



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7471

Diesel-Dampfreformierung in Mikrostrukturreaktoren

J. Thormann

Institut für Mikroverfahrenstechnik

März 2009

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7471

Diesel-Dampfreformierung in Mikrostrukturreaktoren

Janina Thormann

Institut für Mikroverfahrenstechnik

von der Fakultät für Mathematik/Informatik und
Maschinenbau der Technischen Universität Clausthal
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2009

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

urn:nbn:de:0005-074714

„Diesel-Dampfreformierung in Mikrostrukturreaktoren“

Kurzzusammenfassung

Ein Energieerzeugungssystem auf der Basis von Brennstoffzellen stellt eine vielversprechende Alternative für mobile Bordstromaggregate (sogenannte APUs) dar, wenn der für die Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff aus herkömmlichen Kraftstoffen wie zum Beispiel Diesel direkt an Bord erzeugt werden kann. Um die Anforderungen an ein solches Bordstromaggregat zu erfüllen, werden kompakte, leichte sowie in hohem Maße dynamische Apparate benötigt, die hohe Wirkungsgrade realisieren können. Mikrostrukturreaktoren weisen im Vergleich zu konventioneller Technologie wesentlich verbesserte Stoff- und Wärmetransporte sowie höhere Raum-Zeit-Ausbeuten auf und bieten somit das Potenzial diesen Anforderungen zu entsprechen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einsatz von mikrostrukturierten Reaktoren für die Dampfreformierung von Diesel systematisch untersucht und überprüft. Bei den Reformierungsuntersuchungen wird ausgehend von Reformierungsfragmenten, wie zum Beispiel Methan oder Propan, zu der Modellsubstanz Hexadekan übergegangen. Die hiermit erhaltenen Ergebnisse werden mit einem Modellgemisch, einem teilweise synthetischen Dieseldieselkraftstoff sowie konventionellem Fahrzeugdiesel validiert.

Für die Auswahl eines aktiven und gleichzeitig beständigen Katalysatorsystems wurde zunächst ein elektrisch beheizter Testreaktor mit austauschbaren Mikrostrukturen verwendet. Zwei Katalysatorsysteme, Rh/Al₂O₃ und Rh/CeO₂, wurden untersucht und verglichen, wobei aufgrund der höheren Beständigkeit Rhodium auf dem Ceroxidträger für die weiteren Experimente gewählt wurde. Anhand einer Parameterstudie zur Hexadekanreformierung wurde ein kinetisches Modell aufgestellt. Neben einem Potenzansatz für die Reformierungs- und Wassergaskonvertierungsreaktion wurde auch ein detaillierter Mechanismus mit aufgesetzter Globalreaktion für die Hexadekanspaltung entwickelt.

Darüber hinaus wurde ein mikrostrukturierter Systemreaktor anstatt des elektrisch beheizten Reaktors entwickelt. Dieser demonstrierte erfolgreich die Beheizung der Reformierung mittels katalytischer Verbrennung von Wasserstoff, welcher im Anoden-Off-Gas von Brennstoffzellen enthalten ist. Die mit diesem Reaktor möglichen dynamischen Untersuchungen zum Reformierungsverhalten zeigten ein sehr gutes Ansprechverhalten der Reaktion. Innerhalb von 30s konnte ein konstanter Reformatfluss mit einem hohem Wasserstoffanteil (in etwa 75Vol% im trockenen Produktgas) erreicht werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse bildeten die Basis für die Konzeption eines vollständigen Systems zur on-board Erzeugung von elektrischem Strom aus Diesel. Dieses System bestehend aus einem Reformer, einer Gasreinigung sowie einer PEFC-Brennstoffzelleneinheit hat einen Wirkungsgrad von bis zu 22%. Ein Vergleich mit konventionellen Systemen, welche mit Lichtmaschine und Dieselmotor einen Wirkungsgrad von 4,5% erzielen, verdeutlicht das Potenzial von APU-Systemen mit Brennstoffzellen zur effizienteren Energieumwandlung.

„Steam Reforming of Diesel Fuel in Microstructured Reactors“

Abstract

Power generation systems based on fuel cell technology are an interesting option for mobile auxiliary power units (APU) if the hydrogen for the fuel cell is produced from conventional fuels, such as diesel fuel. Mobile APUs, which realize high efficiencies, must be compact, lightweight, and highly dynamic systems. Microstructured reactors have increased mass and heat transport rates as well as space time yields compared to conventional reactors. Therefore, they potentially meet the requirements of these mobile systems.

The present work systematically examines and evaluates the application of microstructured devices for the steam reforming of diesel fuel. The reforming investigations are performed with reforming fragments like methane and propane as well as the diesel surrogate hexadecane. These results are validated by reforming experiments with a surrogate mixture of different components, partially synthetic diesel fuel, and conventional diesel.

For selecting an active as well as stable catalyst system, an electrically heated test reactor with exchangeable microstructures was used, and two different catalyst systems (Rh/Al₂O₃ and Rh/CeO₂) were studied. Due to its higher longterm stability, the rhodium catalyst on a ceria support layer was chosen for the following experiments. A kinetic model based on the experimental results from a parametric study on hexadecane reforming was set up. In addition to an approach with power law kinetics for the reforming as well as the water gas shift reaction, a surface reaction mechanism with an additional global reaction for the hexadecane decomposition has also been developed.

Furthermore, a microstructured system reactor instead of the electrically heated test reactor was designed and examined. This reactor successfully delivered the heat supply for the reforming via the catalytic combustion of hydrogen, which is part of the anode off gases. The dynamic experiments performed with this so-called system reactor revealed the very fast transient response of the reaction. A constant reformat flow is reached within 30s, and the reformat contains 70 vol% of hydrogen in the dry product gas.

Finally, a complete system for onboard electrical power generation from diesel fuel is designed based on the process and reaction insight gained throughout this study. This system consists of a reformer, a carbon monoxide converting and cleaning unit as well as a polymer electrolyte fuel cell (PEFC), and reaches an efficiency of 22% for the electrical power generation. This efficiency increase, in comparison to the conventional automobile system with an efficiency of 4.5% (diesel combustion engine coupled with an alternator), emphasizes the potential of an APU system based on fuel cell technology.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Derzeitiger Entwicklungsstand der Wasserstofferzeugung	5
2.1	Grundbegriffe und Definitionen	5
2.2	Wege der Reformierung	6
2.3	Industrielle Wasserstofferzeugung	9
2.4	Reformer für Brennstoffzellen	13
2.4.1	Dieselreformer	15
2.4.2	Reformer für Auxiliary Power Units (APU)	23
2.4.3	Einsatz von Mikrostrukturen bei der Reformierung	29
2.5	Zusammenfassung	37
3	Experimenteller Aufbau	41
3.1	Aufbau der Versuchsanlage	41
3.2	Analytik	43
3.3	Kalibrierung	45
3.4	Mikrodüse	46
3.5	Testreaktor	47
3.6	Systemreaktor	49
3.7	Eingesetzte Modellsubstanzen und Diesel	51
3.8	Katalysatorpräparation und -charakterisierung	53
3.9	Betriebsparameter	54
4	Katalysatorsystemcharakterisierung und -aktivität	57
4.1	Thermodynamisch erreichbare Produktgaskonzentrationen	57
4.2	Rhodium-Katalysator auf Aluminiumoxid-Trägerschicht	57
4.2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften	59
4.2.2	Reformierungsverhalten	63
4.3	Rhodium-Katalysator auf Ceroxid-Trägerschicht	68
4.3.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften	68
4.3.2	Reformierungsverhalten	71
4.4	Vergleich der Katalysatorsysteme	73
5	Reaktionsbedingungen	77
5.1	Einfluss der Temperatur	77
5.2	Einfluss der Eduktzusammensetzung	77
5.3	Einfluss der Verweilzeit	78
5.4	Einfluss der Produkte	79
5.5	Zusammenfassung	81

6	Dynamisches Verhalten des Systemreaktors	83
6.1	Trägheit der Anlage und der Analytik	83
6.2	Untersuchen des Aufheizverhaltens	84
6.3	Start sowie konstanter Betrieb der Reformierung	85
6.4	Lastvariationen	88
6.5	Temperaturwechsel	90
6.6	Bilanzierung der zu- und abgeführten Wärmeströme	91
6.7	Zusammenfassung	95
7	Reaktionsmodellierung	99
7.1	Modellierung unter Verwendung eines Potenzansatzes	99
7.1.1	Reaktionen, Gleichungen, Bilanzen und Randbedingungen	99
7.1.2	Parameterbestimmung für die Dampfreformierungsreaktion	101
7.1.3	Parameterbestimmung für die Wassergaskonvertierungsreaktion	101
7.2	Modellierung mit Hilfe von DETCHEM	104
7.2.1	Reaktionen, Gleichungen, Bilanzen und Randbedingungen	106
7.2.2	Parameterbestimmung	109
7.3	Modellübertragung auf variierende Inertgasanteile und andere Partialdrücke	113
7.4	Einflüsse des Verweilzeitverhaltens sowie von Stoff- und Wärmetransport	115
7.5	Zusammenfassung	117
8	Vergleich von Modellsubstanz, -gemisch und Diesel	119
8.1	Reformierung des Modellgemischs	120
8.2	Reformierung von Aral Ultimate Diesel	122
8.3	Reformierung des Normaldiesels	123
8.4	Zusammenfassung	124
9	Konzeption einer Auxiliary Power Unit	127
9.1	Leistungsdaten der untersuchten Reformierreaktoren	127
9.2	Reformierungs- und Gesamtsystem mit Brennstoffzellen für eine mobile APU	128
9.2.1	Systemvarianten	128
9.2.2	Leistungsdaten des APU-Systems	130
9.2.3	Weitere zu berücksichtigende Faktoren	130
10	Zusammenfassung und Ausblick	133
	Literatur	137
	Symbole und Abkürzungen	149
	Anhang	153

1 Einleitung

Die globale Klimaerwärmung findet bereits statt. Dies belegen steigende Temperaturen, das weitverbreitete Schmelzen von Eis und Schnee sowie das Ansteigen des Meeresspiegels. Der 4. Sachstandsberichts des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen) lässt daran keinen Zweifel mehr [1]. Hauptaufgabe dieses zum Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) gehörenden Ausschusses ist die Risiken der globalen Erwärmung zu beurteilen und Vermeidungsstrategien zusammenzustellen. Bereits erkennbare Auswirkungen der Klimaerwärmung sind zum Beispiel der frühere Frühlingsbeginn oder die Veränderung der Verbreitungsgebiete von Tier- und Pflanzenarten weiter in Richtung der Pole bzw. zu höheren Lagen. Ferner wird die verstärkte Rolle des Menschen betont, denn natürliche Ursachen gelten als sehr unwahrscheinlich. Die Energiebilanz des Klimasystems wird durch Änderungen der Konzentration von Treibhausgasen und Aerosolen in der Atmosphäre sowie der Beschaffenheit der Landoberfläche und der Sonnenstrahlung verändert. Gemessen wurden ein weltweiter Anstieg an Treibhausgasemissionen zwischen 1970 und 2004 um 70%, bei Kohlendioxid sogar um etwa 80%. Den größten Anteil an diesem Anstieg hatte neben der Energieversorgung (+145%) der Verkehr mit +120%. Das Ansteigen der Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre lässt sich nicht mehr vermeiden sondern nur noch vermindern. Wie stark diese Konzentrationen vermutlich steigen werden, hängt von Annahmen über Wirtschafts- und Technologieentwicklungen ab, die in verschiedenen Szenarien untersucht wurden. Daraus lässt sich eine Erhöhung der mittleren Erdtemperatur von 1,1 bis 6,4°C bis Ende des 21. Jahrhunderts ableiten.

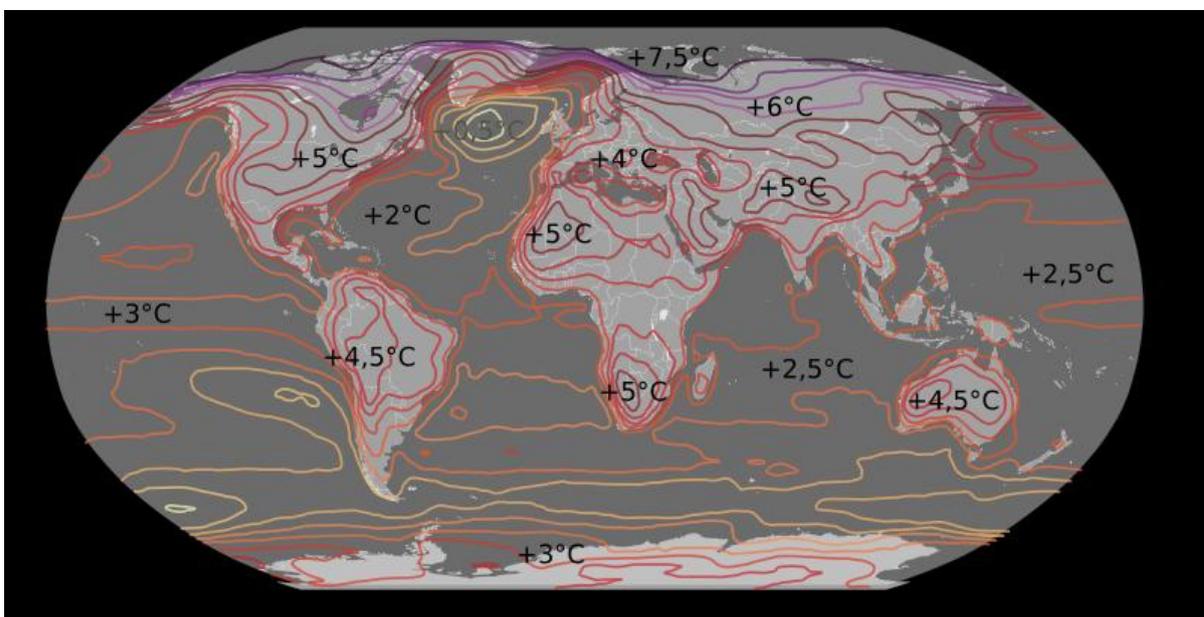


Abbildung 1: Änderung in der Oberflächentemperatur vorhergesagt für das Ende des 21. Jahrhunderts, in Bezug auf die Werte Ende des 20. Jahrhunderts [2]

Die Erderwärmung gemittelt über den Zeitraum 2090 bis 2099 bezogen auf die Temperaturen zwischen 1980-1999 gemäß einem mittleren Szenario zeigt eine gesamte, mittlere Temperaturerhöhung von $2,8^{\circ}\text{C}$. Ferner wurde festgestellt, dass die Auswirkungen regional sehr unterschiedlich ausfallen werden, siehe Abbildung 1.

Es gibt jedoch zahlreiche Maßnahmen, um die tatsächliche Erwärmung zu vermindern. Damit lediglich eine mittlere Erwärmung von 2 bis $2,4^{\circ}\text{C}$ eintritt, müsste in den nächsten 10 Jahren eine Wende bei den Treibhausgasemissionen eingeleitet werden und diese bis 2050 um 50-80% sinken. Ein wichtiges Instrument der Klimapolitik wäre gemäß dem IPCC einen Preis für den Ausstoß von Treibhausgasen in einer Höhe von 20-50US-\$/t einzuführen, um so viele Maßnahmen wirtschaftlich zu machen. Zu den Kernmaßnahmen gehören alle Maßnahmen, die der effizienteren Energieerzeugung, -verteilung und -nutzung dienen und Schadstoffemissionen senken [1, 2, 3]. Zur Verbesserung der Qualität bei Energieumwandlungen ist eine momentan verfolgte Lösungsstrategie die der Wasserstoffwirtschaft, die mit der Einführung von Brennstoffzellen in vielfältigen Einsatzgebieten einhergeht. Brennstoffzellen bieten das Potenzial Verbrennungsmaschinen zu ersetzen, da sie anstelle der thermischen Verbrennung direkt über eine elektrochemische Umsetzung elektrischen Strom erzeugen. Somit sind sie nicht durch den Carnot-Faktor in ihrer Effizienz begrenzt. Das Interesse für Brennstoffzellen ergibt sich aus den wesentlich höheren (theoretischen möglichen) Wirkungsgraden im Vergleich zu Wärmekraftmaschinen. Der typische Wirkungsgrad von benzingetriebenen Fahrzeugen beträgt 12% und der von Fahrzeugen mit Dieselmotoren um die 15% [4]. Im Gegensatz dazu können Brennstoffzellen theoretisch einen Wirkungsgrad von um die 80% [5] erreichen, siehe Abbildung 2. Ferner weisen Brennstoffzellen auch im Teillastbereich hohe Effizienz auf, während diese bei Wärmekraftmaschinen lediglich in hohen Lastbereichen zu erreichen ist. Daneben ist der Vorteil der wesentlich geringeren Schadstoffemissionen im Vergleich zu Verbrennungsmaschinen zu nennen.

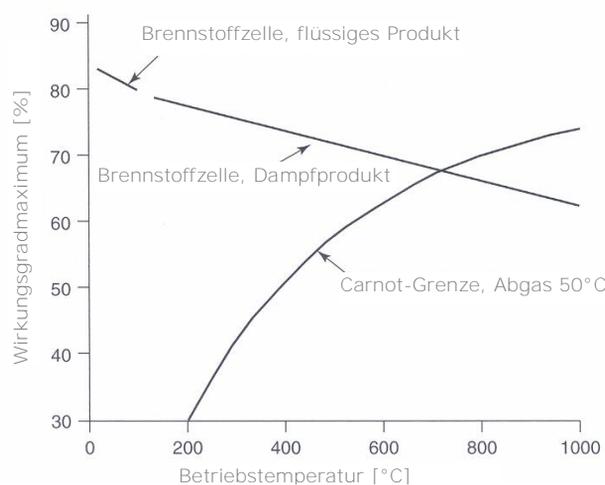


Abbildung 2: Grenzen des Wirkungsgrades bei Umgebungsdruck von Brennstoffzellen gegenüber Wärmekraftmaschinen, wobei letztere dem Carnot-Faktor unterliegen [5]

Bei Verwendung von Wasserstoff als Kraftstoff erzeugt eine Brennstoffzelle lediglich Wasserdampf als Abgas. Auch beim Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Energieträgern sind die Emissionen gegenüber konventionellen Methoden wesentlich geringer. Insgesamt ist die Entwicklung von Brennstoffzellen für mobile Anwendungen durch die Diskussion um den „geeignetsten“ Kraftstoff geprägt. Dieser ist unter anderem abhängig vom jeweils eingesetzten Brennstoffzellentyp.

Es existieren eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Wasserstofferzeugung, sogar die biochemische Herstellung anhand von Bakterien scheint möglich. Technische Prozesse sind vor allem die Reformierung von Kohlenwasserstoffen und in geringerem Maße die Elektrolyse. Größte bislang noch nicht gelöste Probleme in Bezug auf Wasserstoff sind der Transport und die Speicherung, sowie eine nicht existierende H_2 -Infrastruktur. Für den mobilen Bereich ist die Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch chemische Umsetzung von konventionellen Kraftstoffen an Bord eine interessante Art der Wasserstofferzeugung. Konventionelle Kraftstoffe bringen die Vorteile der hohen Energiedichte, der relativ einfachen Handhabung und der flächendeckenden Versorgungsstruktur mit. Die Umsetzung konventioneller Kraftstoffe an Bord stellt mittelfristig eine sinnvolle Alternative für den Wasserstoffspeicher im Fahrzeug dar, bis die Brennstoffzellentechnologie marktreif und eine H_2 -Infrastruktur in ausreichendem Maße vorhanden ist.

Eine mögliche Anwendung von mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzellen in Fahrzeugen ist neben dem Antrieb die eines Bordstromaggregats, einer sogenannten Auxiliary Power Unit APU. Dieses Aggregat könnte anstelle der konventionellen Autobatterie eingesetzt werden, aufgrund ihres besseren Wirkungsgrades. Der APU wird aus Praktikabilitätsgründen derselbe Kraftstoff zugeführt wie dem Verbrennungsmotor. Damit wird die Borderzeugung eines wasserstoffreichen Gases aus Otto- oder Diesekraftstoff notwendig. Im Vergleich mit Benzin bietet Diesel die Vorteile der einfacheren Handhabung, des höheren Anteils an Paraffinen und weniger aromatischen Molekülen und den möglichen Übergang zu Biodiesel. Weiterhin steht Diesel für ein weiteres Spektrum an Anwendungen, nicht nur im Fahrzeugbereich sondern auch im Hinblick auf Schiffs- und Flugverkehr. Bei Fahrzeugen ist eine Diesel-APU nicht nur in Personenwagen sondern auch für schwere Lastkraftwagen einsetzbar. Dadurch würden der hohe Kraftstoffverbrauch und die Umweltbelastung bei Motorleerlauf erheblich reduziert.

Die in der Industrie realisierten Verfahren zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen können die Anforderungen einer H_2 -Erzeugung an Bord nicht erfüllen. Benötigt werden kleinskalige Einheiten, die kompakt, leicht, sowie in hohem Maße dynamisch sind und hohe Wirkungsgrade realisieren, indem sie die Wasserstofferzeugung mit Wärmeübertragung und Gasreinigung kombinieren. Dementsprechend wird eine Prozessintensivierung in hohem Maße erforderlich, siehe z.B. [6]. Die Mikroverfahrenstechnik hat das Potenzial hierfür, indem sie Stoff- und Wärmetransporte, und somit die Raumzeitausbeuten, enorm verbessert. Dies wird im chemischen Reaktor durch Strukturen im Mikrometerbereich erreicht. Diese Strukturen bieten zusätzlich ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Reaktorvolumen und wirken sich

somit besonders vorteilhaft auf heterogen katalysierte Reaktionen aus.

Ziel der Arbeit ist die Einsatzfähigkeit mikrostrukturierter Reaktoren für die Dieselreformierung zu prüfen. Hierzu gehören zunächst die Entwicklung einer geeigneten Analysemethode des Produktgases und die Auswahl eines aktiven und stabilen Katalysatorsystems. Eine Herangehensweise an die Reformierung komplexer Stoffzusammensetzungen, wie im Fall von Diesel, ist es, zunächst einfache Kohlenwasserstoffe wie Methan und Propan auf ihre Reformierungseigenschaften zu untersuchen. Diese Substanzen entsprechen möglichen Fragmenten, die während der Dieselumsetzung auftreten können und bieten so einen Ausgangspunkt, um geeignete Katalysatorsysteme und Betriebsparameter in einem mikrostrukturierten Testreaktor bestimmen zu können. Anhand dieser Ergebnisse kann dann über die Reformierung von Modellsubstanzen wie z.B. Hexadekan zu realem Diesel übergegangen werden. Um ein konstantes Dampf- zu Kohlenwasserstoff-Verhältnis sicher zu stellen, ist eine gleichmäßige Verdampfung für die höhersiedenden Ausgangsstoffe notwendig. Anstatt eines elektrisch beheizten Testreaktors zur Katalysatorauswahl soll zusätzlich ein Systemreaktor entwickelt werden, mit welchem die für die Reformierung benötigte Wärme durch die thermische Kopplung mit einer katalytischen Verbrennung zur Verfügung gestellt werden soll. Mit diesem Systemreaktor soll das dynamische Verhalten des Reaktors und der Reformierungsreaktion in Bezug auf Ansprechzeiten und Kaltstart untersucht werden. Als Hilfestellung für die Skalierung in Bereiche anderer Betriebsbedingungen und die Bewertung der experimentell ermittelten Zusammenhänge sind die während der Reformierung ablaufenden Reaktionen zu modellieren und die Reaktionskinetik zu bestimmen. Hierzu können die Ergebnisse der Reformierung der gewählten Modellsubstanz als Grundlage verwendet werden, jedoch sind die Ergebnisse zumindest qualitativ durch Experimente mit konventionellem Dieseldieselkraftstoff zu überprüfen. Abschließend sind Überlegungen zur Übertragung in die Applikation am Beispiel eines kompletten Energieerzeugungssystems mit Brennstoffzelle für ein mobiles Bordstromaggregat (APU) notwendig, um die Realisierbarkeit eines solchen Systems zu überprüfen.

2 Derzeitiger Entwicklungsstand der Wasserstoffherzeugung

Zum besseren Verständnis werden zunächst einige in der Wasserstoffherzeugung übliche Begriffe und Verfahren erläutert. Ferner wird die allgemeine anerkannte Technik der H₂-Erzeugung anhand einiger Beispiele der industriellen Wasserstoffherzeugung beschrieben. Demgegenüber steht die mobile Wasserstoffherzeugung, die sich im Zuge der Brennstoffzellentechnologie entwickelt hat. Bei dieser mobilen Erzeugung werden vor allem Verfahren zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Zunächst werden die Anforderungen der Brennstoffzellen erläutert. Bei den anschließend angeführten Beispielen liegen die Schwerpunkte vor allem auf dem momentanen Stand der Dieselreformierung, den Entwicklungen von Systemen für Hilfsaggregate (Auxiliary Power Units) und den besonderen Möglichkeiten durch den Einsatz der Mikroverfahrenstechnik.

2.1 Grundbegriffe und Definitionen

Im Folgenden wird der Begriff Reformer verwendet für einen Apparat, der einen wasserstoffreichen Gasstrom durch einen chemischen Prozess herstellt. Das Reformat ist somit das unbehandelte Wasserstoffgas, welches in einem Reformer erzeugt wird. Der Fuel Processor, manchmal als Brenngaserzeuger bezeichnet, produziert hingegen einen für die Brennstoffzelle gereinigten Wasserstoffstrom durch Kopplung eines Wasserstoffaufbereiters (oder mehrerer Reinigungsschritte) mit einem Reformer [7]. Das gesamte System aus Fuel Processor (FP) und Brennstoffzellen (BZ) wird im weiteren Verlauf als Energieerzeugungssystem bezeichnet. Als Umsatz X wird die während der Reaktionsdauer umgesetzte Menge pro Zeit $\Delta\dot{n}$ einer bestimmten Komponente, ausgedrückt in Bruchteilen (bzw. Prozenten) des eingesetzten Molstroms $\dot{n}_{i,0}$ dieser Komponente i , verstanden:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} = \frac{\Delta\dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} \quad (1)$$

Als Leistung eines Reaktors wird das Produkt aus Durchsatz und Umsatz bzw. Durchsatz und Ausbeute in z.B. kg/h bezeichnet [8]. Bei den im folgenden betrachteten Energieerzeugungssystemen wird oft die entstandene elektrische Leistung P_e (in Watt) angegeben.

Zur Beschreibung der Reaktionsbedingungen wird neben der Verweilzeit τ auch ihr Kehrwert die Gas Hourly Space Velocity GHSV benutzt:

$$\tau = \frac{\text{Reaktorvolumen}}{\text{Volumenstrom}} = \frac{1}{\text{GHSV}} \quad (2)$$

Weitere wichtige Parameter neben Druck p und Temperatur T sind auch die molaren Verhältnisse von Wasserdampf zu Kohlenstoff (Steam to carbon S/C) oder Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C). Die bei der Verbrennung übliche Kennzahl λ bezeichnet den Quotient vom zur Verfügung gestelltem Luftvolumen zum für die Verbrennung benötigten stöchiometrischen Luftvolumen.

Der thermische Wirkungsgrad von Reformern und Fuel Processoren ist das Verhältnis der Verbrennungsenthalpie des entstandenen Wasserstoffstroms zu der eingesetzten Energie (Verbrennungsenthalpie des reformierten sowie des verbrannten Brennstoffstroms und/oder zusätzlich zugeführten Wärmestroms \dot{Q}):

$$\eta_{th} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot \Delta H_{H_2}}{\dot{n}_{BS_{Ref}} \cdot \Delta H_{BS_{Ref}} + \dot{n}_{BS_{Brenn}} \cdot \Delta H_{BS_{Brenn}} + \dot{Q}} \quad (3)$$

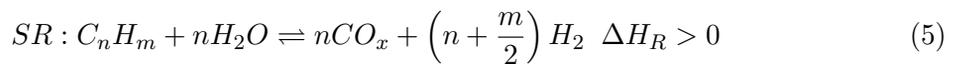
Beim einem Energieerzeugungssystem kann man einen Gesamtwirkungsgrad oder elektrischen Wirkungsgrad angeben, wobei hier nicht der erzeugte Wasserstoffstrom sondern die mit der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Leistung P_e ausschlaggebend ist:

$$\eta_e = \frac{P_e}{\dot{n}_{BS_{Ref}} \cdot \Delta H_{BS_{Ref}} + \dot{n}_{BS_{Brenn}} \cdot \Delta H_{BS_{Brenn}} + \dot{Q}} = \eta_{FP} \cdot \eta_{BZ} \quad (4)$$

2.2 Wege der Reformierung

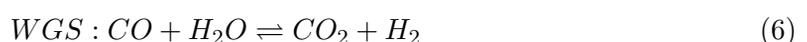
Zur Erzeugung von Wasserstoff können grundsätzlich sämtliche Verfahren des Reformierens herangezogen werden. Unter Reformierung wird hier die Umsetzung eines Kraftstoffes zu einer synthesesegähnlichen Mischung gemäß der oben angeführten Definition verstanden und nicht die Reformierung zur Aromatenproduktion, wie sie in der Raffinerietechnik vorkommt. Allgemein wird durch die Reformierung (und anschließende CO-Konvertierung) ein wasserstoffreiches Gas mit etwa 40-75% H₂, 0,5-1% CO, 15-25% CO₂, 15-30% H₂O und 0-25% N₂ gewonnen. Die genaue Zusammensetzung ist sehr stark von der Reformierart, der Betriebsweise und dem Kraftstoff abhängig [9].

Eine Möglichkeit der Reformierung ist die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Wasserdampf an einem Katalysator, die sogenannte Dampfreformierung (Steam Reforming, SR):



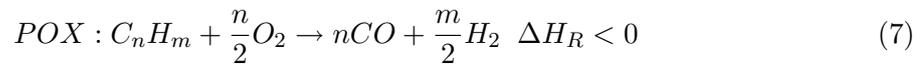
Für die Dampfreformierung von Methan beträgt die Reaktionsenthalpie z.B. $\Delta H_R = 206 \text{ kJ/mol}$. Die Dampfreformierung liefert die höchste Wasserstoffausbeute, da der Wasserstoff nicht nur aus dem Kohlenwasserstoff sondern auch aus dem Wasserdampf gewonnen wird. Somit ist bei der Dampfreformierung ein größerer Wirkungsgrad für die Reformierstufe als bei den anderen Verfahren möglich. Das Brennstoffzellenabgas mit seinen restlichen Anteilen an H₂ kann in einem Brenner zur Wärmeerzeugung z.B. für die Wasserdampfgewinnung genutzt werden.

Parallel zu der SR-Reaktion läuft immer die Wassergaskonvertierungsreaktion (Water Gas Shift, WGS) ab:



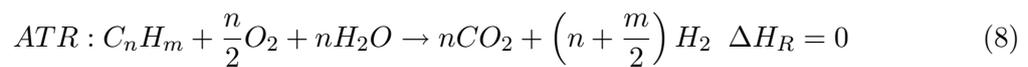
In Richtung der Wasserstoffbildung verläuft diese Reaktion exotherm ($\Delta H_R = -41,1 \text{ kJ/mol}$). Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht der endotherme Dampfreformierungsreaktion in Richtung einer höheren Wasserstoffausbeute, während bei solchen Temperaturen das Gleichgewicht der WGS-Reaktion eher in Richtung Kohlenmonoxid und Wasserdampf verschoben wird.

Bei der partiellen Oxidation (POX) wird im Gegensatz zu einer herkömmlichen Verbrennung die Luft bzw. der Sauerstoff nur unterstöchiometrisch hinzu gegeben, so dass nach folgender Reaktion:



Wasserstoff und Kohlenmonoxid entsteht. Die POX wird sowohl nichtkatalytisch bei 1000-1500°C als auch katalytisch bei 600-800°C durchgeführt [5, 10]. Bei der Umsetzung von z.B. Methan wird die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -35,7 \text{ kJ/mol}$ frei. Bei der partiellen Oxidation wird die geringste Wasserstoffausbeute aufgrund von ausgeprägten Nebenreaktionen erreicht. Hohe Temperaturen, schwierige Kontrollierbarkeit des Prozesses und somit erhöhte Anforderungen an das Konstruktionsmaterial sind zusätzliche Nachteile.

Durch eine zusätzliche Dampfungabe können neben der Senkung der Verbrennungstemperatur die Rußbildung, Totaloxidation sowie Nebenreaktionen zu Olefinen vermieden werden. Die partielle Oxidation und die Dampfreformierung finden dabei nebeneinander statt. Ist durch Dampfungabe der Prozess energieneutral, d.h. die Wärmebildung durch die exotherme Oxidation ist gleich der Wärmeaufnahme durch die endotherme Reformierung, wird das Verfahren autothermes Reformieren (ATR) genannt:



Bei dieser Reaktion ist zu beachten, dass das Verhältnis von molarem Wasserdampf zu Kohlenstoff (S/C) mindestens $S/C \geq 2(1 - O_2/C)$ beträgt. Normalerweise wird diese Art der Reformierung leicht exotherm betrieben, um sowohl Wärmeverluste nach außen auszugleichen, als auch ein schnelles Lastwechselverhalten zu ermöglichen. Sie wird als oxidative Reformierung (Oxidative Steam Reforming, OSR) bezeichnet [11].

Nachfolgend sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen Reformierungsarten tabellarisch dargestellt:

SR

- Vorteile: - hoher H₂-Gehalt im Reformat
- Nachteile: - Wasserdampf und Wärmezufuhr benötigt
 - langsame Reaktionskinetik
 - wärmetransportlimitiert aufgrund Wärmeübergang

POX

- Vorteile: - wenig Wasserdampf im Produkt
 - schneller als SR
 - kleinere Reaktoren und größere Durchsätze
 - einfaches System (weder Wasserdampf noch Wärmeübergang nötig)
 - schnelles Transientenverhalten
- Nachteile: - relativ geringer H₂-Gehalt
 - Rußbildung
 - hohe Anforderungen an Konstruktionsmaterial
 - etwa 17% vom Heizwert des Brennstoffs gehen verloren
 - Ventilator für Luft nötig

OSR (ATR)

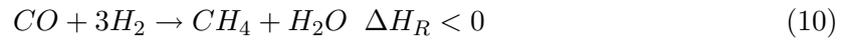
- Vorteile: - dynamische Betriebsweise möglich
 - keine Wärmezufuhr nötig
 - einfacher Reaktor
 - geringes Gewicht
 - geringer Brennstoffverbrauch während Start-up
- Nachteile: - Wasserdampf und Luftkompressor benötigt
 - geringerer H₂-Gehalt als bei SR
 - bifunktioneller Katalysator benötigt
 - hohe Belastung des SR-Katalysators beim Kaltstart

Nach der Reformierung sind noch verschiedene Verfahren zur Reformatreinigung nötig. Zur Abtrennung des Kohlenmonoxid wird sehr oft die Wassergaskonvertierung (WGS), siehe Gleichung 6, angewandt. Bei der Reformierung mit hohen Temperaturen, liegt das Reaktionsgleichgewicht sehr weit auf der linken Seite (bei CO und H₂O). In zwei WGS-Stufen wird die Wasserstoffausbeute zunächst an einem Katalysator z.B. mit Eisen und Chrom als Aktivkomponenten bei hohen Temperaturen 400-500°C (High Temperature Shift-, HTS-Stufe) und anschließend bei niedrigeren Temperaturen (200-250°C) an einem kupferhaltigen Katalysator (Low Temperatur Shift-, LTS-Stufe) erhöht.

Zur CO-Feinreinigung wird meist die selektive Oxidation (SelOx, auch preferential Oxidation PROX genannt) eingesetzt:



Eine weitere Möglichkeit ist die selektive Methanisierung von CO, bei der keine zusätzliche Luft zugeführt werden muss, sich jedoch die Wasserstoffausbeute verringert, da drei Wasserstoffmoleküle pro CO-Molekül verloren gehen, siehe Gleichung 10.



Als Nebenreaktion tritt die Methanisierung von CO₂ auf, bei der CO₂ mit Wasserstoff exotherm reagiert, so dass eine sehr gute Temperaturkontrolle im Reaktor benötigt wird, [5, 12].

Der CO-Gehalt nach der Reformierung liegt meist bei etwa 10% im Reformat. In der HTS-Stufe wird dieser Anteil zunächst auf etwa 3% und in der LTS-Stufe auf weniger als 1% gesenkt. Mit einer CO-Feinreinigung wie der selektiven Oxidation oder der Methanisierung erreicht man CO-Restgehalte von weniger als 10ppm [13].

2.3 Industrielle Wasserstofferzeugung

Die Wasserstofferzeugung erfolgt in der Industrie in großem Maßstab fast ausschließlich durch Reformierung, Vergasung oder Elektrolyse [14], wobei Reformierung und Vergasung in der Literatur nicht ganz eindeutig gegeneinander abgegrenzt sind. Bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde die Kohlevergasung entwickelt und hiermit eine Gasmischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugt. Dementsprechend handelt es sich bei der H₂-Erzeugung aus Kohle um ein etabliertes Verfahren. Die Kohlevergasung wird zum Beispiel in Südafrika von der Firma Sasol Ltd. kommerziell eingesetzt [15]. Allgemein werden zur Reduktion der Fixkosten im Sinne der Kostendegression vor allem sehr große Anlagen (bis zu einer Produktionsleistung von $100.000 Nm^3 H_{2,produziert}/h$) installiert [14, 16, 17, 18, 19]. Die Reformierung ist in der Industrie ein seit mehr als 70 Jahren etabliertes Verfahren und wurde für die Haber-Bosch-Synthese entwickelt. Es wird in Zukunft sowohl für die Gas-to-Liquid-Umsetzung als auch die Wasserstoffwirtschaft eine wichtige Rolle spielen. Der Prozess erscheint durch die thermodynamische Festlegung der Produktzusammensetzung sehr einfach, ist in Wirklichkeit jedoch eine komplexe Kopplung von Katalyse, Wärmeübergang und Reaktordesign. Heutzutage kann der Wasserstoff durch Dampfreformierung, partielle Oxidation oder autothermes/oxidatives Reformieren aus Kohlenwasserstoffen erzeugt werden, wobei 76% des Wasserstoffes aus Erdgas und nur 23% aus leichten und Schwerödestillaten produziert werden. Dabei werden Wirkungsgrade bis zu 80% erreicht werden. Die Auswahl der jeweiligen Technik erfolgt anhand der Umsatz- und Synthesegasanforderungen [14, 16, 18, 20]. Im Folgenden wird jeweils ein Beispiel für die am weitesten verbreitete Wasserstofferzeugung mittels Erdgas-Dampfreformierung und die Produktionsvariante mittels Vergasung aus Rückstandsölen genauer beschrieben.

SMR-Verfahren

Die Wasserstofferzeugung aus Erdgas wird oft SMR-Verfahren (Steam-Methane-Reforming) genannt. Auch wenn dies eigentlich nur die reine Dampfreformierung (nur Zugabe von Was-



Abbildung 3: SMR-Anlagen der Wasserstoffherzeugung [17, 18]

SMR-Anlage	
Produktionsmengen	- 250 bis über 100.000m ³ H ₂ /h
Ausgangsstoff	- Erdgas oder höhere Kohlenwasserstoffe
Verfahrensschritte	- ggf. Vorreformer - Entschwefelung durch Hydrodesulfurization(H ₂ -Zugabe und ZnO-Bett - Dampfreformierung an Nickelkatalysator (z.T. zweistufig, 2. Stufe OSR) - CO-Konvertierung z.B. Hoch- und Niedrigtemperaturshiftstufe - H ₂ -Reinigung z.B. über Druckwechseladsorption
Produktqualität	- 99,999+% H ₂

Tabelle 1: Betriebswerte des SMR-Verfahrens [16, 21]

serdampf als Reaktant) beinhaltet, wird ggf. in einer zweiten Reformierstufe noch Luft zudosiert (insofern findet hier eher oxidative Reformierung statt), in Abbildung 3 sind solche SMR-Anlagen der Großchemie dargestellt, und in Tabelle 1 ist der Prozessablauf skizziert.

Bei der ersten Verfahrensstufe des SMR-Verfahrens gelangt das Rohgas zunächst in einen Vorreformer. Dieser führt zu einer Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in C₁-Fragmente, wirkt so einer späteren Rußbildung entgegen und ermöglicht bezüglich des Brennstoffes eine höhere Flexibilität (Erdgas oder Flüssigbrennstoff). Bei der Entschwefelung werden organische Schwefelverbindungen zunächst mit Hilfe von zudosiertem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff (H₂S, Hydrodesulfurization HDS) umgesetzt. Der Schwefelwasserstoff wird anschließend in einem Zinkoxidbett entfernt. Es entsteht Zinksulfid und Wasser.

Im Dampfreformer erfolgt die Umsetzung des entschwefelten Rohgases mit Wasserdampf an einem Katalysator auf Nickelbasis, wobei Synthesegas (ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff) entsteht. In einer möglichen zweiten Stufe des Reformers wird zusätzlich

Luft dosiert, um auch höhere Kohlenwasserstoffe zu Syngas umsetzen zu können. Bei dem Dampfreformer wird der Nickelkatalysator üblicherweise auf ein Trägermaterial (z.B. Aluminiumoxid, Kalziumaluminat oder Magnesiumoxid) in Form von dickwandigen Ringen mit einem Durchmesser von etwa 17mm und einer Länge von 6-17mm aufgebracht [20]. Das Gas tritt mit etwa 450-650°C in den sogenannten Röhrenreformer ein und verlässt ihn mit etwa 700-950°C wieder. Diese Röhren enthalten den Katalysator und haben einen Durchmesser von 100-150mm, bei einer Länge von 10-13m [18]. Sie verlaufen durch einen Brennofen, in dem die benötigte Wärme zugeführt wird. Problematisch ist die Wärme- sowie Massentransportlimitierung. Betriebsbedingungen des Reformers sind ein Druck von etwa 30bar, ein S/C-Verhältnis bei Erdgas von 2,5 und bei höheren Kohlenwasserstoffen von 6-10 [22]. Die Raumgeschwindigkeiten betragen 2000-4000h⁻¹ und die Turnover Frequency 0,5 s⁻¹ bei 450°C [14].

Im Anschluss an die Reformierung erfolgt eine CO-Konvertierung gemäß der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (siehe Kapitel 2.2). Da für diese exotherme Reaktion niedrigere Temperaturen eine bessere CO-Umwandlung gemäß dem Gleichgewicht ermöglichen, wird das Reformergas zunächst abgekühlt und in einer Hochtemperatur-Shift-Stufe (High-Temperature-Shift, HTS) an einem Eisen-Chrom-Katalysator bei optimaler Katalysatortemperatur (400-500°C) umgesetzt. Danach erfolgt eine weitere Gasabkühlung, bevor das Gas in den Niedrigtemperatur-Shift-Reaktor (Low-Temperature-Shift, LTS) mit einem Kupferkatalysator bei 200-250°C geleitet wird. Dabei wird ein CO-Gehalt im Produktgas von etwa 0,25-0,5% erreicht [5].

In der abschließenden Wasserstoffreinigung wird das Gas zunächst gekühlt, der Überschussdampf kondensiert sowie ausgeschleust und anschließend das mit Wasserstoff angereicherte Gas durch z.B. Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption, PSA) auf 99,999+% gereinigt [17]. Ein geringer Anteil des produzierten Reinwasserstoffs wird in die Entschwefelungsstufe zurückgeführt.

SGP-Konzept

Dieser Vergasungsprozess bietet die Möglichkeit, Rückstandsöle der Erdölraffination zu verwerten und daraus sowohl Synthesegas als auch elektrische Energie zu erzeugen. Der Shell Gasification Process (SGP) wurde von Shell Global Solutions International B.V. in den 50iger Jahren entwickelt. Weiterhin bietet Lurgi ein ähnliches Verfahren mit dem Namen MPG (Multi Purpose Gasification) an. Die Vergasung ist ein sehr universeller Prozess. Es können verschiedenste Brennstoffe eingesetzt werden, wie z.B. Erdgas, Raffineriegas, Bunkeröl C, Vakuumdestillationsrückstände, Asphalt, flüssige Abfälle sowie Biomasse. Das Produktgas kann zur Herstellung von Wasserstoff, Ammoniak, Methanol und anderer chemischer Grundstoffe weiterverarbeitet werden, während der momentane Fokus auf H₂ und elektrischer Energie liegt [23, 24].

Das Verfahren beinhaltet die folgenden auch im Schema in Abbildung 4 dargestellten Verfahrensschritte: Vergasung, Synthesegaskühlung und Kohlenstoffentfernung.

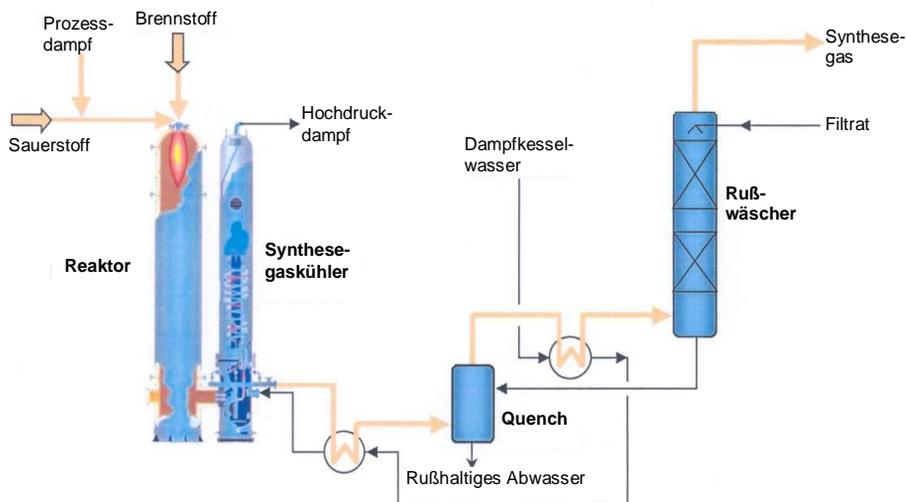
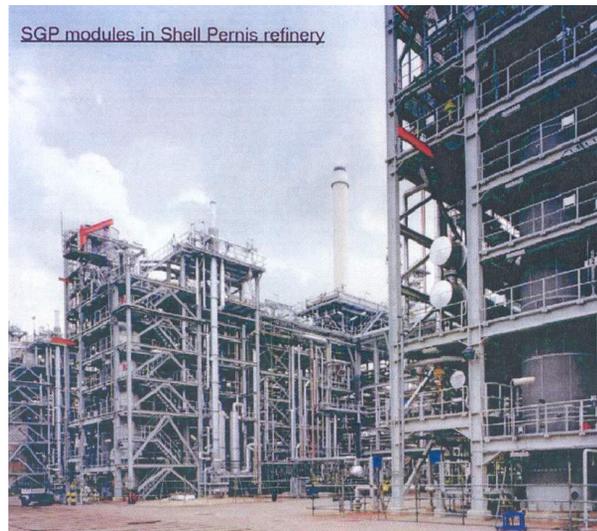


Abbildung 4: SGP-Anlage zur Synthesegas- bzw. Wasserstoffherzeugung aus Rückstandsölen [23]

In dem feuerfest ausgekleideten Vergaser wird der Brennstoff unter unterstöchiometrischer Zugabe von Sauerstoff (unkatalysiert, unter Zugabe geringer Mengen Wasserdampf) zu Synthesegas umgesetzt. Im Reaktor findet eine Kombination aus exothermen und auch endothermen Reaktionen z.B. Partialoxidation und thermisches Cracken statt. Dabei entsteht ein Synthesegas mit den Hauptkomponenten CO und H₂ sowie geringen Anteilen an CO₂, H₂O, H₂S und Verunreinigungen mit CH₄, NH₃, organischen Schwefelverbindungen, HCN, N₂, Argon und Asche. Die genaue Produktgaszusammensetzung hängt vom Brennstoff, dem Oxidationsmittel und der Vergasungstemperatur (1300-1400°C) ab und kann bis zu 1Ma% Kohlenstoff beinhalten. Der Betriebsdruck des Vergasers liegt zwischen Umgebungsdruck und 65bar, je nach weiterem Synthesegaseinsatz.

In dem Synthesegaskühler wird Hochdruckprozessdampf produziert und das Synthesegas ab-

gekühlt. Anhand dieser Abwärmenutzung kann der Anlagenwirkungsgrad durch elektrische Energiegewinnung um etwa 5% verbessert werden.

Zur Kohlenstoff- und Ascheentfernung aus dem Synthesegas durchströmt das Gas zunächst einen Quench und gelangt anschließend in eine zweistufige Wäsche. Das Waschwasser und das rußhaltige Abwasser können bis zu 20g/l Ruß und Asche enthalten. Dieser Feststoffanteil wird in einer Filtrationsstufe auf etwa 17-20Ma% Feststoff im Filterkuchen erhöht, während das Filtrat zurück in den Wäscher und danach in den Quench geleitet wird. Abschließend wird der Filterkuchen weiter getrocknet und der enthaltene Kohlenstoff verbrannt. Die entstehende schwermetallhaltige Asche findet in der Metallindustrie Verwendung.

Zur Erzeugung eines qualitativ hochwertigen Wasserstoffgases aus dem Synthesegas erfolgt nach der Rußwäsche eine Konvertierung des Kohlenmonoxids in einer Hoch- und Niedertemperaturstufte (HTS und LTS). Danach findet eine Rectisol-Wäsche statt, welche kaltes Methanol als Lösungsmittel verwendet, und bei der Kohlendioxid und verbliebene Schwefelverbindungen aus dem Gas herausgewaschen werden. In der abschließenden Methanisierung wird jegliches verbliebenes CO mit Hilfe von Wasserstoff an einem Katalysator zu Methan und Wasserdampf umgesetzt. Dies ermöglicht so Restkohlenmonoxidgehalte von weniger als 10ppm [5, 23].

In Abbildung 4 sind die Vergasungsmodule einer SGP-Anlage in den Niederlanden in der Nähe von Rotterdam (Pernis-Anlage) gezeigt. Diese Anlage produziert 285t/d Wasserstoff aus 1650t/d Rückstandsölen aus der Vakuumdestillation. Da an diesem Standort ein Synthesegasüberschuss vorhanden ist, wird der Wasserstoff für die Erzeugung von etwa 115MW elektrischer Energie verwendet. Dabei wird für den Gesamtprozess ein elektrischer Wirkungsgrad von etwa 45% (basierend auf dem unteren Heizwert des Brennstoffes) erreicht. Details zur Stromgewinnung finden sich in der Literatur [24].

Abschließend ist zu sagen, dass das SGP-Konzept durch seine robuste Vergasung und seine Synthesegaserzeugung ein hohes Maß an Ausfallsicherheit, an Brennstoff- aber auch Produktflexibilität und Möglichkeiten der Integration in bestehende und neue Anlagen bietet. Aufgrund der 40jährigen Einsatzerfahrung ist das SGP bereits standardisiert und ermöglicht die Einhaltung geringer Emissionsgrenzwerte.

2.4 Reformer für Brennstoffzellen

Brennstoffzellen benötigen als Brennstoff ein wasserstoffreiches Gas. Grundsätzlich gibt es für den mobilen Bereich zwei Möglichkeiten: Dieses wasserstoffreiche Gas bzw. Wasserstoff stationär (on-site) zu erzeugen und dann zu speichern oder es vor Ort (on-board) aus konventionellen Brennstoffen (Brenngaserzeugung) herzustellen und direkt in die Brennstoffzelle zu leiten. Bei der Wasserstoffspeicherung ergeben sich folgende noch nicht überwundene Probleme: Die großen benötigten Speichervolumina aufgrund der geringen Energiedichte des Wasserstoffs, die zu beachtenden Sicherheitsaspekte und eine neu aufzubauende Wasserstoffinfrastruktur [14].

Gaskomponenten	PEFC	SOFC
H ₂	Brenngas	Brenngas
CO	Gift (>10 (50)ppm)	Brenngas
CH ₄	unerwünschte Verdünnung	unerwünschte Verdünnung*
CO ₂ , H ₂ O	unerwünschte Verdünnung	unerwünschte Verdünnung
S	bislang keine Aussage möglich	Gift (>1,0ppm)

* oder Brenngas nach internem Reformieren in der SOFC

Tabelle 2: Anforderungen der PEFC und SOFC an das Brenngas

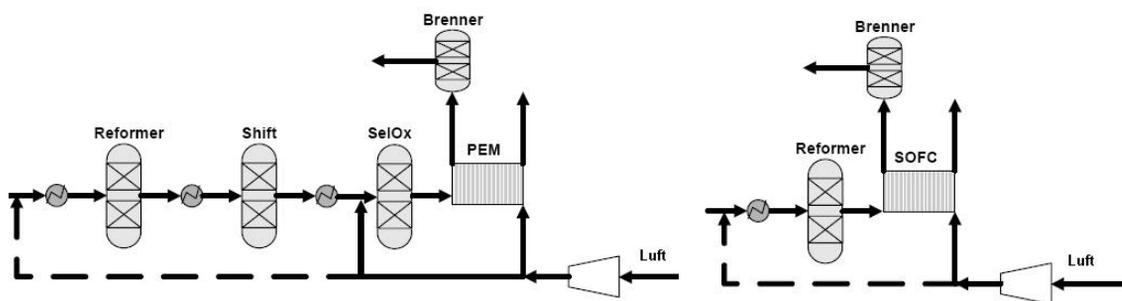


Abbildung 5: Für die Brenngaserzeugung benötigte Komponenten links in Kombination mit einer PEFC und rechts mit einer SOFC [27]

Bei der Brenngaserzeugung (Fuel Processing), welche neben der Reformierung auch die Entschwefelung, Kohlenmonoxidumwandlung und/oder -entfernung beinhaltet, muss berücksichtigt werden, dass je nach Brennstoffzellentyp unterschiedliche Anforderungen an das Gas gestellt werden. Diese sind für die beiden im mobilen Bereich besonders aussichtsreichen Typen der PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) und der SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) in Tabelle 2 kurz zusammengefasst, wobei Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff oder organischen Verbindungen vorliegen kann [5, 11].

Solche Fuel Processoren enthalten je nach Brennstoffzellentyp die in Abbildung 5 links und rechts beispielhaft dargestellten Komponenten.

Gemäß [25] sollte das PEFC-Feedgas mindestens einen Wasserstoffgehalt von 35Vol% im trockenen Gasstrom haben, da es bei geringeren Konzentrationen zu erheblichen Einbußen der Brennstoffzellenleistung kommt. Die folgenden Kapitel beschränken sich auf den Prozessschritt des Reformierens mit besonderem Fokus auf den fossilen Ausgangsstoff Diesel, die Anwendung als Stromaggregat (APU) zur Gewährleistung von elektrischem Strom und die Besonderheiten bzw. Vorteile von Mikroreformern, welche für die Dieselreformierung vielversprechend erscheinen [26].

Wirkungsgrad	Dampfreformierung	Autotherme Reformierung	Partielle Oxidation
Reformer (η_{th})	86%	86%	74%
Gesamtsystem (η_e)	42%	37%	31%

Tabelle 3: Maximale Wirkungsgrade des Reformers und des gesamten Energieerzeugungssystems gemäß [29]

2.4.1 Dieselreformer

Anforderungen

Grundsätzlich sollte ein Dieselreformer eines Energieerzeugungssystems mit Brennstoffzellen folgendes gewährleisten:

- geringe Kosten,
- hoher Wirkungsgrad,
- lange Betriebszeiten ohne Wartung und
- akzeptables Kaltstart- und Lastwechselverhalten.

Für lange Betriebszeiten ohne Wartung muss bei der Reformierung auf die Vermeidung von Rußbildung vor allem während des Kaltstarts geachtet werden [28]. Auch eine gewisse Schwefeltoleranz des Katalysators wirkt sich positiv auf die Standzeiten aus.

Auswahl des Reformierungsverfahrens

Zur Entscheidung zwischen Dampfreformierung (SR), partieller Oxidation (POX) oder autothermer bzw. oxidativer Reformierung (ATR/OSR) gibt es Publikationen, welche in Fallstudien die unterschiedlichen Verfahren anhand von Simulationsrechnungen vergleichen.

Ersoz et al. haben Simulationsrechnungen für einen Reformer eines 100kW_e PEFC-Systems durchgeführt, um die besten Betriebsbedingungen SR, POX oder ATR unter besonderer Berücksichtigung der Wärmeintegration zu ermitteln [29]. Als Ausgangsstoffe wurden neben Diesel auch Benzin und Erdgas untersucht. Die Berechnungen wurden in Aspen unter Annahme stationärer Bedingungen und vollständigem Erreichen der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen (Minimierung der freien Enthalpie) durchgeführt. Verglichen, und in Tabelle 3 dargestellt, werden neben dem Wirkungsgrad des Reformers (inklusive Reformataufarbeitung) auch der elektrische Systemwirkungsgrad, welcher die Wirkungsgrade der Brennstoffzelle und weiterer benötigter Aggregate berücksichtigt. Bei einer effizienten, thermischen Integration des Reformersystems zeigt sich die Dampfreformierung gleichwertig mit der autothermen Reformierung bezogen auf den Wirkungsgrad des Reformersystems und 5% besser bezüglich des elektrischen Gesamtwirkungsgrads (η_e).

Cutillo et al. haben Simulationsrechnungen in Matlab/Simulink für mobile Reformer mit einer Leistung von 10kW_e basierend auf Diesel (in diesem Falle durch Hexadekan repräsentiert) als Eingangsbrennstoff durchgeführt. Hierbei wird ein autothermes Reformierungssystem, betrieben bei einem S/C-Verhältnis von 2,25 und einem O/C-Verhältnis von 0,38, mit einem Dampfreformersystem, betrieben mit S/C = 3,0, verglichen. Als Reformatgase ergab sich bei

der ATR eine Mischung aus 31,4Vol% Wasserstoff, 8,7Vol% Kohlenmonoxid, 26,3Vol% Wasser, 8,7Vol% Kohlendioxid und 24,9Vol% Stickstoff. Das Reformat der Dampfreformierung war stickstofffrei und enthielt 49,9Vol% H₂, 10,6Vol% CO, 30,3Vol% H₂O und 9,2Vol% CO₂. Für den Vergleich der Wirkungsgrade werden im Reformersystem neben der reinen Reformierung jeweils noch die CO-Umwandlungs- und -entfernungsstufen (zwei Wassergaskonvertierungsreaktoren und ein SelOx-Reaktor) berücksichtigt. Unter Annahme eines Wirkungsgrades der Brennstoffzelle von 50%, ergibt sich bei der ATR ein thermischer Wirkungsgrad η_{th} von 88,8% und ein elektrischer Wirkungsgrad η von 35,5%. Demgegenüber steht bei der Dampfreformierung ein η_{th} von 96,6% und ein η_e von 38,7% [30].

Beide Simulationsrechnungen zeigen die theoretische Überlegenheit der Reformierung gegenüber der partiellen Oxidation anhand höherer Systemwirkungsgrade. Hierbei ist die wärmetechnische Integration des Reformers von besonderer Bedeutung. Farthing et al. ermittelten in Simulationsrechnungen für einen alleinstehenden Dieselreformer einen 10 Prozentpunkte schlechteren Wirkungsgrad als bei einem wärmetechnisch in einer SOFC-Brennstoffzelle integrierten Dieselreformer [31].

Rußvermeidung

In Versuchsanlagen und ersten Reformerreaktoren wurden neben den Wirkungsgraden auch andere Gesichtspunkte in die Auswahl des Reformierungsverfahrens einbezogen. Die partielle Oxidation weist die größte Neigung zur Rußbildung vor allem bei höheren Kohlenwasserstoffen auf. Bereits während der Dieselverdampfung oder -mischung mit Luft kann es neben Rußbildung auch zur Flammenbildung kommen. Die Dampfreformierung ist wiederum anfälliger für Rußbildung und -ablagerung gegenüber der ATR. Zur Vermeidung der Rußbildung am Katalysator muss das Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis bei der SR möglichst hoch gewählt werden. Ein höherer zu erzeugender Dampfstrom wirkt sich jedoch negativ auf den Wirkungsgrad aus [5, 30]. Im Folgenden werden einige der bekanntesten Versuche und Apparate zur Dieselreformierung der letzten Zeit vorgestellt.

Reformerbeispiele

Die Gruppe von L. D. Schmidt [32, 33] an der Universität von Minnesota bediente sich zur Vermeidung von Rußbildung bei der partiellen Oxidation der sogenannten Reactive Flash Volatilization. Hierbei werden Brennstofftropfen von schwerflüchtigen Substanzen (wie z.B. Diesel aber auch Schweröle) innerhalb von sehr kurzer Zeit (weniger als einer Sekunde) direkt an der über 800°C heißen Katalysatoroberfläche chemisch zersetzt, bevor sie verdampfen. In diesem Fall wurde als Katalysator Rhodium auf einem Al₂O₃-Träger verwendet. Bei der Reactive Flash Volatilization findet eine sehr schnelle Umsetzung zu Wasserstoff, CO und kleineren Kohlenwasserstoffen mit geringer Rußbildung statt. Wichtig für den Betrieb ist die Vorwärmung der Reaktanden auf 250-400°C, damit der Brennstoff dann komplett an der Katalysatoroberfläche verdampft. Die Dieseltröpfchen wurden mit einer kommerziellen Kraftstoffdüse (mit einem Lochdurchmesser von 400µm) aus dem Automobilbereich erzeugt. Abbildung 6 verdeutlicht den Vorgang der Flash Volatilization an der heißen porösen Ka-

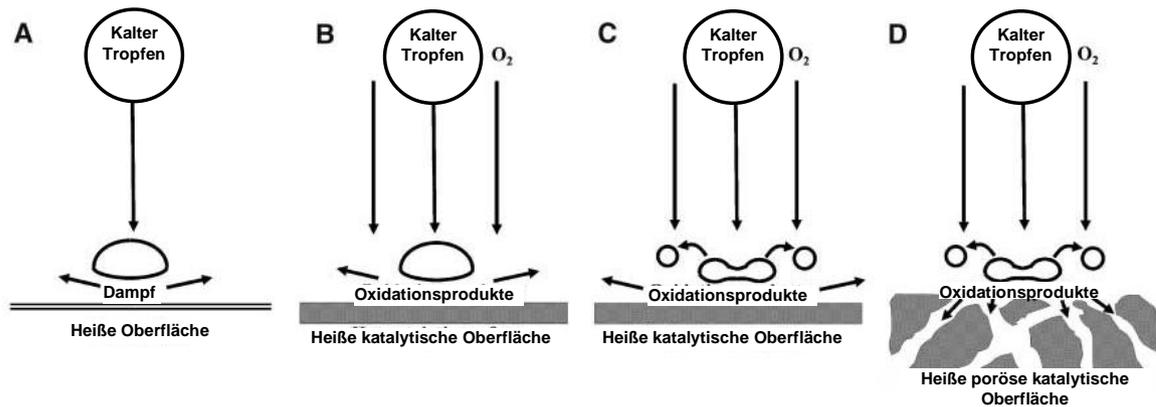


Abbildung 6: Erläuterung der Reactive Flash Volatilization nach Schmidt et al. [33]

talysatoroberfläche. Bei der partiellen Oxidation von n-Dekan und n-Hexadekan an einem mit Rhodium beschichteten Monolithen zur Synthesegaserzeugung wurden Selektivitäten für Wasserstoff und für CO von über 80% und Umsätze von über 99% bei einem C/O-Verhältnis von 0,8 und Kontaktzeiten von 5-25ms erreicht. Versuche mit entschwefeltem Diesel (maximal 100ppm Schwefel, 8% Aromaten und 2% Olefine) zeigten einen Umsatz von mehr als 98% des Diesels. Während der zehnstündigen Versuchsdauer wurde keinerlei Deaktivierung des Katalysators beobachtet.

