der immer geringer werdenden Ausbeute an Kohlenmonoxid mit steigender Palladiumkonzentration ist anzumerken, daß schließlich auch eine Umsatzgradabhängigkeit existieren kann. Die Kontaktstellen mit dem Folienmaterial sind hauptsächlich für die CO-Bildung durch Zersetzung verantwortlich (siehe auch Kapitel 7). Die Inhibierung dieser Stellen durch Wasserstoff ist stärker als die der PdZn-Zentren, die maßgeblich zur Reformierung beitragen. So kann entlang der Folie mit geringer beladenem Katalysator wegen eines geringeren Wasserstoffpartialdrucks auch mehr Methanolzersetzung erfolgen.

Für **Variante A der Katalysatorpräparation** bleibt schließlich noch zu erwähnen, daß hier bei viel geringeren Palladiumkonzentrationen hohe Umsatzgrade erzielt werden konnten. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die deutlich inhomogenere Verteilung des Palladiums entlang der Mikrokanäle bei der nachträglichen Imprägnierung zurückzuführen. So wurde, vergleichbar zur Beschichtung vor dem Fügen der Bauteile (siehe Kapitel 4.8), durch die Wölbung der Folie ganz besonders der Ein- bzw. Ausströmbereich mit Palladium imprägniert (deutliche Farbgebung nach der Kalzination). Daraus resultieren wiederum größere Cluster der PdZn-Legierung mit einer höheren TOF.

Durchaus konsistent mit dieser Begründung ist auch das Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren (siehe Abbildung 6.19) nach Präparationsvariante A. Diese erfolgt bei Anteilen von etwa 1 Gew.-% Pd schnell. Die Linearität ist jedoch vergleichbar mit dem Standardkatalysator (nach Variante B mit 10 Gew.-% Pd) bei geringeren Gewichtsanteilen Katalysator auf der Folie (siehe Kapitel 6.2.1). Die mit der Zeit geringer werdende Desaktivierungsgeschwindigkeit bezüglich der CO-Produktion ist vermutlich auf die zusätzlichen Pd(0)-Zentren auf der Aluminiumfolie zurückzuführen.



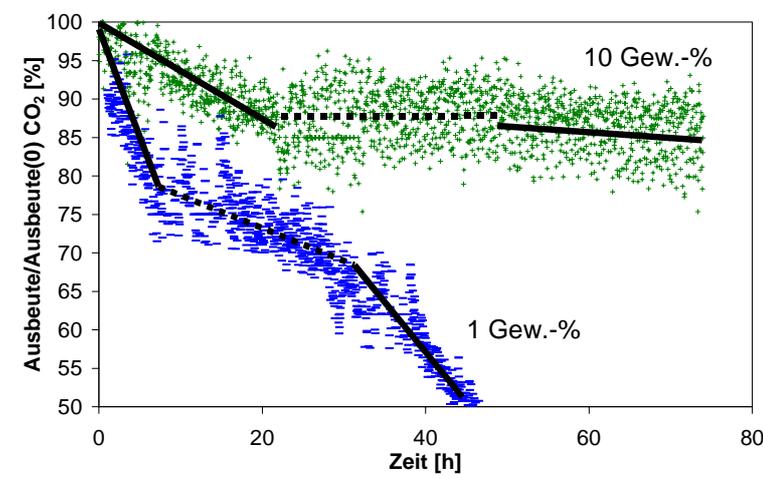
**Abbildung 6.19:** CO<sub>2</sub> und CO-Ausbeute mit der Zeit bei 285°C für einen Pd-Katalysator mit 1 Gew.-% Pd nach Präparationsvariante A

### 6.2.7 Einfluß durch Sauerstoff im Reaktionsraum

Die mit Hilfe von XRD integral bestimmte Stabilität der PdZn-Legierung auf mögliche Leckagen (Luft einbruch) bis zu einer Maximaltemperatur von 200°C wurde in Kapitel 5.1.1 gezeigt. Daß eine Luftbehandlung bei 200°C auch den Umsatzgrad eines Standardkatalysators nicht beeinflusst, ist in Kapitel 6.2.8 dargestellt. Für Einflüsse auf die CO-Bildung durch Luftvorbehandlung bis 200°C siehe Kapitel 9.2.1.

Zur Untersuchung der Auswirkungen von Leckagen auf das Katalysatorsystem bei Reaktionsbedingungen wurde während der Standzeitversuche (285°C) 1 ml<sub>N</sub>/min Luft zu den Edukten zugemischt (entspricht etwa 2.5 Vol.-% Luft bzw. 0.5 Vol.-% Sauerstoff). Dabei konnte festgestellt werden (siehe Abbildung 6.20), daß die Ausbeute an CO<sub>2</sub> in den Umschaltpunkten der Luftdosierung nahezu stetig ist, die Desaktivierung (normierte Ausbeute über der Zeit) aber durch Sauerstoff zurückgedrängt wird und im Vergleich vor und nach der Dosierung die Aktivität der Proben quasi stabilisiert scheint. Besonders ausgeprägt ist der Effekt verlangsamter Desaktivierung während der

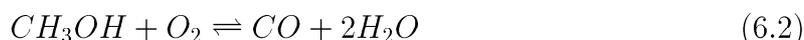
Sauerstoffbeimengung bei der geringen Palladiumbeladung von 1 Gew.-% zu sehen.



**Abbildung 6.20:** Zeitabhängigkeit der auf den Ursprungszustand normierten Ausbeute an Kohlendioxid mit (gepunktete Linie) und ohne (durchgezogene Linie) Zudosierung von Sauerstoff bei Palladiumkatalysatoren nach Präparationsvariante B mit unterschiedlichen Pd-Beladungen

Dies könnte durch Vermeidung von Zinksegregation oder durch Vermeidung wasserstoffinduzierter Gitteraufweitung erklärt werden (siehe Kapitel 6.2.6).

Der eingebrachte Sauerstoff wurde in allen Fällen fast vollständig umgesetzt. Eine Unstetigkeit in der Kohlenmonoxidentwicklung zu Beginn und Ende der Zudosierung mit einem Sprung um etwa 0.5 Vol.-% deutet darauf hin, daß der Sauerstoff fast ausschließlich nach

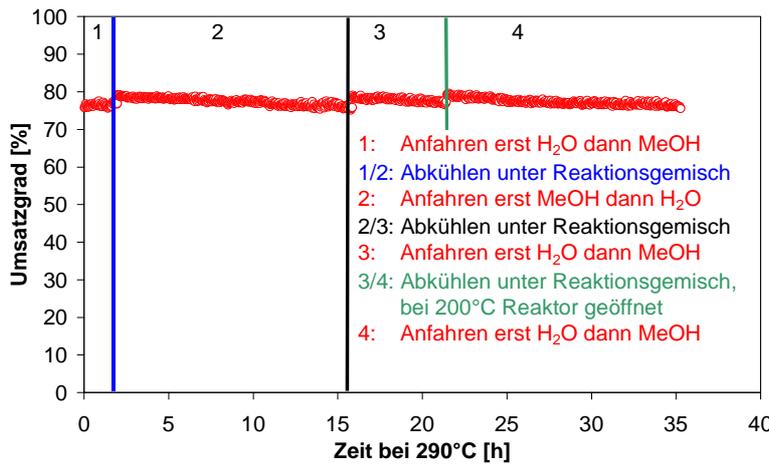


umgesetzt wird. Die CO-Konzentrationen vor und nach der Dosierung der Luft waren auf allen Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Durch die überlagerte Desaktivierung fällt demnach zwar die Selektivität, die Zerstörung der Legierung kann aber im Vergleich zu reinen Luftbedingungen (siehe Kapitel 5.1.1) letztlich auch durch den Nachweis identischer Röntgendiffraktogramme vor und nach Reaktionsbedingungen (bei der Probe mit 10 Gew.-% Pd) ausgeschlossen werden.

### 6.2.8 Einfluß durch Anfahrvorgänge

Die Einflußnahme durch Anfahrvorgänge ist exemplarisch anhand der Abbildung 6.21 dargestellt. Dabei wurde die erste Versuchsreihe nach dem Standard des Anfahrverfahrens begonnen, d.h. der Reaktor mit Argon gespült, auf 200°C aufgeheizt und dann in der Reihenfolge zunächst die Wasserversorgung des Katalysators gewährleistet bevor Methanol zudosiert und schließlich die Maximaltemperatur von 290°C eingestellt wurde. Beim Abschalten des Reaktors bei 290°C wurde im Normalfall der Reaktor ausgeblendet (Bypass-Schaltung) und gleichzeitig die Solltemperatur auf Null gesetzt, so daß das Reaktionsgemisch im Reaktor bis zum Erreichen der Raumtemperatur verblieb.

Sowohl bei Variation der Reihenfolge des Beginns der Eduktzudosierung als auch der Abschaltbedingungen ist zu erkennen, daß der Katalysator immer wieder die Ursprungsaktivität erreicht. Bei letzterer Variation ist aufgrund der Graphitdichtung des Testreaktors ein Eindringen von Luft im Bypassbetrieb nicht auszuschließen, so daß die



**Abbildung 6.21:** Umsatzgradverhalten bei 290°C über der Zeit in Abhängigkeit variierender Anfahrbedingungen und Reaktorabschaltbedingungen für den Pd-Standardkatalysator

Öffnung des Reaktors (Betriebszustand 3 nach 4) bei 200°C unter Umständen gleichzusetzen ist mit der Standardmethode des Abschaltens (diesbezügliche Untersuchungen an Prototypen siehe auch Kapitel 9.2.1).

Die reversible Desaktivierung könnte wieder durch eine starke Adsorption von Reaktanden (Wasserstoff) oder durch Zinksegregation an die Oberfläche der PdZn-Cluster hervorgerufen werden.

### 6.3 Kupferbasierte Katalysatoren

Im Vergleich zu den Palladiumkatalysatoren ist die Auflistung von Standardparametern bezüglich der Herstellung der Schichten aus Kupfersystemen und deren Varianten (siehe Abbildung 4.2) schwieriger, da sich einige Parameter gegenseitig bedingen. Allgemeingültig sind jedoch die folgenden Aussagen:

- Polymerlösung 1 Gew.-% HEC in Wasser (mind. 24 h gereift)
- Mahlung der trockenen Partikelmischungen für unterschiedliche Zeit
- Dispergierung (20 Gew.-% Partikel) gemahlener oder ungemahlener Nanopartikelmischungen mittels Magnetrührer bei 1100 min<sup>-1</sup> für 24 h
- oder Dispergierung (10 Gew.-% Partikel) ungemahlener Nanopartikelmischungen mittels Ultra Turrax bei 19.000 min<sup>-1</sup> (zeitabhängig) in 0.5 % Polymerlösung
- Trocknung bei Raumtemperatur
- Schichtgewicht pro Standardfolie und Standardfolienlänge 0.05 g (Gewichtsanteil auf Aluminiumfolien 20 Gew.-%)
- Kalzination (Sinterung) für 5 h bei 450°C bei einem Fluß von 300 ml<sub>N</sub>/min Luft
- optionale Reduktion
- Aufheizrate bei Temperaturbehandlungen auf Solltemperatur mit 4 K/min

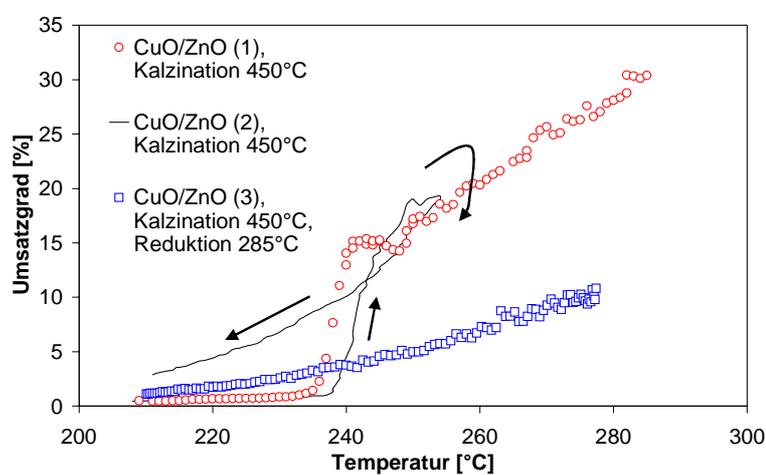
Im Gegensatz zu den Pd-Systemen wurde über die Trocknungstemperatur, die Länge der Kalzination, die absolute Flußmenge von Luft bei der Kalzination und der Heizrate hinaus auch auf eine Darstellung der Variation der Trägerstruktur/Katalysatormenge sowie des Strukturmaterials verzichtet. Neu hinzu gewonnene Informationen wären gegenüber den Untersuchungen in Kapitel 6.2 lediglich marginal. Eine Alterung in der Dispersion wird in den Kapiteln 6.3.2 und 6.3.3 in Abhängigkeit der Mischungsvariante behandelt.

Eventuelle Abweichungen von den oben genannten Bedingungen der Herstellung werden in den folgenden Unterkapiteln erwähnt bzw. befassen sich ausschließlich mit einem Parameter bzw. einer Herstellungsvariante.

### 6.3.1 Einfluß durch Reduktion und Kalzinationsbedingungen

<sup>2</sup> Der **Einfluß des Oxidationszustandes** auf das Umsatzgradverhalten über der Temperatur wurde anhand einer Mischung, welche durch Rühren in der Dispersion hergestellt wurde, aus CuO und ZnO im Gewichtsverhältnis 1:1 untersucht.

Dabei wurde ein Folienpaar mit einem nur kalzinierten Katalysator (Probe 1) und zwei Folien mit vergleichbarem Katalysator (Probe 3) in der Aufheizrampe des Reaktors vermessen. Probe 3 wurde jedoch in situ mit Wasserstoff bei 285°C für 1 h unter 15 ml<sub>N</sub>/min reinem Wasserstoff partiell (zu Reduktionstemperaturen vergleiche Kapitel 5.2.1) vorreduziert.

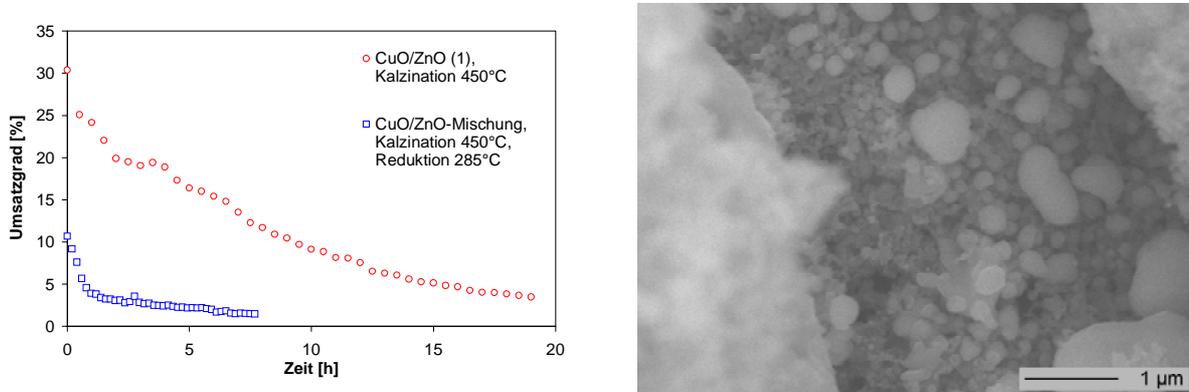


**Abbildung 6.22:** Umsatzgrad über der Temperatur in Abhängigkeit des Oxidationszustandes für in gerührten Dispersionen hergestellte CuO:ZnO-Mischungen (Gewichtsverhältnis 50:50)

Entsprechend Abbildung 6.22 ist zu sehen, daß die nur kalzinierte Probe bei hohen Temperaturen deutlich mehr Umsatzgrad erbringt (siehe auch [104]). Dazu muß reproduzierbar zunächst eine Minimaltemperatur von 235 - 250°C erreicht sein, bei der der Katalysator „anspringt“. Um dieses Anspringen sowie die dabei auftretende Überhöhung im Umsatzgrad (nur aus C-Bilanz möglich; siehe Kapitel 3.1.3) bei dieser Temperatur näher zu untersuchen, wurde eine äquivalente nur kalzinierte Probe (Probe 2) lediglich bis kurz über die Temperatur des Maximums vermessen und dann die Temperatur im Reaktor sofort stetig erniedrigt (0.5 K/min). So konnte ohne die bei hoher Temperatur festgestellte schnelle Desaktivierung (vergleiche Abbildung 6.23) gezeigt werden, daß sich der obere Kurvenast der Probe 1 quasi ohne Unstetigkeit mit dem Umsatzgradverlauf der Probe 2 beim Abkühlprozeß fortsetzen läßt, wenn der richtige Oxidationszustand erreicht ist. Die Überhöhung muß auf den Wechsel im Oxidationszustand zurückzuführen sein. Bei diesem Wechsel kann zusätzliches CO<sub>2</sub> aus der Oxidation von Methanol erzeugt werden. Die generelle Überprüfung der C-Bilanz mit Hilfe von Stichprobenmessungen der Wasserstoffkonzentration bei 285°C zeigte, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit für H<sub>2</sub> (vergleiche Kapitel 3.1.3) die Bruttogleichung der Methanolreformierung erfüllt ist. Dies bedeutet wiederum,

<sup>2</sup>Einige Daten dieses Kapitels wurden in [100] bereits veröffentlicht

daß nur wenig  $\text{CO}_2$  aus der Reduktion des Katalysators stammen bzw. nur wenig Wasserstoff für die Reduktion verbraucht werden kann (für Untersuchungen des CO-Gehaltes an Kupfersystemen siehe Kapitel 6.3.3).



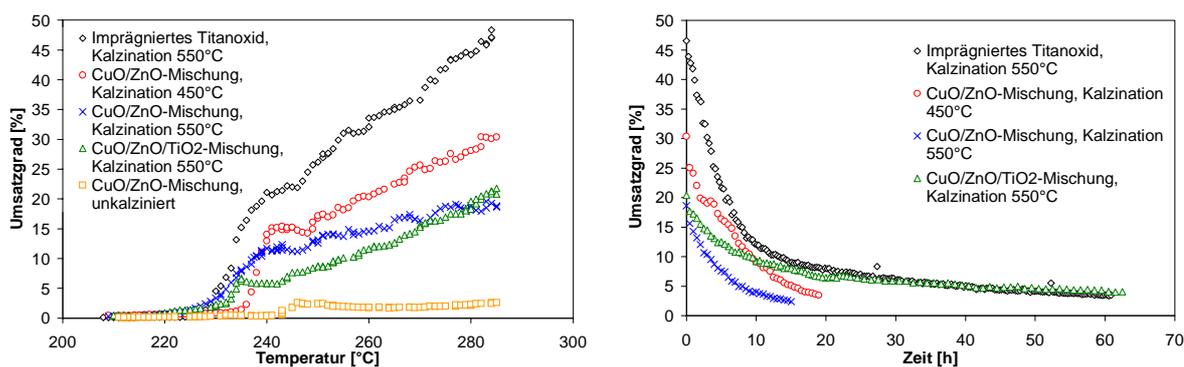
**Abbildung 6.23:** Desaktivierungsverlauf (links) in Abhängigkeit des Reduktionsverfahrens (in situ  $\text{H}_2$  oder durch Reaktion) und REM-Bild nach erfolgter Desaktivierung (rechts) von in gerührten Dispersionen hergestellten CuO:ZnO-Mischungen (Gewichtsverhältnis 50:50)

Die sehr schnelle Desaktivierung (Abbildung 6.23 links) dieser lediglich gerührten Nanopartikelmischungen veranlaßte Untersuchungen der Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie. Dabei konnten dichte Stellen in der Schicht festgestellt werden (Abbildung 6.23 rechts), die weit über den Sinterungsfaktor der Kupferpartikel durch Reduktion (siehe Kapitel 5.2.1) hinausgingen. Eine Wanderung des Kupfers innerhalb der Schicht unter Reaktionsbedingungen ist nicht ausgeschlossen (siehe auch [87]).

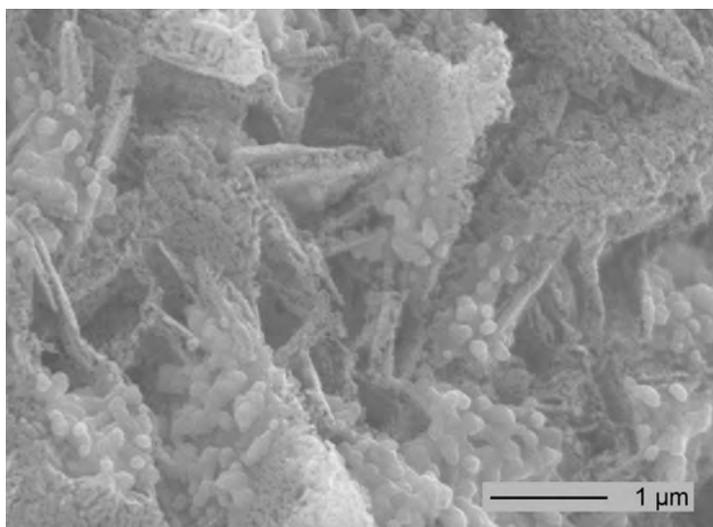
Der **Einfluß der Kalzinationsbedingungen** ist im Falle der Kupfersysteme gleichbedeutend mit dem Einfluß durch Sinterung der Nanopartikel (vergleiche Kapitel 4.7). So wird ab  $450^\circ\text{C}$  die Oberfläche der Aktivkomponente Kupfer(oxid) mit steigender Temperatur kleiner. Dabei ist der Effekt durch Sinterung auch abhängig von den verwendeten Partikelsorten. So wurde an dieser Stelle gleichzeitig auch noch eine Beimengung von Titanoxidpartikeln zu CuO/ZnO-Nanopartikeln in der Dispersion erwogen bzw. ein Vergleich mit einer Imprägnierung einer  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelschicht mit Kupfer- und Zinknitrat durchgeführt (Abbildung 6.24).

Bei Letzterem wurde in der Präparationsreihenfolge zunächst die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelschicht bei  $450^\circ\text{C}$  kalziniert, anschließend mit einer Nitratlösung aus Kupfer und Zink beträufelt und schließlich erneut bei  $550^\circ\text{C}$  kalziniert. Das resultierende Gewichtsverhältnis aus CuO/ZnO/ $\text{TiO}_2$  betrug dabei 2.5:2:3. Die Imprägniermethode wurde neben der hohen Aktivität aber ebenso schnellen Desaktivierung (Abbildung 6.24 rechts) schon aus Gründen der starken Beeinflussung der Partikel-/Porenverteilung bei der Präparation von Kupfersystemen, die in der Regel hohe Gewichtsanteile an Kupferoxid erfordern (siehe z.B. [105], [106], [107], [108], [109] oder [110]), nicht weiter verfolgt (REM-Aufnahme einer imprägnierten Schicht siehe Abbildung 6.25).

Für die Beimengung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel wurde das Gewichtsverhältnis von CuO/ZnO/ $\text{TiO}_2$  mit etwa 40:40:20 eingestellt, wobei zur Aufrechterhaltung des



**Abbildung 6.24:** Umsatzgradverlauf über der Temperatur (links) und Desaktivierungslauf bei 285°C (rechts) bei nicht reduzierten Kupfer-Zink-Systemen in Abhängigkeit von den Kalzinationsbedingungen und Beimengungen von Titanoxid-Nanopartikeln



**Abbildung 6.25:** REM-Aufnahme einer mit Kupfer- und Zinknitrat imprägnierten und kalzinierten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelschicht

CuO-Anteiles in der Probe bezüglich des Folien gewichts statt 20 insgesamt 26 Gew.-% Katalysatormasse auf die Mikrostruktur aufgebracht wurden.

So geht aus Abbildung 6.24 hervor, daß die Kupfersysteme mit der Kalzinationstemperatur von 550°C weit weniger Methanol in Abhängigkeit der Temperatur umsetzen als die Proben, die bei 450°C kalziniert wurden. Dies ist in Übereinstimmung mit der geringer werdenden Oberfläche an Kupferoxid, zumal die Probe mit der Beimengung an Titanoxidnanopartikeln, aber gleichem absolutem CuO-Anteil einen ähnlichen Umsatzgradverlauf aufweist wie die Probe aus CuO und ZnO, die ebenfalls bei der Kalzinationstemperatur von 550°C behandelt wurde. Die Notwendigkeit der Kalzination zum Zwecke der Entfernung von Polymer von der Oberfläche der Partikel beweist der Umsatzgradverlauf der unkalzinierten Probe. Die CuO-Oberfläche ist, unter der Annahme linear steigender Umsatzgrade mit der nicht mit Polymer belegten Fläche, zu über 90 % von HEC umgeben und kann nicht am Reaktionsgeschehen partizipieren.

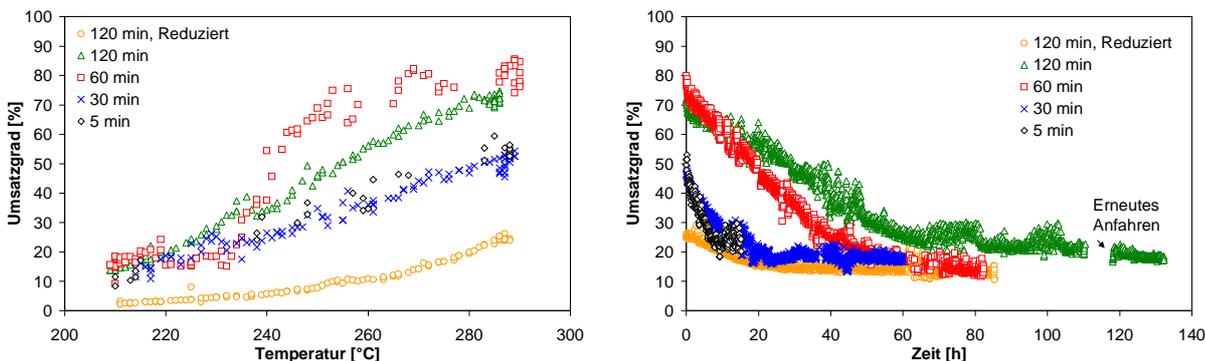
Für die Desaktivierungsgeschwindigkeit spielt die maximale Kalzinationstemperatur keine besondere Rolle, wie anhand des Vergleichs der reinen CuO/ZnO-Proben zu

sehen ist. Da der prozentuale Anteil an Kupferoxid bei der CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub> am niedrigsten ist und dort die Desaktivierung am langsamsten fortschreitet, ist anzunehmen, daß ein hoher Anteil an „Träger“-Nanopartikeln die Sinterung unterdrückt. Eine inhibierende Wirkung auf die Sinterung könnte aber auch das TiO<sub>2</sub> haben, da beide Proben mit Titanoxid nach 20 h langsamer desaktivieren als alle anderen (siehe auch Kapitel 6.3.3).

### 6.3.2 Einfluß durch Vermischung in der Dispersion

Da wegen der schlechten Vereinzelbarkeit der Nanopartikel (vergleiche Kapitel 4.4) und der Sinterung/Durchmesservergrößerung der Kupferpartikel durch Reduktion (Kapitel 5.2.1) eine Erhöhung des Umsatzgrades oder eine langsamere Desaktivierung durch bessere Vereinzelung der Kupferpartikel und Promotoreffekte des ZnO denkbar wäre, wurden in diesem Abschnitt das Dispersionsmittel und die Dispergierdauer mit Hilfe des Ultra Turrax variiert.

Für die Kombination von CuO/ZnO im Gewichtsverhältnis 1:1 mit dem **Dispersionsmittel 0.5 Gew.-% HEC in Wasser** ergaben sich in Abhängigkeit einiger ausgewählter Dispergierdauern mit dem Ultra Turrax Umsatzgradkurven bzw. Desaktivierungseigenschaften entsprechend Abbildung 6.26.



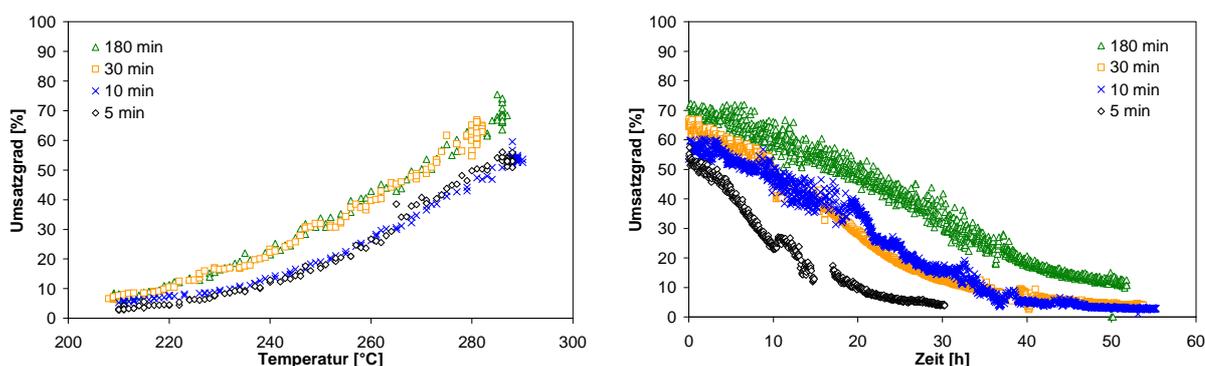
**Abbildung 6.26:** Umsatzgradverlauf über der Temperatur (links) und Desaktivierungslauf bei 285°C (rechts) bei nicht reduzierten/reduzierten Kupfer-Zink-Systemen in Abhängigkeit von der Dispergierdauer mit dem Ultra Turrax in HEC/Wasser

Dabei zeigt sich, daß für die Aktivität der Katalysatoren im Gegensatz zu den mit dem Rührer gemischten Proben (Kapitel 6.3.1) keine Anspringtemperatur benötigt wird. Da der Anteil des mit Wasserstoff reduzierten Kupferoxids für den Vergleich gerührter und mit dem Ultra Turrax dispergierter Proben bis zu der Anspringtemperatur in etwa gleich ist (siehe Kapitel 5.2.1), kann nur die verbesserte Mischung mit dem Zinkoxid (siehe Kapitel 5.2.2) die erhöhte Bereitschaft des CuO zur Reaktion bei Temperaturen unterhalb 235°C erklären. Der Aktivitätssprung zwischen den Proben mit Dispergierdauern bis 30 min ist gegenüber den nur gerührten Proben bereits beträchtlich. Katalysatoren, die mindestens 60 min dispergiert (Dosierschwankungen während der Temperaturrampe bei der 60 min dispergierten Probe) wurden, weisen noch einmal mehr Aktivität auf (konvergent zu Untersuchungen zur Vereinzelung der

Partikel in Kapitel 4.4).

Auch die Desaktivierungsgeschwindigkeit kann mit verbesserter Mischung zurückgedrängt werden. Alle Katalysatoren erreichen schließlich einen Zustand, bei dem ein Knick im Umsatzgrad-Zeit-Verlauf auftritt. Der dabei erreichte, zeitlich fast konstante Umsatzgrad von etwa 20 % kann jedoch auch fast von Beginn an erreicht werden, wenn der Katalysator vorher bereits vollständig reduziert wurde (450°C, 5 h, 1 Vol-% H<sub>2</sub> in Argon). So kann die verbesserte Mischung zwischen CuO und ZnO zunächst einen aktiveren Zustand des Kupfers stabilisieren und die Partikelvergrößerung verhindern. Der aktivere Zustand ist vermutlich Cu<sub>2</sub>O (siehe [84], [85], [86] oder [111]), denn eine vollständige Reduktion des Kupfers nach erfolgter Desaktivierung konnte ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt werden. Die Temperatur zur vollständigen Reduktion ist gegenüber den TPR-Untersuchungen (Kapitel 5.2.1) unter Reaktionsbedingungen herabgesetzt.

Für die Kombination von CuO/ZnO im Gewichtsverhältnis 1:1 mit dem **Dispersionsmittel 0.5 Gew.-% HPC in Isopropanol** (Abbildung 6.27) zeigten sich ebenfalls zu den Vereinzelungsexperimenten in Kapitel 4.4 analoge Aktivitätssteigerungen.



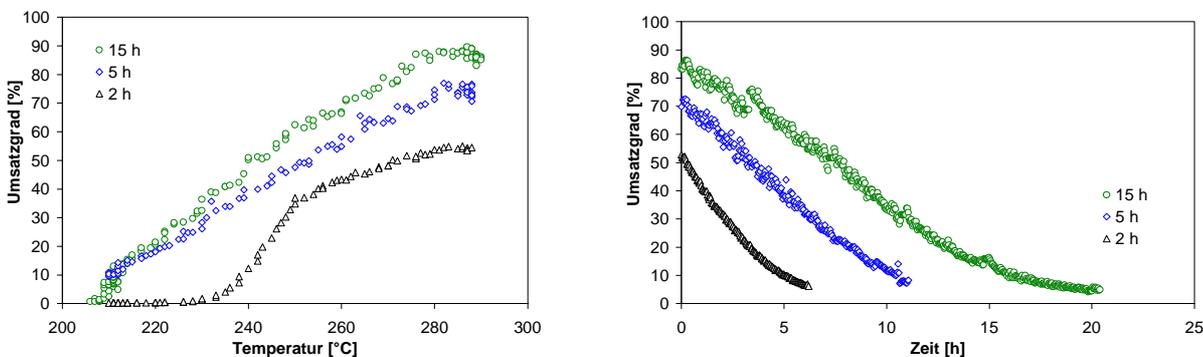
**Abbildung 6.27:** Umsatzgradverlauf über der Temperatur (links) und Desaktivierungslauf bei 285°C (rechts) bei nicht reduzierten Kupfer-Zink-Systemen in Abhängigkeit von der Dispergierdauer mit dem Ultra Turrax in HEC/Wasser

Die erreichbare Aktivität ist entsprechend dem Kupferpartikelwachstum der TPR-Versuche (Kapitel 5.2.1) nur etwas geringer als bei den Proben, die in HEC/Wasser dispergiert wurden. Die Umsatzgrade fielen im Laufe der Desaktivierungsversuche wesentlich schneller. Besonders interessant ist dabei die Tatsache, daß sich kein „stabiler“ Betriebspunkt einstellte. Dieses Phänomen könnte mit der Vermutung von Lösungsvorgängen des Zinkoxids in entsalztem Wasser und damit verbundenen Rekristallisationsvorgängen auf Kupferpartikeln zusammenhängen. Der Aufbau einer Sperrschicht zur Vermeidung von Sinterung wäre denkbar und wird durch Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie unterstützt. So konnten besonders bei lange gerührten HEC/Wasser-Dispersionen starke Verkleinerungen des ZnO-Partikeldurchmessers (gemahlene Proben) beobachtet werden (siehe Kapitel 5.2.1, Aktivitätsuntersuchungen in Kapitel 6.3.3). Eine Veränderung des Umsatzgradverhaltens durch Lagerung (24 h) einer ruhenden, zuvor mit dem Ultra Turrax 120 min lang dispergierten CuO/ZnO-Probe in HEC/Wasser konnte nicht festgestellt werden.

### 6.3.3 Einfluß durch Mahlung der Nanopartikel

Für die gemahlene Proben, die entsprechend den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 bereits bei kleinen Mahldauern hohe Mischungsgüten aufweisen, wurde die Zeit und der Energieeintrag für die Dispergierung zunächst möglichst kurz bzw. klein gehalten, um Einflüsse durch die Lagerung in der Dispersion zu minimieren. Daher wurden die Proben in HEC/Wasser lediglich für 6 h mit dem Rührer dispergiert. Eine Verbesserung der Viskosität und Verarbeitbarkeit der Ansätze mittels eines Tests zum Verreiben auf strukturierten Folien konnte nach 6 h nicht mehr festgestellt werden. Die Nomenklatur der Proben erfolgt nach der Reihenfolge CuO:ZnO:TiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Der **Einfluß der Mahldauer** auf die Aktivität und Desaktivierungsneigung von Partikelmischungen CuO/ZnO mit einem Gewichtsverhältnis 50:50 ist in Abbildung 6.28 dargestellt.



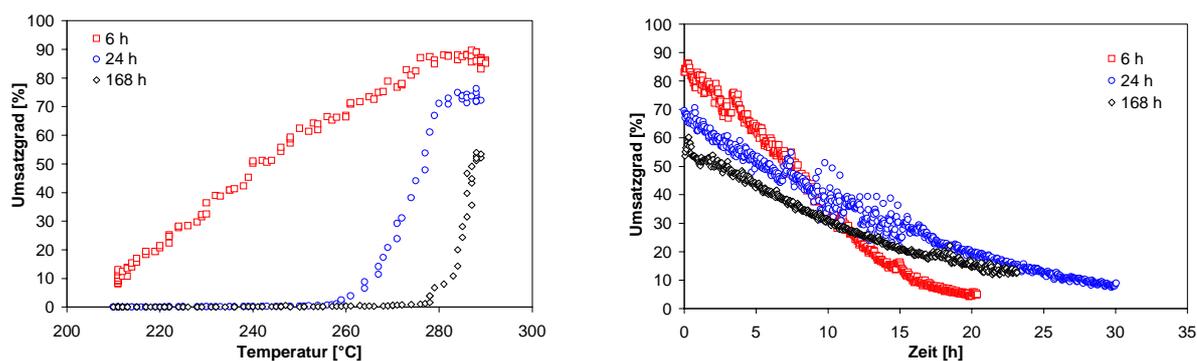
**Abbildung 6.28:** Umsatzgrad über der Temperatur (links) und Umsatzgrad über der Zeit bei 290°C (rechts) für gemahlene, 6 h in HEC/Wasser gerührten Partikelmischungen aus CuO/ZnO im Gewichtsverhältnis 50:50 in Abhängigkeit der Mahldauer

Dabei ist bei kleinen Mahldauern bis 2 h nur eine Aktivitätserhöhung, nicht aber eine Änderung des Kurvenverlaufes gegenüber rein dispergierten Proben beobachtbar (vergleiche Abschnitt 6.3.1). Erst mit kleiner werdender Partikelgröße (siehe Kapitel 4.5), d.h. etwa 5 h Mahlung der CuO-Partikel ist kein Aktivierungsphänomen mehr zu erkennen. Die Umsatzgrade der 15 h gemahlene Probe werden sogar höher als bei Katalysatoren, die zur Vermischung mit dem Ultra Turrax dispergiert wurden. Aufgrund der geringen Unterschiede in der Mischungsgüte (Kapitel 5.2.2) ist der Effekt durch die CuO-Partikelgröße offensichtlich.

Die Desaktivierung der gemahlene Proben ist jedoch schneller als die der mit dem Ultra Turrax dispergierten, ungemahlene und im Speziellen der in HEC/Wasser gemischte Proben. Dies könnte auf die bereits vermutete schlechte Trennung der zerkleinerte Kupferoxidpartikel bei der Mahlung zurückzuführen sein (vergleiche Kapitel 4.5 und 5.2.1). Bei der Reduktion durch das Reaktionsgemisch kann eine schnellere Sinterung eintreten. Der gemessene Wert des mittleren Durchmessers der Cu(0)-Partikel (XRD) nach der vollständigen Reduktion in H<sub>2</sub> (Kapitel 5.2.1) übertraf den berechnete Durchmesser aus der Größe der CuO-Partikel immerhin um den Faktor 2. Der Faktor, bei den mit dem Ultra Turrax vermischte Substanzen, war

hingegen immer in der Nähe von 1. Auch eine Stabilisierung des Gefüges durch eventuelle Sperrschichtbildung (siehe ebenfalls Kapitel 5.2.1 oder 6.3.2) ist aufgrund der geringen Verweildauer in der wässrigen Dispersion nicht möglich.

Für die Beurteilung des **Alterungsverhaltens in der Dispersion** wurde schließlich die 15 h gemahlene Partikelmischung länger gerührt und nach 24 h bzw. 168 h (7 Tage) auf strukturierte Folien aufgetragen. Abbildung 6.29 veranschaulicht den Effekt auf Umsatzgrad und Desaktivierung.

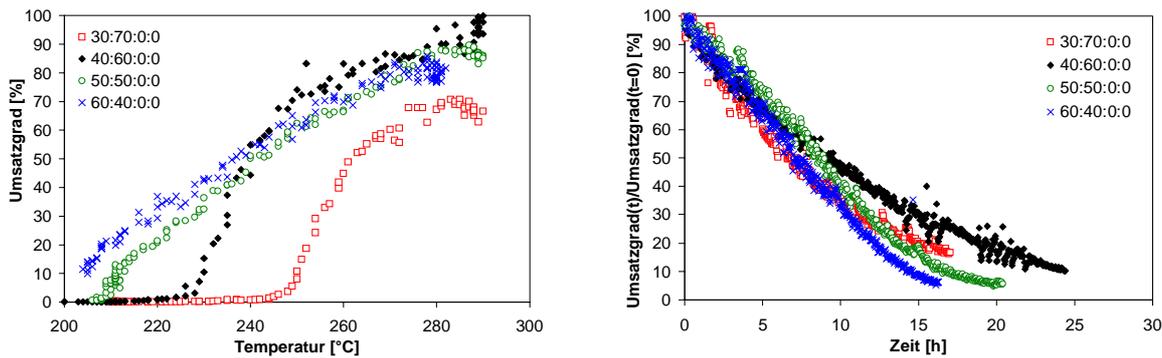


**Abbildung 6.29:** Umsatzgrad über der Temperatur (links) und Umsatzgrad über der Zeit bei 290°C (rechts) für 15 h gemahlene, in HEC/Wasser gerührten Partikelmischungen aus CuO/ZnO im Gewichtsverhältnis 50:50 in Abhängigkeit der Rührdauer

Neben immer schlechterem Ansprungsverhalten kann gleichzeitig auch eine immer langsamer werdende Desaktivierungsneigung mit der Rührdauer festgestellt werden. Die in Kapitel 5.2.1 mit Hilfe von XRD beobachtete Abnahme der Durchmesser der ZnO-Partikel bei der längsten Verweildauer in der Dispersion sprechen für einen Rekristallisationseffekt, der Kupfer schwerer reduzierbar macht. Die beobachtete Verschiebung der Anspringtemperatur entspricht der größer werdenden Reduktionstemperatur bei den TPR-Untersuchungen (Kapitel 5.2.1), wenngleich die absoluten Werte aufgrund des Reduktionsmediums nicht übereinstimmen (siehe Nachweis vollständiger Reduktion des CuO bei 290°C unter Reaktionsbedingungen in Kapitel 6.3.2).

