

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1: Forschungsinstitut für Edelmetall & Metallchemie (fem)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **AiF 15984N**

***Entwicklung eines Niedertemperatur-Ethanol-Dampfreformers mit integrierter  
Wasserstoffseparation***

(Bewilligungszeitraum: 01.03.2009 - 29.02.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e.V.

Schwäbisch Gmünd, 22. Juni 2012

Ort, Datum

Dipl. Ing. (FH) Vera Lipp

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 2: Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **AiF 15984N**

***Entwicklung eines Niedertemperatur-Ethanol-dampfreformers mit integrierter  
Wasserstoffseparation***

(Bewilligungszeitraum: 01.03.2009 - 29.02.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e.V.

Duisburg, 19. Juni 2012

Ort, Datum

Dipl.-Ing. Michael Steffen

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 3: Universität Duisburg-Essen (UDE)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **AiF 15984N**

***Entwicklung eines Niedertemperatur-Ethanol-dampfreformers mit integrierter  
Wasserstoffseparation***

(Bewilligungszeitraum: 01.03.2009 - 29.02.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e.V.

Duisburg, 18. Juni 2012

Ort, Datum

Dr.-Ing. Jürgen Roes

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>2</b>
<b>3.</b>	<b>GEGENÜBERSTELLUNG DER ERGEBNISSE MIT DEN ZIELSETZUNGEN DES FORSCHUNGSANTRAGS</b> .....	<b>3</b>
<b>4.</b>	<b>DARSTELLUNG DER ERZIELTEN ERGEBNISSE</b> .....	<b>6</b>
4.1.	KATALYSATORQUALIFIZIERUNG .....	6
4.1.1.	<i>Literaturrecherche</i> .....	7
4.1.2.	<i>Katalysatorscreening</i> .....	9
4.1.3.	<i>Druckreformierung</i> .....	13
4.1.4.	<i>Rußbildung</i> .....	15
4.1.5.	<i>Dauerversuche</i> .....	16
4.1.6.	<i>Fazit und Katalysatorauswahl</i> .....	19
4.2.	ERGEBNISSE UND UNTERSUCHUNGEN ZU DEN HERSTELLUNGSVERFAHREN EINER H <sub>2</sub> -SELEKTIVEN METALLISCHEN MEMBRAN AUF EINEM OFFENPORIGEN TRÄGER .....	20
4.2.1.	<i>Literaturrecherche</i> .....	20
4.2.2.	<i>Auswahl eines geeigneten Palladium- und Silber-Elektrolyten</i> .....	22
4.3.	HERSTELLUNG EINER PALLADIUM-SILBER-LEGIERUNG DURCH WÄRMEBEHANDLUNG BEI NIEDRIGEN TEMPERATUREN .	25
4.3.1.	<i>Herstellung testfähiger Samples für die H<sub>2</sub>-Permeation</i> .....	28
4.4.	RECHNERGESTÜTZTES OPTIMIERUNGSKONZEPT AUF BASIS EINES EVOLUTIONÄREN ALGORITHMUS .....	34
4.4.1.	<i>Isothermes Membranreformermodell</i> .....	36
4.4.2.	<i>Abschätzung des Wärmeübergangs mit CFD-Simulationen</i> .....	46
4.4.3.	<i>Evolutionärer Optimierungsalgorithmus</i> .....	51
4.5.	MEMBRANCHARAKTERISIERUNG .....	66
4.5.1.	<i>Permeationsmessungen an Membranproben</i> .....	66
4.5.2.	<i>Bewertung der Messungen an den Membranproben</i> .....	69
4.5.3.	<i>Metallographische Untersuchungen der Testsamples</i> .....	73
4.6.	ERGEBNISSE UND UNTERSUCHUNG ZUR BRENNERAUSLEGUNG .....	77
4.6.1.	<i>Anforderungsprofil Brenner</i> .....	77
4.6.2.	<i>Recherche Brennerkonzepte</i> .....	78
4.6.3.	<i>Fazit</i> .....	80
4.6.4.	<i>Brennerteststand</i> .....	81
4.6.5.	<i>Experimentelle Untersuchungen</i> .....	83
4.7.	DESIGN UND FERTIGUNG DES MEMBRANREFORMER .....	92
4.7.1.	<i>Auslegung und Konstruktion der Rohrmembran</i> .....	92
4.7.2.	<i>Beschichtung des Rohrmoduls</i> .....	93
4.7.3.	<i>Test des Rohrmoduls</i> .....	96
4.7.4.	<i>Metallographische Untersuchungen am getesteten Rohrmodul</i> .....	105
4.7.5.	<i>Auslegung und Konstruktion der Reformer/Brennereinheit</i> .....	106
4.7.6.	<i>Fertigung und Assemblierung der Reformer/Brennereinheit</i> .....	107
4.7.7.	<i>Experimentelle Untersuchungen</i> .....	109
<b>5.</b>	<b>BEDEUTUNG UND NUTZEN DES FORSCHUNGSTHEMAS FÜR KLEINE UND MITTLERE UNTERNEHMEN</b> .	<b>112</b>
<b>6.</b>	<b>ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT</b> .....	<b>114</b>
<b>7.</b>	<b>DURCHFÜHRENDE FORSCHUNGSSTELLEN</b> .....	<b>115</b>
<b>8.</b>	<b>VERWENDUNG DER ZUWENDUNGEN</b> .....	<b>116</b>
<b>9.</b>	<b>DANKSAGUNG UND FÖRDERHINWEIS</b> .....	<b>117</b>
<b>10.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>118</b>