Am Argonne National Laboratory (ANL) in den USA hat die Gruppe um Ahmed Shabbir die Dieselreformierung mittels ATR bzw. OSR experimentell untersucht [34, 35]. Die durchgeführten Versuche zur Reformierung von Dodekan und Hexadekan (als Ersatzstoffe für Diesel) ermittelten die Auswirkungen der Betriebsparameter: Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis O/C (0,3-1), Wasserdampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis ($S/C = 1-3$) und der Verweilzeit (36-360ms) auf die Produktgaszusammensetzung und die Reaktortemperatur. Über die Methode zur Verdampfung des Brennstoffs werden keinerlei Anmerkungen gemacht. Es handelte sich um einen Monolithreaktor, der mit einer Trägerschicht aus Cer- und Gadoliniumoxid und Platin als Aktivkomponente beschichtet wurde. Gemäß Ahmed et al. [36] sollte das Katalysatorsystem zur Reformierung immer aus zwei Teilen bestehen. Einerseits aus einem Metall der Hauptgruppe VIII, welches die Dehydrierung katalysiert, und andererseits aus einem keramischen Oxid, das sauerstoffleitende Eigenschaften hat. Es zeigte sich, dass der Reformierungswirkungsgrad bei autothermen Betrieb sein Maximum erreicht. An diesem Betriebspunkt entspricht die bei der partiellen Oxidation entstehende Wärme der für die Dampfreformierungsreaktion benötigten Wärme. Bei oxidativen Reformierungsbedingungen ist die entstehende Wärme größer (siehe 2.2) und der Wirkungsgrad geringer. Unter den autothermen Bedingungen wurden Konzentrationen an Wasserstoff von über 30Vol% im trockenen Abgas erreicht, während die CO- und CO₂-Konzentrationen im Bereich von 6Vol% und 15Vol% lagen. Die Methankonzentration betrug unter 0,5Vol%, und andere alliphatische oder aro-

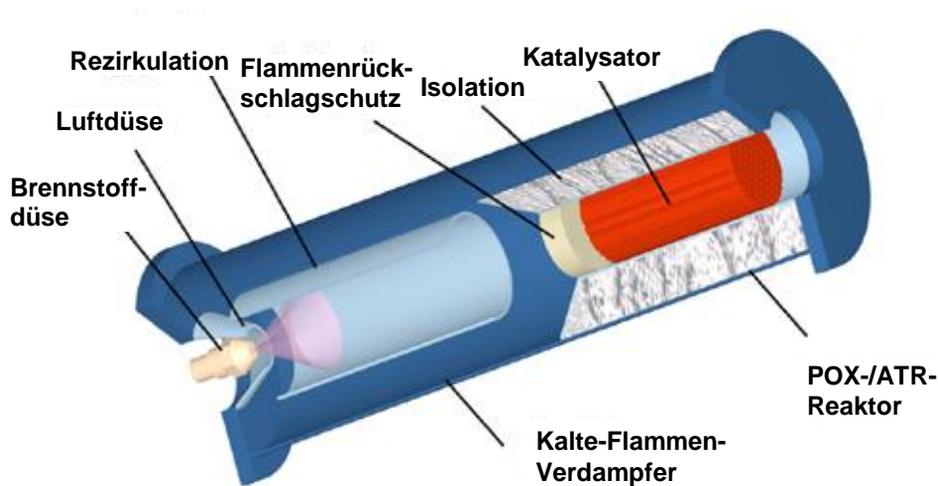


Abbildung 7: Schematische Darstellung des OWI-Reformers mit Kalte-Flammen-Verdampfung [37]

matische Kohlenwasserstoffe wurden nur in Konzentrationsbereichen von 10^{-2} vol% gemessen. Bei langen Verweilzeiten (bis 360ms) im Reaktor wurden Umsätze bis 97% erreicht, bei kurzer Verweilzeit (36ms) nur etwa 93% Umsatz. Ein Vergleich der gemessenen Produktgaszusammensetzung mit der sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellenden Zusammensetzung bei 590°C zeigte eine sehr gute Übereinstimmung. Die Gleichgewichtsrechnungen zeigten, dass bei Temperaturen ab 700°C kaum noch Kohlenwasserstoffe im Produktgas zu finden sein sollten und auch die Rußbildung verschwindend gering wird. In einer späteren Veröffentlichung [35] wurde Ergebnisse publiziert, die den Einfluss der Betriebsparameter auf die zwar autotherm genannte aber im Endeffekt oxidative Reformierung von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffbestandteilen des Diesels wie Paraffinen (z.B. Hexadekan), Aromaten (z.B. Methylnaphtalin) oder naphthenischen Komponenten (z.B. Decalin) ermittelten. Durch Probenahme in der Reaktormitte und an dessen Ende konnte festgestellt werden, dass zunächst vornehmlich Aromaten mit zwei Ringen entstanden, während am Reaktorausgang zusätzlich Aromaten mit einem oder drei Ringen gemessen wurden. Die Bildung von Aromaten im Verlauf des Reformierungsprozesses ist von besonderem Interesse, da sie mit Rußablagerungen in Zusammenhang gebracht wird. Bei den Betriebsparametern zeigte sich das O/C-Verhältnis als ausschlaggebender Faktor zur Vermeidung von Paraffinen, Olefinen oder Naphtenen im Produktgas. Aromaten hingegen zeigen kaum eine Abhängigkeit vom O/C-Verhältnis. Das S/C-Verhältnis übte keinen so eindeutigen Einfluss auf die Kohlenwasserstoffumsetzung und -bildung aus. Bei einem S/C-Wert von 2,5 resultierten aus der Reformierung jedoch die geringsten Mengen an aromatischen Fragmenten und Nebenprodukten.

Auf der Hannover Messe 2007 stellten das Öl-Wärme-Institut, die Gesellschaft für Energieverfahrenstechnik in Aachen und Nordic Power Systems aus Norwegen gemeinsam ein komplet-

tes Energieerzeugungssystem das DieselFuelCell-Power-Pack vor. Bei diesem ist ein Dieselerformer mit einer Hochtemperatur-PEFC-Brennstoffzelle gekoppelt. Es wurde für 0,5-20kW_e konzipiert. Ausgangsbrennstoff ist Diesel, ein synthetischer Brennstoff oder ggf. Biodiesel. Weiterhin soll ein elektrischer Systemwirkungsgrad von 32,8% erreicht werden [38, 39]. Die vom Öl-Wärme-Institut entwickelte Reformertechnologie wurde bereits auf vorherigen Hannover Messen 2002, 2005 und 2006 vorgestellt. Zur Vermeidung der Rußbildung und zur Realisation einer befriedigenden Verdampfung des Brennstoffs und Vermischung mit Sauerstoff wurde ein zweistufiger Reaktor entwickelt, siehe Abbildung 7. In der ersten Stufe, dem Kalte-Flammen-Verdampfer, wird der Brennstoff in Luft zerstäubt und verdampft, wobei aufgrund des hohen Siedebereiches von Diesel Temperaturen von über 400°C notwendig sind. Der Vorgang benötigt keinerlei zusätzliche Energie von außen, da beim Zerstäuben des flüssigen Brennstoffes in der vorgewärmten Luft bereits exotherme Vorreaktionen stattfinden. Dabei ist eine schwache blaue („kalte“) Flamme zu beobachten, welche durch Chemolumineszenz von elektrisch angeregten Molekülen entsteht. Die erzeugte homogene Mischung erreicht bei etwa 420°C die zweite Stufe des Reformers, die eigentliche Reformierungsstufe, in der die partielle Oxidation oder oxidative/autotherme Reformierung bei Temperaturen bis 950°C stattfindet. Als Katalysatormaterial wird Platin auf einer Aluminiumoxidschicht erwähnt. Das für die OSR benötigte Wasser wird in der ersten Reformierungsstufe verdampft. Die Bestimmung der Konzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht zeigen, dass der stationäre Betrieb in der Nähe des Gleichgewichts auch in Langzeitversuchen möglich ist. Zu beachten ist allerdings, dass für den Kaltstart eine Vorwärmung der Luft auf etwa 300°C notwendig ist und dann im stationären Betrieb ohne externe Luftvorwärmung etwa 10% des Brennstoffheizwertes bereits in den Kalte-Flammen-Reaktionen verbraucht wird.

Die Veröffentlichung von A. Naidja et al. [40] gibt einen Überblick über die Selbstoxidation von Brennstoffen und ihre Reformierung in ein wasserstoffreiches Produktgas. Detailliert ist hier die nichtkatalytische partielle Oxidation und das Phänomen der kalten Flammen beschrieben. Ferner wurde festgestellt, dass bislang weder für Diesel selbst noch für seine Modellschubstoffe aus Alkanen kinetische Daten der Wasserstoffherzeugung veröffentlicht sind.

Ebenfalls in der Veröffentlichung von Naidja wird die Methode von Anumakonda et al. [41] erwähnt, bei der schwefelhaltige Brennstoffe wie Benzin, Diesel oder Kerosin an einem Edelmetallkatalysator (normalerweise Rh/Al₂O₃) mittels partieller Oxidation umgesetzt werden und direkt im Anschluss einer SOFC als Brenngas dienen sollen. Zunächst wird der Brennstoff verdampft und in einem O/C-Verhältnis zwischen 0,5-1 mit Luft vermischt. Die anschließende Reformierung findet in Abwesenheit von Wasser oberhalb 1050°C statt und benötigt Katalysatorkontaktzeiten von weniger als 0,5s. Die im Feed enthaltenen Schwefelkomponenten sollen zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden, und die Ausbeuten für Wasserstoff und CO werden jeweils mit mindestens 80% angegeben.

Im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik des Forschungszentrums Jülich im Bereich Energieverfahrenstechnik wurde in einem autothermen Reformer zunächst eben-

falls mit Ersatzstoffen für Diesel wie n-Tetradekan oder Alkanmischungen C_{13} - C_{15} gearbeitet. Hierbei wurde ein edelmetallbasierter Katalysator der Firma Umicore AG und Co. KG verwendet. Bei der Umstellung auf Aral Ultimate Diesel, welcher zu einem großen Teil aus synthetischem Diesel besteht, wurde eine wesentlich höhere Neigung des Diesels zur Rußbildung, bedingt durch die Anteile an Aromaten und hochsiedenden Stoffen, sowie zur Katalysatordeaktivierung durch Schwefel festgestellt. Der Mechanismus der Rußbildung soll zunächst über Vorläufer wie zum Beispiel Acetylen und dann polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK's) hin zu ersten Rußpartikeln verlaufen. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ergab, dass Gleichgewichtsberechnungen nur Betriebsbereiche aufzeigen können, bei denen die Gefahr der Rußbildung besteht. Sie können Rußbildung jedoch nicht konkret vorhersagen, da die Rußbildung vor allem kinetisch kontrolliert zu sein scheint. Nach einer langwierigen Entwicklung einer verbesserten Misch- und Verdampfungseinheit konnte die Kraftstoffzuführung, -zerstäubung und -verdampfung sowie die Bildung und Homogenisierung des Gemischs optimiert werden [25]. Der Reformer und sein innerer Aufbau sind in Abbildung 8 dargestellt. Das Besondere sind die Verwendung einer Dralldruckzerstäubungsdüse für die Dieseleinspritzung und die Abtrennung des Destillationsrückstandes während der Verdampfung. Diese Destillationsrückstände werden aufgrund der im Verdampfer vorherrschenden Zentrifugalkraft abgetrennt und landen in einem Ringspalt. In diesem sogenannten ATR 8, der für eine $5kW_e$ -Brennstoffzelle konzipiert wurde, wurde die Langzeitstabilität der oxidativen Reformierung von Diesel untersucht. Die Betriebsparameter waren ein S/C-Verhältnis von 1,90 und ein O/C-Verhältnis von 0,94 sowie ein Dieselstrom von 1280g/h. Es ergaben sich Betriebstemperaturen von 750-950°C. Während des über 1000 Stunden langen Versuchs wurde eine Wasserstoffkonzentration zwischen 33 und 35 vol% gemessen und eine leichte aber kontinuierliche Katalysatordeaktivierung in der Größenordnung von einem Verlust von 0,4Vol% H_2 /500 Betriebsstunden beobachtet. Der Umsatz betrug immer über 99%. Erst ab 700 Betriebsstunden wurden höhere Kohlenwasserstoffe in Spuren gemessen, wie Propen und 1,3-Butadien (jeweils weniger als 70ppm) sowie Benzol (weniger als 20ppm) [42]. Des Weiteren veröffentlichte J. Pasel [43] Versuche zum dynamischen Verhalten der Reformer des Forschungszentrums Jülich. Es zeigte sich bei Lastwechseln zwischen 60 und 100%, dass durch den Anteil an schneller partieller Oxidation beim oxidativen Reformieren nur die Ansprechzeit der Mass Flow Controller von 20s zu beobachten war und die Reaktion den Wechseln ohne messbare Verzögerung folgte.

Das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ist auf dem Gebiet der Dieselreformierung bereits seit einiger Zeit aktiv. Aicher et al. stellten 2006 in einer Veröffentlichung [44] zusammen mit einem italienischen Industriepartner ein $20kW_e$ -Dieselreformersystem gekoppelt mit einer MCFC-Brennstoffzelle vor. Die Vorversuche sowie die anschließenden Experimente in der Pilotanlage wurden mit einem entschwefeltem Diesel mit weniger als 10ppm Schwefel durchgeführt, während für den zukünftigen Demonstrator als Brennstoff der herkömmliche Marinediesel NATO F-76 mit bis zu 1 Ma% Schwefel verwendet werden soll. Die Pilotan-

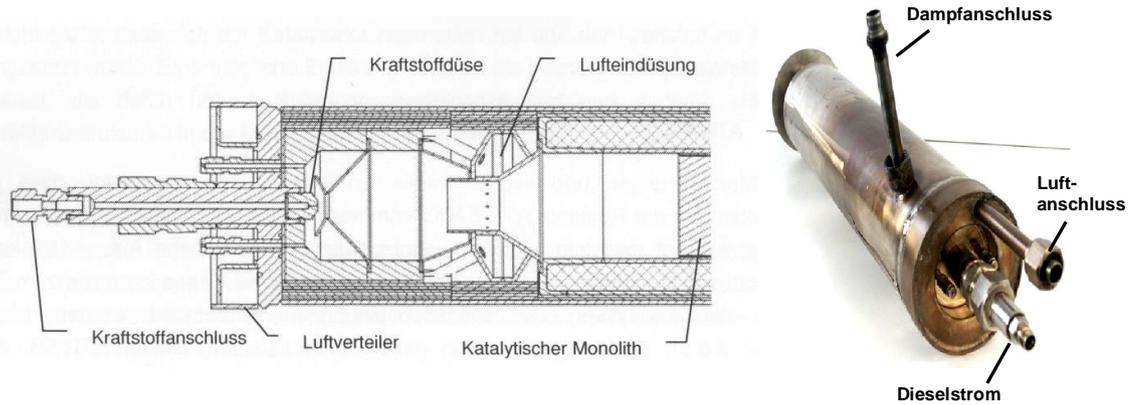


Abbildung 8: Optimierter autothermer Reformer des Forschungszentrums Jülich [25, 42]

lage für oxidative Reformierung wurde bereits 300 Stunden bei einem S/C-Verhältnis von 1,5 und einer Luftzahl $\lambda = 0,37$, einem Druck von 4 bar und einer Temperatur von 830°C im edelmetallbeschichteten Monolith betrieben, ohne dass Rußbildung beobachtet werden konnte. Zur Verdampfung des Diesels wurde dieser flüssig mit dem Wasserdampf-Luftstrom einer Zweistoffdüse gemischt und so verdampft. Es wurden im trockenen Reformat in etwa 35 mol% Wasserstoff, 9mol% CO und etwa 13mol% CO_2 gemessen. Ferner wurden etwa 20 ppm höhere Kohlenwasserstoffe ($\geq \text{C}_6$) im Produktgas ermittelt. Darüber hinaus wurde ein System zur Verdampfung von Diesel in Luft verwirklicht [45]. Besonders problematisch ist die Verdampfung von Diesel in reiner Luft, da Diesel einen breiten Siedebereich hat, wobei die obere Siedegrenze die Zündtemperatur bereits überschreiten kann. Um dem entgegen zu wirken, wird oft Wasserdampf dosiert, was bei einer anschließenden partiellen Oxidation allerdings nicht in Frage kommt. So treten Rußbildung und Ablagerungen auf heißen Oberflächen sehr schnell auf. Dies erschwert die direkte Dieselveerdampfung an Wärmeübertragerflächen, siehe [46]. Wenn der Diesel indirekt durch Verdüsung in einem warmen Gasstrom verdampft wird, sind oft Zweistoffdüsen notwendig, die breite Massenstromvariationen nicht abdecken können, welche für Lastwechsel im Energieerzeugungssystem gefordert werden. In dem entwickelten Verdampfungsprozess [45] wird Wärme anhand eines geringen Anteils an partieller Oxidation des Brennstoffes ($\lambda = 0,1-0,2$) erzeugt. Diese POX findet in einem mit Edelmetall imprägnierten Al_2O_3 beschichteten Metallgewebe statt (siehe Abbildung 9). Der Brennstoff fließt zunächst als dünner Film an einer geneigten Rohrwand entlang und wird durch die Strahlungswärme der POX-Reaktion im Rohrzentrum erwärmt. Die leichter flüchtigen Komponenten werden dabei zuerst verdampft und am Katalysator des Verdampfers mit der zentral zugeführten Luft umgesetzt. Da der Katalysator nie in direkten Kontakt mit dem flüssigen Brennstoff kommt, tritt kaum Deaktivierung des Katalysators auf. Für den Kaltstart, der etwa 10 bis 30 Minuten dauert, werden die Verdampferwand oder das Katalysatorgewebe elektrisch auf 500°C vorgeheizt. Der Diesel, hier entschwefelt auf 16ppm Gesamtschwefel, wird ebenfalls vorgewärmt. Das komplette System aus Verdampfer und Reformer wird mit

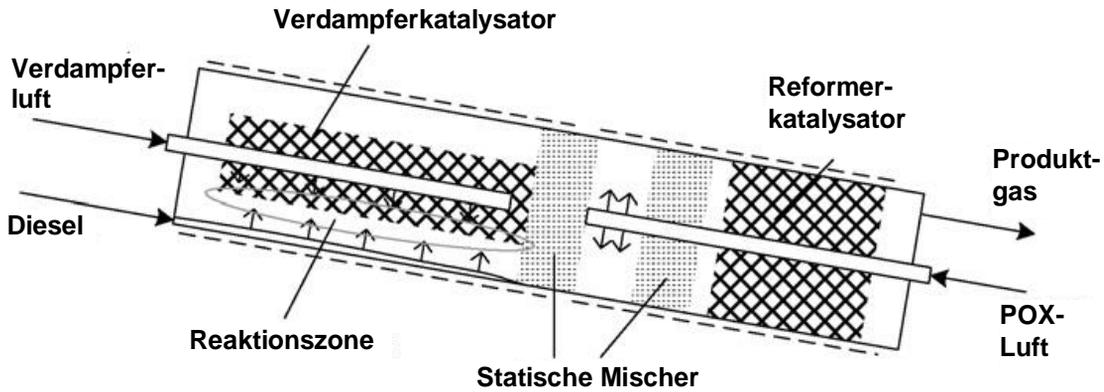


Abbildung 9: Schema des Verdampfungs-POX-Systems [45]

einer Luftzahl λ von über 0,4 betrieben, um eine vollständige Dieselumsetzung zu erreichen. 35-50% des Luftstroms werden bereits im Verdampfer benötigt, damit der Katalysator Temperaturen zwischen 500 - 800°C erreicht. Im Produktgas wurden etwa 15mol% Wasserstoff, 16mol% CO, 6 mol% CO₂, 5 mol% Wasser und 58% Stickstoff gemessen. Weiterhin wurden nur Spuren von C₁-C₄ (Ethylen und Propylen) gemessen und keinerlei Rußbildung beobachtet. Das Produktgas enthält immer noch 78% vom Heizwert des eingesetzten Dieselstroms (etwa 150g/h).

Die Firma Idatech LLC beschäftigt sich mit der reinen Dampfreformierung von u.a. normalem und synthetischem Diesel, wobei in einem Aggregat sowohl die Reformierung, die Wärmeerzeugung als auch die Wasserstoffreinigung integriert sein sollen. Vor der eigentlichen Reformierung ist bei normalem Diesel eine Entschwefelung in einem Absorberbett nötig, um eine Katalysatorvergiftung zu vermeiden. Die Dampfreformierung läuft dann an einem Edelmetall- oder Nickelkatalysator mit einem S/C von 3, einer Verweilzeit von 0,9 s und einer Temperatur zwischen 650-730°C ab, wobei die Betriebsparameter dahingehend optimiert wurden, die Rußbildung zu minimieren. Im Reaktor herrscht ein Druck von 7-14 bar, da zur Wasserstoffreinigung direkt im Reaktor eine Palladium-Membran integriert ist, welche zur selektiven Wasserstoffabtrennung über die Membran ein gewisses Druckgefälle benötigt. Abschließend wird das Produktgas noch in einer katalytischen Methanisierungsstufe feingereinigt, so dass Wasserstoff mit einer Reinheit von mehr als 99,9%, weniger als 1ppm CO sowie weniger als 3ppm CO₂ in die Brennstoffzelle gelangt. Dies ist unabhängig von der Feedqualität. Durch diesen hohen Wasserstoffgehalt erreicht die Brennstoffzelle ihre optimale Leistung und der Wasserstoff kann bis zu 96% ausgenutzt werden. Dieses System soll bis etwa 10kW_e portabel sein und eine Kaltstartzeit von 15min haben. Für eine Produktrate von 40l_N/min wurden die Abmaße einer Reformierungseinheit ohne Brennstoffzelle mit einem Durchmesser von 28cm und einer Länge von 46cm angegeben [47, 48, 49].

Cheekatamarla und Thomson [50] beschreiben die erfolgreiche Reformierung (SR und OSR) von Hexadekan über einem Molybdäncarbidkatalysator, ohne dass eine Vorreformierungsstufe

notwendig ist und ohne dass Rußbildung oder eine Katalysatordeaktivierung beobachtet wird. Bei der reinen Dampfreformierung wird bei 965°C, einem S/C-Verhältnis von 1,3 und einer Verweilzeit von 650ms, eine Wasserstoffausbeute von 90% erreicht. Bei der oxidativen Reformierung wird die maximale Wasserstoffausbeute (etwa 93%) bei 885°C einem O/C-Verhältnis von 0,72 und einem S/C-Verhältnis von 0,71 erreicht. Die Zudosierung von schwefelhaltigen Komponenten zum Feedstrom zeigte bei Konzentrationen unter 100ppm nur eine minimale Deaktivierung und war bei der Dampfreformierung vollständig reversibel. Die Zudosierung von aromatischen Komponenten (bis 2Ma%) zeigte ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die Katalysatorstabilität.

Zur Initiierung der partiellen Oxidation kann man sich auch eines Plasmatrons bedienen. Das dabei entstehende Nichtgleichgewichts-Plasma erzeugt gerade genug Energie, um ausreichende Radikale in der Eingangsmischung aus Luft und Diesel entstehen zu lassen, so dass die partielle Oxidation hierdurch angestoßen, der Brennstoff jedoch nicht vollständig dissoziiert wird. Das entstehende Produktgas hat die gleiche Zusammensetzung wie beim konventionellen POX-Prozess. In [51] wird von einem 3kW_e Plasma Reformer berichtet, bei dem die benötigte Plasma-Energie nur etwa 3 % des Dieselheizwertes beträgt und senkt somit den Reformerwirkungsgrad das Plasma nur in geringem Ausmaß.

Am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie wurde ein Verfahren entwickelt, das bei der Dampfreformierung an kommerziellen Nickelkatalysatoren die Rußbildung inhibieren soll und keine extrem hohen Temperaturen für hohe Kohlenwasserstoffe wie n-Dekan oder Diesel benötigt. Die Reformierung soll mit überkritischem Wasser durchgeführt werden, in welchem sich die Kohlenwasserstoffe zu 100% lösen. Versuche mit n-Dekan liefen bei 550°C, 250 bar und einem S/C von 9,6 erfolgreich ab, wobei auch bereits ohne Katalysator eine geringe Umsetzung der Kohlenwasserstoffe stattfand. Dieses Verfahren erfordert zwar hohe Verweilzeiten (10s für n-Dekan und 40s für Diesel) jedoch wird die Rußbildung vollständig unterdrückt [52].

2.4.2 Reformer für Auxiliary Power Units (APU)

Zur Bereitstellung von elektrischem Strom und Wärme können in mobilen Systemen Bordstromaggregate (APU) dienen, welche anhand von Brennstoffzellen Energie erzeugen. Je nach Einsatzbereich sind unterschiedliche Kraftstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis vorteilhaft:

- Kraftfahrzeuge: in Lastkraftwagen bzw. Nutzfahrzeugen ist Diesel und bei Personenwagen Benzin oder Diesel vorhanden;
- in Caravans oder auch Segelyachten: Flüssiggas (Liquefied Pressurised Gas, LPG, Propan/Bhutan) ist bereits für Koch-/Heizzwecke vorhanden;
- an Bord von Schiffen kommt Dieselöl in Frage;
- an Bord von Flugzeugen könnte Kerosin verwendet werden.

Der Einsatz von solchen Energieerzeugungssystemen mit einer Leistung zwischen 0,3-10kW_e erscheint durchaus interessant und zukunftssträchtig im Freizeitbereich (Caravans oder auf Segelyachten) [27, 53, 54]. Dieser Bereich soll hier wegen des abweichenden Brennstoffes jedoch

nicht weiter betrachtet werden.

In der Berufsschiffahrt variiert der Bedarf an elektrischem Strom aus Hilfsgeneratoren stark. Auf Fähren sind zum Beispiel Hilfsleistungen von 5 bis 10kW_e , auf Kreuzfahrtschiffen bis zu 20kW_e sowie auf Containerschiffen zwischen 2,5 und 4kW_e installiert. Die Hilfsgeneratoren werden meist mit Dieselöl (Maritime Diesel Oil MDO) betrieben, wobei der höhere Schwefelgehalt als im Tankstellendiesel ein besonderes Problem darstellt und eine Entschwefelung zwingend erforderlich macht [44, 55, 56].

Der Einsatz in Flugzeugen zur Erzeugung des Bordstroms erfordert den Einsatz von Kerosin und der Leistungsbedarf beträgt in etwa 5kW_e [43, 44].

Eine APU an Bord von Kraftfahrzeugen kann in Personenwagen oder Nutzfahrzeugen wie z.B. Lastkraftwagen integriert werden. Die Personenfahrzeuge zeichnen sich dadurch aus, dass der Leistungsbedarf an elektrischem Strom im Laufe der letzten Jahre gestiegen ist und weiter zu steigen scheint. Ferner werden Dieselfahrzeuge in diesem Bereich immer beliebter. Die Nutzfahrzeuge werden im Allgemeinen mit Diesel betrieben. Der Leistungsbedarf variiert beträchtlich und wird im Rahmen dieser Arbeit vereinfachend mit etwa 5kW_e gemäß [27, 57, 58] angenommen.

Die Vorteile aber auch Anforderungen an eine Brennstoffzellen-APU werden im Weiteren exemplarisch auf das Einsatzgebiet in Lastkraftwagen bezogen, erläutert: Der Bordstrom wird sowohl für die Konditionierung des Transportgutes (Kühlung, Heizung) als auch für das Wohlbefinden des Fahrers (Klimaanlage, Kaffeemaschine, Multimedia u.ä.) verwendet. In den USA macht der Standbetrieb für die Stromerzeugung an Bord der LKW durchschnittlich 20-40% der Motorlaufzeiten aus. Dies sind etwa sechs Motorbetriebsstunden im Leerlauf pro Tag [59]. Sowohl bei der Environmental Protection Agency (EPA) als auch dem US Department of Energy (DOE) laufen derzeit Programme, um diese Standzeiten und die aus dem Leerlaufbetrieb resultierenden Emissionen zu reduzieren [60, 61]. Da der Motor im Leerlauf nur einen Wirkungsgrad von etwa 10% aufweist und die Lichtmaschine einen Wirkungsgrad von etwa 30% hat, ergibt sich eine Gesamteffizienz von nur 3% für die Bordstromerzeugung aus Diesel [27]. Eine Stromerzeugung unabhängig vom Motorbetrieb erscheint demzufolge sehr vielversprechend. Bereits erhältliche Möglichkeiten zur Leerlaufvermeidung, wie Batterien oder Hilfsgeneratoren haben im Markt nur begrenzte Akzeptanz gefunden. Bei Hilfsgeneratoren besteht das Problem vor allem in ihrem Gewicht und den entstehenden Lärmemissionen. Eine Brennstoffzellen-APU hat somit das Potenzial zur Reduktion von (klimaschädlichen) Emissionen, Kosten (gemäß [59]) und zur wesentlich besseren Energienutzung durch die Einsparung von Kraftstoffen sowie zu erhöhtem Fahrerkomfort und höherer Sicherheit. Hier ermöglichen die geringeren Vibrationen und Geräusche im APU-Betrieb einen besseren Schlaf des Fahrers und somit verringerte Müdigkeit am Steuer. Ferner zeichnen sich Brennstoffzellen dadurch aus, dass ihr Wirkungsgrad im Teillastbetrieb im Gegensatz zu Dieselmotoren nicht absinkt [62]. Komplette APU-Systeme mit Reformereinheit sollen gemäß [29, 30, 57, 63] einen Wirkungsgrad von mindestens 30% erreichen können, wobei die gesamte Reformereinheit mit

Reformataufbereitung einen theoretischen Wirkungsgrad von 86% bis 96% je nach Annahmen bei Dampfreformierung haben sollen [29, 30].

Die technischen Herausforderungen sind jedoch beträchtlich:

- Stabilität gegen Vibrationen und Stöße im Straßenverkehr,
- Notwendige Reduktion des Schwefelanteils auf etwa 10ppm Schwefel im Diesel,
- Optimierung des Bauvolumens und -gewichts,
- Effiziente thermische Integration und Verschaltung,
- Eine geforderte Leistungsmodulation von 1:10,
- Kurze Startzeit und hohe Dynamik,
- Toleranz gegenüber häufigen Starts und Abschaltungen sowie
- Geringe Kosten.

Im Folgenden sollen einige wichtige Projekte und Arbeiten im Bereich von APU-Brennstoffzellensystemen gegeben werden, wobei der Schwerpunkt auf dem Ausgangsstoff Dieseldieselkraftstoff und der Anwendung in Fahrzeugen liegt. Bei Aicher et. al [44] ist ein kurzer Überblick über derzeit laufende APU-Projekte auch mit anderen Ausgangsbrennstoffen zu finden.

Bei der Delphi Corporation wird an der Entwicklung einer APU mit einer planaren SOFC gearbeitet. Als Ausgangsbrennstoff sind Benzin oder Diesel einsetzbar. Ziel ist das System 2011 mit $3,5\text{kW}_e$ Leistung, einem Volumen von 63l und 70kg auf den Markt zu bringen. Der gegenwärtige Entwicklungsstand der dritten Generation (siehe Abbildung 10 rechte Seite) beträgt 3 kW_e bei 80kg Gewicht. Das Reformersystem der zweiten Generation ist in Abbildung 10 linke Seite dargestellt. Dieses Reformersystem arbeitet mit katalytischer partieller Oxidation, wobei der Katalysator den enthaltenen Schwefelgehalt des Brennstoffs tolerieren und unter Bedingungen ohne Rußbildung betrieben werden kann. Weitere Informationen zum eingesetzten Katalysator werden unter Berufung auf das Firmengeheimnis nicht gegeben. Im Reformat sind jeweils etwa 20 mol% Wasserstoff sowie CO und nur geringe Mengen an Methan enthalten, so dass das Reformat ohne weitere Reinigung direkt der SOFC zugeführt werden kann. Damit ergibt sich ein Reformerwirkungsgrad von 78%, wobei die thermische Systemintegration als wichtiger Punkt angeführt wird. Berichtet wird von Tests über 100 Betriebsstunden mit Startzeiten von weniger als 3 min [64, 65].

Webasto hat den Prototypen einer APU entwickelt, welche stabil läuft, autark betrieben wird und zyklisch an- und abgeschaltet werden kann. Erste Einsätze sind ab 2008 und die Serieneinführung ab 2010 geplant. Das System besteht aus einem katalytischen POX-Reformer und einer SOFC, die beide in einer sogenannten Hotbox integriert sind 11, um Wärmeverluste zu vermeiden [66]. Der Prototyp ist auf 1kW ausgelegt, wird mit schwefelarmen Dieseldieselkraftstoff betrieben und kann mit einer normalen Fahrzeugbatterie gestartet werden. Es werden keine Angaben zu der Art des Katalysators gegeben. Ab 700°C liefert die Brennstoffzelle bereits elektrischen Strom, die normale Betriebstemperatur liegt bei 850°C . Hier erreicht das APU-System einen elektrischen Wirkungsgrad von knapp 20%. Aufgrund

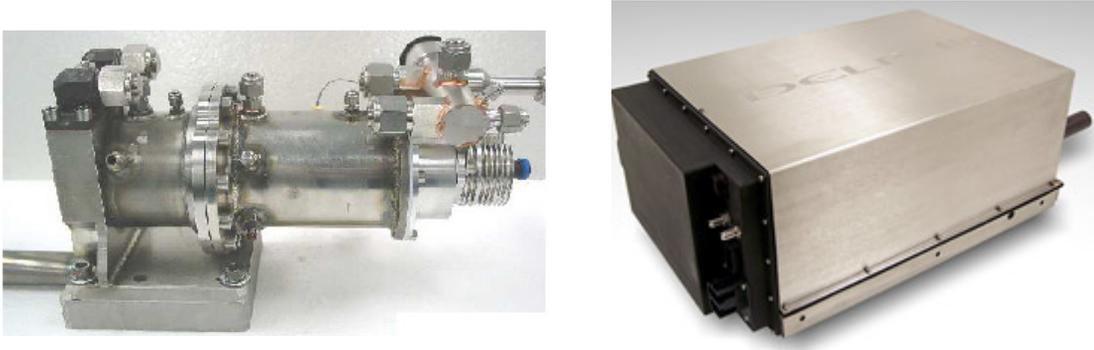


Abbildung 10: Delphi SOFC APU, links Reformereinheit bei APU der 2. Generation [64], rechts APU-Einheit der 3. Generation 2005 [65]

der hohen Betriebstemperatur ist für das System auch ein Stand-by-Betrieb unter Beibehalten der Betriebstemperatur vorgesehen. Ferner kann das Reformat während der Fahrt neben der Stromerzeugung zusätzlich zur Verbesserung der Verbrennung und somit Optimierung der Emissionen im Fahrzeugmotor eingesetzt werden. Noch zu lösende Aufgaben sind schnellere Startzeiten, verbesserte Leistungsdichte und Kostenreduktion. In [58] wurden als Zielwerte für die Markteinführung folgende Bedingungen genannt: Maximalgewicht 50kg, -volumen 50l, Wirkungsgrad 25-30%, maximale Kaltstartzeit 20min, Warmstartzeit 1min, Haltbarkeit mindestens 6.000 Betriebsstunden und 25.000-40.000h auf Temperatur.

Weitere APU-Projekte mit einer SOFC sind veröffentlicht von dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt zusammen mit BMW [57]. IdaTech zusammen mit Volkswagen [67] aber auch Porš et al. im Forschungszentrum Jülich [42] arbeiten an einem APU-System mit einer PEFC. APUs mit einer SOFCs haben im Allgemeinen den Vorteil eines einfachen Aufbaus aber Nachteile hinsichtlich der langen Anfahrzeiten und kurzen Lebensdauer. PEFC-Aggregate zeichnen sich durch einen komplexen Aufbau (Reformataufbereitung) mit längerer Lebensdauer und schnelleren Startzeiten aus.

In dem EU-Projekt BIOFEAT (Biodiesel fuel processor for a fuel cell auxiliary power unit for a vehicle) soll ein Biodiesel-Reformersystem mit 10kW_e für einen Lastkraftwagen oder ein Familienauto entwickelt werden. In Simulationen stellte sich eine autotherme Reformierung mit Hochtemperaturshift- und Niedertemperaturshiftreaktor und Selektiver Oxidationsstufe in Verbindung mit einer PEFC in Bezug auf Wirkungsgrad (etwa 29% ohne parasitäre Verluste), Komplexität, Kompaktheit, Sicherheit, Kontrollierbarkeit und Emissionen als am vorteilhaftesten heraus. Sowohl bei der Brennstoffwahl, der Lastmodulation als auch dem möglichst schnellen Kaltstart ist die autotherme Reformierung gemäß [63, 68] flexibler. Grundsätzliche Forderungen an diese APU waren: Eine Größe von bis zu $0,75\text{ l/kW}_e$, ein spezifischen Gewicht von bis zu $1,5\text{ kg/kW}_e$, eine maximale Startzeit von bis zu 1min, eine Systemantwort auf dynamischen Variationen von bis zu 5s, 10.000Betriebsstunden oder 120.000 Fahrkilometer als Laufzeit, ein Wirkungsgrad des Reformersystems von mehr als 85% und ein elektrischer

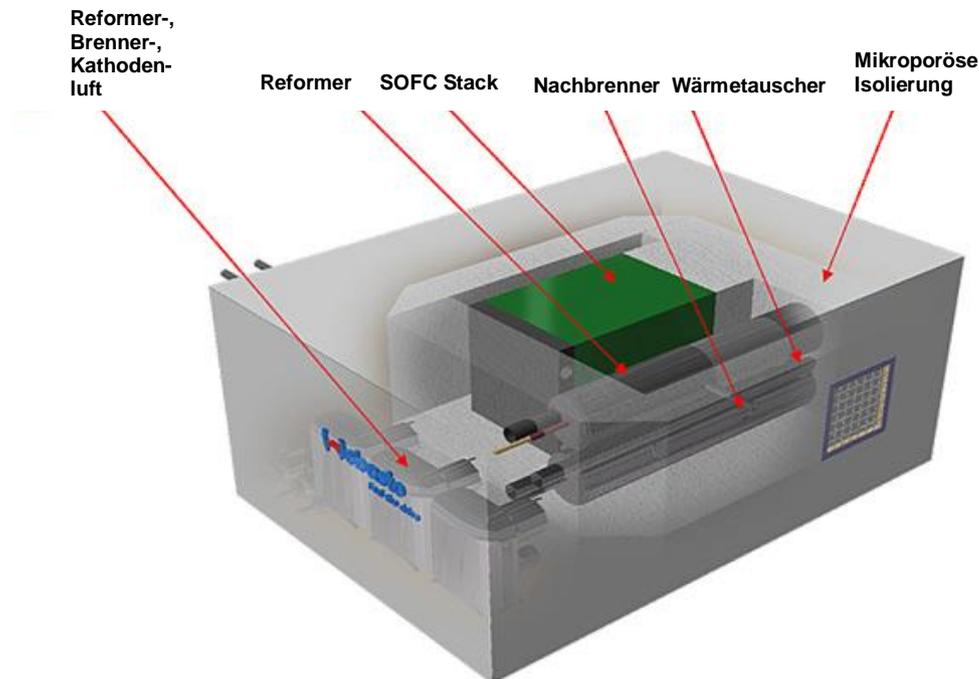


Abbildung 11: APU-System von Webasto mit SOFC und POX-Reformer in Hotbox [66]

Systemwirkungsgrad von mehr als 45%. Die spezifischen Kosten bei industrieller Massenproduktion sollten weniger als 10 €/kW_e betragen. Im Wasserstoffgas für die Brennstoffzelle sollten weniger als 50 ppm CO enthalten sein und das im Anodenabgas verbleibende H₂ (etwa 20 vol%) soll im Nachbrenner umgesetzt werden. Als Emissionen des APU-Systems sollen keine unverbrannten Stoffe vom Biodiesel (weniger als 5 ppm Kohlenwasserstoffe) und nur ein vernachlässigbarer Gehalt an NO_x enthalten sein.

Der Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen der RWTH Aachen zusammen mit FEV Motorentchnik GmbH haben über die Entwicklung einer 1-3 kW_e Benzin-APU mit autothermen Reformern, HTS- und LTS- sowie SelOxstufe und PEFC berichtet [69, 70]. Allerdings werden keine Angaben zu den jeweiligen Katalysatormaterialien gemacht. Besonderes Augenmerk liegt auf einer kompakten Bauweise des Systems und seinem schnellen dynamischen Verhalten. Der Fuel Processor hat den größten Einfluss auf die Größe der APU; dementsprechend ist hier die Wärmeintegration und das Arrangement der einzelnen Komponenten besonders wichtig. Ausschlaggebend für Kaltstart und dynamisches Verhalten ist im Endeffekt der Wärmetransport an die katalytische Oberfläche [71]. Der vorgestellte Prototyp hat ein Fuel Processorvolumen von etwa 25l und ein Gesamt-APU-Volumen von 44l, siehe Abbildung 12, was als akzeptabel für Personenwagen gewertet wird. Das Gewicht des Fuel Processors von 18kg soll weiter reduziert werden. Weiterhin halten Pischinger et al. nur eine Kaltstartzeit und Antwort auf Lastwechsel von bis zu 1min für wirklich praktikabel. Besonders problematisch beim Kaltstart ist jedoch die thermische Trägheit des Systems. Die Startprozedur beginnt zunächst mit Erwärmen des Reformers mittels elektrisch erzeugter heißer Luft. Bei Erreichen einer Reformertemperatur von etwa 250°C wird der Benzinfeed

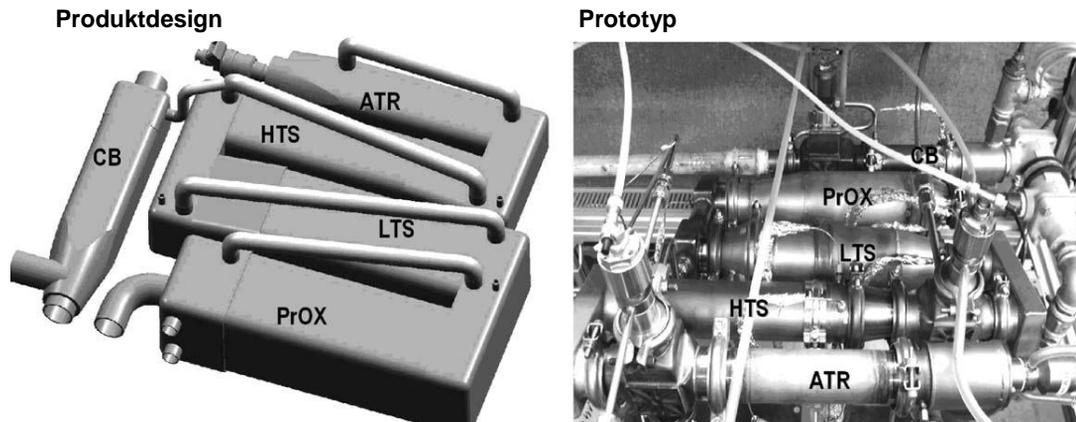


Abbildung 12: APU-System von Pischinger et al. und FEV Motorentechnik [70], ATR: Autothermer Reformer, HTS: Hochtemperatur-Shift-Stufe, LTS: Niedrigtemperatur-Shift-Stufe, PrOX: Selektive Oxidation, CB: Katalytischer Brenner

angestellt und die partielle Oxidation im Reformer beginnt sofort. Das hierbei entstehende Reformat wird im Nachbrenner verbrannt. Die so entstehende Wärme wird zum Aufheizen des gesamten Reformersystems verwendet. Wasser wird während des Aufheizprozesses mit in das System eingespritzt, bis die richtigen S/C- und O/C-Verhältnisse erreicht sind. Nacheinander fangen die HTS-, LTS-Stufe an zu arbeiten und auch in die Selektive Oxidation wird Luft zugeführt. Die Brennstoffzelle reagiert im Verhältnis zu den Reformerkomponenten aufgrund der relativ niedrigen Betriebstemperatur schneller. Für den Kaltstart werden bei einem solchen 3kW_e -System etwa 10.000kJ oder $0,2\text{l}$ Benzin benötigt. Der Prototyp benötigt eine Startzeit von etwa 30 min , die auf 10min zu reduzieren werden soll. Weiterhin wird für APUs eine zusätzliche Batterie empfohlen, um während des Kaltstarts hohe Verluste zu vermeiden und um die stark fluktuierenden Lastanforderungen abpuffern zu können.

Die Firma Freightliner LLC stellt Lastwagen her und hat bereits frühzeitig ein Bordstromaggregat (APU) mit einem wasserstoffgetriebenen $1,4\text{kW}_e$ -PEFC-System entwickelt und im LKW eingebaut. In einer Studie wurden Brennstoffzellen-APUs für Lastkraftwagen bezüglich unterschiedlicher Aspekte evaluiert. Das Emissionseinsparpotenzial kann hier aufgrund der Nullemissionen des Brennstoffzellensystems optimal ausgenutzt werden ($6\text{-}29\%$ der NO_x -Emissionen des Lastwagens werden eingespart). Allerdings wurde für den Wasserstoff ein 200l Drucktank (Betriebsdruck 170bar) benötigt, so dass die Kraftstoffreformierung als Option zur Verkleinerung des Systems angesehen wird. Eine Kostenanalyse, wobei unter anderem die Brennstoffzellen-, Wasserstofftankkosten abgeschätzt wurden, ergab Investitionskosten von $7.000\text{-}9.000\text{ US Dollar}$ für so ein wasserstoffgetriebenes APU-System ohne Reformer. Das System soll eine Amortisationszeit von etwa $3\text{-}5\text{ Jahren}$ haben [59, 69].

Heinzel et al. haben eine Kostenanalyse über das Einsparungspotenzial der Betriebskosten in Fahrzeugen bei Einsatz einer Brennstoffzellen-APU durchgeführt. Bei 1kW_e Bedarfsleistung und einer entsprechenden Lebensdauer des Fahrzeugs (200.000km Laufleistung) könnten

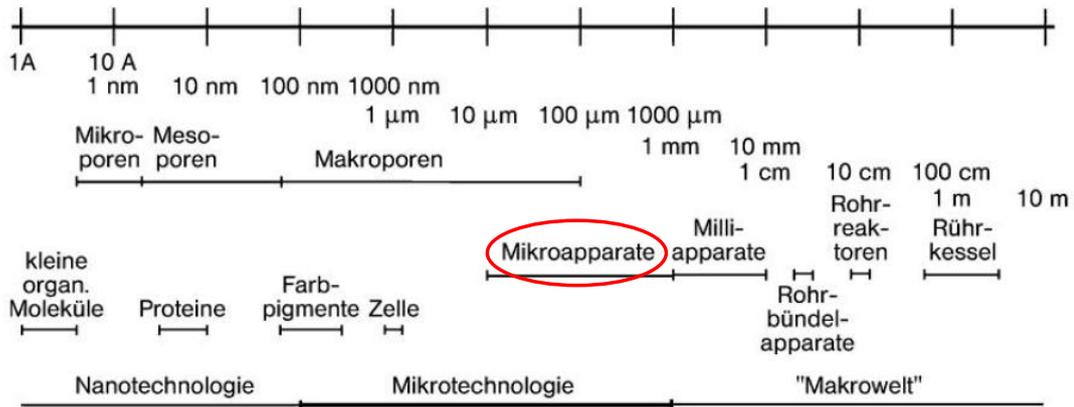


Abbildung 13: Längenskalen in der Verfahrenstechnik [72]

bei Ersatz der konventionellen Lichtmaschine mit Batterie durch eine Brennstoffzellen-APU (auf Benzinbasis mit Fuel Processor; angenommener Wirkungsgrad 30%) bei einem Benzinpreis von 1,20€/l etwa 6.000€ Betriebskosten eingespart werden und so APU-Systeme bereits wirtschaftlich werden [27].

2.4.3 Einsatz von Mikrostrukturen bei der Reformierung

Miniaturisierung ist ein grundsätzlicher Ansatzpunkt zur Weiterentwicklung technischer Systeme. Die Mikroverfahrenstechnik ist eine vergleichsweise junge Disziplin, die sich erst Ende der 1980er zu entwickeln begann. Die Mikroverfahrenstechnik macht von sogenannten Mikroeffekten Gebrauch, die beim Übergang von der Makro- zur Mikroskala an Bedeutung gewinnen (die typischen Größenordnungen der inneren Abmessungen von mikroverfahrenstechnischen Apparaten sind in Abbildung 13 dargestellt). Zu den Mikroeffekten zählen, bedingt durch die kleinen Abmessungen, zum Beispiel die stark intensivierten Stoff- und Wärmetransportvorgänge durch Diffusion und Wärmeleitung. Weiterhin begünstigen die sehr hohen spezifischen Oberflächen (Verhältnis aus Oberfläche zu Volumen) oberflächenbestimmte Phänomene, wie z.B. die heterogene Katalyse an Wandkatalysatoren. Übliche Abmessungen wie z.B. die Durchmesser von Mikrokanälen liegen zwischen $100\mu\text{m}$ und 1mm . Mikroeffekte ermöglichen in der Verfahrenstechnik eine Prozessintensivierung. Diese kann beispielsweise zu höheren Raum-Zeit-Ausbeuten (bei gleicher Kapazität eine Verringerung des Anlagenvolumens) führen. Die Mikroverfahrenstechnik ist nach [72] definiert als die Stoffumwandlung und -aufbereitung unter Ausnutzung von Mikroeffekten.

Weitere Besonderheiten der Mikroverfahrenstechnik sind das Vorherrschen von laminaren Strömungen, die bedingt durch die kleinen Kanaldurchmesser sind. Bei Gasen können grundsätzlich enge Verweilzeitverteilungen durch radiale Diffusion ermöglicht werden. Bedingt durch den intensivierten Wärmeaustausch, kann die Reaktionstemperatur genau eingehalten, bei stark exothermen Reaktionen die entstehende Wärme direkt abgeführt werden. Dadurch ist ein nahezu isothermer Betrieb, ohne die Gefahr von Hotspots (lokale Übertemperaturen)

oder eines Durchgehen des Reaktors, möglich. Somit können auch höhere Umsätze oder Selektivitäten erreicht werden. Mikrowärmeübertrager können eine um den Faktor 1000 höhere Wärmeübertragerleistung als Platten- oder Rohrbündelwärmetauscher aufweisen. Zur Übertragung von Laborergebnissen auf den Industriemaßstab, wird das Verfahren des Equal-up angewandt, bei dem die Mikroeffekte erhalten bleiben, indem sie innerhalb eines Apparates mehrfach reproduziert werden. Dabei steigen allerdings die Anforderungen an die Fügetechnik (Vermeidung von Leckagen) und die Gleichverteilung der Stoff- und Wärmeströme auf die Vielzahl der Kanäle [12, 72, 73]. Ein Beispiel hierfür ist der Hochleistungs-Mikroreaktor in der Größe eines Kleinwagenmotors, der mehrere 10.000 Mikrokanäle enthält. Der Reaktor wird in der chemischen Industrie bei DSM Fine Chemicals für die Ritter-Reaktion eingesetzt und erreicht einen Durchsatz von bis zu 1700kg/h, siehe Bild 14.



Abbildung 14: Produktionsreaktor in der chemischen Industrie mit mehreren 10.000 Mikrokanälen [74]

Besonders der Bereich der Wasserstoffproduktion im kleinen Maßstab ist ein Einsatzbereich mit hohem Potenzial für die Mikroverfahrenstechnik. Es könnten kompakte, leichte, sehr dynamische und hocheffiziente Reformer und andere Reaktoren gebaut werden, die neben der Wasserstofferzeugung auch Wärmeübertragung und Gasreinigung enthalten [12, 72, 73]. Aus der Literatur wurden für den folgenden Abschnitt einige der relevanten Arbeiten zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen in Mikrostrukturapparaten zusammengefasst.

Am Argonne National Laboratory (ANL) wurde die autotherme Reformierung von Diesel und Benzin untersucht (siehe Kapitel 2.4.1, Seite 15). Dazu wurden Honigwaben-Monolithe verwendet, die mit Katalysatormaterial $\text{Pt/CeO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ imprägniert wurden. Diese Monolithe enthielten mehrere 100cpi (cells per inch), was Mikrokanälen mit Durchmessern in der Größenordnung von 100μ entspricht. So werden bereits die Mikroeffekte, die Oberflächenphänomene und Stofftransporte begünstigt. Es wurde ein 10kW Reformer mit einem Volumen von 13l entwickelt, was einer Leistungsdichte von $0,77\text{kW/l}$ entspricht [35, 75].

Da die endotherme Dampfreformierungsreaktionen in konventionellen Reaktoren eine Verweilzeit von einigen Sekunden benötigt und wärmetransportlimitiert ist, bietet sich besonders die

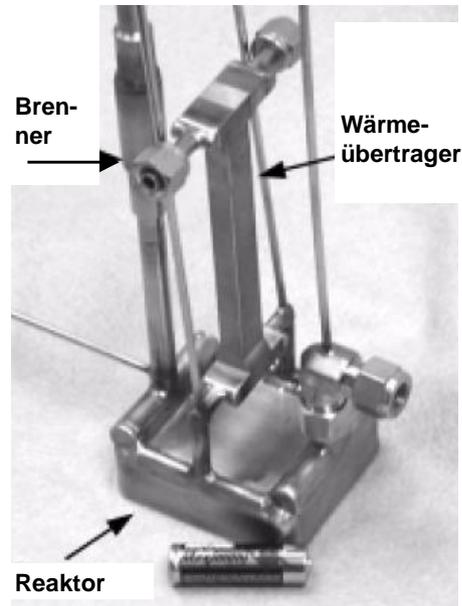


Abbildung 15: Iso-Oktan-Dampfreformer für 1 kW_e Brennstoffzelle vom PNNL [78]

Untersuchung der Dampfreformierung in Mikrokanälen an. Bereits Farthing et al. folgerten aufgrund von ATR-Versuchen in einem Mikroreaktor, dass die Dampfreformierung von Diesel möglich sein sollte, wenn die optimale Katalysatortemperatur eingehalten werden kann. Allerdings wurden keine Angaben zum Katalysatormaterial gemacht [31].

Whyatt et al. am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) untersuchten die Dampfreformierung von Iso-Oktan und einer schwefelfreien, benzinähnlichen Mischung. Sie konnten zeigen, dass in beheizten Mikrokanälen geringere Verweilzeiten möglich sind, wobei der verwendete Katalysator vom Battelle Memorial Institute entwickelt wurde. Ein 51 cm^3 großer Iso-Oktan-Reformer produzierte genug wasserstoffreiches Reformat für eine Brennstoffzelle mit 440 W_e . Hierbei betrug der Umsatz über 99% und der Systemwirkungsgrad ohne Brennstoffzelle bei Nennlast 27% bzw. bei einer Teillast von 25% sogar 34%. Dies entspricht einer Leistungsdichte von $3,35\text{ kW}_e/\text{l}$. Die erreichte Reformatzusammensetzung (trocken) betrug 71% Wasserstoff, 15% CO, 14% CO_2 sowie weniger als 1 % Methan. Die Degradation des Katalysators war während der ersten 100 Betriebsstunden und einiger Anfahr- und Abfahrzyklen gering. Weiterhin zeigte der Reformer ein sehr gutes dynamisches Verhalten, in dem er innerhalb von 7s Feedstromsprüngen von 100% auf 10% und umgekehrt folgte [76]. Ferner wurde ein Fuel Processor untersucht, der Brennstoffverdampfer, Wärmeübertrager, Reformer und Nachbrenner integriert und so die Kaltstartzeit minimiert. Für ein solches Komplettsystem mit Brennstoffzelle, das 20 kW_e liefert, kann für den reinen Reformer sogar eine Leistungsdichte von $3,5\text{ kW}_e/\text{l}$ erreicht werden [77]. In Abbildung 15 ist ein solcher Iso-Oktan-Reformer allerdings für eine Brennstoffzellen-Leistung von 1 kW_e dargestellt.

InnovaTek untersuchte unter anderem die Hexadekanreformierung in einem Mikroreaktor. Der Mikroreaktor, ein Edelstahlrohr mit 13mm Innendurchmesser, wurde mit $300\text{-}500\mu\text{m}$

großen Partikeln gefüllt, welche als Trägermaterial für den von InnoVaTek optimierten Katalysator dienten. Bei dem Katalysator handelt es sich um einen bimetalischen Edelmetallkatalysator, der auf einer Trägerschicht aufgebracht wird, welche hohen Temperaturen widersteht. Die Versuchsanordnung enthielt weiterhin eine spezielle Brennstoffdüse und einen Nachbrenner. Es konnte gezeigt werden, dass in diesem Mikroreaktor beschleunigter Stoff- und Wärmetransport vorlag. Somit erzielte er eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute und ein kompakteres Design als ein konventioneller Reaktor. Wie in Abbildung 16 dargestellt, wurde bei der Dampfpreformierung mit einem S/C Verhältnis von 2,7, bei einem flüssigen Brennstoffstrom von $180\mu\text{l}/\text{min}$ an 5g Katalysator und einer Temperatur von 800°C etwa die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung erreicht.

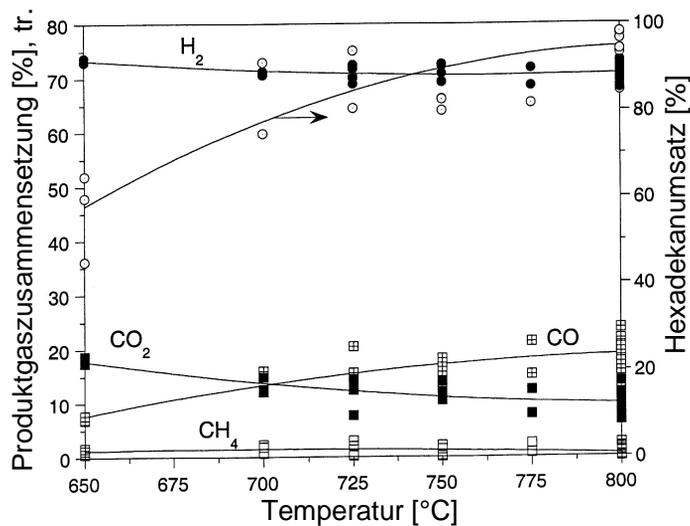


Abbildung 16: Dampfpreformierung von $180\mu\text{l}/\text{min}$ Hexadekan an 5g Katalysator und einem S/C-Verhältnis von 2,7 [79]

Während eines Langzeitversuchs konnten weder Ruß noch leichtere Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden und die Katalysatoraktivität blieb konstant. Bei der Zusetzung von 100ppm einer schwefelhaltigen Komponente (1,4-Thioxan) zu dem Brennstoff Iso-Oktan wurde während 200 Betriebsstunden keinerlei Deaktivierung beobachtet, was auf eine gewisse Schwefelresistenz hinweisen könnte [79, 80].

Im Weiteren wurde der sogenannte InnoVaGen Fuel Processor entwickelt, der genügend Wasserstoff für eine PEFC oder SOFC im Bereich von $0,5\text{--}5\text{kW}_e$ u.a. aus Diesel erzeugt. Dieses System enthält neben dem Dampfpreformer ebenso eine spezielle Brennstoffdüse, Wärmetauscher, einen Kondensator und bei dem PEFC-System eine InnoVaPure Wasserstoffabtrennungsmembran. Eine solche, integrierte Membran hat den Vorteil, dass der in der Reformierung erzeugte Wasserstoff sofort aus dem Reaktor abgetrennt und so das Reaktionsgleichgewicht hin zu mehr Wasserstoff verschoben wird. Ferner wird ein reines Wasserstoffgas erzeugt,



Abbildung 17: InnovaGen Fuel Processor für eine 1kW_e PEFC [81]

dass in der Brennstoffzelle zu optimalem Betrieb führt. Zur Wärmegewinnung wird hier nicht nur das Anodenabgas sondern auch das Retentat der Membranseparation verwendet. Nachteilig ist ein erhöhter Reformierdruck, der benötigt wird, um ausreichende Permeatraten zu realisieren. Es wird behauptet, dass keine Schwefelabtrennung aus dem Brennstoff oder dem Reformat aufgrund der Resistenz sowohl des Reformerkatalysators als auch der Membran nötig sei. Das in Abbildung 17 dargestellte System soll ein Volumen von 24l und ein Gewicht von 18kg haben, was Leistungsdichten von $40\text{W}_e/\text{l}$ und $55\text{W}_e/\text{kg}$ entspricht [81].

Das Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) hat besonders die thermische Integration der einzelnen Reformierungs- und Reinigungsstufen untereinander untersucht. In [82] wird von Kolb et al. ein System für die Dampfreformierung von Diesel vorgestellt, welche durch die thermische Kopplung mit einem katalytischen Nachbrenner für Anodenabgas Temperaturen von über 800°C erreicht, siehe Abbildung 18. Dieses System soll genügend wasserstoffreiches Gas für ein 1kW_e PEFC liefern und hat zwei Einläufe für das Anodenabgas, zwei für die Verbrennungsluft, einen für das Diesel/Dampf-Gemisch, zwei Ausgänge für das Verbrennungsabgas und einen für das Reformat. Die entstehende Wärme aus der Verbrennung des Anodenabgases ist im Allgemeinen nicht ausreichend für die Kohlenwasserstoffreformierung. Es konnte Vollumsatz für eine Betriebszeit von 40h erreicht werden. Auch ein autothermer Iso-Oktanreformer, welcher eine 5kW_e -Brennstoffzelle versorgen soll, wurde untersucht. Dieser enthält 200 mikrostrukturierte Folien, mit insgesamt 25.000 Kanälen, die jeweils $400\mu\text{m}$ breit und $250\mu\text{m}$ tief sind, wobei diese Kanäle mit dem Katalysatorsystem $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichtet wurden. Reaktorbreite und -höhe sind mit 80mm angegeben und die Höhe mit 150mm (entspricht einer Leistungsdichte von etwa $5\text{kW}_e/\text{l}$). Das Reformat aus der ATR enthält 34% N_2 , 3% Methan, 0,2% Ethylen, 9% CO , 15% CO_2 sowie 42% Wasserstoff. Für die Reformatbehandlung eines 500W Methanolreformers wurde ein Reaktorkonzept entwickelt, dass die

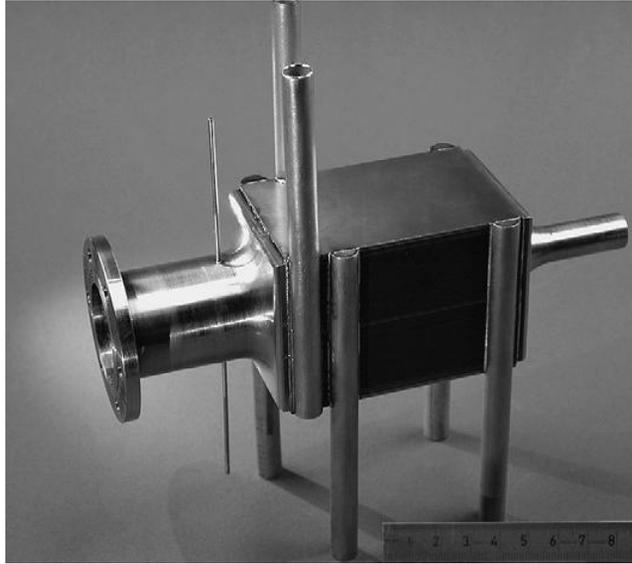


Abbildung 18: Kombiniertes Dieselreformer mit katalytischem Nachbrenner [82]

einzelnen Stufen Hochtemperaturshift, Niedertemperaturshift und Selektive Oxidation integriert und das Reformat im Gegenstrom mit dem Anodenabgas von Stufe zu Stufe kühlt. So wird das Anodenabgas bereits vorgewärmt bevor es im Nachbrenner zur Beheizung des Reformers verwendet wird.