Da aufgrund der Mahlung eine hohe Mischgüte (vgl. Kapitel 5.2.2) zunächst ohne Einflußnahme des Dispersionsmittels erreicht werden kann, wurde zur Verhinderung von Sinterung eine **Variation des Gewichtsanteils von CuO in Zinkoxid** untersucht (Abbildung 6.30).

Für CuO-Anteile mit weniger als 50 Gew.-% der Katalysatormasse ist erneut ein Anspringen des Katalysators zu beobachten. Mit 30 Gew.-% CuO wird auch der erreichbare Umsatzgrad niedriger. Die mit fallendem Gewichtsanteil geringer werdende Kupferoxydoberfläche kann kaum Effekt auf die benötigte Teilreduktion durch Methanol haben, zumal auch weniger H<sub>3</sub>COH benötigt werden würde. Die Reduktionstemperatur in H<sub>2</sub> fällt schließlich auch (siehe Kapitel 5.2.1). Aufgrund gleichbleibender Umsatzgrade für Anteile an CuO größer als 30 Gew.-% ist eher eine Erniedrigung des Umsatzgrades mit steigendem Anteil an ZnO durch die schon so oft angesprochene

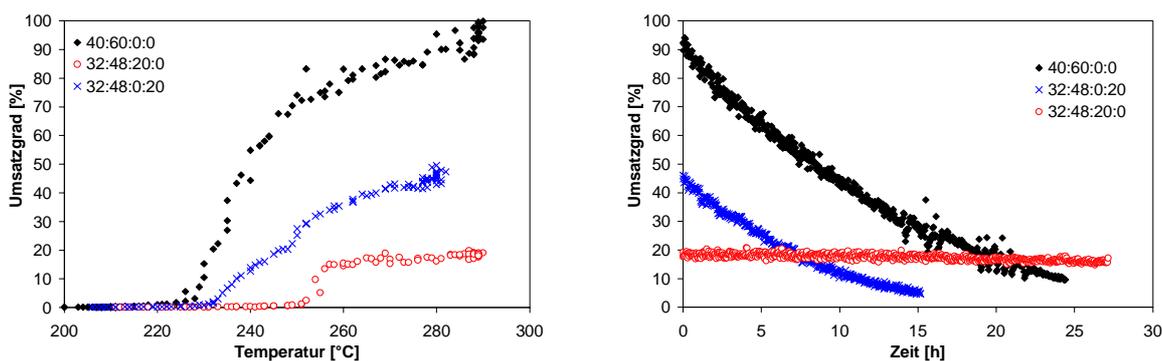


**Abbildung 6.30:** Umsatzgrad über der Temperatur (links) und auf Anfangszustand normierter Umsatzgrad über der Zeit bei 290°C (rechts) für 15 h gemahlene, 6 h in HEC/Wasser gerührten Partikelmischungen aus CuO/ZnO in Abhängigkeit des Gewichtsverhältnisses

Rekristallisation von ZnO denkbar. Die Konzentration an Zinkverbindungen in Lösung kann bei größerem Massenanteil an Zinkoxid schneller steigen.

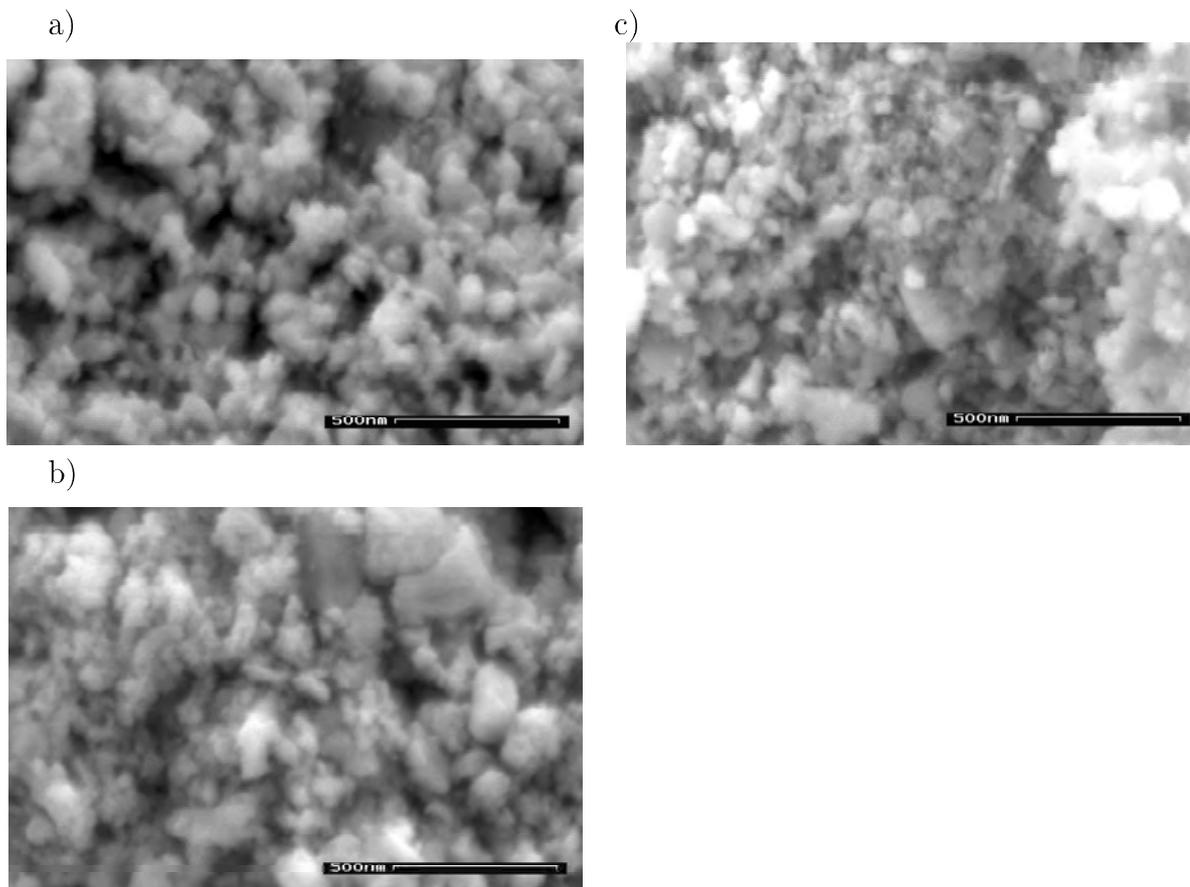
Auch die auf den Anfangszustand bezogene Umsatzgradkurve über der Zeit zeigt eine langsamere Desaktivierung oder vielmehr langsamere in situ Reduktion zu reinen agglomerierten Cu(0)-Partikeln mit höherem Anteil an ZnO trotz der geringeren Masse an CuO. Die langsamste Desaktivierung und damit das Optimum ergibt sich für die Mischung CuO/ZnO mit 40:60, d.h. möglichst viel CuO-Masse, aber auch genügend ZnO zur Verhinderung der Sinterung (möglicherweise auch durch Sperrschichten).

Schließlich wurden noch **Mischungen mit Beimengungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$**  untersucht (Abbildung 6.31).



**Abbildung 6.31:** Umsatzgrad über der Temperatur (links) und auf Anfangszustand normierter Umsatzgrad über der Zeit bei 290°C (rechts) für 15 h gemahlene, 6 h in HEC/Wasser gerührten Partikelmischungen aus CuO/ZnO in Abhängigkeit von Beimengungen anderer Partikelsorten

Die Aktivitäten und die Desaktivierung werden an dieser Stelle mit einer Probe der Zusammensetzung 40:60:0:0 verglichen, um ein identisches Verhältnis von Kupfer- und Zinkoxid zu gewährleisten. So ändert sich durch die Beimengung von Aluminiumoxid



**Abbildung 6.32:** REM-Aufnahmen von  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikelschichten nach Reaktion; a) 40:60:0:0 b) 32:48:20:0 c) 32:48:0:20

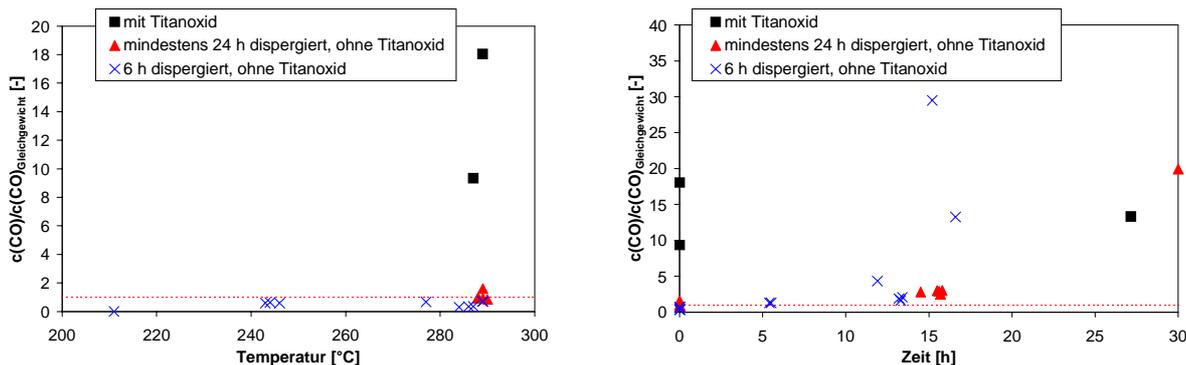
das Aktivierungsverhalten und die Desaktivierungsgeschwindigkeit nicht. Der Umsatzgrad halbiert sich jedoch bei jeweils gleicher Temperatur. Da sich einerseits die Probe ohne Zumengung, bezogen auf die Menge an  $\text{CuO}$  im Katalysator, gegenüber der Zusammensetzung 32:48:0:20 nur um 25 % unterscheidet und andererseits bei Kupfersystemen eine Inhibierung durch das Reaktionsprodukt Wasserstoff bekannt ist (siehe z.B. [112]), muß an dieser Stelle die Gegenwart von  $\text{ZnO}$  für den Aktivitätsprung verantwortlich sein.

Die Beimengung von Titanoxid wirkt sich zwar negativ auf den Umsatzgrad aus und verschiebt die Aktivierungstemperatur nach oben, stabilisiert den Katalysator aber drastisch. Der Vergleich von REM-Aufnahmen aller drei Proben nach der Reaktion (Abbildung 6.32) könnte den Eindruck erwecken, als ob besonders bei dem Katalysator mit Titanoxid die Struktur der Schicht beeinflusst ist.

Entsprechend XRD-Untersuchungen sind die Partikeldurchmesser für  $\text{Cu}(0)$  bei der Beimengung von Aluminiumoxid im Mittel bei 105 nm und für die Beimengung von Titanoxid bei nur 84 nm. Somit ist die Oberfläche der  $\text{Cu}(0)$ -Partikel im Falle der  $\text{TiO}_2$ -Probe nur 25 % größer. Es ergibt sich ein Vergrößerungsfaktor gegenüber dem berechneten Wert aus der ursprünglichen  $\text{CuO}$ -Partikelgröße für die Probe mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von etwa 3 und entsprechend im Vergleich zu dem Partikeldurchmesser nach den TPR-Versuchen von 1.3. Korrespondierend kann für den Katalysator mit der Beimengung von Titanoxid nur der Wert für den Vergleich mit den TPR-Partikelgrößen

mit 1.2 angegeben werden, da die Werte für CuO nicht bestimmbar waren (siehe Kapitel 4.5). Reflexe für Cu<sub>2</sub>O waren in keiner der Messungen zu sehen. Eine Erklärung für dieses Verhalten mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ist somit nicht möglich.

Bei der **CO-Bildung an kupferbasierten Katalysatoren** zeigten sich lediglich Effekte im Bezug auf die Alterung in der Dispersion und die Zusammensetzung der Proben.



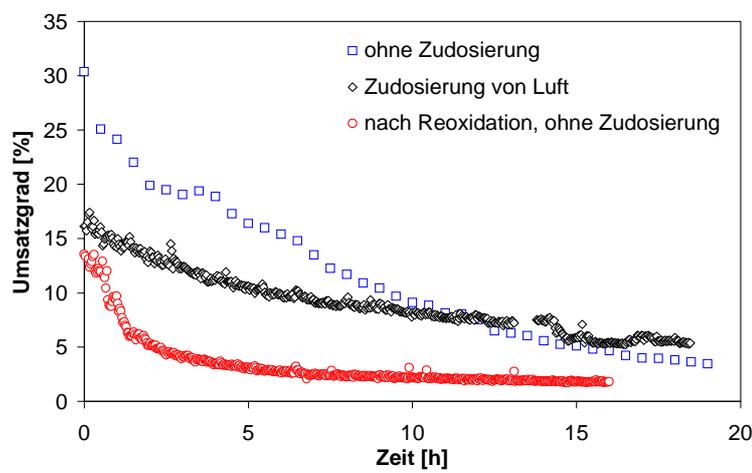
**Abbildung 6.33:** CO-Verhältnis über der Temperatur (links) und im Laufe der Standzeitversuche (rechts) bei 285°C in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kupferkatalysatoren und der Alterungsdauer der Partikelmischung in der Dispersion

Wie aus Abbildung 6.33 (links) zu erkennen ist, liegt allgemein für reine CuO/ZnO-Mischungen bzw. nur mit Beimengung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine im Vergleich zum Wassergasgleichgewicht geringere Konzentration an Kohlenmonoxid über dem ganzen Temperaturbereich am Reaktorausgang vor. Damit ist im Falle dieser Katalysatoren die Methanolreformierung wesentlich schneller als die Zersetzung von Methanol (vergleiche Kapitel 2.4.1). Wurde einer dieser Katalysatoren jedoch in Dispersion für mindestens 24 h gealtert, so sind die Werte der absoluten CO-Konzentration mit denen vor der Alterung in etwa vergleichbar, aufgrund der geringeren Umsatzgrade wird das Konzentrationsverhältnis an CO aber übertroffen. Durch Beimengung von Titanoxid wird absolut wesentlich mehr Kohlenmonoxid produziert. Aufgrund unterschiedlichen Umsatzgrades (Vergleich nur gerührter mit gemahlten Proben) ergibt sich eine starke Streuung des Konzentrationsverhältnisses an CO für diese Katalysatoren. Die Präparation einer reinen Schicht aus TiO<sub>2</sub> lieferte nicht mehr Kohlenmonoxid als der leere Reaktor (siehe Kapitel 3.1.2), so daß schließlich der Kontakt von Titan- und Kupferoxid für die starke CO-Bildung verantwortlich sein muß. Eine Analogie zu Palladiumkatalysatoren ist hier gegeben (siehe Kapitel 6.2.5).

Die starke Desaktivierung, welche einer fortschreitenden Reduktion des Kupferoxids beziehungsweise einem Partikelwachstum entspricht, bewirkt bei fast allen Proben eine Verschiebung der Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich der konkurrierenden Reaktionen. Die Zersetzung gewinnt an Bedeutung für das CO-Verhältnis (Abbildung 6.33 rechts). Ausnahmen bilden hier die Katalysatoren mit der Beimengung an Titanoxid, deren Aktivität länger erhalten bleibt.

### 6.3.4 Einfluß durch Sauerstoff im Reaktionsraum

Bei den Palladiumkatalysatoren verbesserte Sauerstoffzudosierung in das Reaktionsgemisch die Standzeit. Anhand der vorliegenden Ergebnisse für die Kupfersysteme war eine höhere Aktivität im teilreduzierten Zustand zu beobachten. So wurde ebenfalls 1 ml<sub>N</sub>/min Luft zu der Reaktionsmischung bei einer in HEC/Wasser gerührten CuO/ZnO-Mischung mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bei 285°C dosiert. Abbildung 6.34 zeigt den Desaktivierungsvergleich zwischen vergleichbaren Katalysatoren (selbe Herstellung) mit und ohne Luftzudosierung. Letzterer wurde nach der erfolgten Desaktivierung im Reaktionsgemisch zunächst bei 450°C reoxidiert und anschließend erneut vermessen.



**Abbildung 6.34:** Desaktivierung von in HEC/Wasser gerührten CuO/ZnO-Mischungen mit und ohne Beimengung von Luft zum Reaktionsgemisch; Vergleich mit dem Umsatzgradverhalten über der Zeit für einen reoxidierten Katalysator ohne Luftbeimengung (Desaktivierung zuvor ebenfalls in reinem Methanol/Wassergemisch)

Es kann weder eine stark verlangsamte Desaktivierung (entspricht vollständiger Reduktion) noch eine Umsatzgradsteigerung festgestellt werden. Die Umsatzgraderniedrigung (konträr zum „autothermen“ Betrieb in [107]) könnte entsprechend der geringeren Aktivität des Katalysators im kalzinierten Zustand auf einen geringeren Anteil teilreduzierter Oberfläche bzw. Inhibierung der Bildung von Spezies wie Cu<sub>2</sub>O hinweisen. Der Ersatz des Oberflächensauerstoffs bzw. Blockierung aktiver Zentren scheint jedoch keineswegs die Sinterung durch integrale Reduktion der CuO-Partikel zu unterbinden. Die CO-Bildung ist geringfügig erhöht, was auf eine vermehrte Methanoxidation hinweist (nicht dargestellt).

Eine Wiederherstellung der Ursprungsaktivität durch Reoxidation konnte nicht gezeigt werden. Dies war allerdings auch nicht zu erwarten, da durch die Reduktion bereits eine Sinterung eintritt (vergleiche Kapitel 5.2.1). Die Sinterung/vollständige Reduktion schreitet schneller voran als vor der Reoxidation. Bei Reoxidations- und weiteren Reduktionszyklen ist darüber hinaus jeweils eine weitere Sinterung zu erwarten, was dieses Katalysatorsystem besonders unattraktiv bezüglich des Einsatzes im Automobil macht.

### 6.3.5 Einfluß durch Anfahrvorgänge

Im Gegensatz zu den Palladiumsystemen, bei denen immer wieder durch Anfahrvorgänge eine Reaktivierung auftrat, konnte bei Kupfersystemen kein Einfluß durch

erneutes Anfahren festgestellt werden. Eine zusätzliche Desaktivierung konnte aber ebensowenig beobachtet werden (siehe auch [113], [114]).

## 6.4 Vergleich beider Katalysatorsysteme

Da viele der Herstellparameter der Palladium- und der Kupfersysteme stark voneinander abweichen, gestaltet sich der Vergleich der Katalysatoren in Bezug auf die Herstellungsweise schwierig. Folgende Aussagen sind jedoch möglich:

- Die Aktivität der Palladiumsysteme ist im Vergleich zu stabilen Kupfersystemen höher (kleinere Reaktoren als Konsequenz).
- Von einer Alterung in der Dispersion sind nur die Kupfersysteme betroffen (abhängig von der Dispergierdauer und dem Energieeintrag).
- Die Menge benötigten Palladiums ist wesentlich geringer als die von Kupfer:
  - $\text{TOF}(\text{PdZn}) \approx 2.5 \text{ mol}/(\text{mol}_{\text{Kat, Oberfläche}} \cdot \text{s})$ ,
  - nach Durchmesser (XRD) von Cu(0) bei TiO<sub>2</sub>-Probe aus Kapitel 6.3.3  
 $\text{TOF}(\text{Cu, stabil}) \approx 0.09 \text{ mol}/(\text{mol}_{\text{Kat, Oberfläche}} \cdot \text{s})$ .
- Kupferkatalysatoren sind (vor Desaktivierung) bei geringen Reaktionstemperaturen und Umsatzgraden ohne die Beimengung von TiO<sub>2</sub> selektiver, da Wechselwirkungen von PdZn bzw. Pd(0) mit dem Folienmaterial auftreten.
- Palladiumkatalysatoren sind bei ausreichender Pd-Beladung stabiler.
- Die Sauerstoffanfälligkeit des PdZn-Systems ist im Reaktionsgemisch geringer und der Katalysator läßt sich durch Zudosierung von Luft stabilisieren.
- Die Desaktivierung bei Palladiumkatalysatoren ist zum Teil reversibel.

# Kapitel 7

## Untersuchung zum Einfluß der Reaktionsbedingungen auf palladiumbasierte Katalysatoren

Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel, in dem im wesentlichen Einflüsse der Herstellung auf das Katalysatorverhalten beschrieben sind, werden im Folgenden Einflüsse der Reaktionsbedingungen diskutiert. Die wiedergegebenen Umsatzgrade und Nebenproduktkonzentrationen wurden darüber hinaus für die Modellierung der Reaktionen in Kapitel 8 verwendet.

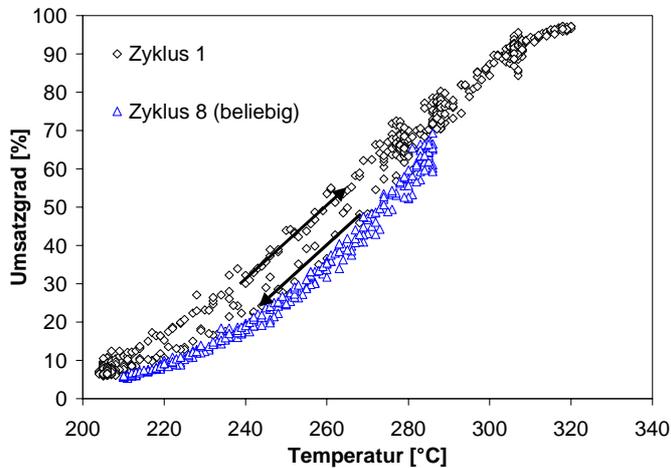
Als Katalysator wurde ein PdZn/ZnO-System mit einem Anteil von 20 Gew.-% (0.1 g) Katalysatormasse, bezogen auf zwei Standard-Aluminiumfolien (siehe Kapitel 4.8), aufgebracht. Zur Gewährleistung konstanter Aktivität über die Dauer des Versuchsprogramms wurde ein Katalysator mit 10 Gew.-% Pd auf ZnO gewählt (vergleiche Kapitel 6.2.6), der ebenfalls nach Standardbedingungen für Präparationsmethode B (siehe 4.1) kalziniert und reduziert wurde (vergleiche Kapitel 6.2). Die Überprüfung der Langzeitstabilität erfolgte nach Abschluß der Experimente durch Wiederholung des Standardbetriebspunktes (siehe Kapitel 6) für die Eduktströme bei verschiedenen Temperaturen.

Die Meßwertaufnahme erfolgte simultan mit CI-MS und Mikro-GC, um alle Konzentrationen erfassen zu können. Lediglich die Konzentration von CO wird im Folgenden nur bei wenigen Temperaturen dargestellt, da diese ausschließlich mit dem Micro-GC mit hoher Genauigkeit bestimmbar war und nach jeder Messung eine Regeneration nötig war (siehe Kapitel 3.1.3).

### 7.1 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur auf die Katalysatoraktivität wurde anhand mehrerer Zyklen des Aufheizens und Abkühlens auf den Katalysator überprüft. Dabei zeigt sich, daß bei entsprechend hohen, außerhalb des Bereichs der Standardprozedur (zur Überprüfung der Katalysatoreigenschaften) liegenden Temperaturen ein fast 100 %iger Umsatzgrad mit einem sigmoiden Verlauf (d.h. Reaktionsordnung  $\neq 0$ ) über der Temperatur möglich ist. Wenn der erste Aufheizzyklus beendet wird (siehe Abbildung 7.1), so wird der Bereich mittleren Umsatzgrades an Methanol zu höheren Temperaturen verschoben. Bei weiteren Standardzyklen zwischen 210 und 290°C liegen die Umsatz-

gradkurven annähernd deckungsgleich auf der des ersten Abkühlvorganges, d.h. es gibt keine nennenswerte Desaktivierung (vergleiche Kapitel 6.2.7). Auch der CO-Gehalt (hier nicht gezeigt) ist beim ersten Aufheizen geringfügig höher als in den darauf folgenden Temperaturrampen.



**Abbildung 7.1:** Umsatzgradverlauf über der Temperatur bei mehreren Zyklen des Aufheizens und Abkühlens

## 7.2 Einfluß der Verweilzeit

Im Hinblick auf die Realisierung eines 100 %igen Umsatzgrades für Reaktoren im Fahrzeug und für die Modellbildung ist die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Verweilzeit nicht unerheblich.

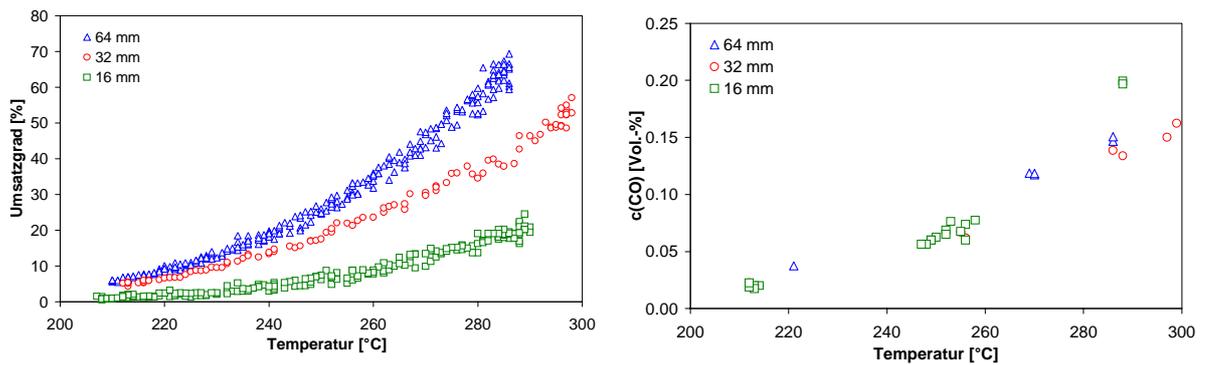
Um eine Variation dieses Parameters bei konstanten Partialdrücken an Reaktanden zu gewährleisten und dabei die Fehler durch Dosierung möglichst klein zu halten, wurden ähnlich wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben für jeden Versuch zwei Folien einer Katalysatorcharge mit für jeden Versuch unterschiedlicher Länge eingesetzt.

Abbildung 7.2 zeigt Umsatzgradkurven bzw. Kohlenmonoxidkonzentrationen für die Folienlängen 64, 32 und 16 mm, was jeweils einer Halbierung der Länge von einem Versuch zum nächsten bedeutet.

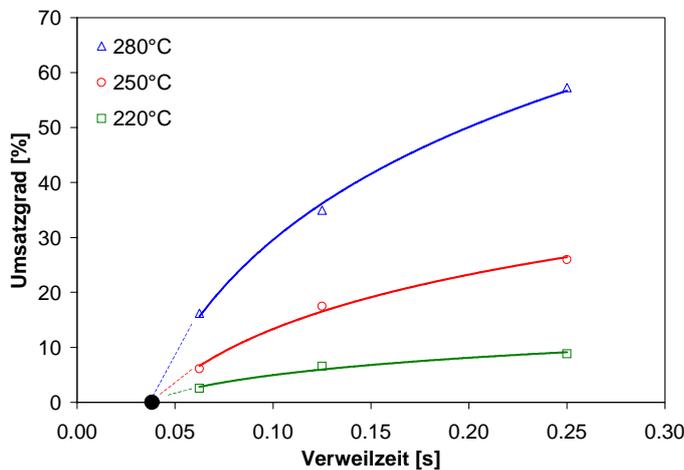
Durch Auswertung der Umsatzgrade (Abbildung 7.3) ist zu erkennen, daß bei jeweiliger Halbierung der Folienlänge und damit der Verweilzeit etwas mehr als die Hälfte des Methanols bei der halb so langen Folie umgesetzt wird. Der Abszissenabschnitt der logarithmischen Regression liegt jeweils bei etwa 0.035 s Verweilzeit. Dies würde bedeuten, daß es für die Methanolreformierung eine Induktionszeit bzw. Induktionslänge gibt. Die Lage der Meßpunkte bzw. Schlußfolgerungen hieraus werden eingehender in Kapitel 8.4 behandelt. Der Einfluß der Verweilzeit/Folienlänge auf die CO-Bildung ist marginal, d.h. die Zersetzungsreaktion findet bevorzugt auf den ersten Millimetern statt (zu Verhältnissen konkurrierender Reaktionen siehe Kapitel 6.2 und 7.3).

## 7.3 Einfluß durch Produkte

Vor der Feststellung des Einflusses von Edukten sollte zunächst geklärt sein, ob und welche Produkte Selektivitäten oder Umsatzgrade beeinflussen können. Größere Stoffmengen an Produkten werden für  $H_2$ ,  $CO_2$  aber auch CO gemessen. Der Einfluß des



**Abbildung 7.2:** Umsatzgradkurven (links) und CO-Konzentrationen (rechts) bei verschiedenen Verweilzeiten auf einem PdZn-Katalysator; realisiert durch veränderte Länge der Folien



**Abbildung 7.3:** Umsatzgrade bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Verweilzeiten auf einem PdZn-Katalysator

nur in Spuren auftretenden Dimethylethers (unter 50 ppm) wurde nicht überprüft. Bei Standardbedingungen für die Edukte wurden die Produkte unter Konstanzhaltung der Verweilzeit durch Volumenstromänderung des Trägergases zudosiert. Bei **CO und CO<sub>2</sub>-Zudosierung** konnte weder eine Umsatzgradveränderung noch eine Erniedrigung bzw. Erhöhung des CO-Gehaltes festgestellt werden (Abbildungen 7.4-7.6). Nach Abzug der zudosierten CO-Menge ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbare CO-Konzentrationen wie unter Standardbedingungen am Reaktorausgang (Abbildung 7.5). Die Berechnung der Volumenexpansion des Reaktionsgases und damit der von der gemessenen Konzentration abzuziehenden Austrittskonzentration von zudosiertem CO führen zu einer starken Streuung der Werte der Differenzkonzentration von Kohlenmonoxid.

CO wurde bis 0,65 Vol.-% und CO<sub>2</sub> bis 7,5 Vol.-% zudosiert, was meist mehr als der maximalen Reaktionsausbeute entsprach. In beiden Fällen wurde damit das Wassergasgleichgewicht derart deutlich verschoben, daß eine Hin- (CO-Dosierung) bzw. Rückreaktion (CO<sub>2</sub>-Dosierung) möglich sein müßte. Da keine entsprechenden Beobachtungen gemacht wurden, spielen kinetisch betrachtet beide Richtungen der Wassergasreaktion zumindest in Gegenwart von Methanol keine tragende Rolle im PdZn/ZnO-

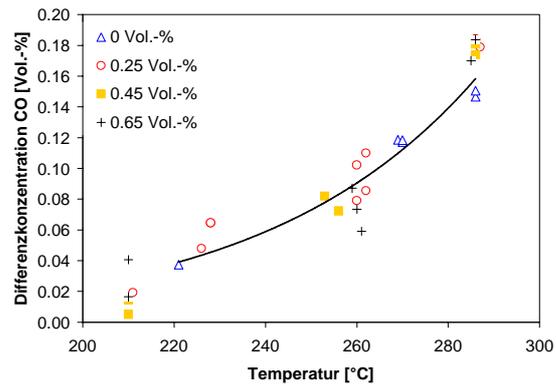
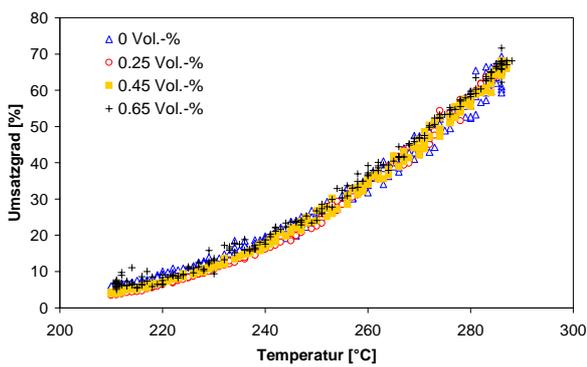


Abbildung 7.4: Umsatzgrad an Methanol bei Zudosierung von CO

Abbildung 7.5: CO-Konzentration hervorgehoben durch Umsetzung von Methanol (Differenzkonzentration) bei gleichzeitiger Zudosierung von CO

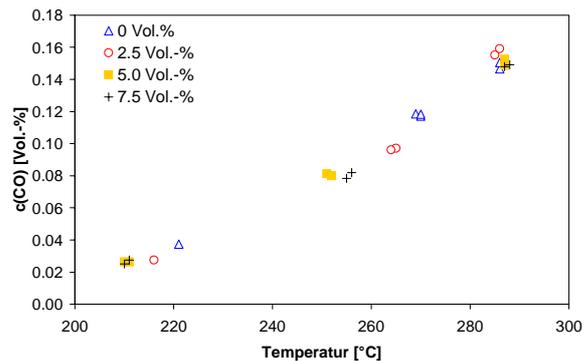
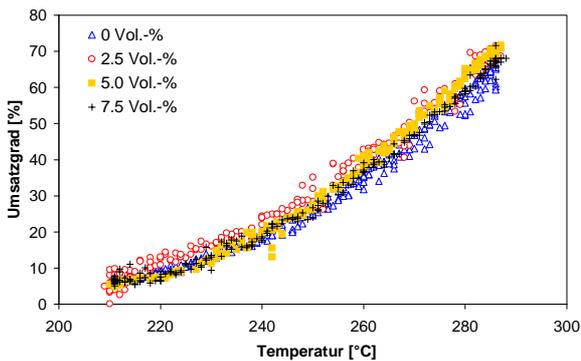


Abbildung 7.6: Umsatzgrad an Methanol (links) und CO-Konzentration (rechts) bei Zudosierung von  $\text{CO}_2$

Reaktionssystem.

Die **Wasserstoffkonzentration** hat hingegen massiven Einfluß auf Umsatzgrad und CO-Bildung, wie durch Abbildungen 7.7 und 7.9 veranschaulicht wird. Deutlich inhibierend wirkt  $\text{H}_2$  auf den Umsatzgrad, der prozentual gesehen (Abbildung 7.8) bei niedrigen Temperaturen am Anfang schneller mit steigender Wasserstoffkonzentration fällt. Dies kann nur durch Konkurrenz von  $\text{H}_2$  gegenüber Methanol um Adsorptionsplätze zustande kommen. Auch die Reaktion zu CO wird verlangsamt. Die CO-Konzentrationen liegen sogar deutlich unterhalb des Wassergasgleichgewichts (unter  $230^\circ\text{C}$  nicht mehr nachweisbar). Die Zentren, die am Anfang der Folie für die CO-Bildung (darunter zählen auch Kontaktstellen mit Folienmaterial, siehe Kapitel 6.2) verantwortlich sind, werden stärker inhibiert als die - vermutlich reine - PdZn-Phase (Effekt der Katalysatorkonfiguration). Fehlender Wasserstoff zu Reaktionsanfangsbedingungen ist also der Grund für die Bildung des CO am Anfang der Folie (vergleiche Kapitel 7.2).

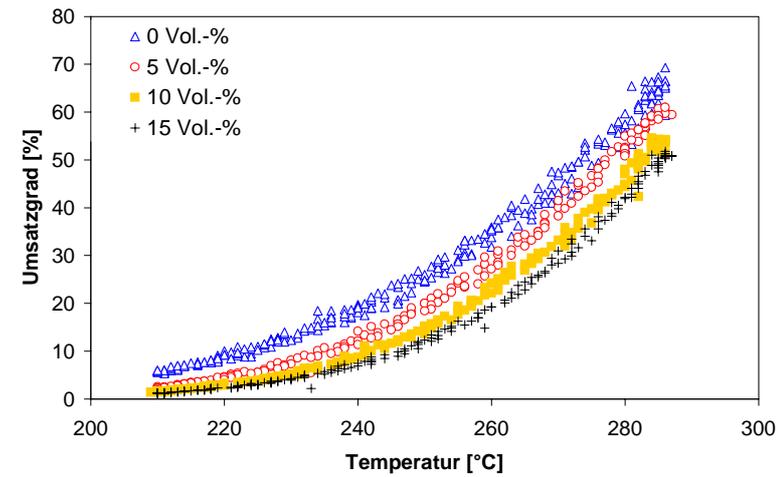


Abbildung 7.7: Einfluß von Wasserstoff auf den Umsatzgrad an Methanol

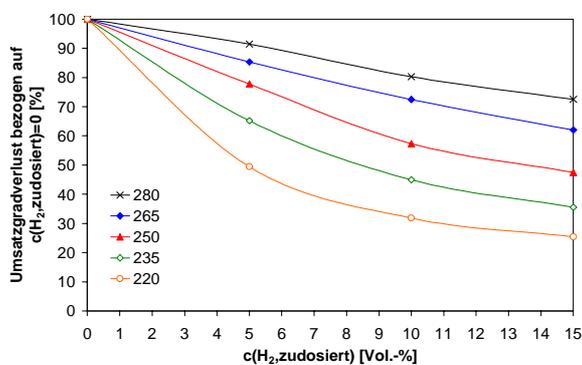


Abbildung 7.8: Umsatzgradverlust prozentual gegenüber der zudosierten Wasserstoffkonzentration für verschiedene Temperaturen

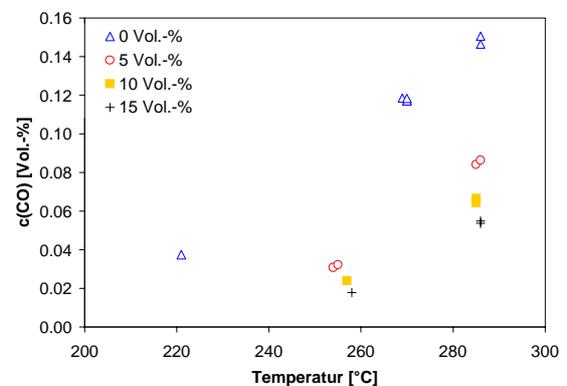
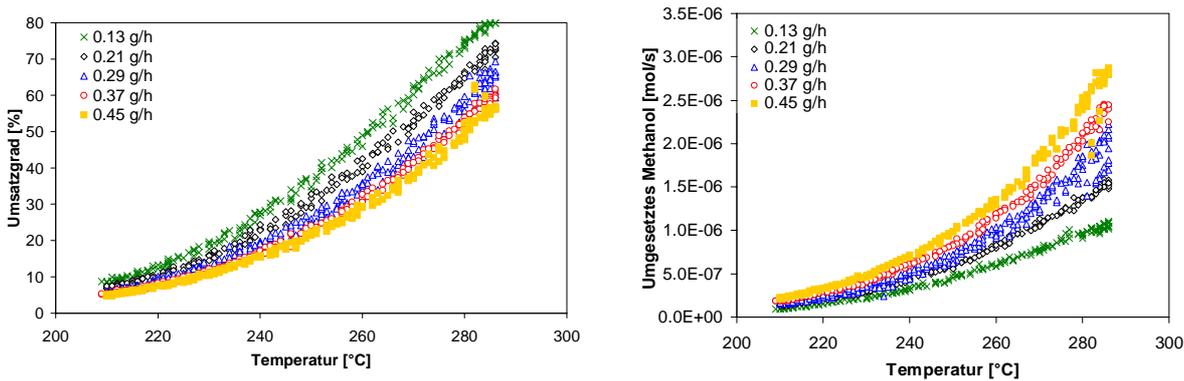


Abbildung 7.9: Einfluß von Wasserstoff auf die CO-Konzentration am Reaktorausgang

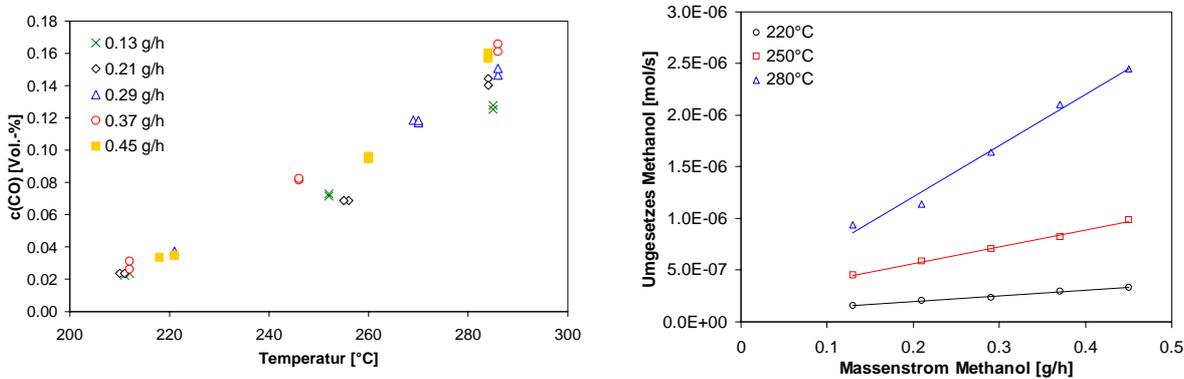
## 7.4 Einfluß des Wasser-Methanol Verhältnisses

Zur Untersuchung des Wasser zu Methanol Verhältnisses, was gleichzeitig auch einem Wasser zu Kohlenstoffverhältnis entspricht, wurde jeweils nur eine Konzentration variiert. Die Grenzen lagen dabei für das molare Verhältnis bei der Parametervariation des Methanolgehaltes bei 1.3 bis 4.5. Durch die Einstellungen des Wassermassenstromes konnten molare Verhältnisse zwischen 1.5 und 2.5 realisiert werden. Eine weitere Annäherung an ein Verhältnis 1 wurde aus Gründen möglicher Desaktivierung durch Inhomogenitäten bei der Verdampfung der Edukte vermieden.

In den Abbildungen 7.10 und 7.11 ist der Umsatzgrad, der Stoffmengenumsatz an Methanol pro Zeit und die Konzentration an CO am Reaktorausgang gegenüber der Temperatur für **unterschiedliche Eingangskonzentrationen an H<sub>3</sub>COH** aufgetragen. Trotz des inhibierenden Effekts von Wasserstoff steigt die Menge an umgesetzttem Methanol pro Zeit (der Umsatzgrad fällt geringfügig) bei gegebener Temperatur etwa linear mit steigender Eingangskonzentration an H<sub>3</sub>COH an (Auswertung siehe Abbildung 7.12), so daß eine positive Reaktionsordnung für Methanol angenommen werden kann.