# 1. Zusammenfassung

Entsprechend den Zielen des Forschungsvorhabens haben die drei beteiligten Forschungseinrichtungen ein Konzept für einen Ethanolmembranreformer mit integrierter Wasserstoffseparation entwickelt.

Am fem erfolgte zunächst die Entwicklung und Herstellung einer geschlossenen Membranschicht auf einem porösen Träger. Der poröse Träger - mit geringem Durchflusswiderstand - diente zur Stabilisierung der Membran. Anschließend wurde die Membran hinsichtlich ihrer H<sub>2</sub>-Permeabilität und -Selektivität an der UDE charakterisiert.

Zeitgleich erfolgte am ZBT auf Grundlage einer Literaturrecherche die Qualifizierung verschiedener Katalysatoren für die Niedertemperatur-Dampfreformierung von Ethanol. Das Anforderungsprofil (Reformierungstemperatur 400 – 450 °C, hohe H<sub>2</sub>-Selektivität, Unterdrückung der Methanbildung) stellte eine große Herausforderung dar.

Darüber hinaus erfolgte am ZBT die Untersuchung verschiedener Brennerkonzepte für ein kompaktes Reformersystem. Die besondere Herausforderung hierbei war der Retentatbetrieb mit hohem Inertgas und Wasseranteil. Ziel war ein Brenner, der einen vollständigen Umsatz und geringe Rauchgasemissionen aufweist. Außerdem sollte eine flexible Gestaltung der Brennraumgeometrie ermöglicht werden. Eine weitere Voraussetzung war die örtlich homogene Wärmeeinbringung in den Reformer.