Velocys, eine Ausgründung vom Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), will Mikroprozessertechnik in der chemischen Industrie im großtechnischen Maßstab kommerzialisieren. Sie beschäftigte sich mit der Reformierung von Kraftstoffen (z.B. Dampfreformierung von Iso-Oktan) und entwickelte einen Reformer für eine 1kW_e PEFC [83]. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärme wurde dabei mit heißem Verbrennungsgas als Wärmeträger zugeführt. In Abbildung 19 ist ferner die Kopplung einer endothermen Reaktion mit einer exothermen Verbrennung dargestellt, welche sich die Firma patentieren ließ (US Patent Nr. 2004033455). In [84] wird beschrieben, dass Methanreformierung und Methanverbrennung in zwei benachbarten Passagen eines Mikroreaktors durchführbar sind. Das Methan wurde an einem $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ bei 850°C mit einem S/C-Verhältnis von 3 und einer Verweilzeit von 6ms reformiert und erreichte einen Umsetzgrad von 90%. Ferner wurde ein Kraftstoffverdampfer [86] entwickelt, der in einer Mikroreaktorpassage das Anodenabgas einer Brennstoffzelle katalytisch verbrennt und in einer benachbarten Passage Kraftstoff in Form von Benzin verdampft. Ein Verdampfer mit der Größe von 0,35l und 1,8kg ist ausreichend für ein Energieerzeugungssystem für 50kW_e . Es wird berichtet, dass dies nur ein Zehntel der Größe und die Hälfte des Gewichts eines konventionellen Verdampfers sei. Das sehr gute dynamische Verhalten des Verdampfers wird auf einen zehnfach höheren Wärmefluss bedingt durch das hohe Oberflächen- zu Volumenverhältnis gegenüber konventioneller Technik zurückgeführt. Rostrup-Nielsen et al. bei Haldor Topsoe haben sich ausgiebig mit der Methanreformierung beschäftigt [18]. Von besonderer Bedeutung ist die Komplexität der Dampfreformierung auf-

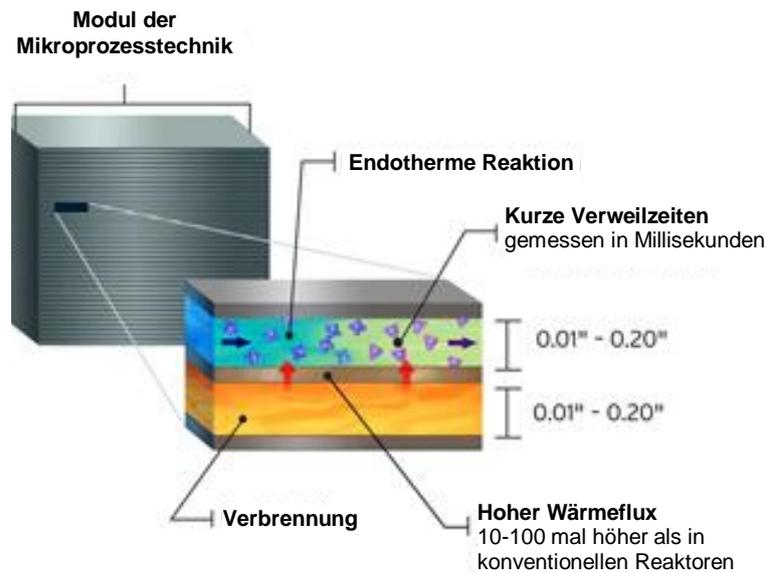


Abbildung 19: Kombinierte endotherme Reaktion mit Verbrennung in einem Mikrokanalreaktor [85]

grund der notwendigen Kopplung von Katalyse, Wärmetransport und Reaktoraufbau. Bedingt durch den verbesserten Wärme- und Stofftransport und somit die höheren Raum-Zeit-Ausbeuten von Mikroreaktoren können wesentlich kleinere Reaktorabmessungen realisiert werden. In Tabelle 4 sind Reaktorabmessungen bislang üblichen Durchsätze von Methan-Reformern gegenüber gestellt. Der Industriereaktor hat eine $2,2 \cdot 10^6$ fachen größere Eduktrate, jedoch benötigt er dafür das $95 \cdot 10^6$ fache an Reaktorvolumen.

Auch am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) wurde sich bereits mit der Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen beschäftigt. Untersucht wurden und werden die Dampfreformierung, partielle Oxidation und oxidative Reformierung von Methan (Rhodiumkatalysator), Propan/Butan (Rh- oder Ni-Katalysator, Methanol (Pd/Zn- oder Cu-basierter Katalysator), Benzin (kommerzieller Katalysator), Bioethanol (Rh/CeO₂) sowie die Wärmeerzeugung über katalytische Verbrennung als auch die Reformatreinigung mittels der Wassergaskonvertierungsreaktion (Ru/ZrO₂-Katalysator), der selektiven Oxidation (SelOx, CuO/CeO₂-Katalysator) oder Methanisierung (Ru/SiO₂-Katalysator).

In den Abbildungen 20 und 21 sind der Versuchsreaktor zur Methanolreformierung und der 5kW_e Prototyp eines Benzinreformers, in welchem bereits die Wärmezufuhr zur Reformierung anhand von warmen Abgasen integriert ist, dargestellt. In [87] von Görke et al. wird die durch Platin katalysierte Verbrennung von Wasserstoff beschrieben, welche in einem mikrostrukturierten Reaktor kontrolliert durchgeführt werden kann, ohne dass sogenannte Hotspots (Übertemperaturen)

entstehen und es zu zusätzlichen thermischen Spannungen im Material kommt. In die Kühlluft konnten 78% der thermischen Energie von 800 W_{th} übertragen werden, während die Kaltstartzeit für diesen Reaktor nur knapp über 10min lag. Der Reaktor und sein Aufbau sind in

Eigenschaften/Reaktortyp		
	Mikroreaktor	Industriereaktor
Druck [bar]	1	35
Temperatur [°C]	500	500-800
Reaktordurchmesser [mm]	5	100
Reaktorlänge [m]	0,012	12
Gesamtreaktorvolumen [m ³]	0,2·10 ⁻⁶	19
Röhrenanzahl	1	200
Durchmesser Katalysatorpartikel [mm]	0,3-0,5	16mm Ringe
Eduktrate[Nm ³ /h]	50·10 ⁻³	110.000
GHSV [1/h]	60.000	1450
Durchsatz [kg/m ² h]	2.500	86.000
Reynoldszahl	12	9.500

Tabelle 4: Charakteristika von Methan-Dampfreformern [18]

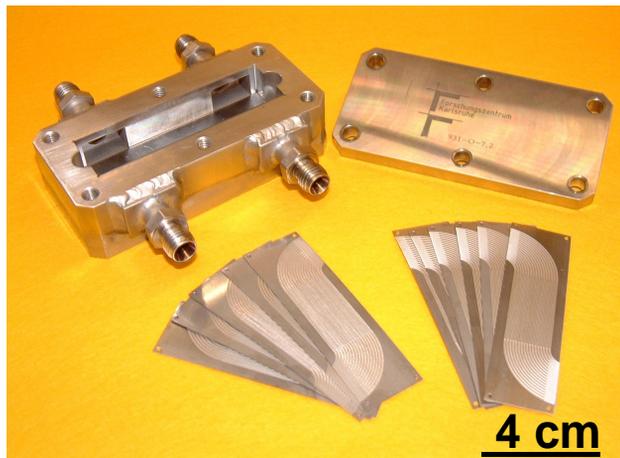


Abbildung 20: Mikrostrukturierter Methanoltestreformer und sein Aufbau [88]

Abbildung 22 verdeutlicht.

Im Projekt Automotive, das das IMVT mit Ätztechnik Herz und Gräbener Pressensysteme durchführte, wurde die kostengünstige Massenproduktion von Mikrokanalsystemen für automobiler Anwendungen wie die Dampfreformierung von Benzin für APU-Systeme (siehe Bild 21) untersucht. Hierbei wurden Mikroprägen und -ätzen der Folien ebenso wie das Verlöten der Folien im Hinblick auf die Massenproduktion evaluiert. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Verbesserung der Herstellungsmethoden und einer Anpassung des Mikroreaktordesign eine rentable Massenproduktion von Mikroreaktoren durchaus erreicht werden kann [89].



Abbildung 21: Prototyp eines mikrostrukturierten 5 kW_e-Benzinreformers mit integrierter Wärmezufuhr über heißen Abgasstrom [12]

2.5 Zusammenfassung

Wasserstoff wird in der Industrie hauptsächlich aus Erdgas mittels Reformierung hergestellt. Eine Erzeugung aus Rückstandsölen ist ebenfalls möglich, wird angewandt, ist allerdings weitaus komplexer. Insgesamt ist die industrielle Wasserstofferzeugung durch besonders große Anlagengrößen gekennzeichnet, welche ein Downscaling auf mobile Einheiten nicht möglich machen.

Die Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen aus Diesel wurde bislang hauptsächlich mittels partieller Oxidation oder oxidativem Reformieren durchgeführt. Nur Cheekatamarla und Thomson [50] beschreiben die erfolgreiche Dampfreformierung von Hexadekan, und die Firma Idatech untersuchte die Dampfreformierung von Diesel [47, 48, 49]. Langzeitversuche zur Reformierung von konventionellem Diesel wurden bislang lediglich von Porš [25] veröffentlicht. Er verwendete jedoch die partielle Oxidation oder das oxidative Reformieren. Ferner wurde bislang keine kinetische Modellierung mit ihren Parametern für die Wasserstofferzeugung aus Diesel bzw. aus Modellsubstanzen publiziert.

Für einen Einsatz mobiler Bordstromaggregate (APU) in Fahrzeugen ist die Verwendung von konventionellen Kraftstoffen wie Diesel besonders vorteilhaft. Allerdings müssen Auxiliary Power Units (0,3-10kW_e) strenge Anforderungen in Bezug auf spezifische Größe und Gewicht, maximale Startzeit und dynamisches Verhalten sowie Lebensdauer und Wirkungsgrad erfüllen. Da der Fuel Processor auf diese Kenngrößen besonderen Einfluss hat und die Mikroverfahrenstechnik ein hohes Potenzial bei der Wasserstofferzeugung aufweist, ist die systematische Untersuchung der Dieselreformierung im Mikroreaktor von besonderem Interesse.

In der Literatur finden sich nur einzelne Untersuchungen zum Einsatz von Mikrotechnik in Hexadekan- oder Dieselreformern. Bei diesen wurden verschiedene zu berücksichtigende

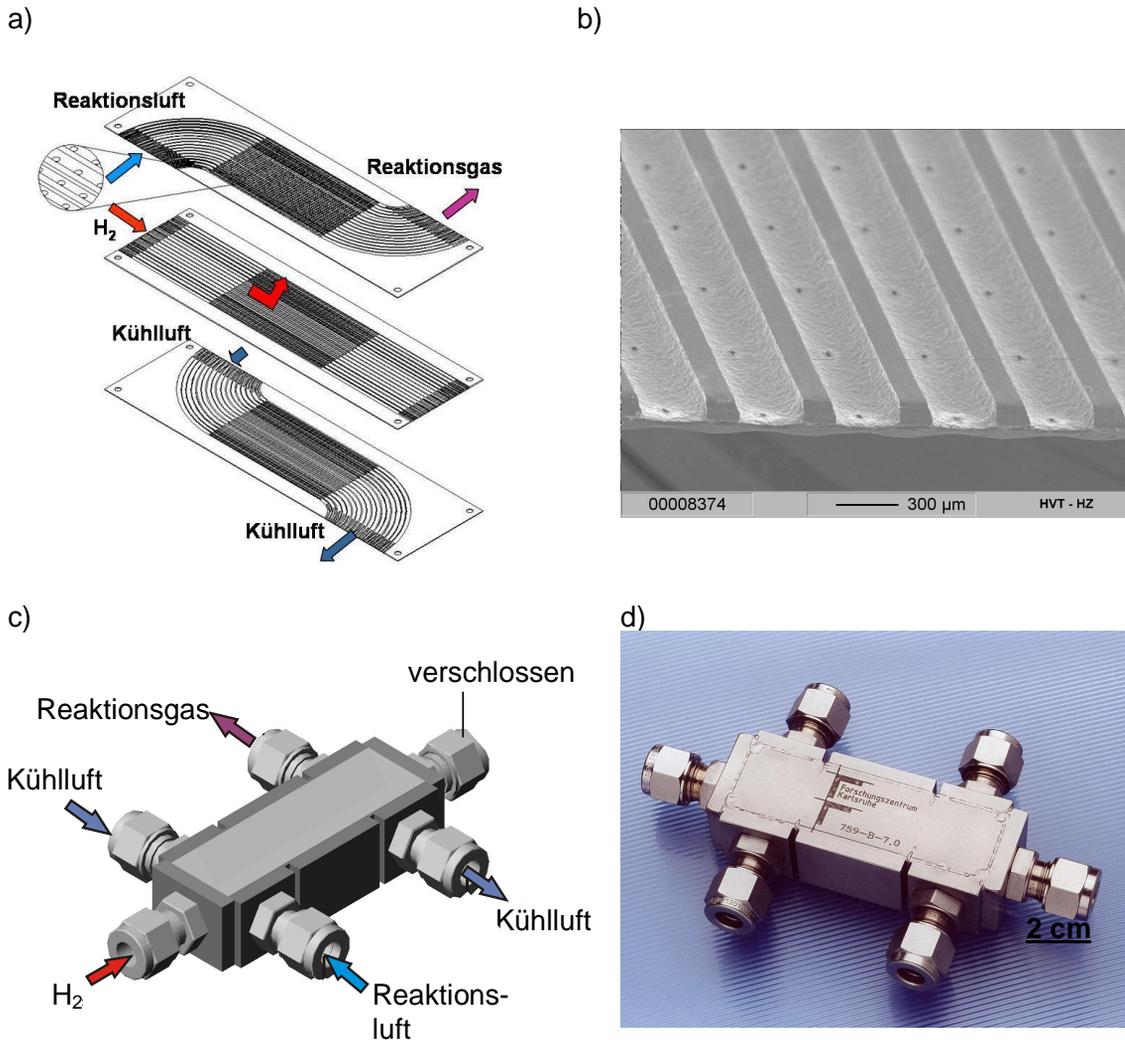


Abbildung 22: Katalytbrenner für Wasserstoffverbrennung: a) Stapelung der mikrostrukturierten Folien, b) REM-Aufnahme der Durchgangslöcher für Wasserstoff in der Reaktionsfolie, c), d) Bilder des Mikroreaktors, [87]

Aspekte deutlich:

- Je höher der wärmetechnischer Integrationsgrad wird, desto effizienter und kompakter wird das Gesamtsystem.
- Eine Minimierung des Wandmaterials begünstigt ein schnelles Kaltstartverhalten, wobei eine ausreichende Dichtheit des Systems gewährleistet werden muss.
- Ein System, was eine endotherme Reaktion über eine exotherme Reaktion in benachbarten Kanälen eines Mikrowärmetauschers beheizt, wurde zwar oft gefordert aber selten vorgestellt.
- Die katalytische Verbrennung, welche oft als exotherme Reaktion gewählt wird, ist in ihrem Betrieb immer noch sehr anspruchsvoll.

- Durch den Einsatz von unterschiedlich beschichteten mikrostrukturierten Folien lässt sich ein Mikroreaktor realisieren, bei dem die jeweiligen Reformatfolien immer abwechselnd mit den Verbrennungsfolien gestapelt werden und so der sehr gute Wärmeübergang verwirklicht werden kann.

Allgemein ist zu sagen, dass immer verschiedene Faktoren über das Reaktordesign bestimmen. Dazu gehören das Einsatzgebiet, die Leistung, die dynamischen Anforderungen, ein geringes Volumen und Gewicht sowie ein ausschlaggebender Faktor für die Massenproduktion: geringe Herstellungskosten. Folglich muss genau überlegt werden, ob der Einsatz von mikrostrukturierten Apparaten für den jeweils vorliegenden Fall sinnvoll und notwendig ist. Die Antwort ist nicht immer trivial, besonders da die Mikrotechnik bislang nur selten im Industriemaßstab eingesetzt wurde.

In den großen Reformierungsanlagen der Industrie werden grundsätzlich Nickelkatalysatoren eingesetzt. Bei der Verwendung von mikrostrukturierten Reaktoren kann Nickel nicht verwendet werden, da dieses als Katalysator zu langsam ist, da sonst die Vorteile der exzellenten Wärmeübertragung nicht ausgenutzt werden können und sich somit die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik nicht zeigen. Deswegen werden zur Wasserstofferzeugung in Mikrobauteilen Edelmetalle eingesetzt, die oft auf eine zusätzliche Trägerschicht zur Oberflächenvergrößerung aufgebracht werden. Als Trägermaterial wird in vielen Anwendungen Aluminiumoxid verwendet, da Al_2O_3 die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen katalysiert. Als Edelmetallkatalysatoren für die Dampfreformierungsreaktion wurde in den angeführten Beispielen der Mikroverfahrenstechnik Rhodium gewählt.

Die erfolgreich durchgeführte Dampfreformierung von Diesel und der dazugehörige Mikroreaktor wurde in der Literatur lediglich von Kolb et al. [82] angeführt. Es wurden jedoch weder der Versuchsrahmen, die erhaltenen Ergebnisse noch die geplanten Anwendungsgebiete hierzu spezifiziert. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Dampfreformierung von Diesel bzw. Dieseleratzstoffen in Mikroreaktoren ausführlich untersucht werden. Hierzu gehört die Auswahl eines ebenso aktiven wie stabilen Katalystorsystems, die Bestimmung der Reaktionskinetik und die Durchführung dynamischer Versuche. Abschließend soll auf der Basis dieser Ergebnisse ein komplettes Energieerzeugungssystem mit Brennstoffzelle für ein mobiles Borstromaggregat (APU) konzipiert werden.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Ein vereinfachtes Fließschema der verwendeten Versuchsanlage ist in Abbildung 23 dargestellt. Das detaillierte Flussbild ist im Anhang A.1 zu finden. In Abbildung 24 ist eine Aufnahme der Versuchsanlage zu sehen. Der für die Reformierungsreaktion benötigte Wasserdampf wird aus filtriertem, vollentsalztem Wasser in einem beheizten Druckbehälter erzeugt und über einen Hochtemperaturdurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC) der Firma MKS dosiert. Bei 1,7-2,0bar und 120°C wurde ein konstanter Dampfstrom erreicht. Bei höheren Wasserdampfströmen (größer als 750ml_N/min) konnte mit Hilfe einer Membranpumpe der Firma Alldos im Betrieb flüssiges Wasser (mit 2ml/s oder mehr) in den Druckbehälter gefördert werden, um eine lange stationäre Versuchsphase zu ermöglichen. Gasförmige Kohlenwasserstoffe, z.B. Methan oder Propan, ebenso wie andere Versuchsgase (z.B. ein Inertgasstrom) werden über MFC der Firma Brooks Instruments geregelt. Miteinander vermischt werden diese Gasströme in einem Mikromischer (Typ V-Mischer). Auch wenn in dieser Arbeit keine oxidierenden Bedingungen untersucht wurden, dient der Mischer als Flammensperre zwischen der Gasversorgung und dem weiteren Anlagenteil. Flüssige leichtsiedende Substanzen wie z.B. Iso-Oktan können in einem zweiten beheizten Druckbehälter verdampft werden. Sämtliche Leitungen hinter diesen Druckbehältern sind auf mindestens 145°C temperiert und nach außen hin isoliert, um jegliche Kondensation zu vermeiden. Bei Einsatz von noch höheren Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Hexadekan, werden diese mittels einer Mikrozahnringpumpe (mzr-2905 der HNP Mikrosysteme GmbH) aus einem Vorratsbehälter gefördert und anschließend in einem Gas- bzw. Dampfstrom verdüst und verdampft.

Die Verdüstung und Verdampfung von schwersiedenden Stoffen stellte sich als relativ problematisch heraus, da z.B. Hexadekan einen Siedepunkt von 287°C [90] hat und die benötigten Brennstoffströme sehr klein (im Bereich von 100 µl/min) sein können. Für solch geringe Flüssigkeitsmengen musste selbst bei der Mikrozahnringpumpe ein Bypassmodul mit Kapillarleitungen zur Volumenstromreduktion eingebaut werden. Kommerzielle Düsen sind

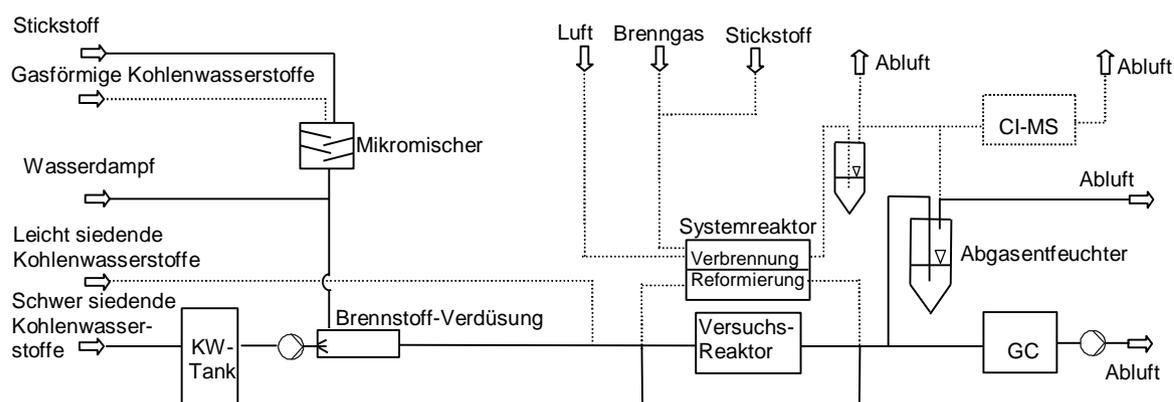


Abbildung 23: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage zur Dieselreformierung

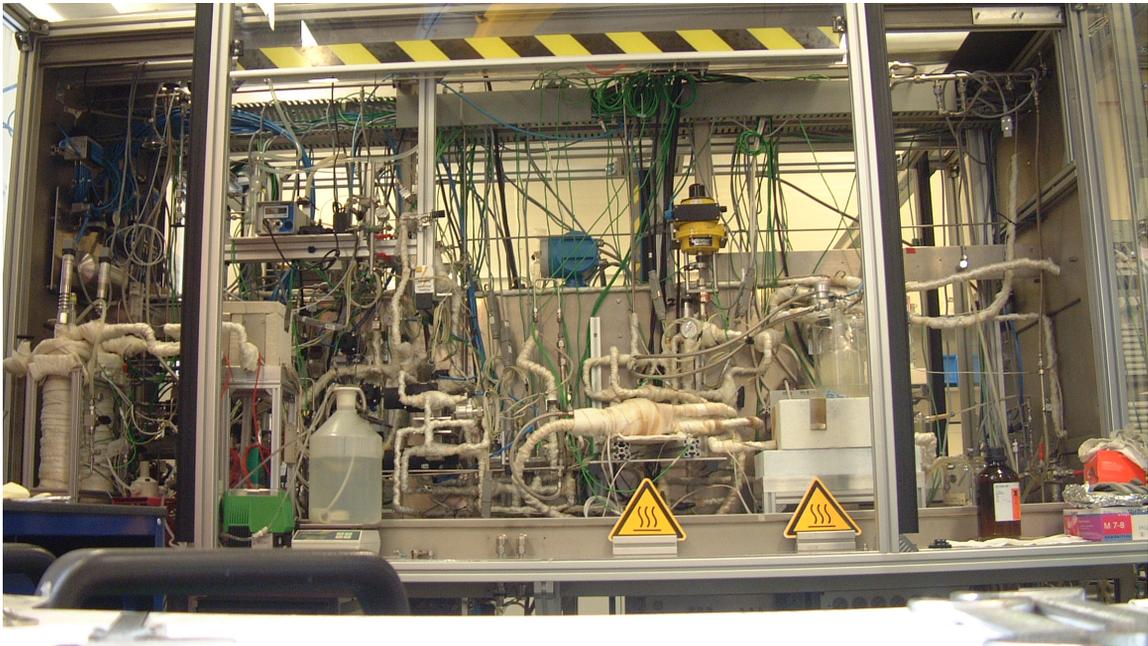


Abbildung 24: Aufnahme der Versuchsanlage zur Dieselreformierung

nicht erhältlich. Hierfür wurde eine Düse auf Basis der Mikrostrukturtechnik entwickelt, gebaut und erfolgreich eingesetzt (siehe Kapitel 3.4).

Diese Mischung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf wurde in den Mikroreaktor oder den Systemreaktor geleitet. Mittels einer Saugpumpe wurde aus dem Reformierungsprodukt eine Probe in den Gaschromatograph gezogen und analysiert, während das restliche Abgas entfeuchtet und abgeführt wurde. Der Eduktstrom konnte über eine Bypass-Leitung am Reaktor vorbeigeführt werden. Der Systemreaktor beinhaltet eine Verbrennungs- und eine Reformierungspassage. Die Eduktgase für die Verbrennung wurden, ebenso wie die entstehende Abluft, separat zu- und abgeführt. Die Analyse sowohl des Reformats als auch der Verbrennungsgase konnte mit Hilfe eines Massenspektrometers (MS) erfolgen, um so auch instationäre Betriebszustände zu untersuchen.

Die Steuerung der Anlage erfolgte für die Eduktströme Wasser, Iso-Oktan, Hexadekan und die Dieselmischung per Hand. Druck, Gasflüsse und Temperatur konnten mit Hilfe eines LabView-Programms überwacht, geregelt und aufgenommen werden.

Zur Inbetriebnahme wurde die Anlage zunächst mit Stickstoff unter 5bar Druck gesetzt. Falls kein Druckabfall innerhalb von fünf Minuten festgestellt werden konnte, wurde anschließend mit einem Lecktest begonnen. In die Anlage wurde Stickstoff mit 1-2vol% Wasserstoff dosiert und unter 5bar Druck gesetzt. Mit Hilfe eines Wasserstoffdetektionsgerätes (G300II der GfG Gesellschaft für Gerätebau mbH) wurden die Leitungen auf Lecks untersucht. Etwaige Lecks wurden behoben.

Säule	Länge	Durchmesser	Filmdicke	Temperaturbereich
HP1-MS	60 m	250 μm	1 μm	-60 bis 325°C
HP-Plot Q	30 m	530 μm	40 μm	- 60 bis 250*°C
HP-Molsieb	30 m	530 μm	25 μm	-60 bis 300°C

* nur bei gespülter Säule

Tabelle 5: Für die Experimente verwendete Säulen im Gaschromatograph

3.2 Analytik

Für die Gasanalyse stand ein Gaschromatograph 6890 (GC) der Firma Agilent Technologies mit der Chemstation Software zur Verfügung. Zur Analyse von kohlenwasserstoffreichen Gasen (C_1 - C_{16}), Wasser sowie den Permanentgasen (Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid) wurden sowohl ein Flammenionisationsdetektor (FID für die Kohlenwasserstoffe) als auch ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD für die restlichen Komponenten) benötigt. Als Trägergas sowie Referenzgas beim WLD wurde Argon verwendet. Ferner wurden eine HP1-, eine PlotQ- und eine Molsiebsäule eingesetzt, siehe Tabelle 5. Hierbei dient die HP1-Säule der Auftrennung der Kohlenwasserstoffe größer als C_5 . Die PlotQ-Säule ermöglicht das Separieren von Wasser, Kohlendioxid und den Kohlenwasserstoffen C_2 - C_5 . Die Molsiebsäule ermöglicht die Analyse von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxid.

Klassischerweise werden diese Säulen so miteinander verschaltet, dass die Säulen nacheinander durchströmt und die jeweils ungetrennten Komponenten auf der nachfolgenden Säule zur späteren Trennung geparkt werden. Dabei erfolgt anschließend die einzelne Spülung der Säulen nacheinander, so dass die Komponenten einzeln in den Detektoren analysiert werden können. Beim vorliegenden Trennproblem muss der GC-Ofen auf 250°C beheizt werden, während die PlotQ- und Molsiebsäule nicht gespült sind, um die Komponenten von der HP1-Säule in einer angemessenen Zeit detektieren zu können. Da hierbei der Säulenfilm von der PlotQ-Säule angegriffen wird, musste eine andere Analysen- und Schaltmethode entwickelt werden. Eine zusätzliche druckgeregelte Gaszufuhr (EPC, Electronic Pneumatic Control) ermöglicht die Analyse der auf der HP1-Säule sorbierten Komponenten unabhängig von der Spülung der PlotQ- und der Molsiebsäule, siehe Abbildung 25. Bei dem in Abbildung 26 dargestellten Analysenprogramm muss durch die simultane Analyse der Komponenten von der HP1- und PlotQ-Säule darauf geachtet werden, dass die Peaks nicht übereinander fallen sondern weiterhin einzeln auftreten. Dies lässt sich über den Eingangsdruck der EPC-Leitung einstellen.

Die Messempfindlichkeit ist aufgrund des eingebauten Flammenionisationsdetektors (FID) für Kohlenwasserstoffe sehr hoch. Um Wasserstoff bei ausreichender Kohlenmonoxidempfindlichkeit messen zu können, wurde Argon als Trägergas gewählt. Da keine zusätzliche Methanisierung des CO im GC mehr möglich war (alle Systemanschlüsse bereits belegt) liegt die

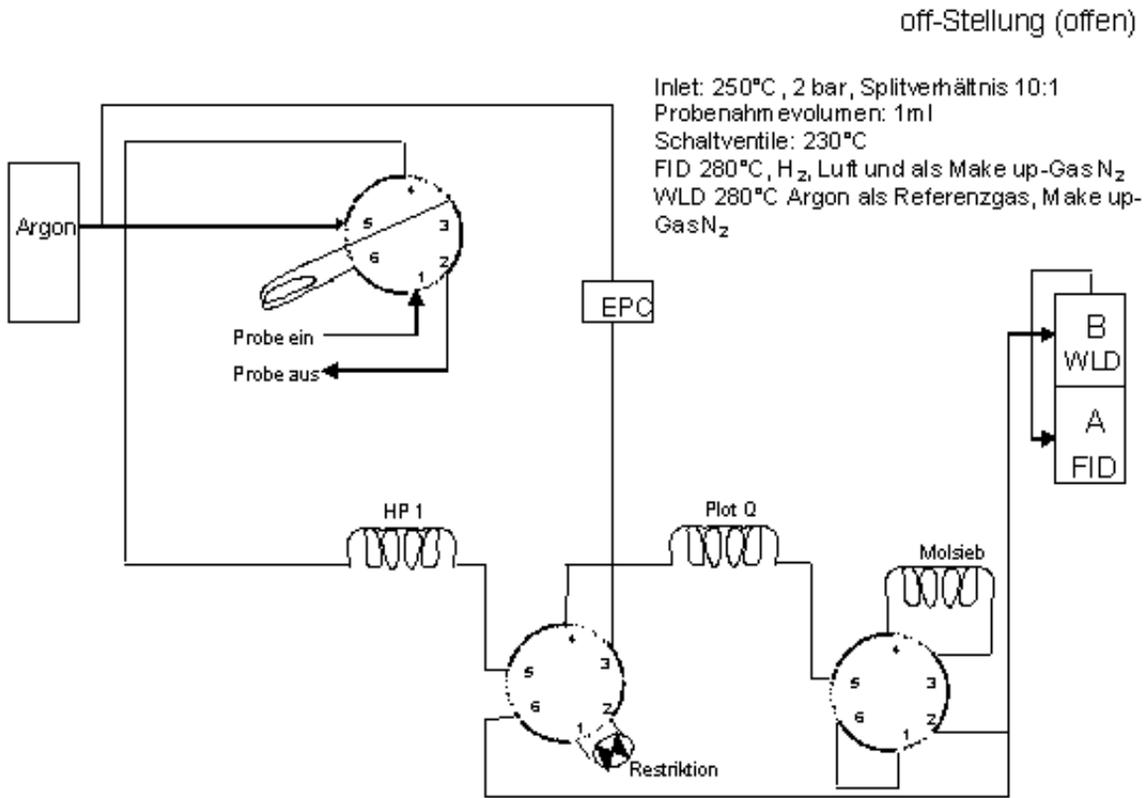


Abbildung 25: Verwendetes Schaltprogramm der Ventile sowie Temperatur- und Druckprogramm

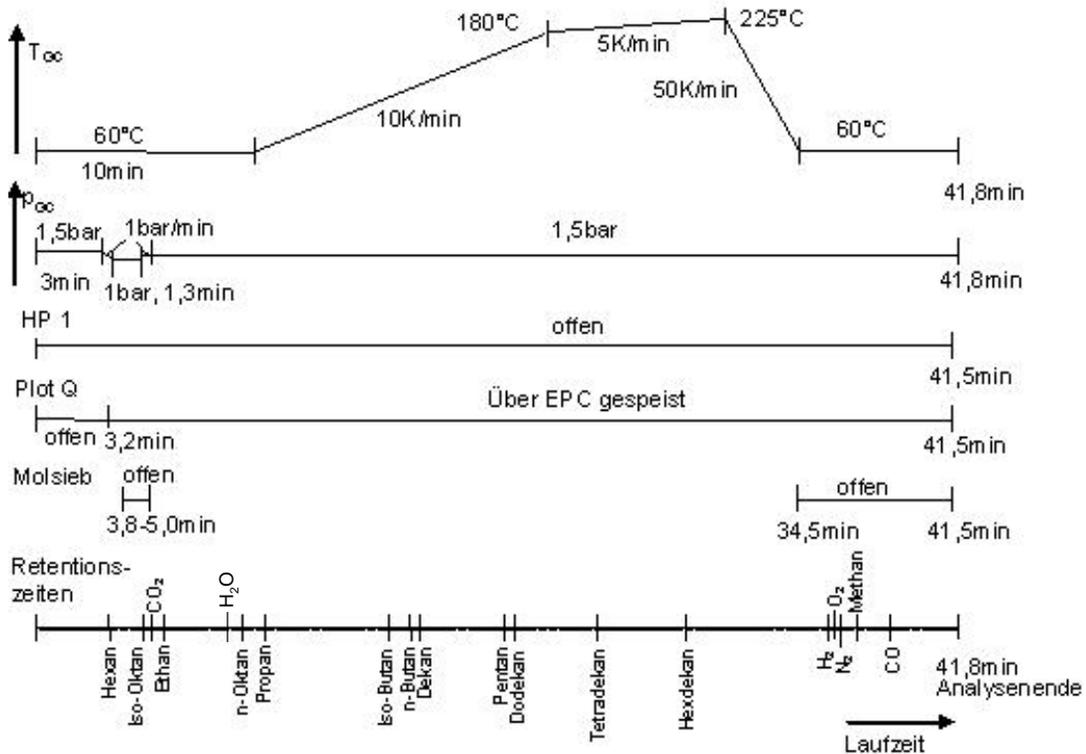


Abbildung 26: Verwendete Ventilschaltung des Gaschromatographen zur Produktgasanalyse

Messgrenze für CO mit etwa 0,15% im Vergleich zu den anderen Komponenten am höchsten. Zur Überprüfung der Dosierungskonstanz der Edukte sowie der Messung des dynamischen Verhaltens des Reformers ist eine dynamische Erfassung der Gaskonzentrationen notwendig. Hierfür wurde eine Massenspektrometereinheit (CI-MS) mit chemischer Ionisation der Massen $>4\text{amu}$ und dazugehöriger Software der Firma V+F herangezogen (Genaueres ist unter [91] nachzulesen). Das CI-MS besteht aus drei Teilen: einer Verdünnungseinheit (Inertizer), der Airsense 2000 (Ionisierung für Substanzen $>4\text{amu}$ auf chemischen Wege) und der H-Sense 2000 zur Analyse von Wasserstoff und Helium.

Der Inertizer dient der eingangsdruckunabhängigen Bereitstellung des Probegasstroms zu den MS-Teileinheiten. Hier wurde zur Gerätesicherheit und für schnelle Ansprechzeiten eine relativ hohe Verdünnung von 1:30 gewählt.

In dem Airsense werden Hilfsgase (Hg-Dampf, Xenon oder Krypton) zunächst ionisiert, selektiert und gebündelt. Dann treffen die Hilfsgasionen auf den Probegasstrom, und es findet ein Ladungsaustausch statt. Je nach Wahl des Hilfsgases werden unterschiedliche Energieniveaus zur Ionisierung verwirklicht (Hg^+ 10,45eV, Xe^+ 12,2eV; Kr^+ 13,99eV). Bei Wahl des richtigen Hilfsgases werden nur spezielle Gase aus dem Probestrom ionisiert bzw. nur wenig Fragmentationen erzeugt. Zur Beobachtung der Eduktzusammensetzung wurden für n-Hexadekan die Signale mit $m/e=57\text{amu}$ und $m/e=71\text{amu}$ (gemäß [92]) und für Wasser das Signal mit $m/e=20\text{amu}$ (Isotopenverbindung) herangezogen. Das Wassersignal mit $m/e=18\text{amu}$ kann aufgrund des hohen Signalwertes nicht verwendet werden.

3.3 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Gas-Durchflussregler erfolgte über einen Seifenblasenzähler mit Stickstoff, wobei für andere zu dosierende Gase die Umrechnung anhand bekannter Gasumrechnungsfaktoren erfolgte [93]. Bei der Iso-Oktan- und Wasserdampfdosierung wurde aufgrund einer Nullpunktschwankung die benötigte Geräteeinstellung zur Erreichung des Sollvolumenstroms über den Bypass mittels Gaschromatographie ermittelt. Ebenso wurde bei der Flüssigdosierung der höheren Kohlenwasserstoffe mittels der Zahnringpumpe vorgegangen, da das Bypassmodul der Pumpe sehr druckempfindlich reagierte.

Zur Quantifizierung der Permanentgase und der Kohlenwasserstoffe bis Butan mittels Gaschromatographie erfolgte die Kalibrierung anhand von Laborgasgemischen der Firma Messer Griesheim bzw. Air Liquide aus Druckdosen. Für die Kalibrierung der höheren Kohlenwasserstoffe wurden die Bezugssubstanzen für die Gaschromatographie von Merck KGaA für Hexan, Iso- und n-Oktan, Dekan, Dodekan, Tetradekan, Hexadekan, 1-Methylnaphthalin, Xylol und Methylcyclohexan flüssig verwendet. Hierzu wurde eine Mischung aus 10ml Hexan mit je $50\mu\text{l}$ der anderen Kohlenwasserstoffe hergestellt und direkt in den Gaschromatographen injiziert. Die Flüssigkeitskonzentrationen wurden in Gaskonzentrationen unter den Bedingungen in der Probeschleife (200°C , 96,5kPa) umgerechnet. Zur Abschätzung der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes wurde eine Realgasbetrachtung der Kohlenwasserstoffgase bei diesen Bedingun-

Vergleich der Näherungen

Mischung 1 [Vol%]:	Hexan	Oktan	Dekan	Dodekan	Tetradekan	Hexadekan
<i>Ideales Gasgesetz</i>	97,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
Van-der-Waals	97,489	0,500	0,501	0,502	0,504	0,504
Redlich-Kwong	97,596	0,494	0,490	0,483	0,471	0,466
Soave-Redlich-Kwong	97,764	0,490	0,475	0,456	0,421	0,395
rel. Abweichung [%]	0,27	2,04	4,95	8,85	15,83	21,07
Mischung 2 [Vol%]:	Hexan	Methylcyclohexan	Methylnaphtalin	Xylol		
<i>Ideales Gasgesetz</i>	98,500	0,500	0,500	0,500		
Van-der-Waals	98,493	0,502	0,503	0,502		
Redlich-Kwong	98,505	0,501	0,491	0,504		
Soave-Redlich-Kwong	98,515	0,500	0,478	0,507		
rel. Abweichung [%]	0,02	0,45	4,32	1,35		

Tabelle 6: Überprüfung der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes für Kohlenwasserstoffgase in der Probeschleife (Vergleich mit den Näherungen von Van-der-Waals, Redlich-Kwong sowie Soave-Redlich-Kwong)

gen mit Daten aus dem VDI-Wärmeatlas, bzw. dem NIST Webbook [94, 95] durchgeführt. Die Tabelle 6 zeigt die Abweichung der realen Gase vom idealen Gasgesetz. Die Abweichung liegt in der Größenordnung von $\pm 20\%$. Lediglich bei Hexadekan ist diese Abweichung etwas größer (21%), was für diese Betrachtungen jedoch als hinreichend genau angesehen wird. Folglich wird das ideale Gasgesetz für die Berechnung der Gaskonzentrationen verwendet.

Die Kalibrierung für Wasserdampf erfolgte über ein Sättiger-Rückkühler-System. Dabei wurde im Sättiger Stickstoff durch heißes Wasser geleitet und mit Dampf übersättigt. Im Rückkühler wurde von 20°C auf 80°C in 10°C Schritten temperiert und kondensiert. Über die Dampfdruckkurve (Antoine-Gleichung, [95]) wurden die entstandenen Wasserdampfanteile im Gasgemisch bestimmt und den Peakflächen am Gaschromatographen zugeordnet.

3.4 Mikrodüse

Für kleine Brennstoffströme an höheren Kohlenwasserstoffen wurde eine Düse auf Basis der Mikrostrukturtechnik zum Versprühen und anschließendem Verdampfen des Brennstoffs entwickelt, siehe Abbildung 27. In dieser Düse wird ein Gasstrom zu dem Brennstoffstrom in einem Mikrokanal kontaktiert und als Zweiphasenstrom am Ende des Kanals in einen Strom aus Wasserdampf und Trägergas verdüst, wie in der Schemazeichnung Abbildung 27 rechts verdeutlicht. Aufgrund des geringen Partialdrucks des Brennstoffes verdampft dieser trotz seines hohen Siedepunktes bereits bei 210°C vollständig.

Die Düse wurde für einen flüssigen Brennstoffstrom (Hexadekan) von 90-900 $\mu\text{l}/\text{min}$ ausgelegt.

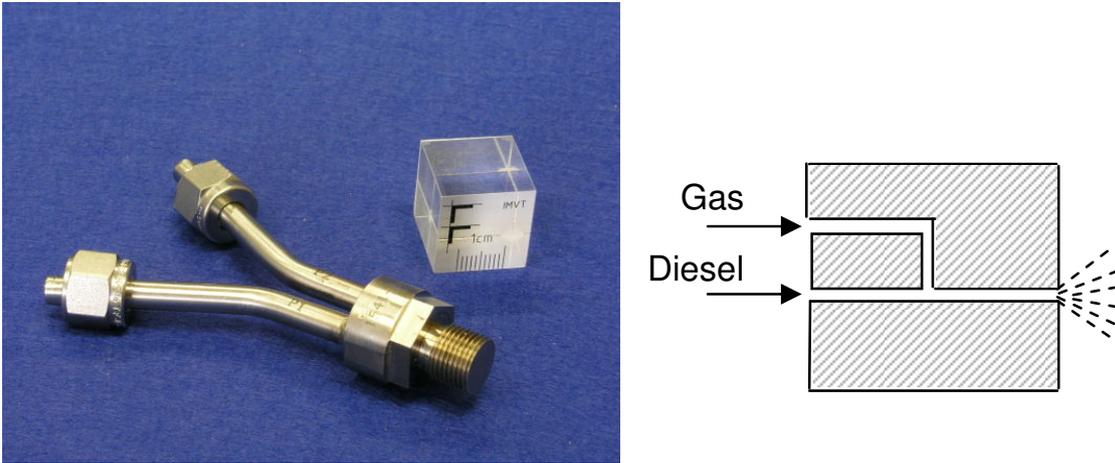


Abbildung 27: Mikrodüse: links Aufnahme des kompletten Bauteils und rechts schematische Zeichnung des Funktionsprinzips

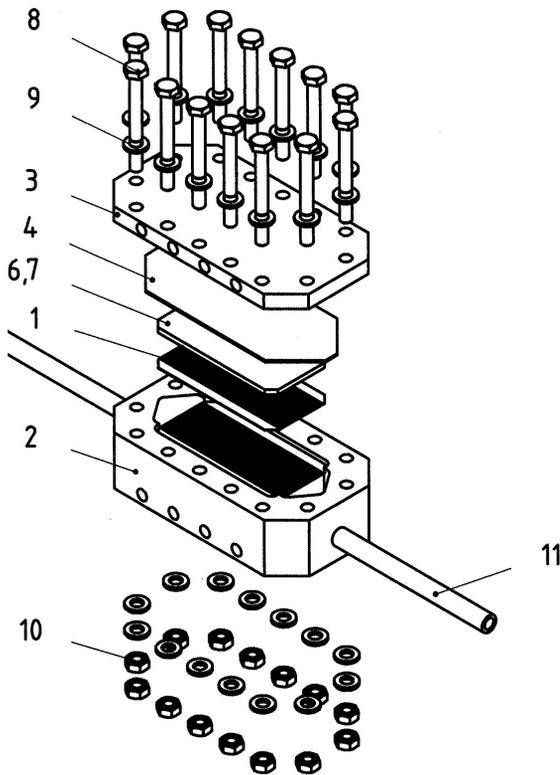
Bei diesen Bedingungen ergibt sich ein maximaler Druckverlust von 2 bar bei Flüssigkeitgeschwindigkeiten bis 5m/s. In dem $40\mu\text{m}$ tiefen und $100\mu\text{m}$ breiten Mikrokanal ergibt sich bei einem Brennstoffstrom von $100\mu\text{l}/\text{min}$ eine Tropffrequenz von etwa 2000 Hz.

Beobachtungen während der Inbetriebnahme der Düse haben gezeigt, dass ein leicht nach unten geneigter Düseneinbau der Tropfenbildung am Austritt entgegenwirkt und die Ausbildung eines feinen Sprays begünstigt. Ferner wurde zur Untersuchung der Dosierungskonstanz der Eduktgasstrom kontinuierlich mit dem Massenspektrometer (siehe Kapitel 3.2) analysiert. Hierbei stellte sich heraus, dass bis zur Konstanz des Wasserdampfstromes und der Brennstoffdosierung über die Mikrodüse jeweils etwa eine Stunde benötigt werden. Diese lange Einschwingphase wurde anhand von Messungen mit dem CI-MS gemessen und ergibt sich aufgrund der benötigten thermischen Systemstabilität. Es muss sich zunächst eine gleichmäßige Brennstoffkonzentration im System einstellen, um eine plusationsfreie Verdampfung des Brennstoffs im Gasstrom zu ermöglichen.

3.5 Testreaktor

Für die Versuche zum Katalysatorrest und zur Brennstoff- sowie Parametervariation wurde ein Klemmreaktor mit auswechselbaren mikrostrukturierten Folien verwendet. Insgesamt können 64 beschichtete Folien übereinander gestapelt und durch Verpressen gegeneinander abgedichtet werden, siehe Abbildung 28 und 29. Es existieren drei verschiedene dicke Distanzstücke, um zum Beispiel die Verweilzeit durch die Folienanzahl variieren zu können. Die Auslegung des Reaktors erfolgte für die Dampfreformierung der Modellsubstanz n-Hexadekan bei 700°C , der stöchiometrisch benötigten Wasserdampfmenge ($S/C=1$) und einer Raumgeschwindigkeit GHSV von 20.000h^{-1} bei einer maximalen Pumpenleistung von $70\text{ml}/\text{h}$ Hexadekan.

Das Gehäuse und die Folien sind aus dem hochtemperaturbeständigen Werkstoff 1.4876 (ent-



Kanalbreite	200 μm
Kanaltiefe	200 μm
Stegbreite	100 μm
Kanäle je Folie	100
Folienbreite	40 mm
Folienlänge	80 mm
Folienstärke	300 μm
Gesamte geometrische Oberfläche einer Folie	6.360 mm ²
Für erste Versuche:	
Folienanzahl	14
Stapelhöhe	4,2 mm
Gesamtvolumen der Kanäle	4.480 mm ³

Abbildung 28: Aufbau und Daten des verwendeten Mikroreaktors; 1 Folie, 2 Gehäuse, 3 Deckel, 4 Dichtung, 5,6,7 Distanzstücke, 8 Sechskantschrauben, 9 Scheiben, 10 Sechskantmutter, 11 Rohr

spricht 1.4958) gefertigt. Diese Nickel-Eisen-Chrom-Legierung besitzt eine gute Festigkeit und hervorragende Korrosionsbeständigkeit. Wasserstoffbeständigkeit ist durch den hohen Chromanteil in dieser Legierung gegeben (ca. 20Gew% laut Stahlschlüssel [96]); somit tritt keine Versprödung auf. Gemäß [97] wird dieser Stahl besonders in Reformierungs- und Pyrolyseanlagen, sowie petrochemischen Hochtemperatur- und Crackanlagen eingesetzt. Die mikrostrukturierten Folien wurden mittels spanabhebender Verfahren hergestellt. Eine Hochtemperaturdichtung aus Novaform SK der Firma Frenzelit dichtet den Reaktor ab. Die Schrauben bestehen aus dem hitzebeständigem Material Inconel 600 (Werkstoff-Nr. 2.4816). In der Abbildung 29 des Reaktors ist der 20cm lange Rohrstützen der Eingangsleitung zu erkennen. Dieses Rohr ist für die Ausgangsseite deshalb solange ausgeführt, um die Verbindungen mit weiteren Leitungen außerhalb des größten Temperatureinflusses des Reaktors bewerkstelligen zu können. Zur Verschraubung dienen VCR-Verbinder.

Der Reaktor wird elektrisch über acht Heizpatronen mit je einer Leistung von 300W bis 750°C beheizt. Zur Temperaturerfassung und -regelung können jeweils acht Temperaturmessstellen in Reaktordecke und -boden verwendet werden. Die Überprüfung der Temperaturverteilung im Reaktor wurde im Rahmen der Inbetriebnahme mit einem Thermoelement vorgenommen, dass hierfür in die Mitte des Folienstapels beweglich eingebracht wurde. Die größten Differen-

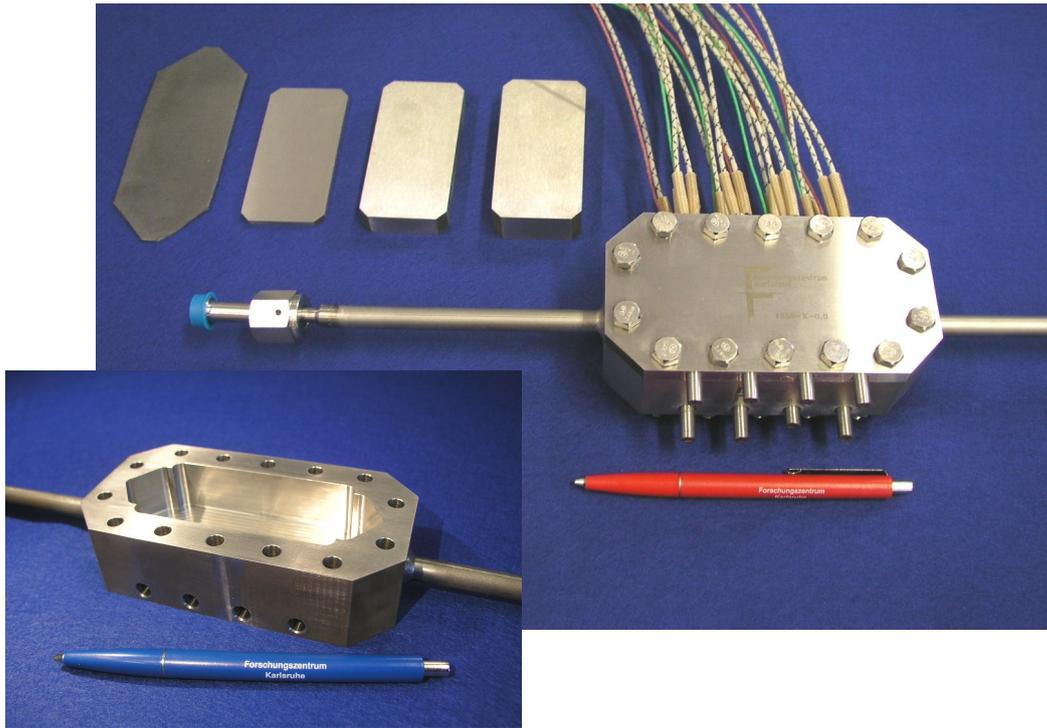


Abbildung 29: Verwendeter Versuchsreformer vor der Inbetriebnahme

zen zu den Solltemperaturen wurden im Eingangsbereich beobachtet, wo das einströmende Gas noch vor den Mikrokanälen aufgewärmt wird. Nach dem Einlaufbereich wurde jedoch sehr schnell Temperaturkonstanz mit einer maximalen Abweichung entlang der Folien von nur 3,5% erreicht bei Temperaturen zwischen 400°C bis 600°C. Innerhalb der Decken- und Bodenplatte ergab sich eine Temperaturdifferenz von maximal $\pm 7\%$ bei Temperaturen zwischen 400°C bis 600°C. Besonders die geringe Temperaturdifferenz innerhalb der Folien wird als ausreichend angesehen, um von ausreichend isothermen Betriebsbedingungen im Reaktor auszugehen. Aus diesem Grund wird auch nur die jeweils zweite und dritte Messstelle im Reaktorboden und in der Reaktordecke zur Regelung der Reaktortemperatur bzw. zur Notabschaltung der Beheizung verwendet.

Die Messung des Druckverlustes ergab bei einem Stickstoffstrom von $11_N/\text{min}$ und 50°C einen Druckabfall von 50mbar im Reaktor. Bei 700°C betrug der Druckverlust etwa das Doppelte. Der Druckverlust wurde integral für den gesamten Testreaktor mit seinen beschichteten Mikrostrukturfolien bestimmt.

3.6 Systemreaktor

Bei dem sogenannten Systemreaktor handelt es sich um einen Reformierungsreaktor, der nicht mehr wie der Testreaktor elektrisch sondern durch die entstehende Wärme einer Verbrennungsreaktion beheizt wird. Diese Wärme kann durch die kontrollierte katalytische Ver-

brennung von Wasserstoff oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzeugt werden. Die Verwendung von Wasserstoff steht für die Verbrennung der bei dem Gesamtsystem später anfallenden Brennstoffzellenabgase. Da Brennstoffzellen den Brennstoff aufgrund des sinkenden Partialdrucks für eine effektive Erzeugung elektrischer Energie nicht komplett ausnutzen können, ist in ihren Abgasen immer noch ein nutzbarer Anteil an Wasserstoff enthalten. Die Reformierungsreaktion wird somit thermisch an eine Verbrennungsreaktion gekoppelt. Dieser Reaktor wurde so ausgelegt, dass er im Vergleich zum Testreaktor die vierfache katalytisch beschichtbare Oberfläche bei möglichst gleichbleibender Katalysatorbelastung haben sollte. Anhand der beim Testreaktor benötigten elektrischen Leistung wurde für den Systemreaktor ein Wärmebedarf von $0,2\text{-}3\text{kWh}_{th}$ ermittelt. Dabei wird der größte Teil der Energie nicht für die eigentliche Reformierungsreaktion oder das Erwärmen der Gase auf Reaktionstemperatur benötigt, sondern um Wärmeverluste nach außen auszugleichen, und um den Reaktor aufheizen zu können. Die Isolation des Test- als auch des Systemreaktors ist allerdings nicht optimiert. Um einen Wärmebedarf von bis zu 3kWh_{th} bei möglichst geringem Gewicht gewährleisten zu können, wurden jeweils vier aufeinander gestapelte Folien zur Reformierung in Mikrokanälen mit einer Folie für die Verbrennungsluftzufuhr und -reaktion sowie einer für die Brenngaszudosierung gepaart, wie schematisch in Abbildung 30 auf der linken Seite zu erkennen ist. Eine Abschätzung zum Temperaturgradienten innerhalb des Reformierungsfolienstapels wurde in [91] von Pfeifer durchgeführt. Die maximale Stapelhöhe an Reformierungsfolien zwischen zwei Beheizungsebenen wird dadurch begrenzt, dass innerhalb des Reformierungstapels maximal eine Temperaturdifferenz von 1K auftreten soll.

Für die Reformierung wurden insgesamt 120 Folien mit je 30 geraden Mikrokanälen (geätzte Kanäle, $400\mu\text{m}$ breit, $200\mu\text{m}$ tief und 85mm lang bei einer Stegbreite von $330\mu\text{m}$) verwendet. Daraus ergibt sich eine geometrische Oberfläche von $31,5\text{cm}^2$, welche für die Reformierungsreaktion katalytisch zu beschichten ist. Die 30 Folien für die Brenngaszufuhr und Verbrennungsreaktion (Luftzufuhr) haben jeweils 30 s-förmige Mikrokanäle (geätzt, $320\mu\text{m}$ breit, $110\mu\text{m}$ tief, bei einer Stegbreite von $330\mu\text{m}$ und einer geraden Kanallänge von 30mm). Das Besondere der Brenngasfolien sind vier Reihen mit $200\mu\text{m}$ großen Bohrungen, d.h. jeweils vier Bohrungen pro Mikrokanal. Diese Bohrungen dienen der Brenngaszudosierung in die Folie für die Verbrennungsreaktion. Sämtliche Folien ebenso wie die Deckplatten sind aus dem hochtemperatur- und wasserstoffbeständigem Werkstoff (1.4876 entspricht 1.4958). Eine mittig angeordnete Blindfolie enthält zwei Schlitze für Thermolemente. So kann die Temperatur des Systemreaktors im Inneren gemessen werden. Ein Thermolement liegt so, dass es die Temperatur nach etwa 25mm Reaktionsweg misst und eines am Ende des Reaktionsweges kurz vor dem Ausgang.

Die Inbetriebnahme des Systemreaktors erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde dieser mit einem Heizband mit einer Leistung bis zu 1000W_e umwickelt und beheizt. Bei 700°C wurde dann die Aktivität des Katalysatorsystems überprüft.

Im zweiten Schritt wurde die Verbrennungspassage mit Wasserstoff und Luft betrieben. Auf-

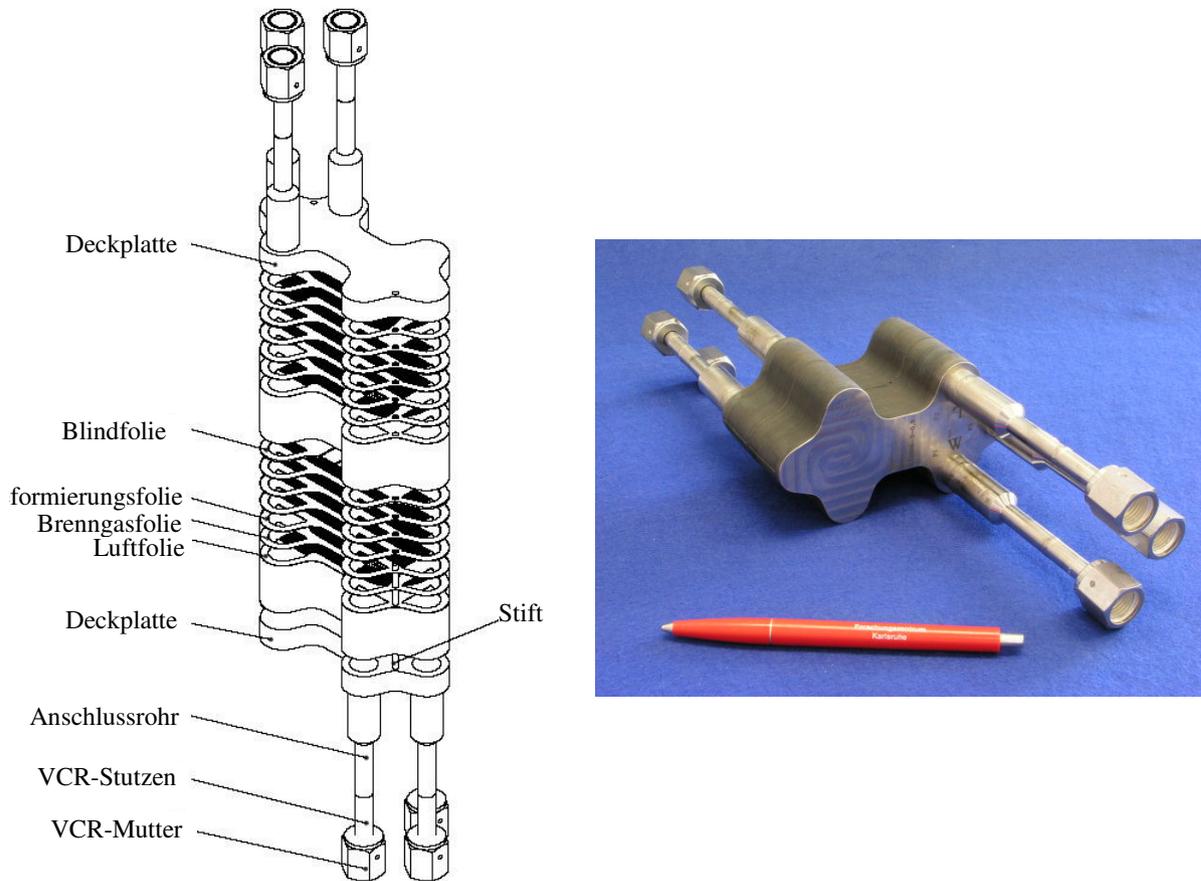


Abbildung 30: Verwendeter Systemreaktor vor der Inbetriebnahme für die Reformierung mit Hilfe von Verbrennungswärme

grund des auf Betriebstemperatur abgestimmten Katalysators musste der Reaktor elektrisch auf 200°C vorgeheizt werden. Ab dieser Temperatur lässt sich dann eine Reformierungstemperatur von 800°C leicht über eine Verbrennung von 3,5 l/min Wasserstoff bei einer Luftzahl λ von 1,2 erreichen.

3.7 Eingesetzte Modellsubstanzen und Diesel

Dieseldieselkraftstoff ist ein Mitteldestillat und muss in der Qualität den Anforderungen der DIN EN 590 für Diesel genügen. Ein Auszug bezüglich der einzuhaltenden Kriterien ist in Tabelle 7 zu finden. Diesel stellt ein Gemisch aus mehreren hundert bzw. tausend verschiedenen Kohlenwasserstoffen dar, die in einen entsprechenden Siedebereich der Destillation fallen. Die für Diesel recht breiten Siedbereiche (meist mehr als 100K) sind bezüglich der notwendigen Verdampfung im Fuel Processor kritisch. Bei der Dieselreformierung sorgen vor allem Aromaten und schwersiedende Komponenten zu prozesstechnischen Schwierigkeiten, da sie für eine erhöhte Neigung zur Rußbildung verantwortlich sind. Ein weiteres Problem stellt der Schwefelgehalt dar, der bei den verwendeten Katalysatoren schnell zu einer irreversiblen Katalysatordeaktivierung führen kann. In deutschem Dieseldieselkraftstoff handelt es sich in der

Regel um sogenannten schwefelfreien Dieselkraftstoff mit maximal 10ppm Schwefel, so dass eine zusätzliche Entschwefelung vor der Brenngaserzeugung nicht notwendig erscheint.

Kennwert	Einheit	Grenzwert(e)
Cetanzahl	[-]	min. 51
Dichte bei 15°C	[kg/m ³]	820-845
Siedeverlauf: verdampfte Menge		
bis 250°C	[Vol%]	max. 65
bis 350°C	[Vol%]	min. 85
95Vol%	[°C]	max. 360
Viskosität bei 40°C	[mm ² /s]	2-4,5
Flammpunkt	[°C]	min. 55
Schwefelgehalt	[mg/kg]	max. 50 (10)
Polyaromaten	[Ma%]	max. 11
Koksrückstand	[Ma%]	max. 0,30
Asche	[Ma%]	max. 0,01
Wassergehalt	[mg/kg]	max. 200
Gesamtverschmutzung	[mg/kg]	max. 24
Fettsäure- Methylestergehalt	[Vol%]	max. 5

Tabelle 7: Qualitätsanforderungen an Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 [98]

Im Hinblick auf die Komplexität der Zusammensetzung von Diesel wurde zur Untersuchung der Katalysatoren und der Reformierung zunächst niedere Kohlenwasserstoffen (wie Methan und Propan) eingesetzt. Anschließend wurde zu Modellsubstanzen wie Iso-Oktan für Benzin und n-Hexadekan für Diesel übergegangen und schließlich wurden Versuche mit einem komplexeren Modellgemisch (70Ma% n-Hexadekan, 10Ma% Methylcyclohexan, 5Ma% 1-Methylnaphthalin und 15Ma% Xylol gemäß [99, 100]), Aral Ultimate Diesel sowie konventionellem Diesel durchgeführt. Die Optimierung der Versuchsparameter und die Modellierung beziehen sich zum besseren Vergleich auf die Reformierung von Hexadekan.

Als Betriebsmittel wurden Substanzen mit den folgenden Reinheiten und Qualitäten verwendet: Stickstoff 4.6 (99,996 vol% N_2), Sauerstoff 4.8 (99,998 vol% O_2), Wasserstoff 5.0 (99,999 vol% H_2), Methan 3.5 (99,95 vol% CH_4) und Propan 3.5 (99,95 vol% C_3H_8) jeweils von der basi Schüberl GmbH & Co, Iso-Oktan zur Synthese von Merck (≥ 99 vol% C_8H_{18} 2,2,4-Trimethylpentan), n-Hexadekan zur Synthese von Merck (≥ 99 vol% $C_{16}H_{34}$), Methylnaphthalin von Merck zur Synthese (≥ 96 Vol% $C_{11}H_{10}$) und Methylcyclohexan sowie Xylol von Merck zur Synthese (jeweils ≥ 99 Vol% C_7H_{14} bzw. C_8H_{10} , wobei Xylol als Isomeregemisch vorliegt).