**Abbildung 7.10:** Einfluß der Eingangskonzentration an Methanol auf den Umsatzgrad an Methanol (links) und auf die umgesetzte Stoffmenge an Methanol (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur

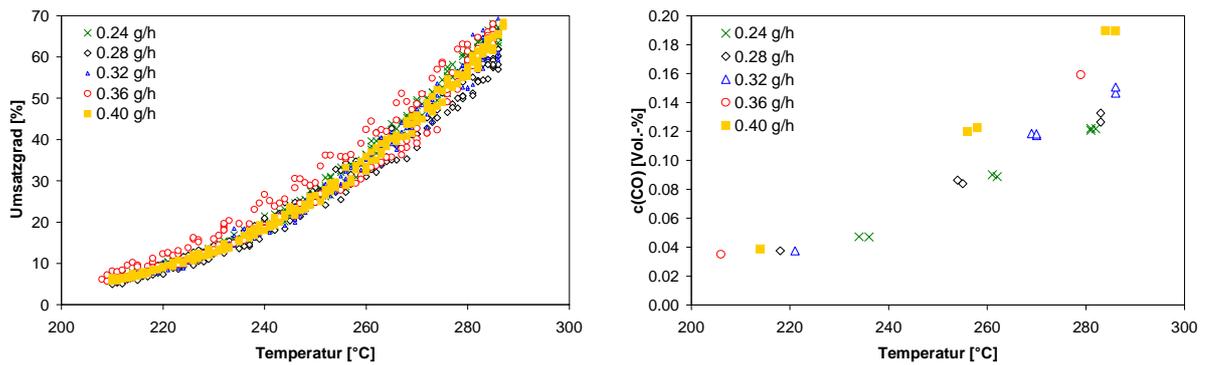


**Abbildung 7.11:** Einfluß der Eingangskonzentration an Methanol auf die CO-Konzentration am Rektorausgang

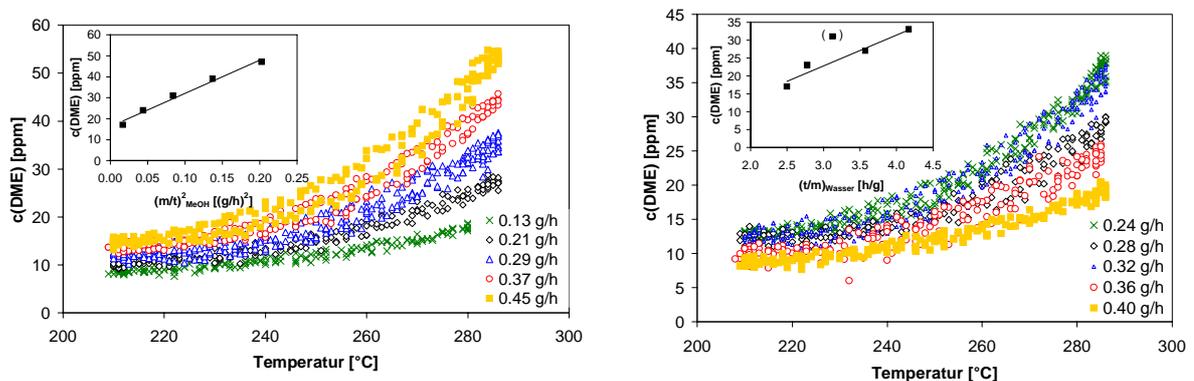
**Abbildung 7.12:** Umgesetztes Methanol in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration an Methanol bei verschiedenen Temperaturen

Der **Einfluß der Wasserkonzentration** auf den Umsatzgrad und den CO-Gehalt ist in der Abbildung 7.13 dargestellt. Würde das Wassergasgleichgewicht erreicht, müßte mit steigender  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration der CO-Gehalt sinken. Da diese Reaktion aber nur unwesentlich am Katalysator abläuft und die CO-Konzentration stetig mit dem Wasseranteil steigt, muß ähnlich wie beim Einfluß des Wasserstoffes auf die Selektivität eine Veränderung am Katalysator zu einer solchen Beobachtung führen. Denkbar wäre hier, daß Wasser quasi als Oxidationsmittel entgegen dem Wasserstoff wirkt und Zentren zur CO-Bildung angeregt werden.

Im Rahmen des Wasser-Methanol-Verhältnisses zeigt sich außerdem im Vergleich zu Parametervariationen der Produkte auch ein Einfluß auf die **Dimethyletherbildung**. Bei Betrachtung der Abbildung 7.14 fällt auf, daß eine Erhöhung der Methanolkonzentration auch eine Erhöhung der DME-Bildung mit sich bringt, während eine steigende Konzentration an Wasser die Dimethyletherbildung unterdrückt. Dies ist übereinstimmend mit der thermodynamischen Betrachtungsweise (siehe Kapitel 2.4.3).



**Abbildung 7.13:** Einfluß der Eingangskonzentration an Wasser auf den Umsatzgrad an Methanol (links) und die CO-Konzentration am Rektorausgang (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur

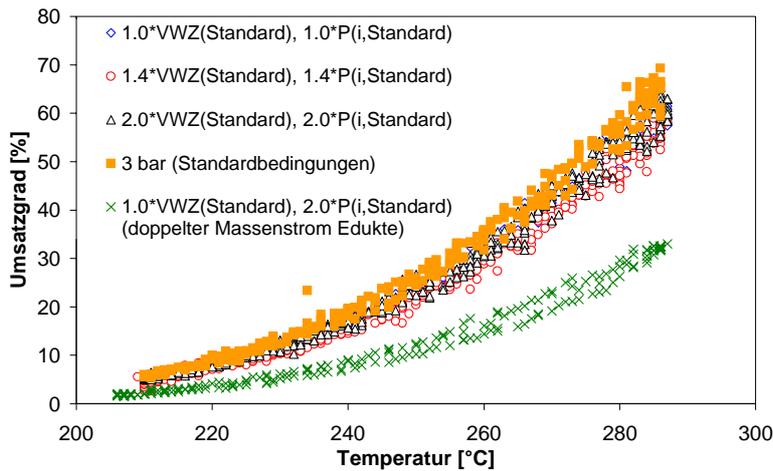


**Abbildung 7.14:** Einfluß der Eingangskonzentration an Methanol (links) und Wasser (rechts) auf die DME-Bildung in Abhängigkeit der Temperatur

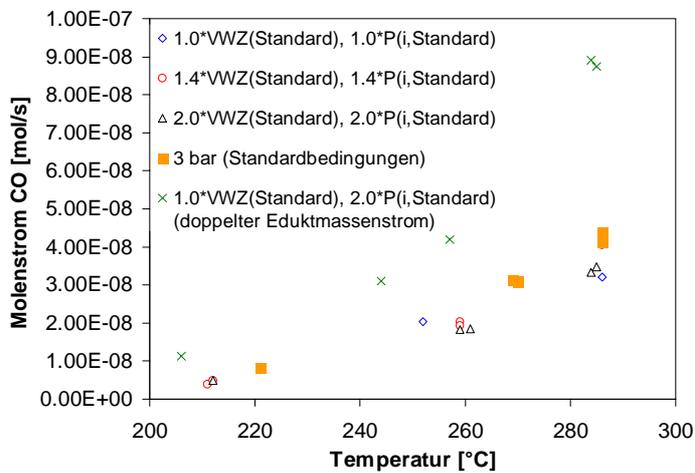
## 7.5 Einfluß des Gesamtdruckes

Zuletzt wurde noch die Absolutdruckabhängigkeit der Reaktion im Überdruckbereich untersucht. Es wurde 6 bar alternativ zu 3 bar als Reaktionsdruck gewählt. Dabei können (siehe auch Ergebnisse aus Prototypreaktoren bei Druckvariation 1-3 bar in Kapitel 9.2) keine Umsatzgradsteigerungen oder geringere Ausbeuten an CO realisiert werden (vergleiche Abbildungen 7.15 und 7.16), wenn die Verweilzeit mit äquivalent steigenden Partialdrücken der Edukte und Produkte verlängert wird.

Die unterschiedlichen inhibierenden und umsatzgradsteigernden Effekte heben sich im Bereich 1 bis 6 bar auf und es kommt zu keinerlei Umsatzgrad- oder CO-Mengenänderung bei Analyse des Gemisches bei Normaldruck. Dies bedeutet auch, daß eine Druckerhöhung ohne in situ Abtrennung des Wasserstoffes keine Vorteile bezüglich der Reaktorgröße bringt.



**Abbildung 7.15:** Einfluß des Druckes anhand von Kombinationen von Verweilzeit und Partialdrücken auf den Umsatzgrad an Methanol bei 6 bar (gleiche Eduktmassenströme wie bei 3 bar) und Vergleich mit anderen Betriebspunkten



**Abbildung 7.16:** Einfluß des Druckes anhand Kombinationen von Verweilzeit und Partialdrücken auf die resultierende Stoffmenge an CO bei 6 bar (gleiche Eduktmassenströme wie bei 3 bar) und Vergleich mit anderen Betriebspunkten

## 7.6 Zusammenfassung

Durch Variation der Konzentrationen aller nicht in Spuren vorkommenden Reaktanden ( $\text{H}_3\text{C-O-CHO}$  und  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$  wurden vernachlässigt) sowie der Verweilzeit, Druck und Temperatur konnte das Reaktionsnetzwerk aus Methanolreformierung, Methanolzersetzung und Shiftreaktion entflochten und wichtige Einflußparameter (Konzentrationen von Methanol, Wasser, Wasserstoff) auf die Bedeutung der Reaktionen erkannt werden. Die Shiftreaktion konnte als vernachlässigbar eingestuft werden. Die Zersetzung von Methanol, welche nicht dominierend ist, geschieht hauptsächlich im Eintrittsbereich des Reaktors und wird durch reduzierende Eigenschaften des Reaktandenstroms unterdrückt bzw. durch Kontaktstellen des Katalysators mit der Mikrostrukturfolie erhöht.

# Kapitel 8

## Reaktionsmodellierung

### 8.1 Modellierungsprogramm

Zur Ermittlung der Parameter für die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze der Methanolreformierung wurde das Programm gPROMS<sup>©</sup> in der Version 2.1.1 von *Process Systems Enterprise Ltd.* verwendet. Die softwaremäßigen Standardeinstellungen für die Lösungsalgorithmen wurden bei allen Optimierungen beibehalten.

### 8.2 Gleichungen, Bilanzierung und Randbedingungen

Zur Abschwächung der Korrelation von Aktivierungsenergie/Adsorptionsenthalpie und Stoßfaktor wurde der Arrheniusansatz durch Wahl des Temperaturbezugspunktes  $T^*$  bei 563 K mit einem Faktor  $k^*$  nach

$$k = k^* e^{-\frac{E_A}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*})} \quad (8.1)$$

modifiziert. Die Geschwindigkeit der Gasmischung wurde auf einen Temperaturbezugspunkt von 483 K für die einzelnen Meßwertsätze festgelegt. Die reale (temperaturbezogene) Gasgeschwindigkeit am Kanaleintritt wurde für jeden Meßwertpunkt durch die Beziehung

$$\bar{u}(z = 0; T) = \bar{u}(\text{Meßwertsatz}) \frac{T}{T_{\text{Bezug}}} \quad (8.2)$$

innerhalb des Modells berechnet. Die Vergrößerung der Gasgeschwindigkeit wurde durch die Kopplung mit dem Reaktionsfortschritt über das Zielprodukt Wasserstoff nach

$$\bar{u}(z, T) = \bar{u}(z = 0, T) \left( 1 + \frac{p_{H_2}(z) - p_{H_2}(z = 0)}{p_{ges.}(z = 0)} \right) \quad (8.3)$$

berücksichtigt. Der Druckabfall ist entsprechend Kapitel 4.8 vernachlässigbar.

Zur **Bilanzierung** des Kanals wurde die Differentialgleichung des Rohrreaktors unter der Voraussetzung stationärer Betriebspunkte und einer Reaktionskoordinate herangezogen. Dabei wurde ganz im Gegensatz zur Annahme von Plug Flow (siehe Kapitel 3.1.2) zur Unterstützung des Lösealgorithmus eine numerische axiale Dispersion durch Vorgabe von  $D_{ax}$  mit  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s zugelassen. Da bei der Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitsparameter und bei der technischen Ausführung lediglich Messungen mit gleichem Katalysator-Kanalvolumenverhältnis durchgeführt wurden, wurde der Einfachheit halber ein quasi-homogenes Modell nach

$$0 = -\bar{u} \frac{dc_i}{dz} - c_i \frac{d\bar{u}}{dz} + D_{ax} \frac{d^2 c_i}{dz^2} + \sum_j \nu_{ij} r_{V,j} \quad (8.4)$$

verwendet. Dabei läßt sich jede beliebige Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit dem Faktor  $m_{Kat}/V_{Reaktor} = 976$  kg/m<sup>3</sup> z.B. nach

$$r_{m,j} = \frac{r_{V,j} V_{Reaktor}}{m_{Kat}} \quad (8.5)$$

umrechnen. Die Diskretisierung des Kanals in Flußrichtung erfolgte durch eine Unterteilung in 100 Längenelemente. Die Unabhängigkeit der Lösungen von der Anzahl der Diskretisierungselemente durch Variation der Anzahl an Elementen wurde anhand eines angepaßten Modells überprüft.

Die **Randbedingungen** für die Anpassung der Modellparameter waren die Vorgabe fester Eingangsbedingungen in den Reaktor, wie z.B. Gesamtdruck, Gasgeschwindigkeit und Konzentrationen. Die Konzentrationen am Reaktorausgang wurden als wahre Meßwerte mit einer Standardabweichung definiert, was schließlich die Anzahl der Freiheitsgrade zur Abschätzung der Modellparameter eingrenzte. Die Quadratsummenminimierung der Konzentrationsabweichungen wurde als Methode zur Anpassung gewählt. Konzentrationsabhängige Abweichungen wurden nicht zugelassen.

### 8.3 Modellfindung

Zur Reduzierung der Meßwertfehler durch Dosierungsschwankungen (siehe Kapitel 3.1.1) wurden vergleichbar der Literatur [44] die Umsatzgrad- bzw. Ausbeutekurven mit einem Polynom dritten Grades angepaßt. Mit Hilfe der gemittelten Eingangskonzentrationen über jeweils einen Temperaturzyklus wurde so alle 10 K ein Stützpunkt ermittelt, der dann als Meßwertsatz aufgenommen wurde. Da auf die Methanolreformierung schließlich nur Methanol und Wasserstoff Auswirkungen hatten, konnte weiterhin die Anzahl der Datensätze für den Standarddruck 3 bar auf 72 reduziert werden. Die Anzahl der Stützstellen bei 6 bar Reaktionsdruck beliefen

sich auf 36. Letztere wurden als Kontrollversuche zur Übertragbarkeit auf andere Reaktionsdrücke einbezogen. Eine Bewertung dieser Versuche erfolgt separat (siehe Kapitel 8.4), zusammen mit den Versuchen zur Verweilzeitvariation, die aus Gründen der experimentellen Fehlerquellen nicht direkt in die Parametersätze einbezogen wurden.

### 8.3.1 Potenzmodell

Für das Potenzmodell wurden im Ansatz bereits die Vorzeichen der Ordnungen für Methanol und Wasserstoff vorgegeben. Die Ordnung für Methanol muß entsprechend Ergebnissen aus Kapitel 7 positiv ausfallen. Die Ordnung für Wasserstoff war erwartungsgemäß negativ.

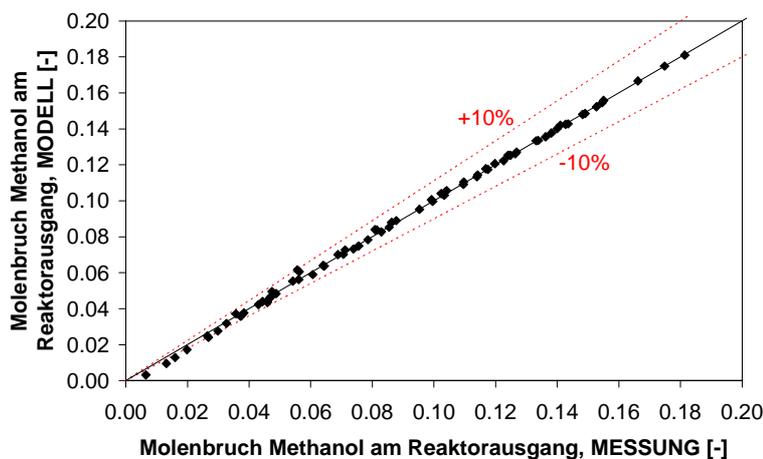
Für die Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit nach

$$-R_{Methanol} \equiv r = k c_{Me}^{a_1} c_{H_2}^{a_2} \quad (8.6)$$

wurden Parameter und Standardabweichungen gemäß Tabelle 8.1 ermittelt. Die Korrelationsfaktoren der Parameter waren dabei ausnahmslos kleiner als 0.78. Das Paritätsdiagramm für nicht umgesetztes Methanol ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Anhand

Parameter	Wert	Standardabweichung
$E_A$	123.1 kJ/mol	0.06 kJ/mol
$k^*$	31.1 mol/(m <sup>3</sup> s)	0.04 mol/(m <sup>3</sup> s)
$a_1$	0.66	0.06
$a_2$	0.53	0.07

**Tabelle 8.1:** Parameter und Standardabweichungen nach dem Potenzmodell



**Abbildung 8.1:** Paritätsdiagramm; nicht umgesetztes Methanol nach Modell und Meßwerten für 3 bar Reaktionsdruck

der Potenzen läßt sich erkennen, daß ein hyperbolisches Modell mit entsprechender physikalisch-chemischer Grundlage durchaus denkbar ist. Ein Vergleich mit Literaturdaten von Kupferkatalysatoren [112], bei denen  $E_A$  mit 105 kJ/mol und  $a_1$  sowie  $a_2$

mit 0.26 bzw. 0.2 geschätzt wurden, verdeutlicht die starke Ähnlichkeit beider Katalysatorsysteme. Der Quotient beider Ordnungen ( $a_1/a_2$ ) ist annähernd gleich. Angaben der Aktivierungsenergie für das Pd-System liegen bei 85 kJ/mol [103].

### 8.3.2 Hyperbolische Modelle

Für die hyperbolischen Modelle wurden verschiedene Vorgehensweisen zur Beschreibung des Reaktionssystems vorgenommen. So wurden zunächst zwei Modelle nach den Prinzipien von Hougen und Watson unter Annahme der Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Oberflächenreaktionsschritt abgeleitet. Ein weiterer Absatz beruhte auf einer globalen Betrachtung, bei der nur Oberflächenbelegungsgrade von Methanol und Wasserstoff und die Summenformel entscheidend für den Reaktionsfortschritt sind. Die übrigen Modelle wurden auf der Basis des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes der Oberflächenreaktion unter der Annahme unterschiedlicher Sorptionsmodelle für Wasserstoff abgeleitet. Schließlich wird noch kurz auf Ansätze zur Limitierung durch Wasserstoffdesorption eingegangen.

#### Hougen-Watson Ansätze

Die beiden verwendeten Ansätze nach Hougen und Watson setzten eine dissoziative Wasserstoffadsorption voraus, unterscheiden sich jedoch durch die Anzahl benötigter Zentren durch Methanol. So wäre im Fall 1 ein Zentrum für ein Molekül Methanol notwendig, während für Fall 2 eine dissoziative Adsorption von Methanol vorausgesetzt wurde. Letzteres könnte im Reaktionsgeschehen auch bedeuten, daß zwei Moleküle Methanol entsprechend Gleichung 2.7 (siehe auch [48] bzw. Kapitel 5.1.4) auf dem Weg zu den Zielprodukten benötigt werden. Somit ergeben sich die Formelzusammenhänge für Fall 1

$$r_S = \frac{k_S K_{Me} (c_{Me} - \frac{c_{Me}}{K_S})}{(1 + K_{Me} c_{Me} + (K_{H_2} c_{H_2})^{\frac{1}{2}})^3} \quad (8.7)$$

und für Fall 2 zu

$$r_S = \frac{k_S K_{Me} (c_{Me} - \frac{c_{Me}}{K_S})}{(1 + (K_{Me} c_{Me})^{\frac{1}{2}} + (K_{H_2} c_{H_2})^{\frac{1}{2}})^4} \quad (8.8)$$

Für beide Ansätze wurden die Ableitungen unter der Zugrundelegung der Vernachlässigbarkeit der Parameter Wasser- und Kohlendioxidkonzentration durchgeführt (siehe Kapitel 7).

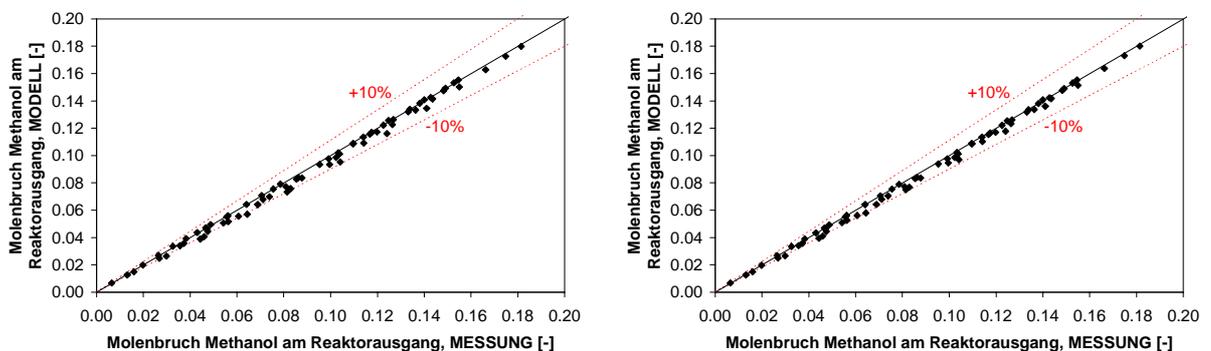
Bei der Modellierung zeigte sich generell für beide Ansätze, daß der Term  $-\frac{c_{Me}}{K}$  vernachlässigbar ist. Dies ist nicht besonders verwunderlich, da das Gleichgewicht der Reaktion bis zu einem Reaktionsdruck von 20 bar fast zu 100 % auf der Seite der Zielprodukte liegt. Darüber hinaus stellte sich im Vergleich der Ergebnisse heraus, daß abgesehen von der guten Beschreibung des Systems nicht nur die Parameterwerte (Tabelle 8.2), sondern auch die Paritätsdiagramme sehr ähnlich sind (Abbildung 8.2). Dies

Parameter	Wert	St.-Abw.	Parameter	Wert	St.-Abw.
$E_A$ [kJ/mol]	114.4	0.02	$E_A$ [kJ/mol]	104.1	0.02
$k_S^*$ [mol <sup>2</sup> /(m <sup>6</sup> s)]	3.48e4	3.80e3	$k_S^*$ [mol <sup>2</sup> /(m <sup>6</sup> s)]	3.53e4	6.65e2
$\Delta H_{Me}$ [kJ/mol]	$\approx 0$	-	$\Delta H_{Me}$ [kJ/mol]	$\approx 0$	-
$K_{Me}^*$ [m <sup>3</sup> /mol]	1.14e-3	1.22e-4	$K_{Me}^*$ [m <sup>3</sup> /mol]	9.26e-4	1.76e-5
$\Delta H_{H_2}$ [kJ/mol]	-37.9	0.02	$\Delta H_{H_2}$ [kJ/mol]	-48.1	0.03
$K_{H_2}^*$ [m <sup>3</sup> /mol]	6.66e-2	3.64e-4	$K_{H_2}^*$ [m <sup>3</sup> /mol]	1.91e-2	9.98e-5

**Tabelle 8.2:** Modelldaten für Hougen-Watson Geschwindigkeitsansätze; Fall 1 (links) und Fall 2 (rechts)

liegt vor allem daran, daß die Adsorptionskonstanten des Methanols  $K_{Me}$  sehr viel kleiner sind als die des Wasserstoffes und damit ebenfalls (incl. Temperaturabhängigkeit) fast vernachlässigbar werden.

Eine Aussage über den Reaktionsmechanismus, d.h. eine Entscheidung ob Methylformiat ein Zwischenprodukt der Reaktion ist, kann aufgrund der Dominanz der Wasserstoffadsorption durch die Modellierung nicht getroffen werden.

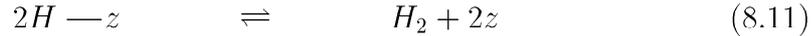
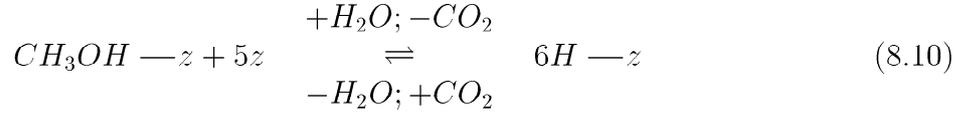


**Abbildung 8.2:** Paritätsdiagramme (nicht umgesetztes Methanol) für Hougen-Watson Geschwindigkeitsansätze; Fall 1 (links) und Fall 2 (rechts)

### Globaler Geschwindigkeitsansatz

Eine andere Alternative zur Beschreibung des Systems kann eine globalere Betrachtung sein. Dabei werden die Zwischenschritte vernachlässigt. So wurden nur die Adsorption von Methanol und Wasserstoff sowie die Reaktionssummengleichung berücksichtigt. Da die Parameter Wasserkonzentration und Kohlendioxidkonzentration keinen Einfluß auf die Methanolreformierung hatten, konnten diese für das Reaktionsschema

vernachlässigt werden (siehe Kapitel 7). Es gilt:



Mit der Voraussetzung, daß es sich wieder um ein System mit Limitierung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit durch Oberflächenreaktion handelt, können die Gleichgewichte der Sorptionsschritte und R nach

$$K_{Me,Ads} = \frac{\Theta_{Me}}{c_{Me}\Theta_{frei}} \quad (8.12)$$

$$K_{H_2,Des} = \frac{c_{H_2}\Theta_{frei}^2}{\Theta_H^2} \quad (8.13)$$

$$-R \equiv r_S = k_S\Theta_{Me}\Theta_{frei}^5 = k_S K_{Me,Ads} c_{Me} \Theta_{frei}^6 \quad (8.14)$$

geschrieben werden. Die Summe der Belegungsgrade aus  $\Theta_{frei}$ ,  $\Theta_{Me}$  und  $\Theta_H$  ist 1. Somit folgt

$$\Theta_{frei} + K_{Me,Ads} c_{Me} \Theta_{frei} + \sqrt{\frac{c_{H_2}}{K_{H_2,Des}}} \Theta_{frei} = 1 \quad (8.15)$$

was sich nach  $\Theta_{frei}$  auflösen läßt. Nach Umformung wird schließlich folgender Ausdruck erhalten:

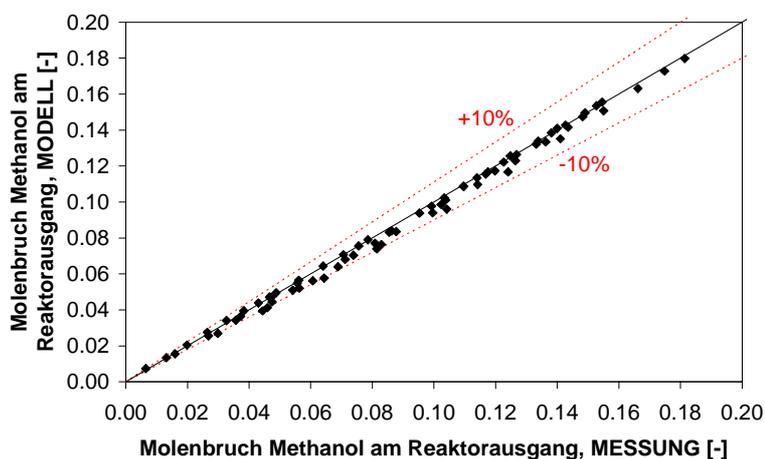
$$r_S = \frac{k_S K_{Me,Ads} c_{Me}}{\left(1 + K_{Me,Ads} c_{Me} + \sqrt{\frac{c_{H_2}}{K_{H_2,Des}}}\right)^6} \quad (8.16)$$

Die durch Optimierung erhaltenen Parameter sind hierfür in Tabelle 8.3 aufgeführt. Abbildung 8.3 zeigt das entsprechende Paritätsdiagramm.

Das Ergebnis dieser Anpassung ist deutlich besser als für die beiden Ansätze nach Hougen-Watson. Aus der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der Adsorptionswärme für Wasserstoff und deren positiven Vorzeichen wird die Bedeutung der Definition des Gleichgewichtes bezüglich Hin- und Rückreaktion für den Ansatz klar. So wird an dieser Stelle die Desorptionskonstante verwendet, während bei den Ansätzen nach Hougen-Watson tatsächlich die Adsorptionskonstante von Wasserstoff zum Tragen kommt.

Parameter	Wert	Standardabweichung
$E_A$	105.5 kJ/mol	0.02 kJ/mol
$k_S^*$	$2.74e4 \text{ mol}^2/(\text{m}^6\text{s})$	$1.05e3 \text{ mol}^2/(\text{m}^6\text{s})$
$\Delta H_{Me,Ads}$	$\approx 0 \text{ kJ/mol}$	-
$K_{Me,Ads}^*$	$9.11e-4 \text{ m}^3/\text{mol}$	$3.41e-5 \text{ m}^3/\text{mol}$
$\Delta H_{H2,Des}$	49.6 kJ/mol	0.03 kJ/mol
$K_{H2,Des}^*$	$1.61e2 \text{ mol}/\text{m}^3$	$7.55e-1 \text{ mol}/\text{m}^3$

**Tabelle 8.3:** Parameter und Standardabweichungen nach dem Globalmodell



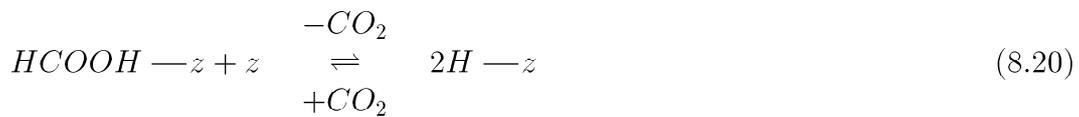
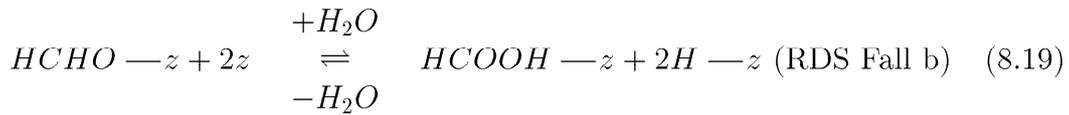
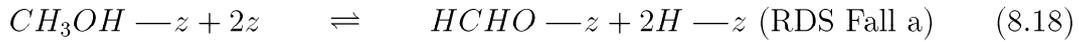
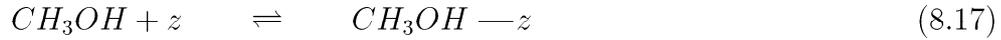
**Abbildung 8.3:** Paritätsdiagramm; nicht umgesetztes Methanol nach globalem Modell und Meßwerten für 3 bar Reaktionsdruck

### Ansätze über Elementarreaktionen

Hier wurde speziell nach dem reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt gesucht, der nach Kapitel 5.1.4 entweder

- der Methanolzerfall zu einer Formiatspezies oder
- die Reaktion der Formiatspezies mit Wasser zur funktionellen Säure sein kann. Für beide lassen sich die Reaktionsgleichungen wieder unter der Vernachlässigung der Parameter Wasser und Kohlendioxid (siehe Kapitel 7) wie folgt for-

mulieren:



Für **Fall a)** wird demnach die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit zu

$$-R_{Me} \equiv r_{S,Me} = k_S \Theta_{Me} \Theta_{frei}^2 \quad (8.22)$$

und die weiteren Gleichgewichtskonstanten zu

$$K_{Me,Ads} = \frac{\Theta_{Me}}{c_{Me} \Theta_{frei}} \quad (8.23)$$

$$K_{Fo} = \frac{\Theta_H^2 \Theta_{Am}}{\Theta_{Fo} \Theta_{frei}^2} \quad (8.24)$$

$$K_{Am} = \frac{\Theta_H^2}{\Theta_{Am} \Theta_{frei}} \quad (8.25)$$

$$K_{H2,Des} = \frac{c_{H2} \Theta_{frei}^2}{\Theta_H^2} \quad (8.26)$$

wobei sich durch Substitution die Belegungsgrade über  $\Theta_{frei}$  eliminieren lassen zu:

$$\Theta_H^2 = \frac{c_{H_2}\Theta_{frei}^2}{K_{H_2,Des}} \quad (8.27)$$

$$\Theta_{Fo} = \frac{c_{H_2}\Theta_{frei}}{K_{Fo}K_{Am}} \quad (8.28)$$

$$\Theta_{Am} = \frac{c_{H_2}^2\Theta_{frei}}{K_{H_2,Des}^2K_{Fo}K_{Am}} \quad (8.29)$$

$$\Theta_{Me} = K_{Me,Ads}c_{Me}\Theta_{frei} \quad (8.30)$$

Schließlich führt die Vernachlässigung der Belegungsgrade mit Formaldehyd und Ameisensäure mit der Summe

$$\Theta_{Me} + \Theta_{H_2} + \Theta_{frei} \approx 0 \quad (8.31)$$

zu der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{S,Me} = \frac{k_S K_{Me} c_{Me}}{\left(1 + K_{Me,Ads} c_{Me} + \sqrt{\frac{c_{H_2}}{K_{H_2,Des}}}\right)^3} \quad (8.32)$$

Dieser Ausdruck läßt sich wieder durch Ersatz von  $K_{H_2,Des}$  durch eine Adsorptionskonstante zurückführen auf Gleichung 8.7. Das Ergebnis der Modellierung steht also quasi bereits in Tabelle 8.2 (links). Der reziproke Wert von  $K_{H_2}^*$  entspricht  $K_{H_2,Des}^*$  mit  $1.50e2 \text{ mol/m}^3$  und  $-\Delta H_{H_2}$  ist gleichbedeutend mit  $\Delta H_{H_2,Des} = 37.9 \text{ kJ/mol}$ . Für **Fall b**) ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit

$$-R_{Me} \equiv r_{S,Fo} = k_S \Theta_{Fo} \Theta_{frei}^2 \quad (8.33)$$

wobei die Gleichgewichtskonstanten mit

$$K_{Me,Ads} = \frac{\Theta_{Me}}{c_{Me}\Theta_{frei}} \quad (8.34)$$

$$K_{Fo} = \frac{\Theta_H^2 \Theta_{Am}}{\Theta_{Fo} \Theta_{frei}^2} \quad (8.35)$$

$$K_{Am} = \frac{\Theta_H^2}{\Theta_{Am} \Theta_{frei}} \quad (8.36)$$

$$K_{H2,Des} = \frac{c_{H2} \Theta_{frei}^2}{\Theta_H^2} \quad (8.37)$$

sich wieder durch Substitution der Belegungsgrade über  $\Theta_{frei}$  eliminieren lassen zu:

$$\Theta_H^2 = \frac{c_{H2} \Theta_{frei}^2}{K_{H2,Des}} \quad (8.38)$$

$$\Theta_{Fo} = K_{Me,Ads} K_{Me} K_{H2,Des} \Theta_{frei} \frac{c_{Me}}{c_{H2}} \quad (8.39)$$

$$\Theta_{Am} = \frac{c_{H2} \Theta_{frei}}{K_{Am} K_{H2,Des}} \quad (8.40)$$

$$\Theta_{Me} = K_{Me,Ads} c_{Me} \Theta_{frei} \quad (8.41)$$

Auch hier führt nun eine Vernachlässigung der Belegungsgrade mit Methanol und Ameisensäure und der Summe

$$\Theta_{Fo} + \Theta_{H2} + \Theta_{frei} \approx 0 \quad (8.42)$$

schließlich durch quadratische Ergänzung zu der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{S,Fo} = k_S K_M \frac{c_{Me}}{8c_{H2}^4} \left( \sqrt{4K_{H2,Des} c_{H2} + K_{H2,Des}^2 \left(1 + K_M \frac{c_{Me}}{c_{H2}}\right)^2} - K_{H2,Des} \left(1 + K_M \frac{c_{Me}}{c_{H2}}\right) \right)^3 \quad (8.43)$$

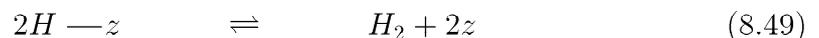
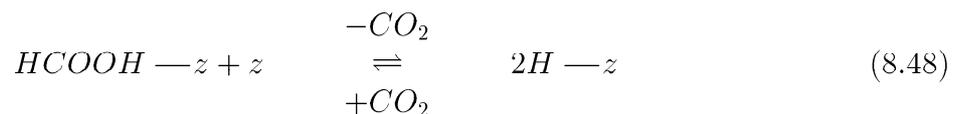
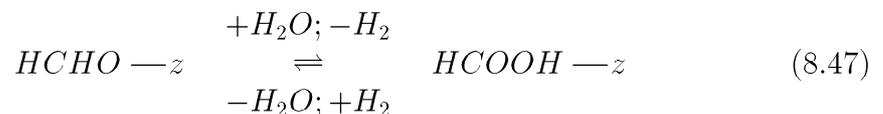
wobei die Gleichung für die Modellbildung durch

$$K_M = K_{Mc,Ads} K_{Mc} K_{H2,Des} \quad (8.44)$$

vereinfacht wurde.

Dieser Ansatz lieferte jedoch kein befriedigendes Ergebnis bezüglich der Anpassung der Modellparameter an die Meßergebnisse. Die Summe der Fehlerquadrate fiel bei stabiler Lösung gegenüber den anderen Modellen um den Faktor 10 höher aus. Deshalb wurde hier auf eine weitere Darstellung verzichtet.

Im Rahmen der Dissertation wurden außerdem noch ähnliche reaktionsgeschwindigkeitskontrollierte Ansätze zur Anpassung untersucht. So erschien es sinnvoll, die oben betrachteten Fälle so zu modifizieren, daß die Einflußnahme der Wasserstoffkonzentration auf die Reaktion nicht von vornherein via einer adsorbierten H-Spezies aus den Elementarreaktionen vorausgesetzt wird, sondern vielmehr die Konkurrenz um freie Adsorptionsplätze durch Readsorption formuliert wird. Das verwendete Reaktionsschema, bei dem lediglich der Ameisensäurezerfall eine adsorbierte Wasserstoffspezies hinterläßt, ließ sich unter weiteren denkbaren Variationen wie folgt schreiben:



Dabei lauteten die Reaktionsgeschwindigkeitsansätze entsprechend obiger Ableitungen für Fall a)

$$r_{S,Me} = \frac{k_S K_{Me,Ads} c_{Me}}{1 + K_{Me,Ads} c_{Me} + \sqrt{\frac{c_{H_2}}{K_{H_2,Des}}}} \quad (8.50)$$

und für Fall b)

$$r_{S,Fo} = \frac{k_S K_{Me,Ads} K_{Me} c_{Me}}{1 + K_{Me,Ads} K_{Me} c_{Me} + \sqrt{\frac{c_{H_2}}{K_{H_2,Des}}}} \quad (8.51)$$

wobei für letzteren Fall das Produkt der zwei Gleichgewichtskonstanten über ein  $K_R^{Sum}$  zusammengezogen werden kann. So ist die Lösung für beide Fälle quasi gleich. Eine Anpassung an die experimentellen Daten war jedoch in beiden Fällen nicht befriedigend. Dies konnte prinzipiell bereits aus den Ergebnissen des Globalmodells (beste Anpassung) und den Ansätzen mit geringeren Potenzen im Nenner gefolgert werden. So ist anzunehmen, daß tatsächlich bei jedem Schritt Wasserstoff auf der Oberfläche des Katalysators verbleibt und die Weiterreaktion inhibiert.

### Desorptionskontrollierte Ansätze

Aufgrund der starken Inhibierung durch Wasserstoff wäre eine desorptionskontrollierte Kinetik durchaus denkbar. Dabei wurde in den meisten Ableitungen jedoch die Komplexität der Gleichungen zum Problem für die Lösungsalgorithmen bzw. die Lösung instabil. So ergab sich zum Beispiel für das Globalmodell der Ausdruck

$$-R_{Me} = 4K_{H_2,Des} \sqrt[3]{\frac{k_S}{K_{Me,Ads}C_{Me}}} \frac{(1 + K_{Me,Ads}C_{Me})^2}{\left(\sqrt{1 - 4(1 + K_{Me,Ads}C_{Me})} \sqrt[6]{\frac{k_S}{K_{Me,Ads}C_{Me}} + 1}\right)^2} \quad (8.52)$$

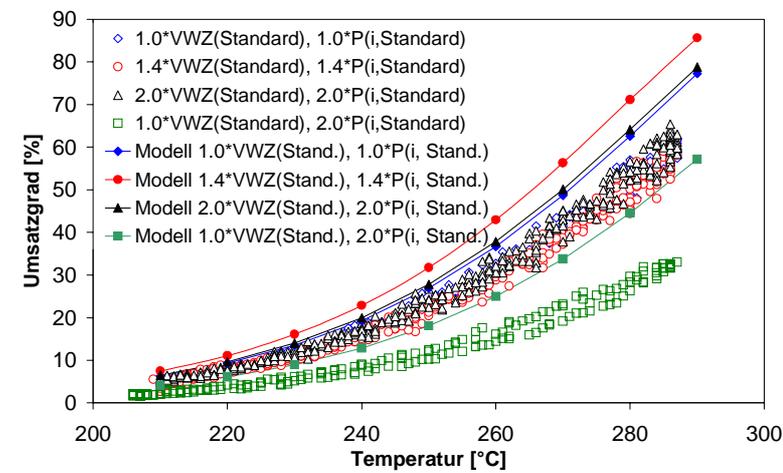
bei dem sich der Parameter der Wasserstoffkonzentration eliminiert. Ein desorptionskontrollierter Reaktionsmechanismus konnte somit jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Da es sich bei den Meßdaten aufgrund der starken Inhibierung durch Wasserstoff auch bei geringen Umsatzgraden schon um Integraldaten handelt, kann der limitierende Schritt auch nicht über eine Druckabhängigkeit aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Eine gute Übereinstimmung der gezeigten Modelle bei denen die Oberflächenreaktion limitierend formuliert wurde, deutet jedoch darauf hin, daß es sich vermutlich eben nur um eine Inhibierung und nicht um eine desorptionskontrollierte Reaktion handelt.

## 8.4 Modellübertragbarkeit auf andere Drücke/Verweilzeit/Katalysatorbeladung

Aufgrund der guten Beschreibung der Meßdaten durch die ausgeführten Modelle, die mathematisch gesehen sehr ähnlich sind, wurde auch eine Extrapolation auf andere Meßbedingungen durchgeführt. Dies sollte neben dem Vergleich der Modell- und Meßdaten im Bezug auf die Verweilzeitabhängigkeit klären, ob bestimmte Modelle einen größeren Bereich der Reaktionsbedingungen abdecken können.