An der UDE dienten die experimentellen Untersuchungen als Grundlage für die Entwicklung einer umfassenden Membranreformersimulation, die in der Lage ist, sowohl Stoff- als auch Wärmetransportvorgänge im Reformer darzustellen und maßgebliche Reaktionen (Ethanolreformierung, Wasser-Gas-Shiftreaktion und Methanbildung) zu berücksichtigen. Darüber hinaus wurde ein Optimierungskonzept auf Basis eines evolutionären Algorithmus programmiert, der ein kostenoptimales System mit Hilfe der Reaktionskinetik der Reformierung und der Wasserstoffpermeationsdaten identifiziert, in dem Kostenansätze für die Investitionskosten wie z.B. für die Membranherstellung (z.B. Palladiumkosten etc.), den Reformerbau (z.B. Katalysatorkosten etc.) und die peripheren Systeme (z.B. Brennstoffzelle, Pumpen etc.) sowie für die variablen Betriebskosten (z.B. für EtOH) berücksichtigt werden.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse aus den experimentellen Versuchen und Simulationen wurde von den drei Forschungsstellen ein Membranreformer ausgelegt und konstruiert. Aufbau und Test der Reformer/Brennereinheit des Membranreformers erfolgten am ZBT. Die Untersuchungen, die noch ohne Membranmodul durchgeführt wurden, dienten dem Kenntnisgewinn über das Betriebsverhalten des Reformers. Anhand von Temperaturprofilen konnten der Wärmeeintrag in den Reformer und die zu erwartenden Membrantemperaturen beurteilt werden.

Nach Abschluss der Entwicklungsarbeiten stellte das fem ein Rohrmodul mit einer Palladiummembran her. Das Rohrmodul bestand aus einem mehrlagigen Drahtgewebe, wobei das innenliegende feinste Gewebe mit der Membran elektrochemisch beschichtet wurde. Am Ende der Projektlaufzeit wurde das Rohrmodul von der UDE charakterisiert. Aufgrund von Defekten an der Palladiumschicht konnte jedoch das Rohrmodul im Rahmen dieses Vorhabens nicht mit dem Reformer kombiniert werden.

Das Ziel dieses Vorhabens wurde teilweise erreicht.

## 2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die Verwendung von Ethanol als Brennstoff für die Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen bietet eine Reihe von Vorteilen. Ethanol ist leicht verfügbar, besitzt eine hohe Energiedichte und ist leicht zu transportieren. Ethanol kann aus vielen verschiedenen Nutzpflanzen hergestellt werden. Werden landwirtschaftliche Abfallprodukte verwendet, ist eine CO<sub>2</sub>-neutrale Herstellung möglich. Die beliebige Mischbarkeit von Ethanol mit Wasser ist bei der Wasserdampfreformierung vorteilhaft, ebenso wie die vergleichsweise niedrige Reformertemperatur und die rückstandsfreie Verbrennung.

Für die Dampfreformierung von Ethanol bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 400 - 450 °C ist die Auswahl des Katalysators von großer Bedeutung. Neben einem vollständigen Umsatz von Ethanol ist eine hohe H<sub>2</sub>-Selektivität entscheidend. Dabei sollte die bei diesen Temperaturen thermodynamisch bevorzugte Bildung von Methan vom Katalysator unterdrückt werden.

Für die Herstellung sehr dünner palladiumhaltiger Metallmembranen für die H<sub>2</sub>-Separation können verschiedene Herstellungsverfahren verwendet werden. Dazu gehören unter anderem die Abscheidung aus der Gasphase (PVD, CVD), stromlose Abscheidung und galvanische Abscheidung. Sollen Membrandicken von weniger als 10 µm realisiert werden, müssen poröse Träger verwendet werden, die für die mechanische Stabilität der Membran sorgen. Die Träger müssen besondere Eigenschaften aufweisen. Zum einen dürfen die Träger keinen nennenswerten Beitrag zum H<sub>2</sub>-Transportwiderstand durch die Membran liefern. Zum anderen müssen gleichzeitig geringe Porendurchmesser mit einer engen Größenverteilung vorliegen, damit die Metallschicht fehlerfrei abgeschieden werden kann. Insbesondere die galvanische Abscheidung als verbreitetes industrielles Verfahren zur Erzeugung von metallischen Schichten ist geeignet für die Herstellung einer sehr dünnen H<sub>2</sub>-selektiven Metallmembran. Bei Temperaturen von ca. 400 °C sind bei ausreichenden Wasserstoffpartialdrücken auf der Feedgasseite auch bereits ausreichend hohe Wasserstoffflüsse durch die Membran zu erwarten, gleichzeitig treten aber noch keine membranschädigenden Sinterprozesse auf.