3.8 Katalysatorpräparation und -charakterisierung

Mittels der Sol-Gel-Methode wurde zunächst eine Trägerschicht in die Mikrokanäle eingebracht. Für die Reformierung wurden zwei verschiedene Träger, Aluminiumoxid oder Ceroxid, verwendet.

Das Al_2O_3 -Sol wurde mit 24,8g Aluminiumtri-*sec*-butylat (zur Synthese von Merck, Reinheit größer 97%) in 80ml Isopropanol (zur Synthese von Merck, Reinheit größer 99,5%) sowie 10g Acetylaceton (von Fluka, Reinheit $\geq 98\%$) und 3,6g Wasser in 20ml Isopropanol angesetzt. Mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure (65%ig, zur Analyse von Merck) wurde das Präzipitat bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 4,5 gelöst.

Das CeO_2 -Sol wurde mit 0,7ml Diethanolamin (von Fluka, Reinheit $\geq 99\%$) in 30ml Ethanol (reinst von Roth, Reinheit $\geq 99,8\%$), 2,7g Ammoniumcernitrat (von Sigmar-Aldrich, Reinheit $\geq 98,5\%$) und 1,5ml konzentrierter Salpetersäure angesetzt. Diese Mischung wird mehrere Tage gerührt und mit Ethanol (1:0,5) verdünnt.

Das entsprechende Sol wurde jeweils in die Mikrokanäle eingebracht und anschließend 24 Stunden bei 70°C getrocknet. Es folgte für beide Trägervarianten eine Kalzination für fünf Stunden bei 800°C und anschließend die Imprägnierung der Schicht mit einer Rhodiumchloridlösung (Rhodium(III)chloridhydrat von Sigmar-Aldrich, Reinheit $\geq 99,9\%$). Nach erneuter Trocknung (24 Stunden bei 70°C) erfolgte wieder die Kalzination bei 800°C (5h).

Für die Verbrennungspassage des Systemreaktors wurden die Kanäle zunächst bei 800°C (5h) oberflächlich oxidiert. Die dort gebildete Oxidschicht wurde zunächst mit Rhodiumchloridlösung und anschließend mit Palladiumnitrat (Palladium(II)nitrathydrat von Chempur, Reinheit $\geq 99,95\%$) imprägniert und bei gleichen Bedingungen getrocknet sowie kalziniert.

Vor dem Einsatz der Reaktoren wurden alle Katalysatoren bei 700°C mit 2Vol% Wasserstoff in Stickstoff reduziert (Dauer: 1h, Gesamtfluss: 1l_N/min beim Testreaktor, 4l_N/min beim Systemreaktor). Im Rahmen des Beschichtungsprozesses wurden die aufgetragenen Trägerschicht- und Katalysatormengen anhand von Differenzwägungen ermittelt.

Die Katalysatorsysteme des Versuchsreaktors wurden einerseits mit Physi- sowie Chemisorption und andererseits anhand von Rasterelektronenmikroskopbildern charakterisiert. Die Sorptionsuntersuchungen wurden in einem Z10/97-Autosorb-1-C der Firma Quantachrome GmbH durchgeführt.

Anhand der Physisorptionsmessungen mit Stickstoff lässt sich die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller, [101]) aus der Adsorptionsisotherme bei 77K ermitteln:

$$\frac{1}{W \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (11)$$

W ist das Gewicht des adsorbierten Gases bei dem Druck p/p_0 und W_m stellt das Adsorbatgewicht einer Monoschicht auf der Adsorbensfläche dar [102]. C ist die sogenannte BET-Konstante und steht im Zusammenhang mit der Adsorptionsenergie der ersten adsor-

bierten Schicht. Ihr Wert gibt dementsprechend Auskunft über die Adsorbens/Adsorbat-Interaktionen. Zur Auswertung wird W üblicherweise bei fünf verschiedenen p/p_0 gemessen (5-Punkt-BET). Für den Vergleich beschichteter und unbeschichteter Folien kann die Oberflächenvergrößerung OV herangezogen werden:

$$OV = \frac{BET - \text{Oberfläche}}{\text{Geometrische Oberfläche}} \quad (12)$$

Bei der Chemisorptionsmessung soll die Anzahl der aktiven Zentren auf der Probe bestimmt werden. Im konkreten Fall des Rhodium-Katalysators wurde die Aufnahmekapazität an Wasserstoff bei verschiedenen Adsorptivdrücken und einer Temperatur von 40°C gemessen. Die Aufnahmekapazität stellt hierbei die notwendige Adsorbatmenge zur Bildung einer Monoschicht des sorbierten Wasserstoffs dar. Hieraus können die aktive Oberfläche, die Dispersion und die mittlere Kristallgröße errechnet werden. Die aktive Oberfläche ergibt sich aus der Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle, der Adsorptionsstöchiometrie (in diesem Fall wird H_2 dissoziativ sorbiert) und der Querschnittsfläche des aktiven Oberflächenatoms (in diesem Fall Rhodium). Die Dispersion D des Katalysators ist definiert als Zahl aktiver adsorptionsfähiger Katalysatorzentren zur Zahl aller Katalysatoratome. Letztlich wird die durchschnittliche Kristallgröße aus bekannter Metallmasse, -dichte sowie ermittelter Metalloberflächen, unter Annahme sphärischer Partikel mit Äquivalentdurchmesser, bestimmt. Die Chemisorptionsmessungen bilden die Grundlage zur Berechnung der Turnover Frequency (siehe nächstes Kapitel).

Durch Einbetten der Folienproben in ein Araldit[®]-Harz, Schneiden und Polieren konnte die Beschichtungsdicke in den Mikrokanälen bestimmt werden. Die Aufnahmen der Schichtdicke (Abbildungen 36 und 43) sowie die Aufnahmen zur Oberflächenstruktur und Verteilung der Aktivkomponente (Abbildungen 32,33, 34, 35, 41 und 42) wurden mit Hilfe eines Raster-Elektronen-Mikroskops JEOL 6300 gemacht.

3.9 Betriebsparameter

Die Temperatur T , der Druck p , die Verweilzeit τ und das Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff im Feedstrom S/C sind die einzustellenden Versuchsparameter. Zur Beurteilung der Reformierung sind neben der Reformatzusammensetzung weitere Parameter wie der Umsatz X , die Ausbeute Y , die Selektivität S , die Turnover Frequency TOF und der thermische Wirkungsgrad η_{th} von Bedeutung. Sie ermöglichen ferner den Vergleich verschiedener Reformersysteme miteinander.

Um diese Größen aus den gemessenen Gaskonzentrationen (in vol%) und Volumenströmen (in l/min) zu bestimmen, ist aufgrund der im Verlauf der Umsetzung auftretenden Volumenexpansion zunächst die Berechnung der Molenströme \dot{n} in (mol/s) der einzelnen Komponenten notwendig. Die Molenströme der Feedkomponenten $\dot{n}_{i,0}$ lassen sich einfach anhand des idealen Gasgesetzes bestimmen, wessen Gültigkeit für die auftretenden Stoffe bereits gezeigt wurde. Anhand des konstanten Molenstroms einer inerten Komponente wie Stickstoff, welche als

interner Standard mitdosiert wird, lässt sich aus den gemessenen N_2 -Konzentrationen im Reaktionsgas sowie im Reformat die Volumenexpansion als Verhältnis \dot{V}_{ges}/\dot{V}_0 bestimmen. Damit können anschließend die Molenströme der Substanzen im Produkt \dot{n}_i bestimmt werden.

Der Umsatz X wird grundsätzlich nach Formel 1 in Kapitel 2.1 berechnet. Jedoch bei Unsicherheit der exakten Feedgaszusammensetzung zum Beispiel aufgrund von Dosierungsfluktuationen kann X aus den Molenströmen der Produkte ermittelt werden. Bei dieser Art der Berechnung wird eine geschlossene Kohlenstoffbilanz angenommen und der ggf. als Ruß abgelagerte Kohlenstoff vernachlässigt. Es wird das Verhältnis von entstandenen kohlenstoffhaltigen Produktströmen \dot{n}_{C_j} , $j=1, \dots, N-1$ zu der Summe aus sämtlichen kohlenstoffhaltigen Strömen im Produkt \dot{n}_{C_j} , $j=1, \dots, N$ bestimmt, wobei die stöchiometrischen Koeffizienten ν der Zerfallsreaktion von $C_N H_M$ zu C_j zu berücksichtigen sind:

$$X_{C_N H_M} = \frac{\Delta \dot{n}_{C_N H_M}}{\dot{n}_{C_N H_M,0}} = \frac{\sum_{j=1}^{N-1} \dot{n}_{C_j} \cdot \frac{|\nu_{C_N}|}{|\nu_{C_j}|}}{\sum_{j=1}^N \dot{n}_{C_j} \cdot \frac{|\nu_{C_N}|}{|\nu_{C_j}|}} \quad (13)$$

Die Ausbeute Y_k ist die während der Reaktion aus dem Ausgangsstoff k gebildete Menge eines Reaktionsproduktes i , ausgedrückt in Bruchteilen der (nach der Stöchiometrie) maximal möglichen Menge:

$$Y_k = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k0}}{\dot{n}_{i0}} \cdot \frac{|\nu_i|}{|\nu_k|} \quad (14)$$

Die Wasserstoffausbeute Y_{H_2} der Hexadekanreformierung berechnet sich zum Beispiel anhand von:

$$Y_k = \frac{\dot{n}_{H_2} - \dot{n}_{H_2,0}}{\dot{n}_{C_{16}H_{34},0}} \cdot \frac{|-1|}{|49|} \quad (15)$$

Das Verhältnis aus Umsatz X und Ausbeute Y_k bezeichnet man als Selektivität S_{ki} :

$$S_{ki} = \frac{Y_k}{X_i} \quad (16)$$

und ist somit der Produktanteil einer Komponente k pro Umsatz der Komponente i .

Anhand der Turnover Frequency (TOF) lässt sich die Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion beschreiben. Allgemein ist die TOF (in mol/s) die Anzahl zersetzter Brennstoffmoleküle (bzw. gebildeter Produktmoleküle) pro Sekunde. Die TOF, von der hier im weiteren Verlauf die Rede sein soll, wird zusätzlich auf die Anzahl der aktiven Katalysatorzentren (aktive Katalysatorfläche, berechnet als Produkt der eingesetzten Katalysatormenge mit der Dispersion) bezogen und hat die Einheit mol/(mols) [103]:

$$TOF = \frac{\Delta \dot{n}_{C_N H_M}}{n_{Katalysator,aktiv}} \quad (17)$$

4 Katalysatorsystemcharakterisierung und -aktivität

Im Rahmen dieses Kapitels werden die beiden verschiedenen Katalysatorsysteme, Rh/Al₂O₃ und Rh/CeO₂, zunächst im Hinblick auf ihre spezifische Oberfläche und Anzahl aktiver Zentren miteinander verglichen. Anschließend werden Ergebnisse vorgestellt, welche die Katalysatoraktivität in Bezug auf verschiedene Reformierungsreaktionen zeigen. Hierzu wurde zunächst von einfachen Kohlenwasserstoffen, wie Methan und Propan, mit geringer Neigung zur Rußbildung ausgegangen und nach Ermittlung der einzustellenden Betriebsbedingungen zu Modellsubstanzen wie Iso-Oktan (repräsentativ für Benzin) und vor allem n-Hexadekan (für Diesel) übergegangen.

4.1 Thermodynamisch erreichbare Produktgaskonzentrationen

Zur Abschätzung der maximal möglichen Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten wurden die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellenden Produktgaszusammensetzungen mit Hilfe der Software HSC Chemistry 5.11 bestimmt. Diese sind in Abhängigkeit von der Temperatur exemplarisch für Methan und Hexadekan in Abbildung 31 dargestellt. Startwerte sind jeweils Eduktgaszusammensetzungen entsprechend zu den Standardbedingungen für die Experimente (50% Wasserdampf, Brennstoff entsprechend einem S/C-Verhältnis von 4 und Rest Stickstoff). Für die analytische Bestimmung der Volumenexpansion während der Reformierungsreaktion bei den Experimenten ist ein interner Standard notwendig. Dieser wird durch Stickstoff repräsentiert, der nicht an den Reformierungsreaktionen teilnimmt. Um die Neigung zur Rußbildung bei der Reformierung zu überprüfen, ist die Komponente C in der thermodynamischen Betrachtung hinzugenommen worden.

Wie sich zeigt ist bei der Reformierung von Methan bei niedrigen und hohen Temperaturen (kleiner 150°C oder höher 750°C) keine signifikante Tendenz zur Rußbildung zu erkennen. In Bezug auf den Wasserstoffanteil scheint eine Reaktortemperatur von mindestens 750°C empfehlenswert, da dann keinerlei Methan mehr im Reformat zu finden ist. Bei noch höheren Temperaturen sinkt jedoch die Kohlendioxidbildung zugunsten der CO-Bildung ab, was erhöhten Aufwand für die folgende Reformatreinigung von CO mit sich bringt.

Im Vergleich zur Methanreformierung ist der erreichbare Wasserstoffanteil im Hexadekanreformat um etwa 5 Prozentpunkte niedriger. Ursache hierfür ist das kleinere H/C-Verhältnis von 2,125 bei Hexadekan anstatt 4 bei Methan. Weiterhin ist die vermehrte Tendenz zur Rußbildung bei Hexadekan, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, sehr ausgeprägt. Die Rußbildung ist am höchsten bei etwa 400°C für die Hexadekanreformierung und bei 450°C für Methan.

4.2 Rhodium-Katalysator auf Aluminiumoxid-Trägerschicht

Die Folien für den Testreaktor wurden im Mittel mit 10mg Al₂O₃ und 2,7mg Rhodium (entsprechend 30% Rhodium in der Gesamtbeschichtung) beschichtet. Die Abweichungen

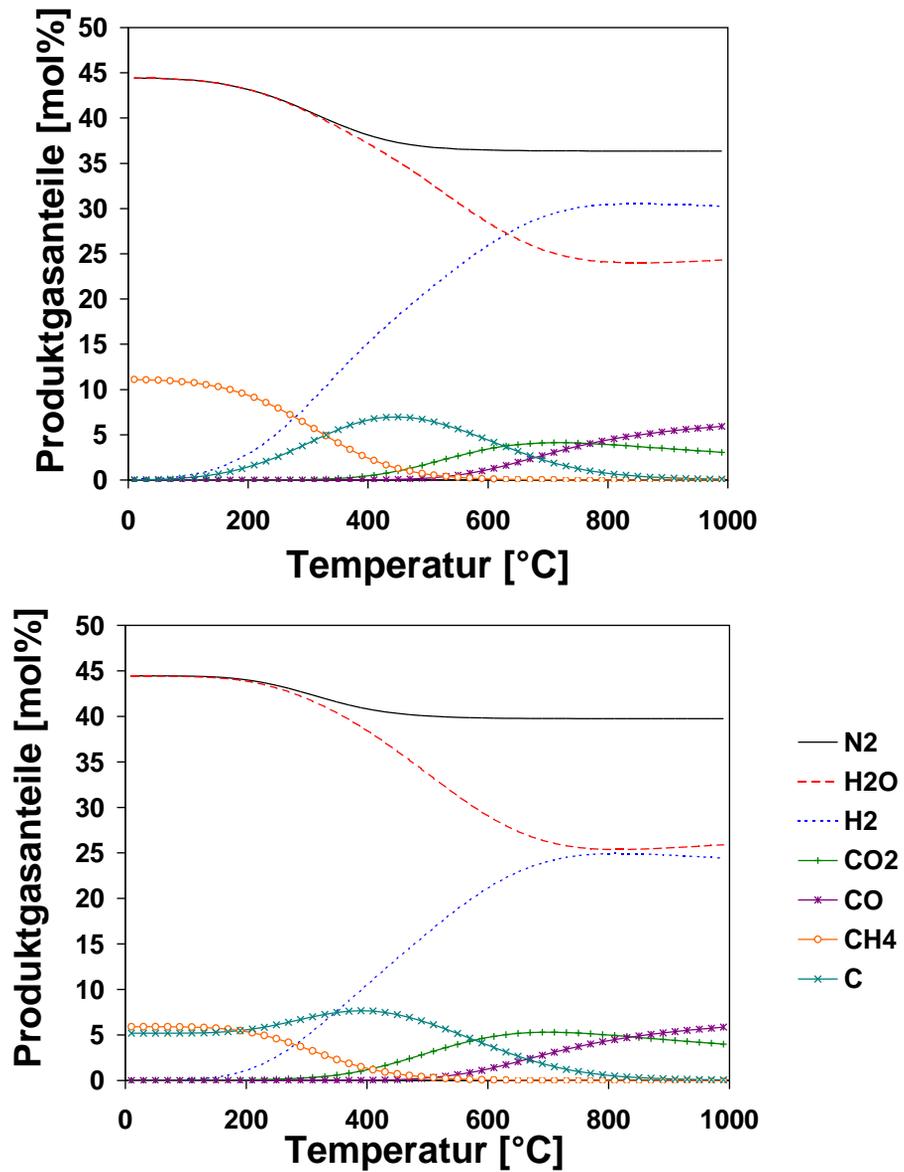


Abbildung 31: Berechnete erreichbare Produktgaszusammensetzung aus der Methan- (oben) und der Hexadecanreformierung (unten) in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur

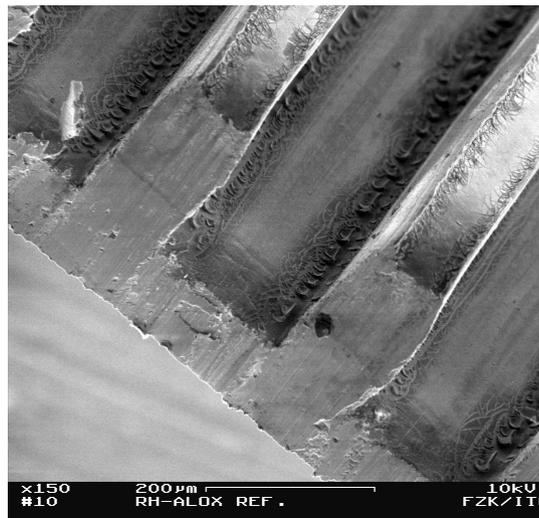


Abbildung 32: REM-Aufnahme der Kanäle einer mit Al_2O_3 beschichteten und mit 30% Rhodium imprägnierten Folie

	vor der Reformierung	nach der Reformierung
BET-Oberfläche [m^2/g]	42	15
Oberflächenvergrößerung [-]	164	57
Dispersion [%]	3,2	-*

* unterhalb der Detektionsgrenze

Tabelle 8: Katalysatoreigenschaften von 30% Rh/ Al_2O_3

betragen lediglich 13% bei der Supportschicht und 2,5% beim Rhodium. Für den gesamten Reaktor wurden somit nur 40mg Rhodium benötigt. Eine Übersichtsaufnahme über mehrere beschichtete Kanäle einer Folie ist in Abbildung 32 zu sehen. In dieser Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme sind die leicht gewölbten Stegwände, die von dem Fertigungsverfahren herrühren, und die Beschichtung zu sehen.

4.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die Charakterisierung des Katalysatorsystems wird in diesem Kapitel sowohl für die Folien direkt nach der Beschichtung (im folgenden Referenzfolien genannt) als auch für Folien, die bereits einige Reformierungsversuche durchlaufen und den vorherrschenden Reaktionsbedingungen ausgesetzt waren (sogenannte Reaktorfolien) beschrieben, da sich die maximale Katalysatoraktivität erst nach einigen Testreihen vollständig ausbildete. Festzuhalten ist, dass die Reaktorfolien in einem Zustand ohne Degradation, bzw. zumindest mit voran gegangener Reaktivierung untersucht wurden.

In Tabelle 8 und Abbildung 33 sind die Oberflächeneigenschaften ebenso wie REM-Mikroskop-Aufnahmen mit einer höheren Vergrößerung für Referenzfolien und Reaktorfolien gegenüber-

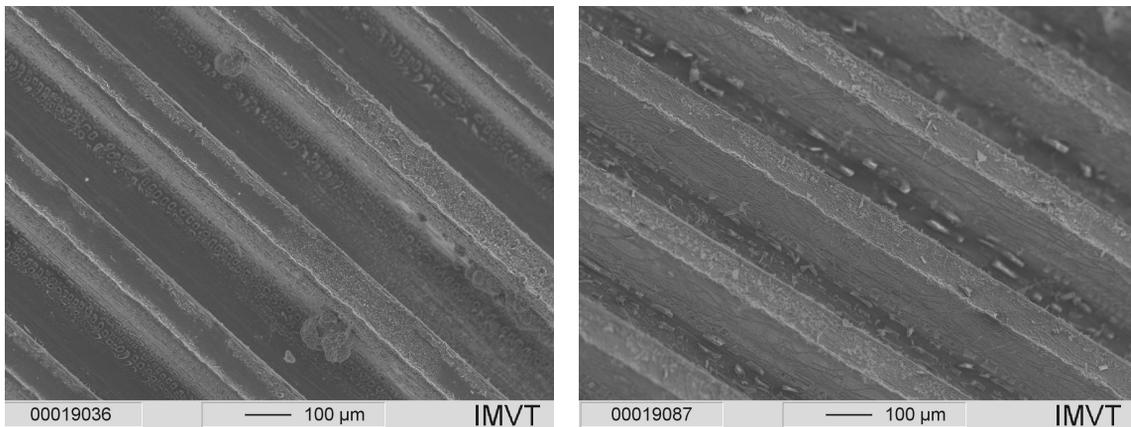


Abbildung 33: REM-Aufnahmen der Folien mit Rh/Al₂O₃-Beschichtung nach der Beschichtung (links) und nach Einsatz im Reformierungsreaktor (rechts)

gestellt. Die Beschichtung mit Al₂O₃ führte trotz der hohen Kalzinationstemperatur von 800°C zu einer BET-Oberfläche von 42m²/g_{Schicht} und somit einer Oberflächenvergrößerung von 164 bei den Referenzfolien. Die Dispersion von Rhodium betrug 3,2% bei der Standardvariante des Rh/Al₂O₃-Katalysators mit einem Gewichtsanteil von 30%. Die Beschichtung mit Rhodium beeinflusste die BET-Oberfläche der Trägerschicht nicht. Die Abweichung der BET-Oberfläche einer Vergleichsprobe, (ohne Rhodiumimprägnierung), lag im Bereich des Messfehlers ($\pm 1\text{m}^2/\text{g}$).

Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die spezifische Oberfläche der Vergleichsprobe ohne Rhodium war gering. Die BET-Oberfläche verringerte sich lediglich um 2m²/g. Im Vergleich dazu betrug die spezifische Oberfläche der Reaktorfolien mit Rhodiumkatalysator im Anschluss an die Experimente nur noch 15m²/g, was einer Oberflächenvergrößerung von lediglich 57 entspricht. Die Nachweisgrenze (1m²/g) für die Rhodiumoberfläche wurde bei diesen Reaktorfolien sogar unterschritten. Die Physi- sowie Chemisorptionsmessungen können den Anstieg der Katalysatoraktivität im Verlauf der ersten Reaktionszyklen demnach nicht erklären. Vermutlich sind strukturelle Änderungen für den Anstieg der Aktivität verantwortlich.

Übersichtsaufnahmen der Referenzfolien zeigen, dass die Schicht bereits bei der Präparation nicht flächendeckend ist. An den Übergängen von Kanalwand zu -boden ist darüber hinaus eine unregelmäßige Anhäufung an Beschichtungsmasse zu beobachten. Die Reaktorfolien mit Rh/Al₂O₃, die den Reaktionsbedingungen bereits unterlagen, weisen eine Restrukturierung („Flockenbildung“) am Kanalboden auf. Ein genauere Blick in die Mikrokanäle der Folien wird in Abbildung 34 durch Auswahl jeweils eines repräsentativen Kanals der Referenzfolie (links) sowie der Reaktorfolie (rechts) gezeigt. In dem frisch beschichteten Kanal sieht man deutlich eine mehr oder minder homogene Beschichtung in der Kanalmitte, während die Übergangszone zu den Kanalwänden mit Rissen in der Beschichtung überzogen ist. Beim Kanal der Reaktorfolie setzen sich die rissartigen Strukturen bis in die Kanalmitte fort; seitlich

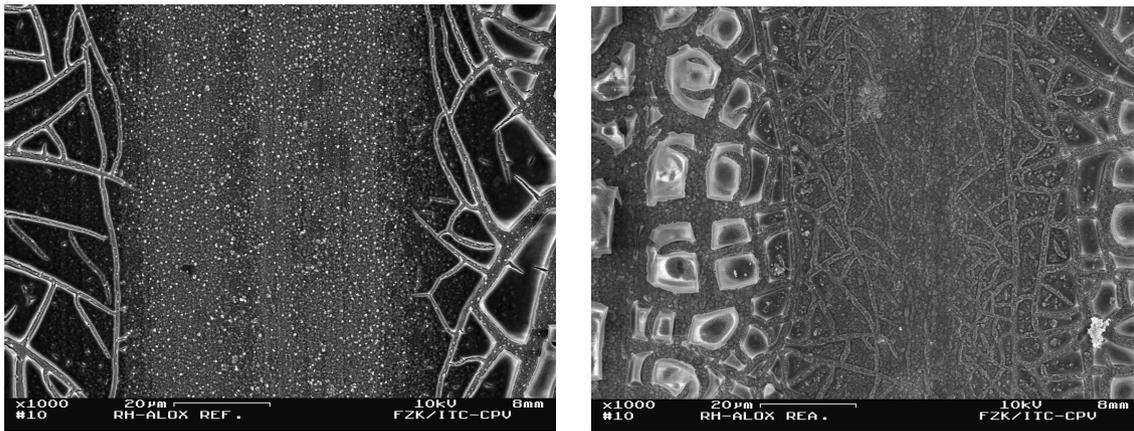


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der mit $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Kanäle einer Referenzfolie (links) und einer Reaktorfolie (rechts)

können Materialverdichtung oder vielleicht sogar Abplatzungen beobachtet werden. Der Vergleich von Referenz- mit Reaktorfolien bei Beschichtung mit verschiedenen Rhodiummengen zeigten alle dasselbe Verhalten in Bezug auf Rissbildung, BET-Oberflächen- und Dispersionsabnahme unter Reaktionsbedingungen. Daraus lässt sich schließen, dass diese Phänomene bei aluminiumoxidgetragenen Katalysatoren grundsätzlich auftreten.

Um den Einfluss der Umstrukturierung auf die Beschichtung weiter zu untersuchen, wurden mehrere REM-Aufnahmen mit dem Sekundärelektronen-Detektor für größere Tiefenschärfe und mit dem Elektronenrückstreu-Detektor, um Materialunterschiede und Rhodium (letzteres erscheint fast weiß) herauszustellen, gemacht. Exemplarisch sind vier repräsentativen Aufnahmen in Abbildung 35 dargestellt. Die oberen beiden Bilder a) und b) zeigen einen Riss aus der Übergangsregion am Rand des Kanalbodens einer Referenzfolie. Das Bild des Elektronenrückstreu-Detektors zeigt deutlich, dass der Rhodiumkatalysator vor allem in der Nähe solcher Risse gefunden werden konnte, während in der Bodenmitte in der homogenen Schicht kein Rhodiumsignal beobachtet werden konnte (hier nicht abgebildet). Eine Ursache für die inhomogene Rhodiumverteilung auf den Referenzfolien könnte bei der Preparationsmethode liegen. Da die Folien direkt nach der Imprägnierung mit Rhodiuumlösung im Ofen bei 70°C getrocknet werden, verdunstet das Wasser nach und nach und die Rhodiuumlösung trocknet langsam. In der verbleibenden Flüssigkeitsmenge steigt die Rhodiumkonzentration an. Bis zum Schluss verbleibt die Flüssigkeit aufgrund der Kapillarkraft an den engsten Stellen, d.h. in den Rissen. Nach vollständiger Trocknung findet sich dann das meiste Rhodium genau in diesen Rissen. Bei der Reaktorfolie, zu sehen in den beiden unteren Bildern derselben Abbildung, findet sich hingegen Rhodium auch in den kleinen, flachen Rissen in der Kanalmitte. In höherer Auflösung, Bild 35d) eines Ausschnitts von Bild 35c) werden die Rhodiumkristalle in einem solchen Riss sichtbar. Es ist deutlich ein Korngrößenwachstum zu erkennen.

Anhand dieser Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass entweder größere Kristalle (Ab-

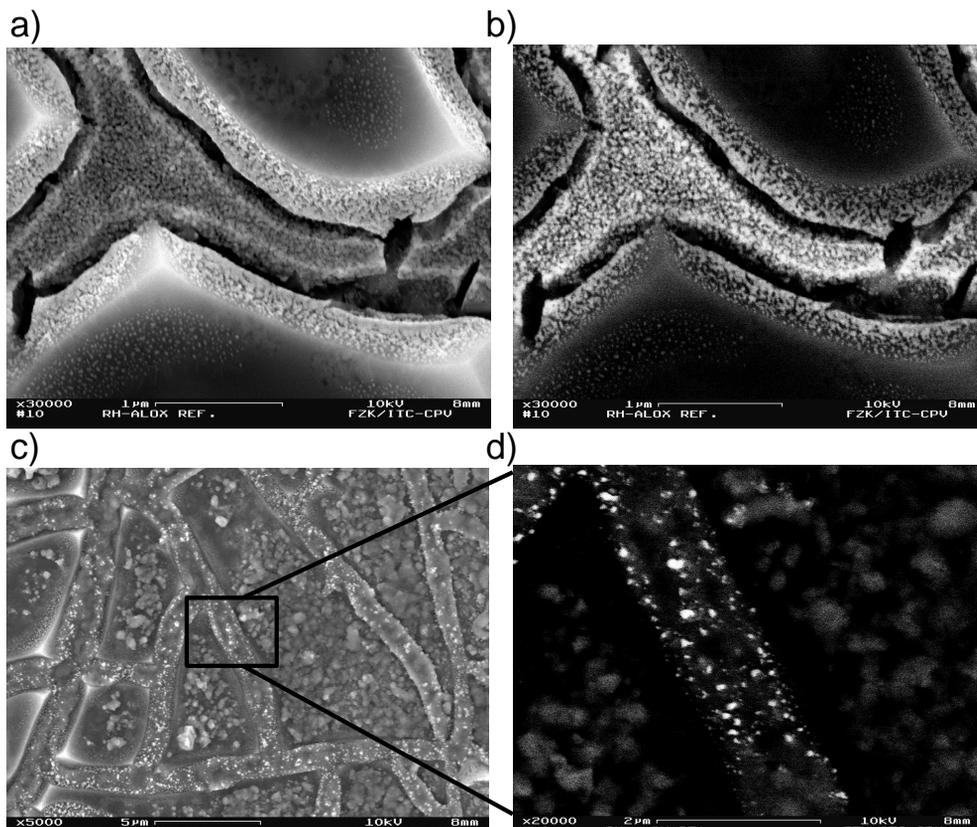


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der Risse in der Beschichtung in den Mikrokanälen a) und c) aufgenommen mit einem Sekundärelektronen-Detektor und b) und d) aufgenommen mit einem Elektronenrückstreu-Detektor einer mit Al_2O_3 beschichteten Folie; Aufnahmen oben: Referenzfolie, unten Reaktorfolie

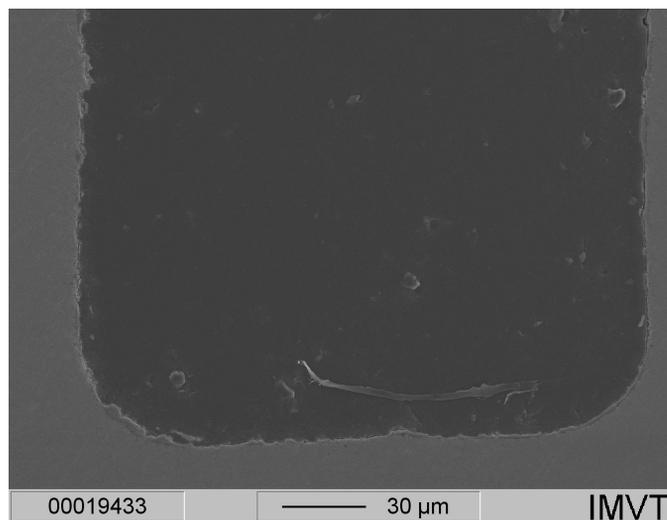


Abbildung 36: REM-Aufnahme eines Schnitts quer durch einen Mikrokanal einer Reaktorfolie

nahme der Dispersion) oder eine bessere Zugangsmöglichkeit zum Rhodium verantwortlich für die zunehmende Aktivität des Katalysators sein könnten. In den Schliffbildern von Kanälen, siehe Abbildung 36, zeigt sich, dass die Folienbeschichtung eine zufriedenstellende Homogenität im Bereich des Kanalbodens und der Wände besitzt. Die Dicke der Katalysatorschicht beträgt lediglich 2-3 μm .

4.2.2 Reformierungsverhalten

In diesem Abschnitt wird das Verhalten des Katalysatorsystems bei der Reformierung verschiedener Brennstoffe untersucht. Begonnen wurde mit dem kleinsten Kohlenwasserstoffmolekül, dem Methan, da dieses nur eine relativ geringe Neigung zur Bildung von Ruß und somit zur geringsten Katalysatordeaktivierung besitzt. Mit Methan wurden die Standardbedingungen ermittelt. Das S/C-Verhältnis, die Reaktortemperatur und die Verweilzeit wurden variiert. Dabei stellte sich heraus, dass sich bei einem S/C von 4, einer Reaktortemperatur von 700°C, sowie einer Verweilzeit von 72ms entsprechend einer GHSV von 48.000h⁻¹, gute Reformierungsergebnisse bezüglich des Umsatzes X, der Wasserstoffausbeute Y_{H_2} , der Selektivität für CO₂ (S_{CO_2}) und bezüglich der Turnover Frequency TOF bei Umgebungsdruck ergaben, ohne dass eine Deaktivierung im Verlauf eines Versuchstages beobachtet werden konnte.

Die Parametervariation für den Rhodiumgehalt des Katalysators ist in Abbildung 37 zu sehen. Daraus geht hervor, dass eine Katalysatormenge von 40mg Rhodium im gesamten Reaktor (entsprechend einem Massenanteil von 30% an der Beschichtung) benötigt wird, um einen ausreichenden und zeitlich stabilen Umsatz gewährleisten zu können. Die CO₂-Selektivität und somit die Aktivität des Rhodiums zur Katalyse der Wassergaskonvertierungsreaktion ist unabhängig von den Katalysatormengen selbst bei diesen geringen Absolutmengen an Rhodium. Die CO₂-Selektivität entspricht bei beiden Katalysatormengen annähernd der des thermodynamischen Gleichgewichts. Weiterhin wurde überprüft, ob die mikrostrukturierten, unbeschichteten Folien und die Vergleichsfolien, die nur mit Aluminiumoxid beschichtet wurden, eine katalytische Aktivität aufwiesen. Da keine Produktbildung beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Reformierungsreaktion nur mit Rhodiumkatalysator katalysiert wird.

Nach diesen Voruntersuchungen konnte schrittweise zu höheren Kohlenwasserstoffen wie Propan, Iso-Oktan (als Referenzsubstanz für Benzin) und Hexadekan übergegangen werden. Für die folgende Parametervariation der Temperatur bei verschiedenen Edukten können jedoch nur die Ergebnisse der Reformierung von Methan, Propan und Iso-Oktan dargestellt werden (siehe Abbildung 38, da bei der Hexadekanreformierung zusätzlich eine Deaktivierung überlagert ist. Es wurde bei Temperaturen von 400-700°C gemessen. Bei der Parametervariation wird bei unvollständigem Umsatz der Einfluss der Eduktzusammensetzung und der Betriebsbedingungen deutlich sichtbar. Allerdings werden dabei auch Deaktivierungsphänomene schneller sichtbar als bei vollständigem Umsatz. Die Messungen wurden jeweils in 50K-

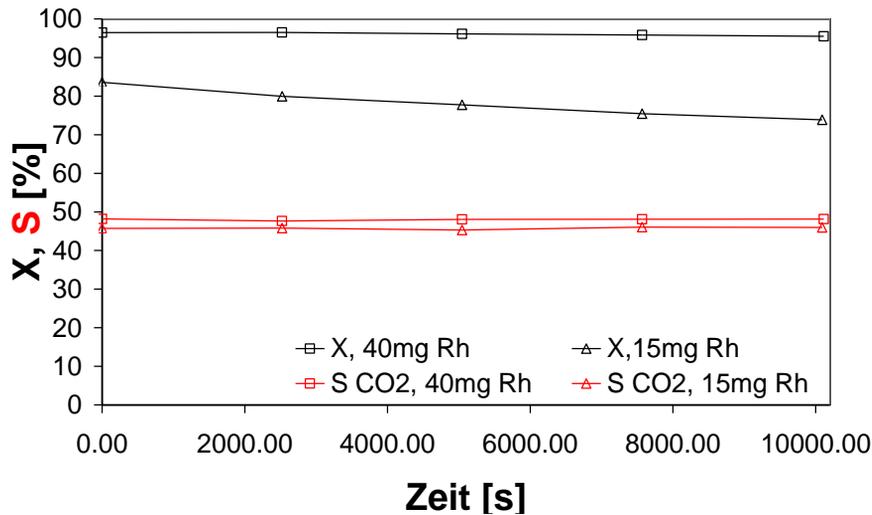


Abbildung 37: Umsatz X und CO₂-Selektivität S der Methanreformierung in Abhängigkeit der Katalysatormenge bei 700°C, einem S/C-Verhältnis von 4 und einer GHSV von 54.000h⁻¹

Schritten im stationären Betriebszustand genommen. Nach Einstellung des Temperatursollwertes konnten ca. 40min für die thermische Einschwingphase genutzt werden, da die Analyse des Produktgases mit der vorhergehenden Einstellung durch den Gaschromatographen 42min benötigte. Messkurven wurden sowohl für die Aufheizung als auch die Abkühlung aufgenommen. Durch diese doppelte Messung bei den einzelnen Temperaturen konnte sichergestellt werden, dass sich die Katalysatoraktivität nur geringfügig änderte und sich der Reaktor im stationären Zustand befand (keine Hysterese). Zu berücksichtigen bleibt allerdings die Streuung der Messwerte, welche vor allem durch Dosierungsschwankungen sowohl des Wasserdampfes als auch der höheren Kohlenwasserstoffe verursacht wurde. Bei der Darstellung der TOF in Abbildung 38 ist zu berücksichtigen, dass zur Berechnung die anfängliche Anzahl (der Referenzprobe) aktiver Zentren verwendet wurde. Diese Standardisierung war notwendig, da nach dem Ablauf mehrerer Versuche die Rhodium-Oberfläche häufig nicht mehr zu ermitteln war (siehe Kapitel 4.2.1). Wenn man berücksichtigt, dass die anfängliche Katalysatoraktivität während der ersten Vorversuche zunahm, die Anzahl der aktiven Zentren jedoch abnahm, ist der absolute Wert der TOF konservativ berechnet. Die realen Werte liegen vermutlich höher. Die berechneten Werte können jedoch im Rahmen der vorgenommenen Untersuchungen zum Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme dienen.

Aus Abbildung 38 geht hervor, dass der Umsatz, die Wasserstoffausbeute und die TOF mit steigender Temperatur zunehmen, wohingegen die Selektivität für CO₂ abnimmt, da das Gleichgewicht der Wassergaskonvertierungsreaktion hin zu mehr CO verschoben wird (siehe Gleichung WGS Seite 6).

Der höchste Umsatz und die schnellste TOF wurden dementsprechend bei 700°C erreicht, wo der maximale Messfehler, ermittelt durch das übliche Verfahren der Fehlerfortpflanzung [104] kleiner als 3% für den Umsatz und kleiner als 4% für die TOF ist. Bei der CO₂-Selektivität und

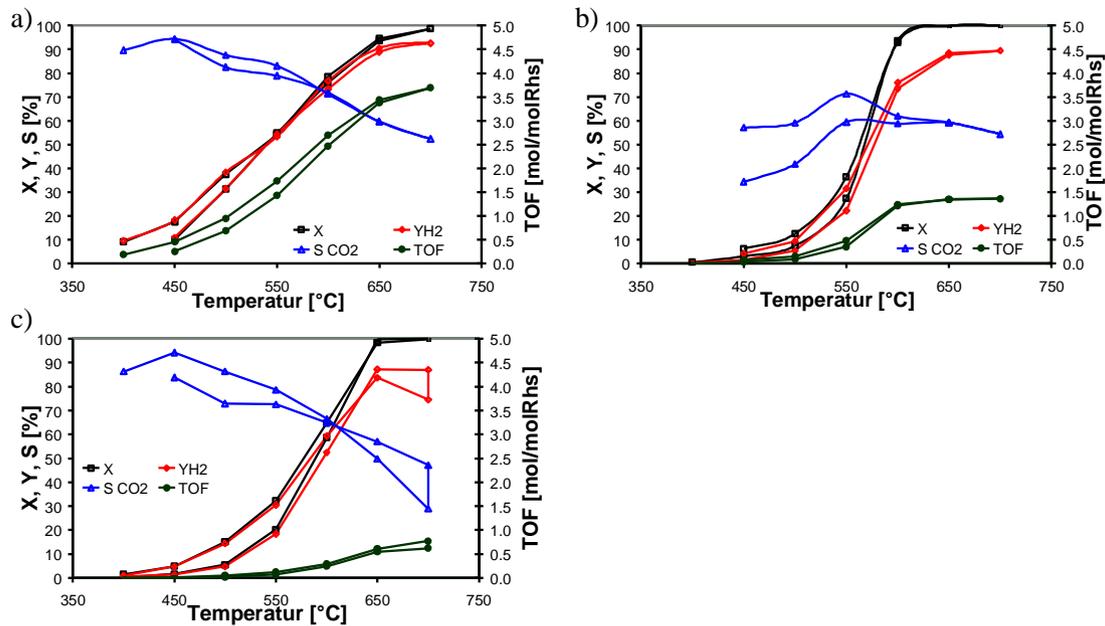


Abbildung 38: Dampfreformierungsergebnisse an Rh/Al₂O₃ von a) Methan, b) Propan und c) Iso-Oktan in Abhängigkeit von der Temperatur, bei einem S/C-Verhältnis von 4 und einer GHSV von 33.500-54.000h⁻¹

der Wasserstoffausbeute liegen die Fehler sogar unter 1%. Bei einer Reformierungstemperatur von 700°C erreichte der Umsatz bei den Substanzen Methan, Propan und Iso-Oktan fast 100%. Die Wasserstoffausbeute lag bei mindestens 80%. Die CO₂-Selektivität war maximal (50-60%) bei Temperaturen um 650°C, was in etwa den thermodynamischen Berechnungen entspricht (für Methan siehe Abbildung 31 links).

Bezüglich der Nebenproduktbildung bei höherwertigen Kohlenwasserstoffen ist eine genauere Betrachtung der Produktgaszusammensetzungen des Iso-Oktanreformierens zwischen 400°C und 700°C lohnenswert. So wurden beispielsweise bei 400°C 0,1Vol% CO₂, 0,25Vol% H₂, 0,007Vol% CH₄, 0,002Vol% C₂H₆, 1,02Vol% Iso-Oktan sowie Wasser und Stickstoff gemessen. Außer nicht quantifizierbaren Mengen an Butan wurden keine anderen Substanzen detektiert. Bei 700°C bestand das Produktgas von Iso-Oktan aus 9,7Vol% CO, 4,2Vol% CO₂, 0,6Vol% CH₄, 33,9 Vol% H₂, 0,003Vol% C₄H₁₀ und Wasser sowie Stickstoff. Wieder wurden keine weiteren Substanzen beobachtet. Dies entspricht dem generellen Trend in allen Versuchen. Außer den Produkten Methan, Ethan und Butan wurden keine weiteren Fragmente am Rhodium-Katalysator beobachtet.

Größere Unterschiede zeigen sich bei den maximalen Werten der TOF. Der maximale Wert sinkt mit länger werdenden Kohlenwasserstoffen. Bei Methan beträgt er noch 3,7mol/(mols), bei Propan 1,4mol/(mols) und bei Iso-Oktan lediglich noch 0,8mol/(mols). Bei Hexadekan (siehe unten, Abbildung 39) wird sogar nur eine maximale TOF von 0,2mol/(mols) gemessen. Wie eingangs erwähnt, konnte ausschließlich bei der Reformierung von Hexadekan eine eindeutige Katalysatordeaktivierung im Verlauf der Zeit beobachtet werden, siehe Abbildung 39.

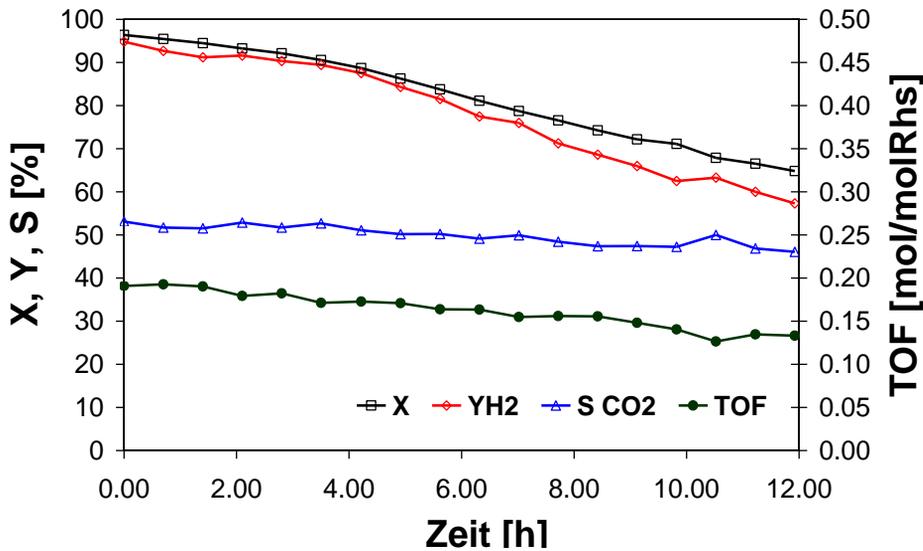


Abbildung 39: Dampfreformierungsergebnisse von Hexadekan an Rh/Al₂O₃ bei 700°C, einem S/C-Verhältnis von 4 und einer GHSV von 48.000h⁻¹

Der Hexadekanumsatz sank von 95% auf 65%, wohingegen die Selektivität für CO₂ relativ konstant blieb, bei ca. 50%. Dieses Absinken des Umsatzes ist aufgrund der thermodynamischen Berechnungen vermutlich auf Rußbildung zurückzuführen. Für diese Erklärung spricht auch, dass die Katalysatoraktivität vollständig durch Regeneration der Reaktorfolien in einem Luftstrom von 11_N/min bei 750°C während einer Stunde wiederhergestellt werden konnte. Optische Begutachtung der Folien unterstützt die Annahme der Rußbildung. Kohlendioxid konnte während der Regeneration durch Rußabbrand messtechnisch nicht nachgewiesen werden.

Das Produktgas der Hexadekanreformierung bei 700°C bestand zu Beginn der Versuchsreihe aus 3,8Vol% CO, 4,4Vol% CO₂, 25,2 Vol% H₂, 0,07Vol% CH₄, 0,03Vol% C₂H₆, 0,02Vol% Hexadekan, nicht quantifizierbaren Spuren an Pentan, Hexan und Dekan sowie aus Wasser und Stickstoff. Wiederum wurden keine weiteren signifikanten Peaks oder Substanzen beobachtet. Ein Vergleich mit den Gleichgewichtsrechnungen zeigt, dass der Umsatz und die Produktgaszusammensetzung sehr nah am thermodynamischen Gleichgewicht liegen (siehe Tabelle 9).

Ein weiterer Vergleich der maximalen TOF zeigt für unverzweigte Alkane einen linearen Zusammenhang vom Reziprokwert der Anzahl der C-Atome im Brennstoffmolekül, siehe Abbildung 40 links. Verzweigte Moleküle wie zum Beispiel Iso-Oktan scheinen einfacher und schneller umgesetzt zu werden und zeigen dementsprechend eine höhere TOF. Dieser Zusammenhang wird deutlicher, wenn die TOF pro C-Atom eines Brennstoffmoleküls über dem Kehrwert der Anzahl der C-Atome aufgetragen wird, siehe Abbildung 40 rechts. Bei höheren Kohlenwasserstoffen scheinen die -CH Gruppen einfacher umgesetzt zu werden als die -CH₂-Gruppen.

Da die Experimente bei einem festen Wasserdampffluss und einem festen S/C-Verhältnis

		Thermodynamisch	Experimentell
X	[%]	100	96,4
N ₂	[Vol%]	39,76	42,26
H ₂ O	[Vol%]	26,22	24,14
H ₂	[Vol%]	24,08	25,23
Ruß	[Vol%]	1,68	-
CO	[Vol%]	2,94	3,80
CO ₂	[Vol%]	5,30	4,45
CH ₄	[Vol%]	0,013	0,071
C ₂ H ₆	[Vol%]	0,000	0,031
C ₁₆ H ₃₄	[Vol%]	0,000	0,020

Tabelle 9: Vergleich thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen mit experimentellen Daten für die Hexadekanreformierung bei 700°C, S/C = 4, GHSV = 48.000h⁻¹ an Rh/Al₂O₃

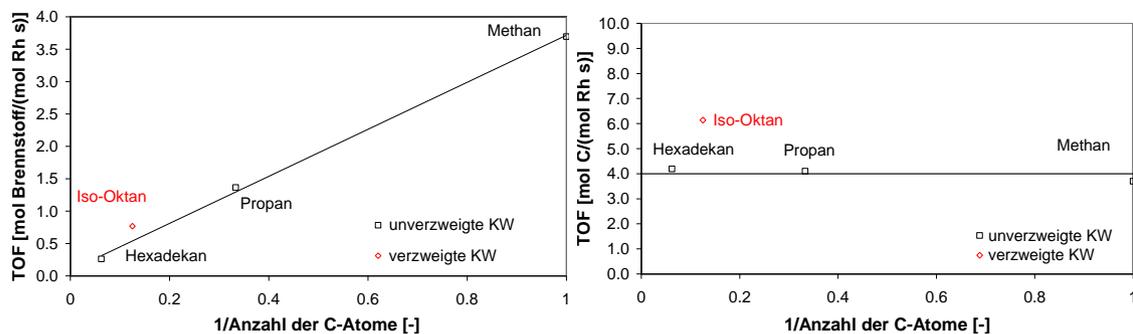


Abbildung 40: Dampfpreformierung von Kohlenwasserstoffen an Rh/Al₂O₃; TOF in Abhängigkeit des Kehrwertes der C-Atome im Brennstoff, linke Seite TOF des gesamten Brennstoffmoleküls und rechts TOF jedes einzelnen C-Atoms im Brennstoff

durchgeführt wurden, variiert der Partialdruck der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe mit der Anzahl der C-Atome. Rostrup-Nielsen [105] führte seine Experimente in der gleichen Art und Weise durch und schlug vor, dass die TOF um den Partialdruck der aktuellen Kohlenwasserstoffe korrigiert werden sollten. Durch eine solche Korrektur kam er zu dem Ergebnis, dass unverzweigte Paraffine mit steigender Anzahl an C-Atome leichter aktivierbar würden. Allerdings beinhaltet diese Korrektur die Annahme einer Kinetik erster Ordnung und keinerlei inhibierender Effekte. Weiterhin wurde in dessen Untersuchungen ein Nickelkatalysator verwendet. Da im vorliegenden Fall die Ordnung bezüglich der Hexadekan-Konzentration kleiner als 1 ist, siehe Kapitel 7.2.2, und außerdem bei Rhodium eine Inhibierung der Reaktion durch Wasserstoff vorliegt (siehe Kapitel 5.4, scheint diese Korrektur nicht zulässig zu sein.

Wang und Gorte [106] veröffentlichten unkorrigierte Ergebnisse für Ausbeute, Umsatz und TOF. Hierbei zeigte sich Methan ebenfalls als das am wenigsten aktive paraffinische Molekül. Bei höheren n-Alkanen waren die längeren Kohlenwasserstoffe die aktiveren Reaktanden.

Wang et al. nutzen das Katalysatorsystem Pd/Ce, was die Vergleichbarkeit erschwert.

Vernachlässigt man die Katalysatorabhängigkeiten, gibt es insoweit eine Übereinstimmung mit der Aussage von Rostrup-Nielsen, die besagt, dass Iso-Paraffine beim Dampfreformieren leichter umgesetzt werden als n-Alkane [105].

In Bezug auf das Reformieren von Aromaten besteht in der Literatur Einigkeit darüber, dass diese weniger aktivierbar sind als Paraffine [28, 106, 107]. Dies kann im vorliegenden Fall insoweit bestätigt werden als das Methylnaphtalin und Xylol die Reformierung von Modelldiesel erschweren (siehe Kapitel 8.1).

4.3 Rhodium-Katalysator auf Ceroxid-Trägerschicht

Bei diesem Katalysatorsystem wurden die Folien im Mittel mit jeweils 20mg CeO_2 und 2,8mg Rhodium beschichtet. Die Abweichungen betragen lediglich 5% bei der Trägerschicht und 15% bei der Katalysatormenge. Somit enthielt der Reaktor insgesamt wieder etwa 40mg Rhodium. Die Unterschiede in der Trägermenge wurden durch die unterschiedliche Viskosität des Sols verursacht.

4.3.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Hier werden wieder die Eigenschaften der Referenzfolien (direkt nach der Beschichtung) mit den bereits im Dampfreformierungsbetrieb eingesetzten, jedoch vorab regenerierten, Reaktorfolien mit maximaler Aktivität miteinander verglichen. In Abbildung 41 und Tabelle 10 sind REM-Aufnahmen einer mit Rh/ CeO_2 beschichteten Referenzfolie und einer Reaktorfolie ebenso wie die Ergebnisse der Physi- und Chemisorptionsmessungen dargestellt. Es zeigt sich an einigen Übergängen vom Kanalboden zu den -stegen eine gewisse Anhäufung von Trägermaterial. Ansonsten wirkt die Beschichtung jedoch homogen. Bei dem Ausschnitt der Reaktorfolie zeigt sich eine gewisse Veränderung, jedoch keine Risse oder Änderungen in der Schichtstruktur. Die BET-Oberfläche und die Oberflächenvergrößerung sind insgesamt niedriger als bei Al_2O_3 basiertem Katalysator trotz größerem Materialeinsatz. Bei den Re-

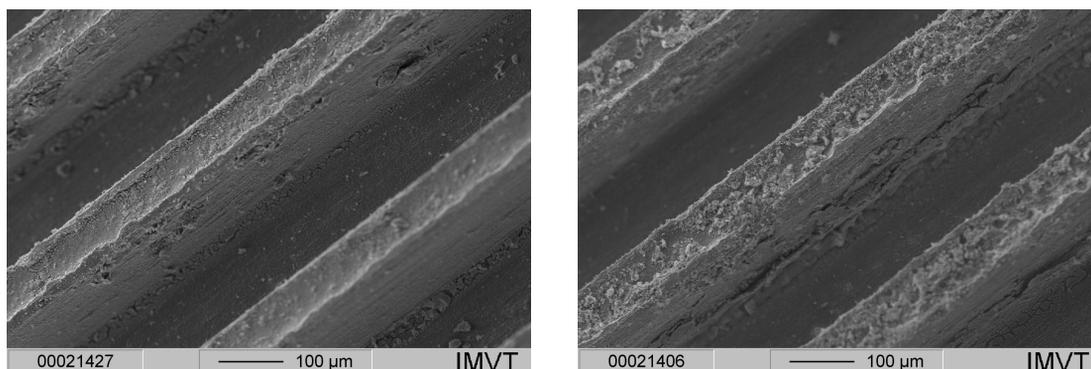


Abbildung 41: REM-Aufnahmen der Folien mit Rh/ CeO_2 -Beschichtung nach der Beschichtung (links) und nach Einsatz in der Reformierung (rechts)

	vor der Reformierung	nach der Reformierung
BET-Oberfläche [m ² /g]	24	12
Oberflächenvergrößerung [-]	74	38
Dispersion [%]	4,3	-*

* unterhalb der Detektionsgrenze

Tabelle 10: Katalysatoreigenschaften von Rh/CeO₂

aktionsfolien nimmt die Oberfläche ebenfalls auf die Hälfte der Werte der Referenzfolien ab. Ebenso sinkt die Dispersion unter die Detektionsgrenze.

In einem Stereomikroskop konnte beobachtet werden, dass etwa 10-20% der Oberfläche der Reaktorfolien mit Rußflocken bedeckt ist, wobei der Ruß eher auf den Stegen als in den Kanälen zu finden ist. Dies ist ein Indiz dafür, dass ein gewisser Anteil des Katalysators auf den Stegen zugänglich ist. Ein genauerer Blick in die Kanäle, siehe Abbildung 42, bestätigt, dass die Beschichtung sowohl bei der Referenz- als auch der Reaktorfolie gut haftet und homogen ist. Auf dem Kanalboden der Reaktorfolie finden sich kleine diffuse Flocken, vermutlich Ruß. Bei weiterer Vergrößerung, siehe Abbildung 42c) des Kanalbodens der Reaktorfolie wird die feine Verteilung und teilweise geringe Größe dieser Flocken deutlich.

Krummenacher et al. haben bei Versuchen zur Wasserstofferzeugung aus Hexadekan und Diesel ebenfalls geringe Mengen Kohlenstoff auf ihrem Rhodiumkatalysator gefunden. Sie beobachteten allerdings keinerlei Deaktivierung bei der Wasserstofferzeugung und nahmen somit an, dass diese geringe Rußmenge die Reaktion von Olefinen zu Acetylen und Aromaten, was zu einer deutlichen Rußbildung führen würde, unterbindet [32]. Wie im folgenden Kapitel erläutert wird, zeigt das Rh/CeO₂ eine erhebliche bessere Stabilität unter Reaktionsbedingungen, und die Bildung geringer Mengen an Ruß scheint im konkreten Fall die Wasserstofferzeugung nicht zu beeinträchtigen.

In den Schlißbildern (Abbildung 43) der mit Rh/CeO₂ beschichteten Kanäle zeigt sich eine weitgehend homogene Beschichtung vor allem im Bereich der Böden, sowohl bei der Referenz- als auch der Reaktorfolie. Abweichungen finden sich bei der Referenzfolie nur rechts im Bild an der oberen Kanalwand. Bei der Reaktorfolie sind direkt über der Katalysatorschicht im Einbettungsharz diffuse Schatten zu sehen, die auf Rußflocken hindeuten könnten (in Abbildung 43 im rechten Bild mit Kreisen gekennzeichnet).

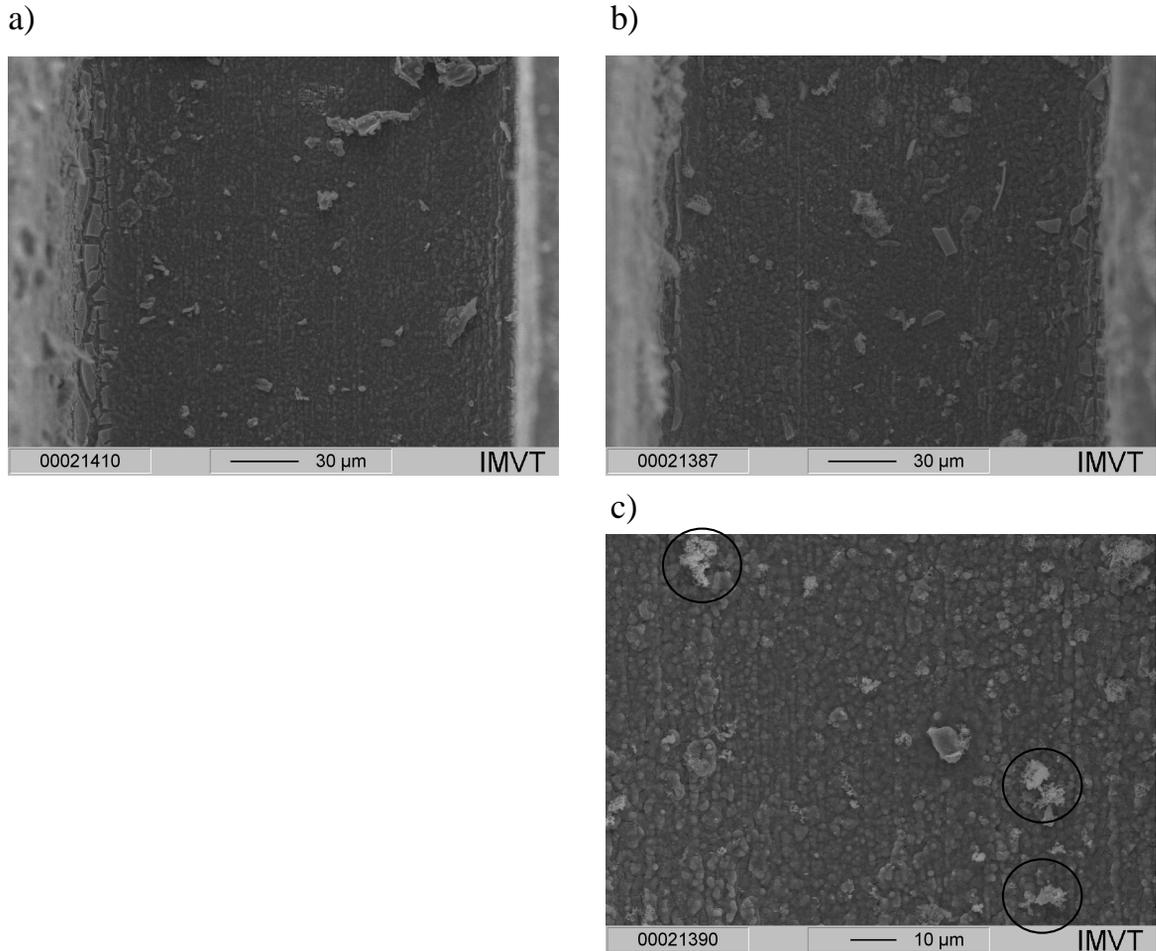


Abbildung 42: REM-Aufnahmen der mit Rh/CeO₂ beschichteten Kanalböden a) einer Referenzfolie, b) und c) einer Reaktorfolie mit unterschiedlichen Vergrößerungen; bei den eingekreisten Objekten handelt es sich um Rußflocken

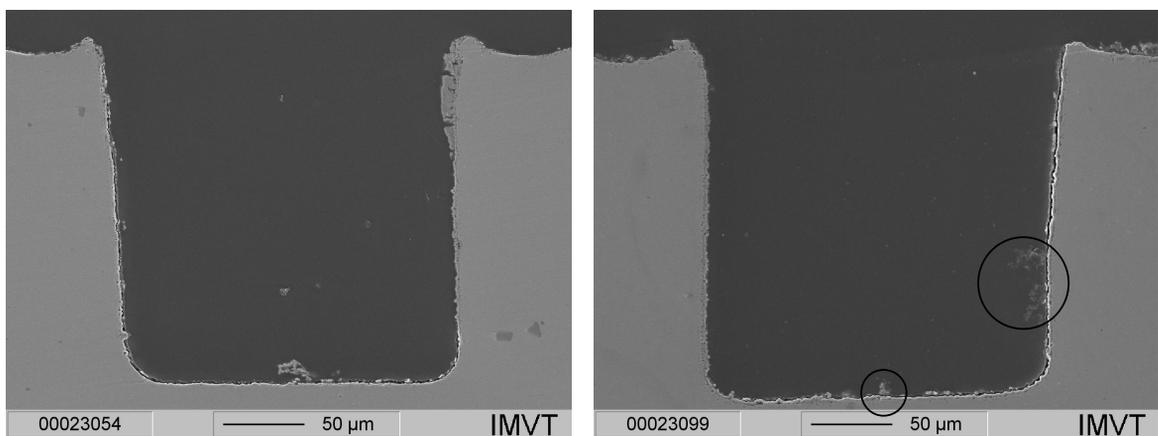


Abbildung 43: REM-Aufnahmen eines Schnitts durch einen Mikrokanal einer mit Rh/CeO₂ beschichteten Referenzfolie (links) und einer Reaktorfolie (rechts)

4.3.2 Reformierungsverhalten

Bei den mit Rh/CeO₂ beschichteten Folien wurden zunächst die Betriebsbedingungen des Rh/Al₂O₃-Systems übernommen. Bei 750°C wurden mit CeO₂ beschichtete Folien ohne Rhodium auf Blindaktivität untersucht. Es konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Dementsprechend ist CeO₂ ohne den Rhodiumkatalysator nicht für die Reformierung katalytisch aktiv.