So wurden die Modelle zunächst zur Überprüfung auf deren Tauglichkeit auf Meßbedingungen bei einem **Reaktionsdruck** von 6 bar übertragen. Dabei stellte sich zunächst heraus, daß alle hyperbolischen Modelle, deren Modellparameter in vorangegangenen Kapiteln angegeben sind, bis auf eine Abweichung von weniger als 1 % untereinander vergleichbare Umsatzgrade an Methanol vorhersagten. Das Potenzmodell konnte bei sonst ebenfalls guter Übereinstimmung zu den hyperbolischen Modellen hauptsächlich für den Betriebspunkt mit doppeltem Massenstrom an Methanol (vergleiche Abbil-

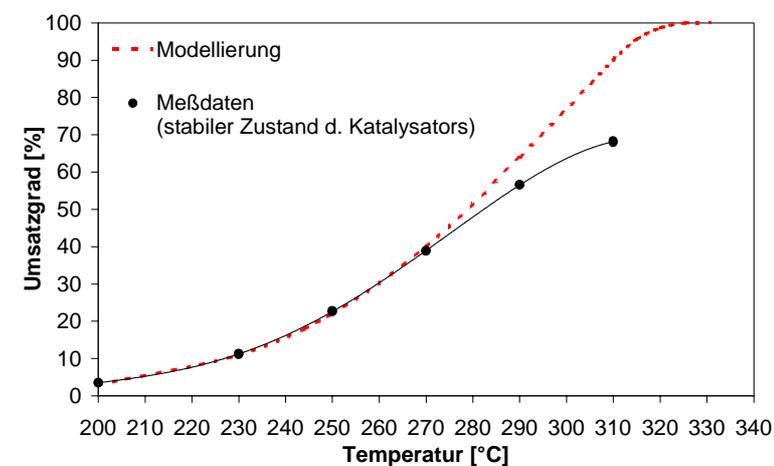
dung 7.15) eine geringfügig bessere Anpassung liefern. Letzterer Vergleich mit Meßdaten ist in Abbildung 8.4 dargestellt.



**Abbildung 8.4:** Vergleich von Umsatzgrad an Methanol nach Potenzmodell und Meßwerten für 6 bar Reaktionsdruck

Aus Betrachtungen zur prozentualen Differenz zwischen Meßwerten und Modellwerten kann angenommen werden, daß es sich bei der offensichtlichen Abweichung um einen systematischen Fehler handelt. Die Differenz beträgt über den gesamten Temperaturbereich etwa 20 % des Meßwertes. Ursachen hierfür könnten in den Umrechnungen von Verweilzeiten auf den höheren Druck (evtl. Realgaseffekte) und die Druckeinstellung bzw. Massendurchflußregelung zu finden sein.

Ein durchaus größerer Schritt in der Druck- und Partialdruckvariation ist die Übertragung des Modells auf Reformierprototypen, deren Beschreibung und Tests in Kapitel 9 dargestellt sind. Da es sich bei den Aktivitätstests der Mikroapparate um Versuche mit geringerer Isothermie im Reaktionsraum handelte, wurde zu der jeweiligen Sollwerteneinstellung der Reaktortemperatur eine mittlere Temperatur im Bauteil ermittelt. Letztere wurde zur Simulation mittels des Potenzmodells, deren Daten in Abbildung 8.5 den Meßwerten gegenübergestellt sind, herangezogen.

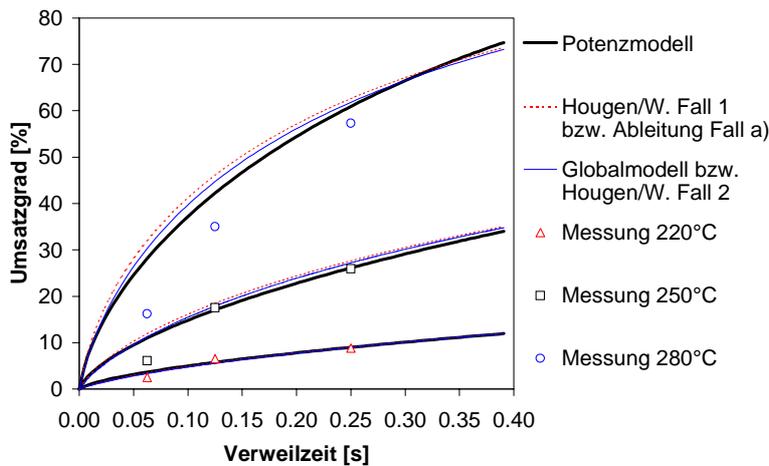


**Abbildung 8.5:** Umsatzgrad an Methanol nach Potenzmodell und Meßwerten für den Reformierprototyp B (siehe Kapitel 9.1.6)

Die Modellwerte, die über einen weiten Bereich bis 270°C sehr zuverlässig den Umsatzgradverlauf des eingefahrenen Katalysators beschreiben, weichen besonders für die

Sollwerte von 290 und 310°C ab. So ist der Wendepunkt der sigmoiden Kurve der Modelldaten höher gelegen als bei den Meßwerten. Die Abweichung ist also dann am größten, wenn der Bereich der temperaturkontrollierten Umsatzgradsteigerung gemäß dem Arrheniusterm verlassen wird und die Inhibierung der Reaktion durch Wasserstoff zum Tragen kommt. Eine vom Modell unabhängige Erklärung für die Abweichung kann jedoch auch bei hohen Reaktionstemperaturen durch das beobachtete größer werdende Temperaturgefälle (siehe Kapitel 9.2.1) sein. Auch eine irreversible Schädigung (bis hin zum Totalausfall) von Katalysatorbereichen am Reaktorausgang durch dort vorliegende Temperaturspitzen wäre denkbar. Diese Teile des Katalysators sind von der Inhibierung durch Wasserstoff besonders betroffen und liefern dennoch bei hohen Reaktionstemperaturen absolut gesehen weit mehr Umsatz als bei niedriger Temperatur. Eine Abweichung zum Modell wäre bei Totalausfall dieser Katalysatorzentren somit bei hohen Reaktionstemperaturen viel deutlicher beobachtbar als bei niedriger Temperatur.

Da die Unterschiede in den Modellwerten bei Anwendung auf andere Reaktionsdrücke nur marginal waren, wurde zusätzlich auch der Verlauf des Umsatzgrades mit Hilfe der **Verweilzeitvariation** durch unterschiedliche Folienlängen simuliert und den Meßwerten aus Kapitel 7.2 gegenübergestellt (Abbildung 8.6). Wegen der sehr guten Übereinstimmung von Modellwerten nach Hougen-Watson Fall 2 und dem Globalmodell wurde nur ein Datensatz der beiden Modelle zur Darstellung ausgewählt.

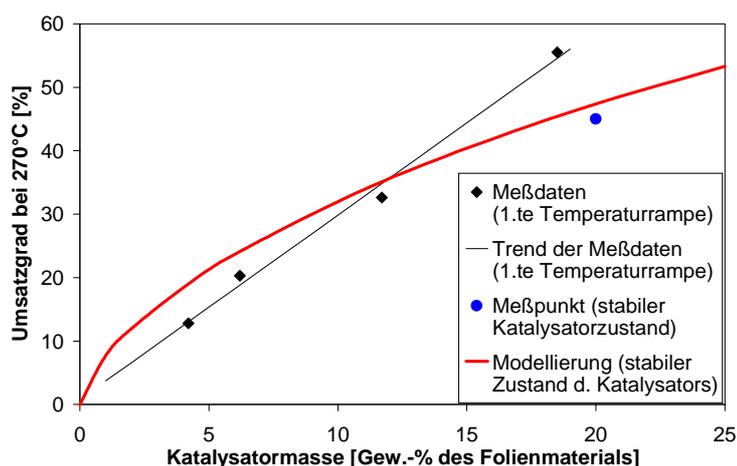


**Abbildung 8.6:** Umsatzgrad an Methanol nach Potenzmodell und Meßwerten für unterschiedliche Verweilzeiten; Messung anhand unterschiedlicher Folienlängen

Offensichtlich liegen die Meßwerte im Rahmen der Meßgenauigkeit für die höheren Verweilzeiten sehr nahe an allen Modellwerten. Die Anpassung mit Hilfe des Potenzmodelles trägt den Meßwerten wieder am besten Rechnung. Lediglich die Meßwerte bei einer Verweilzeit von 0,0625 s weichen von den Modellwerten deutlich ab. Da die Krümmung des Meßwertverlaufs jedoch so stark ist, daß kein Nulldurchgang zu erwarten ist, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um einen experimentellen Fehler handeln kann. Wie in Kapitel 4.8 bereits ausführlich diskutiert, ist ein Bypass bis zu 17 % an den Folien denkbar. Da sich der Folienhalter während seines Einsatzes zu den Katalysatoruntersuchungen leicht verzogen hatte und die Passung des Gesamtsystems für die Maximallänge der Folien von 64 mm optimiert war, ist eine Vergrößerung des Volumenstromes im Bypass für das 16 mm lange Folienpaar nicht abwegig. Auch die überlagerte Desaktivierung des Katalysators entsprechend dem geringeren Gesamtgewicht (vergleiche Abbildung 6.5) während der Messung könnte zu

einem geringeren Umsatzgrad bei kürzeren Folien führen. Darüber hinaus könnte es eine inaktiven Randzone (Induktionslänge/-zeit) des Katalysators am Gaseintritt in die Mikrokanäle geben, denn die Kurvenform der Modellwerte paßt sehr gut zu den Meßdaten. Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß fast nur auf den ersten Millimetern die Zersetzung Methanols zu CO erfolgt (siehe Kapitel 7) könnte theoretisch eine Konkurrenz beider Reaktionen an PdZn-Zentren zu dieser Induktionslänge/-zeit führen. Diese Vermutung ist jedoch sehr gewagt, da entsprechende Meßergebnisse aus experimentellen Gründen nicht zugänglich waren.

Schließlich wurden noch Versuche mit Hilfe des Potenzmodells simuliert, die in Kapitel 6.1.2 zur Überprüfung auf Limitierung durch Porendiffusion mittels unterschiedlicher **Katalysatorbeladung** herangezogen wurden. Dabei wurde für die Simulation die Variation der Effektivgeschwindigkeit durch die unterschiedliche Katalysatorschichtdicke zunächst vernachlässigt. Für die Diskussion der Abbildung 8.7 muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den Meßwerten fast ausschließlich um Daten aus dem ersten Aufheizzyklus der Aktivitätsuntersuchung im Anschluß an die Katalysatorpräparation handelt, während die Simulation aber bereits von dem stabilen Katalysatorzustand ausgeht.



**Abbildung 8.7:** Umsatzgrad an Methanol nach Potenzmodell und Meßwerten für unterschiedliche Katalysatorbeladungen der Mikrostrukturfolie

Nach der Simulation sollen die Meßdaten auf einer Kurvenlinie, nicht aber auf einer Geraden liegen. Da diese Krümmung unter Einbeziehung des Verweilzeiteffektes durch die Schichtdicke im Kanal sogar noch einmal leicht verstärkt werden würde, muß über die Belastbarkeit der Meßdaten diskutiert werden. Erneut können für diese experimentellen Daten die Passung der Folien und die überlagerte Katalysatordesaktivierung weitreichende Folgen haben. So verstärkt sich die Desaktivierung mit sinkendem Katalysatoranteil (siehe Abbildung 6.5) und auch das Spiel zwischen den Folien nimmt zu. Letzteres ist auf einen geringer werdenden Auftrag an Katalysator auf den Stegoberflächen mit fallendem Gewichtsanteil an Katalysator zurückzuführen. Beide Effekte vermindern den effektiv gemessenen Umsatzgrad mit geringer werdender Schichtdicke. Die Einbeziehung des modellierten Meßwertes (am stabilen Katalysator) für 20 Gew.-% Katalysator läßt unter beiden Effekten der Desaktivierungsneigung eine stärkere Bedeutung für die festgestellte Abweichung zukommen. So wird der Eindruck erweckt, daß zusammen mit den drei Umsatzgradwerten der geringsten Katalysatorbeladung (und damit schnellerer Deaktivierung) und dem Wert des stabilen Katalysators die Modellkurve angenähert wird.

**Zusammenfassend** ist eine Übertragbarkeit der Modellierung auf andere Betriebszustände gut. Experimentelle Umstände (Bypass und überlagerte Desaktivierung), die trotz aller Sorgfalt nicht vorherzusehen waren, können die Abweichungen im Bereich der Untersuchungen zur Verweilzeitvariation und der Katalysatorbeladung erklären. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Modellen ist auch im Bereich der Extrapolation marginal.

# Kapitel 9

## Mikrostrukturapparate

Dieses abschließende Kapitel beschäftigt sich mit der Umsetzung der vorangegangenen Untersuchungen der Methanol-Dampf Reformierung auf Mikrostrukturfolien in Form von Reaktoren mit größerer Leistung. Dabei werden unter anderem auch die Beheizungsvarianten und die technische Machbarkeit sowie Ergebnisse mit Labormodulen diskutiert.

### 9.1 Vorüberlegungen

Zunächst wurden einige Vorüberlegungen zu interessanten Gesichtspunkten wie Beheizung, Materialwahl und Größenabschätzung sowie daraus resultierenden Aufheizverhalten und Temperaturverteilungen beim Scale-Up angestellt. Als Katalysator wurde wegen der besseren Langzeitaktivität und Stabilität gegenüber äußeren Einflußgrößen, wie z.B. lokale Überhitzung das PdZn-System ausgewählt.

#### 9.1.1 Beheizungsvarianten

Folgende Ansätze zur Bereitstellung der Reaktionswärme zur Methanolreformierung unter Berücksichtigung der Mikrostruktur können wie folgt formuliert werden und werden teilweise für konventionelle Systeme in der Literatur vorgeschlagen:

1. Elektrische Beheizung (im Labor)
2. Zusatz von Sauerstoff zum Reaktionsgemisch („Autotherme Reformierung“) [107]
3. Vorangehende Überhitzung durch teilweise Oxidation unter Zugabe von Sauerstoff an einem Oxidationskatalysator [109], [115], [16], [116], [117]
4. Katalytische Oxidation der Anodenabgase bzw. Oxidation von Methanol im Anfahrzyklus in getrennten Reaktionsräumen und Wärmekopplung über Fluide [118], [36]
5. Katalytische Oxidation der Anodenabgase bzw. Oxidation von Methanol im Anfahrzyklus in benachbarten Reaktionsräumen [119], [18], [120], [121] (vergleichbare Entwicklung mit Methanreformierung [122], [123], [124])

Die **elektrische Heizung** kann durch die extrem schlechte Effizienz bezogen auf ein mobiles System, wie es in Kapitel 2.3 beschrieben ist, nur eine Lösung für Labormodule sein.

Die Variante der Wärmegewinnung durch die, fälschlicherweise, als „**Autotherme Reformierung**“ bezeichnete Methode, dem Reaktionsgemisch  $O_2$  beizumischen, ist sehr ineffektiv, da die Kupfer- und Palladium-Katalysatoren sich als wenig aktiv bezüglich der Oxidation von Methanol erweisen. Eine Zumengung von Oxidationskatalysator kann die Kaltstartfähigkeit erhöhen [125] (wenige Minuten bis zur vollen Leistung). Im Hinblick auf die Wärmeübertragungsvorteile der Mikrostruktur ist eine solche Beheizungsvariante dennoch denkbar, denn Wärme wird in axialer Richtung (Reaktionskoordinate) von Zonen mit überwiegender Oxidation zu Zonen mit überwiegend ablaufender Reformierung transportiert. Die Katalysatorbelastung und damit möglicherweise schnellere Alterung des Katalysators sowie lange Aufheizzeiten beim Anfahren des Reaktors sprechen aber gegen diese Variante. Auch der an Kupferkatalysatoren [107] beschriebene Effekt verminderter CO-Mengen konnte auf das aus Stabilitätsgründen bevorzugte Palladiumsystem nicht übertragen werden. Dies kann unter Umständen daran liegen, daß Kupfer ein aktiverer Katalysator zur Wassergasreaktion als PdZn ist, so daß bei dem deutlich von der isothermen Fahrweise abweichenden Verfahren [107] besonders am Reaktorausgang eine Reaktion des CO zu  $CO_2$  denkbar wäre. Auch könnte die beschriebene vermehrte Wasserstoffbildung nicht nur durch eine vermehrte Anzahl an Cu(I)-Spezies, sondern durch freiwerdende Wärme besonders am Anfang des Katalysatorbettes [107] hervorgerufen worden sein. Ob eine Stabilisierung des PdZn-Systems bei derart großen Sauerstoffmengen im Langzeitbetrieb noch gegeben wäre, kann nicht beantwortet werden.

Eine **Vorschaltung von Oxidationskatalysatoren** ist als Alternative wegen der schlecht kontrollierbaren Wärmeübertragung ebenfalls inakzeptabel, auch wenn die Reformierung auf diese Art aus dem Kaltstart möglich ist. Die Zeit, die für die Aufheizung des Reaktors benötigt wird, ist meist durch die hohe Wärmeabfuhr über eine nachgelagerte Reaktion von Methanol/Wasser sehr groß (mehrere Minuten [109]). Der Temperaturgradient entlang des Oxidations- als auch des Reformerkatalysatorbettes ([109], [115]) sowie die Katalysatorbelastung ist meist noch höher als bei dem „autothermen“ Verfahren.

Am günstigsten erscheint die räumlich getrennte katalytische Verbrennung (auch zeitlich oder räumlich kombiniert mit homogener Verbrennung) in den letzten beiden Beheizungsvarianten. Dabei sind im Falle der **Verwendung von Wärmeträgermedien** drei Varianten denkbar:

- Wärmeübertragung durch Gas (speziell Luft aus Gründen der Verfügbarkeit im mobilen System)
- Wärmeübertragung durch flüssige Medien (Öle)
- Wärmeübertragung durch Kondensation (Wasser)

Um eine sinnvolle Variante der Wärmeübertragung durch Fluide zu finden, muß an dieser Stelle zunächst der dazu benötigte Massen- und Volumenstrom für den

stationären Vollastbetrieb abgeschätzt werden. Dabei wurde die maximal freiwerdende Energie bei der Verbrennung des Anodenabgases (siehe auch Kapitel 2.3) für das 30 kW-Brennstoffzellensystem zu 10.5 kW herangezogen, für die bei einem Luftverhältnis von 1.1 ein Bedarf an  $12.4 \text{ m}_N^3/\text{h}$  Verbrennungsluft besteht. Für eine äquivalente Heizleistung mit den Edukten Methanol und Luft bei  $80^\circ\text{C}$  Eintrittstemperatur in den Brenner und  $300^\circ\text{C}$  Abgastemperatur wäre ein Massenstrom Methanol von  $2.0 \text{ kg/h}$  und eine Luftmenge von nur  $9.2 \text{ m}_N^3/\text{h}$  nötig.

Bei einem Wärmetausch mit Luft wird aus Gründen der geringen Wärmekapazität ein sehr hoher Volumenstrom von  $11.8 \text{ m}_N^3/\text{min}$  benötigt. Dabei wurde eine Aufheizung des Wärmeträgermediums von  $250^\circ\text{C}$  auf  $290^\circ\text{C}$  angenommen. Eine geringere Eintrittstemperatur bzw. größere Temperaturdifferenz ist aus Gründen des Reformerbetriebes nicht zulässig. Bei einer Verweilzeit des Anodenabgases im Katalytbrenner von realistischen  $10 \text{ ms}$  ( $1 \text{ bar}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ) und einer Kanaldimension von  $100 \mu\text{m}$  (Höhe)  $\times$   $250 \mu\text{m}$  (Breite) sowie der Voraussetzung, daß ein Kreuzstromwärmetauscher mit gleich langen Passagen von  $5 \text{ cm}$  vorliegt, müßte die reale Geschwindigkeit in den Kanälen  $53 \text{ m/s}$  ( $1 \text{ bar}$ ,  $270^\circ\text{C}$ ) betragen. Dies erscheint aus technischer und wirtschaftlicher Sicht bei Normaldruck unrealistisch. Die Kanalhöhe der Wärmeträgerpassage müßte mindestens auf  $0.5 \text{ mm}$  vergrößert werden, um eine realisierbare Gasgeschwindigkeit von  $10 \text{ m/s}$  zu erhalten (Druckverlust immer noch  $0.5 \text{ bar}$ ). Dabei wäre die Erreichung der Wärmeübertragungsleistung jedoch in Frage gestellt. Ganz prinzipiell ist darüber hinaus aufgrund des Hot-Spots bei der Totaloxidation eine schnelle Desaktivierung des Katalysators und hohe Thermospannung im mikrostrukturierten Katalytbrenner die Folge, so daß Luft als Übertragungsmedium ausscheidet.

Die Verwendung von Öl als Wärmeträger ist demgegenüber wesentlich realistischer, da z.B. bei Verwendung von Dowtherm LF der Firma *Dowtherm Inc.* ein Massenstrom von nur  $6.4 \text{ kg/min}$  bzw. ein Volumenstrom von  $8.1 \text{ l/min}$  benötigt würde (ausreichender Wärmeübergang und  $\Delta T = 40^\circ\text{C}$  vorausgesetzt). Die elektrische Leistung unter Berücksichtigung eines Liefergrades der Pumpe von  $0.9$  und einem Wirkungsgrad von  $0.9$  ohne Reibverluste beträgt bei diesem synthetischen Öl lediglich  $4 \text{ Watt}$  im Vollastbereich. Dabei geht ein großzügig angesetzter Differenzdruck von  $0.2 \text{ bar}$  ein.

Bei einer Kühlung des Katalytbrenners mit Wärmeträgeröl wäre beim Kaltstart zu beachten, daß ein geringerer Fluß im Vergleich zum Dauerbetrieb notwendig ist, da die Totaloxidation von Methanol verlöschen kann. Außerdem müßten für den Anfahrvorgang bei einer Umgebungstemperatur von beispielsweise  $-20^\circ\text{C}$  und damit verbundenen Viskosität des Öls von  $42.0 \text{ mPas}$  ein Differenzdruck von  $0.6 \text{ bar}$  im Brenner berücksichtigt werden. Dies gilt für die wie oben angegebenen Kanaldimensionen von  $100 \mu\text{m}$  Steghöhe (in beiden Passagen) sowie den gleichen Annahmen für die Reaktionsbedingungen im Brenner (resultierende Ölgeschwindigkeit von  $0.02 \text{ m/s}$ ).

Apparativ ist außerdem zu beachten, daß ein Systemdruck von etwa  $2 \text{ bar}$  absolut auf der Ölförderung anliegen muß, da bei  $300^\circ\text{C}$  ein Dampfdruck des Thermoöls von  $1.7 \text{ bar}$  angegeben wird. Zur Umwälzung des heißen Thermoöls würden sich Zahnradpumpen mit Magnetkupplung, z.B. Maag Hydrolub 22/28 eignen.

Die Einbringung der Energie ins System über die Verdampfung von Wasser im Katalytbrenner und Kondensation im Reformer könnte als Naturumlauf von Wasser [126]

(Verwendung im konventionellen System erprobt) oder durch die Zwangsumwälzung des flüssigen Wassers geschehen. Beim Naturumlauf wäre jedoch eine Evaluierungsphase mit Mikrostrukturwärmetauschern notwendig, da nicht geklärt ist, welche Auswirkungen Ablagerungen sowie Pulsationen, die bei der Verdampfung auftreten können, auf den Naturumlauf haben können. Ein ganz allgemeiner Nachteil ist aber der hohe Dampfdruck von Wasser bei Temperaturen im Bereich 250-300°C. Die Abdichtung der Passagen gegeneinander muß also mindestens einer Dauerbelastung von 86 bar standhalten.

Die **direkte Kopplung von Reformierung und katalytischer Verbrennung** ist sicherlich die eleganteste der vier Varianten und wird unter anderem von Daimler-Chrysler verfolgt [18]. Dies hätte den Vorteil, daß kein Wärmeübertragungsmedium aufgeheizt und umgepumpt werden muß. Dazu sind jedoch die umfangreichsten Untersuchungen notwendig. Zum einen müssen die Temperaturverläufe bzw. Wärmebedarf und -erzeugung in den einzelnen Passagen vermessen werden. Anhand dieser Ergebnisse muß eine Abstimmung der beiden Reaktionszonen erfolgen, damit keine Temperaturen oberhalb 300°C und unterhalb 250°C auftreten. Dies kann besonders schwierig werden, da die Reaktionsgeschwindigkeiten stark unterschiedlich sind. Die Oxidation muß ebenso wie die Reformierung genauer untersucht werden, da Hot-Spot-Bildung ([109], [115]), Zünddauer sowie Abgaszusammensetzung ebenfalls stark von der Katalysatorpräparation abhängen.

Darüber hinaus ist der Anfahrzustand kritisch, denn solange noch keine Reformierung möglich ist, können in den Zonen, die im Dauerbetrieb stark Energie verbrauchen, starke Übertemperaturen auftreten, die den Reformierungskatalysator schädigen. Das Erreichen der Zündtemperatur wird durch erhöhte Wärmeabfuhr an das Gesamtsystem ebenfalls verzögert.

Schließlich sind aufgrund von Desaktivierung sowohl des Oxidations- als auch des Reformierungskatalysators ein Auseinanderlaufen der Zonen hohen Energiebedarfes bzw. -erzeugung denkbar.

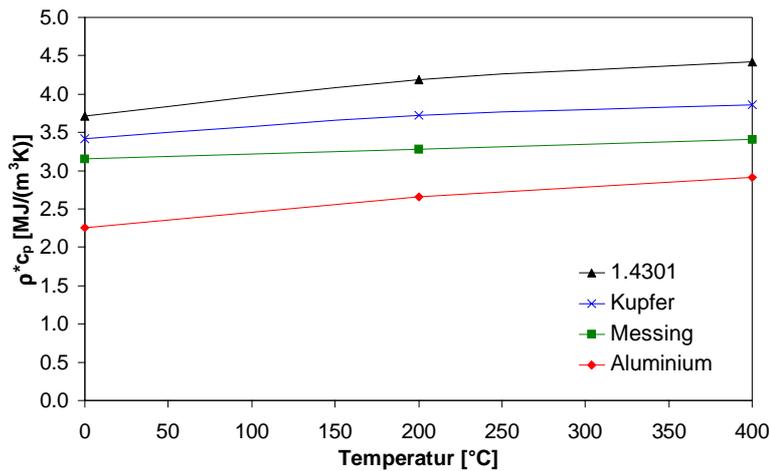
Eine Vergrößerung der Wärmekapazität des Reformers durch wärmeverteilende Zwischenschichten zum Zwecke der Temperaturvergleichmäßigung wird sich nachteilig auswirken, da der Aufheizvorgang bereits sehr viel Energie verbraucht und so Kurzstreckenfahrten unrentabel werden. Wärmekapazität und -leitfähigkeit sind natürlich auch eine Funktion des Materials und werden im folgenden Unterpunkt behandelt.

Schließlich sollte bei **allen Beheizungsvarianten** bedacht werden, daß der Gesamtwirkungsgrad der Beheizung zur Energieerzeugung, angefangen von der Verbrennung von Methanol über die Verbrennung von nicht umgesetztem Wasserstoff (aus der PEMFC) zur Ausnutzung gewonnener elektrischer Energie fällt.

### 9.1.2 Materialwahl

Aus Sicht der Verarbeitbarkeit, Verfügbarkeit und Beschichtbarkeit des Materials in Form dünner Folien eignen sich prinzipiell Edelstahl, Kupfer, Messing und Aluminiumlegierungen. Den Verlauf der Wärmespeicherkapazität pro Volumen  $c_P \cdot \rho$  über der Temperatur dieser Materialien (Berechnung nach  $c_P$  und  $\rho$  aus [127]) ist in Abbildung 9.1 dargestellt.

Dabei zeigt sich, daß Aluminium das geeignetste Material ist, um eine schnelle Aufhei-



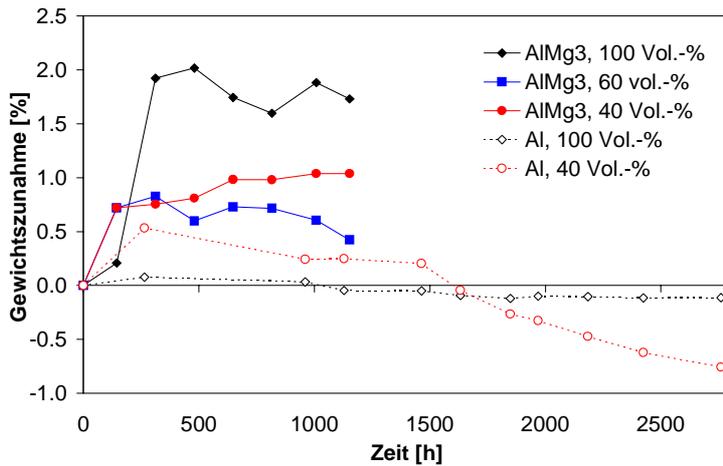
**Abbildung 9.1:** Wärmespeicherkapazität pro Volumen  $\rho^*c_P$  von mikrostrukturierbaren Materialien in Abhängigkeit der Temperatur

zung zu gewährleisten. Zudem ist nach Tabelle 9.1 Aluminium auch eines der günstigsten Materialien nach Kupfer zur Vergleichmäßigung der Temperatur im Falle von Temperaturinhomogenitäten, z.B. bei gekoppelter katalytischer Beheizung.

Material	$\lambda$ [W/(mK)]
1.4301 (Edelstahl)	15
Kupfer	401
Messing	115
Aluminium	236

**Tabelle 9.1:** Wärmeleitfähigkeit der in Abbildung 9.1 dargestellten Materialien bei Raumtemperatur

Wegen der Korrosionseigenschaften von Aluminium ist für den Bau von realen mikrostrukturierten Reformern allerdings die Verwendung einer magnesiumreichen Aluminiumlegierung, wie z.B. AlMg3, die Eloxierung von Aluminium oder die Vernickelung von Aluminium angezeigt (siehe auch [31],[29],[128],[33],[129]). Aufgrund der besseren Erfahrungen mit der Diffusionsschweißung von AlMg3 gegenüber Reinaluminium wurde im Laufe dieser Arbeit dieses Material für den Reaktorbau bevorzugt. Eine Vernickelung wurde aus Gründen der Nebenreaktionen an Nickel zu CO und H<sub>2</sub> nicht in Betracht gezogen. Eine Eloxierung - auch des AlMg3 - vor einer Beschichtung mit Reformierkatalysator ist machbar [55] und erhöht sogar die Haftfestigkeit des Katalysators durch den oxidischen Untergrund. Versuche zur Korrosion an AlMg3-Folien unter kochenden Methanol-Wasser Mischungen zeigten (im Gegensatz zu reinem Aluminium, bei dem eine zusätzliche Kantenrundung auftrat) keine Abtragungen, so daß eine Eloxierung nicht zwingend notwendig ist (siehe Abbildung 9.2). Die Gewichtszunahme sowohl der Al- als auch AlMg3-Folienstücke zu Anfang der Behandlung wurde optisch mittels Lichtmikroskopie auf die Bildung von diversen Oberflächenverbindungen zurückgeführt. Vor allem in wässrigen Lösungen ergab sich eine Verdickung der Oxidschicht. Bei AlMg3-Proben wurden zusätzlich Verfärbungen der Oxidschicht durch Organika bemerkt, die die vermehrte Massenzunahme erklären können. Eine thermogravimetrische Bestimmung des Anteils an Organika war aus Gründen der Limitierung durch den Schmelzpunkt des Aluminiums und die gleichzeitig auftretende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung nicht möglich.



**Abbildung 9.2:** Korrosion in Methanol; Gewichtszunahme Al bzw. AlMg3-Folien über die Dauer der Behandlung in kochenden Methanol-Wasser Mischungen

### 9.1.3 Größenabschätzung

Die erste Berechnung der Reformerrgröße, die hier behandelt wird, basiert auf Literaturangaben [130], denn die Aktivität des Reformerkatalysators unter reinem Methanol-Wasser-Gemisch und der Einfluß des Fügens und Adaptierens nach der Beschichtung bzw. auch nachträglicher Beschichtung im gefertigten Zustand waren zunächst nicht unmittelbar vorherzusehen. Modellgrenzen, Skalierfehler durch inhomogene Beschichtung und Temperatureffekte bei einer nachträglichen Anschweißung der Adapter (Schädigung des Katalysators) wären denkbar.

Die Größe des Reformerkatalysators für 30 kW Antriebsleistung ( $20 \text{ m}_N^3/\text{h H}_2$ ) wird bei einem Systemdruck von 4.8 bar mit einem Leerraumvolumen von 2 Litern bzw. bei Sicherheit wegen Katalysatordeaktivierung von 4 Litern (5 kg Katalysator) angegeben [130]. Für einen Prototypen für eine Systemleistung von  $200 \text{ W}_{el}$  würden also, ebenfalls mit Sicherheit,  $26.7 \text{ cm}^3$  Kanalvolumen und 33 g Katalysator benötigt.

Eine Überschlagsrechnung aus den Daten der Katalysatorpräparation aus Kapitel 6 mit Palladiumkatalysatoren für die Reaktorleistung von  $200 \text{ W}_{el}$  ergibt einen Kanalvolumenbedarf von  $23.4 \text{ cm}^3$  und eine Katalysatormenge von 18.7 g, da 2 Folien der Standardgeometrie unter Annahme von 100 % Umsatzgrad bei Standardbedingungen eine Systemleistung von  $0.82 \text{ W}$  bedeuten. Diese einfache Überschlagsrechnung erschien insbesondere deswegen zulässig, da nur mit einer sehr geringen Steigerung des Stoffmengenumsatzes bei gleichzeitiger Verweilzeit- und Partialdruckerhöhung gegenüber den Bedingungen im Katalysortestsystem gerechnet werden konnte (siehe Kapitel 7).

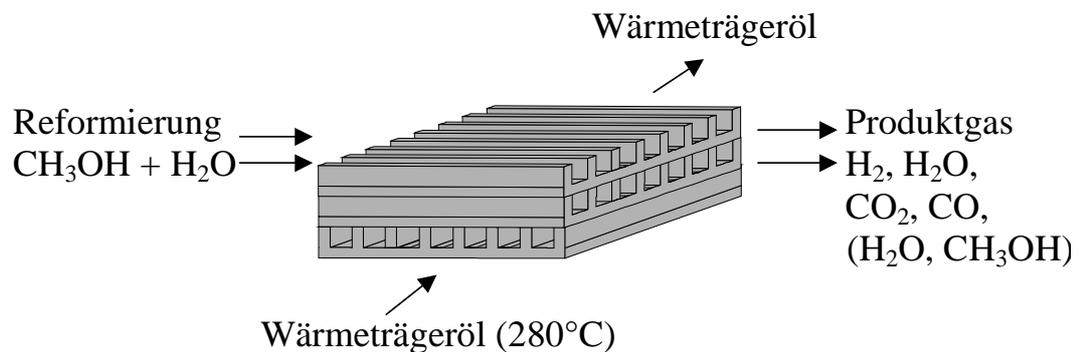
Ein Scale-Up über die aus Kapitel 8 gewonnenen Parameter wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt, da diese zum Zeitpunkt des Reaktorbaus noch nicht vorlagen. Ein Vergleich mit den Modelldaten findet sich in Kapitel 8.4.

### 9.1.4 Aufheizverhalten

Zum Aufheizverhalten eines mikrostrukturierten Reformers wurde ein Reaktorsystem betrachtet, welches aus Gründen der enormen Größe eines derartigen Bauteils aus AlMg3 mit Rechtecksquerschnitt (durch mechanische Bearbeitung) der Kanäle versehen ist (bessere Volumenausnutzung der Folie; siehe Kapitel 2.6.1). Die Stege/Restbodendicke/Kanaltiefe/Kanalbreite wurde dabei entsprechend der auch für die

Katalysatorortests verwendeten Standardgeometrie gewählt, da  $50\ \mu\text{m}$  Stegbreite und Bodenstärke das Minimum für die Fügbarkeit des Reaktors darstellte. Damit sind gleichzeitig eine maximale Kanalbreite und eine Tiefe von ebenfalls  $100\ \mu\text{m}$  wieder aus Füge- bzw. Stabilitätsgründen gegeben. Zusammen genommen ergeben außerdem diese Werte eine maximale Oberfläche für die Katalysatorbeschichtung bei gleichzeitig minimaler (praxisnaher) Eintrittsöffnung zur Beschichtung nach dem Fügen.

Aufgrund der enormen Wärmeübertragungsleistungen der Mikrostruktur und des geringen Wärmewiderstandes in der Metallstruktur wurde im Vorgriff auf Kapitel 9.1.5 außerdem die Annahme gemacht, daß sich jeweils eine Heizebene und zwei Reformerebenen zur Gewichtsersparnis abwechseln (siehe Abbildung 9.3).



**Abbildung 9.3:** Schematischer Aufbau von Wärmezufuhrpassagen und Reaktorpassagen (Kreuzstrom) für die Bestimmung des Aufheizverhaltens

Mit Hilfe des durchschnittlichen Wärmeleitungsabstandes  $s$  für dieses System und des Wärmeleitungskoeffizienten  $\lambda$  ergeben sich Werte für  $\lambda/s$  bei AlMg3 mit  $1.17\ \text{MW}/(\text{m}^2\text{K})$ . Die Beheizung des Reformers erfolgt im Modell durch das Thermoöl Dowtherm LF (Dichte- und Viskositätsdaten in Abhängigkeit der Temperatur nach [127]). Für die gewählte Länge der Wärmetauschpassage von  $5\ \text{cm}$  (Kompromiß zwischen möglichst kurzer Aufheizzeit, geringem  $\Delta p$  und vernachlässigbarer Einlaufströmung von  $0.5\ \text{cm}$  bei der Wärmezufuhr) ergibt sich bis zu einer Geschwindigkeit von  $0.5\ \text{m/s}$  keine nennenswerte Abhängigkeit der Wärmeübertragungseigenschaften von der Strömungsgeschwindigkeit. Oberhalb von  $0.5\ \text{m/s}$  wäre der Druckverlust beim Kaltstart zu hoch. Wenn die mittlere Geschwindigkeit beispielsweise bei  $0.1\ \text{m/s}$  liegt, würde  $\Delta p$  bei  $-20^\circ\text{C}$  etwa  $6\ \text{bar}$  im Reformer betragen und der  $\alpha_{fl.}$ -Wert (konvektiver Wärmeübergangskoeffizient) in Abhängigkeit der Temperatur  $3400$  bis  $5300\ \text{W}/(\text{m}^2\text{K})$  sein. Ein Temperaturgradient zwischen den beiden Reformerebenen ist also (Biot-Zahl  $Bi < 0.1$ ) bei der gegebenen Anordnung auszuschließen.

Für das weitere Vorgehen bei der Berechnung der Aufheizdauer wurden außerdem folgende Annahmen getroffen:

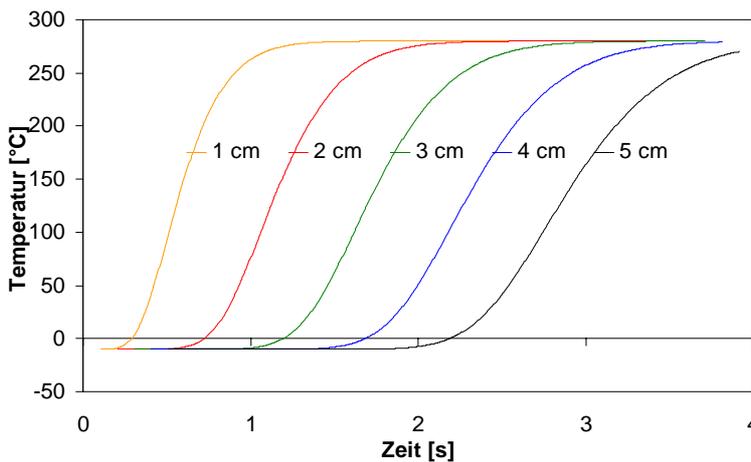
- Die Temperatur des Thermoöls beträgt am Eingang der Passage  $280^\circ\text{C}$  .
- Die Temperatur des Reformers beträgt zu Anfang  $-10^\circ\text{C}$  .
- Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeübertragung wird berücksichtigt.

- Die Volumenausdehnung und damit Geschwindigkeitsänderung des Thermoöls wird vernachlässigt, da die Änderung kleiner als 20 % ist.
- Zur Berechnung wird ein Einzelkanal mit der durchschnittlichen zu erheizenden Masse und der dazugehörigen Wärmetauschfläche herangezogen.
- Die Unterteilung des Kanals erfolgt in 100 Einzelemente, die jeweils mit einem quasistationären Wärmeübergang in wiederum 100 Zeitintervallschritten berechnet werden (siehe Gleichung 9.1 zur übertragenen Wärme).
- Die Wärmeleitung im Thermoöl entlang des Kanals wird vernachlässigt.
- Das Abbruchkriterium ist 270°C Reformertemperatur am Ölaustritt.

Eine weitere wichtige Voraussetzung, die in späteren Abschnitten (z.B. 9.1.5) noch mehrfach zur Diskussion steht, jedoch für die Berechenbarkeit der Aufheizdauer mit Gleichung 9.1 benötigt wird, ist die Vernachlässigung der Wärmeleitung im Reformermaterial entlang des Kanals des Heizmediums (x-Koordinate).

$$\begin{aligned}
 Q(t, T, x) &= \alpha_{fl.}(T) \Delta A (\overline{T_{Fluid}(t, x)} - \overline{T_{Wand}(t, x)}) e^{-Bi\tau G} \Delta t = \\
 &= \alpha_{fl.}(T) \Delta A (\overline{T_{Fluid}(t, x)} - \overline{T_{Wand}(t, x)}) e^{-\frac{\alpha_{fl.}(T) a(T)}{\lambda_{fest}(T)} \Delta t \frac{\Delta A}{\Delta V}} \Delta t
 \end{aligned}
 \tag{9.1}$$

Es ergibt sich eine Aufheizdauer des Reformers von 3.9 s und ein Temperaturverlauf entsprechend Abbildung 9.4.