Derzeit sind noch keine Membranreformersysteme für Ethanol als Produkt kommerziell erhältlich. Aus der Literatur sind Systeme als Labor- oder Funktionsmuster sowie Prototypen bekannt. Beispielweise hat Tokyo Gas ein Methan Dampfreformersystem mit Membrantechnik für Tankstellenanwendungen mit einer Wasserstoffleistung von 40 Nm<sup>3</sup>/h betrieben [Yasu2007]. Ein weiteres Beispiel ist der Membran-Dampfreformer für Methan vom Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN). In einem Demonstrationsreaktor mit 13 Membranen (Ø Membranrohre 14mm; Ø Reaktorrohre 27mm) wurde ein H<sub>2</sub>-Output von 5 Nm<sup>3</sup>/h erzielt [Delf2009].

Bei den computergestützten Simulationen von prozesstechnischen Bauteilen oder Systemen unterscheidet man zwischen ein-, zwei- und dreidimensionalen Rechnungen. Eindimensionale Simulationen können mit geringem Rechenaufwand durchgeführt werden, benötigen aber für die Berücksichtigung von zwei- oder dreidimensionalen Einflüssen auf die Strömung und den Wärme-/Stoffübergang zusätzliche empirische Hilfsgleichungen. Mit dreidimensionalen Simulationen können alle Strömungs- und Transportprozesse abgebildet werden. Allerdings ist der Aufwand für diese Rechnungen sehr hoch, so dass aus der Literatur zumeist nur die Untersuchungen von Teilaspekten der Vorgänge in Reformern bekannt sind, jedoch weniger die rechnergestützte Auslegung und Optimierung von Reformern.

### 3. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrags

Übergeordnete Ziele des geplanten Forschungsvorhabens sind die Entwicklung eines Ethanolmembranreformers für die Erzeugung von hochreinem Wasserstoff aus Ethanol und die Entwicklung eines rechnergestützten Konzeptes für die Auslegung und Optimierung von Reformersystemen in der Brennstoffzellentechnik.

Ziel war es ein hochintegriertes und somit effizientes und kostengünstiges Membranreformersystem zu entwickeln. Der über eine Dampfreformierungsreaktion entstehende Wasserstoff sollte über eine H<sub>2</sub>-selektive Membran direkt aus dem Reaktionsraum entfernt und einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle zugeführt werden. Aufgrund der bereits genannten Gründe wurde Ethanol als Energieträger ausgewählt. Zudem kann theoretisch bei der Dampfreformierung von Ethanol mit einem geeigneten Katalysator bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ein hoher H<sub>2</sub>-Umsatz erreicht werden. Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Systems sind neben den Kosten für die Herstellung der Membran vor allem die Kosten für den Reformerkatalysator und die Betriebskosten (Brennstoffkosten).

Im Forschungsvorhaben wurden folgende Schwerpunkte gesetzt:

Angestrebte Ziele	Erzielte Ergebnisse
<b>Phase I</b>	
Arbeitsschritt 1: Kinetische Katalysatoruntersuchungen	
Literaturrecherche und Untersuchungen verschiedener Katalysatoren für den Einsatz in der Niedertemperatur-Dampfreformierung von Ethanol	Es wurden insgesamt neun verschiedene Katalysatoren untersucht. Es konnten Katalysatoren identifiziert werden, die eine Niedertemperaturreformierung ermöglichen, allerdings ohne signifikante Methaninhibierung.
Arbeitsschritt 2: Galvanische Membranherstellungsverfahren	
Elektrolytauswahl, Herstellung einer palladiumreichen metallischen Membran (vorzugsweise 77 % Palladium und 23 % Silber), Trägerauswahl mit Beschichtungsversuchen, Herstellung von Testsamples	Es wurden je ein Palladium- und ein Silber-Elektrolyt ausgewählt. Es waren keine reproduzierbaren Palladium-Silber-Legierungen mittels Multilayerabscheidung mit anschließenden Glühversuchen realisierbar. Es konnten Testsamples mit dem ausgewählten Trägermaterial hergestellt und charakterisiert werden, sowohl mit einer Palladium-Silber- als auch einer reinen Palladium-Membran.
Arbeitsschritt 3: Rechnergestütztes Optimierungskonzept	
Isothermes Membranreformermodell	Es wurde ein eindimensionales Membranreformermodell auf FORTRAN-Basis erstellt, welches die Kinetiken der wesentlichen Reaktionen der Ethanolreformierung und die Permeationsraten des Wasserstoffs durch die Palladiummembran berücksichtigt. Damit kann das Verhalten des Membranreformers charakterisiert und für unterschiedliche Anforderungen passend ausgelegt werden.



## Phase II

### Arbeitsschritt 6: Design Membranreformer

<p>Erstellung eines Basic-Designs des Membranreformers auf Basis der grundlagenorientierten Arbeiten der ersten 5 Arbeitsschritte Detaillierte Auslegung des Membranreformers sowie die Erstellung der Konstruktionszeichnungen</p>	<p>Mit den ausgewählten Katalysatoren für Brenner und Reformer und dem zuvor erprobten Herstellungsverfahren für eine galvanisch abgeschiedene Membran wurde ein Basic-Design erstellt. Anschließend erfolgte die verfahrenstechnische Auslegung. Schließlich wurden die 3D-CAD-Modelle erstellt und Konstruktionszeichnungen abgeleitet.</p>
---	---

### Arbeitsschritt 7a: Montage- und Dichtungskonzepte der Membran

<p>Erarbeitung eines Dichtungskonzepts für die Herstellung der Testsamples sowie für die Abdichtung im Rohrmodul</p>	<p>Mit Verwendung einer metallischen Dichtung, zum einen bei der Herstellung der Testsamples und zum anderen bei der Herstellung des Rohrmoduls konnte eine Abdichtung erzielt werden.</p>
--	--

### Arbeitsschritt 7b: Herstellung und Test Rohrmembran

<p>Galvanische Beschichtung eines Rohrmoduls</p>	<p>Es konnte ein Rohrmodul mit einer Membran beschichtet werden, jedoch wies diese Membran bereits nach der Abscheidung minimale Defekte auf.</p>
<p>Messungen an einem Rohrmodul</p>	<p>Ein Prüfstand wurde für die Charakterisierung des von der Fst. 1 hergestellten Rohrmoduls modifiziert und das Rohrmodul auf Dichtigkeit und Selektivität untersucht und bewertet.</p>

### Arbeitsschritt 8: Herstellung und Test von Reformer und Brenner

<p>Herstellung der Reformer/Brennereinheit Test der Reformer/Brennereinheit noch ohne Membran</p>	<p>Die Kombination aus Reformer und Brenner wurde am ZBT gefertigt. In den anschließenden Tests konnte die Reformer/Brennereinheit stabil mit einer typischen Retentatzusammensetzung betrieben werden. Die resultierenden Membrantemperaturen lagen jedoch oberhalb der erlaubten Membranspezifikationen.</p>
---	--

## Phase III

### Arbeitsschritt 9: Zusammenbau und Test Membranreformer

<p>Kopplung der Rohrmembran mit der Reformer/Brennereinheit Untersuchung der Betriebsparameter Druck, Temperatur und Raumgeschwindigkeit auf die Trennleistung Ausbau der Membran nach Beendigung der Versuche und Untersuchung auf mögliche Defekte</p>	<p>Aufgrund der defekten Rohrmembran konnte die Kopplung mit der Reformer/Brennereinheit nicht erfolgen</p>
--	---