Die Ergebnisse zur Reformierung von Methan, Propan und Hexadekan sind in Abbildung 44 dargestellt. Alle drei Substanzen werden bei 700°C nahezu vollständig umgesetzt, weshalb für den Rh/CeO₂-Katalysator im weiteren Verlauf 700°C als Standardtemperatur gewählt wurde. Zwischen den Werten, die während des Aufheizens und des Abkühlens bei den entsprechenden Temperaturen genommen wurden, lässt sich keine Katalysatordeaktivierung erkennen.

Bezüglich der Nebenprodukte soll auch hier auf die genaue Zusammensetzung des Produktgases von Hexadekan eingegangen werden. Bei 400°C wurden 49,3Vol% Wasserdampf, 0,7Vol% Hexadekan, der Rest Stickstoff und lediglich Spuren an Wasserstoff bestimmt. Bei 700°C wurden 26,2Vol% Wasserstoff, 4,1Vol% CO₂, 4,4Vol% CO, 24,0Vol% Wasserdampf, 0,13Vol% CH₄, 0,05Vol% C₂H₆ und 0,02Vol% Hexadekan und der Rest Stickstoff gemessen. In beiden Fällen wurden keine weiteren unbekannt Substanzen oder Peaks im Reformat beobachtet. Somit treten im Vergleich zum Rh/Al₂O₃-System deutlich weniger Nebenprodukte mit größerer Kettenlänge auf. Das größte Molekül ist Ethan. Auch die Methan-Selektivität ist geringer als beim Rh/Al₂O₃-Katalysator.

Der Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit den Produktkonzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht ist in Abbildung 45 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die experimentellen Ergebnisse sich mit steigender Temperatur der Gleichgewichtszusammensetzung nähern. Der Rußanteil (hier C), der sich gemäß der Gleichgewichtsbedingungen bilden sollte, ist im Diagramm mit aufgenommen, konnte bei den Experimenten nicht bestimmt und dementsprechend weder bestätigt noch widerlegt werden.

Vergleicht man die Maximalwerte der TOF auf Rh/CeO₂ bei Methan 4,6mol/(molRh_s), Propan 1,7mol/(molRh_s) und Hexadekan 0,27mol/(molRh_s) ist wieder eine deutliche Abnahme hin zu höheren Kohlenwasserstoffen zu beobachten. Dies wird in einer Auftragung der maximalen TOF-Werte über dem Kehrwert der Anzahl der C-Atome im Brennstoffmolekül, siehe Abbildung 46 links, deutlich. Wird die TOF der eigenen Messungen nicht für jedes Brennstoffmolekül sondern für jedes im Brennstoff enthaltene C-Atom berechnet, wird sichtbar, dass die Umsetzung jedes C-Atoms unabhängig von der Kettenlänge des Moleküls in etwa gleich lang dauert. Dieses Phänomen wurde auch für das Katalysatorsystem Rh/Al₂O₃ beobachtet und dort mit Angaben aus der Literatur verglichen, siehe Kapitel 4.2.2. Für die Bestimmung der Signifikanz dieser Aussage wurde wieder eine Fehlerabschätzung durchgeführt und es zeigte sich, dass der Fehler für den Umsatz kleiner als 3% und für die TOF kleiner als 5% ist.

In Abbildung 47 ist die Hexadekanreformierung in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt. Während

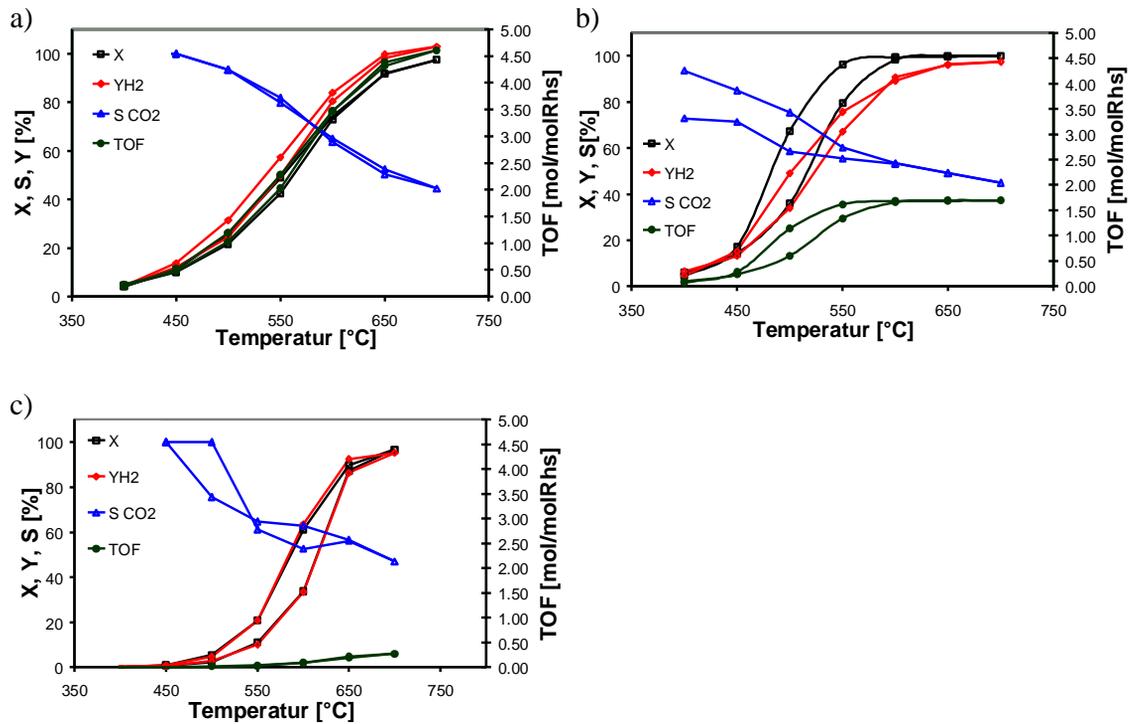


Abbildung 44: Dampfpreformierungsergebnisse an Rh/CeO_2 von a) Methan, b) Propan und c) Hexadekan in Abhängigkeit von der Temperatur, bei einem S/C-Verhältnis von 4 und einer GHSV von $33.000\text{-}54.000\text{h}^{-1}$

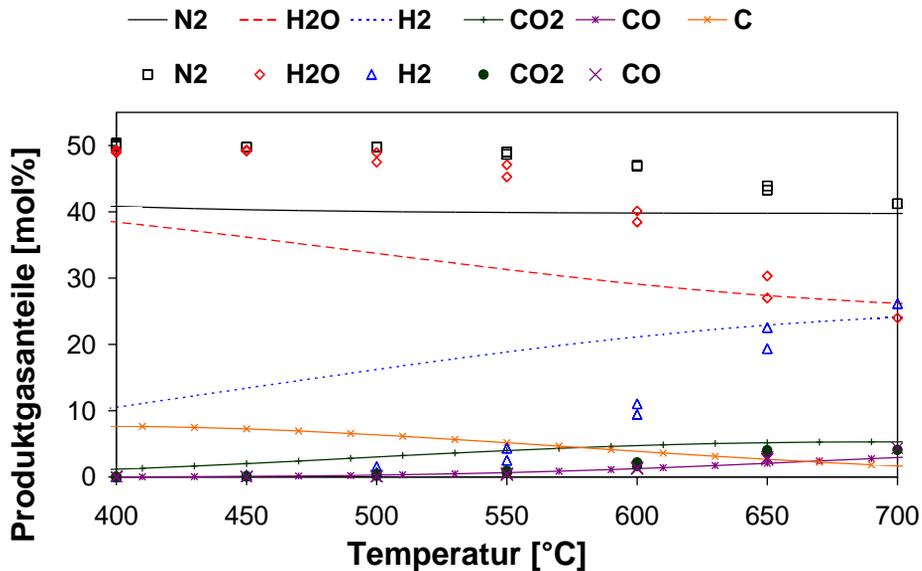


Abbildung 45: Vergleich der experimentellen Hexadekanreformierung und thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration an Rh/CeO_2 von bei Temperaturen von 400-700 °C, bei einem S/C-Verhältnis von 4 und einer GHSV von $33.000\text{-}48.000\text{h}^{-1}$

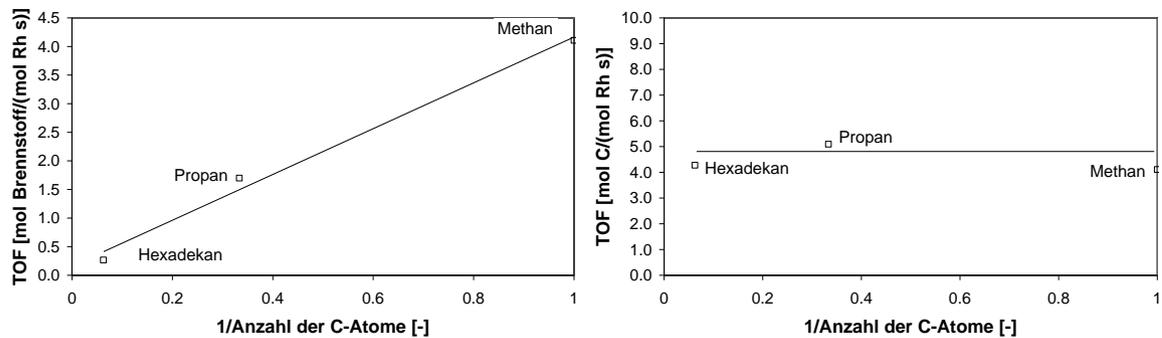


Abbildung 46: Dampfreformierung von Paraffinen an Rh/CeO₂; Turnover Frequency in Abhängigkeit des Kehrwertes Der C-Atome im Brennstoff, linke Seite TOF des gesamten Brennstoffmoleküls und rechts TOF jedes einzelnen C-Atoms im Brennstoff

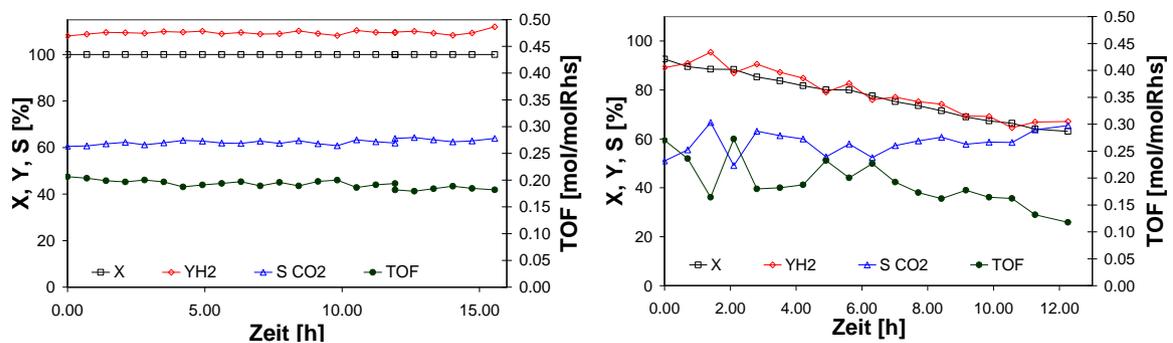


Abbildung 47: Dampfreformierungsergebnisse von Hexadekan an Rh/CeO₂ bei 700°C (links) und 645°C (rechts), bei einem S/C-Verhältnis von 4 und einer GHSV von 48.000 bzw. 45.000h⁻¹

des Versuchsverlaufs zeigte sich keinerlei Katalysatordeaktivierung hinsichtlich des Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität bei einer Reaktionstemperatur von 700°C. Lediglich die TOF sank innerhalb dieses Versuchs von 0,21mol/(molRhs) auf 0,18mol/(molRhs) ab. Dies ist jedoch auf eine Drift in der Hexadekandosierung zurückzuführen. Wird die Reformierung hingegen bei 645°C durchgeführt, zeigt sich eine Abnahme des Hexadekanumsatzes von 93% auf 63% innerhalb von 12h. Die Wasserstoffausbeute sank in diesem Fall von 91% auf 67% und die TOF von 0,27mol/(molRhs) auf 0,12mol/(molRhs). Diese Deaktivierung war grundsätzlich reversibel. Die Ausgangsaktivität konnte immer durch Regeneration mit Luft bei 750°C wiederhergestellt werden.

4.4 Vergleich der Katalysatorsysteme

In Anlehnung an die Reformierbeispiele der Mikroverfahrenstechnik aus der Literatur (Kapitel 2.4.3) wurde zunächst das Katalysatorsystem Rhodium auf Aluminiumoxid gewählt. Aufgrund der mangelnden Langzeitstabilität dieses Katalysatorsystems und der beobachteten Umstrukturierung der Oberfläche der Trägerschicht zum Erreichen einer hohen Reformierungsaktivität, wurde das Trägermaterial variiert. Hier bat sich Ceroxid an, da es gemäß

	Umsatz X [%]	Wasserstoffausbeute Y_{H_2} [%]	CO ₂ -Selektivität S_{CO_2} [%]	Turnover Frequency TOF [mol _{BS} /mol _{Rh} ·s]
Rh/Al₂O₃				
Methan	98,7	92,6	52,4	3,7
Propan	99,9	89,5	54,4	1,4
Hexadekan	96,4*	94,8*	53,1*	0,2*
* bevor signifikante Deaktivierung auftrat				
Rh/CeO₂				
Methan	97,6	102,9	44,5	4,6
Propan	100,0	97,5	44,9	1,7
Hexadekan	100,0	108,0	60,5	0,27

Tabelle 11: Ergebnisse Dampfreformierung von Methan, Propan und Hexadekan auf Rh/Al₂O₃ und Rh/CeO₂ als Katalysatorsystem; 700°C, S/C 4, GHSV 50.000h⁻¹

Kramarz et al. [36] eine sauerstoffleitende Funktion hat und somit zur Stabilisierung beiträgt. Der Vergleich der beiden Katalysatorsysteme zeigt, dass die Trägerschicht vor allem auf die Langzeitstabilität des Katalysators einen großen Einfluss hat, obwohl beide eine Abnahme der Oberfläche und der Dispersion nach ersten Versuchen aufweisen.

Da bei niedrigeren Temperaturen die Neigung zur Rußbildung thermodynamisch gesehen größer ist als bei höheren Temperaturen, siehe Abbildung 31 rechts, kann man aus dem Vergleich von Abbildung 39 und 47 schlussfolgern, dass der Rh/CeO₂ eine geringere Neigung zur Rußbildung aufweist als das Rh/Al₂O₃-System. Das gleiche Ausmaß an Deaktivierung wie beim Al₂O₃-Katalysator wird bei Rh/CeO₂ nur bei niedrigerer Temperatur erreicht. Das System Rh/CeO₂ ist robuster gegenüber Betriebsstörungen wie zum Beispiel dem Ausfall der Wasserdampfdosierung. Die mit Rh/Al₂O₃ beschichteten Folien verrußten in einem solchen Fall so stark, dass sie auch bei höheren Temperaturen nicht mehr regeneriert werden konnten und sich keinerlei Reformierungsaktivität mehr zeigte. Beim Ceroxidsystem war eine normale, kurze Regeneration völlig ausreichend, um die Ausgangsaktivität komplett wiederherzustellen.

Aus Tabelle 11 wird deutlich, dass bei beiden Systemen bei allen Brennstoffen ein hoher Umsatz erreicht wurde. Lediglich in Bezug auf die Selektivität für CO₂ lässt sich keine definitive Aussage machen. Bei der TOF (Fehler kleiner als 5%) weist das Rh/CeO₂-System höhere Werte auf, wobei der gleiche lineare Trend zu niedrigeren Werten bei höheren Alkanen, sowie eine konstante Umsatzgeschwindigkeit pro C-Einheit im Brennstoff beobachtet wurde. (Vergleiche Abbildung 40 mit 46.) Ferner können bei der Wasserstoffausbeute an Rh/CeO₂ sogar Werte über 100% erreicht werden, was damit zu erklären ist, dass Wasserstoff aus dem Reaktionspartner Wasser stammt.

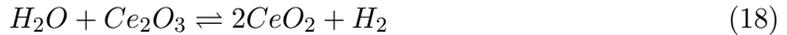
Quelle	Aktivität [mol _{BS} /(g _{Kat} ·h)]	Edukt	Katalysatorsystem	Reaktortyp
Patel et al. [108]	0,0036 - 0,036	Hexadekan	Rh/Al ₂ O ₃	Millikanäle (Monolith)
Wang et Gorte [106]	1·10 ⁻⁴ - 6·10 ⁻³	Hexan Cyclohexan Toluol	Pt,Pd/CeO ₂ ,Al ₂ O ₃	konv. Festbett- reaktor
Rostrup-Nielsen [105]	0,7 - 200	Ethan	Ni/MgAl ₂ O ₄ ,Al ₂ O ₃	Millikanäle H ₂ zudosiert
Twigg [20]	0,5 - 2	Methan	Nickel/Support	konv. Festbett- reaktor
Experimente	0,98	Methan	Rh/CeO ₂ ,Al ₂ O ₃	Mikroreaktor
	0,12	Hexadekan	Rh/CeO ₂ ,Al ₂ O ₃	Mikroreaktor

Tabelle 12: Vergleich der experimentell ermittelten Aktivitätswerte der Reformierung mit denen aus der Literatur

Vergleicht man die TOF mit Aktivitätswerten aus der Literatur [20, 105, 106, 108] müssen diese Werte umgerechnet werden in die Einheit mol_{BSzerst}/(g_{Kat}·h). Da bei den verwendeten Quellen nicht die aktiven Katalysatormengen z.B. durch Chemisorption bestimmt wurden, muss davon ausgegangen werden, dass jeweils die gesamte Katalysatormenge (inklusive Trägermaterial) zur Berechnung herangezogen wurde. Die Tabelle 12 zeigt diesen Vergleich der Literaturdaten mit den hier experimentell bestimmten Werten. Es zeigt sich, dass die Methanreformierungsaktivität in der gleichen Größenordnung liegt wie bei Twigg [20]; die Aktivitätswerte für die Hexadekanreformierung eine Größenordnung über den maximalen Werten von Patel et al. [108] liegen.

Die Rolle des Trägermaterials in Systemen mit Edelmetallkatalysatoren wird in der Literatur bestätigt. Aluminiumoxid katalysiert die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, während Ceroxid für seine hohe Rußresistenz und seine Sauerstoffspeicher- und Abgabekapazitäten bekannt ist [109, 110]. Teilweise wird eine Trägerschicht aus Al₂O₃ sogar noch extra mit CeO₂ versetzt, um die Sauerstoffbindungskapazität zu erhöhen. Weitere Eigenschaften von Ceroxid sollen die Verbesserung der thermischen und strukturellen Stabilität, der Dispersion und der oxidativen Stabilisierung von Edelmetallkatalysatoren sein [111]. Bei einem Katalysatorsystem wie im Fall von Rh/CeO₂ lässt sich laut [103] keine klare Trennung mehr zwischen Trägerschicht und aktiver Komponente vornehmen, da das CeO₂ direkt an der Wassergas-konvertierungsreaktion und wahrscheinlich auch an der Reformierung beteiligt sein soll. Wasser wird an der Oberfläche zunächst dissoziiert und dann unter Aufnahme von Sauerstoff zu Wasserstoff reduziert [103, 112]. Bunluesin et al.[113] schlagen folgende Reaktionsgleichung

zur Sauerstoffspeicherung vor:



Dies würde die höhere Wasserstoffausbeute bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen auf dem Rh/CeO₂-System erklären.

Die Sauerstoffspeicherkapazität (Oxygen storage capacity, OSC) ist als die Sauerstoffmenge definiert, die sofort verfügbar ist. Gemessen wird dies in der Form von $\mu\text{mol}_{CO_2, gebildet} / \text{g}_{Probe}$ bei Beaufschlagung des Katalysatorsystems im 2-min-Takt alternierend mit Kohlenmonoxid oder Sauerstoff. Bei Bedrane et al. [114] wird diese OSC bei 400°C mit $257 \mu\text{mol}_{CO_2, gebildet} / \text{g}_{Probe}$ bei einem frischen Rh/CeO₂-System und mit $142 \mu\text{mol}_{CO_2, gebildet} / \text{g}_{Probe}$ für einen gealterten Rh/CeO₂-Katalysator angegeben. Ferner lässt sich eine maximale Sauerstoffspeicherkapazität (Oxygen storage complete capacity, OSCC) definieren, welche die insgesamt mögliche Menge an im Oxid gespeicherten Sauerstoff bezeichnet. Dabei wird die Probe bis zum Ende der CO₂-Entwicklung mit CO beaufschlagt.

Einen weiteren Hinweis auf die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der Katalysatorsysteme könnte im vorliegenden Fall auch die Energie-Dispersive-Röntgenspektroskopische Analyse (EDX) geben. Bei einer Eindringtiefe von etwa 1 μm wurden die Beschichtungen exemplarisch auf ihre Elemente untersucht, siehe Anhang A.2. Hierbei wurden neben den zu erwartenden Substanzen wie Rhodium, Aluminium bzw. Cer mitunter auch sehr hohe Chromanteile gemessen. Diese lagen bei dem Rh/Al₂O₃-System sogar noch deutlich höher (30-45Ma%) als bei Rh/CeO₂ (5-26Ma%). Arbeiten von Enger et al. zur partiellen Oxidation von Methan an identischen Rh/Al₂O₃-Schichten auf 1.4958, führen zu der Annahme, dass der Rhodiumkatalysator durch Chromausblühungen verändert wird und so die Aktivität negativ beeinflusst [115]. Dementsprechend wäre ein größerer Einfluss bei dem Rh/Al₂O₃-System aufgrund des höheren Chromanteils in der Oberfläche als bei dem Rh/CeO₂-System zu erwarten, was mit den Beobachtungen der niedrigeren Aktivität übereinstimmen würde.

5 Reaktionsbedingungen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz und die Produktzusammensetzung untersucht. Die gemessenen und wiedergegebenen Umsatzgrade und Produktgaskonzentrationen werden ferner in der Modellierung der Reformierung im daran anschließenden Kapitel verwendet.

Diese Untersuchungen wurden mit dem Katalysatorsystem Rh/CeO₂ durchgeführt, da dieses deutlich stabiler ist und keine Deaktivierung berücksichtigt werden muss. Zur Sicherheit wurde vor Beginn jeder Versuchsreihe der Katalysator regeneriert, um die maximale Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Es gelten auch hier die abgeschätzten Fehlerwerte für den Umsatz von kleiner 3% und für die Selektivität von CO₂ ebenso wie die Wasserstoffausbeute kleiner 1%. Als Brennstoff wurde die Dieselmotorsubstanz Hexadecan verwendet.

5.1 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde anhand eines Zyklus von Aufheizen 400-700°C und Abkühlens 700-400°C auf dem Katalysator überprüft. Bereits in Abbildung 44 c) auf Seite 72 wurde das Ergebnis dargestellt. Unter Berücksichtigung der Dosierungsschwankungen von Hexadecan und Wasserdampf ist keine Veränderung der Aktivität im Versuchsverlauf zu erkennen. Es wird deutlich, dass mit steigender Reaktortemperatur der Umsatz steigt, was durch die endotherme Reformierungsreaktion bedingt ist und die mit steigender Temperatur höhere Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Die Umsatzkurve zeigt einen typischen s-förmigen Verlauf, was für die Konkurrenz aus Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit bei annähernd vollem Umsatz spricht. Die Bildung von Kohlendioxid ist ein Zeichen für den Ablauf der Wassergaskonvertierungsreaktion. Zu erkennen ist, dass S_{CO_2} bei höheren Temperaturen abnimmt. Ursache hierfür ist der exotherme Reaktionsverlauf hin zu den Produkten Kohlendioxid und Wasserstoff, so dass nach dem Prinzip von Le Chatelier das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen weiter auf der Eduktseite liegt und somit mehr Kohlenmonoxid im Reformat gemessen wird.

5.2 Einfluss der Eduktzusammensetzung

Die Eduktzusammensetzung kann durch das Verhältnis von Wasserdampf zu Brennstoff variiert werden. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: entweder der Brennstofffluss wird konstant gehalten, während der Wasserdampfstrom angepasst wird oder umgekehrt. Der Gesamtgasstrom und somit die Verweilzeit wird durch den Ausgleich mit dem Trägergasstrom konstant gehalten. Abbildung 48 zeigt den Einfluss der S/C-Variation mittels des Dampfstroms auf den Umsatz (linkes Diagramm) und auf die CO₂-Selektivität (rechts). Bezogen auf den Hexadecanumsatz scheint die Dampfmenge keinen deutlich erkennbaren Einfluss zu haben, während die S_{CO_2} mit steigendem Wasserdampfanteil zunimmt, da sich die Gleichgewichtslage der WGS-Reaktion ändert. Wird die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung

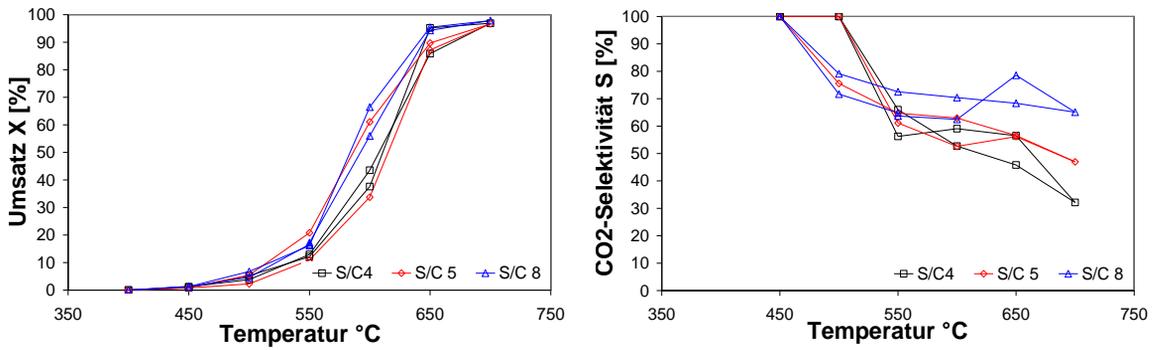


Abbildung 48: Ergebnisse der Hexadekanreformierung an Rh/CeO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und S/C-Verhältnissen 4, 5 und 8, eingestellt durch Variation des Wasserdampfstromes

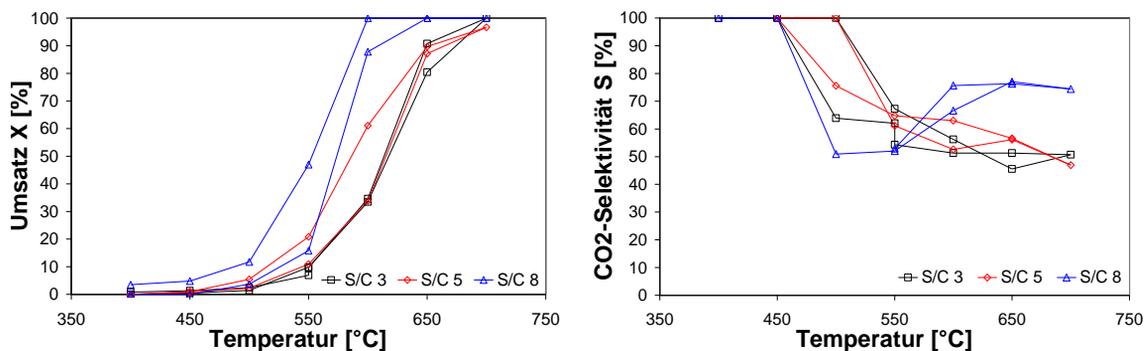


Abbildung 49: Ergebnisse der Hexadekanreformierung an Rh/CeO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und S/C-Verhältnissen 4, 5 und 8, eingestellt durch Variation des Hexadekanstromes

aus der Produktgaszusammensetzung unter Vernachlässigung weiterer Reformierung (Reste an Hexadekan werden inert behandelt) berechnet, so ergibt sich, dass in allen Versuchen die Gleichgewichtskonzentration von CO₂ nicht vollständig erreicht wird. Besonders deutlich ist dies für ein S/C-Verhältnis von 8.

In Abbildung 49 sind die Ergebnisse der S/C-Variation über den Brennstoffstrom dargestellt. Ein niedrigeres S/C-Verhältnis entspricht in diesem Fall einer höheren Brennstoffmenge. Es wird ebenfalls eine Beeinflussung des Wassergaskonvertierungsgleichgewichts deutlich. S_{CO_2} ist bei weniger Brennstoff und niedriger Temperatur höher, da das Gleichgewicht stärker auf der Seite von CO₂ und H₂ liegt. Mit fallendem S/C-Verhältnis steigt die Katalysatorbelastung, die einen direkten Einfluss auf den Umsatz hat. Je niedriger der Brennstoffstrom (d.h. je höher das S/C-Verhältnis) desto vollständiger die Umsetzung.

5.3 Einfluss der Verweilzeit

Die Verweilzeit wurde variiert durch Anpassung des Gesamtstromes unter Beibehaltung der Eduktzusammensetzung. Durch Variation der Verweilzeit kommt es wieder zu einer Änderung

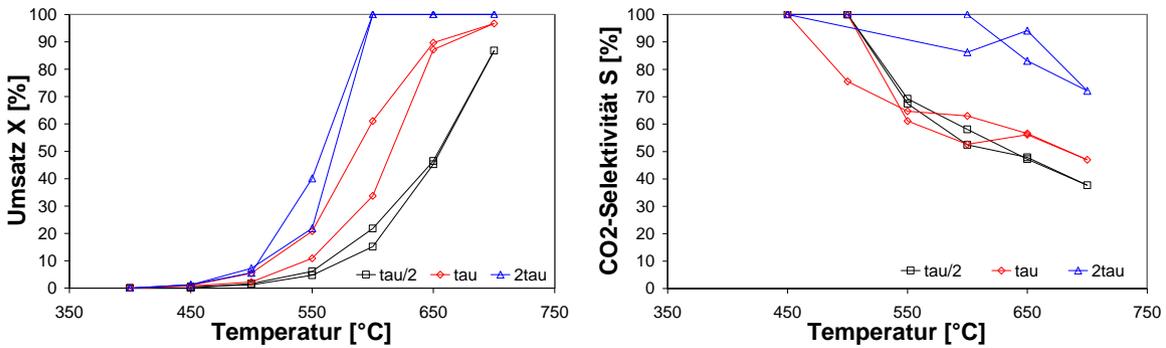


Abbildung 50: Ergebnisse der Hexadekanreformierung an Rh/CeO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten $\tau/2=38-55\text{ms}$, $\tau=75-110\text{ms}$ und $2\cdot\tau=150-220\text{ms}$

der Katalysatorbelastung, d.h. je kürzer die Verweilzeit im Reaktor ist, desto mehr Brennstoffmoleküle müssen pro aktivem Rhodiumzentrum und Sekunde umgesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 dargestellt und zeigen deutlich, dass bei einer höheren Verweilzeit ($2\cdot\tau$) und bei hohen Temperaturen genug Zeit zur vollständigen C₁₆H₃₄-Zersetzung ist. D.h. bei Verdopplung der Verweilzeit z.B. bei 550°C verdoppelt sich der Umsatz von 20% auf 40% (Mittelwerte aus Aufheiz- und Abkühlkurve). Hingegen sinkt bei Halbierung der Verweilzeit der Umsatz z.B. bei 600°C von 45% auf etwa 20%. Bei der Selektivität für CO₂ ist zu erkennen, dass diese bei Verringerung der Verweilzeit deutlich abnimmt, was auf eine mäßige WGS-Aktivität des Rhodiumkatalysators schließen lässt. Die TOF steigt bei 700°C (vollständiger Umsatz in allen drei Fällen) von 0,17mol/(mols) bei einer Verweilzeit von $2\cdot\tau=151\text{ms}$ über 0,27mol/(mols) bei einer mittleren Verweilzeit ($\tau=75\text{ms}$) auf 0,57mol/(mols) bei $\tau/2=38\text{ms}$ aufgrund des steigenden Hexadekanstroms.

5.4 Einfluss der Produkte

Da im Reformat vor allem Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in größeren Anteilen gemessen wurden und niedere Kohlenwasserstoffe lediglich in geringen Mengen oder sogar nur in Spuren zu beobachten waren, wurde ausschließlich der Einfluss der drei Stoffe H₂, CO₂ und CO auf den Umsatz und die Selektivität untersucht. Hierzu wurden bei Standardbedingungen für die Edukte ($S/C=4$, $\tau=75-110\text{ms}$ und Temperaturen zwischen 400°C und 700°C) die Produkte unter Konstanthaltung des Gesamtstromes (und damit der Verweilzeit) zudosiert.

Bei der **Wasserstoffzudosierung** sind in Abbildung 51 der Übersichtlichkeit halber lediglich die Aufheizkurven dargestellt. Bei hoher Zudosierung von Wasserstoff (30%) zeigt sich deutlich ein inhibierender Einfluss des Wasserstoffs auf den Umsatz. Hexadekan und Wasserstoff scheinen um die gleichen Adsorptionsplätze zu konkurrieren. Die geringe Auswirkung des Wasserstoffs auf die CO₂-Selektivität verdeutlicht erneut die verhältnismäßig schlechte Wassergaskonvertierungsaktivität des Rh/CeO₂-Systems.

Die **Zudosierung von Kohlendioxid sowie Kohlenmonoxid**, siehe Abbildungen 52 und

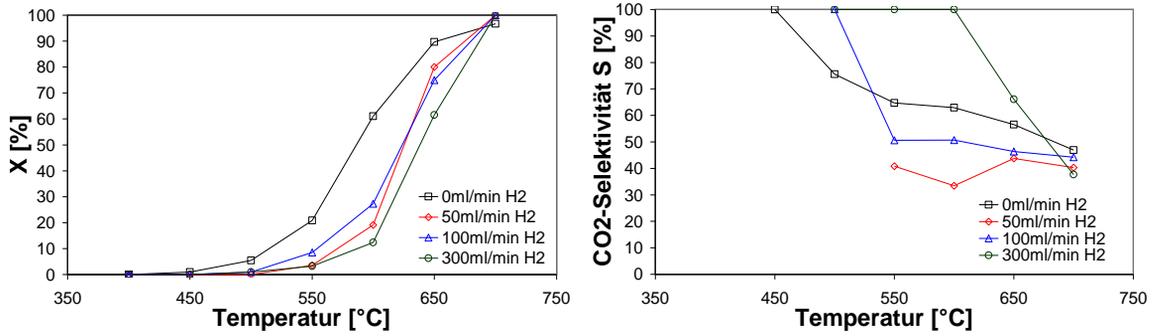


Abbildung 51: Ergebnisse der Hexadekanreformierung an Rh/CeO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und der Zudosierung unterschiedlicher Wasserstoffmengen

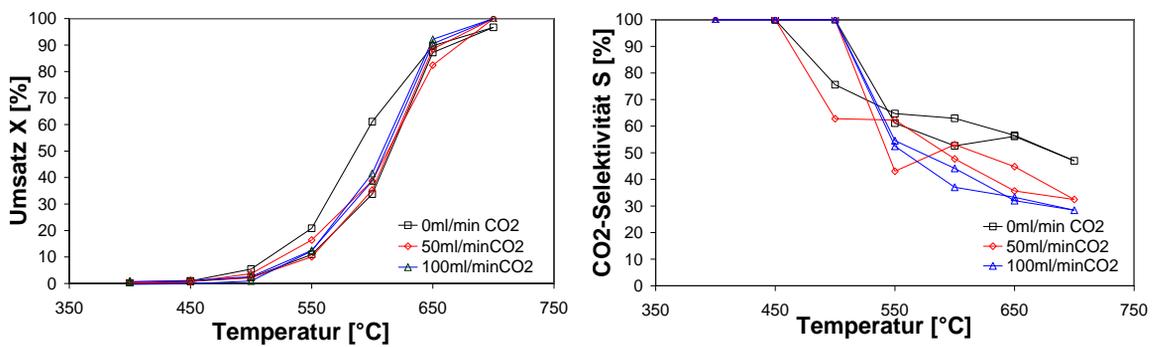


Abbildung 52: Ergebnisse der Hexadekanreformierung an Rh/CeO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und der Zudosierung unterschiedlicher CO_2 -Mengen, bei Selektivitätsberechnung wurde nur gebildetes CO_2 berücksichtigt

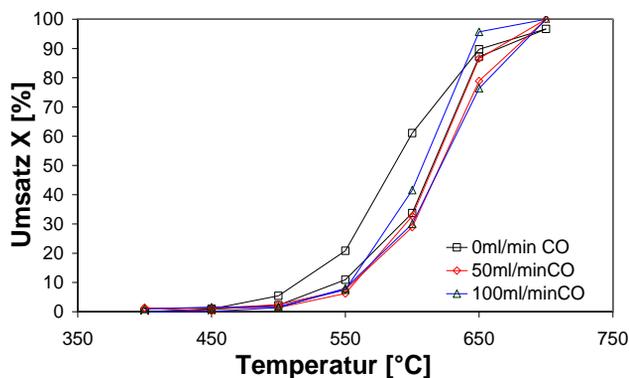


Abbildung 53: Ergebnisse der Hexadekanreformierung an Rh/CeO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und der Zudosierung unterschiedlicher CO -Mengen, CO_2 -Selektivität konnte nicht bestimmt werden.

53, lässt keinen eindeutigen Einfluss auf den Hexadekanumsatz erkennen. Die Anwesenheit von CO_2 führt zu einer mäßigen Verringerung der CO_2 -Selektivität, da es das Gleichgewicht der Wassergaskonvertierungsreaktion zur vermehrten CO - und Wasser-Bildung verschiebt (der Eingangskohlendioxidstrom wurde für die Berechnung S_{CO_2} abgezogen). Im Gegensatz zur

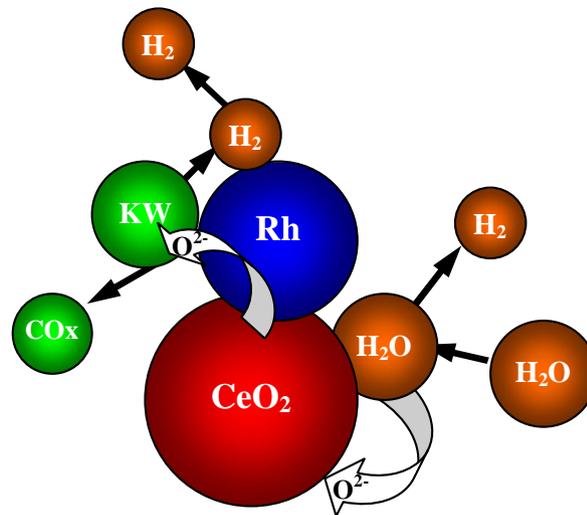


Abbildung 54: Vereinfachtes Schema des Ceroxid gestützten Sauerstofftransportes durch das katalytische System Rh/CeO₂, in Anlehnung an [103]

CO₂-Zudosierung, kann bei der CO-Zudosierung die CO₂- oder CO-Selektivität nicht berechnet werden, da die Detektion kleiner Mengen an CO bei geringen Temperaturen in Kombination mit merklicher Shift-Aktivität bei gleichzeitiger Volumenänderung durch Reformierung von Hexadekan zu ungenau ist. Die Differenzbildung der CO-Menge aus der Änderung der CO₂-Konzentration zur Berechnung des CO aus der Reformierung ist damit zu stark fehlerbehaftet.

5.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der Parametervariation zeigte sich, dass lediglich eine Veränderung der Katalysatorbelastung (durch Variation der Verweilzeit oder des Hexadekanstromes) oder eine Zudosierung von Wasserstoff einen Einfluss auf den Umsatz zu haben scheint. Somit zeigt sich für Wasserstoff ein inhibierender Effekt, jedoch nicht für Wasserdampf. Wasserdampf scheint somit nicht an den gleichen aktiven Zentren zu adsorbieren wie Hexadekan und Wasserstoff. Gemäß der Literatur [103, 111, 114] wird angenommen, dass der Wasserdampf auf dem Ceroxid adsorbiert und dissoziiert, während Hexadekan und Wasserstoff an den aktiven Zentren des Rhodiums adsorbiert zu werden scheinen. Es ergibt sich das in Abbildung 54 dargestellte globale Schema der Reformierungsreaktion. Ceroxid könnte offensichtlich, wie im vorherigen Kapitel bereits angedeutet, für die Bereitstellung von Sauerstoffatomen dienen.

6 Dynamisches Verhalten des Systemreaktors

Für den Betrieb eines Reformers in einem mobilen System sind schnelle Laständerungen sowie schnelle Temperaturerhöhungen (während der Startphase) gefordert. Hierbei muss sowohl der Katalysator stabil bleiben, als auch eine möglichst schnelle Anpassung des Reaktors an die Betriebsbedingungen erfolgen. Dieses Verhalten wird im Folgenden mit Hilfe des Systemreaktors untersucht, der durch die katalytische Verbrennung von Wasserstoff mit Luft beheizt wird (Wasserstoff repräsentiert das im System anfallende Brennstoffzellenabgas der Anode). Zu berücksichtigen ist, dass es sich um einen Versuchsreaktor handelt, der bezüglich des Wärmemanagements (vor allem der Wärmeverluste nach außen) noch nicht optimiert ist. Im Rahmen dieses Kapitels ist mit Produktgas jenes Gas aus dem Reformer zu verstehen, dass nach der Kondensation von Wasser und Hexadekan in der Massenspektrometereinheit CI-MS bestimmt wurde. Die Wasser-, die Hexadekan- und auch die Stickstoffanteile (im CI-MS nicht bestimmt) wurden in stationären Betriebsphasen parallel im Gaschromatographen ermittelt und dienen so der Kontrolle als auch der Ermittlung der Volumenänderung durch die Reaktion.

6.1 Trägheit der Anlage und der Analytik

Zur Beurteilung des dynamischen Verhaltens des Systemreaktors muss zunächst die Trägheit der Datenerfassung und der Analytik untersucht werden. Durch die Labviewsteuerung wurden ausgewählte Temperaturen alle 8s erfasst und Sollwertvorgaben werden ebenso schnell übernommen. Bei Änderungen von Gasströmen benötigte die Steuerung in Kombination mit dem Mass Flow Controller knapp 20s um den neuen Wert zu erreichen und zu halten. Das CI-MS maß die Produktgaskonzentrationen alle 3s mit akzeptablen Schwankungen (außer bei der Sauerstoffermittlung). Ferner hatten folgende Gegebenheiten einen großen Einfluss auf die notwendige Zeit zur Detektion einer Änderung:

- die bauliche Anordnung von Analytik und Reaktor
(Totzeit durch 3m Rohrleitungen und Kondensatfalle),
- die getrennte Wasserstoffdetektion im Sektorfeldmassenspektrometer,
bei der in einem Trockner die Feuchtigkeit auskondensiert wird
(Totzeit zwischen Air- und H-Sense durch Einbauten).

So muss für jede Substanz im Produktgas eine separate Laufzeit ermittelt werden, die sich aus Totzeit und der Zeit bis zum Ansprechen der jeweiligen Analytikkomponente zusammensetzt. Zur Ermittlung dieser individuellen Laufzeiten wurde im stationären Betrieb bei hohen Hexadekanumsätzen innerhalb von Sekundenbruchteilen vom Reaktor auf die Bypassleitung umgeschaltet, so dass eine drastische Änderung der entstehenden einzelnen Produktgasmengen erfolgte. In Abbildung 55 sind die Auswirkungen eines solchen Versuches dargestellt.

Im Mittel ergibt sich für Wasserstoff eine Laufzeit von 35s, für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid jeweils 25s bevor eine Änderung in der Analytik detektiert wird. Für Methan konnte keine Laufzeit ermittelt werden, da es nur in Spuren gemessen wurde.

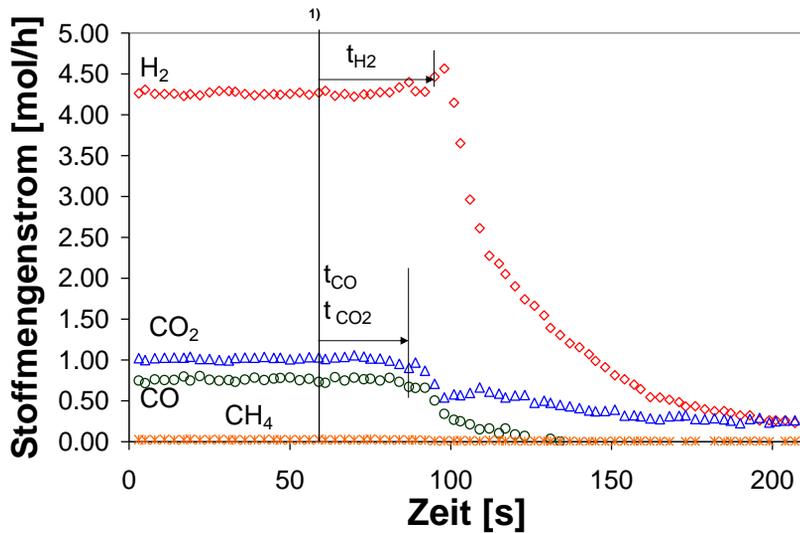


Abbildung 55: Bestimmung der Laufzeit der Komponenten für den Systemreaktor, bei der Hexadekanreformierung mit einem Wasserdampfstrom von $1,5\text{l}_N/\text{min}$, einem S/C-Verhältnis von etwa 4 und $0,5\text{l}_N/\text{min}$ Stickstoff; bei 1) erfolgte das Umschalten von Reaktor auf Bypass

6.2 Untersuchen des Aufheizverhaltens

Abbildung 56 zeigt den Aufheizvorgang des Systemreaktors in seinen unterschiedlichen Stadien. Wie bereits in Kapitel 3.6 diskutiert, musste wegen des Katalysatordesigns zunächst mit einer elektrischen Vorwärmung auf 200°C vorgeheizt werden. Nach Beobachten des Abfalls der Wasserstoffkonzentration im Abgas der Verbrennungspassage zum Zeitpunkt 1) wurde die elektrische Heizung abgestellt. Nach einer kurzen Verlangsamung der Aufheizkurve konnte jedoch eine Aufheizrate von etwa $17\text{K}/\text{min}$ erreicht werden; dabei wurden $3,5\text{l}_N/\text{min}$ Wasserstoff mit $10\text{l}_N/\text{min}$ Luft (entsprechend einem λ von 1,2) katalytisch verbrannt.

Zum Zeitpunkt 2) war neben der Ausleerung der Kondensatflasche, welche den entstehenden Wasserdampf abtrennt, ebenfalls eine Nachjustierung des Luftstromes notwendig. Der Luftstrom lag leicht über den $10\text{l}_N/\text{min}$ und dadurch wurde der Inertgasanteil im Verbrennungsstrom erhöht, so dass die Aufheizung leicht verlangsamt wurde und auch mehr Sauerstoff im Abgas enthalten war (aufgrund der starken Schwankung der Messwerte für Sauerstoff ist dies nicht in der Abbildung dargestellt). Zum Zeitpunkt 3) war erneut ein Ausleeren der Kondensatflasche nötig geworden, was wie zuvor kurzzeitig zu einer Schwankung bei den Wasserstoffmesswerten führte. Es ist zu erkennen, dass mit einem Wasserstoffstrom von $3,5\text{l}_N/\text{min}$ und einem λ von 1,2 nach 43min eine Reaktortemperatur von 650°C erreicht werden kann, welche bereits für hohe Umsätze bei der Hexadekanreformierung ausreicht. Nach 52min werden 700°C im Reaktor erreicht, was der bis dahin üblichen Reformierungstemperatur entspricht. In diesem Falle wurde jedoch der Reaktor weiter beheizt und die Reformierungsprodukte erst bei Erreichen von 840°C (Zeitpunkt 4) in den Systemreaktor geleitet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aufheizung der Reformierungsprodukte auf diese hohe Temperatur ebenso

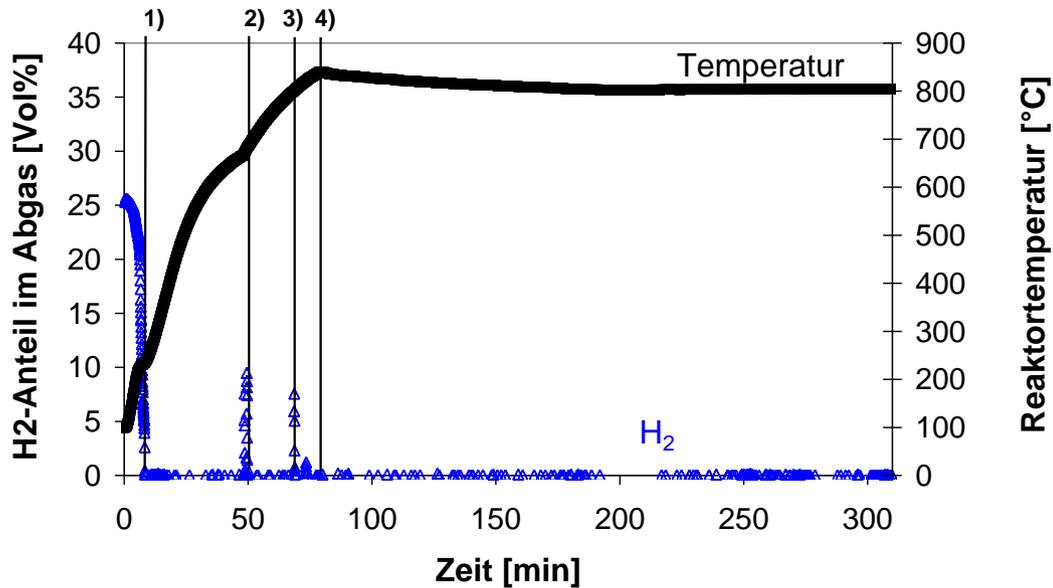


Abbildung 56: Reaktor-temperatur und Verbrennungsabgaszusammensetzung während des Aufheizprozesses durch die Verbrennung von $3,5\text{l}_N/\text{min}$ Wasserstoff mit einem λ von 1,2; Zeitpunkt 1) Abschalten der elektrischen Vorwärmung, 2) Ausleeren der Kondensationseinheit für das Abgas und Justierung des Luftstromes, 3) Erneutes Ausleeren der Kondensationseinheit, 4) Einschalten der Reformierungsedukte ($1,5\text{l}_N/\text{min}$ Wasserdampf; S/C 4; $1,5\text{l}_N/\text{min}$ Stickstoff)

wie die Bereitstellung der benötigten Reformierungsenthalpie zu einem langsamen Absinken der Reaktor-temperatur auf 804°C führt. Weitere Überlegungen zur Energiebilanz bei diesem Reaktor finden sich am Ende dieses Kapitels in Abschnitt 6.6.

6.3 Start sowie konstanter Betrieb der Reformierung

Beim Start aber auch beim Herunterfahren eines mobilen Energieerzeugungssystems mit Brennstoffzellen ist ein schnelles Ansprechverhalten der Reformierung wichtig und nach der Untersuchung des Aufheizprozesses ist auch der Beginn des Reformierungsprozesses und die Zeitdauer bis zum Erreichen eines konstanten Betriebs von Interesse.

Dementsprechend wurde nun das Eduktgas aus der Reformierungspassage nach der Wasser- und Hexadekankondensation mit Hilfe des CI-MS analysiert. Im Vergleich zu den in Abschnitt 6.2 verwendeten Versuchsbedingungen, die einer Verdreifachung des Gesamtvolumenstroms gegenüber dem Testreaktor bedeuten, wurde für alle folgenden Versuche ein geringerer Intergasstrom gewählt. Ein Stickstoffstrom von $0,5\text{l}_N/\text{min}$ erwies sich als günstig für die Dosierung des Hexadekans (weniger Auskühlung des Verdampfers). Die dadurch bedingte Partialdruckvariation hatte erwiesenermaßen keinen Einfluss auf den Umsatz, was über eine GC-Stichprobe überprüft wurde. Da es sich um einen katalysierten Prozess handelt und die modifizierte Verweilzeit (Eduktstrom pro Katalysatormasse) anstelle der hydrodynamischen

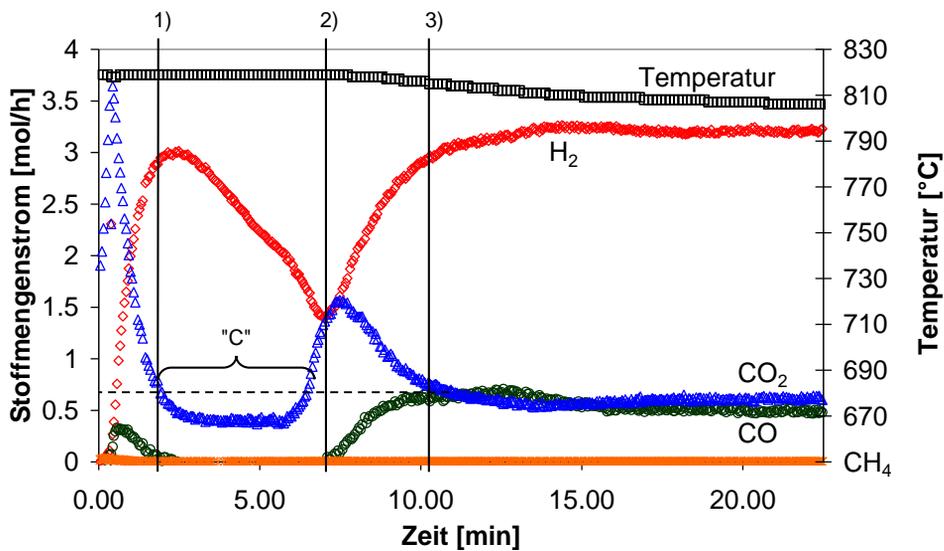


Abbildung 57: Anschalten der Hexadekan-Reformierung ($1,5\text{l}_N/\text{min}$ Wasserdampf, Hexadekan entsprechend einem S/C-Verhältnis von 4 und $0,5\text{l}_N/\text{min}$ N_2) bei bereits chemisch aufgeheiztem Systemreaktor (durch $3,5\text{l}_N/\text{min}$ H_2 mit Luft bei $\lambda = 1,2$); Bis zum Zeitpunkt 1) Total- und Partialoxidation, bis 2) Reduktion des Katalysators und aufgrund der C-Bilanz (gestrichelte Linie) Rußbildung („C“), bis 3) Rußabbrand („C“-Entfernung) und Anlaufen der Reformierung

Verweilzeit für den Umsatz maßgeblich ist, war ebenfalls ein gleichbleibender Umsatz zu erwarten, siehe auch Kapitel 7.3. Die Ergebnisse der Inbetriebnahme der Reformierpassage bei $T = 820^\circ\text{C}$ sind als Stoffmengenströme neben der Reaktortemperatur in Abbildung 57 dargestellt. Zum Zeitpunkt 0 wurde hier umgeschaltet und die Reformierungsprodukte begannen durch den Systemreaktor zu strömen.

Auffällig sind die gleich zu Beginn entstehenden Mengen an CO und CO_2 . Der Katalysator der Reformierungspassage wurde nach jedem Versuchstag regeneriert, um die gleiche Ausgangsaktivität des Katalysators zu gewährleisten. Wenn nun die Reformierungsgase auf den so oxidierten Katalysator treffen, ist zunächst noch Sauerstoff vorhanden, um die sehr schnelle vollständige und partielle Oxidation des Hexadekans ablaufen zu lassen. Hierbei wird der Katalysator zu einem gewissen Grad reduziert und neben CO_2 und CO entsteht kurzzeitig eine große Wasserstoffmenge, die mit zunehmenden Reduktionsgrad des Katalysators jedoch zwischen 2 und 7min stark absinkt und dann bis 10min wieder stark ansteigt. Dieser zweite Anstieg ist in Kombination mit dem Temperaturabfall auf das Anlaufen der Reformierungsreaktion zurückzuführen. Interessant ist das zweite Maximum des Kohlendioxids, das etwa mit dem lokalen Minimum des Wasserstoffs zusammenfällt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Umsetzung von Ruß, welcher in der Reduktionsphase gebildet wird. Betrachtet man, dass im Zeitraum von 2-7min deutlich weniger CO_2 und CO in Relation zu H_2 als im stationären Fall der Reformierung (ab 15min) gebildet wird, kann die Kohlenstoffbilanz nur durch Ruß geschlossen werden. Ob der CeO_2 -Träger für die Sauerstoffzufuhr bei der Umsetzung des

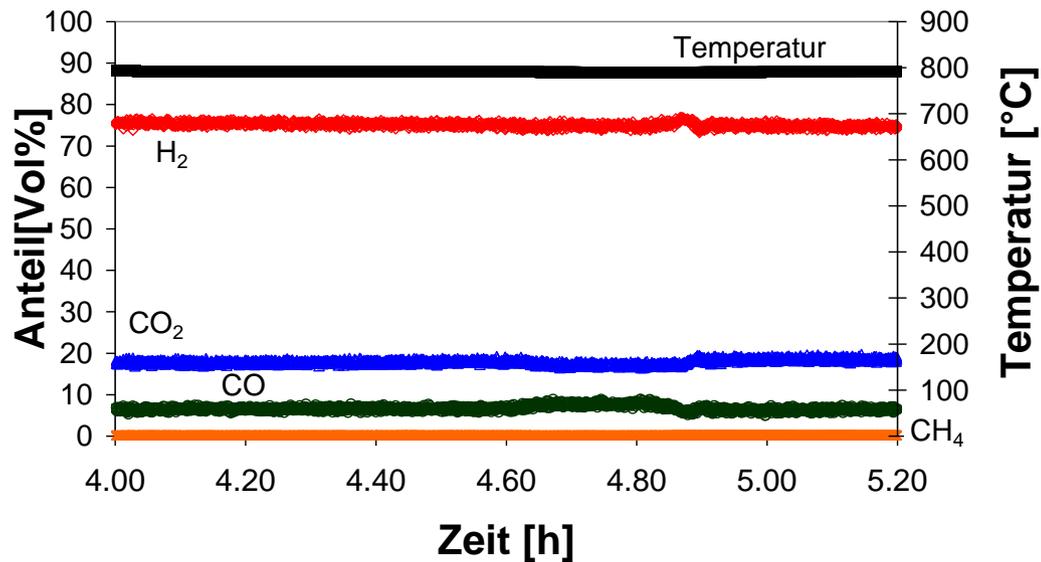


Abbildung 58: Konstanter Reformierungsbetrieb (bei $1,5\text{l}_N/\text{min}$ Wasserdampf, Hexadekan entsprechend einem S/C-Verhältnis von 4 und $0,5\text{l}_N/\text{min}$ N_2) im Systemreaktor (beheizt durch Verbrennung von $3,5\text{l}_N/\text{min}$ H_2 mit Luft bei $\lambda = 1,2$)

Rußes beteiligt ist, ist so jedoch nicht zu klären.

Bei einem Katalysator im regenerierten Zustand benötigt die Reformierungsreaktion somit gute zehn Minuten um einzuschwingen. Die Reformierungsreaktion bei einem reduzierten Katalysator dauert nur etwa 30 Sekunden (siehe Abschnitt 6.4).

Für den Systemreaktor wurden nur eingeschränkte Deaktivierungsversuche durchgeführt. Wie in Abbildung 58 gezeigt, sind auch nach vier Stunden Reformierungsbetrieb keine sichtbaren Umsatz- bzw. Wasserstoffeinbußen aufgrund einer Katalysatordeaktivierung zu erkennen. Das Reformat enthält 75Vol% H_2 , 18Vol% CO_2 , 6,5Vol% CO und lediglich Spuren von Methan. Anhand von GC-Messungen konnte ein Hexadekanumsatz von 100% bestätigt werden.

Sollte nach einer längeren Betriebsperiode doch eine Katalysatordeaktivierung beobachtet werden, kann eine Regeneration mit Luft bei Temperaturen über der Reformierungstemperatur durchgeführt werden. Die bereits bei den Versuchen mit dem Testreaktor aufgestellte Vermutung der Katalysatordeaktivierung bedingt durch Rußbildung, konnte durch die Untersuchung der entstehenden Gasspezies während des Regenerationsprozesses mit dem CI-MS bestätigt werden, wie in Abbildung 59 dargestellt. Der noch im Abgas enthaltene Sauerstoffstrom wurde aufgrund der messbedingten starken Schwankungen in dieses Diagramm nicht mit aufgenommen. Der auftretende exotherme Rußabbrand führt neben der Bildung von Kohlendioxid auch zu einem leichten Ansteigen der Reaktortemperatur um einige Grad Celsius. Die zu Beginn der Regeneration (Zeitpunkt 0) noch auftretenden CO -, Wasserstoff- und CO_2 -Konzentrationen stammen noch aus der vorhergehenden Reformierungsphase. Adsorbierte Kohlenwasserstoffe könnten mit dem Sauerstoff reagieren, wodurch sich der erste CO_2 -Peak bei 1min erklären ließe. Bei 2min ist zu vermuten, dass genügend adsorbierter Sau-

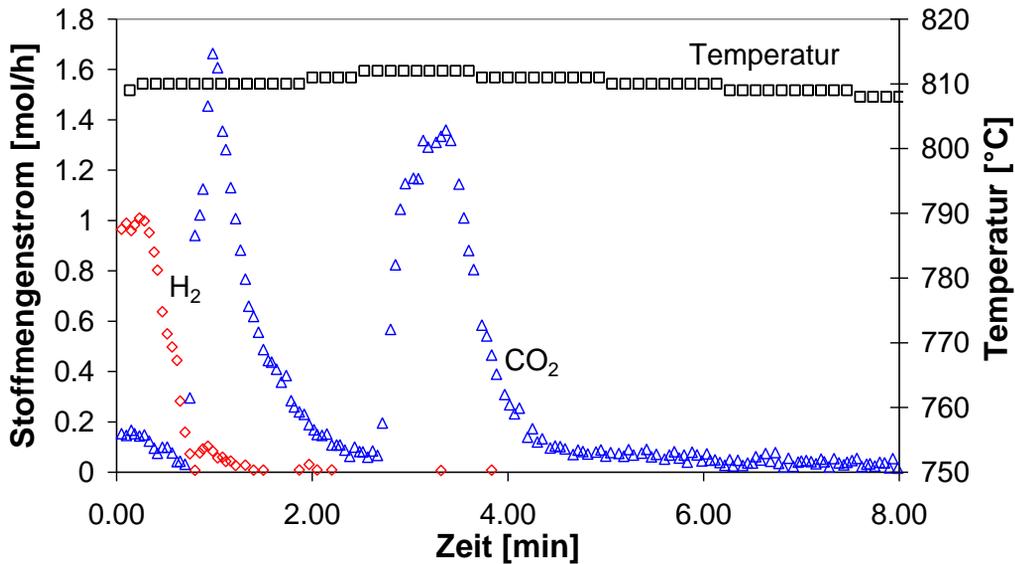


Abbildung 59: Entstehende Gasspezies während des Regenerationprozesse mit $3\text{l}_N/\text{min}$ Luft im Systemreaktor (beheizt durch Verbrennung von $3,5\text{l}_N/\text{min}$ H_2 mit Luft bei $\lambda = 1,2$)

erstoff am Katalysator zur Verfügung steht, um Ruß abzubrennen. Insgesamt ist während des gesamten Abbrennprozesses keinerlei Bildung von CO bei hohem Sauerstoffüberschuss zu beobachten.

6.4 Lastvariationen

Wichtig für mobile Systeme sind die schnelle Anpassungsfähigkeit an Lastwechsel sowie die Möglichkeit große Lastmodulationen zu bewältigen. Hierzu wurde zunächst der Hexadekanstrom variiert, siehe Abbildung 60. Dies war nur in einem relativ engen Bereich möglich, da sonst der Einschwingvorgang des Verdampfers die zeitliche Änderung des Produktstromes dominierte.

Bei der Erhöhung des Brennstoffstroms, Markierung 1) in Abbildung 60, ergibt sich ein höherer Reformatstrom und eine niedrigere Reaktortemperatur bei konstanter Zuheizung. Die einzelnen Stoffmengenströme haben sich nach etwa 4min eingeschwungen, die Temperatur hingegen benötigt mindestens 10min. Bei den Stoffmengenströmen sind natürlich die Laufzeiten bis zum Ansprechen der Analytik von 25 bis 35s zu berücksichtigen. Die Erniedrigung 2) des Brennstoffstromes benötigt sogar 5min bis sie sich im Reformat bemerkbar macht. Diese relativ langen Zeiten zur Anpassung an veränderte Brennstoffströme lassen sich vermutlich ebenso auf das relativ träge Verdampfungssystem sowie starke Adsorptionsneigung von Hexadekan an den Rohrleitungswänden erklären. Unterstützt wird diese Begründung durch das lange Nachlaufen der Reaktion nach Abschalten des Brennstoffstromes 3).