**Abbildung 9.4:** Temperaturverläufe der Metallstruktur an ausgewählten Stellen in Flußrichtung des Öls (x-Koordinate) in Abhängigkeit der Zeit bei der Aufheizung mit Thermoöl; Ölgeschwindigkeit 0.1 m/s

Wenn die Wärmetauschpassage wie im Modell 5 cm lang sein soll, dann sollte an dieser Stelle auch eine Betrachtung der übrigen Geometrie in Anlehnung an Kapitel 9.1.3, z.B. für die Literaturdaten [130] zur Überprüfung auf Realisierbarkeit eines solchen Systems erfolgen. Bei dem gegebenen Reaktionsvolumen von 4 l für 30 kW Systemleistung und der wie oben formulierten Geometrie müssen 9 l inklusive des Folienmaterials und

damit 13.5 l mit Beheizung für den Reformier veranschlagt werden. Bei einer gewählten Höhe von 40 cm ergeben sich 67.5 cm Länge. Die Gesamtmasse ist dann ohne Beschichtung 20.3 kg. Die bis zum Ende der Aufheizung zur Verfügung zu stellende Wärmeleistung beträgt aufgrund der Verluste bei Austritt noch warmen Öls 8795 kW (etwa das Doppelte der Wärme, die tatsächlich zur Aufheizung der Struktur genutzt wird). Dies entspricht einem Heizwert von 465 g Methanol (stöchiometrisch verbrannt mit 2.1 m<sup>3</sup> Luft). Bei einem gedachten Wärmestrom, wie er bei der Verbrennung des Anodenabgases von einem Katalytbrenner generiert wird, benötigt die Bereitstellung der Wärme etwa 838 s. Da dies zu lange ist, wäre es denkbar, den Reformier in kleinere Teilsysteme zu gliedern. Bei einer Unterteilung in 4 Systeme ist mit einem Katalytbrenner von 100 kW thermischer Leistung eine Aufheizdauer eines Einzelsystems in 22 s möglich. Nach diesen 22 s stehen so bereits volle 7,5 kW, z.B. zum Ausparken zur Verfügung. Ab dem Zeitpunkt, ab dem der erste Reformier auf Temperatur ist, kann das nächste Teilsystem mit Energie versorgt werden, bis nach etwas mehr als einer Minute die volle Leistung zur Verfügung steht.

### 9.1.5 Temperaturverteilungen

Bei der Auslegung von Prototypen sind über die Aufheizdauer hinaus auch Temperaturgradienten im Bauteil, die durch die Dicke der Katalysatorschicht oder durch Paarung einer unterschiedlichen Anzahl Beheizungsebenen mit Reformierungsebenen entstehen können von Interesse, da sowohl Schichtdicken als auch die Einsparung von Beheizungsebenen den Reaktionsvolumenanteil vergrößern können. Eine Reduktion des Gesamtvolumens wäre die logische Folge.

Für die **Wärmeleitung in der Schicht** können Modelle zur Wärmeübertragung in Schüttungen, wie z.B. nach Zehner, Bauer und Schlünder [127] verwendet werden. Mit einigen Vernachlässigungen bezüglich der sekundären Faktoren wie Gasdruckeinfluß, Wärmeübergang durch Strahlungswärme sowie Partikelabflachungen, wobei bei letzterem der Wärmetransport prinzipiell erhöht wird, gilt das Modell in erster Näherung auch für gesinterte Schüttungen wie bei den eingesetzten Nanopartikeln der Fall. So wird lediglich ein geringfügig zu hoher Temperaturgradient abgeschätzt. Das Modell basiert auf den Parametern der bezogenen Wärmeleitfähigkeit der Schüttung  $k_{bed}$

$$k_{bed} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_{fl.}} \quad (9.2)$$

mit der Abhängigkeit von der Porosität der Einzelzelle der Schüttung  $\psi$ , die in erster

Näherung gleich der Schüttungsporosität  $\epsilon$  ist,

$$k_{bed} = 1 - \sqrt{1 - \psi} + \sqrt{1 - \psi} k_C \quad (9.3)$$

und

$$k_C = \frac{2}{N} \left( \frac{B}{N^2} \frac{k_P - 1}{k_P} \ln \frac{k_P}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad (9.4)$$

sowie

$$N = 1 - \left( \frac{B}{k_P} \right), \quad (9.5)$$

wobei wieder

$$k_C = \frac{\lambda_C}{\lambda_{fl.}} \quad (9.6)$$

mit Verformungsparameter B

$$B = C_f \left( \frac{1 - \psi}{\psi} \right)^{\left( \frac{10}{9} \right)} \quad (9.7)$$

und

$$k_P = \frac{\lambda_P}{\lambda_{fl.}} \quad (9.8)$$

$$(9.9)$$

ist. Der Formfaktor der Partikel  $C_f$  ist für mono- und polydisperse Schüttungen unter Annahme kugelförmiger Partikel 1.25.

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{WS}$  Wand-Schüttung läßt sich wieder unter Vernachlässigung der Strahlungswärme wie folgt berechnen:

$$\alpha_{WS} = \varphi_W \alpha_{WP} \quad (9.10)$$

wobei im allgemeinen der Berührungsanteil der Partikel mit der Oberfläche  $\varphi_W$  mit 0.8 angenommen wird und der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der tatsächlichen Partikeloberfläche und der Wand  $\alpha_{WP}$  nach der Gleichung

$$\alpha_{WP} = \frac{4\lambda_{fl.}}{d_P} \left[ \left( 1 + \frac{2(l + \delta)}{d_P} \right) \ln \left( 1 + \frac{d_P}{2(l + \delta)} \right) - 1 \right] \quad (9.11)$$

berechnet wird. Für Nanopartikel ist  $\delta = 0$  (Rauigkeit der Partikel) anzunehmen und die freie Weglänge  $\lambda_m$  der Gasmoleküle nach

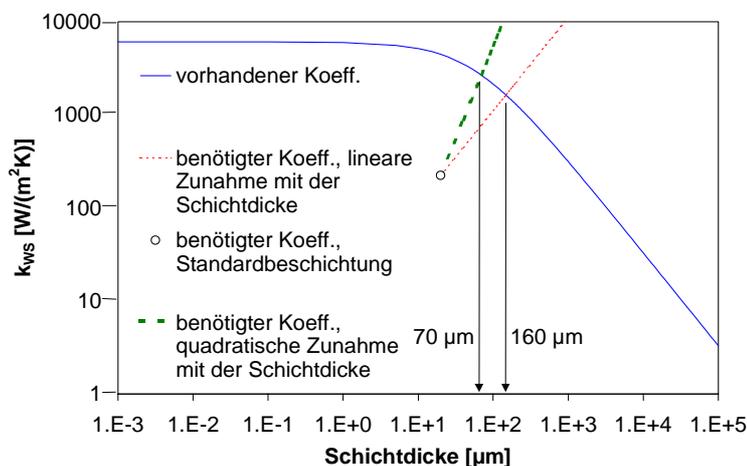
$$\lambda_m = 2 \frac{2 - \gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \frac{\lambda_{fl.}}{p \left( 2C_{P,fl.} - \frac{R}{M} \right)} \quad (9.12)$$

$$\lg \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0.6 - \frac{\frac{k_T}{T} + 1}{C} \quad (9.13)$$

mit  $k_T = 1000 \text{ K}$  zu berechnen. Es ergibt sich in der Summe dann ein reduzierter Wärmedurchgangskoeffizient  $k_{WS}$  nach

$$\frac{1}{k_{WS}} = \frac{1}{\alpha_{WP}} + \frac{s}{\lambda_{bed}}, \quad (9.14)$$

der für eine reine Zinkoxidschicht in Abbildung 9.5 in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen ist. Dabei wurde die Wärmeleitfähigkeit des Grundmaterials ZnO mit  $60 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  [131] angenommen. Die freie Weglänge der Gasmoleküle wurde für eine Mischung aus Methanol- und Wasserdampf im molaren Verhältnis 1:1.3 (technisch erwünscht) bei  $300^\circ\text{C}$  bei einem Druck von 3 bar berechnet.



**Abbildung 9.5:** Reduzierter Wärmedurchgangskoeffizient durch die Katalysatorschicht in Abhängigkeit der Schichtdicke für reine ZnO-Nanopartikelschichten

Diese Informationen sind jedoch noch nicht aussagekräftig, sofern der Wärmebedarf der Reaktion nicht festgelegt ist. Eine Grobabschätzung kann anhand der Versuche zum Einfluß der Verweilzeit auf den Umsatzgrad (siehe Kapitel 7) und der pro Folie ermittelten Systemleistung bei Vollumsatz geschehen. So ist der Wärmebedarf der Reaktion bei  $20 \mu\text{m}$  Katalysatorschichtdicke etwa  $0.068 \text{ W}$  über die ganze Folie. Für die Wärmeableitung stehen dabei  $1536 \text{ mm}^2$  (3 Kontaktseiten des Kanals beschichtet) zur Verfügung. Unter den Annahmen, daß

1. die maximal benötigte Wärmestromdichte in der Startzone der Reaktion das Fünffache des Mittelwertes über die Folie beträgt und
2. der Wärmeverbrauch nur an der Oberfläche der Schicht stattfindet (vereinfachtes Modell mit maximal denkbarem Temperaturgradienten; wäre real nur unter Limitierung durch Porendiffusion gegeben),

ergibt sich zur Einhaltung eines maximalen Temperaturgradienten von  $1 \text{ K}$  ein benötigter Wärmedurchgangskoeffizient  $k_{WS}$  bei  $20 \mu\text{m}$  Katalysatorschichtdicke zu  $222 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$  (siehe Kreis in Abbildung 9.5). Wenn der Wärmeverbrauch linear mit der Schichtdicke zunimmt (siehe Kapitel 6.1.2), dann ist ein Temperaturgradient von  $1 \text{ K}$  ab einer Schichtdicke von  $160 \mu\text{m}$  erreicht. Da dieser Wert größer

ist als die Abmessung des Kanals, muß gleichzeitig auch eine kleinere Kontaktfläche berücksichtigt werden. Diese nimmt in erster Näherung bei Einhaltung des Schichtdicken-Kanaldurchmesser Verhältnisses ebenfalls linear mit der Schichtdicke ab, so daß der benötigte Wärmedurchgangskoeffizient nunmehr quadratisch mit der Schichtdicke zunimmt. Ein Temperaturgradient von 1 K ist dann bereits ab  $70 \mu\text{m}$  Schichtdicke ( $350 \mu\text{m}$  Kanaldurchmesser) erreicht. Isothermie ist in den verwendeten Mikrostrukturen also sicher gegeben.

Die Frage nach dem **Verhältnis der Anzahl an Reformierungspassagen pro Heizebene**, die die Aufheizdauer natürlich verlängern könnte, gleichzeitig aber auch Gewicht und Volumen beeinflusst, muß unter ähnlichen Aspekten geprüft werden. Das Kriterium des maximalen Abstandes von der Heizebene für ein maximales  $\Delta T$  von 1 K muß dabei aus der Differentialgleichung für den Wärmetransport in ruhenden Körpern

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + \dot{q}_V \quad (9.15)$$

ermittelt werden, wobei  $\dot{q}_V$  den Energieverbrauch pro Volumenelement darstellt. Für den stationären Zustand wird die linke Seite der Differentialgleichung zu Null, so daß bei gleichzeitiger Reduktion auf ein eindimensionales Problem mit kartesischen Koordinaten die Gleichung sich zu

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + \dot{q}_V = 0 \quad (9.16)$$

vereinfacht. Mit den Randbedingungen, daß es sich um ein symmetrisches Problem handelt, d.h.

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (9.17)$$

und der Wärmeabfuhr an der Beheizungswand

$$\dot{q}_A = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=s_{max}} = \dot{q}_V s_{max} \quad (9.18)$$

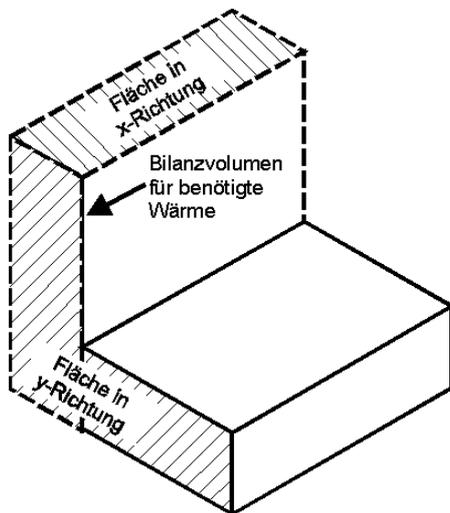
aus  $\dot{q}_V = \text{konstant}$ , ergibt sich die Lösung zu

$$\Delta T(x) = \frac{\dot{q}_V s_{max}^2}{2\lambda} \left[ 1 - \frac{x^2}{s_{max}^2} \right] \quad (9.19)$$

Durch Vereinfachung in der Art, daß die Wärme über den Steganteil der Folie (vergleiche Abbildung 9.6) transportiert wird und in diesem auch ein konstanter Wärmebedarf anfällt, läßt sich  $s_{max}$  bei  $x = 0$  mit einem maximalen  $\Delta T$  von 1 K nach

$$s_{max} = \sqrt{\frac{2\lambda \text{ 1K}}{\dot{q}_V}} \quad (9.20)$$

berechnen. Dabei kann das Maximum an Wärmebedarf zu Reaktionsanfangsbedingungen gegenüber Betrachtungen in der Schicht auf den Faktor 2 des mittleren Wärmebedarfs (0.068 W pro Folie) abgeschwächt werden, da die Flächenverhältnisse (Abbildung 9.6) in einer kubischen Elementarzelle der Struktur zu stärkerer axialer Wärmeleitung führen. Die Multiplikation des Faktors 5 aus der Grenzschichtdickenbestimmung mit dem Flächenverhältnis der Fläche in x-Richtung zur Summe beider Grenzflächen ergibt etwa den Faktor 2 für die Standardgeometrie.



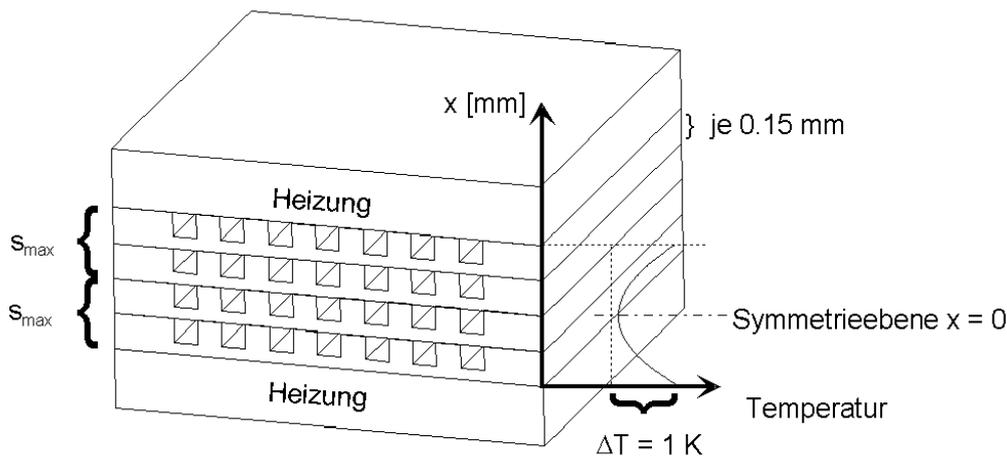
**Abbildung 9.6:** Bilanzvolumen für den Wärmetransport in x-Richtung bzw.  $\dot{q}_V$  und Kontaktflächen für Wärmetransport durch den Strukturstapel (x-Richtung) und in Flußrichtung (y-Richtung) für eine Elementarzelle eines strukturierten Stapels

Mit 100  $\mu\text{m}$  Kanalbreite, 100  $\mu\text{m}$  Kanaltiefe, 50  $\mu\text{m}$  Steg- und 50  $\mu\text{m}$  Bodendicke ergeben sich so für den Abstand zur Heizebene  $s_{max}$  z.B. für Aluminium 11.08 mm, Kupfer 14.44 mm und Edelstahl (1.4301) immerhin noch 2.79 mm. So können aus Symmetriegründen zwischen zwei Heizlagen (doppelter Abstand) also 147, respektive 192 bzw. 37 Reformierungsfolien der Dicke 0.15 mm gestapelt werden (siehe Abbildung 9.7).

Bei einer Stapelung von vorab-beschichteten Folien muß jedoch auch der Wärmewiderstand der Katalysatorschicht auf den Stegen berücksichtigt werden. Dies kann durch Mittelung des Widerstandes auf der Basis von

$$\frac{s_{Schicht} + h_{Folie}}{\bar{\lambda}} = \frac{s_{Schicht}}{\lambda_{bed}} + \frac{h_{Folie}}{\lambda_{Folie}} \quad (9.21)$$

mit dem Parameter  $\lambda_{bed}$  nach dem Modell von Zehner, Bauer und Schlünder geschehen. Dabei ergibt sich logischerweise eine Dominanz des Wärmewiderstandes der Schicht



**Abbildung 9.7:** Methodik der Bestimmung der Anzahl an Reformierfolien für einen maximalen Temperaturgradienten zwischen Beheizungsebenen

und damit ein geringer Unterschied in den Stapelhöhen für die unterschiedlichen Materialien für 1 K Differenz in der Temperatur. Bei Edelstahl können noch 19 Folien, bei Kupfer und Aluminium aber auch nur noch jeweils 20 Folien zwischen den Heizlagen liegen.

### 9.1.6 Reaktordaten

Bei der Planung und dem Bau der Reaktoren wurde aus den obigen Daten ein Reaktionsvolumen von  $20 \text{ cm}^3$  festgelegt. Dies wurde in 3 verschiedenen Bauarten verwirklicht, wobei zur Reproduzierbarkeit der Gesamtherstellungskette vom Typ A (siehe Tabelle 9.2) zwei Bauteile gefertigt wurden. Die Beheizung der Labormuster wurde über je 6 einzeln oder auch in Gruppen regelbare Kartuschen mit je 250 W Leistung bewerkstelligt. Im Gegensatz zu Typ A wurde bei Typ B auf eine erhöhte Wärmeaustauschfläche durch drei 2 mm breite äquidistant verteilte Stege verzichtet. Für Typ C wurde als Folienmaterial Kupfer verwendet, um den Einfluß der Wärmeleitfähigkeit des Materials und der Nebenproduktbildung auch im Hinblick auf dynamische Betriebsweise zu untersuchen. Die bezüglich des Aufheizverhaltens optimale Geometrie (siehe Kapitel 9.1.4 und 9.1.5) der Folien wurde generell aufgrund der massiven Bauweise mit Heizpatronen und den fürs Labor verwendeten Anschlußadapter aus Gründen der Verfügbarkeit der Folienstärke nicht berücksichtigt. Die vom Standard abweichende Tiefe der Kanäle bei Bauteil Typ C wurde zur besseren Ausnutzung der Foliendicke und Erreichung des gewünschten Reaktionsvolumens gewählt. Ein Einfluß durch Diffusionslimitierung oder höhere Temperaturgradienten in der Schicht war dabei nicht zu befürchten (siehe Kapitel 6 und 9.1.5). Die Sinterungstemperatur wurde bei Bauteil Typ C wegen der Oxidation des Kupfers niedriger gehalten, wobei auch hier kein Effekt auf die Aktivität des Katalysators zu erwarten ist (siehe ebenfalls Kapitel 6). Für die Reduktion des Systems C wurde der Reaktor mit Inertgas zur Verhinderung der Oxidation der Außenhülle umspült.

Abbildung 9.8 a) zeigt ein Foto der Reformierprototypen A und den Reformertyp C, eingebaut in einem Gehäuse aus Isolationskeramik mit eingeschobenen Heizpatronen

	Typ A	Typ B	Typ C
Bauteilnummer	772/773-L-6.0	841-L-6.0	702-G-6.0
Werkstoff Folie/Gehäuse	AlMg3/1.4301	AlMg3/1.4301	Kupfer/Kupfer
Kanaltiefe [ $\mu\text{m}$ ]	100	100	150
Kanalbreite [ $\mu\text{m}$ ]	100	100	100
Stegbreite [ $\mu\text{m}$ ]	50	50	50
Wärmetransferstege [mm]	2 (3 Stk.)	-	2 (3 Stk.)
Folienanzahl	62	62	46
Folienlänge [cm]	10	10	10
Folienbreite [cm]	5	5	5
Randanteil pro Folie [%]	16.0	4.3	16.0
Reaktionsvolumen [ $\text{cm}^3$ ]	17.36	19.78	19.32
Scale-Up(Reaktionsvol.) <sup>1)</sup>	180.8	206.0	201.25
Katalysatormasse [g]	13.5	13.8	13.2
Scale-Up(Katalysatorm.) <sup>1)</sup>	144.0	147.2	140.7
Leistung(Reaktionsvol.) <sup>1)</sup> [W]	148.4	169.1	165.2
Leistung(Katalysatorm.) <sup>1)</sup> [W]	118.2	120.8	115.5
$\dot{V}$ bei $\Delta p = 0.5$ bar [ $\text{l}_N/\text{min}$ ]	4.4 bzw. 3.7	5.9	9.4
Gewicht Folien [g]	120.5	114.0	342.1
Gewicht gesamt [g]	1900	1907	2136
Schweißung	EB	EB	EB
Pd-Beladung [Gew.-%(ZnO)]	10	10	10
Kalzination PdAc <sub>2</sub> [°C]	250	250	250
Sinterung [°C]	450	450	350
Red. [°C](c(H <sub>2</sub> ) = 5 Vol.-%)	500	500	500

**Tabelle 9.2:** Kennwerte der elektrisch beheizten Reformertypen; <sup>1)</sup>Scale-Up Faktoren entsprechend dem 2-Folien-System des Testreaktors ermittelt

und Thermoelementen. In Abbildung 9.8 b) ist ein schematischer Aufbau der Reformertypen gezeigt, bei dem die am Gehäusedeckel und am dazwischen liegenden Heizblock angebrachten Thermoelementbohrungen (Durchmesser 0.5 mm) zur Bestimmung des Temperaturprofils in allen Raumrichtungen bezeichnet sind.

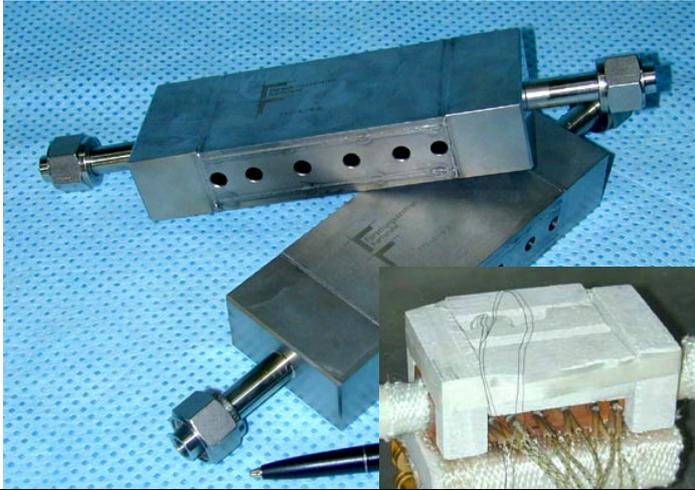
Die **maximalen Temperaturgradienten** wurden nach entsprechendem Verfahren aus Kapitel 9.1.5 nach Gleichung 9.19 unter Berücksichtigung der Vorab-Beschichtung bewertet. Dabei ergibt sich ein Gradient unter Vernachlässigung der Gradienten im Stahlgrundkörper sowie der Wärmeverluste für die Typen A und B mit 8.3 K und für Bautyp C mit 6.6 K.

## 9.2 Stationärer Betrieb der Reaktortypen

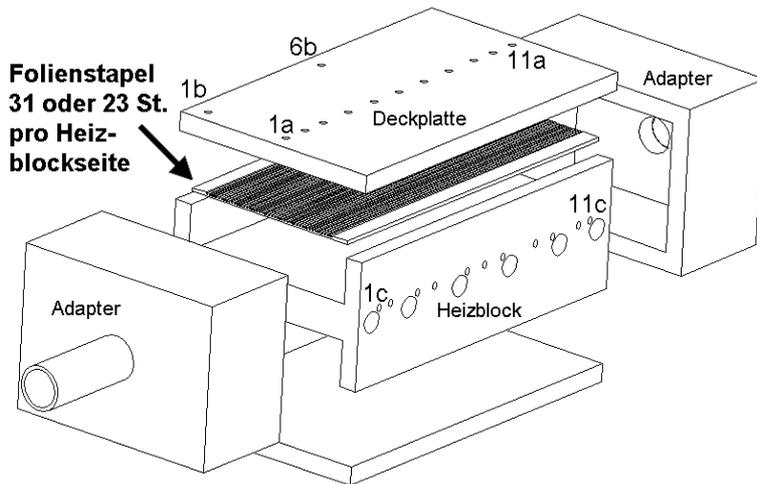
<sup>1)</sup> Im ersten Schritt der experimentellen Untersuchungen wurden die Reaktortypen bei stationären Betriebsbedingungen getestet, die Unterschiede sowie die erreichbare Sy-

<sup>1)</sup>Einige Daten dieses Kapitels wurden in [77] bereits veröffentlicht

a)



b)



**Abbildung 9.8:** a) Foto der Reformerprototypen A (rechts unten Typ C im eingebauten Zustand) und b) Schema des Prototypenaufbaus

stemleistung ermittelt. Parameter, wie Druckbetrieb und bei der Katalysatoruntersuchung festgestellte Konditionierungseigenschaften des Katalysatorsystems wurden für die Prototypen nachvollzogen.

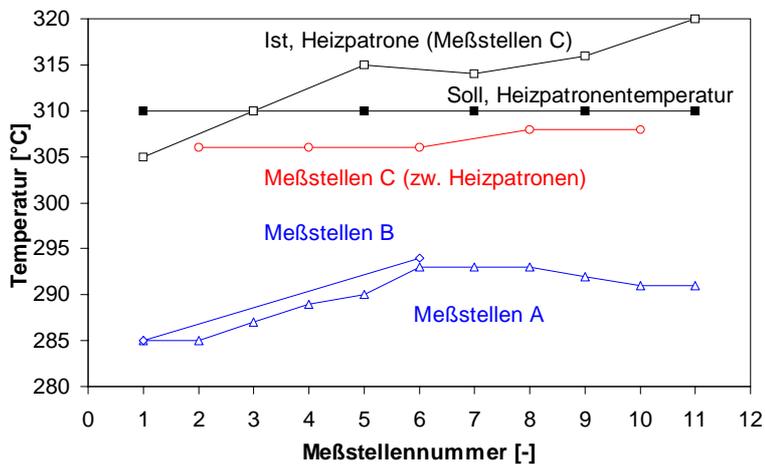
### 9.2.1 Vergleich der Reaktortypen

Der Vergleich der verschiedenen Reaktortypen bezüglich der Temperaturverteilung begrenzt sich im wesentlichen auf einen Vergleich zwischen Reaktoren aus Aluminiumfolien/Edelstahlgehäuse und Reaktoren aus Kupfer, da hier die Unterschiede besonders deutlich sind.

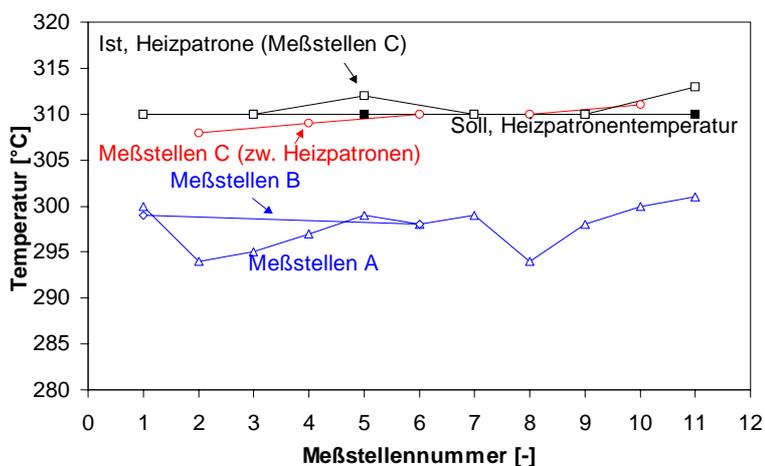
Die Solltemperatur der Reaktoren wurde standardmäßig über Meßstelle 3c kontrolliert. Die Beheizung erfolgte über eine Regeleinheit mit einer Parallelschaltung der 6 Heizpatronen als Gruppe. Die Reaktionsbedingungen wurden mit 70 g/h Methanol und 75 g/h Wasser als Standard definiert, was einem molaren Verhältnis von 1.9 (nahe dem Standardbetriebspunkt bei Katalysatoruntersuchungen) entspricht. Zum stabilen Verdampferbetrieb wurden etwa 200 ml<sub>N</sub>/min Argon dosiert, was einem Volumenanteil im Eduktgemisch von maximal 5 Vol.-% entspricht. Die nach Kapitel 2.3 berechne-

te Systemleistung würde so bei Vollumsatz 200 W elektrischer Energie betragen. Die Gaseintrittstemperatur in den Reformierbetriebeinrichtungen betrug immer  $140^{\circ}\text{C}$ . Abweichende Parameter von Standardeinstellungen werden im Folgenden separat erwähnt.

Abbildungen 9.9 und 9.10 zeigen den mit Thermoelementen in den Bohrungen (siehe Abbildung 9.8) aufgenommenen Temperaturverlauf für den Reaktortyp B bzw. Typ C für eine Solltemperatur von  $310^{\circ}\text{C}$ .



**Abbildung 9.9:** Temperaturen am Reaktorgehäuse vom Typ B; Messung per Thermoelement



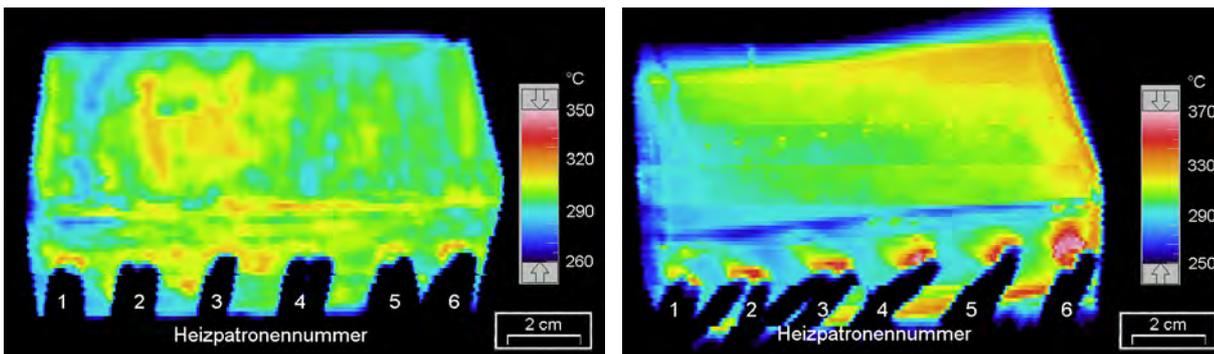
**Abbildung 9.10:** Temperaturen am Reaktorgehäuse vom Typ C; Messung per Thermoelement

Besonders auffällig sind dabei die größere Differenz in der Temperatur zwischen der äußeren Hülle (Meßstellen A) und der Solltemperatur, der steilere Anstieg der Temperatur in der Reaktionsrichtung (Meßstellen 1A nach 11A sowie 1C nach 11C) und auch der große Unterschied zwischen den Meßstellen C neben der Heizpatrone (Ist, Heizpatrone) zu den Meßstellen C zwischen den Heizpatronen bei dem Aluminium-/Edelstahlreaktor vom Typ B. Für letzteren Effekt ist besonders die geringe Wärmeleitfähigkeit des Stahls im Gegensatz zum Kupfer verantwortlich. Der Anstieg der Temperatur in Reaktionsrichtung wie auch der Unterschied in den Gradienten in Richtung Gehäusedeckel deuten darauf hin, daß tatsächlich wie in Kapitel 9.1.5 angenommen, der Wärmetransport in Flußrichtung durch die Metallstruktur, die an die Heizebene gestellte Wärmestromdichte bei einer genügend großen Anzahl an Reformierfolien vergleichmäßig (Wärmestrom in axialer Richtung steigt mit der Dicke der Folien

und der Wärmeleitfähigkeit; siehe auch [132]). Aluminium hat ebenfalls eine geringere Leitfähigkeit als Kupfer.

Die gemessenen Temperaturunterschiede sind insgesamt etwa zweimal höher als der Berechnung zu Folge (vergleiche Kapitel 9.1.5 und 9.1.6). Dies kann auf eine zusätzliche Abkühlung der Oberfläche durch freie Konvektion/Strahlung und durch extrem hohen Abfluß an Wärme über die Adapter erklärt werden. Nach der Bilanzierung müssen rund 33 Watt für die Reaktion und zusätzliche 7 Watt für die Aufwärmung des Gases bereitgestellt werden. Über das zehnfache an Energie wurde jedoch bei Spitzentemperaturen von 310°C eingetragen. Eine thermische Entkopplung an den Adaptern und gute Isolation gegenüber der Umgebung wäre folglich bei einem serienreiferen Reaktor notwendig (siehe auch Kapitel 9.3.2).

Quer zur Flußrichtung (Meßstellen A nach B) treten bei beiden Reaktoren keine Gradienten auf. Aufnahmen mit einer Infrarotkamera verdeutlichen die Unterschiede beider Materialien sehr gut (siehe Abbildung 9.11). Für diese Aufnahmen wurde der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  mit Hilfe vergleichender Thermoemessungen bestimmt. Für den schwarz lackierten Kupferreaktor wurde ein Wert von 0.66 und für die Stahloberfläche (bei Bauteil 772-L-6.0, Typ A) von 0.39 ermittelt.

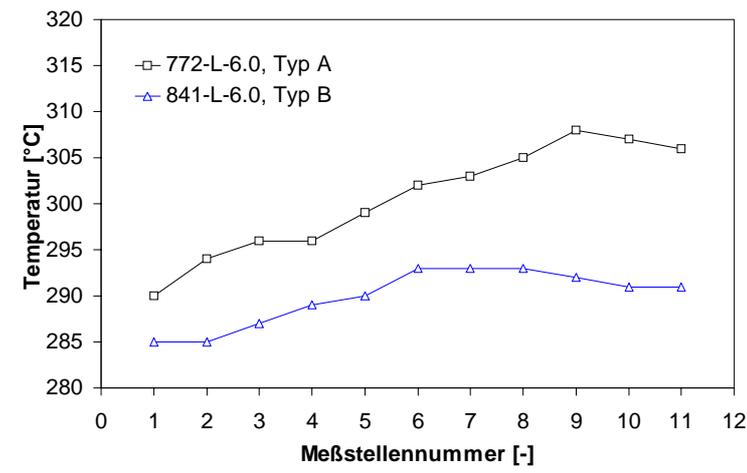


**Abbildung 9.11:** Aufnahmen von Reformerprototypen mit einer IR-Kamera; Kupferreaktor Typ C, Bauteilnummer 702-G-6.0 (links); Aluminium-/Edelstahlreaktor vom Typ A, Bauteilnummer 772-L-6.0 (rechts); Kontrollwerte durch Thermoemessungen in weißer Schrift; Solltemperatur 310°C

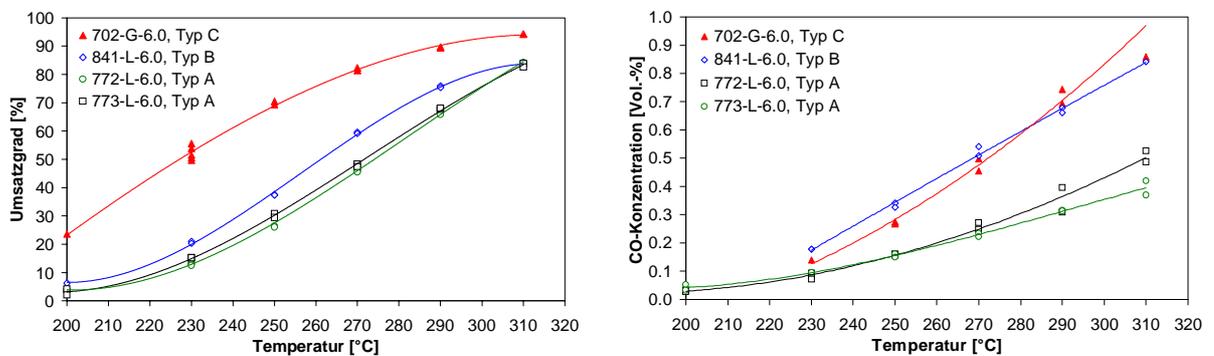
Der Unterschied im Temperaturgradienten von den Patronen zur Oberfläche des Reaktors zwischen den Bauteilen Typ A und Typ B, die sich nur durch die Wärmeleitungsstege unterscheiden (siehe Abbildung 9.12), kann entweder tatsächlich durch die Stege oder durch die geringfügig kleinere Katalysatormenge/Reaktionsvolumen bei den Reformierungsprototypen A und damit verbundener Unterschiede im Wärmebedarf (Umsatzgradänderung) hervorgerufen werden. Eine gegenseitige Beeinflussung beider Parameter macht diesbezüglich eine Aussage unmöglich.

Daß tatsächlich ein höherer Umsatzgrad beim Typ B erreicht wurde, ist anhand der Abbildung 9.13 zu sehen, bei der alle Reaktoren verglichen wurden. Auf der rechten Seite der Abbildung ist außerdem die Konzentration des Nebenproduktes CO dargestellt.

Für die weitere Interpretation dieser Diagramme ist daran zu erinnern, daß die Nebenproduktbildung auch eine Funktion des Umsatzgrades bzw. der mittleren Temperatur sein kann (siehe auch Kapitel 6.2). Die Konzentration an CO steigt, wenn im Reformer



**Abbildung 9.12:** Vergleich der Temperaturwerte an den Meßstellen C zwischen Bauteil Typ A (772-L-6.0) und B (841-L-6.0); Solltemperatur 310°C



**Abbildung 9.13:** Vergleich der Umsatzgrade (links) und Konzentrationen an Nebenprodukt Kohlenmonoxid (rechts) der verschiedenen Reformertypen

ein höherer Umsatzgrad aufgrund höherer mittlerer Reaktionstemperatur erzielt wird (Typ C). Über den Rahmen der Meßgenauigkeit hinaus ist außerdem die Durchführung des Anfahrens für die CO-Konzentration mit entscheidend. Da die Unterschiede zwischen den Bauteilen Typ A und B in der Bauform gering waren, wurde der Reaktor Typ B im Gegensatz zu allen anderen Reaktoren vor dem Aufheizen auf 150°C (Spitzentemperatur 180°C durch Regelungscharakteristik) absichtlich nicht mit Argon gespült. Luft im Reaktionsraum beim ersten Anfahren führt also zu einer überhöhten CO-Konzentration (siehe auch Kapitel 9.2.3). Im weiteren Einsatz erniedrigte sich diese Konzentration schnell (vergleiche hierzu Kapitel 6.2 und 9.2.2).

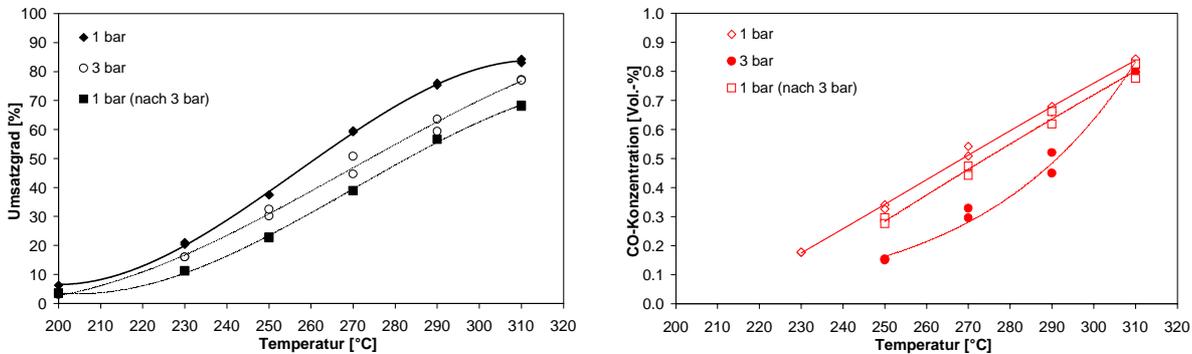
Überraschend ist beim Vergleich der Reaktoren auch das Abschneiden des Reaktortyps C, der weit mehr Umsatzgrad bei niedrigen Temperaturen erbringt als alle anderen Reaktoren. Die gleichmäßigere Temperaturverteilung des Reaktors bedeutet eine höhere mittlere Temperatur. Der Effekt begrenzt sich aber auf etwa 10 K, so daß darüber hinaus auch ein Effekt durch die Präparation (z.B. Kupferoxidbildung oder homogenere Beschichtung der tieferen Kanäle als bei den anderen Prototypen) nicht ausgeschlossen ist.

Insgesamt ist festzustellen, daß die Erwartungen nach der geplanten Skalierung (ver-

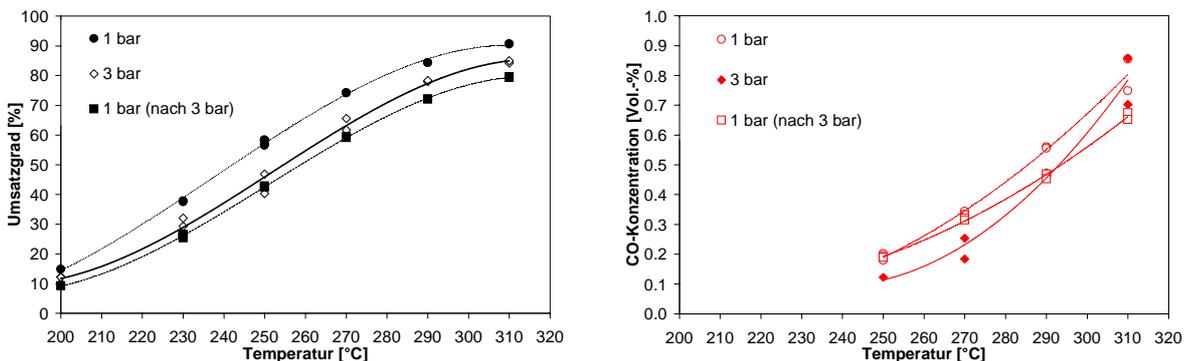
gleiche Tabelle 9.2) der Bauteile mit Hilfe der Daten des Katalysatortests heraus zur Zufriedenheit erfüllt sind. Eine Abweichung der Umsatzgrade, wie sie im herkömmlichen Reaktor Scale-Up auftritt, ist hier nicht der Fall (genauere Betrachtung siehe Kapitel 8.4).