## 4. Darstellung der erzielten Ergebnisse

### 4.1. Katalysatorqualifizierung

Als Reformierungsverfahren für den in diesem Forschungsvorhaben zu entwickelnden Membranreformer wurde die katalytische Dampfreformierung ausgewählt. Sie ist ein endothermer Prozess, der nach der folgenden Bruttoreaktionsgleichung abläuft



Die Bruttoreaktionsgleichung setzt sich zusammen aus der eigentlichen Reformierungsreaktion

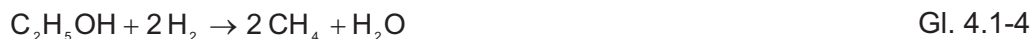


welche unter typischen Reaktionsbedingungen irreversibel ist, und der reversiblen Wasser-gas-Shift-Reaktion (WGS)



Gegenüber anderen Reformierungsarten, wie der Partiellen Oxidation oder der Autothermen Reformierung, bietet die Dampfreformierung den Vorteil einer höheren Wasserstoffausbeute und eine geringere Tendenz zu Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatoroberflächen. Neben den oben gezeigten Reaktionen können weitere und unerwünschte Reaktionen parallel auftreten:

Methanbildung



Dehydrierung (Acetaldehydbildung)



Dehydratisierung (Ethenbildung)



Acetonbildung



Insbesondere die Methan- und die Ethenbildung sind hierbei als kritisch zu betrachten. Bei der Methanbildung wird Wasserstoff verbraucht. Sie ist somit eine Konkurrenzreaktion zur Reformierungsreaktion und verringert den Wasserstoffpartialdruck im Reformer. Die Partialdruckdifferenz zwischen Reformer- und Permeatseite ist jedoch die treibende Kraft für die Wasserstoffseparierung über die Metallmembran. Die Methanbildung schränkt somit die Effizienz eines Membranreformersystems erheblich ein (siehe 4.4.1). Daher ist es wichtig einen Katalysator ausfindig zu machen, der den Reaktionsmechanismus der Methanbildung inhibiert. Auch die Ethenbildung ist kritisch zu betrachten, da Ethen ein bekannter Rußbildner ist.

Rußablagerungen auf den Katalysatoroberflächen verringern deren Aktivität und führen somit zu einer schnellen Alterung der Katalysatoren.

Eine wichtige Größe bei der Dampfreformierung ist das Verhältnis zwischen Wasser und Kohlenstoff im Brennstoff. Es wird im sog. S/C-Verhältnis (steam to carbon ratio) beschrieben und ist folgendermaßen definiert:

$$S/C = \frac{H_2O - \text{Moleküle}}{C - \text{Atome}} \quad \text{Gl. 4.1-8}$$

Je höher das S/C-Verhältnis desto höher ist die Wasserstoffausbeute und geringer die CO-Konzentration. Außerdem kann hierdurch die Neigung zur Rußbildung verringert werden. Allerdings erhöht sich mit steigendem S/C-Verhältnis auch der Wärmebedarf, da mehr Wasser verdampft werden muss, was somit den Wirkungsgrad des Systems verringert.

#### 4.1.1. Literaturrecherche

In der Literatur finden sich in den vergangenen Jahren zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Ethanolreformierung und der entsprechenden Katalysatorentwicklung beschäftigen. Besonderes Augenmerk wurde im Rahmen der Recherche darauf gerichtet, Veröffentlichungen zu finden, in denen Untersuchungen im angestrebten Niedertemperaturbereich von deutlich unter 600 °C beschrieben werden. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Recherche sind im Folgenden zusammengefasst:

##### Oxidische Katalysatoren

Metalloxide wie z.B.  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$  oder  $ZnO$  werden nur selten in Reinform als Katalysatoren eingesetzt, meist dienen sie als Trägermaterial in Kombination mit Metallen. Dennoch scheinen einige von ihnen durchaus als Katalysatormaterialien in Frage zu kommen. Llorca et al. erzielten bei ihren Untersuchungen von reinen Oxidkatalysatoren gute Ergebnisse mit  $ZnO$ -Katalysatoren. Bei 450 °C konnte Ethanol vollständig umgesetzt werden, wobei die  $H_2$ -Selektivität über 60 % lag [Llor2001]. Als Nebenprodukte traten Acetaldehyd und vor allem auch Aceton auf. Die Bildung von Aceton durch die Zerfallsreaktion von Ethanol (Gl. 4.1-7) ist ein bekannter Mechanismus bei Reaktionen von Ethanol an  $ZnO$ -Katalysatoren. Mit reinem Aluminiumoxid lassen sich bei hohen Temperaturen zwar gute Umsätze erzielen, jedoch neigt  $Al_2O_3$  aufgrund seiner sauren Eigenschaften zur Ethenbildung und damit zur Verrußung [Basa2008].

##### Nicht-Edelmetallkatalysatoren

Wie bereits erwähnt werden die o.g. Metalloxide meist als Trägermaterial in Kombination mit Metallen als Katalysatormaterial eingesetzt. Ein weit verbreitetes Katalysatormaterial ist Nickel. Es ist beispielsweise das Standardkatalysatormaterial bei der großtechnischen Methandampfreformierung. Für die Ethanolreformierung ist Nickel jedoch nur bedingt geeignet. Biswas und Kunzru [Bisw2007] untersuchten Ni-Katalysatoren auf  $CeO_2$ - bzw.  $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Trägern. Zwar konnte ein vollständiger Umsatz von Ethanol erreicht werden, jedoch erst oberhalb von 600 °C. Bei niedrigeren Temperaturen steigt der Anteil von Acetaldehyd im Produktgas stark an (Dehydrierung).

Rass-Hansen et al. zeigten, dass die Dotierung mit Kalium die Lebensdauer von Nickelkatalysatoren deutlich verlängert kann. Unter 500 °C kam es jedoch auch hier zu Kohlenstoffabscheidungen [Rass2007].

Eine viel versprechende kostengünstige Alternative gegenüber Edelmetallkatalysatoren scheint Kobalt zu sein. Llorca et al. untersuchten die Eigenschaften von Kobalt in Verbindung mit verschiedenen oxidischen Trägermaterialien in einem Temperaturbereich von 300 – 450 °C bei einem S/C von 6,5. Die Kombination aus Co und  $ZnO$  zeigte hierbei die besten

katalytischen Eigenschaften. Bei 450 °C konnte das Ethanol vollständig umgesetzt werden [Llor2002]. In einer weiteren Veröffentlichung zeigen Llorca et al. Natrium-promotierte Co/ZnO-Katalysatoren, die unter gleichen Versuchsbedingungen einen vollständigen Ethanolumsatz bereits ab 350 °C zulassen. Die Zugabe von Natrium verringert zudem die Kohlenstoffabscheidung und erhöht damit die Langzeitstabilität des Katalysators [Llor2004]. Auch Batista et al. [Bati2004] beschäftigen sich in ihrer Veröffentlichung mit Kobaltkatalysatoren. Bei den Katalysatoren mit einem Gehalt von 8 Gew.-% Kobalt auf zwei unterschiedlichen Trägermaterialien ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$ ) konnten bei 400 °C Umsätze von 74 bzw. 89 % erzielt werden. Durch eine Erhöhung des Kobaltanteils auf 18 % konnten diese Werte auf 99 bzw. 97 % angehoben werden.

### Edelmetallkatalysatoren

Katalysatoren auf der Basis von Edelmetallen sind bekannt für ihre guten katalytischen Eigenschaften. Insbesondere einige Platingruppenmetalle (Ru, Rh, Pd, Pt) kommen für die Ethanolreformierung in Betracht.

Nach [Bree2002] und [Ligu2003] ist Rhodium das effektivste katalytische Metall für die Dampfreformierung von Ethanol, da es über sehr gute Eigenschaften hinsichtlich des Aufspaltens von C-C Verbindungen verfügt.