Um den Einfluss der Trägheit des Verdampfungssystems zu eliminieren, wurde ein Lastwechsel von Nulllast- auf Vollast 1) durch Umschalten von Bypassleitung auf Reaktor simuliert.

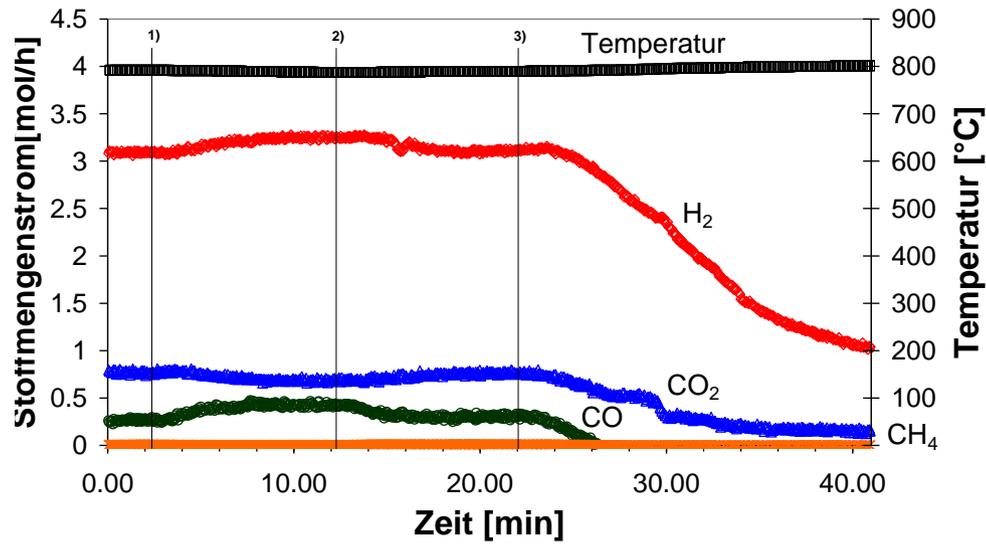


Abbildung 60: Variation des Hexadekanstromes: 1) Erhöhung der Pumpendrehzahl von 255rpm auf 300rpm (S/C von 4 auf 3,5), 2) Reduktion von 300rpm auf 255rpm (S/C von 3,5 auf 4), 3) Abstellen des Brennstoffstromes; bei 1,5l_N/min Wasserdampf und 0,5l_N/min N₂ im Systemreaktor (3,5l_N/min H₂ mit $\lambda = 1,2$)

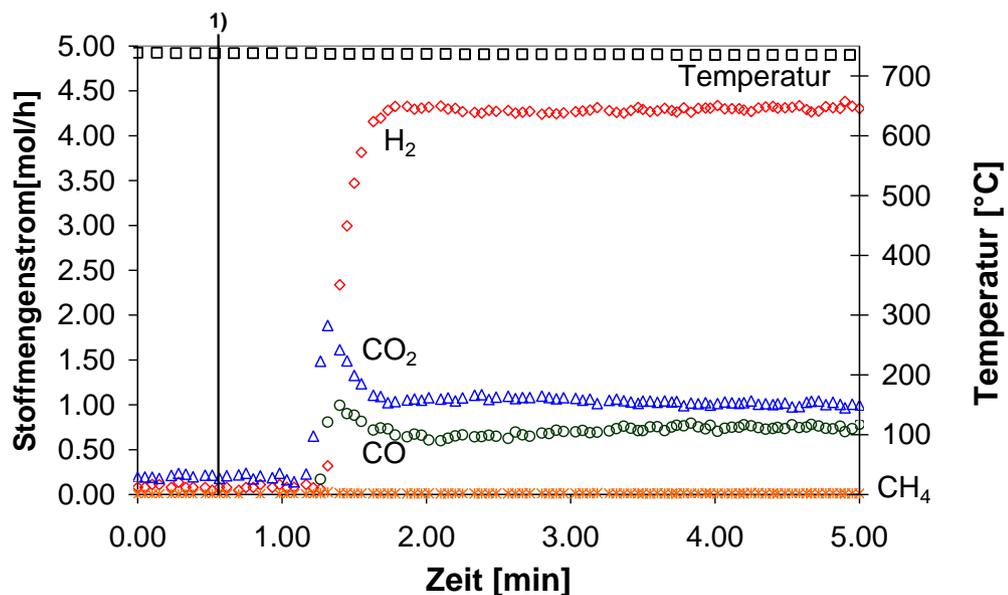


Abbildung 61: Verhalten der Reformierung bei Umschalten von 1) Nulllast- auf Volllastbetrieb; bei 1,5l_N/min Wasserdampf, Hexadekan entsprechend einem S/C-Verhältnis von 4 und 0,5l_N/min N₂ im Systemreaktor beheizt durch Verbrennung von 2,6l_N/min H₂ mit $\lambda = 1,6$)

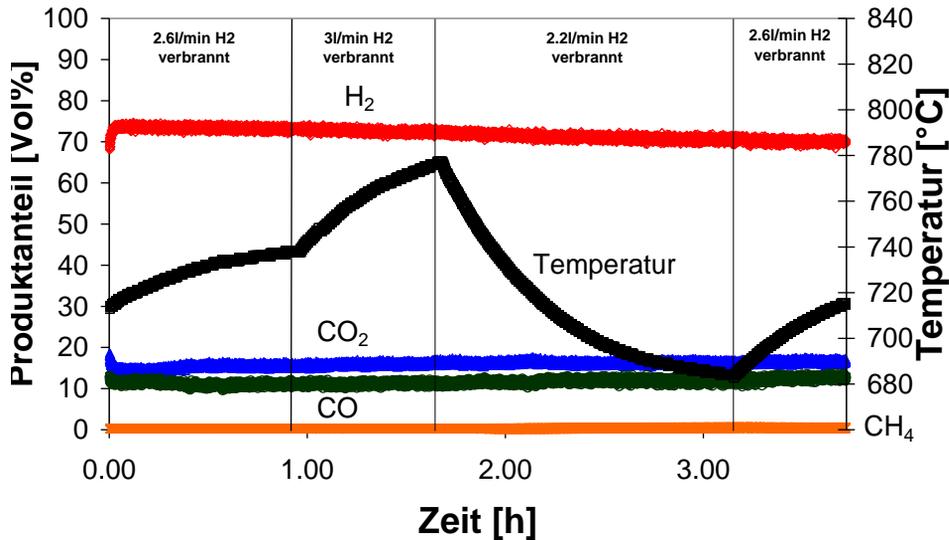


Abbildung 62: Variation des Wasserstoffstromes zwischen $2,2l_N/\text{min}$ und $3,0l_N/\text{min}$ ($\lambda = 1,4-1,9$) bei konstanter Reformierung mit $1,5l_N/\text{min}$ Wasserdampf, Hexadecan entsprechend einem S/C-Verhältnis von 4 und $0,5l_N/\text{min}$ N_2 im Systemreaktor; Aufgetragen sind Reformierungsprodukte sowie Reaktortemperatur

Dies entspricht einem Startvorgang der Reformierung ohne vorherige Regeneration des Katalysators. Bei der Auswertung sind die Laufzeiten der einzelnen Komponenten gemäß Kapitel 6.1 zu berücksichtigen und wurden von den in Abbildung 61 ablesbaren Zeiten abgezogen. Es zeigt sich bei Markierung 1), dass die Stoffmengenströme von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sehr schnell ansteigen. Insgesamt benötigt die Reformierungsreaktion nur ca. 35s um einzuschwingen und einen konstanten Produktstrom zu erzeugen.

6.5 Temperaturwechsel

In Abbildung 62 sind Temperaturwechsel und ihre Auswirkungen auf die Reformierung durch die Variation des Wasserstoffstroms zur katalytischen Verbrennung im Systemreaktor untersucht worden. Wegen leichter Drift des CI-MS und der thermischen Trägheit des Reaktors sind bei keiner Änderung der Verbrennungsparameter Auswirkungen auf die Reformierung sichtbar. Diese Zeitskala zur Verfolgung der Änderungen der Reaktionstemperatur ist dafür zu groß. Lediglich zum Zeitpunkt 0, dem Startpunkt der Reformierung ist ein kurzes Einschwingen der Reformierungsreaktion zu beobachten. Zum Erreichen der Temperatur von 738°C bei einem anfänglichen Wechsel von $2,2l/\text{min}$ auf $2,6l/\text{min}$ beim Zeitpunkt 0, d.h. einem λ von 1,9 auf 1,6 55min benötigt. Bei einer weiteren Senkung der Luftzahl λ auf 1,4 ($3,6l/\text{min}$ H_2) hat der Reaktor seine Gleichgewichtstemperatur zwischen entstehender Wärme, benötigter Wärme für die Reformierung und Wärmeverluste nach 46min noch nicht vollständig erreicht, obwohl die Temperatur bereits bei 778°C liegt. Bei einer Reduktion des Wasserstoffstromes erneut auf $2,2l/\text{min}$, d.h. einer Erhöhung des λ auf 1,9, werden sogar mindestens 90min zum Erreichen

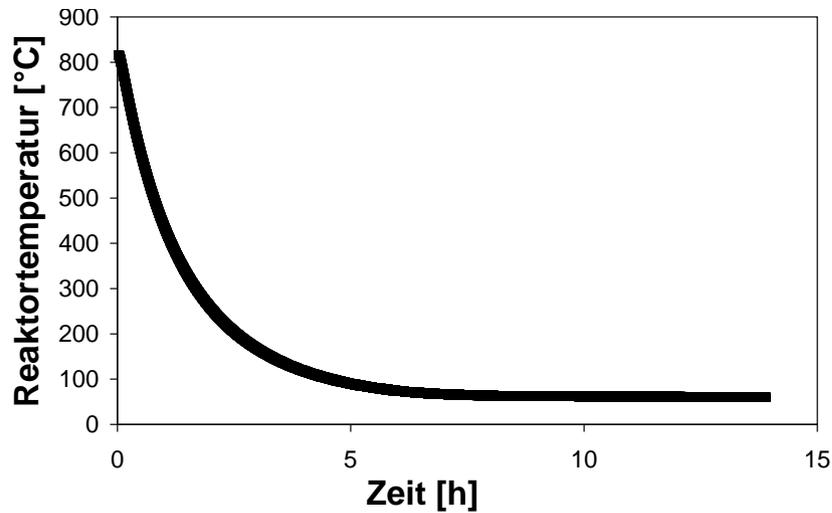


Abbildung 63: Abschalten sämtlicher Ströme in den Reaktor nach 6 Stunden Betriebsdauer und Verlauf der Reaktortemperatur im Anschluss

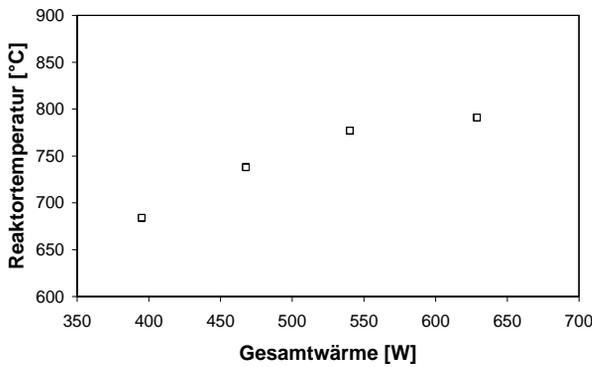
eines einigermaßen konstanten Temperaturniveaus von 684°C benötigt.

Noch deutlicher wird die Trägheit des Systemreaktors bei Abschaltung aller Eduktströme zum Abkühlen auf Raumtemperatur (siehe Abbildung 63). Um von der Abschaltung zum Zeitpunkt 0 unter 500°C zu fallen, wird 1h benötigt. Die Temperatur fällt in diesem Zeitraum lediglich um 5,2 K/min. Diese Trägheit aufgrund der Metallstruktur kann einerseits hilfreich sein, da bei kurzen Intervallen zwischen Stillstand und Betrieb die Temperatur erhalten bleibt. Bei langen Intervallen bedeutet dies andererseits, dass viel Energie zur Aufheizung benötigt wird. Eine Optimierung für den jeweiligen Anwendungsfall ist noch nötig.

6.6 Bilanzierung der zu- und abgeführten Wärmeströme

Die dem Reaktor aus a) Verbrennungsgasen zugeführten Enthalpieströme setzen sich zusammen aus: Wasserstoff und Luft bei Raumtemperatur und b) Reformierungsgasen: Wasserdampf, Hexadekan und Stickstoff als Inertgasstrom, die mit 200°C den Systemreaktor erreichen. Die dem Reaktor entnommenen Enthalpieströme beziehen sich entsprechend auf die Produktgaszusammensetzung der jeweils erreichten Betriebstemperatur.

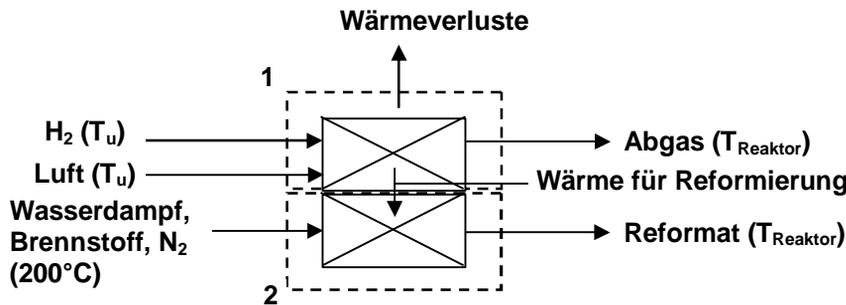
Die bei der **katalytischen Verbrennung** des entsprechenden Wasserstoffstroms entstehende Wärme $\Delta\dot{H}_{Brenn}$ lässt sich über den Heizwert des Wasserstoffs (241,84kJ/mol) direkt bestimmen. Für die Wasserstoffströme, welche in den Versuchen dosiert wurden, ergeben die in Abbildung 64 rechts aufgeführten Gesamtwärmeströme \dot{Q}_{ges} unter Berücksichtigung der Enthalpiestromdifferenzen Gase auf der Verbrennungsseite. Die jeweilige \dot{Q}_{ges} dient einerseits zur Bereitstellung von Wärme für die in diesem Vergleich konstant angesetzte Reaktionswärme für die Reformierung \dot{Q}_{Ref} und andererseits zum Ausgleich der Wärmeverluste des Systemreaktors \dot{Q}_{Verl} . Vergleicht man die Gesamtwärmeströme mit den resultierenden Reaktortemperaturen, Abbildung 64, dann wird sichtbar, dass die Reaktortemperatur sich einem Maximalwert nähert. Dies liegt einerseits daran, dass Wärmeverluste zunehmen und zum



H ₂ -Strom l _N /min	\dot{Q}_{ges} W	Reaktor- temperatur °C
2,2	396	684
2,6	468	738
3,0	539	777
3,5	629	791

Abbildung 64: Verbrennungswärme und ihre resultierende Reaktortemperatur

1) Katalytische Verbrennung



2) Reformierung

Abbildung 65: Schematische Darstellung der untersuchten Bilanzräume des Systemreaktors

anderen daran, dass ein Teil der Verbrennung bei sehr hohen Wasserstoffströmen homogen am Reaktorausgang stattfindet (zu geringe Verweilzeit).

Die für die **Reformierung** benötigte Wärme wird zunächst zum Aufheizen der Edukte von 200°C auf die entsprechende Reaktortemperatur und dann für die Reformierungsreaktion selbst verwendet. In Abbildung 65 sind die Bilanzräume einerseits für die Verbrennungsreaktion und andererseits für die Reformierung schematisch dargestellt, wobei die Wärmeverluste der Einfachheit halber komplett der Verbrennungsseite zugeschrieben werden.

Zur Bestimmung des Einflusses der zur Reformierung benötigten Wärme auf die Reaktortemperatur wurde folgender Versuch durchgeführt (Abbildung 66): Bei konstantem Wasserstoff- und Luftstrom auf der Verbrennungspassage wurde zunächst die resultierende Reaktortemperatur ermittelt, dann zum Zeitpunkt 1) anstatt der Reformeredukte ein äquivalenter Stickstoffstrom durch die Reformierpassage dosiert sowie die sich einstellende Reaktortemperatur ermittelt und anschließend zum Zeitpunkt 2) der Strom durch die Reformierpassage komplett eingestellt und erneut die Systemreaktortemperatur bestimmt. Nach 83min ist bei der Reaktortemperatur ein kleines Maximum erkennbar, dass durch die Justierung des Luftstromes für die Verbrennung verursacht wurde.

Mit Hilfe des Programms HSC Chemistry 5.11 konnten die Reaktionsenthalpien für die Reformierungsreaktion von Hexadecan bei Reaktortemperatur ermittelt werden. Geht man

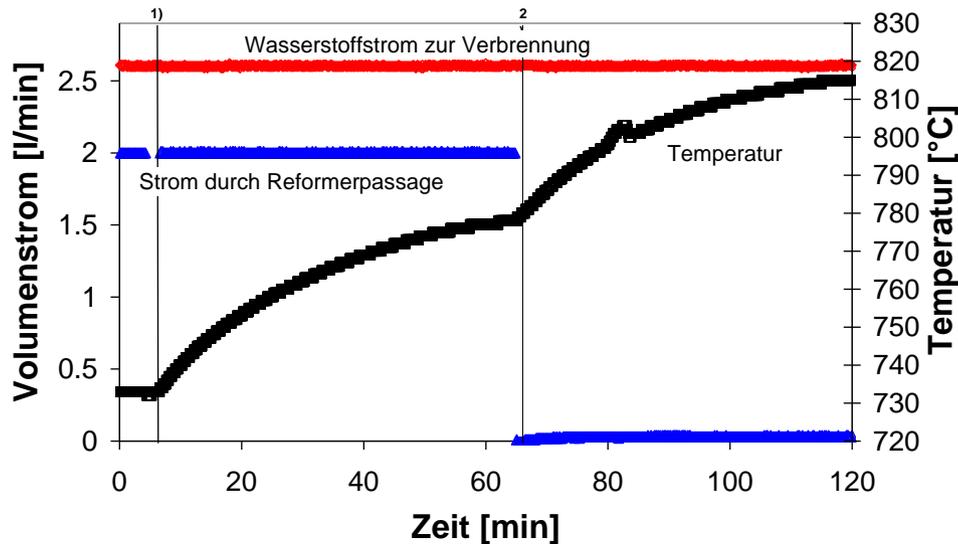


Abbildung 66: Variation des Stoffstromes durch die Reformierungspassage: Eduktstrom ($1,5\text{l}_N/\text{min}$ Wasserdampf, Hexadecan entsprechend einem S/C-Verhältnis von 4 und $0,5\text{l}_N/\text{min}$ N_2); 1) Stickstoffstrom ($2\text{l}_N/\text{min}$); 2) Abschalten jeglichen Stromes; bei konstanter Beheizung durch $2,6\text{l}_N/\text{min}$ Wasserstoff mit $\lambda = 1,6$

davon aus, dass CO und CO_2 in etwa gleichen Anteilen gebildet werden, ergibt sich ein ΔH_R von $2351\text{kJ}/\text{mol}$ bei 750°C . Bestimmt man die für die Reformierungsreaktion benötigte Wärmemenge ergibt sich ein Wärmebedarf von 26W_{th} . Die Aufwärmung der Reaktanden von 200°C auf die Reaktortemperatur wurde für Wasserdampf und Stickstoff anhand von Enthalpiewerten aus [95] berechnet. Die Wärmekapazität und somit auch die Wärmemenge zur Aufheizung von Hexadecan basiert auf den Berechnungsmethoden aus [94]. Daraus resultiert ein Energiebedarf für die Aufwärmung der Edukte von 34W_{th} . Demgegenüber steht aus der Wasserstoffverbrennung eine Wärmemenge von 468W_{th} zur Verfügung, wobei 408W_{th} demnach zum Beheizen des Reaktors auf 733°C und zum Ausgleichen der Wärmeverluste benötigt werden. Wird zum Zeitpunkt 1) in Abbildung 66 anstatt der Reaktanden ein entsprechender Stickstoffstrom durch die Reformierungspassage geleitet, stellt sich eine Temperatur von 778°C ein, da nun nur noch $6,7\text{W}_{th}$ zum Aufwärmen des Stickstoffstromes benötigt werden. Wird keine Energie zum Aufwärmen eines Stoffstromes in der Reformierungspassage benötigt (ab Zeitpunkt 2) in Abbildung 66) kann die gesamte zur Verfügung stehende Wärme (468W_{th}) zur Beheizung des Reaktors und zum Ausgleich der Wärmeverluste verwendet werden, so dass sich eine Reaktortemperatur von 815°C ergibt. Die Wärmeverluste werden verursacht durch die Wärmeleitung über die Rohre, Wärmeübertragung an die Umgebung und sogar Wärmestrahlung, wie aus Abbildung 67 deutlich wird.

In einem Vergleich der einzelnen Wärmeanteile bei den in Kapitel 6.5 verwendeten Wasserstoffströmen zur Beheizung, Abbildung 68, ist zu erkennen, dass der Anteil der Wärmeverluste sehr hoch ist (größer 85%) und mit steigender Reaktortemperatur an Bedeutung gewinnt.



Abbildung 67: Aufnahme des Systemreaktors im Betrieb bei 800°C

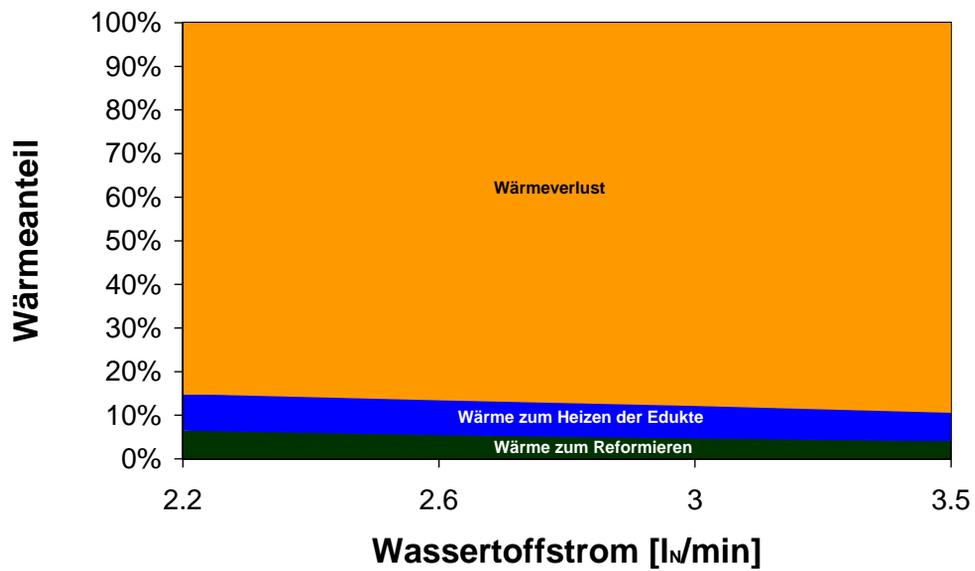


Abbildung 68: Anteilige Nutzung der entstehenden Wärmen, bei Verbrennung von verschiedenen Wasserstoffvolumenströmen

6.7 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Reformierungsreaktion im Systemreaktor durch Beheizung mittels katalytischer Verbrennung von Wasserstoff durchgeführt werden konnte. Die Lastwechsel vor allem beim Ein- und Abschalten vom Bypassstrom zum Feedgasstrom zeigten ein schnelles Antwortverhalten des Reaktors in der Größenordnung von 30s. Bei dem Vergleich der erreichten Wasserstoff- und CO_x -Gehalte im Reformat ist im Vergleich zu den vorherigen Kapiteln zu beachten, dass das im CI-MS gemessene Produktgas sowohl wasser- als auch stickstofffrei angegeben wird. Die Temperaturänderungen stellen sich aufgrund der Masse des Systemreaktors sehr langsam ein und es wurde eine elektrische Vorheizung auf 200°C zur Initiierung der Verbrennung benötigt.

Die Erfahrungen am Institut für Mikroverfahrenstechnik mit der katalytischen Wasserstoffverbrennung zeigen, dass diese Reaktion mit Platinkatalysator ohne zusätzliche Trägerschicht bereits bei Raumtemperatur beginnt [87], dass ein solches Katalysatorsystem aber nur bis zu Temperaturen von $600\text{--}650^\circ\text{C}$ beständig ist. Das hier gewählte System aus Rhodium und Palladium ist wesentlich temperaturbeständiger, da das Rhodium zur Stabilisierung des Palladiums eingebracht wurde. Ferner wurde der Bimetallkatalysator auf eine Chromoxidschicht auf den Kanalwänden aufgebracht, welche durch die Temperaturbehandlung des Nicrofers erzeugt wurde. In Anbetracht der Versuchsergebnisse wäre die Untersuchung der katalytischen Verbrennung auf einem System aus einer Sol-Gel-Beschichtung mit CeO_2 vor Aufbringen des Bimetallkatalysators für zukünftige Arbeiten zu empfehlen. Die Oberflächenvergrößerung sowie die Vermeidung von Kontakt des Edelmetalls mit dem Cr_2O_3 müsste dazu führen, dass die katalytische Verbrennung bereits bei Raumtemperatur beginnt. Alternativ kann ggf. am Eingang der Verbrennungskanäle etwas Platin imprägniert werden.

Wichtig wäre eine wesentliche Verbesserung der Isolierung des Reaktors nach außen, um die enormen Wärmeverluste soweit wie möglich zu minimieren und so den Aufheizprozess insgesamt zu beschleunigen. Zu optimieren wäre auch die Verbrennungspassage. Aufgrund kalt einströmender Verbrennungsgase wurde bei höheren Wasserstoffströmen eine Verlagerung der Reaktion außerhalb der Mikrokanäle in den Ausgangsstutzen des Reaktors beobachtet. Es fand somit nicht die katalytische heterogene Verbrennung sondern eine homogene Verbrennung in der Gasphase statt. Dies wiederum führte sehr schnell zur Hochtemperaturkorrosion an den Ausgängen der Verbrennungspassage und zu einem Anstieg des Druckverlustes durch massive Oxidbildung (siehe unten). Dementgegen würde ein Wärmetauscher wirken, der die einströmenden Verbrennungsgase mit den Verbrennungsabgasen vorwärmt.

Weiterhin stellte sich die Dosierung des Hexadekans als besonders schwierig heraus. Das Verdampfungssystem ist sehr träge und lässt nur geringe Variationen des Dosierungsflusses zu, da sonst starke Schwankungen auftreten. Die Durchführung von Lastwechseln konnte daher nur mit Hilfe des Bypasses realisiert werden.

In Tabelle 13 sind die gemessenen Druckverluste des Systemreaktors sowohl der Reformierungs- als auch der Verbrennungspassage vor Beschichtung, vor Betrieb und nach den Versuchsrei-

Druckverlust bei 5,5l _N /min Stickstoff	ohne Beschichtung	mit Katalysatorsystem	nach Versuchszyklus
Reformer- passage	4mbar	50mbar	370mbar
Verbrennungs- passage:			
Luftzufuhr	200mbar	200mbar	1.400mbar*
Wasserstoffzufuhr	260mbar	260mbar	1.850mbar*

* bei 0,25l_N/min Stickstoff, da sonst außerhalb des Meßbereichs

Tabelle 13: Druckverlust des Systemreaktors der verschiedenen Passagen vor und nach Versuchsbetrieb

hen gegenübergestellt worden. Besonders auffällig ist die enorme Druckverlustzunahme in der Verbrennungspassage. Hier konnte der zuvor zur Messung verwendete Stickstoffstrom nicht mehr dosiert werden und auch in Anbetracht des maximal messbaren Druckverlusts von 2,2bar, musste der Messstrom auf 0,25l_N/min reduziert werden. Endoskop-Aufnahmen der Austrittsseite der Verbrennungspassage, siehe Abbildung 69, zeigen ein deutliches Auftreten von Korrosion, was teilweise sogar zum kompletten Verstopfen der Kanäle führte.

In der Kondensationsflasche der Verbrennungsabgase wurde im Verlauf der Versuchsreihen das Auftreten von schwarzen Partikeln beobachtet. Nach deren Abtrennung mittels Filtration und Trocknung wurden diese sowohl auf ihren Gehalt an Eisen (nasschemisch gelöst in Salzsäure mit Wasserstoffperoxid und anhand von Ammoniumrhodanid gemäß [116] nachgewiesen), Nickel (nasschemisch in ammoniakalischer Lösung mit Diacetyldioxim gemäß [116]) und Chrom (nasschemisch in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxid nach [116]) untersucht. Es zeigte sich, dass die Partikel Eisen und Nickel enthalten, während Chrom nicht nachgewiesen werden konnte. Dementsprechend scheint es so, als ob Eisen und Nickel aus dem Stahl durch Hochtemperaturkorrosion angegriffen sowie herausgelöst werden und die Mikrokanäle teilweise oder vollständig durch Chromoxidausblühungen verstopfen. Betrachtet man im Vergleich hierzu Endoskopaufnahmen des Austritts der Reformerpassage, siehe Abbildung 70 links, zeigt sich ein wesentlich geringeres Maß an Korrosion, welche auch den wesentlich niedrigeren Druckverlustanstieg verursacht. Die Kanalausgänge sind größtenteils noch frei oder maximal verkleinert. Interessant sind ebenfalls die Aufnahmen am Eingang der Reformierungskanäle, siehe Abbildung 70 rechts. Hier hat sich vor den Kanälen eine poröse Schicht aufgebaut, die gemäß nasschemischer Analyse (siehe oben) Eisen, Nickel und nicht löslichen Ruß enthält.

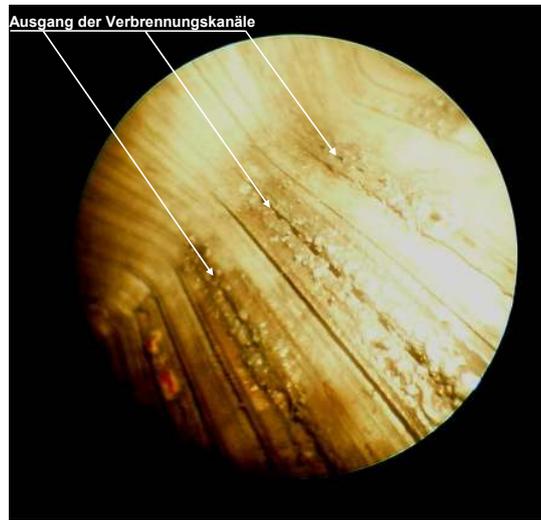


Abbildung 69: Endoskop-Aufnahme der Austrittsseite der Verbrennungspassage des Systemreaktors

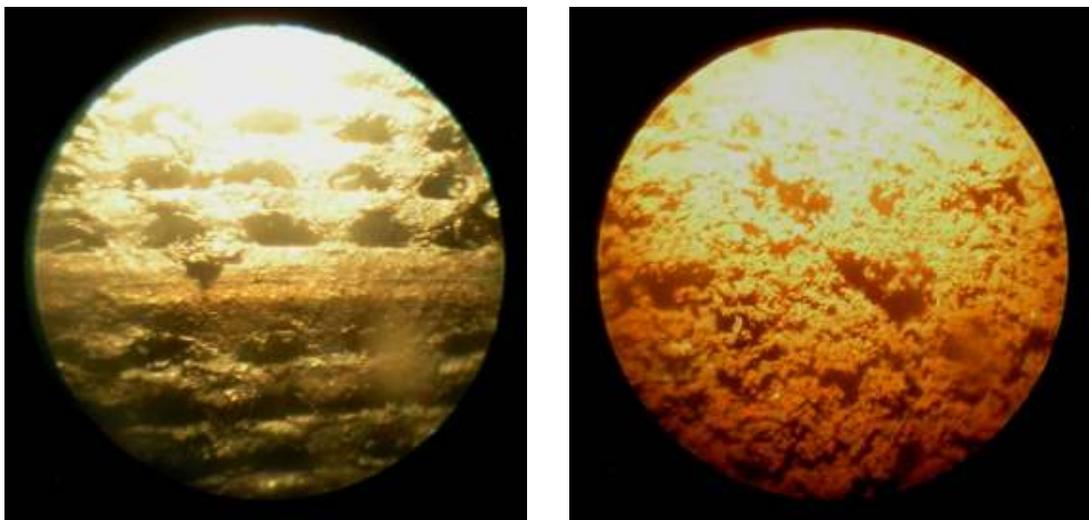


Abbildung 70: Endoskop-Aufnahme: links der Austrittsseite und rechts der Eintrittsseite der Reformierungspassage des Systemreaktors

7 Reaktionsmodellierung

Zur Ermittlung der Parameter der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze der Hexadekanreformierung wurde zunächst das Programm gPROMS[©] in der Version 3.0.2 von Process Systems Enterprise Ltd. verwendet. Hierbei wurden die softwaremäßigen Standardeinstellungen für die Lösungsalgorithmen bei allen Optimierungen beibehalten. Anschließend wurde ein Modellierungsansatz mit dem Programm DETCHEM (DETAILED CHEMISTRY) Version 2.1 untersucht [117]. DETCHEM besteht aus Programmroutinen, die für die Modellierung von gasförmigen reaktiven Strömungen an festen Oberflächen unter Benutzung von Elementarreaktionsmechanismen entwickelt wurden. Das Programm wurde bereits auf den Gebieten der katalytischen Verbrennung (siehe H₂-Verbrennung auf Palladium [118]) sowie der Methan-Partialoxidation auf Rhodium (siehe [119]) und der Methan-Dampfreformierung auf Nickel in Monolithkatalysatoren und Brennstoffzellen [120] erfolgreich eingesetzt.

7.1 Modellierung unter Verwendung eines Potenzansatzes

Die Parameterbestimmung durch Verwendung eines Potenzansatzes erfolgte mit dem Programm gPROMS[©].

7.1.1 Reaktionen, Gleichungen, Bilanzen und Randbedingungen

Da bei der Hexadekanreformierung nur sehr geringe Mengen an Kohlenwasserstofffragmenten C₁-C₁₅ im Produktgas detektiert wurden, werden diese **Reaktionen** bei der Modellbildung vernachlässigt. Für die Modellierung wurde entsprechend der Ergebnisse in Kapitel 5 angenommen, dass das Hexadekanmolekül zunächst mit Wasserdampf direkt in CO sowie Wasserstoff umgesetzt wird, und die Rückreaktion ebenfalls zu vernachlässigen ist:



Parallel dazu findet die Wassergaskonvertierungsreaktion statt, durch die CO₂ und weiterer Wasserstoff entsprechend folgender Gleichung gebildet wird:



Zur Abschwächung der Korrelation von Aktivierungsenergie/Adsorptionenthalpie und Stoßfaktor wurde der Arrheniusansatz durch Wahl des Temperaturbezugspunktes T* bei 400°C (673K) modifiziert:

$$k = k^* \cdot e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)} \quad (21)$$

Die Geschwindigkeit der Gasmischung wurde für die einzelnen Messsätze auf jeweils die gleiche Bezugstemperatur 673K bezogen. Die tatsächliche Gasgeschwindigkeit (bei vorherrschender

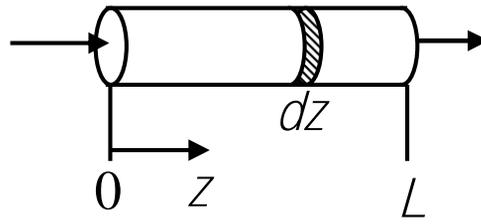


Abbildung 71: Für die Parameterbestimmung verwendetes Reaktormodell

Temperatur) am Kanaleintritt wurde für jeden Messpunkt innerhalb des Modells berechnet gemäß:

$$\bar{u}(z=0; T) = \bar{u}(\text{Messwert}) \cdot \frac{T}{T^*} \quad (22)$$

Die Zunahme der Gasgeschwindigkeit aufgrund der Volumenexpansion wurde durch die Kopplung über das Produkt Wasserstoff berücksichtigt:

$$\bar{u}(z; T) = \bar{u}(z=0; T) \cdot \left(1 + \frac{p_{H_2}(z) - p_{H_2}(z=0)}{p_{ges}(z=0)} \right) \quad (23)$$

Der Druckabfall ist entsprechend Kapitel 3.5 vernachlässigbar.

Zur Modellierung wird für den **Reaktor** ein Strömungsrohr (siehe Abbildung 71) mit der Länge L verwendet, welches entlang der z -Achse in Volumenelemente unterteilt wird, um den Reaktionsfortschritt verfolgen zu können.

Zur **Bilanzierung** des Kanals wurde die Differentialgleichung des Strömungsrohrs unter der Voraussetzung stationären Betriebs herangezogen:

$$0 = -\frac{d(c_i \cdot \bar{u})}{dz} + D_{ax} \cdot \frac{d^2 c_i}{dz^2} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_{V,j} \quad (24)$$

Dabei wurde trotz der Annahme des Plug-Flows zur Unterstützung des Lösungsalgorithmus eine numerische axiale Dispersion durch Vorgabe von D_{ax} mit $10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ zugelassen. Der Einfachheit halber wurde ein quasi-homogenes Modell verwendet. Dieses geht zusätzlich zur Plug-Flow-Annahme von einer nicht vom Stofftransport beeinflussten Reaktion aus. Somit muss nicht zwischen Katalysator- und Gasphase unterschieden werden (siehe Kapitel 7.4). Hierbei lässt sich jede beliebige Stoffmengenänderungs- sowie Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Hilfe des Faktors $m_{Kat}/V_{Reaktor} = 8,78 \text{kg}/\text{m}^3$ auf Katalysatormasse bezogene Werte umrechnen, so z.B.

$$r_{m,j} = \frac{r_{V,j} \cdot V_{Reaktor}}{m_{Kat}} \quad (25)$$

Die Diskretisierung des Kanals in Flussrichtung erfolgte durch eine Unterteilung in 100 bis 500 Längenelemente. Bei der Dampfreformierungsreaktion reichten 100 Elemente, bei der Wassergaskonvertierungsreaktion wurden bis zu 500 Elemente für Konvergenz benötigt. Die

Unabhängigkeit der Lösung von der Anzahl der Elemente wurde im Anschluss an die Parametersuche durch die Verdopplung der Elementzahl überprüft.

Die **Randbedingungen** für die Anpassung der Modellparameter waren die Vorgaben fester Eingangsbedingungen in den Reaktor wie z.B.: Gesamtdruck, Gasgeschwindigkeit und Konzentrationen. Die Konzentrationen am Reaktorausgang wurden als Messwerte mit einer Standardabweichung definiert, wodurch die Anzahl der Freiheitsgrade zur Parameterbestimmung eingegrenzt wurde. Zur Anpassung wurde als Methode die Quadratsummenminimierung der Konzentrationsabweichungen gewählt.

7.1.2 Parameterbestimmung für die Dampfreformierungsreaktion

Für die Parameterbestimmung der Dampfreformierungsreaktion (Gleichung 19) wurden die experimentellen Konzentrationen am Reaktorausgang auf einen Zustand vor der Wassergaskonvertierungsreaktion zurück gerechnet. Das heißt, dass im Reaktorausgang detektiertes Kohlendioxid auf Kohlenmonoxid zurückgerechnet wurde. Entsprechend wurden die Konzentrationen an Wasserdampf und Wasserstoff angepasst. Da auf den Umsatz lediglich Hexadekan und Wasserstoff Auswirkungen zeigten, wurden Wasser, Kohlenmonoxid und -dioxid nicht als Einflussfaktoren im Potenzmodell berücksichtigt. Die Vorzeichen der Ordnungen für Hexadekan und Wasserstoff wurden vorgegeben. Hexadekan hat entsprechend der Ergebnisse aus Kapitel 5 einen positiven und Wasserstoff einen negativen Exponenten.

Für den Reaktionsgeschwindigkeitsansatz gemäß

$$r = k \cdot c_{C_{16}H_{34}}^{e_1}(z) \cdot c_{H_2}^{-e_2}(z) \quad (26)$$

wurden die in Tabelle 14 aufgeführten Parameter und Standardabweichungen ermittelt. Für die Parameterbestimmung wurden lediglich die Versuchsergebnisse aus Kapitel 5 ausgewählt, welche mehr als 10% vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind und einen Umsatz von mindestens 10% aufwiesen. Blieben aufgrund dieser Kriterien weniger als drei Versuchspunkte von einer Versuchsreihe übrig, wurde die gesamte Versuchsreihe nicht berücksichtigt. In Abbildung 72 sind die Paritätsdiagramme für Hexadekan und für Wasserstoff dargestellt. Leider gibt es in der Literatur keine Werte für die Hexadekanreformierung, um die Größenordnungen der ermittelten Parameter validieren zu können. Lediglich Patel et al. [108] erwähnen eine erfolgreiche Modellierung ihrer Versuchsergebnisse mit Hilfe des Potenzansatzes. Für höhere S/C-Verhältnisse galt deren Modell nicht mehr. Im vorliegenden Fall konnten aufgrund der Auswahlkriterien die Experimente mit einem hohen S/C-Verhältnis von 8 ebenfalls für die Parameterbestimmung nicht verwendet werden.

7.1.3 Parameterbestimmung für die Wassergaskonvertierungsreaktion

Bei der Parameterbestimmung für die Wassergaskonvertierungsreaktion wurden mehrere Ansätze getestet. Zunächst wurde ein **Ansatz unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante** untersucht:

Parameter	Wert	Standardabweichung
E_A	200,47kJ/mol	1,05kJ/mol
k^*	$7,08 \cdot 10^{-4} \text{mol/m}^3\text{s}$	$3,3 \cdot 10^{-6} \text{mol/m}^3\text{s}$
e_1	0,324	$1,79 \cdot 10^{-3}$
e_2	0,727	$2,93 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 14: Parameter und Standardabweichungen für die Hexadekanreformierung nach dem Potenzmodell

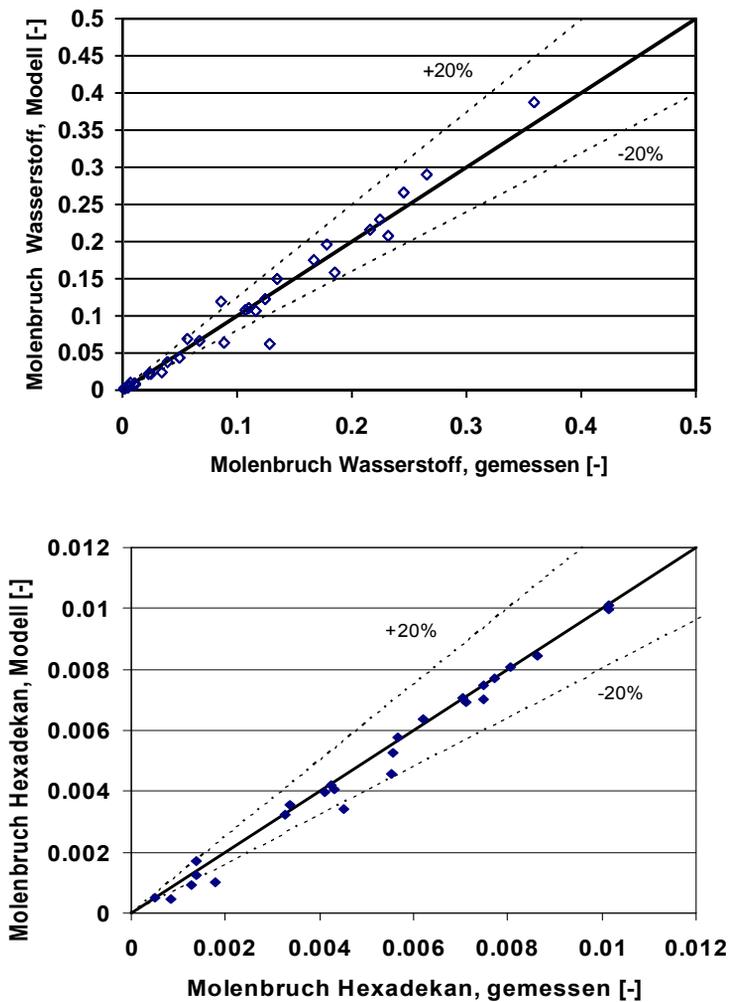


Abbildung 72: Paritätsdiagramm für Hexadekanreformierung, Modellwerte den Messwerten gegenübergestellt; oben für Wasserstoff und unten für Hexadekan

Parameter	Wert	Standardabweichung
E_A	34,75kJ/mol	0,10kJ/mol
k^*	0,74mol/m ³ s	3,29·10 ⁻³ mol/m ³ s

Tabelle 15: Parameter und Standardabweichungen für die Wassergaskonvertierungsreaktion mit dem Ansatz unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante

$$r = k_{Hinreaktion} \cdot c_{CO}(z) \cdot c_{H_2O}(z) - k_{Rückreaktion} \cdot c_{H_2}(z) \cdot c_{CO_2}(z) \quad (27)$$

mit

$$k_{Rückreaktion} = \frac{k_{Hinreaktion}}{K_p} \quad (28)$$

Für die Gleichgewichtskonstante wurde gemäß [20] folgende Näherungsgleichung mit der Temperatur T in Kelvin verwendet:

$$K_p = e^{(Z(Z(0,2513Z-0,3665)-0,58101)+27,1337)-3,22770)} \quad (29)$$

mit

$$Z = \left(\frac{1000}{T} \right) - 1 \quad (30)$$

Es wurden die in Tabelle 15 aufgeführten Parameter und Standardabweichungen ermittelt. Für die Bestimmung wurden wie zuvor die Versuchsergebnisse aus Kapitel 5 ausgewählt, welche mehr als 10% vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind. Blieben aufgrund dieser Kriterien weniger als drei Versuchspunkte von einer Versuchsreihe übrig, wurde die gesamte Versuchsreihe nicht berücksichtigt. In Abbildung 73 sind die Paritätsdiagramme für Kohlenmonoxid und für Kohlendioxid dargestellt.

Gemäß van Beurden [103] ist die Wassergaskonvertierungsreaktion schnell genug, um während der Dampfreformierungsreaktion das Gleichgewicht zu erreichen. Somit scheint ein Ansatz mit Gleichgewichtskonstante sinnvoll zu sein. Shido und Iwasawa [112] ermittelten eine Aktivierungsenergie der Wassergaskonvertierungsreaktion an Rh/CeO₂ von 33,3kJ/mol. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem hier ermittelten Wert von 34,8kJ/mol. Die Paritätsdiagramme, Abbildung 73 zeigen jedoch für CO und CO₂ Defizite in der Beschreibung durch das Modell. Daher wurde für die Wassergaskonvertierungsreaktion auch ein **reiner Potenzansatz** getestet. Die Exponenten der Hinreaktion wurden positiv angesetzt und jene der Rückreaktion negativ.

$$r = k \cdot c_{CO}^{e_3}(z) \cdot c_{H_2O}^{e_4}(z) \cdot c_{CO_2}^{-e_5}(z) \cdot c_{H_2}^{-e_6}(z) \quad (31)$$

Es konnten die in Tabelle 16 angeführten Parameter mit ihren Standardabweichungen ermittelt werden, die eine bessere Übereinstimmung der Modellergebnisse mit den experimentellen

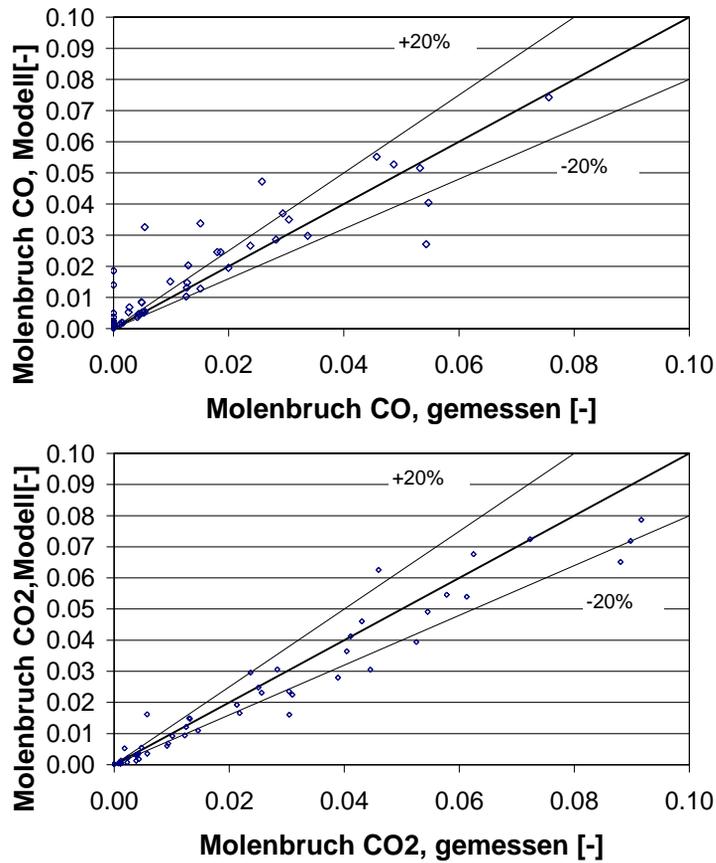


Abbildung 73: Paritätsdiagramm für Wassergaskonvertierungsreaktion unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante, Modellwerte den Messwerten gegenübergestellt; oben für CO und unten für CO₂

Ergebnissen, siehe Paritätsdiagramme 74, liefern. Allerdings ergab sich für Kohlendioxid ein positiver Exponent, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Ein anderer Parametersatz für dieses Modell konnte nicht gefunden werden.

Da von Patel et al. [108] für die komplette Hexadekanreformierungsreaktion sowie von Shido und Iwasawa [112] für die WGS-Reaktion ein **Eley-Rideal-Ansatz** empfohlen wird, wurde noch der folgende Ansatz gewählt:

$$r = \frac{k \cdot K_{H_2O} \cdot c_{H_2O}(z) \cdot c_{CO}(z)}{1 + K_{H_2O} \cdot c_{H_2O}(z)} \quad (32)$$

Hierbei wird der Wasserdampf absorbiert, während das Kohlenmonoxid aus der Gasphase reagieren soll. Für diesen Ansatz konnte ebenfalls keine sinnvolle Lösung gefunden werden.

7.2 Modellierung mit Hilfe von DETCHEM

Zum Verständnis und zur Optimierung von heterogen katalysierten Reaktionen ist die Kenntnis der physikalischen und chemischen Prozesse auf molekularer Ebene erforderlich [121]. DETCHEM modelliert die chemischen Prozesse in der Gasphase und auf der Oberfläche unter Berücksichtigung der Oberflächenbedeckungsberechnung auf Basis von elementaren Re-

Parameter	Wert	Standardabweichung
E_A	72,88kJ/mol	$1,63 \cdot 10^{-2}$ kJ/mol
k^*	0,19mol/m ³ s	$2,30 \cdot 10^{-4}$ mol/m ³ s
e_3	0,394	$0,74 \cdot 10^{-4}$
e_4	0,688	$3,89 \cdot 10^{-4}$
e_5	-0,255	$4,20 \cdot 10^{-4}$
e_6	0,303	$1,53 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 16: Parameter und Standardabweichungen für die Wassergaskonvertierungsreaktion mit reinem Potenzansatz

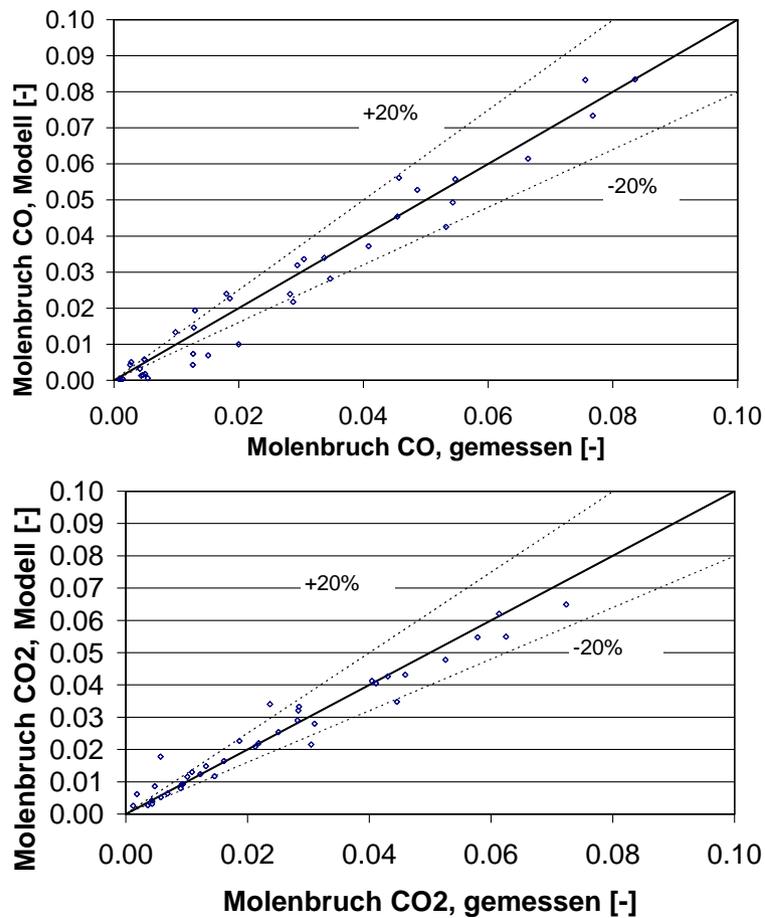


Abbildung 74: Paritätsdiagramm für Wassergaskonvertierungsreaktion mit reinem Potenzansatz, Modellwerte den Messwerten gegenübergestellt; oben für CO und unten für CO₂

aktionsmechanismen, siehe z.B. [117]. Es werden die Navier-Stokes-Gleichungen mit diesen detaillierten Reaktionsmechanismen und einer Wärmebilanz gekoppelt, so dass auch die Diffusion der Edukte und Produkte zu und von den katalytisch aktiven Zentren der Edelmetalloberfläche berücksichtigt werden können.

7.2.1 Reaktionen, Gleichungen, Bilanzen und Randbedingungen

Für den Mikroreaktor wird die Gleichheit aller Kanäle angenommen und aufgrund der geringen Durchmesser eine laminare Strömung angesetzt. Damit müssen lediglich die Navier-Stokes-Gleichungen für die Simulation eines Einzelkanals aufgestellt und mit der Energiehaltungsgleichung sowie der Massenerhaltungsgleichungen für die einzelnen Spezies gekoppelt werden. Die Energieerhaltung berücksichtigt den Wärmetransport durch Konvektion sowie Wärmeleitung in der Gasphase und den Wärmebedarf durch chemische Reaktionen an katalytischen Oberflächen und in der Gasphase. Für heterogene Reaktionen wird die „Mean-Field-Näherung“ verwendet, welche besagt, dass die Adsorbate regellos auf der Oberfläche der Katalysatorkörner verteilt sind. Somit können die Belegung mit Adsorbaten durch die Temperatur T und den Bedeckungsgrad Θ_i beschrieben werden, wobei diese wiederum von der makroskopischen Position im Kanal abhängig sind. Die Bilanzgleichungen koppeln die Oberflächenprozesse mit dem umgebenden reaktiven Fluss [117].

Die Reaktionsgeschwindigkeiten \dot{s}_i der Oberflächenreaktionen und die Reaktionsgeschwindigkeiten der Gasphasenspezies (durch Ad- und Desorption) können beschrieben werden durch:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{i_k} \cdot k_{f_k} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} (c_j)^{\nu'_{j_k}} \quad (33)$$

K_s ist die Anzahl der Oberflächenreaktionen inklusive Ad- und Desorption, ν_{i_k} und ν'_{j_k} sind die stöchiometrischen Koeffizienten der umgesetzten Moleküle und der Reaktanden, k_{f_k} entspricht dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion, N_g bzw. N_s ist die Anzahl der Gasphasenspezies bzw. der Oberflächenspezies und c_j die Konzentration der Spezies, bei adsorbierten Spezies angegeben in mol/cm².

Da die Bindungsverhältnisse bei der Adsorption auf der Oberfläche mit der Oberflächenbedeckung aller adsorbierten Spezies variieren können, lautet der Ansatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k_{f_k} = A_k \cdot T^{\beta_k} \cdot e^{-\frac{E_{A_k}}{RT}} \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{i_k}} e^{\frac{\epsilon_{i_k} \cdot \Theta_i}{RT}} \quad (34)$$

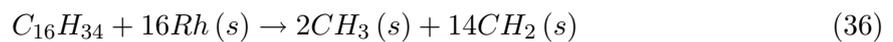
Dabei ist A_k der präexponentielle Faktor, β_k der Temperaturexponent und E_A die Aktivierungsenergie der Reaktion k . Die Koeffizienten μ_{i_k} und ϵ_{i_k} beschreiben die Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Oberflächenbedeckung Θ der Spezies i . Für Adsorptionsreaktionen werden auch Haftkoeffizienten verwendet. Diese werden anhand von:

$$k_{f_k}^{ads} = \frac{S_i^0}{\Gamma^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (35)$$

zu konventionellen Geschwindigkeitskoeffizienten umgewandelt. S_i^0 stellt hierbei den Haftkoeffizienten, Γ die Oberflächenplatzdichte, τ die Anzahl der von adsorbierenden Spezies belegten aktiven Zentren und M_i das Molgewicht der Spezies i dar. Die Oberflächenplatzdichte ist abhängig vom Katalysatormaterial und kann aus der Gitterflächenkonstante ermittelt werden. Für Rhodium wird gemäß [117] eine Dichte von $\Gamma_{Rh} = 2,77 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ verwendet. Weiterhin wichtig für das Modell ist das Verhältnis F_{catgeo} der katalytisch aktiven Oberfläche und der geometrischen Oberfläche. Anhand der Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen aus Kapitel 4.3 ergibt sich im Testreaktor ein F_{catgeo} von 6,62 (Rhodium-Oberfläche zu geometrischer Kanaloberfläche).

Der Mechanismus der Hexadekanreformierung besteht aus 45 Reaktionen mit 8 Gasphasenspezies und 13 adsorbierten Spezies (gekennzeichnet durch (s)). Die in Tabelle 17 dargestellten 44 Elementarreaktionen sind auf Basis von [119] durch Dr. Lubow Maier für den konkreten Anwendungsfall weiterentwickelt und angepasst worden. Bei allen Komponenten außer bei Kohlenmonoxid konnte die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Oberflächenbedeckung vernachlässigt werden. Bei CO wird diese Abhängigkeit durch eine Änderung der Aktivierungsenergie berücksichtigt. E_A wird in Abhängigkeit von Θ_i durch $\epsilon_{CO} = \pm 50 \text{ kJ/mol}$ (Vorzeichen abhängig von adsorbierten CO auf der Edukt- oder Produktseite) verändert.

Zusätzlich zu den Elementarreaktionen wurde die folgende Globalreaktion für die Hexadekanadsorption aufgestellt, die den Beobachtungen aus Kapitel 4.3 Abbildung 46 entspricht:



So ergibt sich mit der Hexadekankonzentration der Gasphase $c_{C_{16}H_{34}}$ für diese Reaktion folgender Geschwindigkeitsansatz:

$$r(z) = A \cdot T^\beta e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot c_{C_{16}H_{34}} \cdot \Theta_{Rh(s)}^{e_{Rh}} \cdot \Gamma_{Rh} \quad (37)$$

Eingangsdaten für die Simulation sind die Gaszusammensetzung, die mittlere Gasgeschwindigkeit am Reaktoreingang und die Reaktorsolltemperatur. Die Kanallänge wurde in Übereinstimmung mit den Experimenten mit 80mm angesetzt. Anstatt des quadratischen Querschnittes wurde zur Vereinfachung ein rohrförmiger Kanal in Zylinderkoordinaten mit einem Radius von $100 \mu\text{m}$ angenommen. Die Konvektion ist bei laminarer Strömung parallel zur Wand ausgerichtet, so dass unter Berücksichtigung des „Boundary-Layer-Modells“ eine mögliche Diffusion in axialer Richtung vernachlässigt werden konnte. Für die Modellierung wurde der Programmcode DETCHEM^{CHANNEL} [117] benutzt.

Reaktion	A [mol, cm, s, K]*	S_i^0 [-]	E_A [kJ/mol]	ϵ_{CO} [kJ/mol]
(1) $H_2 + 2Rh(s) \rightarrow 2H(s)$		0,01	0,0	
(2) $2H(s) \rightarrow H_2 + 2Rh(s)$	$3,0 \cdot 10^{21}$		77,8	
(3) $O_2 + 2Rh(s) \rightarrow 2O(s)$		0,01	0,0	
(4) $2O(s) \rightarrow O_2 + 2Rh(s)$	$1,33 \cdot 10^{22}$		355,2	
(5) $CH_4 + Rh(s) \rightarrow CH_4(s)$		$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	
(6) $CH_4(s) \rightarrow CH_4 + Rh(s)$	$2,0 \cdot 10^{14}$		25,1	
(7) $H_2O + Rh(s) \rightarrow H_2O(s)$		0,1	0,0	
(8) $H_2O(s) \rightarrow H_2O + Rh(s)$	$6,0 \cdot 10^{13}$		45,0	
(9) $CO_2 + Rh(s) \rightarrow CO_2(s)$		$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,0	
(10) $CO_2(s) \rightarrow CO_2 + Rh(s)$	$3,0 \cdot 10^{-8}$		21,7	
(11) $CO + Rh(s) \rightarrow CO(s)$		$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,0	
(12) $CO(s) \rightarrow CO + Rh(s)$	$1,0 \cdot 10^{13}$		133,4	50,0
(13) $H(s) + O(s) \rightarrow OH(s) + Rh(s)$	$5,0 \cdot 10^{22}$		83,7	
(14) $OH(s) + Rh(s) \rightarrow H(s) + O(s)$	$3,0 \cdot 10^{20}$		37,7	
(15) $H(s) + OH(s) \rightarrow H_2O(s) + Rh(s)$	$3,0 \cdot 10^{20}$		33,5	
(16) $H_2O(s) + Rh(s) \rightarrow H(s) + OH(s)$	$5,0 \cdot 10^{22}$		106,4	
(17) $2OH(s) \rightarrow H_2O(s) + O(s)$	$3,0 \cdot 10^{21}$		100,8	
(18) $H_2O(s) + O(s) \rightarrow 2OH(s)$	$3,0 \cdot 10^{21}$		171,8	
(19) $C(s) + O(s) \rightarrow CO(s) + Rh(s)$	$5,0 \cdot 10^{23}$		97,9	
(20) $CO(s) + Rh(s) \rightarrow C(s) + O(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		169,0	50,0
(21) $CO(s) + O(s) \rightarrow CO_2(s) + Rh(s)$	$1,0 \cdot 10^{19}$		121,6	
(22) $CO_2(s) + Rh(s) \rightarrow CO(s) + O(s)$	$5,0 \cdot 10^{21}$		115,3	
(23) $CO(s) + H(s) \rightarrow HCO(s) + Rh(s)$	$5,0 \cdot 10^{19}$		108,9	
(24) $HCO(s) + Rh(s) \rightarrow CO(s) + H(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		0,0	-50,0
(25) $HCO(s) + Rh(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$8,0 \cdot 10^{23}$		59,5	
(26) $CH(s) + O(s) \rightarrow HCO(s) + Rh(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		167,5	
(27) $CH_4(s) + Rh(s) \rightarrow CH_3(s) + H(s)$	$5,5 \cdot 10^{20}$		61,0	
(28) $CH_3(s) + H(s) \rightarrow CH_4(s) + Rh(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		51,0	
(29) $CH_3(s) + Rh(s) \rightarrow CH_2(s) + H(s)$	$3,7 \cdot 10^{24}$		103,0	
(30) $CH_2(s) + H(s) \rightarrow CH_3(s) + Rh(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		44,0	
(31) $CH_2(s) + Rh(s) \rightarrow CH(s) + H(s)$	$3,7 \cdot 10^{24}$		100,0	
(32) $CH(s) + H(s) \rightarrow CH_2(s) + Rh(s)$	$3,7 \cdot 10^{24}$		68,0	
(33) $CH(s) + Rh(s) \rightarrow C(s) + H(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		21,0	
(34) $C(s) + H(s) \rightarrow CH(s) + Rh(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		172,8	
(35) $CH_4(s) + O(s) \rightarrow CH_3(s) + OH(s)$	$1,7 \cdot 10^{24}$		80,3	
(36) $CH_3(s) + OH(s) \rightarrow CH_4(s) + O(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		24,3	
(37) $CH_3(s) + O(s) \rightarrow CH_2(s) + OH(s)$	$3,7 \cdot 10^{24}$		120,3	
(38) $CH_2(s) + OH(s) \rightarrow CH_3(s) + O(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		15,1	
(39) $CH_2(s) + O(s) \rightarrow CH(s) + OH(s)$	$3,7 \cdot 10^{24}$		114,5	
(40) $CH(s) + OH(s) \rightarrow CH_2(s) + O(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		36,8	
(41) $CH(s) + O(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		30,1	
(42) $C(s) + OH(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		136,0	
(43) $CO(s) + H(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$3,7 \cdot 10^{21}$		142,8	
(44) $C(s) + OH(s) \rightarrow CO(s) + H(s)$	$3,7 \cdot 10^{20}$		25,5	

* je nach Reaktionsordnung

Tabelle 17: Detaillierter Oberflächenreaktionsmechanismus

Parameter	Wert
A	1138molmsK
E_A	71,0kJ/mol
β	0,2
$e_{C_{16}H_{34}}$	0,495
e_{Rh}	0,900

Tabelle 18: Parameter für dissoziative Adsorption von Hexadekan entsprechend Gleichung 36 für das DETCHEM-Modell

7.2.2 Parameterbestimmung

Es ergaben sich die in Tabelle 18 aufgelisteten Ergebnisse der dissoziativen Hexadekansorption gemäß Gleichung 36. Die Paritätsdiagramme in Abbildung 75 zeigen für Hexadekan und Wasserstoff für eine Vielzahl der Punkte gute Übereinstimmung. Es gibt jedoch auch Punkte die weit entfernt von der Parität liegen. Bei Wasser zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Werte. Bei Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind leider noch starke Streuungen zu erkennen. Dies weist darauf hin, dass die Wassergaskonvertierungsreaktion schlechter wiedergegeben wird. Der direkte Vergleich von den modellierten Massenanteilen für CO und CO₂ mit den experimentelle Daten und dem thermodynamischen Gleichgewicht am Beispiel des Versuchs mit Standardbedingungen (siehe Abbildung 76) zeigt, dass die Abweichung zwischen Modell und Experimenten im selben Bereich liegt, wie die Abweichung zwischen experimentellen Daten und dem thermodynamischen Gleichgewicht.