## 9.2.2 Druckbetrieb

Die in Kapitel 7 beschriebene Druckunabhängigkeit der Umsatzgrade bei gleichzeitiger Verweilzeitvariation (doppelte Verweilzeit bei doppeltem Druck) im Bereich 3-6 bar beim Palladiumkatalysator konnte für die Reformertypen mit Drücken bis 3 bar trotz geänderter Reaktionsbedingungen nachvollzogen werden. Abbildungen 9.14 und 9.15 zeigen jeweils Umsatzgrade und Kohlenmonoxidkonzentrationen für eine bei Normaldruck durchgeführten Analyse der Reaktanden. Die in beiden Fällen auftre-



**Abbildung 9.14:** Vergleich der Umsatzgrade (links) und Konzentrationen an Nebenprodukt Kohlenmonoxid (rechts) für Bauteil 841-L-6.0 (Typ B)

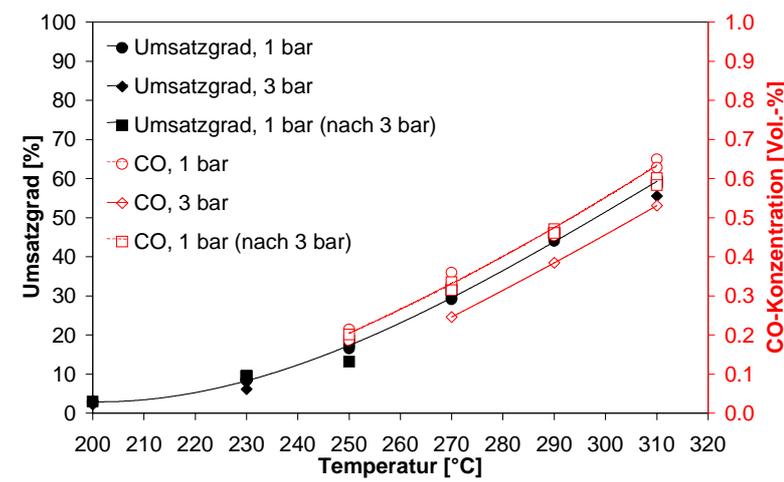


**Abbildung 9.15:** Vergleich der Umsatzgrade (links) und Konzentrationen an Nebenprodukt Kohlenmonoxid (rechts) für Bauteil 702-G-6.0 (Typ C)

tende überlagerte Desaktivierung der Katalysatoren während des Druckversuchs kann teilweise auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß diese Versuche auf fast frisch

hergestellten Prototypen (insbesondere bei 841-L-6.0) durchgeführt wurden. Zu Beginn der Versuchsreihen deaktivierten die Katalysatoren generell durch die überhöhte Temperaturbelastung mit bis zu 320°C geringfügig (siehe auch Kapitel 9.2.3 und 7). Die geringere Kohlenmonoxidkonzentration im Reformierabgas für Versuchsbedingungen bei 3 bar ist jedoch fast ausschließlich auf eine Druckabhängigkeit zurückzuführen. Dies erscheint zu den Untersuchungen der Reaktionsbedingungen in Kapitel 7 zunächst widersprüchlich. Die Temperaturführung des Reaktors ist jedoch inhomogen. So kann die CO-Bildung, die nachgewiesenermaßen besonders zu Reaktionsanfangsbedingungen bei Fehlen von reduzierender Atmosphäre (für den Katalysator) entsteht, bei niedrigeren Temperaturen am Reaktoreingang (Gaseintrittstemperatur 140°C) weniger schnell ablaufen. Die eigentliche Reformierungsreaktion hingegen hat in dieser „kühlen“ Zone jedoch mehr Verweilzeit zur Verfügung, um Wasserstoff zu produzieren, was wiederum die Zersetzungsreaktion im weiteren Verlauf steigender Temperatur inhibiert (siehe auch Kapitel 9.2.4).

Wiederholungen dieser Versuchsreihen mit gealtertem Katalysator unterstützen diese Aussagen. Dort tritt nur noch eine geringere CO-Konzentration bei höherem Druck auf (siehe Abbildung 9.16).



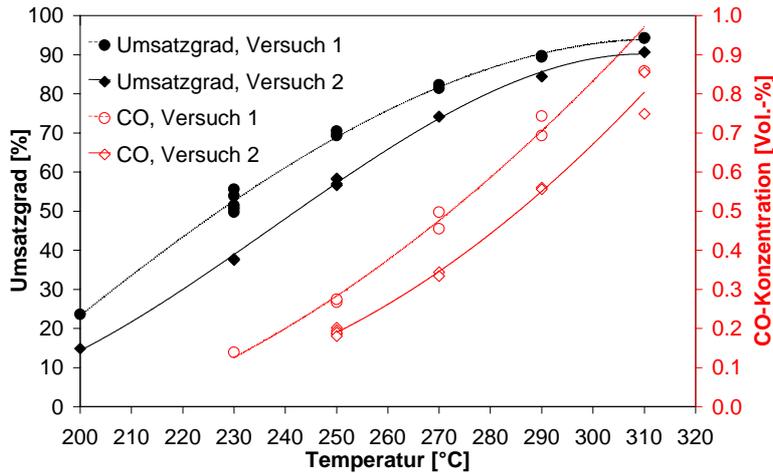
**Abbildung 9.16:** Vergleich der Umsatzgrade und Konzentrationen an Nebenprodukt Kohlenmonoxid für Bauteil 841-L-6.0 (Typ C) bei gealtertem Katalysator

### 9.2.3 Des- und Re-Aktivierung

Die im vorangegangenen Unterpunkt beschriebene Desaktivierung der Reformierprototypen durch die Belastung mit relativ hohen Spitzentemperaturen um 320°C zu Beginn der Meßreihen (Konditionierung) wurde bei allen Prototypen beobachtet. Besonders drastisch konnte dies jedoch bei Typ C festgestellt werden (siehe Abbildung 9.17).

Dieses Alterungsphänomen, welches auch schon bei den Katalysatoruntersuchungen auftrat, ist nicht besonders erwähnenswert und bei vielen Katalysatoren in der Technik bekannt. Daß sich dieser Katalysator jedoch durch den Ruhezustand unter Atmosphärenbedingungen wieder erholt, ist in der Regel nur bei reversibler Belegung des Katalysators mit Reaktanden denkbar.

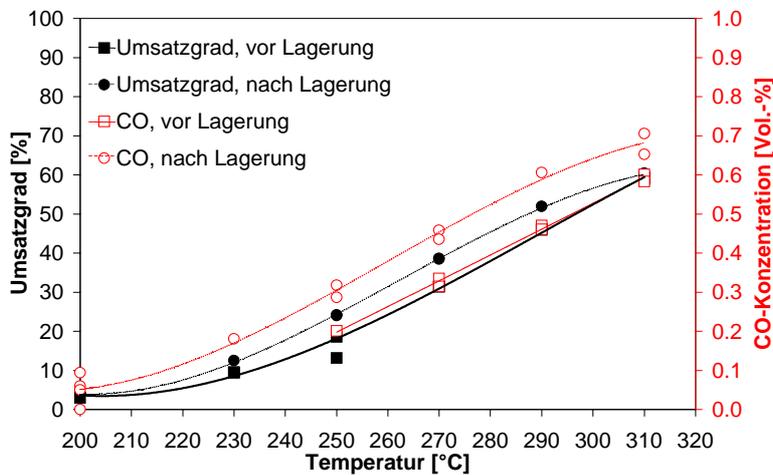
Die in Kapitel 6.2 wiederholt festgestellten Reaktivierungserscheinungen konnten aufgrund des Dichtungskonzepts des Testreaktors nicht ausreichend untersucht werden. Sauerstoffdiffusion ins System ließ keine genaue Aussage zu, ob die Reaktivierung



**Abbildung 9.17:** Vergleich der Umsatzgrade und Konzentrationen an Nebenprodukt Kohlenmonoxid für Bauteil 702-G-6.0 (Typ C) bei ersten Versuchen (Desaktivierung)

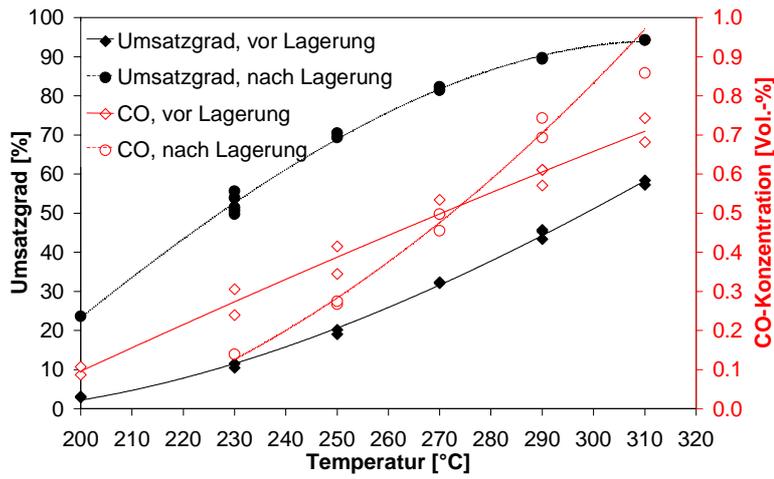
des Katalysators tatsächlich bei Raumtemperatur erfolgen kann. Somit konnte auch nicht hinreichend genau geklärt werden, welcher Prozeß für die Aktivitätsänderung zuständig ist. Bei den Prototypen konnte jedoch eine ausreichende Dichtigkeit des Reaktors gewährleistet werden, damit beim Abkühlprozeß kein Sauerstoff ins System gelangt.

In Abbildung 9.18 und 9.19 ist dargestellt, daß bei sehr langer Lagerung (Reaktor geöffnet) eine Reaktivierung mit gleichzeitig verbundener erhöhter CO-Bildung auftritt. Der aus Kupfer gefertigte Reaktor wurde dabei etwa 9 Monate und der aus Edelstahl/Aluminium gefertigte Reaktor 3 Monate gelagert.



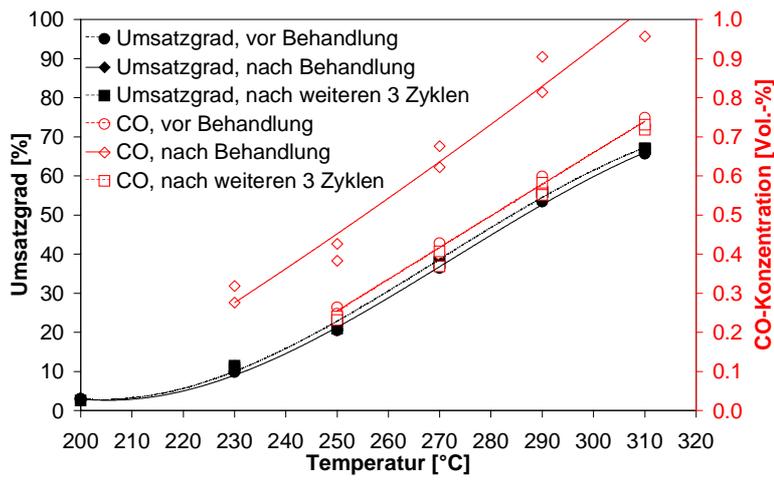
**Abbildung 9.18:** Vergleich der Umsatzgrade und Konzentrationen an Nebenprodukt Kohlenmonoxid für Bauteil 841-L-6.0 (Typ B) vor und nach einer 3-monatigen Lagerung an Luft

Wenn tatsächlich Sauerstoff den Oxidationszustand (nur der Katalysatoroberfläche) derart positiv beeinflussen sollte, so müßte dieser Prozeß der Reaktivierung bei erhöhter Temperatur beschleunigbar sein. Eine Behandlung des Reaktors Typ B mit  $0.5 l_N/min$  Luft bei  $200^\circ C$  (1 h) zeigte jedoch keinen Einfluß auf den Umsatzgrad des Reaktors. Nur die CO-Nebenproduktbildung erhöhte sich drastisch (siehe Abbildung 9.20). Da gleichzeitig die beobachtete Stabilisierung des Katalysators durch eine Zugabe von nur wenig Sauerstoff zum Reaktandengas erzielt wurde (siehe Kapitel 6.2), liegt wohl eher die Vermutung nahe, daß entweder die erhöhte Wasserstoffaufnahme in den Katalysator (vergleiche Kapitel 5.1.2) bei erhöhter Temperatur oder eine Segregation, z.B.



**Abbildung 9.19:** Vergleich der Umsatzgrade und Konzentration an Nebenprodukt Kohlenmonoxid für Bauteil 702-G-6.0 (Typ C) vor und nach einer 9-monatigen Lagerung an Luft

von Zink an die Oberfläche des Katalysators durch „Oxidation“ der Oberfläche behindert wird. Eine eindeutige Identifizierung des Effekts gelang auch hier mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht.



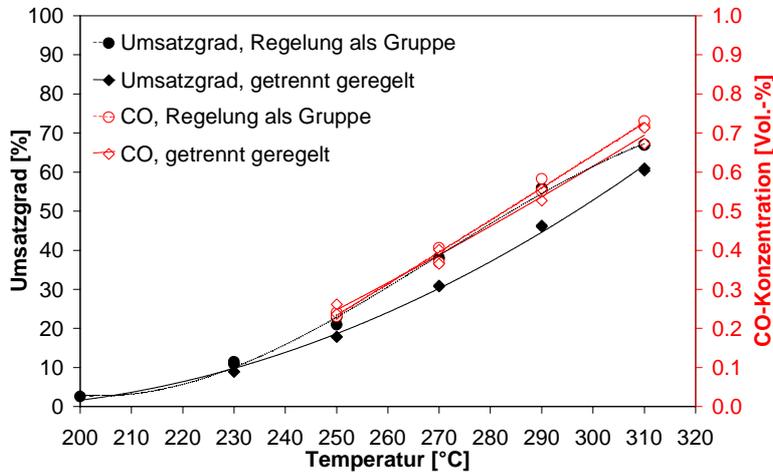
**Abbildung 9.20:** Vergleich der Umsatzgrade und Konzentration an Nebenprodukt Kohlenmonoxid für Bauteil 841-L-6.0 (Typ C) vor und nach einer einstündigen Behandlung mit Luft bei 200°C

### 9.2.4 Einfluß erzwungener Temperaturprofile

Die Vorteile der mikrostrukturierten Reformer bezüglich des einstellbaren Temperaturprofils und der geringen Temperaturgradienten lassen sich für eine gezielte Temperaturführung im Reaktor ausnutzen. So kann der Wärmebedarf über eine getrennte Regelung der Heizpatronen gesteuert werden oder auch Temperaturprofile im Reaktor eingestellt werden und deren Einfluß auf Umsatzgrad und Nebenprodukte wie Kohlenmonoxid festgestellt werden.

Besonders deutlich kann der Unterschied im Reaktionsverhalten durch die verschiedenen Heizungsvarianten bei einem Reaktor vom Typ B beobachtet werden, da dieser die geringere Wärmeleitfähigkeit aufweist. So kann bei einer getrennten Regelung jeder einzelnen Heizpatrone im Gegensatz zur Regelung als Gruppe (siehe Abbildung 9.21) der Umsatzgrad durchaus meßbar fallen. Dies hängt vor allem damit zusammen, daß der

Reaktor im Falle der Gruppenregelung über die zweite Heizpatrone gesteuert wird. An dieser wird mehr Energie durch eintretendes kaltes Gas und höhere Reaktionsgeschwindigkeit verbraucht. Am Reaktorausgang steigt durch den gleichen Leistungseintrag pro Heizelement die Temperatur im Heizblock weit über die Solltemperatur.



**Abbildung 9.21:** Vergleich der Umsatzgrade und Konzentration an Nebenprodukt Kohlenmonoxid für Bauteil 841-L-6.0 (Typ C) bei getrennter Regelung und Gruppenregelung der Heizkartuschen

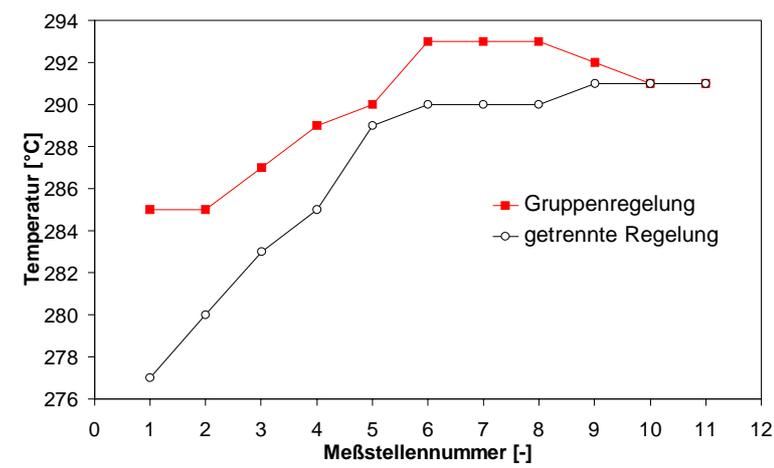
Daß der Einfluß der überhöhten Temperatur in der Nähe der Heizpatronen am Reaktorausgang auf die CO-Konzentration nicht besonders stark ist, läßt sich wie in Kapitel 9.2.2 durch die starke Inhibierung der für die Zersetzungsreaktion zuständigen Katalysatorzentren am Reaktorausgang durch Wasserstoff erklären (siehe auch Kapitel 7).

Der Vergleich der Temperaturprofile an der Oberfläche des Reaktors (Abbildung 9.22) läßt weiter erkennen, daß bei konstanter Temperatur über alle Heizelemente und damit höherer Temperatur der ersten Heizpatrone im Vergleich zur Gruppenregelung trotzdem nur 277°C an der Meßstelle 1a vorliegen. Das Maximum der Temperatur über die Meßstellen 6a-8a bei der Gruppenregelung deutet diesbezüglich darauf hin, daß die überschüssige Wärme in diesem Fall entgegen der Strömungsrichtung im Folienmaterial transportiert wird und deswegen bei der getrennten Regelung die Temperaturen am Reaktoreingang niedriger ausfallen. Der Wärmetransport in axialer Richtung profitiert durch die dünne Katalysatorschicht auf den Stegflächen der Folie, die einen Wärmewiderstand für den Wärmetransport zur Oberfläche darstellt. Auch die Beobachtung gleicher Temperatur bei beiden Beheizungsvarianten an Meßstelle 11a (Reaktorausgang) ist kein Widerspruch dazu.

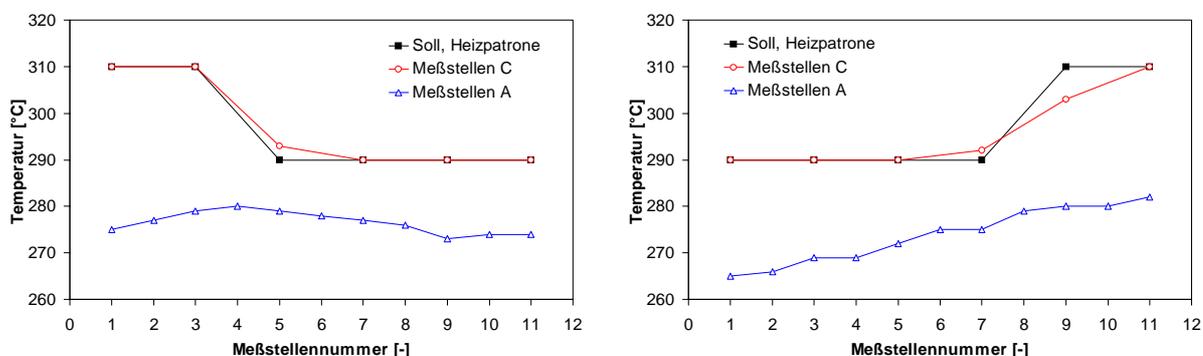
Der Effekt der Inhibierung der CO-Bildung am Reaktorausgang durch Wasserstoff sollte bei einem gezielt eingestellten Temperaturgefälle ausgenutzt werden können. So wurden z.B. entsprechend der Abbildung 9.23 die Temperatur der ersten zwei oder der letzten zwei Heizpatronen jeweils um 20 K höher eingestellt (Nummerierung der Temperaturintervalle siehe Tabelle 9.3).

Die Differenz zwischen den mittleren Temperaturen an der oberen Deckplatte (Meßstellen A) der jeweiligen korrespondierenden Versuche zu Temperaturintervall 6 (siehe Tabelle 9.3) ist dabei nur unwesentlich (2.7 K). Dies konnte auch bei allen anderen Einstellungen (Intervalle 1-5) festgestellt werden.

Der Einfluß dieser gezielten Temperaturführung auf den Umsatzgrad und die CO-Bildung ist in Abbildung 9.24 dargestellt. Für den Umsatzgrad des Methanols ist trotz der variierenden Zusammensetzung entlang der Flußrichtung unerheblich, welcher Tem-



**Abbildung 9.22:** Vergleich der Temperaturverteilung für Meßstellen A bei Bauteil 841-L-6.0 (Typ C); getrennte Regelung und Gruppenregelung der Heizelemente



**Abbildung 9.23:** Vergleich des Temperaturprofils anhand Thermoelementmessungen an den Meßstellen des Reaktortyps B (Bauteil 841-L-6.0) für um 20 K fallende (links) bzw. steigende (rechts) Temperatur nach der zweiten bzw. vierten Heizpatrone (Temperaturintervall 6)

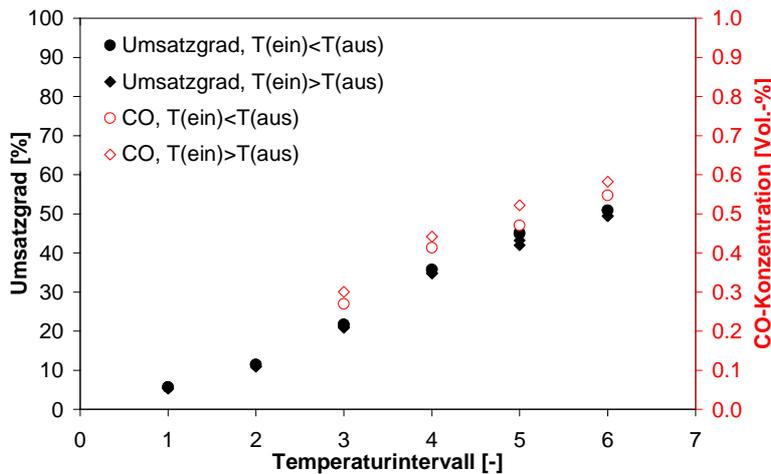
peraturverlauf vorliegt. In den gewählten Intervallen ist die mittlere Temperatur des Reaktors entscheidend. Positiv im Hinblick auf eine geringere Kohlenmonoxidkonzentration ist eine steigende Temperatur im Reaktor für Palladiumkatalysatoren. Dabei wird in den kühleren Zonen des Reaktors ausreichend Wasserstoff für die Reaktorteile mit hohen Temperaturen produziert, so daß die Zersetzungsreaktion inhibiert wird.

## 9.3 Dynamischer Betrieb der Reaktortypen

Für den Betrieb eines Methanolreformers in mobilen Systemen sind schnelle Last- als auch Temperaturerhöhung (Startphase) gefordert. Dabei muß sich der Katalysator als stabil erweisen. Gleichzeitig muß sich aber auch der Reaktor möglichst schnell den Betriebsbedingungen anpassen. Im Folgenden wird deswegen das Verhalten der bezüglich des Wärmemanagements als auch der Beheizungsvariante natürlich noch nicht optimierten Labormodule untersucht.

Temperaturintervall	fallende Temperatur [°C]	steigende Temperatur [°C]
1	230/210	210/230
2	250/230	230/250
3	270/250	250/270
4	290/270	270/290
5	310/270	270/310
6	310/290	290/310

**Tabelle 9.3:** Temperatureinstellungen an den Heizpatronen 1+2/3-6 bzw. 1-4/5+6 für gezielte Temperaturführung



**Abbildung 9.24:** Vergleich der Umsatzgrade und Konzentrationen an Nebenprodukt Kohlenmonoxid für Bauteil 841-L-6.0 (Typ C) bei fallender oder steigender Temperatur im Reaktor; mittlere Reaktortemperatur für jedes Temperaturintervall annähernd konstant

### 9.3.1 Trägheit der Anlage und Analytik

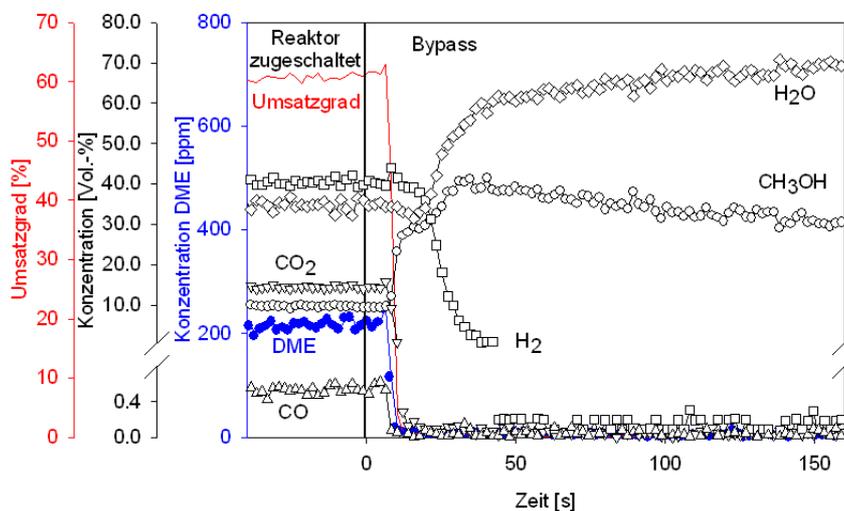
Bevor eine Beurteilung der Antwortsignale eines entsprechenden Reformers erfolgen kann, müssen für die Tests eine möglichst schnelle Datenerfassung von Temperatursignalen als auch eine möglichst schnelle Analytik der Reaktanden erfolgen.

Durch die Labview-Steuerung war eine Erfassung ausgewählter Temperaturen in einem Abstand von 0.5 s möglich. Sollwertvorgaben erfolgten mindestens so schnell.

Die Erfassung der Reaktandenkonzentrationen konnte mit den optimierten Parametern (siehe Kapitel 3.2.2) für das CI-MS trotz der Unterschiede in den Konzentrationen (DME bis minimal 5 ppm und Wasser bis maximal 70 Vol.-%) in einem Abstand von ca. 1 s mit akzeptablen Schwankungen erfolgen. Wesentlichen Einfluß auf die notwendige Zeit bis zur Detektion einer Änderung, z.B. im Produktgasstrom hatte jedoch die baulich beschränkte Anordnung von Analytik und Reaktor (Totzeit durch Rohrleitung), die räumlich getrennte Wasserstoffdetektion im Sektorfeldmassenspektrometer, bei der in einem Trockner zunächst Feuchtigkeit auskondensiert wird (Totzeit zwischen Air- und H-Sense durch Einbauten), aber auch die Adsorption der Dämpfe in der Verdünnungseinheit, den Spektrometern und den Rohrleitungen. Somit mußte für jede zu detektierende Substanz eine Laufzeit ermittelt werden, die sich aus Totzeit und Ansprechzeit der jeweiligen Analytikkomponente zusammensetzt.

Zur Bestimmung der individuellen Laufzeiten wurde bei stationärem Betrieb der Anlage mit relativ hohen Umsatzgraden durch Reaktion innerhalb von Sekundenbruchteilen vom Reaktor auf die Bypassleitung geschaltet, so daß eine starke

Konzentrationsänderung erfolgte. Dabei wurde die Änderung der Konzentration als ausreichend erachtet, wenn 90 % der Änderung gegenüber dem Endwert erfolgt waren ( $t_{90}$ -Zeit; im Folgenden identisch mit dem Begriff Laufzeit). In Abbildung 9.25 ist das Ergebnis eines solchen Versuches dargestellt.



**Abbildung 9.25:** Bestimmung der Laufzeit ( $t_{90}$ -Zeit) für elektrisch beheizte Reformertypen ( $20 \text{ cm}^3$  Reaktionsvolumen) mit einem Massenstrom von  $70 \text{ g/h}$  Methanol und  $75 \text{ g/h}$  Wasser sowie  $2 \text{ l}_N/\text{min}$  Argon zur Vorverdünnung vor der Analytik

Die lineare Drift der beiden Substanzen Wasser und Methanol nach dem Einschwingvorgang durch die Umschaltung wurde im wesentlichen auf die Schwankungen im Druck auf der Anlagenseite (bis  $0.15 \text{ bar}$ ) und die damit verbundene Rückwirkung auf die Verdampfereinheit zurückgeführt. Im Mittel ergaben sich für die Substanzen Wasser  $t_{90}$ -Zeiten von  $60 \text{ s}$ , Methanol und Wasserstoff von  $30 \text{ s}$  und alle übrigen Komponenten von  $10 \text{ s}$ .

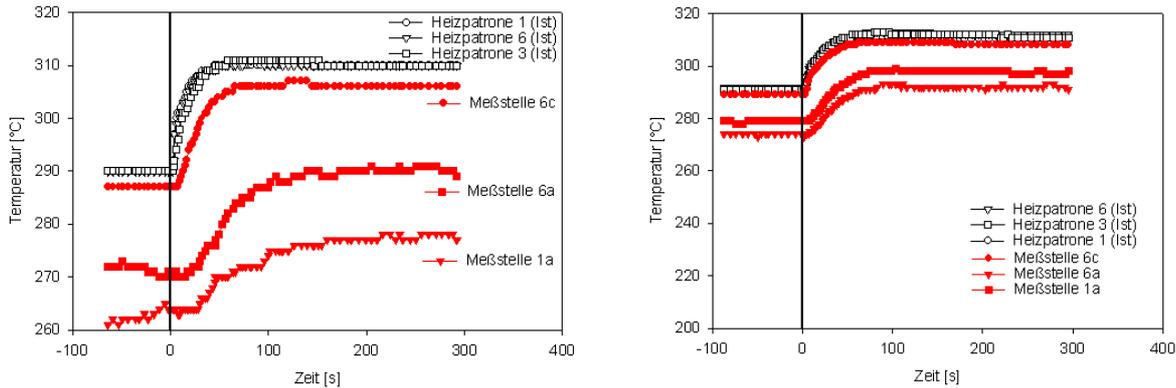
### 9.3.2 Einfluß von Temperatursprüngen

Bei Start- sowie Abstellvorgängen eines mobilen Systems sind schnelle Temperaturwechsel gefordert. Ein Temperaturwechsel des Reformers zur Leistungskontrolle des Brennstoffzellensystems ist bei hoher Dynamik ebenfalls denkbar. Deswegen wurde die Geschwindigkeit, mit der die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes bei Temperaturänderung erfolgt, experimentell untersucht.

Da auch die Materialwahl für die Reaktordynamik eine starke Einflußgröße darstellt, wurde der Reaktor Typ B (Aluminium/Edelstahl) mit dem Reaktor Typ C (Kupfer) bei getrennter Regelung der Heizpatronen verglichen. Diese Form der Regelung sollte die Übertemperaturen in der Heizebene verhindern und somit eine bessere Vergleichsmöglichkeit schaffen.

Wie zu erwarten, zeigte der Reaktor Typ B bei einem Sollwertsprung von  $20 \text{ K}$  in der Heizebene eine schnellere Einstellung des Temperaturgleichgewichtes ( $40 \text{ s}$ ) im Gegensatz zu Typ C ( $60 \text{ s}$ ) aufgrund seiner geringeren Wärmekapazität (Abbildung 9.26). Die endgültige Einstellung konstanter Oberflächentemperaturen jedoch wurde maßgeblich von der Wärmeleitfähigkeit beeinflusst. So war insgesamt nach  $80 \text{ s}$  Typ C thermisch equilibriert, Typ B hingegen erst nach ca.  $150 \text{ s}$ . Der Einfluß der Absoluttemperatur auf diese Zeiten war im Bereich von  $200^\circ\text{C}$  bis  $310^\circ\text{C}$  marginal.

Die Auswirkung der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes konnte auf die



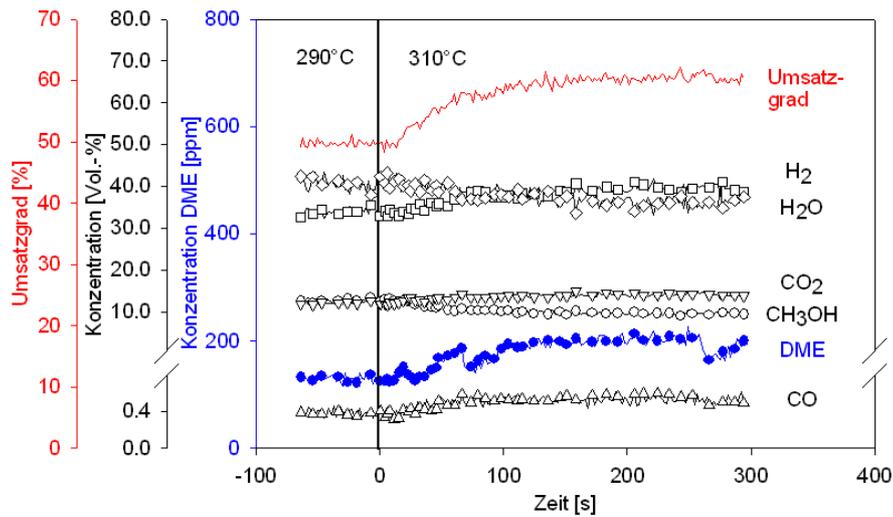
**Abbildung 9.26:** Temperaturverläufe an ausgewählten Meßpunkten der Reaktoren Typ B (links) und Typ C (rechts) bei einem Temperatursprung (Sollwert) von 20 K bei getrennter Heizelementregelung

Umsatzgrad- und Konzentrationsänderungen direkt übertragen werden. Während bei diesen Temperatursprüngen der Aluminium/Edelstahl-Reaktor (Abbildung 9.27 a)) für die Erreichung konstanter Umsatzgrade immer etwa 150 s benötigte, waren beim Kupferreaktor (Abbildung 9.27 b)) schon nach etwa 100 s konstante Werte der Konzentrationen erreicht (in letzterer Abbildung sind die Konzentrationssprünge vergleichsweise gering, da der Umsatzgrad-Temperaturverlauf bereits abflacht; vergleichbare Umsatzgradsprünge bei einem gegebenen Intervall sind nicht möglich). Da zwischen den Temperaturkurven und z.B. der Umsatzgradkurve mindestens die  $t_{90}$ -Zeit von Methanol berücksichtigt werden muß, ist in jedem Fall die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion viel schneller. Die Trägheit der Reaktion kann maximal im Bereich von wenigen ( $\ll 10$ ) Sekunden für einen derartigen Temperatursprung liegen.

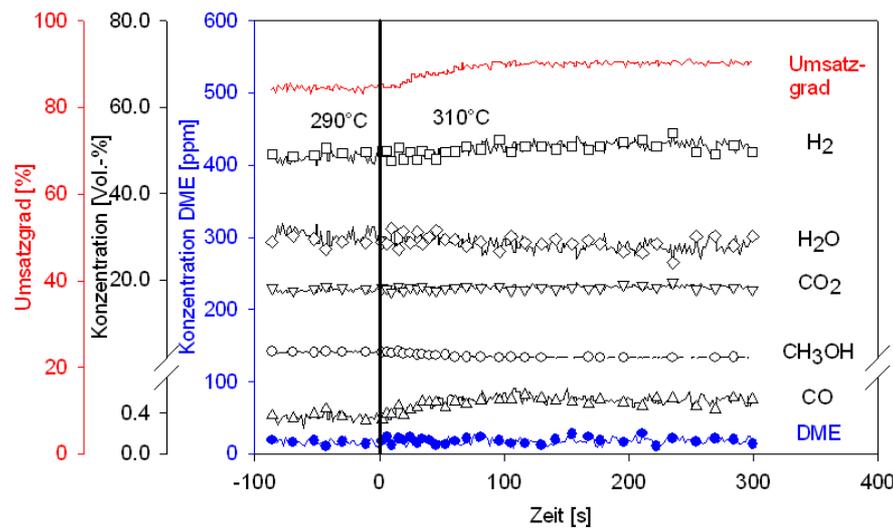
Auch bei Versuchen mit größeren Temperatursprüngen von 80 K ( $230^{\circ}\text{C}$  nach  $310^{\circ}\text{C}$ ), bei denen sich die Aufheizdauer aufgrund der Reglercharakteristik nur unwesentlich verlängerte, blieben Gleichgewichtseinstellung von Temperatur und Reaktion im selben Zeitfenster. Aus diesem Grund wird hier nur kurz auf den Verlauf des Abkühl- und Aufheizvorgangs bei beiden Reformermaterialien eingegangen. Der Reaktor Typ B (Abbildung 9.28 a)) erreicht sein Maximum der Temperatur im Aufheizvorgang nach etwa 100 s (Heizebene) bzw. 300 s (Oberfläche). Bei Reaktortyp C (Abbildung 9.28 b)) werden demgegenüber 150 s bzw. 200 s benötigt.

Interessant im Fall der Abkühlung ist, daß trotz der etwa 50 % höheren Wärmekapazität des Kupfers gegenüber der Materialpaarung Aluminium/Edelstahl die Temperatur des Kupferreaktors etwa gleich schnell sinkt. Dies kann an dem etwas höheren Umsatzgrad (höherer Energieverbrauch durch Reaktion), vor allem aber an der besseren Wärmeableitung über die Reaktoranschlüsse liegen. Beide Reaktoren benötigen in der Größenordnung von 10 min für die Abkühlung um 80 K. Für den Kupferreaktor würden rein rechnerisch mindestens 30 min benötigt. Dabei wurde ein konstanter vollständiger Umsatz und eine Aufheizung des eintretenden Gases auf  $310^{\circ}\text{C}$  für den Fall schnellster Abkühlung vorausgesetzt. Eine thermische Trennung der Reaktoranschlüsse bzw. auch eine bessere Isolation der Außenhülle wäre für einen mobilen Einsatz eines Reformers in jedem Fall nötig, um möglichst wenig Energie bei Standzeiten zu verlieren. Jeder Aufheizvorgang erniedrigt den Gesamtwirkungsgrad. Speziell für Kurzstreckenfahrten ist dies von extremer Bedeutung.

a)



b)



**Abbildung 9.27:** Umsatzgrad und Reaktandenkonzentrationen als Funktion der Zeit bei einem Temperatursprung von 290°C auf 310°C für a) Reaktor Typ B und b) Reaktor Typ C

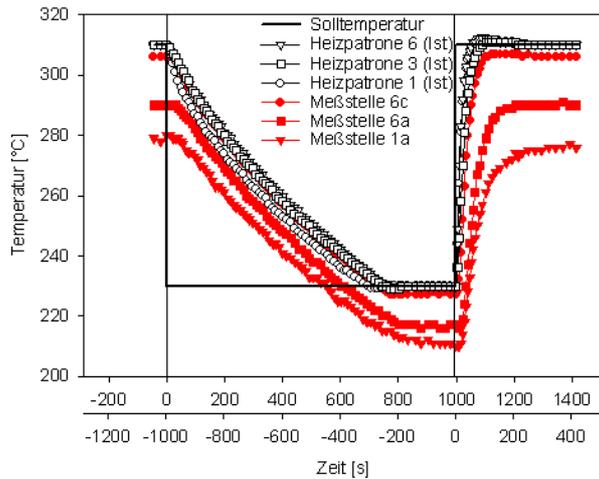
### 9.3.3 Verhalten bei Wechsel zwischen Null- und Vollastbetrieb

Im Gegensatz zum Wechsel der Temperatur, bei der die Trägheit der Reaktion gegenüber der Gleichgewichtseinstellung der Temperatur des Reaktors als vernachlässigbar eingestuft werden konnte, ist ein Wechsel des Lastzustandes eine weitaus größere Anforderung an die Reaktion. Dabei sollte in erster Näherung das Reaktormaterial auf die Einstellung stationärer Bedingungen keinen Einfluß haben.

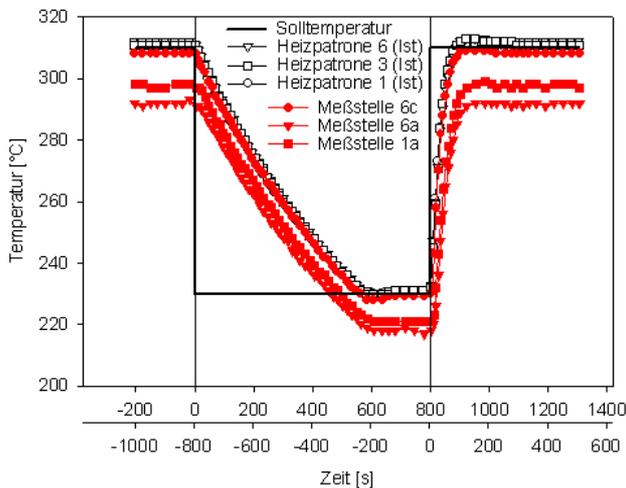
Bei einem Vergleich der Abbildungen 9.29 a) und b), bei denen in beiden Fällen der Reaktor durch Umschaltung auf Bypass für 5 min ausgeblendet wurde, zeigt sich jedoch bezüglich des Umsatzgrades und der Dimethyletherkonzentration ein merklicher Unterschied.

Während beim Aluminium/Edelstahlreaktor (Typ B) in Abbildung 9.29 a) bei erneuter

a)



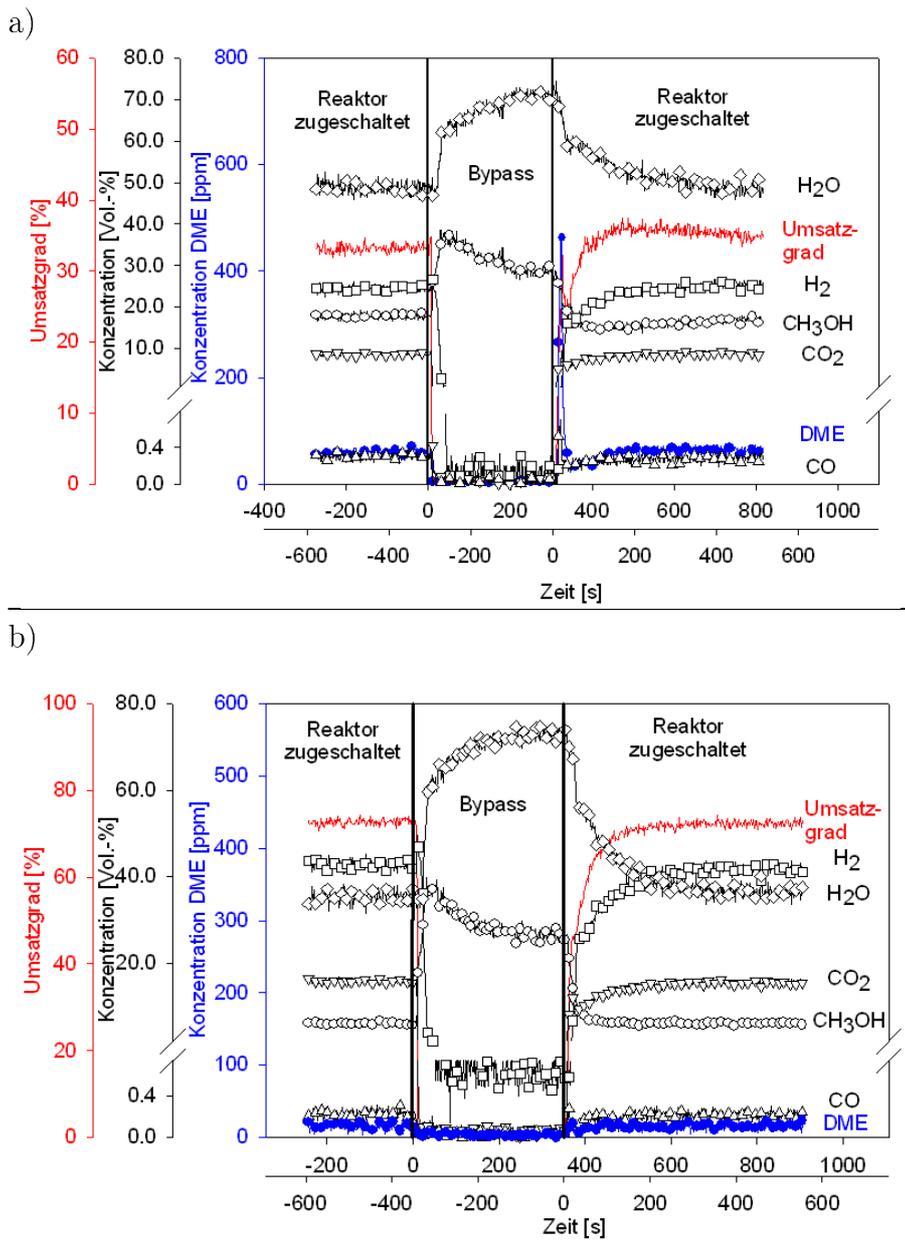
b)



**Abbildung 9.28:** Temperaturverläufe an ausgewählten Meßpunkten bei Temperatursprüngen (Sollwert) von 80 K (Selbstkühlung/Heizen) bei getrennter Heizelementregelung für a) Reaktor Typ B und b) Reaktor Typ C

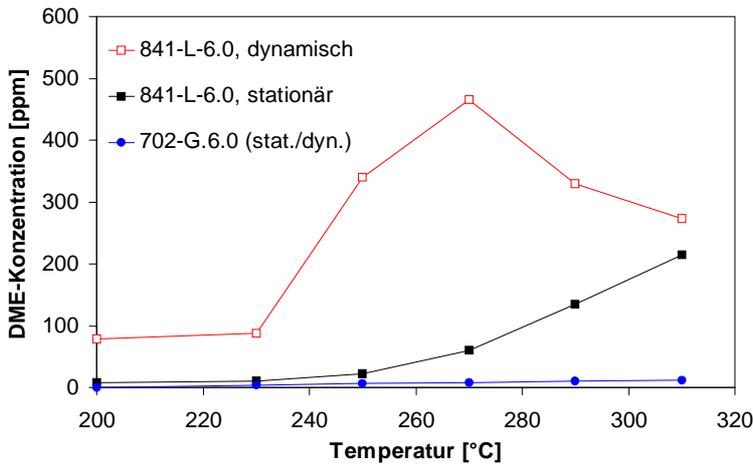
Zuschaltung des Reaktors in den Wasser-Methanol Dampfstrom zunächst ein lokales und im weiteren Verlauf noch ein absolutes Umsatzgradmaximum sowie ein absolutes Maximum in der DME-Bildung auftritt, kann dies beim Kupferreaktor (Typ C) nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 9.29 b)).

Eine Auswertung der maximal gemessenen DME-Konzentrationen in beiden Reaktoren in Abhängigkeit der Temperatur, bei der der Lastwechsel vollzogen wurde, zeigt (Abbildung 9.30), daß im Fall des Reaktors Typ B ein deutliches Maximum an Dimethylether bei 270°C Reaktortemperatur vorliegt. Verantwortlich dafür ist demnach eine Konkurrenz von Methanolreformierung am Katalysator und Etherbildung an den Reaktorwänden. Die im Vergleich zu Kapitel 7 (Testreaktor aus 1.4922) höheren DME-Konzentrationen im stationären Betrieb des Reaktors B sind auf das Edelstahlgehäuse (1.4301) zurückzuführen. Kupfer als Reaktormaterial (Typ C) verhält sich fast inert. Die beiden Umsatzgradmaxima im Falle des Reaktors Typ B lassen sich nicht unmittelbar auf eine Funktion des Reaktormaterials zurückführen. Erst bei genauer Auswertung fällt eine Temperaturschwingung des Reaktors Typ B auf (vergleiche Abbildung 9.31 a) für Typ B und b) für Typ C). Während durch die höhere Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des gesamten Reaktormaterials beim Reaktor Typ C die wegfallende

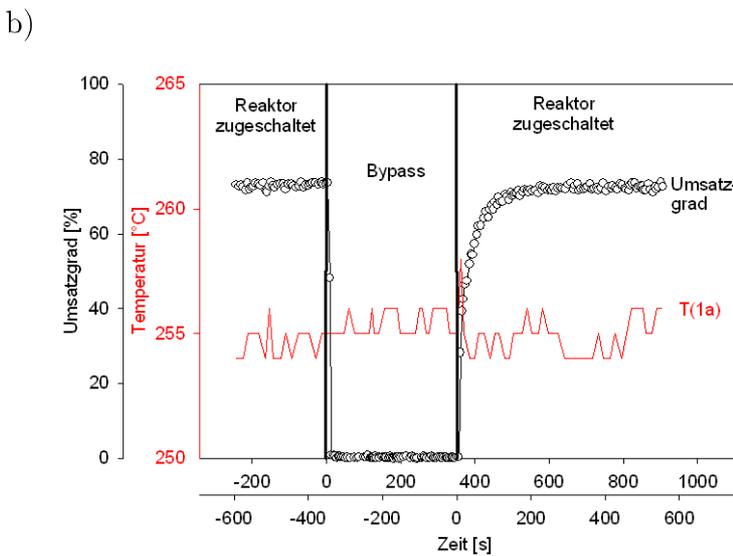
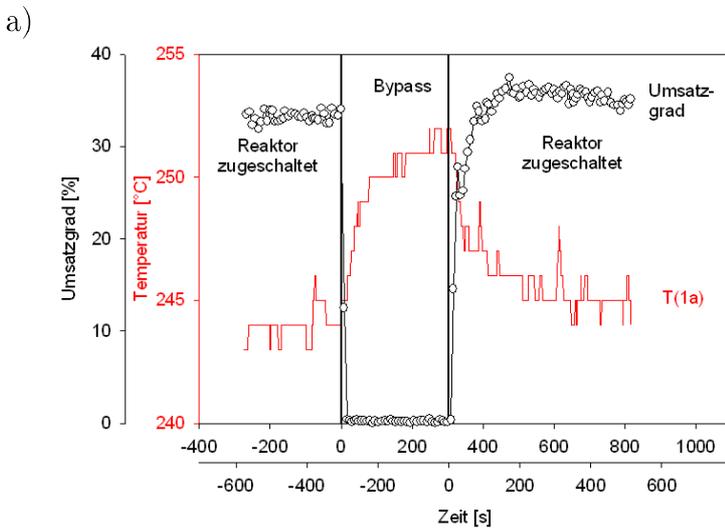


bzw. neu zu liefernde Reaktionswärme leichter kompensiert werden kann (Temperatursprünge im Bereich des Meßfehlers  $\pm 1$  K), wird ein Temperatursprung an der Oberfläche des Reaktors B von immerhin 5 K detektiert. So kann im ausgeblendeten Zustand die Reaktion im Reaktor Typ B zunächst einen höheren Umsatzgrad erreichen (lokales Maximum), und bei vergleichsweise höherer Temperatur nach erneuter Durchströmung des Reaktors bei eingeschwungener Oberflächenbelegung am Katalysator ein absolutes Maximum an Umsatzgrad erzeugt werden.

Der Einschwingvorgang der Reaktion bei beiden Reaktoren liegt im Bereich von 60-70 s und unterscheidet sich demnach nur unwesentlich von den maximalen  $t_{90}$ -Zeiten der Analytik inkl. Anlage, so daß ein schneller Lastwechsel ohne Puffersysteme für Wasserstoff oder Strom (Akkumulatoren) greifbar ist. So könnte durch ein einfaches Drosselventil der Gasstrom zur Brennstoffzelle reguliert und der Druck im Reformier leicht variiert werden.



**Abbildung 9.30:** Vergleich der stationären und der im dynamischen Betrieb (nach Zuschalten des Reaktors) gemessenen Spitzenwerte der DME-Konzentration am Reaktorausgang für Typ B (841-L-6.0) und C (702-G-6.0)



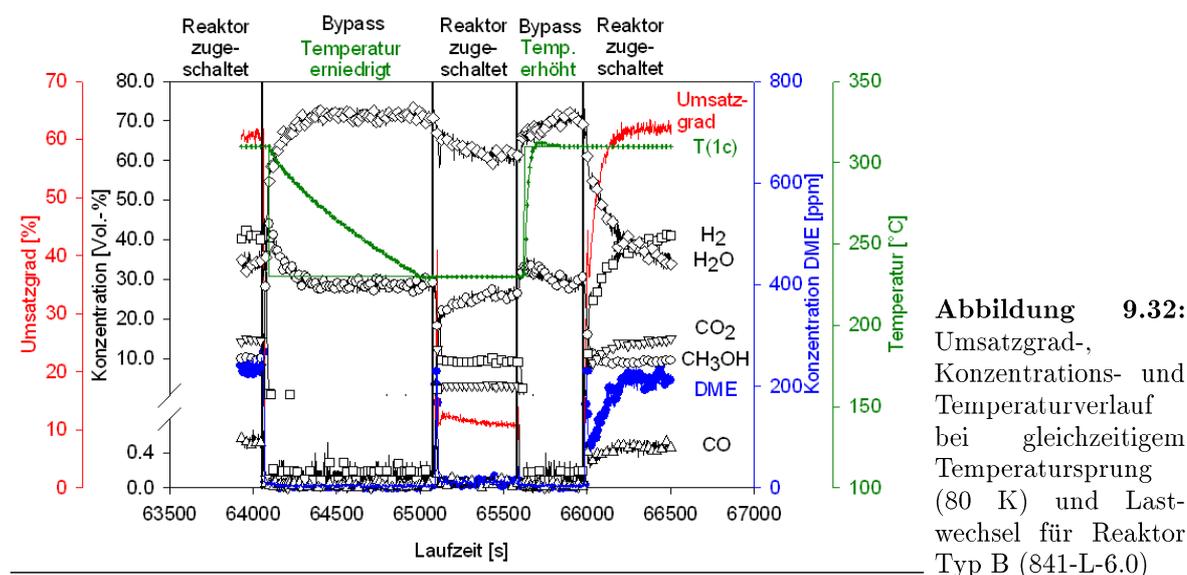
**Abbildung 9.31:** Umsatzgrad- und Temperaturverlauf (Messstelle 1a) bei Lastwechsel für a) Reaktor Typ B und b) Reaktor Typ C

### 9.3.4 Stabilität bei gleichzeitigen Temperatur- und Lastwechseln

Als größtmöglicher Wechsel im Betriebszustand ist die Änderung von Vollast auf Nullast bei nachfolgender Temperaturabsenkung auf Minimaltemperatur bzw. im

umgekehrten Fall ein Temperatursprung auf Maximaltemperatur und folgendem Vollastbetrieb während eines Fahrzyklus denkbar. Der Reformier darf dabei nicht deaktivieren bzw. die Selektivitäten dürfen sich nach Erreichen des stationären Betriebspunktes nicht verschieben.

Um dies zu überprüfen, wurden exemplarische Versuche mit den verschiedenen Reaktortypen durchgeführt, bei denen zwischen 230 und 310°C sowie Voll- und Nullast variiert wurde. Dabei konnte für einige Zyklen, wie sie ausschnittsweise für einen Zyklus in Abbildung 9.32 für Reaktor Typ B dargestellt sind, eine hervorragende Stabilität des Reformers nachgewiesen werden. Eine Erfahrung für längerer Zeiträume liegt nicht vor, da der Zeitbedarf derartiger Versuche sehr hoch ist. Die Regenerationsfähigkeit des Katalysatorsystems läßt jedoch auf Langzeitstabilität hoffen.



**Abbildung 9.32:** Umsatzgrad-, Konzentrations- und Temperaturverlauf bei gleichzeitigem Temperatursprung (80 K) und Lastwechsel für Reaktor Typ B (841-L-6.0)

## 9.4 Zusammenfassung und Kostenabschätzung

Bereits aus den Vorüberlegungen zum Scale-Up konnte gezeigt werden, daß eine effektive Beheizung und schnelle Aufheizung zum Start eines mikrostrukturierten Systems stark vom Gewicht der Mikrostruktur, deren Volumenausnutzung und der Wärmespeicherkapazität des verwendeten Folienmaterials abhängt. Dabei kommen für die spätere Umsetzung eine Beheizung mit Wärmeträgeröl oder die direkte Wärmekopplung mit katalytischer Wasserstoff-/Methanol-Totaloxidation in Betracht. Als Folienmaterial ist AlMg3 wünschenswert, da es korrosionsbeständig ist und eine hohe Wärmeleitfähigkeit mit gleichzeitig minimaler Wärmekapazität kombiniert.

Bei Soll-Ist Vergleichen des Scale-Up mit elektrisch beheizten Mikrostrukturreformern mit Palladiumkatalysatoren konnten Abschätzungskriterien für mögliche Temperaturgradienten in der Schicht und in der Mikrostruktur verifiziert werden. Die Skalierung des Systems gelang im Gegensatz zu konventionellen Reaktorsystemen ohne Abstriche in Umsatzgrad und Selektivität um den Faktor 200, was die Parallelisierbarkeit von Mikrokanälen beweist.

Im Vergleich der verschiedenen Reaktormaterialien erwies sich - wegen der hohen

Anzahl an parallel geschalteten Reformierungsfolien in Relation zur Heizebene bei den Prototypen - Kupfer (Reaktor Typ C) mit der höheren Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität als die Kombination Edelstahlgehäuse und AlMg3-Folien (Reaktor Typ A oder B) bezüglich der Temperatur als nahezu gradientenfrei. Der Umsatzgrad war somit im Kupferreaktor höher.

Untersuchungen an Reaktoren mit Edelstahlgehäuse, bei denen ein Temperaturprofil entlang der Flußrichtung erzwungen wurde, ließen den Schluß zu, daß niedrige Eingangstemperaturen in den Reaktor die Selektivität bezüglich der Methanolreformierung an Palladiumkatalysatoren steigern. Dies kann durch Inhibierung der CO-produzierenden Zentren durch Wasserstoff erklärt werden (siehe auch Kapitel 7). Gleiches gilt für den Druckbetrieb der Reaktoren, bei dem durch die niedrige Gaseintrittstemperatur in den Reaktor ebenfalls geringere CO-Konzentrationen auftraten.

Die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes bei Temperatur- als auch Lastwechsel ist sehr schnell, so daß Puffergefäße für Wasserstoff bei noch zu optimierender Zufuhr der Heizleistung und zu reduzierendem Gesamtgewicht der Reformer (gegenüber den Labormustern) nahezu überflüssig werden können.

Sowohl bei Temperatur- als auch Lastwechseln spielt das verwendete Reaktormaterial eine bedeutende Rolle. Spitzenwerte an DME traten aufgrund des Stahlgehäuses auf. Schlechtere Wärmeleitfähigkeit und geringere Wärmekapazität des Reaktors Typ B verursachten leichte Temperaturschwankungen während der Lastwechsel. Reaktor Typ C konnte trotz der höheren Wärmekapazität bei Temperaturerhöhung durch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit schneller thermisch equilibrieren; die Abkühlung erfolgte ebenso schneller, was im Hinblick auf eine möglichst geringe Abkühlung während der Standzeiten eines mobilen Systems unvorteilhaft ist.

Sollte eine Weiterentwicklung der Methanolreformer mit Hinblick auf den gegenwärtigen Trend zur Benzinreformierung erfolgen, so müssen im Gegensatz zu den bisherigen Labormustern einige Dinge berücksichtigt werden: So muß die Anzahl an Heizebenen pro Anzahl an Reformierungsebenen erhöht werden, damit auch beim Material AlMg3 die Temperaturgradienten reduziert werden. Das Reaktorgehäuse darf nicht mehr aus Edelstahl sein, damit unter anderem auch die Nebenproduktbildung reduziert wird. Das Gehäuse muß insgesamt durch dünnere Wandstärken oder Ausfräsungen im Wandmaterial leichter werden (vergleichbar zu [15]). Die Kosten des Reformersystems müssen durch entsprechend serientaugliche Strukturierungs- und Fügeverfahren reduziert werden. Letztlich stellt sich noch die Frage, ob der sehr stabile Palladiumkatalysator nicht nur in einem „Startreformer“ mit kleinerer Leistung verwendet wird. Die Kosten bezüglich des Palladiumsystems belaufen sich bei einem derzeitigen Weltmarktpreis von ca. 10 € pro Gramm Palladium (Juli 2002) auf etwa 100 € pro Kilowatt elektrischer Leistung ( $20 \text{ g}_{Katalysator}/200 \text{ W}_{el}$  bzw.  $10 \text{ g}_{Pd}/\text{kW}_{el}$ ). Die verwendeten Zinkoxidnanopartikel fallen dabei nicht ins Gewicht, da diese inzwischen auch über Fällung hergestellt werden können (siehe [70]).

# Kapitel 10

## Abschließende Betrachtungen

Noch bevor die Untersuchungen zur Methanol-Dampf Reformierung in Mikrokanälen oder sogar Mikrostrukturreaktoren begonnen wurden, mußten die **Rahmenbedingungen** und die kritischen Parameter bezüglich der späteren Einbindung des Reformersystems in den Gesamtkomplex der Wasserstofferzeugung für mobile Brennstoffzellensysteme betrachtet werden. Die technischen Störfaktoren für die Realisierbarkeit eines solchen Verfahrens sind vor allem die CO-Entwicklung, die geringe Systemdynamik bzw. die Reformiergröße sowie die Desaktivierung der Katalysatoren bei veränderlichen Betriebsbedingungen.

Für die Aufgabe der **Schichtentwicklung für Katalysatoren in Mikrostrukturreaktoren** wurden die Problematiken der Materialpaarung und den extrem kleinen Abmessungen erläutert. Dabei erfordert die vergleichsweise langsame Methanol-Dampf Reformierung (Verweilzeiten von ca. 0.25 s) auch dicke Katalysatorschichten, weshalb ein *Verfahren der Beschichtung auf der Basis käuflicher Nanopartikel* entwickelt wurde, bei dem die Partikel in den Mikrostrukturen immobilisiert werden.

Kernschritte im Herstellungsablauf sind dabei immer die Lösung eines Cellulosederivats und die Dispergierung der Partikel in dieser Lösung. Die Dispersion wird in die Mikrokanäle gefüllt und getrocknet. Durch Kalzination wird schließlich das Polymer, welches als Haftvermittler und Dispersionsstabilisator dient, abgebrannt und die Partikel bis zu einem gewissen Grad gesintert. Dieser Sinterungsprozeß sorgt für die Haftung der Partikel untereinander. Die Haftung an der Folie basiert zum Teil auf Verbindungen mit der Oxidhaut der Strukturfolie oder auch auf Verzahnung der Schicht mit dem Untergrund (Oberflächenrauigkeiten).

Den Einfluß der Inhomogenität der Schicht auf die Verweilzeitverteilung zwischen mehreren integral betrachteten Einzelkanälen konnte mit Hilfe einer angepaßten Meßmethode auf der Basis von *Hitzdrahtanemometrie* bestimmt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß die *Beschichtung der Kanäle vor oder auch nach dem Fügen des Mikroreaktors* möglich ist. Letztere Variante ist anzuwenden, wenn die Schicht den Fügeprozeß stört oder das Fügen dem Katalysator schadet.

Für den Kalzinations-/Sinterungsschritt wurden Untersuchungen hinsichtlich minimaler Temperaturen zum Polymerabbrand sowie dem Sinterungsfortschritt angestellt.

Für die palladiumbasierten Systeme konnte eine *Vorab-Imprägnierung* der Zinkoxidnanopartikel oder *Nachträgliche Beschichtung* der Zinkoxidschicht mit Palladium erfolgen. Nach der Kalzination der Schicht wurde eine Reduktion durchgeführt, um eine Aktivitätserhöhung durch Bildung einer PdZn-Legierung zu erreichen.

Bei den Kupferkatalysatoren wurden neben einer nachträglichen Imprägnierung einer Trägerschicht vor allem *Mischungen von Partikeln* unterschiedlichen Materials mit preisgünstigen CuO-Nanopartikeln untersucht. Dabei wurde zur Mischung eine Trockenmahlung vor der Dispergierung oder die Vermischung in der Dispersion in Betracht gezogen. Bei der *Mahlung der Partikel* konnte zunächst ein Partikelbruch, eine steigende Agglomeration, aber keine Gitteraufweitung etc. nachgewiesen werden. Die *Naßmischung* wurde zunächst durch Bestimmung der Agglomeratgröße beurteilt.

Die unterschiedlichen Aktivkomponenten für die Dampfreformierung erforderten auch aufgrund der Vielzahl an Präparationsvarianten sehr verschiedene Methoden zur **Charakterisierung des Katalysators**.

So wurde im Falle des Palladiumkatalysators zunächst die *Oxidationsstufe* von Palladium und Zink während der einzelnen Präparationsstufen untersucht. Dabei konnte die Zersetzung des  $\text{Pd}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2$  zu Pd(0) bis 250°C überprüft und die Bildung von PdO im Temperaturfenster bis 500°C nachgewiesen werden. Die Reduktion des Palladiumoxids zu Pd(0) erfolgte bereits bei 40°C. Das Fehlen einer Wasserstoffdesorption von Pd(0) ließ vermuten, daß eine Hydridbildung mit Pd(0) auf ZnO nicht möglich ist. Die Bildung von PdZn begann allgemein bei etwa 250°C und konnte ab 500°C als abgeschlossen betrachtet werden. Eine Zerstörung der PdZn-Legierung unter Luft (als Betriebszustand durch Systemspülungen oder Leckagen denkbar) konnte erst ab 250°C beobachtet werden.

Für die *Dispersionsbestimmung des PdZn* konnten zwei Methoden auf der Basis von Chemisorption mit übereinstimmenden Ergebnissen bezüglich des Dispersionsgrades entwickelt werden. Dabei zeigten sich bezüglich der Präparationsparameter nur drei wesentliche Einflußgrößen auf die Dispersion: Die Kalzinationstemperatur der Schicht, die Reduktionstemperatur des Katalysators und die Pd-Beladung.

Da bezüglich der berechneten *Kristallitgröße des PdZn* Diskrepanzen nach zwei verschiedenen Bestimmungsmethoden bestanden, wurde zunächst die gute Kristallinität der untersuchten Proben nachgewiesen. REM-Aufnahmen bestätigten ein Durchmesserwachstum mit steigender Pd-Beladung. Die Abweichungen der Kristallitgröße erklärten sich durch eine Schwammstruktur großer PdZn-Kristallite.

*Untersuchungen der Adsorptionseigenschaften von PdZn mit Hilfe von DRIFT-Spektroskopie* bezüglich Edukten, Produkten und Zwischenprodukten wurden durchgeführt. Diese zeigten eine im Vergleich zu reinem ZnO geringere Neigung des PdZn-Katalysators zur Adsorption der Edukte Methanol und Wasser mit steigendem PdZn-Anteil. Methoxy-Absorptionsbanden sowie Formiat-Banden auf ZnO und PdZn konnten voneinander unterschieden werden. Bei Desorptionsversuchen zeigte sich eine Reaktion des Formaldehyd-Wasser-Gemisches als auch der Ameisensäure auf dem Katalysator bei niedriger Temperatur. Versuche mit Wechseladsorption von Wasser und Methanol führten zur Vermutung, daß der Schritt vom Formaldehyd zur Ameisensäure geschwindigkeitsbestimmend sein könnte.

Für die kupferbasierten Katalysatoren wurde in einem ersten Schritt die Reduzierbarkeit der Kupferoxidnanopartikel durch Wasserstoff untersucht.

Bei den lediglich *gemahlene Mischungen* aus CuO und ZnO konnten trotz geringerer CuO-Partikelgröße bei längerer Mahldauer kaum Unterschiede im Reduktionsverhalten aufgrund gegenläufiger Effekte festgestellt werden. In der Regel konnte ein gegenüber dem Theoriedurchmesser (berechnet aus CuO) um den Faktor 2 größerer Durchmesser der Cu(0)-Kristallite bestimmt werden. Gemahlene Proben mit geringerem

Gewichtsanteil an CuO-Nanopartikeln ließen sich unabhängig von der Beimengung leichter reduzieren. Die Cu(0)-Partikelgröße fiel mit steigendem Gewichtsanteil an „Trägermaterial“.

Bei der *Naßmischung* von CuO/ZnO in der Dispersion konnte ein Effekt auf die Vermischung und damit die Reduktionstemperatur der kalzinierten Proben aufgrund der Wahl des Dispersionsmittels festgestellt werden. Darüber hinaus stieg die Reduktionstemperatur mit längerer Dispergierdauer in Abhängigkeit des ZnO-Durchmessers in HEC/Wasser. Die Löslichkeit von Zinkoxid und Rekristallisation auf Kupferoxid in vollentsalztem Wasser könnte die Ursache hierfür sein. Abnehmende ZnO-Durchmesser mit der Dispergierdauer sowie gleichbleibende Mischgüten vorgemahlener Partikel deuten ebenfalls darauf hin.

Die aus der CuO-Partikelgröße berechneten Cu(0)-Durchmesser für die nur naßgemischten Proben, deren Dispergierdauer entsprechend der Agglomeratgrößenbestimmung optimiert waren, stimmten sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Die Trennung von Partikelbruchstücken bei der Mahlung gelingt demnach vermutlich nicht, so daß bei der Reduktion wieder eine Sinterung erfolgt.

Die Oxidationsfähigkeit der präparierten Kupferkatalysatoren bis 350°C war gering. Eine Teiloxidation der Partikel zu Cu<sub>2</sub>O konnte festgestellt werden.

Für die *Bestimmung der Mischgüte* der Nanopartikel wurde eine Methode entwickelt. Die gute Mischung bei den Schichten gemahlener Nanopartikel sowie bei naßgemischten Nanopartikelschichten mit optimierten Dispergierdauern konnte bestätigt werden. Zum Vergleich des Adsorptionsverhaltens der Kupferkatalysatoren mit den Palladiumkatalysatoren wurde wieder *DRIFT-Spektroskopie* betrieben. Dabei stellten sich variierende Reflexionsintensitäten über der Wellenzahl bei unterschiedlichen Oxidationszuständen der Kupferpartikeloberfläche ein. Formaldehyd/Wasser bzw. Ameisensäure adsorbierten ähnlich dem PdZn/ZnO-System.

Die **Untersuchungen zur Katalysatoraktivität** in Abhängigkeit der Präparationsparameter wurden in einem *Folien-Testreaktor* mit maximal vier Folien durchgeführt. Dessen *Idealität* wurde z.T. experimentell geprüft. Plug Flow-Eigenschaften und die Gleichverteilung des Gesamtvolumenstromes auf die einzelnen Kanäle konnte mit Hilfe von Strömungssimulationen sowie Abschätzungskriterien gezeigt werden. Die Bypassminimierung wurde durch eine Kombination aus Druckverlustmessung und Verluststrombestimmung erreicht.

Die Vernachlässigbarkeit von Reaktionslimitierung durch *Film- bzw. Porendiffusion* konnte durch Experimente gezeigt werden. Für die Überprüfung auf Limitierung durch Filmdiffusion wurden die Geschwindigkeit im Kanal und der Diffusionskoeffizient der Reaktanden durch Wahl des Trägergases variiert. Letztere Methode erschien dabei belastbarer. Der Ausschluß der Limitierung durch Porendiffusion konnte mit Hilfe von unterschiedlichen Katalysatorschichtdicken gezeigt werden.

Ausgehend vom Standardkatalysator wurde für die palladiumbasierten Systeme zunächst die Desaktivierung in Relation zur *Katalysatorgesamtmasse* und damit der Strukturgeometrie dargestellt.

Durch eine homogenere Verteilung des Katalysators in der Struktur mit zunehmender *Dispersionsqualität* wurde ein höherer Umsatzgrad erzielt. Eine Alterung des Katalysators in der Dispersion konnte nicht beobachtet werden.

Die *Kalzinationsbedingungen* hatten keinen Einfluß auf die Katalysatoreigenschaften, wenngleich bei steigender Reduktionstemperatur eine geringere Oberfläche der PdZn-

Legierung gemessen wurde (siehe Abhängigkeit von der Beladung).

Für den Umsatzgrad in Verbindung mit der *Reduktionstemperatur* konnte ein Zusammenhang mit der PdZn-Dispersion hergestellt werden. Die Kristallinität des PdZn hatte nur zu Versuchsbeginn Einfluß auf die CO-Bildung. Bei hoher Reaktionstemperatur verminderte sich die CO-Konzentration bei Proben mit niedriger Reduktionstemperatur auf das Niveau gut kristalliner PdZn-Proben. Eine Migration des im Unterschub vorhandenen Zn(0) an die Oberfläche des PdZn wäre denkbar. Selbst bei vollständig deaktivierten Katalysatoren, bei denen ebenfalls eine Zinksegregation thematisiert wurde, konnte dies nicht explizit nachgewiesen werden.

Ursachen für die generell beobachteten hohen Kohlenmonoxidkonzentrationen im Vergleich zu den Wassergasgleichgewichtskonzentrationen bei niedriger Reaktionstemperatur konnten auf den Anteil an freiem Pd(0) als auch auf *Kontakte des PdZn-Katalysators* zur Folie zurückgeführt werden. Die Produktion von Dimethylether hing nur vom Folienmaterial ab.

Als besonders wichtiger Parameter stellte sich die *Palladiumbeladung* heraus. Die geringere PdZn-Dispersion mit steigendem Pd-Anteil für Katalysatoren nach der Variante der *Vorab-Imprägnierung* wurde durch eine steigende Turn Over Frequency überkompensiert, die Stabilität erhöht und die Selektivität zu CO erniedrigt. Katalysatoren nach der Variante der *Nachträglichen Imprägnierung* erzielten aufgrund der Ungleichverteilung des Palladiums entlang der Mikrokanäle höhere Umsatzgrade bei geringerer Pd-Beladung. Starke CO-Bildung und schnelle Desaktivierung waren jedoch hinderlich für diese preisgünstigere Imprägniervariante.

Die beobachteten Tendenzen mit steigender Pd-Beladung dürften auch für die Stabilisierung des Katalysators durch *Sauerstoffzudosierung* bzw. die Reaktivierung nach *Abschalt-/Anfahrvorgängen* verantwortlich sein. Eine stärkere Zinkmigration, eine wasserstoffinduzierte Gitteraufweitung oder Wechselwirkungen des PdZn-Kristalliten mit Zinkoxid wären mit fallendem Partikeldurchmesser denkbar. Die Bedingungen des Abschaltens/Anfahrens des Reaktors hatten keinen Einfluß auf erreichbare Umsatzgrade.

Die kupferbasierten Systeme wurden im ersten Schritt in Bezug auf den Einfluß des *Reduktionszustandes* auf die Katalysatoraktivität untersucht. Nach dem Erreichen einer notwendigen Anspringtemperatur (Reduktion der Oberfläche) zeigte sich eine höhere Aktivität des Katalysators mit geringem integralen Reduktionszustand der CuO-Partikel. Schichten basierend auf einer Mischung der Nanopartikel durch reines Rühren in der Dispersion deaktivierten mit fortschreitender Reduktion verbunden mit Sinterung unter Reaktionsbedingungen sehr schnell (bis zur vollständigen Reduktion). Bei steigenden *Kalzinationstemperaturen* wurde der Umsatzgrad aufgrund des Sinterungsgrades in Abhängigkeit des Partikelgemisches geringer. Durch Imprägnierung von Trägerschichten wurde massiv Einfluß auf die Porenstruktur des Katalysators genommen. Imprägnierte Systeme deaktivierten außerdem schneller.

Bei der *Vermischung der Partikel in der Dispersion* mit erhöhtem Energieeintrag steigerte die Dispergierdauer bei allen untersuchten Dispersionsmittel-Partikel-Systemen den Umsatzgrad. Die Desaktivierung erfolgte dennoch schnell, wobei die Desaktivierung wieder auf eine vollständige Reduktion der CuO-Partikel und damit eintretende Sinterung zurückgeführt werden konnte. Nur die Mischungen CuO/ZnO in HEC/Wasser erreichten nach einiger Zeit einen stabilen Betriebspunkt (anstelle vollständiger Desaktivierung). Dies wurde auf Sperrschichten durch Zinkverbindungen (Rekristallisationseffekt) zurückgeführt.

Die *gemahlene Partikelmischungen* zeigten ebenfalls bei steigender Mahldauer erhöhten Umsatzgrad. Die im Vergleich zu Naßmischungen schneller fortschreitende Desaktivierung korrelierte mit den Cu(0)-Vergrößerungsfaktoren bei den Reduktionsexperimenten. Das schlechte Ansprungsverhalten sowie die langsamere Desaktivierung von nur kurz in HEC/Wasser gealterten Proben verdeutlichte den Effekt der ZnO-Partikelgröße auf die Rekristallisationseffekte. Kleinere Anteile an CuO-Nanopartikeln im Gemisch verlangsamten die Desaktivierung nicht. Nur die Zumischung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln erhöhte bei gleichzeitig sehr viel geringerem Umsatzgrad die Stabilität. Dieser Effekt könnte auf die etwas geringere Cu(0)-Partikelgröße bzw. die etwas verschwommene Oberflächenstruktur zurückzuführen sein.

Die *CO-Bildung* war bei allen frisch präparierten Proben niedriger als die Wassergasgleichgewichtskonzentration, so daß die Zersetzung von Methanol zunächst nur eine untergeordnete Rolle im Reaktionssystem spielen kann. Durch Alterung der Partikel in der Dispersion, Beimengung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und in Abhängigkeit der Desaktivierungsgeschwindigkeit wird die Zersetzung stärker favorisiert.

*Sauerstoff im Reaktionsraum* erniedrigte den Umsatzgrad und stabilisierte den Katalysator nur unwesentlich. Nach Desaktivierung reoxidierte Katalysatoren desaktivierten noch schneller. O<sub>2</sub> wirkt sich also eher negativ auf die Eigenschaften des Katalysators aus. Eine Reaktivierung durch Abschalt-/Anfahrvorgänge, wie bei den Pd-Katalysatoren konnte nicht beobachtet werden.

Aufgrund der geringeren Umsatzgrade und Stabilitäten von Kupfersystemen wurde der **Einfluß der Reaktionsbedingungen** nur anhand des Pd-Standardkatalysators überprüft. Jener blieb bei *Temperaturzyklen* ab dem zweiten Zyklus stabil.

Die *Variation der Verweilzeit* zeigte, daß der Umsatzgrad fast linear mit der Folielänge zunimmt. CO wird hauptsächlich am Mikrokanaleingang gebildet.

Bei den *Produkten* konnte nur Wasserstoff das Reaktionsgeschehen beeinflussen. H<sub>2</sub> inhibierte die Methanolreformierung und in viel stärkerem Maße die Zersetzungsreaktion durch Beeinflussung des Oxidationszustandes der für die CO-Bildung verantwortlichen Katalysatorzentren. Die WGS-/RWGS-Reaktion ist aus kinetischer Sicht inhibiert.

Bei den *Edukten* erhöhte die Methanolkonzentration die umgesetzte Stoffmenge und die Dimethyletherbildung. Wasser hatte keinen Einfluß auf die Methanolreformierung, erniedrigte jedoch die Dimethyletherbildung. Die oxidierende Wirkung des Wassers auf den Katalysator regte zu vermehrter CO-Bildung an.

Bei erhöhtem Gesamtdruck, konstantem Molenstrom und gleichzeitig erhöhter Verweilzeit konnte kein Einfluß auf die CO-Bildung oder die Methanolreformierung beobachtet werden. Inhibierende und reaktionsfördernde Effekte heben sich gerade auf.

Die **Modellierung** der Reaktionsgeschwindigkeiten konnte entsprechend den beobachteten Einflußparametern und Annahmen für das PdZn-System durchgeführt werden. Es wurden geeignete Modellparameter für eine gute Übereinstimmung von Modellwerten und Meßwerten gefunden. Dabei stellte sich heraus, daß bei allen Teilschritten der Wasserstoffabstraktion von Methanol die Berücksichtigung der Desorption atomar gebundenen Wasserstoffes vom Katalysator zur Anpassung nötig ist. Die erste Stufe der Abstraktion von Wasserstoff zu einer Formiat Spezies scheint entgegen den Beobachtungen der DRIFT-Spektroskopie anhand der Anpassungsfähigkeit der Modelle geschwindigkeitslimitierend zu sein. Die Übertragbarkeit der Modelle auf Reformierprototypen (Scale-Up) ist gewährleistet. Untersuchungen

zur Katalysatorbeladung pro Mikrostrukturfolie und zur Verweilzeitabhängigkeit mit Hilfe unterschiedlich langen Strukturen erwiesen sich in gewissem Umfang limitiert durch Bypasserscheinungen in den Experimenten.

Im Bezug auf die **Mikrostrukturapparate** wurden zunächst die möglichen *Beheizungsvarianten* im Hinblick auf ihre Eignung für Mikrostrukturen diskutiert. Auch die *Materialwahl* wurde in Bezug auf die schnelle Aufheizung und die Korrosionsbeständigkeit (experimentell) überprüft. Das *Aufheizverhalten* wurde mit geeigneten Annahmen simuliert und die schnelle Aufheizbarkeit von Mikrostrukturen gezeigt. Eine Berechnungsmethode für kritische *Temperaturgradienten in den Katalysatorschichten* wurde entwickelt. Zur Abschätzung von *Temperaturgradienten in unterschiedlichen Stapeldicken von Reformerfolien* zwischen zwei Heizebenen wurde eine auf Mikrostrukturen anwendbare Lösung der Differenzialgleichung für Wärmeleitung gefunden.

Der *Aufbau der Reformerprototypen* mit einer fürs Labor geeigneten Heizpatronen-Beheizung wurde gezeigt. Die *Temperaturgradienten in Abhängigkeit vom Reaktor-material und der Heizungssteuerung* wurden bestimmt und wesentlich geringere Gradienten für Kupfer- gegenüber Edelstahlreaktoren bei Gruppen- oder getrennter Regelung der Heizpatronen nachgewiesen.

Der *Scale-Up Faktor* der vier eingesetzten Reaktoren gegenüber den Einzelfolientest betrug rechnerisch etwa 150 (Systemleistung 200  $W_{el}$ ) und konnte experimentell in einer separaten Anlage unter stationären Bedingungen bestätigt werden. Die einfache Skalierbarkeit von Mikroreaktoren konnte so gezeigt werden.

Der *Einfluß einiger Reaktionsbedingungen* auf das Katalysatorverhalten wurde in den Reaktoren überprüft. Phänomene wie die Reaktivierung des PdZn-Systems wurden verifiziert.

Der *Einfluß erzwungener Temperaturprofile* auf den Umsatzgrad des Reaktors zeigte, daß im Vergleich zu konventionellen Reaktoren eine Umsatzgradsteigerung durch Isothermie möglich ist. Wenn jedoch für den PdZn-Katalysator eine geringere Eintrittstemperatur in den Reaktor gewählt wird, was einem nicht isotherme Betrieb entspricht, kommt es durch Verschiebung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Zersetzungs- und Reformierungsreaktion zu geringeren CO-Ausbeuten.

Für die Quantifizierung der Reaktandenkonzentrationen bei *dynamischer Betriebsweise* der nicht optimierten Labor-Reaktoren wurden die Totzeiten der Anlage und Analytik bestimmt. Bei Temperatursprüngen konnte zunächst eine schnelle Temperatureinstellung (hohe Wärmeleitung vorteilhaft) in den Bauteilen nachgewiesen und die augenblicklich dazu parallel verlaufende Gleichgewichtseinstellung der Reaktion gezeigt werden. Bei Lastwechseln konnte ebenfalls eine Equilibrierung der Reaktionen im Bereich von wenigen Sekunden gezeigt werden. Die Anpassung der Regelung an den Wärmeverbrauch des Reaktors erfolgte bei höherer Wärmeleitfähigkeit des Materials schneller. Bei Stahlreaktoren entstand nach Zuschaltung des Reaktors in den Reaktandenstrom wesentlich mehr Dimethylether als im stationären Betrieb. Die Stabilität des Katalysatorsystems bei schnellen Betriebswechseln konnte gezeigt werden.

Für den **Ausblick** ist die Kostenabschätzung für das System wichtig. Dabei zeigte sich, daß die Mikrostrukturierung eine untergeordnete Rolle für die Kosten bei einer Serienfertigung spielt. Einen Preisfaktor stellt hauptsächlich die Palladiummenge dar. So lohnt sich vor allem für den Startvorgang eines Fahrzeuges ein kleiner dynamischer

Reaktor mit hoher Stabilität bei Temperaturspitzen.

Aufgrund der am Institut für Mikroverfahrenstechnik am Forschungszentrum Karlsruhe vorliegenden Erfahrungen zur Brennstoffaufbereitung könnte durch Passagenkopplung von katalytischer Umsetzung des Anodenabgases mit dem Reformier ein sehr dynamisches Gesamtsystem gebaut werden. Entsprechende Entwicklungen wurden gegen Ende dieser Arbeit begonnen. Ein unbeschichteter Mikroapparat mit einer Anpassung des Wärmebedarfes entlang der Reformierungzone lag vor.

Die Rahmenbedingungen zur Umsetzung eines Methanolsystems für den Fahrzeugantrieb haben sich gegen Ende dieser Arbeit jedoch verschoben. So wurde für den Übergangszeitraum bis zur Etablierung von Wasserstoffspeicheraggregaten Benzin als Wasserstoffquelle attraktiver. Die Einbeziehung der Erdölkonzerne in die Bereitstellung des Zukunftskraftstoffes spielt hier eine bedeutende Rolle. Zudem ist die Entwicklung von APU-Systemen stärker in den Vordergrund gerückt. Letzteres ist möglicherweise auf Verzögerungen bei der Serienfertigung von Brennstoffzellenaggregaten für den Antrieb bzw. auf die geringeren Anforderungen an die Dynamik des Brennstoffzellensystems im Falle einer APU zurückzuführen.