Bei dem Vergleich von Umsatz und Wasserstoffausbeute der modellierten Ergebnisse mit experimentellen Ergebnissen, wie in Abbildung 77 am Beispiel der Standardbedingungen dargestellt, zeigt sich eine gute Übereinstimmung beim Umsatz. Die Wasserstoffausbeute wird bei hohen Temperaturen (600°C-700°C) zu niedrig prognostiziert. In Abbildung 78 wurde simuliert, wie sich die Massenanteile der einzelnen Komponenten entlang des Mikrokanals verändern. Da dieses Modell insgesamt die Ergebnisse der Experimente gut beschreibt, wurde es für die folgenden Simulationsrechnungen und die Abschätzung der Reaktionslimitierungen verwendet.

In Abbildung 79 ist exemplarisch die CO- und H₂-Verteilung im Reaktor dargestellt, die sich aus der Modellierung ergibt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass radial keine Konzentrationsänderungen vorkommen und es sich somit im Mikrokanal um Plug-Flow handelt.

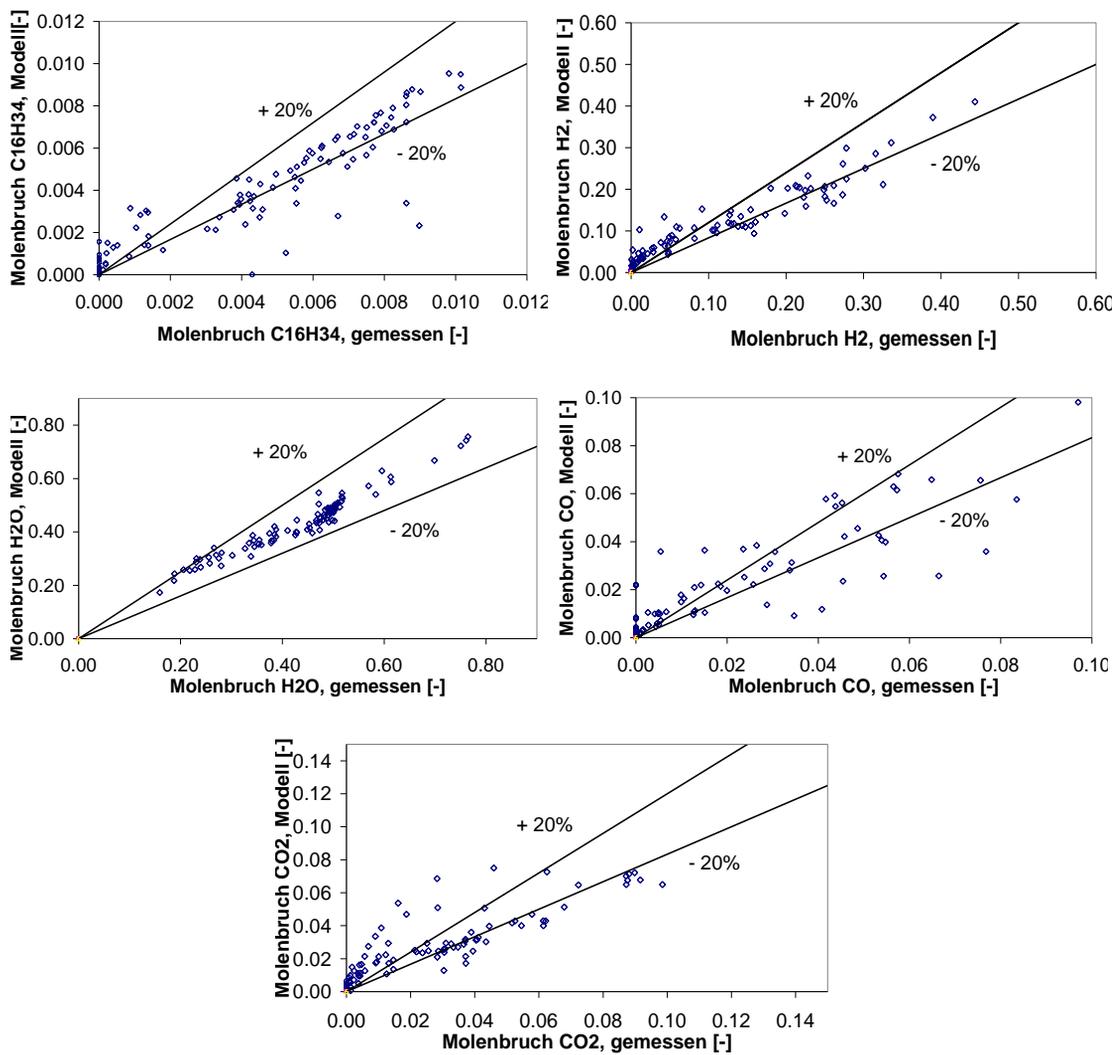


Abbildung 75: Paritätsdiagramm für Hexadekanreformierung nach DETCHEM-Modell, Modellwerte den Messwerten gegenübergestellt: für Hexadekan, Wasser, Wasserstoff, CO sowie CO_2

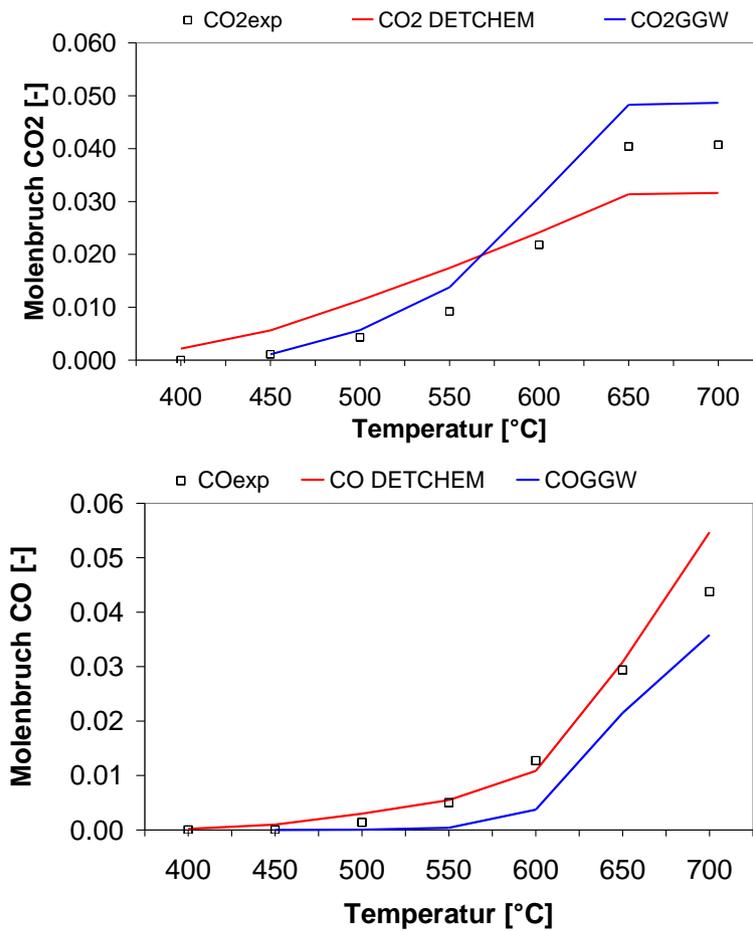


Abbildung 76: Vergleich der CO₂- und CO-Werte gemäß der Experimente, des DETCHEM-Modells und des thermodynamischen Gleichgewichts über die Reaktionstemperatur

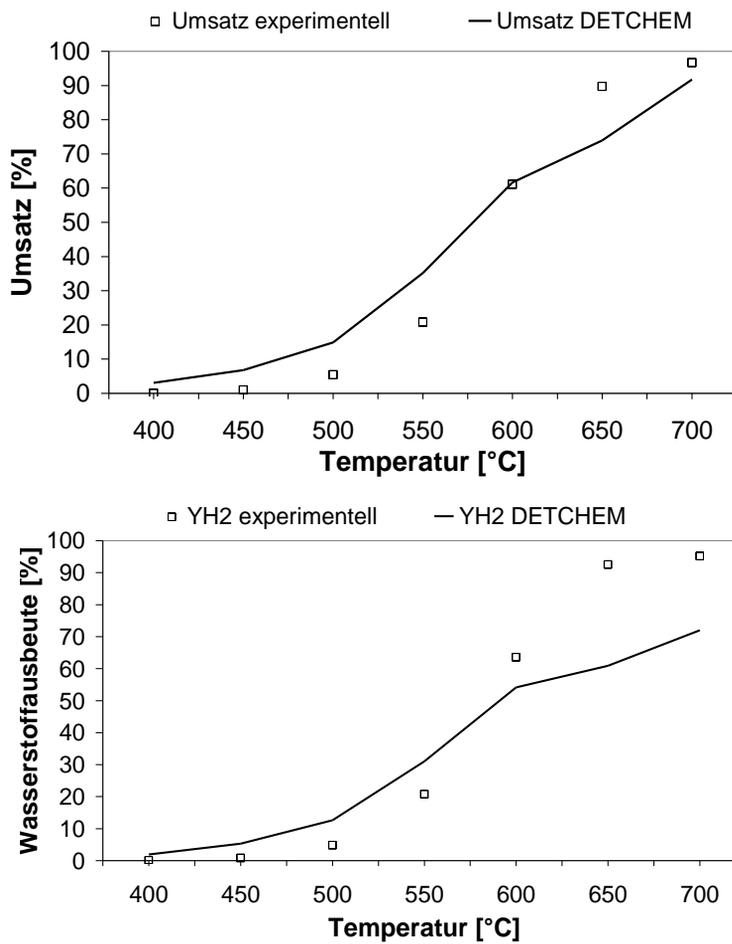


Abbildung 77: Vergleich der Werte des Umsatzes und der Wasserstoffausbeute anhand der Experimente und des DETCHEM-Modells bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

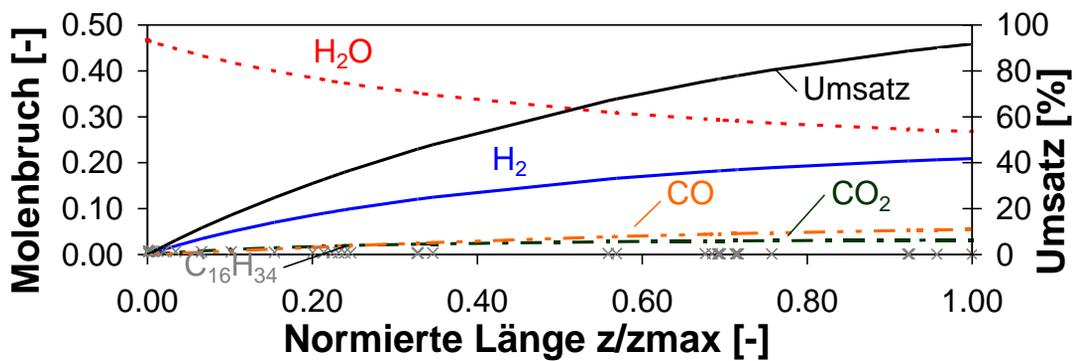


Abbildung 78: Produktgaszusammensetzung und Umsatz für die Hexadekanreformierung gemäß des DETCHEM-Modells bei 700°C entlang des Reaktors, Restanteil jeweils Stickstoff

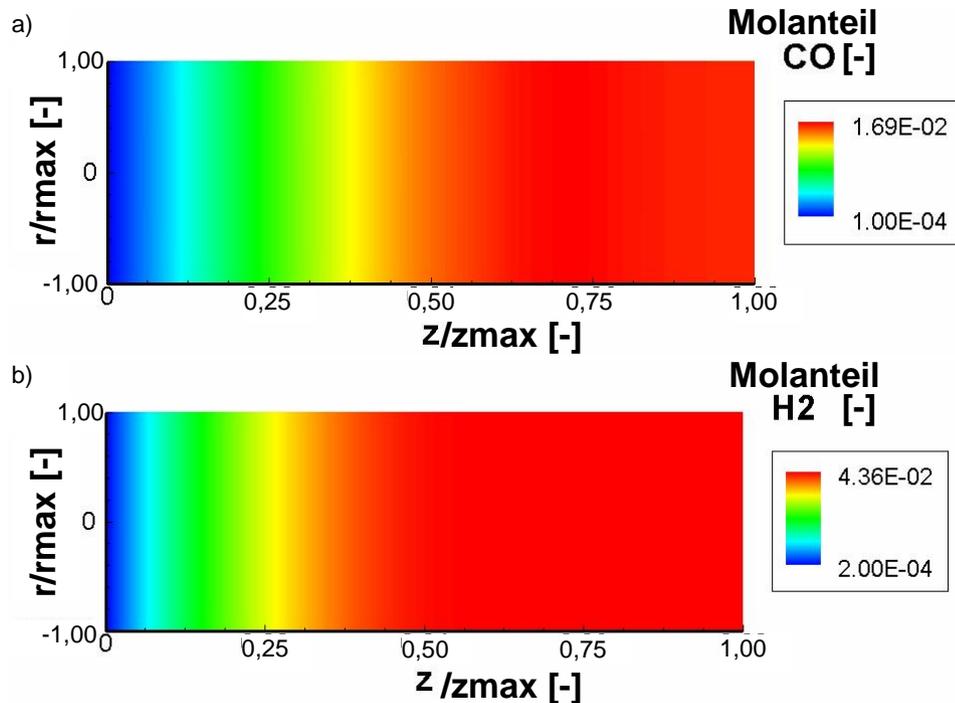


Abbildung 79: Radialer Verlauf von a) CO und b) H₂ für die Hexadekanreformierung bei 700°C gemäß dem DETCHEM-Modell entlang des Reaktors

7.3 Modellübertragung auf variierende Inertgasanteile und andere Partialdrücke

Bei den Versuchen im Systemreaktor musste für eine konstante Verdampfung von Hexadekan der Inertgasstrom von 1,5l_N/min auf 0,5l_N/min gesenkt werden. Die damit verbundene Variation des **Inertgasanteils** kann nun anhand des Modells auf deren Auswirkungen untersucht werden. Dafür wurde in einer Simulation der Inertgasstrom von 1,5l_N/min auf 0l_N/min in 0,5l_N/min-Schritten gesenkt und die jeweiligen Umsätze und Wasserstoffausbeuten bei Temperaturen zwischen 400°C und 800°C ermittelt.

In Abbildung 80 wird ersichtlich, dass bei Temperaturen ab 750°C der Einfluss des Inertgasanteils auf den Umsatz und die Wasserstoffausbeute aus Gleichgewichtsgründen marginal wird. Somit sind Versuche mit dem Systemreaktor bei 0,5l_N/min Stickstoff denen mit dem Testreaktor bei den Standardbedingungen direkt vergleichbar.

Im Kapitel 4 wurde auch für das Rh/CeO₂-Katalysatorsystem anhand der experimentell ermittelten Turnover Frequencies bei 700°C die Vermutung aufgestellt, dass das Katalysatorsystem bei unverzweigten Alkanen zur Abspaltung einer C-Einheit pro aktivem Zentrum immer die gleiche Zeit benötigt. Die TOF-Werte für Methan, Propan und Hexadekan liegt bei etwa 5 molC/molRh_{aktiv}s, siehe Abbildung 46 auf Seite 73. Allerdings wurden zur Einstellung gleicher S/C-Verhältnisse unterschiedliche Molströme an Kohlenwasserstoffen und somit unterschiedliche **Partialdrücke** für die Kohlenwasserstoffe eingestellt. Um eine Verfälschung der TOF-Werte durch den Einfluss unterschiedlicher Partialdrücke wie in [105] angesprochen,

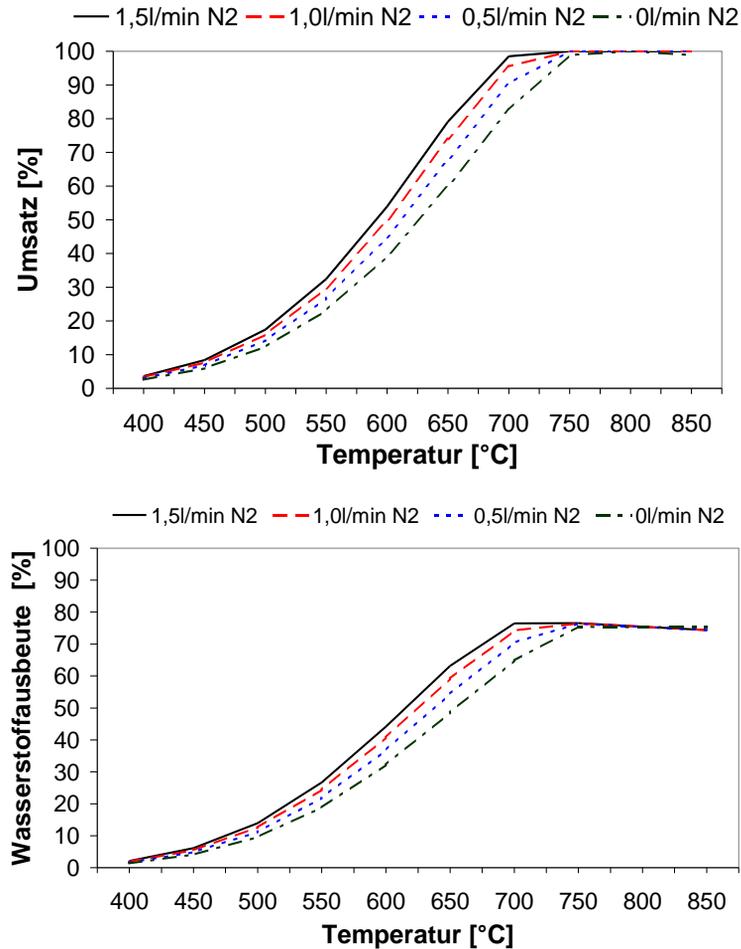


Abbildung 80: Vergleich der Werte des Umsatzes und der Wasserstoffausbeute anhand DETCHEM-Modells bei verschiedenen Inertgasströmen und Reaktionstemperaturen

auszuschließen, wurde an dieser Stelle ebenfalls eine Simulation durchgeführt.

Dazu wurden im Modell die Eingangsdaten für Methan, Propan und Hexadekan mit je einem Partialdruck von 0,0079bar (entsprechend einem Volumenanteil von 0,78vol%) mit den entsprechenden Wasserdampfanteilen zur Einstellung eines S/C-Verhältnisses von 4 vorgegeben und der Inertgasanteile so angepasst, dass sich bei jeweils 700°C ein Gesamtvolumenstrom von 11_N/min entsprechend einer Verweilzeit τ von 75ms ergab. Aus den simulierten Ausgangsdaten konnte die Menge an zersetztem Kohlenwasserstoff bestimmt werden und mit Hilfe der experimentell bestimmten aktiven Rh-Zentren die Turnover Frequency in molC/molRh_{aktiv} berechnet werden. Dabei ist in der Berechnung zu berücksichtigen, dass ein Methanmolekül im Modell nur ein Rh-Zentrum beansprucht, während ein Propanmolekül bzw. Hexadekanmolekül drei bzw. 16 Rh-Zentren zur Sorption benötigt. In Abbildung 81 sind sowohl die aus der Simulation ermittelten TOF-Werte als auch die experimentell bestimmten Werte über dem Kehrwert der C-Anteile im Molekül aufgetragen. Der prognostizierte Mittelwert ist bei $4,13 \pm 0,21$ molC/molRh_{aktiv} was nur 8% unter dem mittleren experimentellen Wert von $4,49$ molC/molRh_{aktiv} liegt. Die TOF-Werte sind in der Simulation ebenfalls unabhängig von

der Moleküllänge. Aufgrund dieses Ergebnisses kann eine Verfälschung der unterschiedlichen Partialdrücke in den Experimenten auf die TOF ausgeschlossen werden.

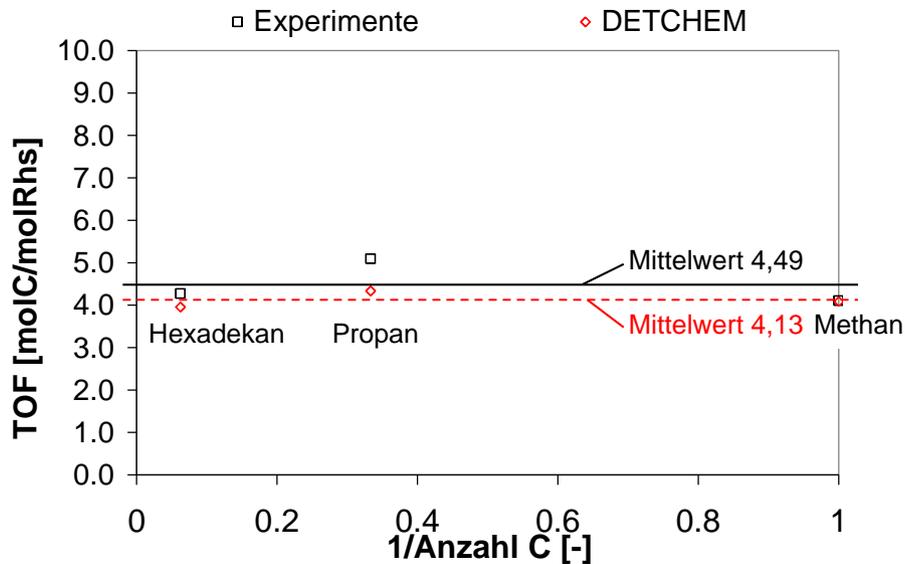


Abbildung 81: Vergleich Experiment und DETCHEM-Simulation: Turnover Frequency jedes einzelnen C-Atoms im Brennstoff in Abhängigkeit des Kehrwertes der C-Atome im Brennstoff

7.4 Einflüsse des Verweilzeitverhaltens sowie von Stoff- und Wärmetransport

Zunächst soll die Modellannahme eines Plug-Flow für die Modellierung mit gPROMS[©] anhand der Bodenstein-Zahl Bo überprüft werden. Diese stellt das Verhältnis aus Verweilzeit und Zeitkonstante der radialen Diffusion im Rohrreaktor dar und beschreibt das **Verweilzeitverhalten**. Liegt der Wert der Bodenstein-Zahl über 50, entspricht das Verweilzeitverhalten annähernd der eines idealen Strömungsrohres (Plug-Flow). Die Bodensteinzahl kann bei laminarer Strömung und damit überwiegend diffusivem radialen Stofftransport nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$Bo = 192 \cdot \frac{L \cdot D_{binär}}{\bar{w} \cdot d_{Kanal}^2} \quad (38)$$

wobei L der Länge des Mikrokanals, $D_{binär}$ dem binärem Diffusionskoeffizienten, \bar{w} die über den Rohrquerschnitt gemittelten Strömungsgeschwindigkeit im Kanal und d_{Kanal} dem Durchmesser eines Mikrokanals entspricht. Der binäre Diffusionskoeffizient kann gemäß [8, 122] aus der Chapman-Enskog-Beziehung von Hirschfelder et al. [123] zu etwa 10% genau ermittelt werden:

$$D_{binär,12} = 0,0018583 \cdot \frac{T^{1,5} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{0,5}}{p_{ges} \cdot \sigma_{12}^2 \Omega_{12}} \quad (39)$$

Hierbei wird der binäre Diffusionskoeffizient für Gas 1 in Gas 2 in m^2/s errechnet. Mit der Temperatur in K, den Molgewichten M_i in g/mol, dem Druck in $10^5 Pa$, sowie der Kraftkon-

stante der Funktion für das Lennard-Jones-Potenzial σ_{ik} in 10^{-10}m und dem dimensionslosen Kollisionsintegral. Dieser Diffusionskoeffizient kann bei 400°C für Wasser in Stickstoff mit $8,32 \cdot 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ und für Hexadekan in Stickstoff mit $1,93 \cdot 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden. Hiermit ergibt sich nun eine minimale Bodensteinzahl von 3800, welche um zwei Größenordnungen über dem Grenzwert von 50 liegt und somit die Annahme eines Plug-Flow-Reaktors berechtigt ist.

Zum Ausschluss des **Einflusses des Stofftransports in der Grenzschicht** aufgrund von Filmdiffusionslimitierung wird in [72] das modifizierte Mears-Kriterium genannt, wobei das Originalkriterium in [124] zu finden ist. Mit dem modifizierten Kriterium wird die maximal zulässige Kanalweite $d_{max,Kanal}$ berechnet unterhalb derer noch keine äußere Stofftransportlimitierung (Filmdiffusion) auftritt:

$$d_{max,Kanal} \approx 0,1 \cdot \frac{D_{binär,12} \cdot c_{ein,C_{16}H_{34}}}{r_{V,eff} \cdot s_{max,Schicht}} \quad (40)$$

Dabei geht die Eingangskonzentration des Hexadekans $c_{ein,C_{16}H_{34}}$ in mol/m^3 , die effektiv gemessene Reaktionsgeschwindigkeit $r_{V,eff}$ in $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$ und die maximal gemessene Katalysatorsystemsichtdicke $s_{max,Schicht}$ im Testreaktor in m ein. Aus den experimentellen Daten ergibt sich ein maximal zulässiger Kanaldurchmesser von 4,28cm, während der reale Kanaldurchmesser mit $200\mu\text{m}$ vier Größenordnungen darunter liegt. Dementsprechend kann jegliche Stofftransportlimitierung in der Grenzschicht ausgeschlossen werden.

Der **Einfluss des Stofftransports in der Katalysatorschicht** auf die Reaktion kann durch Abschätzung der Porendiffusionslimitierung anhand des modifizierten Weisz-Prater-Kriteriums [125, 72] abgeschätzt werden. Unter der Annahme einer irreversiblen Reaktion n-ter Ordnung und eines gegen eins strebenden Weisz-Moduls wird anhand dieses Kriteriums eine maximal zulässige Katalysatorschichtdicke (inklusive Trägerschicht) ermittelt:

$$s_{max,Schicht} \approx 0,3 \cdot \sqrt{\frac{D_{eff} \cdot c_{ein,C_{16}H_{34}}}{r_{V,eff}}} \quad (41)$$

Hierbei handelt es sich bei D_{eff} um den effektiven Diffusionskoeffizienten, bei dem gemäß [122] die Knudsen-Diffusion [126] berücksichtigt werden muss, da der Porendurchmesser in der CeO_2 -Schicht bei etwa 8nm liegt und ein Druck von 1 bar herrscht. Der effektive Diffusionskoeffizient setzt sich dementsprechend aus dem binären $D_{binär,12}$ und dem der Knudsen-Diffusion $D_{Knudsen}$ zusammen:

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau} \cdot \bar{D}_i \quad (42)$$

mit

$$\frac{1}{\bar{D}_i} = \frac{1}{D_{binär,12}} + \frac{1}{D_{Knudsen}} \quad (43)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient in einer zylindrischen Pore lässt sich anhand der kinetischen Gastheorie abschätzen:

$$D_{Knudsen} = \frac{\epsilon_p \cdot d_p}{\tau \cdot 3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (44)$$

Dabei ist ϵ_p die Porosität, d_p der Porendurchmesser, τ die Tortuosität. Die Porosität liegt zwischen 0,2 und 0,7 [122] und beträgt 0,409 gemäß [8] in Keramiken mit Mikroporen (kleiner 10nm). Die Tortuosität beträgt gemäß [122] zwischen 3 und 4. Hier wird ein Wert von 3 verwendet. Damit ergibt sich im Worst-Case-Szenario ein minimaler Knudsen-Diffusionskoeffizient von $2,88 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ für Hexadekan bei 400°C und eine maximale Schichtdicke von $s_{max,Schicht}$ $8,6\mu\text{m}$, die über der maximal gemessenen Schichtdicke von $3\mu\text{m}$ liegt. Somit kann ein Einfluss des Stofftransports in der Katalysatorschicht aufgrund von Porendiffusionslimitierung ausgeschlossen werden.

Zum Abschluss soll noch der **Einfluss des Wärmetransports durch die Katalysatorschichtdicke** aufgrund von Wärmetransportwiderständen untersucht werden. Hier lässt sich analog eine maximal zulässige Katalysatorschichtdicke anhand des Anderson-Kriteriums [127, 72] berechnen:

$$s_{max,Schicht} \approx \sqrt{0,15 \cdot \frac{R \cdot T}{E_A} \cdot \frac{\lambda_s \cdot T}{|\Delta H_R| \cdot r_{V,eff}}} \quad (45)$$

Hierbei ist E_A die Aktivierungsenergie, die anhand des Modells ermittelt wurde, λ_s der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Schicht und $|\Delta H_R|$ die Reaktionsenthalpie. λ_s wird anhand des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten von Ceroxid ($1\text{W}/\text{mK}$ gemäß [128]) und der Schichtporosität abgeschätzt. Damit ergibt sich eine maximal zulässige Schichtdicke von $2,1\text{mm}$, die drei Größenordnungen über der maximal gemessenen Schichtdicke im Mikrometerbereich liegt. Somit kann ein Einfluss des Wärmetransports in der Katalysatorschicht aufgrund zu hoher Wärmetransportwiderstände ausgeschlossen werden.

7.5 Zusammenfassung

Mit DETCHEM konnte ein Modell aufgestellt werden, dass den Umsatz und den Trend der Wasserstoffausbeute ausreichend gut vorhersagt. Mit diesem Modell konnte ein Einfluss der Inertgasanteile auf die Reformierungsreaktion bei hohen Temperaturen ausgeschlossen werden. Ferner konnte die Unabhängigkeit der TOF in $\text{molC}/\text{molRh}_{aktivs}$ von der Kettenlänge bei Alkanen verifiziert werden. Die unterschiedlichen Partialdrücke bei der Reformierung unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe verfälschte nicht die Bestimmung dieser TOF.

Anhand von Kriterien aus der Literatur konnte weiterhin die Annahme eines idealen Strömungsröhres für den untersuchten Mikroreaktor bestätigt werden. Jegliche Einflüsse von Stoff- oder Wärmetransportlimitierung konnten ausgeschlossen werden.

8 Vergleich von Modellschubstanz, -gemisch und Diesel

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde stets die Übertragbarkeit der Versuche mit Hexadekan auf konventionellen Diesel vorausgesetzt. Inwieweit diese Annahme zutrifft, wird in diesem folgenden Kapitel überprüft. Zur Validierung wurde das Reformierungsverhalten eines komplexeren Modellgemischs nach [99, 100] ebenso wie jenes von Aral Ultimate Diesel (partiell synthetischer Diesel) und konventionellem Diesel untersucht. Diese als Ausgangsstoffe für die Reformierung verwendeten Substanzen weisen sehr unterschiedliche Zusammensetzungen und chemische Charakteristika auf.

n-Hexadekan hat sowohl unter den Alkanen als auch insgesamt den mengenmäßig größten Anteil als reine Substanz in konventionellem Diesel [100] und ist für die Untersuchung der Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen als Substanz weit verbreitet (siehe Kapitel 2.4.1). Da sich Diesel aus 72% Paraffinen, 5% Polyzyklischen Aromaten und 23% Aromaten zusammensetzt, besteht das von Peters [99] vorgeschlagene Modellgemisch zu 70Ma% aus Hexadekan (Alkan), 5Ma% α -Methylnaphthalin (Polyzyklische aromatische Verbindung), 10Ma% Methycyclohexan (ringförmige gesättigte Verbindung), 14Ma% 1-Methyl-3-Propylbenzol (aromatische Verbindung) und 1% 1-Penten (Alken). Wegen der geringen Verfügbarkeit wurden in Übereinstimmung mit [100] anstatt des 1-Methyl-3-Propylbenzols 15Ma% Xylol für die folgenden Untersuchungen verwendet. 1-Penten wurde wegen seines sehr niedrigen Siedepunktes (31°C) und den sich damit ergebenden Anlagenseitigen Schwierigkeiten nicht berücksichtigt.

Synthetische Kraftstoffe, die mittels Gas-To-Liquid-Verfahren aus Erdgas (z.B. anhand des Fischer-Tropsch-Verfahrens) hergestellt werden, bestehen zu 99,8 Vol% aus Alkanen. Der teilweise synthetische Kraftstoff Aral Ultimate Diesel wurde bereits von Porš für die autotherme Reformierung verwendet [25]. Dabei zeigte sich, dass die Siedeverläufe von zwei konventionellen Dieselarten und dem Ultimate Diesel nahe beieinander liegen, wobei Ultimate Diesel zu etwas niedrigeren Siedetemperaturen tendiert. Bei allen drei Stoffen waren bei etwa 320°C 60% des Volumens verdampft. Unterschiede zeigten sich bei dem Destillationsrückstand: Bei Diesel liegt dessen Anteil zwischen 4,5 und 7,5Vol% während er bei Ultimate Diesel lediglich bei etwa 1Vol% liegt. Eine Untersuchung des Shell-Äquivalents VPower Diesel zu Aral Ultimate Diesel in derselben Studie [25] zeigte, dass VPower Diesel in Bezug auf Verdampfung, Aromaten- und Schwefelgehalt eher dem konventionellen Diesel entspricht. Für Aral Ultimate Diesel wurde eine Zusammensetzung von 86Ma% Alkanen, 13,4Ma% Monoaromaten, 0,5Ma% Diaromaten, 0,1Ma% Triaromaten und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie weniger als 1ppm Schwefel sowie bei 30°C eine Dichte von 822kg/m³ gemessen [25]. Natürlich unterliegt auch der Aral Ultimate Diesel Schwankungen. Die Tendenz zu wenig Aromaten und einem sehr geringen Schwefelgehalt sollte jedoch auch bei der hier verwendeten Probe vom 08.01.2008 gegeben sein.

Der zum Vergleich verwendete konventionelle Dieselmotorkraftstoff (Winterware) von der MiRO Mineraloelraffinerie Oberrhein GmbH und Co. KG vom 15.01.2008 entspricht den Vorgaben

der DIN EN 590 (siehe Tabelle 7), auf Seite 52. Sein maximaler Schwefelgehalt beträgt 10ppm und sein Siedebereich liegt zwischen 180 und 355°C [129].

8.1 Reformierung des Modellgemischs

Die Reformierung des Modelldiesels wurde im Testreaktor bei den bislang üblichen Standardbedingungen (700°C, S/C-Verhältnis 4, Verweilzeit 75ms bzw. GHSV 48.000h⁻¹) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt. Hierbei wurde der Umsatz berechnet unter der Annahme, dass die Produktgase lediglich aus Hexadekan entstanden wären. Die entstandenen Peaks im Chromatogramm des Reformats wurden aufgrund ihrer Retentionszeiten den bis dato kalibrierten Substanzen zugeordnet (Abbildung 82). Eine Überprüfung z.B. mit einem Massenspektrometer wurde nicht durchgeführt. Aufgrund dieser sehr einfachen Zuordnung konnten die Massenbilanzen bezüglich des Kohlenstoffs nur mit einer Abweichung von ±10% und bei Wasserstoff mit ±3% Abweichung geschlossen werden. Die Zielprodukte H₂, CO und CO₂ entstanden nur in geringen Mengen.

Aufgrund des im Versuchsverlauf sinkenden Wasserstoffgehalts im Produktgas wurde nach einer Regeneration des Katalysators bei 800°C die Reformierung des Modelldiesels bei 750°C untersucht. Dabei konnte nur ein etwas höherer H₂-Gehalt im Reformat erreicht werden (siehe Tabelle 19). Die Deaktivierung des Katalysators stellte sich bereits bei der zweiten GC-Probe als massiv heraus. Durch eine anschließende Regeneration bei 800°C konnte jedoch erneut die vollständige Hexadekanumsetzung durch Reformierung bei Standardbedingungen erreicht werden. So konnte gezeigt werden, dass die Deaktivierung des Katalysators beim Betrieb mit Modelldiesel zwar sehr gravierend aber immerhin reversibel ist. Dass bei der Reformierung des Modelldiesels das enthaltene Hexadekan nicht im üblichen Maße umgesetzt wurde, lässt vermuten, dass die aktiven Zentren durch mindestens eine Substanz des Modelldiesels blockiert werden.

		700°C	700°C	700°C	750°C	750°C
		1	2	3	1	2
X_{C16}	[%]	38	31	31	73	72
Reformat:						
H ₂	[Vol%]	2,4	0,6	0,6	2,8	1,5
CO	[Vol%]	0,3	0,0	0,0	0,5	0
CO ₂	[Vol%]	0,5	0,2	0,2	0,4	0,3
CH ₄	[Vol%]	0,1	0,1	0,1	0,6	0,6
Alkane größer C ₁	[Vol%]	0,4	0,5	0,5	1,0	1,0
unzeretzte						
Edukte	[Vol%]	0,45	0,48	0,49	0,56	0,58
anteilig	[%]	58	61	63	59	62

Rest H₂O und N₂, sowie Benzol in Spuren

Tabelle 19: Ergebnisse der Modelldieselreformierung im Testreaktor bei einem S/C-Verhältnis von 4 und einer Verweilzeit von 75ms (bei 700°C) sowie 72ms (bei 750°C)

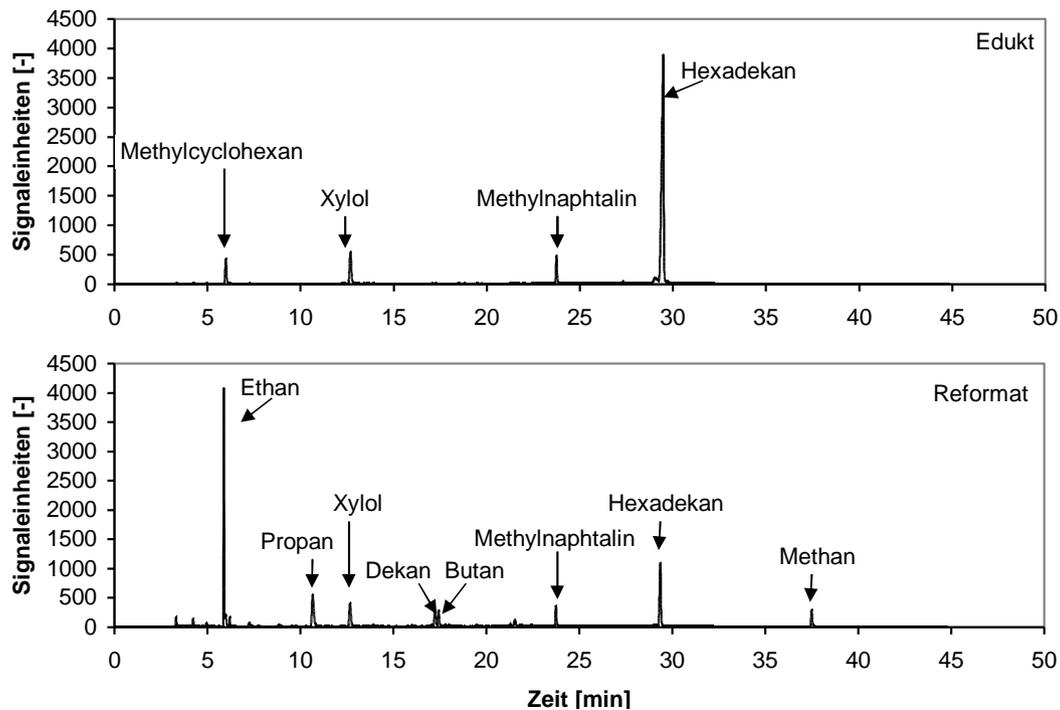


Abbildung 82: FID-Chromatogramme des Eduktgases (oben) und des Reformats (unten) aus Modelldiesel bei 750°C

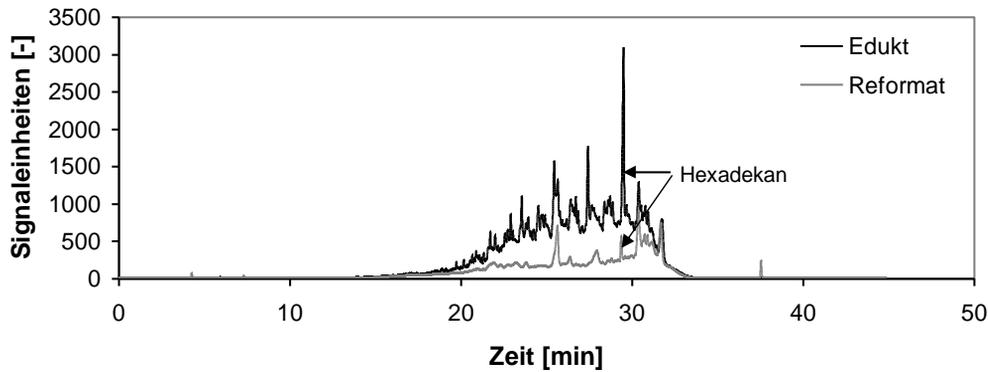


Abbildung 83: FID-Chromatogramme des Edukts und des Reformats von Aral Ultimate Diesel

8.2 Reformierung von Aral Ultimate Diesel

Das Reformierungsverhalten von Aral Ultimate Diesel konnte aufgrund geringer Deaktivierung im Rahmen eines Langzeitversuches (Dauer knapp 12h) bei den Standardbedingungen (700°C , je $0,51_N/\text{min}$ Wasserdampf und Stickstoff sowie etwa $100\mu\text{l}/\text{min}$ flüssiger Ultimate Dieselkraftstoff) untersucht werden, siehe Abbildung 83 und 84. Ein Vergleich der FID-Chromatogramme für Edukt und Reformat, welche lediglich Kohlenwasserstoffanteile zeigen, verdeutlicht den im Gegensatz zu dem Modelldiesel wesentlich höheren Umsatz. Ermittelt man in Analogie zu dem in der Umwelttechnik bekannten Mineralölkohlenwasserstoff-Index die Chromatogrammpeakfläche ab der Retentionszeit für Dekan, ergibt sich für das Edukt eine Fläche von 500.000 Einheiten und für das Reformat 180.000 Einheiten. Dies entspricht einem umgesetzten Anteil von etwa 65%. Bezieht man sich jedoch lediglich auf den Hexadekananteil, so lässt sich hierfür der Umsatz direkt bestimmen, wie in Abbildung 84 links dargestellt. Rechts daneben sind die Produktgasanteile des Reformats im Versuchsverlauf dargestellt. Der Katalysator zeigt beim Hexadekanumsatz keinerlei Anzeichen von Deaktivierung, lediglich im Reformat sinkt der Wasserstoffgehalt von anfänglich 36% auf 31%. Im

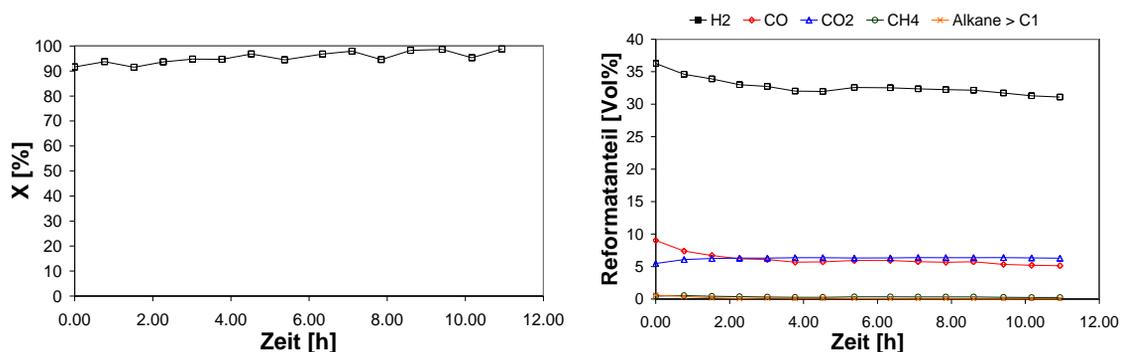


Abbildung 84: Aral Ultimate Dieselreformierung bei 700°C , links: Umsatz an Hexadekan, rechts: Produktgaszusammensetzung, Rest H_2O und N_2

		800°C	800°C	750°C	750°C	700°C	700°C
		1	2	1	2	1	2
$X_{C_{16}}$	[%]	91	94	96	97	96	100
Reformat:							
H ₂	[Vol%]	24,7	25,3	26,3	26,1	23,1	25,7
CO	[Vol%]	4,2	4,1	4,2	4,3	4,0	4,1
CO ₂	[Vol%]	5,6	5,6	5,6	5,6	6,0	5,8
CH ₄	[Vol%]	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,09
Alkane größer C ₁	[Vol%]	0,26	0,13	0,08	0,02	0,04	0,00
Rest H ₂ O und N ₂ , keine Spuren an Benzol							

Tabelle 20: Ergebnisse der Normaldieselreformierung im Testreaktor bei 800°C, 750°C und 700°C

Versuchsdurchschnitt besteht das Reformatgas aus 32,7Vol% H₂, 6,1Vol% CO, 6,3Vol% CO₂, 0,3Vol% CH₄, 0,1Vol% Alkanen größer C₁ sowie 13,9Vol% H₂O und 40,5Vol% N₂. Stickstoff- und wasserfrei beträgt der Wasserstoffgehalt im Reformat über 70Vol%.

Da weder die genaue Zusammensetzung der Edukte noch des Reformats bekannt sind, lässt sich leider keine Massenbilanz für Kohlenstoff und/oder Wasserstoff aufstellen, welche ggf. einen Hinweis auf Rußbildung liefern würde. Im Verlauf dieses Versuches über einige Stunden konnte aufgrund der Messwerte keine gravierende Deaktivierung beobachtet werden, jedoch war ein leichter Druckverlustanstieg des Reaktors festzustellen, so dass eine regelmäßige Regeneration des Katalysators in Luft angebracht erscheint.

8.3 Reformierung des Normaldiesels

Die Untersuchung des Normaldiesels wurde wegen zu erwartender geringer Umsätze bei einer Reaktortemperatur von 800°C begonnen, wobei gemäß den Standardbedingungen je 0,5l_N/min Wasserdampf und Stickstoff sowie etwa 100μl/min flüssiger Normaldiesel dosiert wurden. Die Reformierungsergebnisse sind in Tabelle 20 und Abbildung 85 dargestellt. Es zeigte sich, dass bei der Dieselreformierung ein relativ hoher Wasserstoffgehalt im Produktgas erreicht werden kann und dieser auch bei Absenken der Temperatur auf 750°C und 700°C beibehalten wird. Die Ermittlung der Chromatogrammpeakflächen in Analogie zum MKW-Index ergab bei 800°C eine Reduktion um etwa 53%. Der in Tabelle 20 angegebene Umsatz beruht wieder auf der Annahme, dass sämtliche Produktgase aus Hexadekan entstanden wären und beträgt 91-100%. Im Rahmen dieser 6 hintereinander durchgeführten Messungen lässt sich anhand der Werte noch keinerlei Deaktivierung des Katalysators erkennen, obwohl eine regelmäßige Regeneration mit Luft zur Vorbeugung angebracht erscheint, da wie im Falle des synthetischen Diesels ein Anstieg des Druckverlusts über den Reaktor beobachtet wurde.

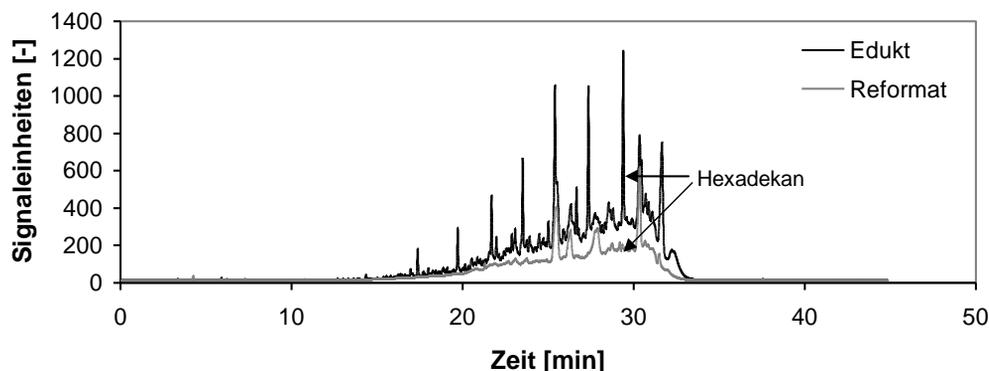


Abbildung 85: FID-Chromatogramme des Edukts (schwarz) und des Reformats (grau) von Normaldiesel

8.4 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Reformierung unterschiedlicher Dieselsubstanzen im Vergleich zu Hexadekan zeigt, dass Aral Ultimate Diesel und Normaldiesel ein ähnlich gutes Reformierungsverhalten aufweisen, so dass hohe Wasserstoffgehalte im Produktgas von über 70Vol% (wasser- und stickstofffrei) erreicht werden können. Im Rahmen der Versuchsdauer zeigte sich bei diesen beiden Kraftstoffen auch keine Neigung zur Katalysatordeaktivierung. Im Gegensatz dazu ließ sich das Modellgemisch nur sehr schlecht reformieren und auch das in diesem Gemisch enthaltene Hexadekan wurde nicht zu den Zielprodukten umgesetzt. Angenommen wird hierbei ein Blockieren der aktiven Zentren des Katalysators zum Beispiel durch die schwer umzusetzende Substanz Methylnaphtalin. Gemäß der Literatur [35, 107, 130] führen Naphtaline im Brennstoff zu einer starken Abnahme des Reformierungsumsatzes, wobei sie schlechter zu reformieren seien als Benzol oder Toluol. Zur Bestätigung dieser Annahme wäre ein Kontrollversuch mit dem Modellgemisch jedoch ohne Methylnaphtalin von Interesse.

Durch die Ermittlung eines „Hexadekanumsatzes“ im jeweiligen Brennstoffgemisch wird ein annähernd quantitativer Vergleich des Reformierungsverhaltens der verschiedenen Brennstoffe dieses Kapitels miteinander möglich. Hexadekan war bei allen Gemischen als eindeutig identifizierbarer Peak im Chromatogramm sichtbar. Es stellte sich heraus, dass beim Modellgemisch Hexadekan lediglich zu 33% umgesetzt wurde, während es bei Aral Ultimate Diesel zu 93% und bei Normaldiesel sogar zu 98% (jeweils bei 700°C) umgesetzt wurde. Im Vergleich hierzu wurde bei der Reformierung von reinem Hexadekan bei 700°C 100% Umsatz erreicht. Dementsprechend lassen sich die ermittelten Betriebsbedingungen und das Reformierungsverhalten von Hexadekan sehr gut auf die Dieselskraftstoffe übertragen und erleichtern die Auslegung eines Dieselreformersystems auf Basis der Ergebnisse der Hexadekanreformierung. Im Hinblick auf die Betriebsdauer sollte für Dieselskraftstoffe auf jeden Fall ein höheres Regenerationsintervall gewählt werden. Wenn man sich überlegt, dass zur Erzeugung eines größeren Wasserstoffstroms eine größere Reaktoreinheit nötig wird, dann würde diese eher modular aufgebaut sein. Geht man von vier Reaktormodulen aus, dann

werden im Teillastbetrieb vielleicht nur drei von vier Modulen betrieben und dann könnte in diesem Zeitraum ein Modul nach dem anderen regeneriert werden. Bei Hexadekan ist von einem Betrieb ohne Regeneration von 100 Stunden und einer maximalen Regenerationszeit von einer Stunde, also einer Ausfallzeit von 1%, auszugehen. Bei Diesekraftstoff sollte man diesen Wert schätzungsweise verdrei- oder vervierfachen.

Der im Normaldiesel enthaltene Schwefelgehalt von 10ppm scheint, soweit dies mit den Ergebnissen beurteilbar ist, keinen Einfluss auf die Reformierung an Rh/CeO₂ zu haben.

Porš et al. [25, 42] führten Versuche zur autothermen Reformierung mit Aral Ultimate Diesel an einem kommerziellen Katalysator der Firma Umicore konnte Porš mit über 1000 Betriebsstunden durch. Dabei konnte eine Abnahme des Wasserstoffgehalts von 36 Vol% im trockenen Reformat auf 33Vol% festgestellt werden. Die Summe aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff blieb dort über die gesamte Versuchsdauer konstant, so dass lediglich die Shift-Aktivität des Katalysators leicht abnahm.

Mit Hilfe des Rh/CeO₂-Katalysatorsystems konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit Wasserstoff mittels Dampfreformierung ohne weitere Sauerstoffzugabe erfolgreich in Mikrokanälen erzeugt werden. Dabei ergibt sich eine höhere Wasserstoffausbeute und prozessbedingt ein wesentlich höherer Wasserstoffgehalt (hier über 70Vol%, gemessen im trockenen Reformat unter Abzug des Trägergasgehaltes). Bei Porš wurden mit autothermer Reformierung von Aral Ultimate Diesel Umsätze von über 99% anhand der chemischen Analyse des Gases und des kondensierten Wassers gemessen, wobei im Wasser lediglich Kohlenwasserstoff-Konzentrationen im ppm-Bereich festgestellt wurden. Hingegen wurde bei den vorliegenden Dampfreformierungsversuchen das feuchte Gas analysiert. Dabei waren noch beträchtliche Mengen an Dieselerückständen zu beobachten, siehe Abbildung 83. Für die Kopplung eines solchen Reformers mit einer PEFC-Brennstoffzelle müssten diese Rückstände in einer Kühlfalle vollständig abgetrennt werden. Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung des Dieselumsatzes wäre das Anheben der Reaktortemperatur. Ein direkter Vergleich der Wasserstoffausbeuten und Turnover Frequencies für Literaturwerte der autothermen Reformierung und den hier erzielten Ergebnissen über Dampfreformierung ist leider im Rahmen der Datenlage nicht möglich.

9 Konzeption einer Auxiliary Power Unit

Zuerst erfolgt in diesem Kapitel eine Zusammenstellung der Leistungsdaten des Test- und des Systemreaktors. Dann folgt die Auslegung eines Reformersystems für eine 5kWe Auxiliary Power Unit zur Bordstromerzeugung eines Dieselfahrzeugs basierend auf den Reformierungsergebnissen mit Hexadekan. Diese beinhaltet Überlegungen zur internen und externen thermischen Integration, zur Reformatreinigung und zur Werkstoffwahl. Daraus lassen sich anhand von Annahmen für die Wassergaskonvertierungsreaktion, Selektive Oxidation und für die Brennstoffzelle Stoffströme, Wirkungsgrade u.ä. des APU-Systems ermitteln.

9.1 Leistungsdaten der untersuchten Reformierreaktoren

Beim Betrieb des **Testreaktors** mit 700°C , einem S/C-Verhältnis von 4 und $100\mu\text{l}/\text{min}$ Hexadekan wurde ein Wasserstoffstrom von $320\text{ml}_N/\text{min}$ erzeugt, was einer thermischen Leistung von 57W_{th} entspricht und in einer Brennstoffzelle mit einem Wirkungsgrad von 50% zu 29W_e umgesetzt werden könnte. Als Leistungsdichten ergeben sich somit etwa $160\text{W}_{th}/\text{l}$ bzw. $23\text{W}_{th}/\text{kg}$. Bei einer Katalysatormenge von 40mg Rhodium (auf 240mg Ceroxid) entspricht dies einer Katalysatorproduktivität von $43,5\text{kgH}_2/\text{kg}_{Rh}\text{h}$.

Beim Beheizen des **Systemreaktors** durch katalytische Verbrennung mit $2,6\text{l}_{N,H_2}/\text{min}$ und einer Luftzahl λ von 1,6 ergibt sich eine Reaktortemperatur von 740°C bei der Reformierung von etwa $300\mu\text{l}/\text{min}$ Hexadekan bei einem S/C-Verhältnis von 4. Hierbei entsteht ein Wasserstoffstrom aus der Reformerpassage von $660\text{ml}_N/\text{min}$ und 120W_{th} . Dies entspricht einer Leistungsdichte von etwa $230\text{W}_{th}/\text{l}$ bzw. $58\text{W}_{th}/\text{kg}$. Bezogen auf das reine Reaktorvolumen ergibt sich eine Leistungsdichte von $3,11\text{kW}_{th}/\text{l}$. Die Verbrennungspassage erreicht eine Leistungsdichte von $0,2\text{kW}_{th}/\text{cm}^3$ (entsprechend $200\text{kW}_{th}/\text{l}$). Der Systemreaktor enthält in der Reformerpassage 205mg Rhodium (auf 570mg Ceroxid), womit sich eine Katalysatorproduktivität von $17,3\text{kgH}_2/\text{kg}_{Rh}\text{h}$ ergibt.

Vergleicht man die beiden experimentell getesteten Reaktoren stellt man fest, dass der Systemreaktor höhere Leistungsdichten aufweist jedoch eine wesentlich niedrigere Katalysatorproduktivität (weniger als die Hälfte) hat. Der Systemreaktor wurde so konzipiert, dass er in der Reformerpassage die vierfache geometrische Kanaloberfläche aufweist. Da die Folien im bereits verschweißten Zustand beschichtet wurden, konnte nicht die vierfache Menge an Ceroxid in den Kanälen aufgetragen werden, sondern nur die 2,4fache Menge. Die sich ergebende für die Reaktion zur Verfügung stehende BET-Oberfläche ist somit nicht viermal so groß ist im Testreaktor. Damit ist zu erwarten, dass die Rhodiumdispersion im Systemreaktor kleiner ist als im Testreaktor. Der beobachtete Scale-up-Effekt ist folglich durch die Unterschiede in der Beschichtungstechnik begründet. Dies könnte zum Beispiel durch mehrfache Wiederholung der Beschichtung der Mikrokanäle mit CeO_2 in Zukunft vermieden werden.

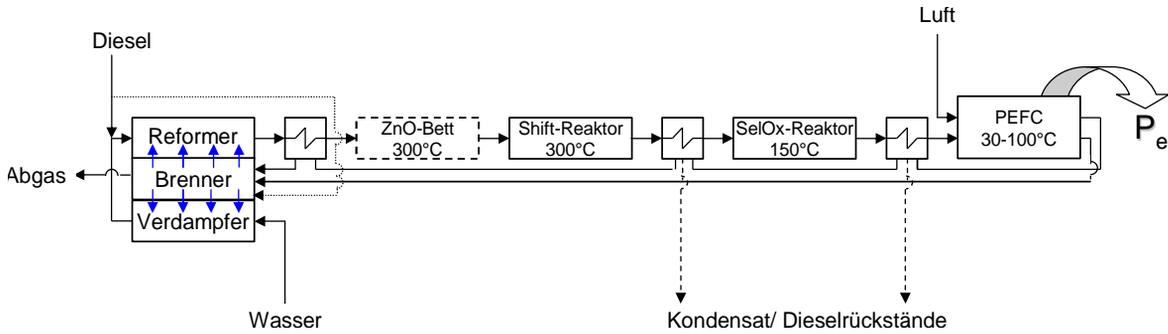


Abbildung 86: Schema eines Diesel-PEFC-Systems

9.2 Reformierungs- und Gesamtsystem mit Brennstoffzellen für eine mobile APU

Bei der Kopplung des Reformers mit der Brennstoffzelle ist der Brennstoffzellentyp zu beachten, da z.B. Kohlenmonoxid für die PEFC ein Gift für die SOFC jedoch ein Brenngas darstellt (siehe Tabelle 2 Seite 14). Somit ist für ein PEFC-System noch eine mehrstufige Reformatreinigung zu berücksichtigen. Ferner ist bei der Konzeption solcher Systeme zu überlegen, wie man sie wärmetechnisch möglichst optimal integrieren kann, da die Minimierung von Wärmeverlusten für den Wirkungsgrad des Systems von entscheidender Bedeutung ist (siehe z.B. [29]).

9.2.1 Systemvarianten

Die thermische Integration kann grundsätzlich sowohl extern, also zum Beispiel durch die thermische Kopplung des APU-Systems an den Dieselmotor des Fahrzeugs geschehen und/oder intern innerhalb des APU-Systems erfolgen. Beispielfhaft werden hier ein PEFC-System und ein SOFC-System mit seinen einzelnen Stufen im Detail beschrieben.

Bei dem **PEFC-System** benötigt das System neben der Reformierungsstufe noch Stufen zur Aufbereitung des Reformats, siehe Abbildung 86. Da sich das Rh/CeO₂-Katalysatorsystem des Reformers im Rahmen der hier durchgeführten Experimente als unempfindlich gegenüber den im Diesel enthaltenen Schwefelkonzentrationen (maximal 10ppm) gezeigt hat, ist eine Entfernung der Schwefelkomponenten auch nach der Reformierungsstufe möglich. Bei der Reformierung ist anzunehmen, dass parallel zu den bereits beschriebenen Reformierungsreaktionen aufgrund des hohen Wasserdampfanteils ebenfalls die Umsetzung von organischen Schwefelkomponenten zu Schwefelwasserstoff abläuft. Dieses H₂S kann anschließend in einem Zinkoxidbett gemäß folgender Gleichung:



dem Gasstrom entzogen werden. Ein Shift-Reaktor kann dann den CO-Gehalt des Reformats durch die Wassergaskonvertierungsreaktion reduzieren, bevor durch selektive Oxidation (SeIOx) die Feinreinigung erfolgt. Im Anschluss sollten dann weniger als etwa 50ppm CO im Gas

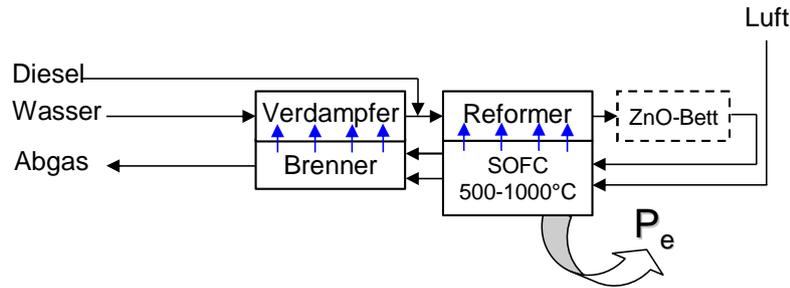


Abbildung 87: Schema eines Diesel-SOFC-Systems

enthalten sein, bevor es auf die Anodenseite der PEFC gelangt.