# Literaturverzeichnis

- [1] Kolke-R.  
Technische Optionen zur Verminderung der Verkehrsbelastungen - Brennstoffzellenfahrzeuge im Vergleich zu Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren.  
*Texte des Umweltbundesamtes 33-99*, 1999.
- [2] Tappe-M, Friedrich-A, Höpfner-U, Knörr-W.  
Berechnungen der direkten Emissionen des Strassenverkehrs in Deutschland 1995 bis 2010 unter Verwendung von Kraftstoffen geänderter Zusammensetzung.  
*Texte des Umweltbundesamtes 73-96*, 1996.
- [3] US Department of Energy's Office of Transportation Technologies.  
Fuels for Fuel Cells, the US Department of Energy's Office of Transportation Technologies program for developing fuels for fuel cell powered on-road vehicles.  
*Proceedings Vehicular Fuel Performance of the AiChE Spring National Meeting, March 5-9, Atlanta*, S. 114–118, 2000.
- [4] van Vorst-WMD, George-S.  
Impact of the California Clean Air Act.  
*International Journal of Hydrogen Energy*, 22(1):31–38, 1997.
- [5] Ogden-JM, Steinburgler-MM, Kreutz-TG.  
A comparison of hydrogen, methanol, and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development.  
*Journal of Power Sources*, 79:143–168, 1999.
- [6] Specht-M, Staiss-F, Bandi-A, Weimer-T.  
Comparison of the renewable transportation fuels, liquid hydrogen and methanol, with gasoline - energetic and economic aspects.  
*International Journal of Hydrogen Energy*, 23(5):387–396, 1998.
- [7] cf.  
Brennstoffzelle: leise Richtung Markt.  
*VDI-Nachrichten*, 2. Februar, Nr. 5, S. 2, 2001.
- [8] Vogel-B, Gummert-G.  
Anwendungspotenziale und Marktstrategien für Kleinst-BHKW auf Brennstoffzellenbasis.  
*GAS - Zeitschrift für Gaswirtschaft, Gerätehersteller und Fachhandwerk*, 51(1):14–17, 2000.

- [9] Chalk-SG, Miller-JF, Wagner-FW.  
Challenges for fuel cells in transport applications.  
*Journal of Power Sources*, 86:40–51, 2000.
- [10] Borthwick-WKD.  
The European Union approach to fuel cell development.  
*Journal of Power Sources*, 86:52–56, 2000.
- [11] Heuer-W.  
The TES project - a joint venture for an additional fuel infrastructure.  
*Journal of Power Sources*, 86:158–161, 2000.
- [12] American Methanol Institute.  
Beyond the internal combustion engine - the promise of methanol fuel cell vehicles.  
*Veröffentlichung im Internet unter WWW.METHANOL.ORG*, 2000.
- [13] Winter-CJ, Nitsch-J.  
Wasserstoff als Energieträger.  
*Springer Verlag, Berlin*, Kapitel 4, 1989.
- [14] Adamson-KA, Pearson-P.  
Hydrogen and methanol: a comparison of safety, economics and emissions.  
*Journal of Power Sources*, 86:548–555, 2000.
- [15] Brauchle-S, Wolfsteiner-M, Fischer-T, Schmid-W, Heil-D, Boneberg-S, Schüssler-M, Schwab-K, Müller-D, Rauth-A, Motzet-B, Schonert-M.  
Vorrichtung in Stapelbauweise.  
*DE19920786*, 1999.
- [16] Schüssler-M, Lamla-O, Stefanovski-T, zur Megede-D.  
Vorstellung eines kaltstartfähigen Reaktors zur autothermen Reformierung von Methanol.  
*Chemie Ingenieur Technik*, 72(9):982, 2000.
- [17] Edwards-N, Ellis-SR, Frost-JC, Golunski-SE, van Keulen-ANJ, Lindewald-NG, Reinkingh-JG.  
On-board hydrogen generation for transport applications: the HotSpot(TM) methanol processor.  
*Journal of Power Sources*, 71:123–128, 1998.
- [18] Authenrieth-R, Strobel-B.  
Vorrichtung und Verfahren zum Starten der Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoffreichem Gas.  
*DE19727589*, 1997.
- [19] Hermann-I, Lindner-M, Winkelmann-H, Düsterwald-HG.  
Microreaction technology in fuel processing for fuel cell vehicles.  
*Proceedings of the World Microtechnologies Congress, September 25-27, Hannover*, 1:447–453, 2000.

- [20] Tonkovich-AY, Zilka-JL, LaMont-MJ, Wang-Y, Wegeng-RS.  
Microchannel reactors for fuel processing applications. 1. Water gas shift reactor.  
*Chemical Engineering Science*, 54:2947–2951, 1999.
- [21] Tonkovich-ALY, Fitzgerald-SP, Zilka-JL, LaMont-MJ, Wang-Y, VanderWiel-DP,  
Wegeng-RS.  
Microchannel chemical reactors for fuel processing applications. 2. Compact fuel  
vaporization.  
*Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology,  
Frankfurt a.M.*, S. 364–371, 1999.
- [22] Ameal-TA, Warrington-RO, Wegeng-RS, Drost-MK.  
Miniaturization technologies applied to energy systems.  
*Energy Conversion and Management*, 38(10-13):969–982, 1997.
- [23] Peters-R, Düsterwald-HG, Höhle-B, Meusinger-J, Stimming-U.  
Scouting study about the use of microreactors for gas supply in a PEM fuel cell  
system for traction.  
*1st International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt a.M.*, S.  
27–34, 1997.
- [24] Tischler-A, Wasser-M, Lippert-M.  
Verfahren zur Herstellung eines kompakten katalytischen Reaktors.  
*DE19825102*, 1998.
- [25] Bier-W, Schubert-K.  
Herstellung von Mikrostrukturen mit grossem Aspektverhältnis durch Präzisi-  
onszerspannung mit Formdiamanten.  
*Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KFK 4363*, 1988.
- [26] Schubert-K, Bier-W, Linder-G, Schmid-P, Bichler-P, Brunner-W, Simon-W.  
Verfahren zur Herstellung von Feinstrukturkörpern.  
*DE3709278*, 1988.
- [27] Linder-G, Bier-W, Schaller-T, Schubert-K, Seidel-D.  
Mikrowärmeübertrager und Mikroreaktoren.  
*Vortrag auf der Achema, Frankfurt a.M.*, 1996.
- [28] Ullmann.  
Encyclopedia of industrial chemistry, 6th edition (electronic release).  
*Wiley-VCH Verlag, Weinheim*, 2002.
- [29] Decker-G, Steinke-D.  
Alternative Energien für den Straßenverkehr - Teilprojekt Alkoholkraftstoffe - M  
100/Benzin - Wechselkonzept.  
*Ergebnisbericht des BMBF-Projektes Alternative Energien für den Straßenver-  
kehr - Teilprojekt Alkoholkraftstoffe - M 100/Benzin - Wechselkonzept*, 1986.
- [30] Banas-J, Schütze-KG, Heitz-E.  
Corrosion studies on zinc in a methanol/water/lithium chloride/oxygen system.  
*Journal of the Electrochemical Society*, 133(2):253–259, 1986.

- [31] Heitz-E.  
Korrosion und Korrosionsschutz in Systemen mit neuen Energieträgern und Brennstoffen.  
*Chemie Ingenieur Technik*, 58(5):357–363, 1986.
- [32] Baumert-KL, Hoffman-JJ.  
Materials experience in methanol reforming units.  
*Materials Performance*, 37:60–64, 1998.
- [33] EA Engineering, Science, and Technology, Inc. (Silver Spring) im Auftrag für die American Methanol Foundation (Washington).  
Methanol refueling station costs.  
*Veröffentlichung im Internet, 1. Februar unter WWW.METHANOL.ORG*, 1999.
- [34] Lange-JP.  
Methanol synthesis: a short review of technology improvements.  
*Catalysis Today*, 64:3–8, 2001.
- [35] Lange-JP.  
Perspectives for manufacturing methanol at fuel value.  
*Industrial Engineering and Chemical Research*, 36:4282–4290, 1997.
- [36] Peters-R, Emonts-B, Friedrich-KA, Höhle-B, Schmidt-VM, Stimming-U.  
Technological benefits of fuel cell passenger cars.  
*Proceedings of the World Car Conference, 19th-22nd January, Riverside, CA, USA*, 1997.
- [37] Klaiber-T.  
Fuel cells for transport: can a promise be fulfilled? Technical requirements and demands from customers.  
*Journal of Power Sources*, 61(1-2):61–69, 1996.
- [38] Ekunge-P, Raberg-M.  
The fuel cell vehicle analysis of energy use, emissions and cost.  
*International Journal of Hydrogen Energy*, 23(5):381–385, 1998.
- [39] Schulien-S, Sandstede-G, Hahn-HW.  
Hydrogen and carbon dioxide as raw materials for an ecological energy-technology.  
*International Journal of Hydrogen Energy*, 24:299–303, 1999.
- [40] Steinberg-M.  
Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emissions.  
*International Journal of Hydrogen Energy*, 23(6):419–425, 1998.
- [41] Dong-Y, Steinberg-M.  
HYNOL - an economical process for methanol production from biomass and natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emission.  
*International Journal of Hydrogen Energy*, 22(10-11):971–977, 1997.

- [42] Kabs-H, Schmidt-VM.  
Brennstoffzellen für stationäre und mobile Anwendungen.  
*Sonderdruck aus: Jahresbericht 1995 - Forschungszentrum Jülich GmbH.*
- [43] Kordesch-K, Simader-G.  
Fuel cells and their applications.  
*VCH Verlag, D-69451 Weinheim, 1996.*
- [44] Peppley-BA, Amphlett-JC, Kearns-LM, Mann-RF.  
Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model.  
*Applied Catalysis A: General*, 179:31–49, 1999.
- [45] Asprey-SP, Wojciechowski-BW, Peppley-BA.  
Kinetic studies using temperature-scanning: the steam-reforming of methanol.  
*Applied Catalysis A: General*, S. 51–70, 1999.
- [46] Iwasa-N, Masuda-S, Ogawa-N, Takezawa-N.  
Steam reforming of methanol over Pd-ZnO - effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction.  
*Applied Catalysis A: General*, 125(1):145–157, 1995.
- [47] Iwasa-N, Masuda-S, Takezawa-N.  
Steam reforming of methanol over Ni, Co, Pd and Pt supported on ZnO.  
*Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 55(2):349–353, 1995.
- [48] Takezawa-N, Iwasa-N.  
Steam reforming and dehydrogenation of methanol - difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals.  
*Catalysis Today*, 36(1):45–56, 1997.
- [49] Amphlett-JC, Mann-RF, McKnight-C, Weir-RD.  
Production of hydrogen rich gas by steam reforming methanol over copper oxide - zinc oxide catalysts.  
*Proceedings of the 20th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (SAE 859161)*, 2:2.772–2.780, 1985.
- [50] Göhring-D, Knitter-R, Risthaus-P, Walter-S, Liauw-MA, Lebens-P.  
Gas-phase reactions in ceramic microreactors.  
*Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology, Aiche Spring Meeting, March 10-14, New Orleans*, S. 55–60, 2002.
- [51] Knitter-R, Bauer-W, Göhring-D, Haußelt-J.  
Manufacturing of ceramic microcomponents by a rapid prototyping process chain.  
*Advanced Engineering Materials*, 3(1-2):49–54, 2002.
- [52] Schubert-K, Brandner-J.  
Wärmeübertragung auf ein Fluid in einem Mikrostrukturkörper.  
*DE19917521*, 1999.

- [53] Waitkat-P, Kleinekathoefer-W, Benz-U, Haug-L.  
Verfahren zum Lötten von metallischen mikrostrukturierten Blechen.  
*DE19801374*, 1998.
- [54] Turissini-RL, Bruno-TV, Dahlberg-EP, Setterlund-RB.  
Prevent corrosion failures in plate heat exchangers.  
*Chemical Engineering Progress*, (9):44–50, 1997.
- [55] Wunsch-R, Fichtner-M, Schubert-K.  
Anodic oxidation inside completely manufactured microchannel reactors made of aluminum.  
*Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, Aiche Spring Meeting, March 5-9, Atlanta*, S. 481–487, 2000.
- [56] Mayer-J, Fichtner-M, Wolf-D, Schubert-K.  
A microstructured reactor for the catalytic partial oxidation of methane.  
*Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt a.M., April 18-21*, S. 187–196, 1999.
- [57] Oran-ES, Oh-CK, Cybyk-BZ.  
Direct simulation Monte Carlo - recent advances and application.  
*Annual Reviews in Fluid Mechanics*, 30:403–441, 1998.
- [58] Li-JM, Wang-BX, Peng-XF.  
Wall-adjacent layer analysis for developed-flow laminar heat transfer of gases in microchannels.  
*International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43:839–847, 2000.
- [59] Peng-XF, Peterson-GP, Wang-BX.  
Heat transfer characteristics of water flowing through microchannels.  
*Experimental Heat Transfer*, 7:265–283, 1994.
- [60] Adams-TM, Abdel-Khlaik-SI, Jeter-SM, Qureshi-ZH.  
An experimental investigation of single-phase forced convection in microchannels.  
*International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41:851–857, 1998.
- [61] Kew-PA, Cornwell-K.  
Confined bubble flow and boiling in narrow spaces.  
*Proceedings of the 10th International Heat Transfer Conference, Brighton*, 1994.
- [62] Wang-BX, Du-XZ.  
Study on laminar film-wise condensation for vapour flow in inclined small/mini-diameter tube.  
*International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43:868, 2000.
- [63] Koplik-J, Banavar-JR, Willemsen-JF.  
Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces.  
*Physics of Fluids*, 1:781–794, 1989.
- [64] Mohiuddin Mala-G, Li-D, Dale-JD.  
Heat transfer in fluid flow and microchannels.  
*International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40:3079–3088, 1997.

- [65] Baerns-M, Hofmann-H, Renken-A.  
Chemische Reaktionstechnik, 2. Auflage.  
*Thieme Verlag, Stuttgart*, 1, 1992.
- [66] Walter-S, Frischmann-G, Broucek-R, Bergfeld-M, Liauw-MA.  
Fluiddynamische Aspekte in Mikrostrukturreaktoren.  
*Chemie Ingenieur Technik*, 71(5):447–455, 1999.
- [67] Ajmera-SK, Delattre-C, Schmidt-MA, Jensen-KF.  
A novel cross-flow microreactor for kinetic studies of catalytic processes.  
*Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology, May 27-30, Strasbourg*, S. 414–423, 2001.
- [68] Cubeiro-ML, Fierro-JLG.  
Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts.  
*Journal of Catalysis*, 179:150–162, 1998.
- [69] Roempp.  
Chemie Lexikon, 9.te Auflage (CD-ROM).  
*Thieme Verlag, Stuttgart*, 1995.
- [70] Singhal-A, Chhabra-V, Kang-P, Shah-DO.  
Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol of microemulsion.  
*Materials Research Bulletin*, 32(2):239–247, 1997.
- [71] Ohyama-S, Kishida-H.  
XRD, HRTEM and XAFS studies on structural transformation by milling a mixture of CuO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an active catalyst component for low-temperature methanol synthesis.  
*Applied Catalysis A: General*, 184:239–248, 1999.
- [72] Lalonde-G, Denis-MC, Guay-D, Dodelet-JP, Schulz-R.  
Structural and surface characterization of nanocrystalline Pt-Ru alloys prepared by high-energy ball-milling.  
*Journal of Alloys and Compounds*, 292:301–310, 1999.
- [73] Groza-JR.  
Nanosintering.  
*Nanostructured Materials*, 12:987–992, 1999.
- [74] Autenrieth-R.  
Katalysatorschicht für die Wasserdampfreformierung von Methanol.  
*DE19721751*, 1997.
- [75] Durst-F, Zanoun-ES.  
Experimental investigation of near-wall effects on hot-wire measurements.  
*Experiments in fluids*, 33:210–218, 2002.

- [76] Park-SM, Narayanan-A, Chem-H, Lee-WY, Lawal-A.  
Infiltration and evaluation of thin-film catalysts for microchannel reactors.  
*Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology, Aiche Spring Meeting, March 10-14, New Orleans, ISBN 0-8169-9779-9, S. 139, 2002.*
- [77] Pfeifer-P, Fichtner-M, Schubert-K, Liauw-MA, Emig-G.  
Methanol-steam reforming in microstructures: differences between palladium and copper catalysts and testing of reactors for 200 W fuel cell power.  
*Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, March 10-14, S. 125–130, 2002.*
- [78] Cubeiro-ML, Fierro-JLG.  
Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts.  
*Applied Catalysis A - General, 168:307–322, 1998.*
- [79] Rodriguez-JA.  
Interactions in bimetallic bonding: electronic and chemical properties of PdZn surfaces.  
*Journal of Physical Chemistry, 98:5758–5764, 1994.*
- [80] Quantachrome.  
Autosorb für Windows 1.19.  
*Auswerteprogramm für Autosorb 1C, 2000.*
- [81] Landolt, Börnstein.  
64:250–251.
- [82] Mortimer.  
Chemie - Das Basiswissen der Chemie.  
*Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage, 1987.*
- [83] Barin.  
Thermochemical data of pure substances.  
*VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1+2, 1993.*
- [84] Idem-RO, Bakhshi-NN.  
Production of hydrogen from methanol over promoted coprecipitated Cu-Al catalysts - the effect of various promoters and catalyst activation methods.  
*Industrial and Engineering Chemistry Research, 34(5):1548–1557, 1995.*
- [85] Idem-RO, Bakhshi-NN.  
Kinetic modeling of the production of hydrogen from the methanol-steam reforming process over Mn-promoted coprecipitated Cu-Al catalyst.  
*Chemical Engineering Science, 51(14):3697–3708, 1996.*
- [86] Suh-YW, Moon-SH, Rhee-HK.  
Active sites in Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO/H<sub>2</sub>.  
*Catalysis Today, 63:447–452, 2000.*

- [87] Kanai-Y, Watanabe-T, Fujitani-T, Uchijima-T, Nakamura-J.  
The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts.  
*Catalysis Letters*, 38(3-4):157–163, 1996.
- [88] Takezawa-N, Shimokawabe-M, Hiramatsu-H, Sugiura-H, Asakawa-T,  
Kobayashi-H.  
Steam reforming of methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub>. Role of ZrO<sub>2</sub> support.  
*Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 33(1):191–196, 1987.
- [89] Sprenger-S, Löffler-E, Muhler-M.  
Surface analysis of polycrystalline zinc oxide catalysts: an XPS, UPS, ISS and DRIFTS study.  
*Tagungsband des 33. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 22.-24. März, Weimar*, S. 256–257, 2000.
- [90] Yao-Y, Thölen-AR.  
Adhesion between nanoparticles.  
*Nanostructured Materials*, 12:661–664, 1999.
- [91] Pietsch-W.  
Readily engineer agglomerates with special properties from micro- and nanosized particles.  
*Chemical Engineering Progress*, (8):68–81, 1999.
- [92] Naser-J, Ferkel-H.  
Laser-induced synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu-nanoparticle mixtures.  
*Nanostructured Materials*, 12:451–454, 1999.
- [93] Fierro-G, Lo Jacono-M, Inversi-M, Porta-P, Cioci-F, Lavecchia-R.  
Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature programmed reduction.  
*Applied Catalysis A: General*, 137(2):327–348, 1996.
- [94] Newbury-DE.  
Characterization of nanoparticles by microbeam analysis and microscopy.  
*Nanostructured Materials*, 9:251–260, 1997.
- [95] Bearden-JA.  
X-ray wavelengths.  
*Review of Modern Physics*, 1:86–99, 1967.
- [96] Lyman-CE, Newsbury-DE, Goldstein-JI, Lifshin-DB, Peters-KR.  
Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis and analytical electron microscopy.  
*Plenum Press, New York*, 1990.
- [97] Yureva-TM, Plyasova-LM, Kriger-TA, Makarova-OV.  
Hydrogen interaction with copper-containing oxide catalysts - 3. Study of the interaction of carbon oxides with a copper-zinc oxide catalyst activated by hydrogen.  
*Kinetics and Catalysis*, 36(5):707–711, 1995.

- [98] Millar-GJ, Rochester-CH, Waugh-KC.  
Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper-zinc oxide interfaces - 2. A fourier-transformed infrared spectroscopy study of methanol adsorption on reduced and oxidized Cu-ZnO-SiO<sub>2</sub> catalysts.  
*Journal of the Chemical Society - Farraday Transactions*, 88(15):2257–2261, 1992.
- [99] Millar-GJ, Rochester-CH, Waugh-KC.  
In situ high pressure FTIR study of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> interactions with model ZnO-SiO<sub>2</sub>, Cu-SiO<sub>2</sub> and Cu-ZnO-SiO<sub>2</sub> methanol synthesis catalysts.  
*Catalysis Letters*, 14(3-4):289–295, 1992.
- [100] Pfeifer-P, Fichtner-M, Schubert-K, Liauw-MA, Emig-G.  
Microstructured catalysts for methanol-steam reforming.  
*Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt, April 18-21*, S. 372–382, 1999.
- [101] de Wild-PJ, Verhaak-MJFM.  
Catalytic production of hydrogen from methanol.  
*Catalysis Today*, 60:3–10, 2000.
- [102] Düsterwald-HG, Höhlein-B, Kraut-H, Meusinger-J, Peters-R, Stimming-U.  
Methanol steam-reforming in a catalytic fixed bed reactor.  
*Chemical Engineering and Technology*, 20:617–623, 1997.
- [103] Chin-YH, Dagle-R, Hu-J, Wang-Y.  
Hydrogen production from methanol-steam reforming over Pd/ZnO-catalysts.  
*Abstracts of the NLCAT Conference*, 2002.
- [104] Idem-RO, Bakhshi-NN.  
Characterization studies of calcined, promoted and non-promoted methanol-steam reforming catalysts.  
*Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74(2):288–300, 1996.
- [105] Beshty-BS.  
Method of steam reforming methanol to hydrogen.  
*USA 4946667*, 1988.
- [106] Curry-Hyde-HE, Wainwright-MS, Young-DJ.  
Improvements to raney copper methanol synthesis catalysts through zinc impregnation, 1. Electron microprobe analysis.  
*Applied Catalysis*, 77:75–88, 1991.
- [107] Huang-TJ, Wang-SW.  
Hydrogen production via partial oxidation of methanol over copper-zinc catalysts.  
*Applied Catalysis*, 24(1-2):287–297, 1986.
- [108] Idem-RO, Bakhshi-NN.  
Production of hydrogen from methanol - 1. Catalyst characterization.  
*Industrial and Engineering Chemistry*, 33(9):2047–2055, 1994.

- [109] Jiang-C, Trimm-DL, Wainwright-MS.  
New technology for hydrogen production by the catalytic oxidation and steam reforming of methanol at low temperatures.  
*Chemical Engineering and Technology*, 18(1):1–6, 1995.
- [110] Matsukata-M, Uemiya-S, Kikuchi-E.  
Copper-alumina spinell catalysts for steam reforming of methanol.  
*Chemistry Letters*, 5:761–764, 1988.
- [111] Toyir-J, de la Piscina-PR, Fierro-JLG, Homs-N.  
Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promotor.  
*Applied Catalysis B - Environmental*, 29:207–215, 2001.
- [112] Jiang-CJ, Trimm-DL, Wainwright-MS Cant-NW.  
Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts.  
*Applied Catalysis A: General*, 93(2):245–255, 1993.
- [113] Wiese-W, Emonts-B, Peters-R.  
Methanol steam reforming in a fuel cell drive system.  
*Journal of Power Sources*, 84:187–193, 1999.
- [114] Emonts-B, Hansen-JB, Schmidt-H, Grube-T, Höhlelein-B, Peters-R, Tschauder-A.  
Fuel cell drive system with hydrogen generation in test.  
*Journal of Power Sources*, 86:228–236, 2000.
- [115] Ma-L, Jiang-C, Adesina-AA, Trimm-DL, Wainwright-MS.  
Simulation studies of autothermal reactor system for H<sub>2</sub> production from methanol steam reforming.  
*Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 62(2):103–111, 1996.
- [116] Maier-Roeltgen-U, Schuler-A, Finkbeiner-H.  
Verfahren und Vorrichtung zur autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen.  
*DE1977277841*, 1997.
- [117] Schüßler-M, Megede-D.  
Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs.  
*DE19755814*, 1997.
- [118] Höhlelein-B, Boe-M, Bogild-Hansen-J, Bröckerhoff-P, Colsman-G, Emonts-B, Mezer-R, Riedel-E.  
Hydrogen from methanol for fuel cells in mobile systems; development of a compact reformer.  
*Journal of Power Sources*, 61(1-2):143–147, 1996.
- [119] Cunha-J, Azevedo-JLT.  
Modelling the integration of a compact plate steam reformer in a fuel cell system.  
*Journal of Power Sources*, 86:515–522, 2000.

- [120] Autenrieth-R.  
Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs und Betriebsverfahren hierfür.  
*DE19746251*, 1997.
- [121] Autenrieth-R, Wieland-S, Schler-M, Strobel-B, Megede-D, Heil-D, Boneberg-S.  
Vorrichtung und Verfahren zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs.  
*DE19754013*, 1997.
- [122] Fraunhammer-J, Friedrich-G, Kolios-G, Klingel-T, Egenberger-G, von Hippel-L, Arntz-D.  
Anströmkonzepte für einen monolithischen Gleich- oder Gegenstromreaktor.  
*Chemie Ingenieur Technik*, 71(3):222–226, 1999.
- [123] Fraunhammer-J, Egenberger-G, von Hippel-L, Arntz-D.  
Ein neuartiges Reaktorkonzept für endotherme Hochtemperaturreaktionen.  
*Chemie Ingenieur Technik*, 70(11):1393–1397, 1998.
- [124] Find-J, Lercher-JA, Cremers-C, Stimming-U, Kurtz-O, Crmer-K.  
Characterisation of supported methane steam reforming catalyst for microreactor systems.  
*Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology/Aiche Spring Meeting, March 10-14, New Orleans*, S. 99–104, 2002.
- [125] Schüßler-M, Megede-D.  
Reformierungsreaktor und Betriebsverfahren hierfür.  
*DE19720294*, 1997.
- [126] Schmidt-VM, Bröckerhoff-P, Höhle-B, Menzer-R.  
Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems.  
*Journal of Power Sources*, 49(1-3):299–313, 1994.
- [127] VDI.  
Wärmeatlas, 8. Auflage.  
*Springer Verlag, Heidelberg*, 1997.
- [128] Petterson-L, Sjoström-K.  
Onboard hydrogen generation by methanol decomposition for the cold start of neat methanol engines.  
*International Journal of Hydrogen Energy*, 16(10):671–676, 1991.
- [129] SAE Fuel Containment Standards Committee.  
Recommended methods for conducting corrosion tests in gasoline/methanol fuel mixtures.  
*SAE J1747*, 12, 1994.
- [130] Colsman-G.  
Verfahrenstechnische Optimierung der Brenngaserzeugung für Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen.  
*Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3127 - D82*.

- [131] Cermet Inc.  
*<http://www.cermetinc.com/cermet/projects/zno/tables/table1.html>*, 2002.
- [132] Groppi-G, Airoidi-G, Cristiani-C, Tronconi-E.  
Characteristics of metallic structured catalysts with high thermal conductivity.  
*Catalysis Today*, 60:57–62, 2000.



# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
a1	Ordnung des Potenzansatzes	[-]
a2	Ordnung des Potenzansatzes	[-]
A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
A <sub>BET</sub>	BET-Oberfläche von Partikeln oder Schichten	[m <sup>2</sup> ]
A <sub>geometrisch</sub>	geometrische (beschichtete) Oberfläche der Mikrostruktur (incl. Stegoberseite)	[m <sup>2</sup> ]
b	gerätespezifische Reflexverbreiterung XRD	[°]
B	Verformungsparameter nach Zehner, Bauer, Schlünder oder realer Messwert XRD	[-] [°]
Bi	Biotzahl	[-]
Bo	Bodensteinzahl	[-]
c	Konzentration	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>0</sub>	Konzentration zum Zeitpunkt 0 (ungemischt)	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>∞</sub>	Konzentration zum Zeitpunkt ∞ (ideal gemischt)	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>gemessen</sub>	Gemessene Konzentration einer Komponente	[Gew.-%]
c <sub>H2</sub>	Konzentration Wasserstoff	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>i</sub>	Konzentration einer Komponente i	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>Me</sub>	Konzentration Methanol	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>P</sub>	Spezifische isobare Wärmekapazität	[J/(gK)]
c <sub>Soll</sub>	Sollkonzentration einer Komponente	[Gew.-%]
c <sub>t</sub>	Konzentration einer Komponente zum Zeitpunkt t	[mol/m <sup>3</sup> ]
$\bar{C}$	mit Molenbruch gemittelte Stoffkonstante zur Berechnung der mittlere freien Weglänge von Gasmolekülen	[-]
C <sub>f</sub>	Formfaktor von Partikeln	[-]
d	(Kanal-)Durchmesser	[m]
d <sub>hydraulisch</sub>	hydraulischer Durchmesser	[m]
d <sub>P</sub>	Partikeldurchmesser	[m]
D <sub>i,Gemisch</sub>	Diffusionskoeffizient Stoffkomponente i im Reaktionsgemisch	[m <sup>2</sup> /s]

Symbol	Bedeutung	Einheit
e	Ladungszahl	[-]
E	Verweilzeitverteilung	[-]
$E^0$	Elektrodenpotential	[V]
$E_0$	Anregungsenergie	[keV]
$E_A$	Aktivierungsenergie	[J/mol]
$E_c$	Anregungsenergie der Linie der zu bestimmenden Elektronen durch Röntgenstrahlung	[keV]
F	Farradaykonstante	[C]
	oder Summenkurve der Verweilzeitverteilung / Antwortkurve auf eine Sprungfunktion bei Verweilzeituntersuchungen / F-Kurve	[-]
$\Delta G$	Änderung der Gibb'schen Freien Enthalpie	[J/mol]
h	Höhe bzw. Dicke	[m]
$\Delta H$	Enthalpieänderung	[J/mol]
$\Delta H_R^\ominus$	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen	[J/mol]
$\Delta H_{H_2}$	Sorptionsenthalpie Wasserstoff	[J/mol]
$\Delta H_{H_2,Ads}$	Adsorptionsenthalpie Wasserstoff	[J/mol]
$\Delta H_{H_2,Des}$	Desorptionsenthalpie Wasserstoff	[J/mol]
$\Delta H_{Me}$	Sorptionsenthalpie Methanol	[J/mol]
$\Delta H_{Me,Ads}$	Adsorptionsenthalpie Methanol	[J/mol]
$\Delta H_{Me,Des}$	Desorptionsenthalpie Methanol	[J/mol]
k	Stoßfaktor bei Reaktionstemperatur	nach Modell
$k^*$	Stoßfaktor bei Bezugstemperatur	nach Modell
$k_c$	auf $\lambda_{fl}$ bezogene Wärmeleitfähigkeit der Einheitszelle der Schicht	[-]
$k_{bed}$	auf $\lambda_{fl}$ bezogene Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschicht	[-]
$k_P$	auf $\lambda_{fl}$ bezogene Wärmeleitfähigkeit der Partikel (Feststoff)	[-]
$k_S$	Geschwindigkeitskonst. der Oberflächenreaktion bei	nach Modell
$k_S^*$	Geschwindigkeitskonst. der Oberflächenreaktion bei Bezugstemp.	nach Modell
$k_T$	Temperaturkonstante	[K]
$k_{WS}$	reduzierter Wärmedurchgangskoeffizient	[W/(m <sup>2</sup> K)]
K	Konstante der Scherrer-Beziehung	[-]
$K_{Am}$	Gleichgewichtskonst. des Ameisensäurezerfalls	[-]
$K_{Fo}$	Gleichgewichtskonst. der Reaktion Formaldehyd zu Ameisensäure	[-]
$K_{H_2}$	Gleichgewichtskonst. der Wasserstoffsorption	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{H_2,Ads}$	Gleichgewichtskonst. der Wasserstoffadsorption	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{H_2,Des}$	Gleichgewichtskonst. der Wasserstoffdesorption	[mol/m <sup>3</sup> ]
$K_{H_2}^*$	Gleichgewichtskonst. der Wasserstoffsorption bei Bezugstemp.	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{H_2,Ads}^*$	Gleichgewichtskonst. der Wasserstoffadsorption bei Bezugstemp.	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{H_2,Des}^*$	Gleichgewichtskonst. der Wasserstoffdesorption bei Bezugstemp.	[mol/m <sup>3</sup> ]
$K_M$	Produkt mehrerer Gleichgewichtskonstanten	nach Modell
$K_{Me}$	Gleichgewichtskonst. der Methanolsorption	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{Me,Ads}$	Gleichgewichtskonst. der Methanoladsorption	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{Me}^*$	Gleichgewichtskonst. der Methanolsorption bei Bezugstemp.	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{Me,Ads}^*$	Gleichgewichtskonst. der Methanoladsorption bei Bezugstemp.	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_S$	Gleichgewichtskonst. der Oberflächenreaktion	[mol/m <sup>3</sup> ]
$K_V$	Strömungsbeiwert für Ventile	[-]
Kn	Knudsenzahl	[-]

Symbol	Bedeutung	Einheit
$l$	Kanallänge	[m]
$l_{Kanal}$	Kanallänge	[m]
$L$	Kristallitgröße	[m]
$m$	Masse	[g]
$m_{Kat}$	Katalysatormasse	[g]
$M$	Molekülmasse	[g/mol]
$\bar{M}$	mittlere Molekülmasse	[g/mol]
$M_{i,j}$	binäre Mischgüte	[-]
$n$	Stoffmenge	[mol]
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	[mol/s]
$n_{fl}$	Brechungsindex des Fluids	[-]
$n_{P,r}$	realer Brechungsindex des Partikels	[-]
$n_{P,i}$	imaginärer Brechungsindex des Partikels	[-]
$N$	Anzahl Spezies	[-]
	<u>oder</u> Kennzahl nach Zehner, Bauer, Schlünder	[-]
OV	Oberflächenvergrößerungsfaktor	[-]
$p$	Druck	[Pa]
$p_{ges.}$	Gesamtdruck	[Pa]
$p_{H_2}$	Partialdruck Wasserstoff	[Pa]
$p_i$	Partialdruck	[Pa]
$\Delta p$	Druckverlust	[Pa]
$\Delta p_{Aus}$	Austrittsdruckverlust aus den Mikrokanälen	[Pa]
$\Delta p_{Ein}$	Eintrittsdruckverlust in die Mikrokanäle	[Pa]
$\Delta p_{Sto\beta}$	Stoßdruckverlust an der Stirnseite des Mikroreaktors	[Pa]
$Pe_{ax}$	axiale Pecletzahl	[-]
$\dot{q}_A$	flächenbezogene Wärmeabfuhr	[W/(m <sup>2</sup> s)]
$\dot{q}_V$	volumenbezogene Wärmeabfuhr	[W/(m <sup>3</sup> s)]
$Q$	Wärmemenge	[Ws]
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(m <sup>3</sup> s)]
$r_{m,j}$	auf Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(gs)]
$r_S$	Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion	[mol/(m <sup>3</sup> s)]
$r_{S,Fo}$	Geschw. der Oberflächenreaktion Formaldehyd zu Ameisensäure	[mol/(m <sup>3</sup> s)]
$r_{S,Me}$	Geschw. der Oberflächenreaktion Methanol zu Formaldehyd	[mol/(m <sup>3</sup> s)]
$r_{V,j}$	auf Reaktionsvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(m <sup>3</sup> s)]
$R$	allgemeine Gaskonstante	[J/(molK)]
	<u>oder</u> Anzahl Spezies	[-]
$R_{Methanol}$	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit Methanol	[mol/(m <sup>3</sup> s)]
$R_\beta$	Anzahl Schlüsselkomponenten	[-]
$R_\nu$	Anzahl Schlüsselreaktionen	[-]
Re	Reynoldszahl	[-]
$R_Z$	Eindringtiefe bei EDX-Analysen in die Proben	[ $\mu$ m]
$s$	Wärmeleitungsabstand	[m]
$s_{max}$	maximaler Wärmeleitungsabstand	[m]
$\Delta S$	Entropieänderung	[J/(molK)]
Sc	Schmidtzahl	[-]

Symbol	Bedeutung	Einheit
$t$	Zeit	[s]
$t_{Mahldauer}$	Mahldauer	[s]
$\bar{t}$	mittlere reale Verweilzeit	[s]
$\bar{t}_{Reaktor}$	mittlere reale Verweilzeit im Reaktor + Rohrleitung	[s]
$\bar{t}_{Bypass}$	mittlere reale Verweilzeit im Bypass (nur Rohrleitung)	[s]
$\Delta t$	Zeitintervall	[s]
$T$	Temperatur	[K]
$T^*$	Bezugstemperatur der Reparametrisierung des Stoßfaktors	[K]
$\bar{T}$	mittlere Temperatur	[K]
$T_{Bezug}$	Bezugstemperatur Gasgeschwindigkeit	[K]
$\Delta T$	Temperaturänderung	[K]
$u$	relative Atommasse	[-]
$\bar{u}$	mittlere Gasgeschwindigkeit	[m/s]
$U$	Umfang oder Spannung	[m] [V]
$U_0$	Spannung ohne Gasfluß	[V]
$U_{max}$	maximal gemessene Spannung mit Gasfluß	[V]
$U_{normiert}$	normierte Spannung	[V]
$V$	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{Reaktor}$	Reaktionsvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$\Delta V$	Teilvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$x$	Wärmeleitungscoordinate in Radialrichtung	[m]
$X$	Umsatz	[-]
$z$	Ladungszahl oder Laufcoordinate der Modellierung	[-] [m]
$Z$	mit Elementkonzentration gemittelte Ordnungszahl	[-]

## Griechische Symbole

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
$\alpha$	konvektiver Wärmeübergangskoeffizient	[W/(mK)]
$\alpha_{WP}$	Wärmeübergangskoeffizient Wand-Partikel	[W/(mK)]
$\alpha_{WS}$	Wärmeübergangskoeffizient Wand-Schicht	[W/(mK)]
$\beta$	reale Reflexbreite XRD	[°]
$\gamma$	Akkommodationskoeffizient	[-]
$\delta$	Partikelrauigkeit	[-]
$\epsilon$	Porosität	[-]
$\zeta$	molares Wasser-Methanol Verhältnis	[-]
$\eta$	Dynamische Viskosität	[Pas]
	<u>oder</u> Wirkungsgrad	[-]
$\eta_{Carnot}$	Carnot'scher Wirkungsgrad	[-]
$\Theta$	auf die hydrodynamische Verweilzeit normierte Zeit	[-]
	<u>oder</u> Beugungswinkel	[°]
$\Theta_{Am}$	Belegungsgrad der Katalysatorzentren mit Ameisensäure	[-]
$\Theta_{Fo}$	Belegungsgrad der Katalysatorzentren mit Formaldehyd	[-]
$\Theta_{frei}$	Grad freier Katalysatorzentren	[-]
$\Theta_H$	Belegungsgrad der Katalysatorzentren mit at. Wasserstoff	[-]
$\Theta_{Me}$	Belegungsgrad der Katalysatorzentren mit Methanol	[-]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	[W/(mK)]
$\lambda_{bed}$	Wärmeleitfähigkeit der Schicht	[W/(mK)]
$\lambda_{Cu}$	Wellenlänge der $K\alpha$ -Linie des Kupfers	[m]
$\lambda_{fest}$	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes	[W/(mK)]
$\lambda_{fl}$	Wärmeleitfähigkeit des Fluids	[W/(mK)]
$\lambda_m$	mittlere freie Weglänge der Moleküle	[m]
$\nu_{Gemisch}$	Kinematische Viskosität des Gasgemisches	[m <sup>2</sup> /s]
$\nu_{iJ}$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j in Gleichung i	[-]
$\rho$	Dichte	[g/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{Schicht}$	Dichte der Katalysatorschicht	[g/m <sup>3</sup> ]
$\sigma_{t,Bypass}$	Varianz der mittleren Verweilzeit ohne Reaktor	[s]
$\sigma_{t,Reaktor}$	Varianz der mittleren Verweilzeit mit Reaktor	[s]
$\Delta\sigma_\Theta$	auf die mittlere Verweilzeit normierte Varianz der Verweilzeitverteilung des Reaktors	[-]
$\tau$	Fourierzahl	[-]
$\Phi$	Strömungswiderstandsbeiwert für laminare Strömung	[-]
$\varphi_{WP}$	Berührungsanteil Wand-Partikel	[-]
$\psi$	Porosität der Einheitszelle der Schicht	[-]



# Akronyme

AFC	Alkaline Fuel Cell
amu	atomic mass units (relative Atommasse zu Ladung)
ANL	Argonne National Laboratory
APU	Auxiliary Power Unit
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BZ	Brennstoffzelle
CCAA	California Clean Air Act
CI-MS	Massenspektrometer mit chemischer Ionisation
DME	Dimethylether
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
DRIFTS	Diffuse Reflektions-Infrarotspektroskopie
EB	Elektronenstrahlschweißen
EBD	Elektronenrückstreu-Detektor
FDX	Energiedispersive Röntgenstrukturanalyse
FC	Fuel Cell (Brennstoffzelle)
FFFC	Fuels For Fuel Cells Projekt
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
HC	Kohlenwasserstoffe
HEC	Hydroxyethylcellulose
HPC	Hydroxypropylcellulose
IR	Infrarotspektrometrie
LANL	Los Alamos National Laboratory
LEV	Low Emission Vehicle
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MFC	Massendurchflußregler
M-GC	Mikrogaschromatograph
MS	Massenspektrometer
NMOG	None Methane Organic Gases
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
NP	Nanophase
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEM	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PNGV	Partnership for a New Generation of Vehicles Projekt
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
REM	Rasterelektronenmikroskop
RWGS	Reverse Water Gas Shift

SED	Sekundärelektronen-Detektor
SELOX	Selektive Oxidation (CO in Gegenwart von H <sub>2</sub> )
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SULEV	Super Ultra Low Emission Vehicle
TAB	Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag
TEM	Transmissions-Elektronen Mikroskop
TES	Transportation Energy Strategy Projekt
TG	Thermogravimetrie
TG-IR	Thermogravimetrie mit angekoppeltem Infrarotspektrometer zur Gasanalyse
TOF	Turn Over Frequency (Umsatz pro aktivem Katalysatorzentrum und Zeit)
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
ULEV	Ultra Low Emission Vehicle
VOC	Volatile Organic Compounds
WGS	Water Gas Shift
WIG	Wärme-Induktions-Schutzgas Schweißen
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometer
ZEV	Zero Emission Vehicle