Für die katalytische Beheizung des Reformers wird Luft benötigt. Im Rahmen der wärmetechnischen Integration besteht nun die Möglichkeit die Kathodenabluft zur etappenweisen Abkühlung des Reformats auf die für die Aufbereitung benötigten verschiedenen Temperaturen zu kühlen, wobei die Luft vorgewärmt wird bevor sie im Brenner zur Umsetzung des Restwasserstoffs im Anodenabgas benutzt wird. Dieser Verbrennungsprozess kann zur Beheizung des Reformers aber auch zur Wasserverdampfung verwendet werden. Für letzteres muss aus Bilanzgründen zusätzlicher Diesel zugegeben werden. Die etappenweise Vorheizung der Luft würde die Verbrennung im konzipierten Systemreaktor optimieren und Homogenreaktion sowie Korrosion vermeiden (siehe Kapitel 6.7). Um die externe Wasserzufuhr für den Reformierungsprozess zu minimieren, ist die Kondensation des Wasserdampfes aus der Kathoden- und separat der Anodenabluft nötig. Das zurückgewonnene Wasser kann erneut für den Reformierungsprozess verwendet werden, wobei zu beachten ist, dass sich keine Schadstoffe im Wasser anreichern dürfen. Die Kondensation sollte aufgrund der niedrigen Temperaturen prozesstechnisch direkt im Anschluss an die PEFC erfolgen.

Im Gegensatz zum PEFC-System benötigt eine Diesel-APU mit einer **SOFC-Brennstoffzelle** keine aufwändige Reformataufbereitung, siehe Abbildung 87. Lediglich eine Entschwefelung mittels ZnO-Bett kann nötig werden, wobei diese auch bei der Reformierungstemperatur von etwa 750°C durchgeführt werden kann. Mit der SOFC ist eine direkte thermische Kopplung mit dem Reformer möglich, wobei die SOFC genug Abwärme produziert, um die Reaktionsenthalpie für die Reformierungsreaktion zur Verfügung zu stellen, siehe [55]. Die Verbrennung des Restwasserstoffgehalts im Anodenabgas kann nun vollständig zur Wasserverdampfung genutzt werden, so dass kaum zusätzlicher Diesel verbrannt werden muss. Zur Wasserrückgewinnung und erneuten Nutzung für die Reformierung muss das Wasser am besten nach dem Brenner aus den Abgasen kondensiert und wieder in die Reformierung zurückgeführt werden. So kann mit der Hochtemperaturbrennstoffzelle ein sehr kompaktes, thermisch hoch integriertes System zur Stromerzeugung konzipiert werden.

9.2.2 Leistungsdaten des APU-Systems

Die Auslegung eines APU-Dieselreformersystems erfolgt an dieser Stelle lediglich für das kompliziertere PEFC-System. Ein Auslegungsbeispiel für ein thermisch integriertes SOFC-System ist in [55] allerdings im Rahmen einer anderen Applikation zu finden. Für das PEFC-APU-System wird für die PEFC ein Wirkungsgrad von 50% und eine Wasserstoffausnutzung von 85% gemäß [30, 5, 131] angenommen. Die Betriebsbedingungen, Umsätze, Selektivitäten des Shift- und des SelOx-Reaktors sind Goerke et al. [132] entnommen. Die WGS-Reaktion kann in Mikrokanälen sogar einstufig bei 300°C an einem Ru/ZrO₂-Katalysatorsystem durchgeführt werden und erreicht einen Umsatz von 95%. Die selektive Oxidation zeigt einen Umsatz von 99% bei einer CO-Selektivität von 20% an einem CuO/CeO₂-Katalysator in Mikrokanälen bei 150°C.

Damit ergeben sich die in Tabelle 21 aufgeführten Stoffströme und die elektrische Leistung. Das APU-System wurde einmal ausgelegt gemäß den Ergebnissen der Katalysatorproduktivität des Systemreaktors und einmal gemäß dem Testreaktor, da ein tatsächliches APU-System bei mehrfacher Beschichtung mit CeO₂ eine Produktivität aufweisen sollte, die zwischen beiden Reaktoren liegt. Leistungsdichten und Wärmeverluste für das Gesamtsystem können aufgrund unbekannter Abmessungen und Gewichte der Aufbereitungsstufen und der Brennstoffzelle im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden. Bei dem Konzept der Mikroreaktoren verspricht gerade die Stapelung verschiedener Folien ein hohes Potenzial zur Reduzierung von Wärmeverlusten. Ferner könnte anstatt einer verbesserten Isolation des Reformers auch eine externe thermische Kopplung an den Dieselmotor in Betracht gezogen werden.

Insgesamt erreicht das hier konzipierte System einen elektrischen Wirkungsgrad von 22,0%, der aufgrund der zusätzlichen Brennstoffverbrennung, welche für die Reformierungswärme und die Wasserdampferzeugung benötigt wird, gesunken ist. Da die Umsetzung von Diesel in Strom über den Dieselmotor ($\eta = 15\%$) und eine konventionelle Lichtmaschine ($\eta = 30\%$) gemäß [4, 27] nur einem Systemwirkungsgrad von 4,5% entspricht, kann immerhin eine Erhöhung des Wirkungsgrades um den Faktor 5 durch das System erreicht werden.

9.2.3 Weitere zu berücksichtigende Faktoren

Weitere wichtige Gesichtspunkte zur Konzeption eines APU-Systems sind das dynamische sowie **das Kaltstartverhalten**. Die Untersuchungen zum dynamischen Verhalten des Systemreformers gelten auch bei Hochskalieren des Systems für eine Auxiliary Power Unit, da die Dicke der mikrostrukturierten Folien und der Stapelung unverändert beibehalten wird. Beim Aufheizen wäre lediglich eine veränderte Gehäusemasse zu berücksichtigen. Dadurch kann das Aufheizverhalten, wie bereits in Kapitel 6 angeführt, weiter verbessert werden.

Im Rahmen der Überlegungen zur Optimierung des Systemreaktors ist auch die aufgetretene Hochtemperaturkorrosion an den Nicrofer-Folien zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit wäre die **Wahl eines anderen Folienwerkstoffes**, wie zum Beispiel Fecralloy. Bei diesem

System gemäß	Systemreaktor	Testreaktor
Scale up Faktor	84	174
Reformer		
Reaktorvolumen	3,23l	0,78l
kat. beschichtete Oberfläche	26,5 m ²	13,6m ²
Katalysatormenge		
Rhodium	17g	6,9g
CeO ₂	48g	42g
Brennstofffluss	25,2ml/min	17,4ml/min
Wasserstofffluss	55,8l _{N,H₂} /min	55,6l _{N,H₂} /min
Leistung	10,036kW _{th}	10,002kW _{th}
η_{th}	67,8%	98,8%
CO-Gehalt im Reformat	5,0%	4,8%
Shift-Reaktor		
CO-Reststrom	0,35l _{N,CO} /min	0,34l _{N,CO} /min
CO-Restgehalt	0,25%	0,24%
entstandener H ₂ -Strom	6,6l _{N,H₂} /min	6,4l _{N,H₂} /min
SelOx-Reaktor		
Restgehalt CO	25ppm	24ppm
H ₂ -Verluststrom	1,4l _{N,H₂} /min	1,3l _{N,H₂} /min
PEFC		
H ₂ -Anodenstrom	61,0l _{N,H₂} /min	60,6l _{N,H₂} /min
Elektr. Leistung P _e	5,5kW _e	5,5kW _e
Brenner		
H ₂ -Strom im Anodenabgas	9,2l _{N,H₂} /min	9,1l _{N,H₂} /min
Wärmebedarf		
Reformer	4,8kW _{th}	4,8kW _{th}
Wasserdampferzeugung	4,6kW _{th}	4,6kW _{th}
Fehlbetrag	7,8kW _{th}	7,8kW _{th}
entspr. zus. Brennstoffverbrennung	8,3ml/min	8,3ml/min

Tabelle 21: Auslegung eines 5 kW_e-APU-System gemäß den Ergebnissen des System- und des Testreaktors

Werkstoff ist allerdings das Diffusionsverschweißen der Folien untereinander und mit den Deckplatten sehr problematisch.

Durch die **Beschichtung der Verbrennungspassage** mit einer Trägerschicht aus Ceroxid sollte einerseits die katalytische Wasserstoffverbrennung bereits bei Umgebungstemperatur anspringen und auch die Hochtemperaturkorrosion vermindert werden. Für den Kaltstart des Systems wäre dann eine Speichermöglichkeit für eine ausreichende Menge an Wasserstoff und ein Verdichter hierfür vorzusehen. Die Menge müsste so ausgelegt werden, dass durch die Verbrennung dieses Wasserstoffes der Brenner soweit vorheizt, dass zusätzlich eingespeister Diesel verbrannt werden kann. Die Aufheizung und Startzeit des gesamten APU-Systems müsste dann innerhalb von wenigen Minuten abgeschlossen werden, um genügend elektrische Energie für Hilfsaggregate zur Verfügung stellen zu können. Dauert dieser Prozess für den Autofahrer unzumutbar lange, müsste entweder die Batterie vergrößert werden oder der Wasserstoffspeicher größer bemessen werden. Der Wasserstoff müsste gleichzeitig zur Aufheizung des Reformersystems und zum Betrieb der Brennstoffzelle ausreichen.

Das **dynamische Verhalten der Reformierungsreaktion** kann anhand der dynamischen Untersuchungen des Systemreaktors für den APU-Betrieb als ausreichend angesehen werden.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die Dampfreformierung von konventionellem Diesel zur Wasserstoffherzeugung in Mikrostrukturen wurde im Hinblick auf eine mögliche Applikation als Bordstromaggregat (sogenannte Auxiliary Power Unit APU) untersucht. Herangehensweise hierfür war zunächst die Untersuchung von Reformierungsfragmenten, d.h. einfachen Kohlenwasserstoffen wie Methan und Propan, der Übergang zu der Modellsubstanz Hexadekan und die anschließende Validierung der Ergebnisse mit einem Modellgemisch, einem zum Teil synthetischen Dieselmotorkraftstoff (Aral Ultimate) sowie konventionellem Fahrzeugdiesel.

Das Reformierungsverhalten der einfachen Kohlenwasserstoffe und des Hexadekans wurde zunächst in einem elektrisch beheizten **Testreaktor** aus Nicrofer 1.4876 mit austauschbaren Mikrostrukturen untersucht. Dies erforderte neben dem Aufbau einer entsprechenden Analyseverfahren für den Gaschromatographen auch die Erprobung einer neu entwickelten Mikrodüse, welche die benötigte gleichmäßige Verdampfung höher siedender Kohlenwasserstoffe ermöglichte. Zwei Katalysatorsysteme, Rh/Al₂O₃ und Rh/CeO₂, wurden über eine Kombination von Sol-Gel-Verfahren (Träger) und Imprägnierung (Aktivkomponente) auf den metallischen Mikrostrukturfolien als Schicht aufgebracht. Beim Vergleich der Systeme wurde der große Einfluss der Trägerschicht auf die Katalysatorbeständigkeit deutlich. Bei dem System Rhodiumkatalysator auf Al₂O₃-Träger war eine Umstrukturierung der Schicht im Verlauf der ersten Versuche und eine stärkere Verrußungstendenz und somit Deaktivierung des Katalysators zu erkennen. Für beide Systeme wurde ein linearer Trend zu niedrigeren Turnover Frequencies (TOF) bei höheren Alkanen, sowie eine konstante Umsatzgeschwindigkeit pro C-Einheit des Brennstoffs am Katalysator beobachtet. Für die Optimierung der Betriebsbedingungen mit Hexadekan wurde das insgesamt aktivere und robustere Rh/CeO₂-System verwendet. In Parametervariationen konnte beobachtet werden, dass nur eine Veränderung der Katalysatorbelastung oder die Zudosierung von Wasserstoff einen Einfluss auf den Reformierungsumsatz haben.

Auf der Basis der obigen Ergebnisse wurde ein sogenannter **Systemreaktor** entwickelt. Mit diesem Reaktortyp wurde die Beheizung der Reformierung mittels katalytischer Verbrennung von Wasserstoff (enthalten im Anoden-Off-Gas einer Brennstoffzelle) erfolgreich demonstriert. Ferner konnten auch dynamische Untersuchungen zum Reformierungsverhalten durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass die Reformierung innerhalb von 30s einen konstanten Reformatfluss mit hohem Wasserstoffanteil (in etwa 75% im trockenen Produktgas) liefern kann. Allerdings wurden aufgrund unzureichender Isolierung im Versuchsaufbau große Wärmeverluste an die Umgebung, ein zu langsames Aufheizen des Reaktors sowie Hochtemperaturkorrosion, vor allem am Austritt der Verbrennungsstrukturen beobachtet. Im Rahmen dieser Korrosion wurden Eisen und Nickel aus dem Reaktormaterial (Nicrofer) herausgelöst und Chromoxid-schichten aufgebaut. Dies führte in vielen Mikrokanälen zur Blockade und somit zu einem starken Anstieg des Gesamtdruckverlustes.

Anhand der Parameterstudie konnte für die Dampfreformierung von Hexadekan ein **kine-**

tisches Modell aufgestellt werden. Es wurde neben einem allgemeinen Potenzansatz für die Reformierungs- und gleichzeitig stattfindender Wassergaskonvertierungsreaktion auch ein detaillierter Mechanismus mit aufgesetzter Globalreaktion für die Hexadekanspaltung mit DETCHEM entwickelt. Dieses DETCHEM-Modell kann den Umsatz und den Trend der Wasserstoffausbeute ausreichend gut vorhersagen, wohingegen es für die Selektivitäten für CO oder CO₂ etwas größere Abweichungen aufweist. Mit diesem Modell wurde im Rahmen von Simulationsrechnungen ein Einfluss von Inertgasanteilen (notwendig für Analysezwecke) auf die Reformierungsreaktion bei hohen Temperaturen ausgeschlossen. Ferner konnte die Unabhängigkeit der Kohlenwasserstoffzerlegung bzw. der Umsatzgeschwindigkeit pro Kohlenstoffatom am Katalysator von der Kettenlänge des Brennstoffs validiert werden. Die experimentelle Beobachtung einer konstanten TOF pro C-Einheit des Brennstoffs war nicht durch eine Partialdruckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit verfälscht. Jeglicher Einfluss von Stoff- und Wärmetransportlimitierung auf die Reformierung konnte ausgeschlossen werden.

Bei der Untersuchung der Reformierung von **konventionellen Dieselkraftstoffen** stellte sich heraus, dass das zum Teil synthetisch hergestellte Aral Ultimate ebenso wie konventioneller Diesel ein qualitativ ähnlich gutes Reformierungsverhalten zeigten wie das Hexadekan. Somit können die ermittelten Reaktionsbedingungen und das Reaktionsmodell zumindest qualitativ auf diese Stoffe übertragen und zur Auslegung eines Reformersystems herangezogen werden. Ein in der Literatur vorgeschlagenes Modellgemisch mit hohen Anteilen an ringförmigen Verbindungen, Aromaten und Naphtaline konnte wesentlich schlechter reformiert werden. Dies liegt wahrscheinlich an einer Blockade aktiver Zentren durch den vorgeschlagenen hohen Anteil an Methylnaphtalin.

Anhand der ermittelten Ergebnisse und auf der Basis von Literaturdaten konnte ein **vollständiges System zur on-board Erzeugung von elektrischem Strom** aus Diesel bestehend aus Reformier, Gasreinigung sowie PEFC-Brennstoffzelle konzipiert werden. Dieses System kann einen elektrischen Wirkungsgrad von bis zu 22% erreichen, wohingegen konventionelle Lichtmaschinen in Kombination mit einem Dieselmotor lediglich einen elektrischen Wirkungsgrad von 4,5% erreichen. Dieser Vergleich verdeutlicht das Potenzial von APU-Systemen mit Brennstoffzellen zur effizienteren Energieumwandlung.

In dieser Arbeit wurde die Reformierung von Dieselkraftstoffen in Mikrostrukturen systematisch untersucht und konnte erfolgreich demonstriert werden. Als **Ausblick** verbleiben folgende offene Punkte:

Die Regelbarkeit der entwickelten Mikrodüse zur Verdampfung von hochsiedenden Brennstoffen und ihre Anfälligkeit in Bezug auf Druckschwankungen bieten weiten Raum für Optimierungen. Zunächst müsste anstatt des bislang eingesetzten Inertgases untersucht werden, ob hierfür auch ein Teil des vorhandenen Wasserdampfes genutzt werden könnte. Ferner könnte die Verdüsung einer Brennstoff-Wasser-Emulsion in Betracht gezogen werden, da bei der Verdampfung einer solchen Emulsion positive Effekte beschrieben wurden (siehe hierzu [133, 134, 135, 136])

Aus den Untersuchungen mit dem Systemreaktor ergibt sich die Notwendigkeit zur Verbesserung des Aufheizverhaltens und zur Minimierung des benötigten Anoden-Offgastroms; beides kann zum Beispiel durch Optimierung der Reaktorisation gegenüber der Umgebung geschehen. Ferner ist wegen der auftretenden Hochtemperaturkorrosion zu überlegen, ob der Einsatz eines anderen Reaktormaterials Vorteile bringt. Da die Hochtemperaturkorrosion vermutlich in verstärktem Maße auf Homogenreaktionen in der Verbrennungspassage bei hohen H_2 -Durchflüssen zurückzuführen ist, könnten auch die Parameter der Verbrennung eine Verringerung der Korrosion bewirken. Diskutiert wurden die Vorheizung sowie die Verbesserung der Reaktorisation. Letzteres führt zu einem geringeren Bedarf an H_2 . Vorgewärmte Verbrennungsluft führt zu einer höheren Geschwindigkeit am Reaktoreintritt und damit geringeren H_2 -Konzentration am Austritt.

Zur vollständigen Beurteilung eines Dieselreformer sind einerseits noch Langzeitversuche mit Diesel und Versuche mit dem Gesamtsystem aus Reformer, Gasreinigung und Brennstoffzelle notwendig.

Literatur

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC: Summary for Policymakers in Synthesis Report of 4th Assessment Report: Climate Change 2007, <http://www.ipcc.ch/>, genehmigt 17.11.2007
- [2] Wikipedia: Vierter Sachstandsbericht des IPCC, <http://de.wikipedia.org>, Stand 15.04.2008
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Kernaussagen des Syntheseberichts vom 4. Sachstandsberichts des IPCC (2007) über Klimaänderungen, <http://www.bmu.de>, 17.11.2007
- [4] Song, C.; Hsu, C.S.; Mochida, I.: Chemistry of Diesel Fuels, Taylor and Francis, Inc., New York, London, 2000
- [5] Larminie, J.; Dicks, A.: Fuel Cell Systems Explained, 2. Auflage, John Wiley & Sons LTD, Chichester, England, 2003
- [6] Cecilia, R.: An approach to a process intensification by combination of microwave assisted heterogeneous catalysis and Polymer/glass monolithic microreactors, Dissertation, TU Clausthal, 2007
- [7] Edlund, D.: Versatile, low-cost and compact fuel processor for low-temperature fuel cells, Fuel Cells Bulletin Band 2, Heft 14 (1999), S. 8-11
- [8] Hrsg.: Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik (Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1), 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1992
- [9] Ghenciu, A.F.: Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems, Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002), S. 389-399
- [10] Prigent, M.: On Board Hydrogen Generation for Fuel Cell Powered Electric Cars: A Review of Various Available Techniques, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 52 (1997) 03, S. 349-360
- [11] Pfeifer, P.: Catalytic Partial Oxidation and Oxidative Steam Reforming, in Hrsg. Hessel, V.; Schouten, J.C.; Renken, A.; Wang, Y.; Yoshida, J.: Micro Process Engineering - A Comprehens, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008
- [12] Pfeifer, P.; Haas-Santo, K: Application and Operation of Microreactors for Fuel Conversion, in Hrsg.: Hessel, V.; Schouten, J.C.; Renken, A.; Wang, Y.; Yoshida, J.: Micro Process Engineering - A Comprehens, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008

- [13] Kolb, G.; Hessel, V.; Cominos, V.; Pennemann, H.; Schürer, J.; Zapf, R.; Löwe, H.: Microstructured Fuel Processors for Fuel-Cell Applications, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Band 15, Heft 4 (2006), S. 389-393
- [14] Sørensen, B.: *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging technologies and applications*, Elsevier Academic Press, London, 2005
- [15] Hrsg.: Wiley- VCH-Verlag: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley VCH-Verlag, Weinheim, 7. Auflage, 2006
- [16] Käpny, H.H.; Scheppat, B.; Ewald, R.: *Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Initiative Hessen e.V.: Warum wir in Hessen auf den Zukunftsfeldern Wasserstoff und Brennstoffzellen gemeinsam aktiv werden müssen!*, Informationsbroschüre Hannover Messe 2005
- [17] Hrsg.: Air Liquide Deutschland GmbH: *Wasserstoffanlagen*, Internetinformation, Stand April 2005
- [18] Rostrup-Nielsen, J.R.; Sehested, J.; Norskov, J.K.: *Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming*, *Advances in Catalysis* 47 (2002), S. 65-139
- [19] Schmidt, L.D.: *Hydrogen and Chemicals from Fossil and Renewable Fuels at Millisecond Times*, Vortrag im Rahmen des Kolloquiums der Karlsruher Chemischen Gesellschaft, April 2007
- [20] Hrsg.: Twigg, M.V.: *Catalyst Handbook*, Butler & Tanner, Frome, England 2. Auflage, 1996
- [21] Hrsg. Linde Gas Division: *The cleanest energy carrier ever. Hydrogen Solutions from Linde Gas*, Firmeninformation auf der Hannovermesse 24.-28.4.2006
- [22] Krumpelt, M.; Krause, T.R.; Carter, J.D.; Kopasz, J.P.; Ahmed, S.: *Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications*, *Catalysis Today* 77 (2002), S. 3-16
- [23] Hrsg. Uhde von der ThyssenKrupp Gruppe: *The Shell Gasification Process*, Internetinformation <http://www.uhde.biz>, Stand April 2007
- [24] Higman, Chr.; Grünfelder, G.: *Clean Power Generation From Heavy Residues The LURGI SGP-IGCC Concept*, Vortrag auf der Konferenz *Power Generation and the Environment*, London, 1990
- [25] Porš, Z.: *Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen*, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 49, 2006

- [26] Patil, A.S.; Dubois, T.G.; Sifer, N.; Bostic, E.; Gardner, K.; Quah, M.; Bolton, C.: Portable fuel cell systems for America's army: technology transition to the field, 136 (2004) 2, S. 220-225
- [27] Heinzl, A.; Mathiak, J.; Dokupil, M.; Roes, J.: Problemstellung, Chancen und Risiken von Brennstoffzellen APU's, Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e.V.; OTTI-Forum Brennstoffzellen- Entwickler und Anwender berichten, Oktober 2003, Berlin
- [28] Berry, D. A.; Shekhawat, D.; Gardner, T. H.: Development of Reaction Kinetics for Diesel-Based Fuel Cell Reformers, Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies, FY 2003 Progress Report, DOE National Energy Technology Laboratory USA, 2003
- [29] Ersoz, A.; Olgun, H.; Ozdogan, S.: Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells, Journal of Power Sources, Band 154, Heft 1, (2006), S. 67-73
- [30] Cutillo, A.; Specchia, S.; Antonini, M.; Saracco, G.; Specchia, V.: Diesel fuel processor for PEM fuel cells: Two possible alternatives (ATR versus SR), Journal of Power Sources, Band 154, Heft 2 (2006), S. 379-385
- [31] Farthing, G. A.; Pahl, R. H.; Veyo, S. E.: Diesel-powered Solide Oxide Fuel Cell, SOFCo-EFS Publications, McDermott Technology, Inc.: MTI 02-24, <http://www.sofco-efs.com/tppdfs/02-24.pdf>, 2002
- [32] Krummenacher, J.J.; West, K.N.; Schmidt, L.D.: Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel, Journal of Catalysis, Band 215, Heft 2 (2003), S. 332-343
- [33] Salge, J.R.; Dreyer, B.J.; Dauenhauer, P.J.; Schmidt, L.D.: Renewable Hydrogen from Nonvolatile Fuels by Reactive Flash Volatilization, Science Band 314 (2006), S. 801-804
- [34] Liu, D.-J.; Kaun, T.D.; Liao, H.-K.; Ahmed, A.: Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons, International Journal of Hydrogen Energy, Band 29 (2004), S. 1035 – 1046
- [35] Kopasz, J.P.; Applegate, D.; Miller, L.; Liao, H.K.; Ahmed, S.: Unraveling the maze: Understanding of diesel reforming through the use of simplified fuel blends, International Journal of Hydrogen Energy, Band 30, Heft 11 (2005), S. 1243-1250
- [36] Kramarz, K. W.; Bloom, I. D.; Kumar, R.; Ahmed, S.; Wilkenhoener, R.; Krumpelt, M.: Steam reforming catalyst, US Patent Nr. 6303098, 2001
- [37] Hrsg. Öl-Wärme-Institut gGmbH: Competence in Diesel Reforming, Informationsbroschüre, 2002, 2005, 2006

- [38] WirtschaftsWoche Nachrichten: Brennstoffzelle schluckt Diesel, 03.05.2007, <http://www.wiwo.de>
- [39] Nordic Power Systems, Internetinformation unter <http://www.nordicpowersystems.com/>, Stand September 2007
- [40] Naidja, A.; Krishna, C.R.; Butcher T.; Mahajan, D.: Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, Band 29 (2003), S. 155-191
- [41] Anumakonda, A.; Yamanis, J.; Ferrall, J.: Catalytic partial oxidation of hydrocarbon fuels to hydrogen and carbon monoxide, US Patent Nr. 6221280; 2001
- [42] Porš, Z.; Pasel, J.; Tschauder, A.; Peters, R.; Dahl, R.; Stolten, D.: Optimized Mixture Formation for Diesel Fuel Processing, Vortrag auf dem Fuel Cell Seminar, 14.-18.11.2005, Palm Springs, USA
- [43] Pasel, J.; Meißner, J.; Porš, Z.; Samsun, R.C.; Tschauder, A.; Peters, R.: Autothermal Reforming of commercial Jet A-1 on a 5kW_e scale, *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 32, Heft 18 (2007), S. 4847-4858
- [44] Aicher, T.; Lenz, B.; Gschnell, F.; Groos, U.; Frederici, F.; Caprile, L.; Parodi, L.: Fuel processors for fuel cell APU applications, *Journal of Power Sources*, Band 154 (2006), S.503-508
- [45] Aicher, T.; Griesser, L.: Novel Process to evaporate liquid fuels and its application to the catalytic partial oxidation of diesel, *Journal of Power Sources*, Band 165 (2007), S. 210-216
- [46] Sarioglan, A.; Olgun, H.; Baranak, M.; Ersoz, A.; Atakul, H.; Ozdogan, S.: Diesel evaporation as the first step of hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 32 (2007), S. 2895-2901
- [47] Edlund, D.: Versatile, low-cost and compact fuel processor for low-temperature fuel cells, *Fuel Cells Bulletin* Band 2, Heft 14 (1999), S. 8-11
- [48] Edlund, D.; Pledger, W.; Turnbull, B.; Russell, B.: An Analysis of Hydrogen Production from FT Liquids for use in Fuel-Cell Systems, Society of Automotive Engineers, SAE Papers, 2001-01-1918, 2001
- [49] Firmeninformation auf der Internetseite <http://www.idatech.com/>, Stand 2007
- [50] Cheekatamarla, P.K.; Thomson, W.J.: Catalytic activity of molybdenum carbide for hydrogen generation via diesel reforming, *Journal of Power Sources*, Band 158, Heft 1 (2006), S. 477-484

- [51] Lutz, A.E.; Bradshaw, R.W.; Bromberg, L.; Rabinovich, A.: Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 29 (2004), S. 809 – 816
- [52] Pinkwart, K.; Bayha, T.; Lutter, W.; Krausa, M.: Gasification of diesel oil in supercritical water for fuel cells, *Journal of Power Sources*, Band 136, Heft 2 (2004), S. 211-214
- [53] Beckhaus, P.; Dokupil, M.; Heinzl, A.; Souzani, S.; Spitta, C.: On-board fuel cell power supply for sailing yachts, *Journal of Power Sources*, Band 145 (2005), S. 639 - 643
- [54] Hrsg.: Zentrum für Brennstoffzellen Technik ZBT gGmbH: LPG based auxiliary power unit for leisure applications, Firmeninformation auf der Hannovermesse 24.-28.4.2006
- [55] Watter, H.; Winkler, W.; Thormann, J.: Entwicklung und Systemintegration von hoch-effizienten Gasturbinen-Brennstoffzellen-Kombianalgen (SOFC-GT) an Bord von Seeschiffen, Schlussbericht des AiF/BMBF-Projekts 17 008 02, 2004
- [56] Scoles, S.W.; Perna, M.A.: Naval Distillate Reforming for Navy Ship Service Applications, Fuel Cell Seminar 2000, 30.10-2.11.2000 in Portland, USA
- [57] Hrsg.: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.: On-board Electricity Supply for Passenger Cars by Means of High-Temperature Fuel Cells (SOFC), Firmeninformation auf der Hannovermesse 24.-28.4.2006
- [58] Wunderlich, C.: Entwicklung einer SOFC-APU zur Bordstromversorgung, Vortrag auf dem Fuel Cell Forum, Stuttgart, 27.-29.09.2004
- [59] Brodrick, C.-J.; Lipman, T.E.; Farshchi, M.; Lutsey, N.P.; Dwyer, H.A.; Sperling, D.; Gouse, S.W.; Harris, D.B.; King Jr., F.G.: Evaluation of fuel cell auxiliary power units for heavy-duty diesel trucks, *Transportation Research Part D* 7 (2002), S. 303-315
- [60] Internetinformation der Environmental Protection Agency: SmartWay Transport Partnership, <http://www.epa.gov/otaq/smartway/idlingtechnologies.htm>, Stand 2007
- [61] Internetinformation U.S. Department of Energy: Alternative Fuels and Advanced Vehicles Data Center, <http://www.eere.energy.gov/afdc/vehicles/>, Stand 2007
- [62] Internetinformation des Fachverbands für Energie-Marketing und -Anwendung e.V.: Brennstoffzellen - Energiewandler mit Zukunft, <http://www.hea.de/>, Stand 2007
- [63] Specchia, S.; Tillemans, F.W.A.; van den Oosterkamp, P.F.; Saracco, G.: Conceptual design and selection of a biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit, *Journal of Power Sources*, Band 145 (2005), S. 683-690
- [64] Niethammer, M.: Development Update on Delphi's Solid Oxide Fuel Cell APU, Vortrag auf dem Fuel Cell Forum, Stuttgart, 27.-29.09.2004

- [65] Hrsg. Delphi Corporation: Delphi Solid Oxide Fuel Cell: Auxiliary Power Unit, <http://www.delphi.com>, 2005
- [66] Hrsg. Webasto AG: Produktnews APU geht in die heiße Phase, <http://www.webasto.de>, 2007
- [67] VW uses IdaTech diesel processor, demos van in CaFCP rally, Fuel Cells Bulletin, News (2004), S.5
- [68] Sgroi, M.; Bollito, G.; Saracco, G.; Specchia, S.: BIOFEAT: Biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit - Study on the feed system, Journal of Power Sources, Band 149 (2005), S. 8-14
- [69] Severin, C.; Pischinger, S.; Ogrzewalla, J.: Compact gasoline fuel processor for passenger vehicle APU, Journal of Power Sources, Band 145 (2005), S. 675-682
- [70] Pischinger, S.; Schönfelder, C.; Ogrzewalla, J.: Analysis of dynamic requirements for fuel cell systems for vehicle applications, Journal of Power Sources, Band 154 (2006), S. 420-427
- [71] Pettersson, L.; Westerholm, R.: State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs, International Journal of Hydrogen Energy, Band 26 (2001), S.243-264
- [72] Winnacker, K.; Küchler, L.: Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 2: Neue Technologien, Kapitel 8 Mikroverfahrenstechnik, S. 759-819, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2004
- [73] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Haverkamp, V.: Microreactors Kapitel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006
- [74] Hrsg. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH: Institut für Mikroverfahrenstechnik: Mikroreaktor zählt zur Weltspitze in der Verfahrenstechnik, <http://www.fzk.de/imvt>, Stand 2007
- [75] Krumpelt. M.; Krause, T.R.; Carter, J.D.; Kopasz, J.P.; Ahmed, S.: Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications, Catalysis Today, Band 77 (2002), S. 3-16
- [76] Whyatt, G.A.; Fischer, C.M.; Davis, J.M.: Progress on the Development of a Micro-channel Steam Reformer for Automotive Applications erschienen in IMRET 6: 6th International Conference on Microreaction Technology : Conference Proceedings, AI-Chem Spring Meeting, March 10-14, 2002, New Orleans, LA; Baselt P.; Eul U.; Wegeng R.S.(Ed.). - New York: AIChE, 2002, S. 85-95

- [77] Wegeng, R.S.; Pederson, L.R.; TeGrotenhuis, W.E.; Whyatt, G.A.: Compact fuel processors for fuel cell powered automobiles based on microchannel technology, *Fuel Cells Bulletin*; Band 3, Heft 28 (2001), S. 8-13
- [78] Whyatt, G.A.; Brooks, K.; Davis, J.; Fischer, C.; King, D.; Pederson, L.; Stenkamp, S.; Tegrotenhuis, W.; Wegeng, B.: Microchannel Steam Reformation of Hydrocarbon Fuels, FY 2003 Progress Report Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies des U.S. Department of Energy, <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/ivd9-whyatt.pdf>, 2003
- [79] Ming, Q.; Healey, T.; Allen, L.; Irving, P.: Steam reforming of hydrocarbon fuels, *Catalysis Today*, Band 77 (2002), S. 51-64
- [80] Harrison, J.; Irving, P.; Ming, Q.; Peng, Y.: Engineered Catalyst for Steam Reforming of Methane and Diesel Fuel in a Microchannel Reformer, Vortrag auf der IMRET 8 - 8th International Conference on Microreaction Technology, Atlanta, USA 09.-12.05.2005
- [81] Hrsg. InnovaTek: InnovaGen Fuel Processor, <http://www.tekkie.com>, Stand 2007
- [82] Kolb, G.; Schürer, J.; Tiemann, D.; Wichert, M.; Zapf, R.; Hessel, V.; Löwe, H.: Fuel Processing in integrated micro-structured heat exchanger reactors, *Journal of Power Sources*, Band 171 (2007), S. 198-204
- [83] Fitzgerald S.P.; Wegeng, R.S.; Tonkovich, A.L.Y.; Wang, Y.; Freeman, H.; Marco, J.L.; Roberts, G.L.; VanderWiel, D.P.: A Compact Steam Reforming Reactor for Use in an Automotive Fuel Processor, American Institute of Chemical Engineers, AIChE 2000 Spring National Meeting, Atlanta, USA, <http://www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/microchemical/comp-reactor.PDF>
- [84] Tonkovich, A.L.Y.; Perry, S.; Wang, Y.; Qiu, D.; LaPlante, T.; Rogers, W.A.: Microchannel process technology for compact methane steam reforming, *Chemical Engineering Science*, Band 59, Hefte 22-23 (2004), S. 4819-4824
- [85] Hrsg. Velocys Inc.: Gas Phase Reactions, Internetinformation <http://www.velocys.com/technology/gas.php>, Stand 2007
- [86] Zilka-Marco J.L.; Tonkovich, A.L.Y.; LaMont, M.J.; Fitzgerald, S.P.; VanderWiel, D.P.; Wang, Y.; Wegeng, R.S.: Compact Microchannel Fuel Vaporizer, American Institute of Chemical Engineers, AIChE 2000 Spring National Meeting, Atlanta, USA, <http://www.pnl.gov/microcats/aboutus/publications/microchemical/CMFV-Marco-rev.pdf>

- [87] Görke, O.; Pfeifer, P.; Schubert, K.: Controlled Hydrogen Oxidation in a Microstructured Mixer-Reactor Module, *Chemical Engineering Technology*, Band 30, Heft 3 (2007), S. 363-369
- [88] Pfeifer, P.; Haas-Santo, K.; Görke, O.; Thormann, J.; Schubert, K.: Small efficient microchannel systems for mobile and decentralised hydrogen production, Vortrag auf der Geo-Siberia 24.-28.April 2006, Nowosibirsk, Russland
- [89] Pfeifer, P.; Görke, O.; Schubert, K.; Martin, D.; Herz., S.; Horn, U.; Gräbener, Th.: Micromotive - Development and Fabrication of Miniaturised Components for Gas Generation in Fuel Cell Systems, Posterbeitrag auf der IMRET 8 - 8th International Conference on Microreaction Technology, Atlanta, USA 2005
- [90] Hrsg. Merck KGaA Darmstadt Deutschland: ChemDAT - Die Merck Chemie Datenbank, 2006
- [91] Pfeifer, P.: Methanol-Dampf Reformierung im Mikrostrukturreaktor zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellenfahrzeuge, Wissenschaftlicher Bericht des Forschungszentrums Karlsruhe FZKA 6905, Dissertation der Universität Erlangen-Nürnberg, 2003
- [92] Spahl, W.: Vorlesungsskript Spektroskopie und Beugung II: Massenspektrometrie, TU München, <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/spahl/msvorlesung.pdf>, Stand 2006
- [93] Hrsg.: Brooks Instrument: Installation and operating manual: Brooks Smart Series (TMF), Stand 2000
- [94] Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, (GVC): CD-ROM VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 9. verbesserte Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002
- [95] Hrsg.: National Institute of Standards and Technology, (NIST): NIST Standard Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>, Reference Database Number 69, USA, 2003
- [96] Hrsg. Verlag Stahlschlüssel: CD-ROM Stahlschlüssel, 20. Auflage, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach, 2004
- [97] Hrsg. IMA Materialforschung und Anwendungstechnik GmbH: WIAM®-METALLINFO Online, Version 1.10, Dresden, 2005
- [98] Hrsg. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 590 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldieselkraftstoff- Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 590:2004, Beuth-Verlag, Berlin, März 2004

- [99] Peters, R.: Brennstoffe und Brenngaserzeugung, Forschungszentrum Jülich, Vortrag auf dem Weiterbildungsseminar Brennstoffzellen, FZ Jülich, Juni 2002; <http://www.fz-juelich.de/iwv/iwv3/datapool/page/74/Seminar-Brenngaserzeugung1.pdf>
- [100] Froehling, J.- C.; Ludzay, J.: Zusammensetzung von Dieselmotorkraftstoffen aus deutschen Raffinerien, DGMK-Forschungsbericht; 583, Hamburg: DGMK, 2002
- [101] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemical Society*, Band 60 (1938), S. 309-319
- [102] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, 3.Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [103] van Beurden, P.: On the catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming - A Literature Survey, Energy Research Center of the Netherlands, ECN-I-04-003, 2004
- [104] Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M.: *Physik für Ingenieure*, 3. Auflage, VDI-Verlag Düsseldorf, 1989
- [105] Rostrup-Nielsen, J.R.: Activity of Nickel Catalyst for Steam Reforming of Hydrocarbons, *Journal of Catalysis* Band 31 (1973), S. 173-199
- [106] Wang, X.; Gorte, R.J.: A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria, *Applied Catalysis A: General*, Band 224 (2002), S. 209-218
- [107] Palm, C.; Cremer, P.; Peters, R.; Stolten, D.: Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds, *Journal of Power Sources*, Band 106 (2002), S. 231-237
- [108] Patel, D.; Gawade, P.; Goud, S.; Abraham, M.A.; Lipscomb, G.G.: Steam Reforming and Combustion Kinetics of N-hexadecane for Modeling and Simulation of a Novel Catalytic Reformer, Vortrag auf dem AIChE Annual Meeting 2007, Salt Lake City, 4.11.-9.11.2007
- [109] Ferrandon, M.; Krause, Th.: Role of the oxide support on the performance of Rh catalysts for the autothermal reforming of gasoline and gasoline surrogates to hydrogen, *Applied Catalysis: A*, Band 311 (2006), S. 135-145
- [110] Qi, A.; Wang, S.; Fu, G.; Wu, D.: Autothermal reforming of n-octane on Ru-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Band 293, (2005), S. 71-82
- [111] Kurungot, S.; Yamaguchi, T.: Stability improvement of Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst layer by ceria doping for steam reforming in an integrated catalytic membrane reactor system, *Catalysis Letters*, Band 92, Hefte 3-4 (2004), S. 181-187
- [112] Shido, T.; Iwasawa, Y.: Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas-Shift Reaction on Rh-Doped CeO₂, *Journal of catalysis*, Band 141, Heft 1 (1993), S. 71-81

- [113] Bunluesin, T.; Gorte, R.J.; Graham, G.W.: Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd and Rh: implications for oxygen-storage properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, Band 15 (1998), S. 107-114
- [114] Bedrane, S.; Descorme, C.; Duprez, D.: Towards the comprehension of oxygen storage processes on model three-way catalysts, *Catalysis Today*, Band 73 (2002), S. 233-238
- [115] Enger, B.E.; Walmsley, J.; Bjørgum, E.; Lødeng, R.; Pfeifer, P.; Schubert, K.; Holmen, A.; Venvik, H.J.: Performance and SEM characterization of Rh impregnated micro-channel reactors in the catalytic partial oxidation of methane and propane, eingereicht beim *Chemical Engineering Journal*, 2008
- [116] Latscha, H.; Klein, H.A.; Gulbins, K.: *Chemie für Laboranten und Chemotechniker - Analytische Chemie*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1989
- [117] Deutschmann, O.; Tischer, S.; Kleditzsch, S.; Janardhanan, V.M.; Correa, C.; Chatterjee, D.; Mladenov, N.; Mihn, H. D.: *DETCHEM Software package, Version 2.1*, www.detchem.com, Karlsruhe, 2007
- [118] Deutschmann, O.; Schmidt, R.; Behrendt, F.; Warnatz, J.: Comparison between calculated and experimentally determined catalytic ignition temperatures for stagnation point flows on an electrically heated palladium foil, *Proc. Combust. Inst.*, Band 26 (1996), S. 1747-1754.
- [119] Deutschmann, O.; Schwiedernoch, R.; Maier, L.I.; Chatterjee, D.: Comparison between calculated and experimentally determined selectivity and conversion for short-contact-time reactors using honeycomb monoliths, *Natural Gas Conversion VI, Studies in Surface Science and Catalysis*, Band 136, Hrsg.: Iglesia, E.; Spivey, J.J.; Fleisch, T.H., S. 215-258, Elsevier, 2001
- [120] Hecht, E.; Gupta, G.K.; Zhu, H.; Dean, A.M.; Kee, R.J.; Maier, L.; Deutschmann, O.: Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support, *Applied Catalysis A: General*, Band 295 (2005), S. 40-51
- [121] Deutschmann, O.: High temperature catalysis: fundamentals and applications, Plenarvortrag, *European Combustion Meeting ECM 2007*, Chania/Kreta, Griechenland, 11.-13. April 2007
- [122] Emig, G.; Klemm, E.: *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 5. Auflage, 2005
- [123] Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1954
- [124] Mears, D.E.: On the relative importance of intraparticle and interphase transport effects in gas-solid catalysis, *J. Catalysis*, Band 30 (1973), S. 283-287

- [125] Weisz, P.B.: Diffusivity of porous particles, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Band 11 (1957), S.1-15
- [126] Knudsen, M.: *The Kinetic Theory of Gases*, Methuen and Co. Ltd., London, 1934
- [127] Anderson, J.B.: A criterion for isothermal behavior of a catalyst pellet; *Chemical Engineering Science*, Band 18 (1963), S. 147
- [128] Touloukian, Y.S.; Ho, C.Y.: *Thermophysical properties of mater*, IFI Plenum, New York Washington, 1979, Band 2, S.144
- [129] Abberger, B. der MiRO Mineraloelraffinerie Oberrhein GmbH und Co. KG: Persönliche Auskunft, 15.01.2008
- [130] Coll, R.; Salvado, J.; Farriol, X.; Montan, D.: Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, *Fuel Processing Technology*, Band 74 (2001), S. 19–31
- [131] Megede zur, D.: Fuel processors for fuel cell vehicles, *Journal of Power Sources*, Band 106 (2002), S. 35-41
- [132] Görke, O.; Pfeifer, P.; Schubert, K.: Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors, *Applied Catalysis A: General*, Band 263 (2004), S. 11-18
- [133] Kadota, T.; Yamasaki, H.: Recent advances in the combustion of water fuel emulsion, *Progress in Energy and Combustion Science*, Band 28 (2002), S. 385–404
- [134] Lin, C.-Y.; Wang, K.-H.: Diesel engine performance and emission characteristics using three-phase emulsions as fuel, *Fuel*, Band 83 (2004), S. 537–545
- [135] Abu-Zaid, M.: Performance of single cylinder, direct injection Diesel engine using water fuel emulsions, *Energy Conversion and Management*, Band 45 (2004), S. 697–705
- [136] Bellows, R.J.; Berlowitz, P.J.; Robbins, J.L.; Cook, B.R.; Johnson, J.W.: Fuel Cell System using emulsified Fuel, Patent Nr. WO0070697, 2000

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

Symbol		Einheit
A_k	präexponentieller Faktor	[mol, cm, s, K]
Bo	Bodenstein-Zahl	[-]
c_i	Konzentration einer Komponente i	[mol/m ³ bzw. m ²]
C	BET-Konstante	[-]
d_{Kanal}	Durchmesser eines Mikrokanals	[m]
D	Dispersion	[%]
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
e_i	Exponent einer Komponente i	[-]
E_A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
F_{catgeo}	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	[-]
ΔH	Enthalpie	[J/mol]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
k	Stoßfaktor bei Reaktionstemperatur	nach Modell
k^*	Stoßfaktor bei Bezugstemperatur	nach Modell
$k_f k$	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion	nach Modell
K_{H_2O}	Gleichgewichtskonstante der Wasserdampfsorption	[m ³ /mol]
K_p	Gleichgewichtskonstante	[-]
K_s	Anzahl der Oberflächenreaktionen	[-]
L	Länge	[m]
M_i	Molgewicht der Komponente i	[g/mol]
n_i	Molmenge der Komponente i	[mol]
\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
N_g	Anzahl der Gasphasenspezies	[-]
N_s	Anzahl der Oberflächenspezies	[-]
OV	Oberflächenvergrößerung	[-]
p	Druck	[Pa]
p_0	Standarddruck	[Pa]
p_i	Partialdruck	[Pa]
p_{ges}	Gesamtdruck	[Pa]
P_e	elektrische Leistung	[W]
\dot{Q}	Wärmestrom	[J/s]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ³ s]
$r_{m,j}$	auf Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/gs]
$r_{V,j}$	auf Reaktionsvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ³ s]
R	Ideale Gaskonstante	[J/molK]
$s_{Schicht}$	Schichtdicke des Katalysatorsystems	[m]
\dot{s}_i	Reaktionsgeschwindigkeiten der Oberflächenreaktion	[mol/m ² s]
S_{ki}	Selektivität des Produktes k bei Umsatz von Komponente i	[%]
S_i^0	Haftkoeffizient der Spezies i	[-]
T	Temperatur	[K]
T^*	Bezugstemperatur	[K]
T_u	Umgebungstemperatur	[K]
TOF	Turnover Frequency	[mol/mol _{Kats}]
\bar{u}	mittlere Gasgeschwindigkeit	[m/s]
\bar{w}	über Rohrquerschnitt gemittelten Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
W	Gewicht	[g]
W_m	Absorbatgewicht einer Monoschicht auf der Adsorbrenzfläche	[g]
X	Umsatz	[%]
Y_k	Ausbeute an Produkt k	[%]
z	Laufkoordinate der Modellierung	[m]

Griechische Symbole

Symbol		Einheit
β	Temperaturexponent	[-]
ϵ_{i_k}	Faktor für Berücksichtigung der Oberflächenbedeckung	[J/mol]
Γ	Oberflächenplatzdichte	[mol/m ²]
η	Wirkungsgrad	[%]
λ	Luftzahl	[-]
μ_{i_k}	Faktor für Berücksichtigung der Oberflächenbedeckung	[-]
$\nu_{ij\text{ bzw. }k}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in Gleichung j bzw. k	[-]
ν'_{i_k}	stöchiometrischer Koeffizient des Reaktands i in Gleichung k	[-]
Ω_{12}	Kollisionsintegral	[-]
σ_{12}	Kraftkonstante für Lennard-Jones-Potenzial	[10 ⁻¹⁰ m]
Θ_i	Bedeckungsgrad der Spezies i	[-]
τ	Anzahl der belegten aktiven Zentren	[-]

Indizes

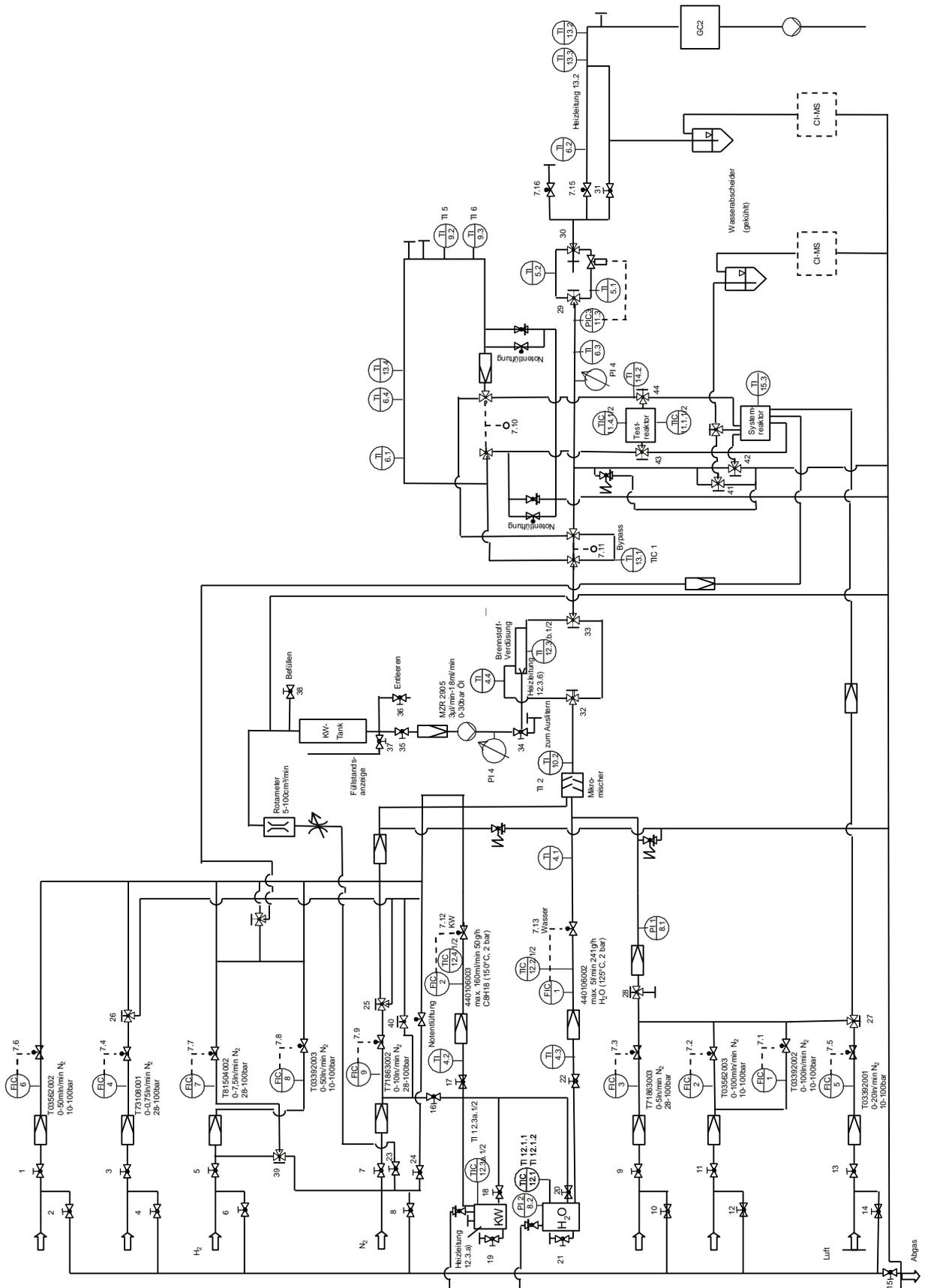
<i>ads</i>	adsorbiert
<i>BS</i>	Brennstoff
<i>Brenn</i>	Brenner
<i>e</i>	elektrisch
<i>ein</i>	am Eintritt
<i>eff</i>	effektiv
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>max</i>	maximal
<i>Ref</i>	Reformer
(s)	sorbiert
<i>th</i>	thermisch
<i>Verl</i>	Verlust

Abkürzungen

APU	Auxiliary Power Unit
ATR	Autothermal Reforming
BET	Brunnauer-Emmett-Teller
BZ	Brennstoffzelle
CI-MS	Massenspektrometer mit chemischer Ionisation
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EPC	Electronic Pneumatic Control
FID	Flammenionisationsdetektor
FP	Fuel Processor
GC	Gaschromatograph
HDS	Hydrodesulfurization
HTS	High Temperature Shift
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LTS	Low Temperature Shift
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MFC	Mass Flow Controller
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
OSR	Oxidative Steam Reforming
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
POX	Partial Oxidation
PROX	Preferential Oxidation
PSA	Pressure Swing Adsorption
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SeIOx	Selektive Oxidation
SMR	Steam Methane Reforming
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SR	Steam Reforming
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen
WGS	Water Gas Shift
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Anhang

A.1 Fließbild der Versuchsanlage



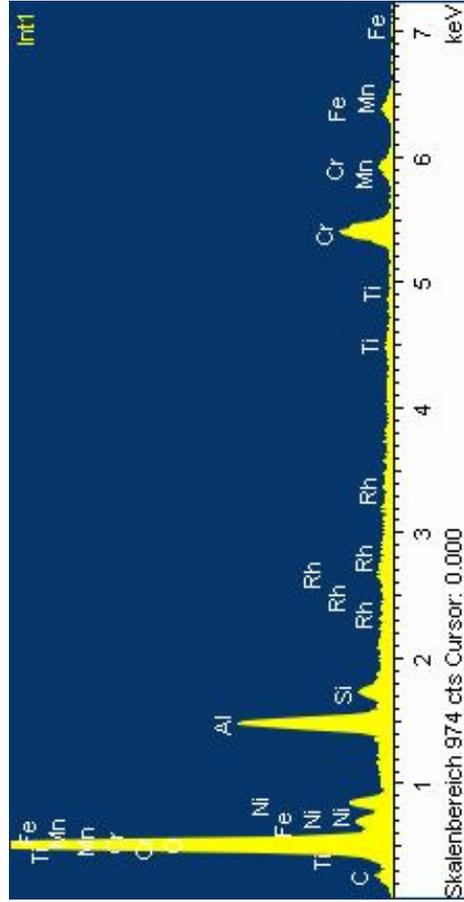
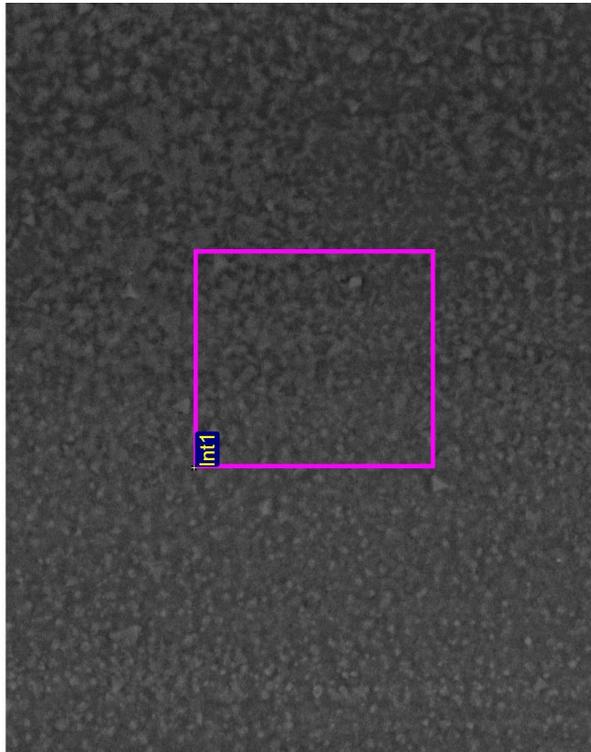
A.2 EDX Ergebnisse

21.02.2008 14:41:41
**Mikroreaktor
 Dieselreforming.**

Probe: #6 **Rh/Al₂O₃**
 Typ: **Referenz**
 ID:

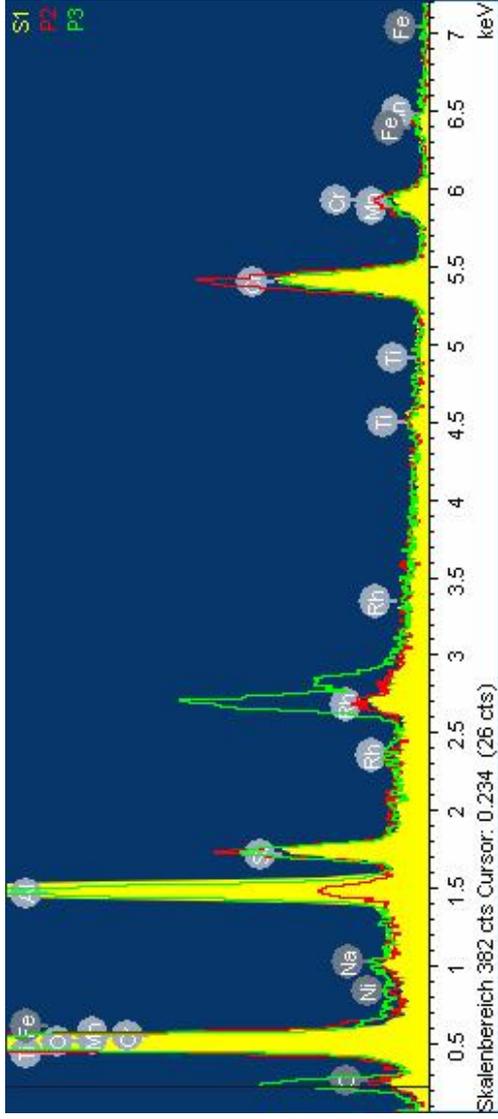
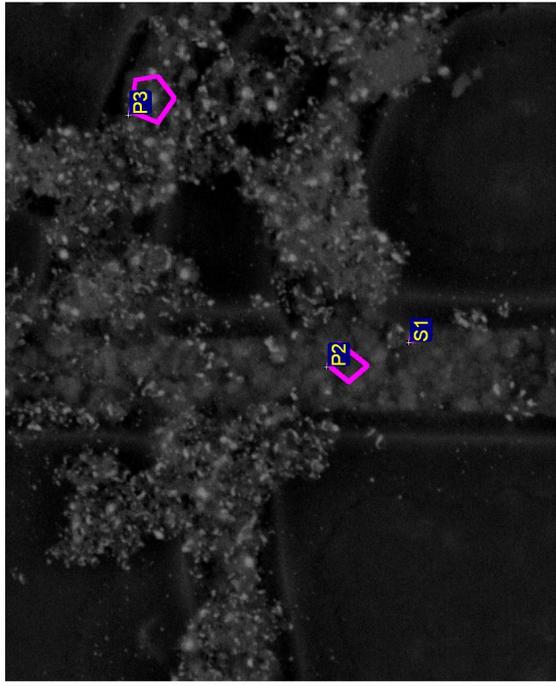
Probenanmerkungen:
 am **Kanalboden**

Projektanmerkungen:
 Nicrofer Grundmaterial,
 Al₂O₃-Schicht mit Rh als Kat.



Element	Massen%	Atom%
C K	1.15	2.81
O K	29.95	55.16
Al K	7.45	8.13
Si K	1.22	1.28
Ti K	1.01	0.62
Cr K	31.20	17.69
Mn K	4.68	2.51
Fe K	13.89	7.33
Ni L	8.14	4.09
Rh L	1.32	0.38
Insgesamt	100.00	

Spektrumverarbeitung :
 Keine Peaks weggelassen
 Verarbeitungsoption : Alle Elemente analysiert (Normalisiert)
 Anzahl Iterationen = 3



5um BSE1
 Prozessoption: Alle Elemente analysiert (Normalisiert)

Spektrum	In Statistik											Summe
	C	O	Na	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Rh	
S1	0.39	39.34	0.23	14.66	2.44	1.45	33.16	4.38	0.00	0.57	3.38	100.00
P2	0.56	35.32	0.28	1.15	3.01	0.93	42.58	7.60	4.38	0.88	3.32	100.00
P3	1.77	33.86	0.11	6.90	3.02	0.62	28.30	5.84	2.72	0.47	16.41	100.00
Durchschnitt	0.91	36.17	0.21	7.57	2.82	1.00	34.68	5.94	2.36	0.64	7.70	100.00
Standardabweichung	0.75	2.84	0.09	6.78	0.33	0.42	7.26	1.61	2.21	0.21	7.54	
Max.	1.77	39.34	0.28	14.66	3.02	1.45	42.58	7.60	4.38	0.88	16.41	
Min.	0.39	33.86	0.11	1.15	2.44	0.62	28.30	4.38	0.00	0.47	3.32	

Spektrumname: S1

Messzeit 60.0 s

Aufnahmegeometrie (°):

Kippung = 0.0

Azimuth = 0.0

Neigung = 35.0

Beschleunigungsspannung = 10.00 kV

ITC-CPV

Alle Resultate in Massen%

Publikationen

Artikel

1. J. Thormann, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert: Reforming of Diesel Fuel in a Micro Reactor for APU Systems, Chemical Engineering Journal, Band 135 (2008), S. S74-S81
2. J. Thormann, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert: Reforming of Diesel Fuel in a Micro Reactor, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 6(2008) P1

Vorträge

1. Pfeifer, P.; Haas-Santo, K.; Görke, O.; Thormann, J.; Schubert, K.: Small Efficient Microchannel Systems for Mobile and Decentralised Hydrogen Production, Geo-Siberia: 2nd International Specialized Exhibition and Scientific Congress on Geodesy, Mapping, Geology, Geophysics, Cadaster, Novosibirsk, Russia, 24.-28.04.2006, Proceedings Band 4, S.292-301
2. J. Thormann, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert: Reforming of Diesel fuel in a Micro reactor, CRE XI : Green Chemical Reactor Engineering Conference, Bilbao, 26.-31.08.2007
3. Pfeifer, P.; Görke, O.; Thormann, J.; Schubert, K.: Mikroverfahrenstechnik für Wasserstoffherzeugung aus biologischen (und fossilen) Rohstoffen, Mikrosystemtechnik-Kongress, Dresden, 15.-17.10.2007
4. J. Thormann, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert: Microstructured Reactors for Catalytic Reforming of Higher Hydrocarbons, AIChE 2007 Annual Meeting, Salt Lake City, 04.-09.11.2007, AIChE Proceedings , S. 246
5. J. Thormann, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert: Studies for a Catalytically Heated Hexadecane Steam Reformer, 10th International Conference on Micro Reaction Technology (IMRET-10), New Orleans, 06.-10.04.2008
6. Pfeifer, P.; Görke, O.; Thormann, J.; Schubert, K.: Mikroverfahrenstechnische Herausforderungen bei der Wasserstoffherzeugung, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2008, Würzburg, 18.-20.05.2008
7. J. Thormann, P. Pfeifer, U. Kunz, K. Schubert: Hexadecane Reforming in a Microreactor Heated by Catalytic Combustion, International Symposium on Micro Chemical Process and Synthesis, MiPS2008, Kyoto, 11.-13.09.2008

Poster

1. Thormann, J.; Pfeifer, P.; Schubert, K.; Kunz, U.: Diesel Fuel Reforming in a Micro Reactor, Doktorandenseminar des virtuellen Instituts Mikrosystemtechnik, Bad Herrenalb, 2.-3.03.2006

2. Thormann, J.; Pfeifer, P.; Schubert, K.; Kunz, U.: Reforming of Diesel Fuel in a Micro Reactor for APU Systems, 9th Internat.Conf.on Microreaction Technology (IMRET-09), Potsdam, 6.-8.09.2006, Book of Abstracts S.226-227
3. Pfeifer, P.; Haas-Santo, K.; Görke, O.; Thormann, J.; Schubert, K.: Dezentrale und mobile Wasserstofferzeugung und Wasserstoffinfrastruktur mit Mikrostrukturapparaten, Hannover-Messe, Hannover, 16.-20.04.2007