Roh et al. untersuchten den Einfluss des Trägermaterials bei Rhodiumkatalysatoren. Sie zeigten, dass insbesondere bei niedrigen Temperaturen das Trägermaterial einen großen Einfluss auf die Reaktionswege hat. Bei sauren oder basischen Trägermaterialien, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  wird der Weg der Ethenbildung (Gl. 4.1-6) bevorzugt. Wohingegen beim neutralen Träger aus  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  die Bildung von Acetaldehyd (Gl. 4.1-7) bevorzugt wird. Die besten Ergebnisse wurden mit einem 2%Rh/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ -Katalysator erzielt. Bei 450 °C konnte vollständiger Umsatz und eine  $\text{H}_2$ -Selektivität oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts erzielt werden.

Basagiannis et al. untersuchten die Eigenschaften diverser Edelmetallkatalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern in einem Temperaturbereich von 300 – 450 °C [Basa2008]. Sie stellten fest, dass es sich bei der Ethanolreformierung um ein hoch kompliziertes Netzwerk von Reaktionsmechanismen handelt. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigten Platin und Palladium eine deutlich höhere Aktivität und  $\text{H}_2$ -Selektivität als Rhodium oder Ruthenium. Der Platinkatalysator zeigte insgesamt die beste Performance. Die Anwesenheit von Platin begünstigt den Ethanolzerfallsprozess und erhöht die Aktivität bei niedrigen Temperaturen deutlich. Zudem erwies sich der Katalysator als langzeitstabil.

Ciambelli et al. untersuchten und verglichen den Einfluss von Metallbeladung und Trägermaterial bei Platinkatalysatoren [Ciam2009] im Niedertemperaturbereich zwischen 300 – 450 °C. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von  $\text{CeO}_2$  als Trägermaterial gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine deutlich bessere  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Selektivität erreicht werden kann. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass sich eine Erhöhung der Platinbeladung von 1 auf 5 Gew.-% ebenfalls positiv auswirkt. Der 5 Gew.-% Pt/ $\text{CeO}_2$  Katalysator erlaubte einen vollständigen Umsatz ohne Kohlenstoffabscheidung im gesamten Temperaturbereich.

Als kostengünstige Alternative zu Rhodium oder Platin rückt Ruthenium in den Blickpunkt. Rass-Hansen et al. veröffentlichten Ergebnisse, nach denen ein Ru-Katalysator deutliche geringere Neigung zur Kohlenstoffabscheidung aufwies als sowohl ein Ni-Katalysator als auch ein Kalium-promotierter Ni-Katalysator [Rass2007].

### Fazit

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass edelmetallhaltige Katalysatoren für die Ethanolreformierung bei niedrigen Temperaturen geeignet erscheinen. Eine wichtige Rolle im unteren Temperaturbereich spielt jedoch auch das Trägermaterial. Aufgrund seiner sauren Eigenschaften sollte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Katalysatorbestandteil abgesehen werden, da hierdurch die Ethenbildung, und damit die Vorstufe zur Kohlenstoffabscheidung, begünstigt werden. Metalloxide mit basischen oder neutralen Eigenschaften erscheinen hier aussichtsreicher. Insbesondere die Kombination aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  erscheint viel versprechend. Soll aus

Kostengründen auf edelmetallhaltige Katalysatoren verzichtet werden, so bildet Co in Verbindung mit ZnO eine aussichtreiche Kombination.

Viele der o.g. Veröffentlichungen beschäftigen sich mit Katalysatoren in Pulverform. Solche Pulverkatalysatoren sind für den praktischen Einsatz in Reformersystemen jedoch nicht geeignet. Das Aufbringen des pulverförmigen Katalysators auf eine feste Trägerstruktur ist ein sehr kritischer Vorgang, der die Reaktionseigenschaften stark beeinflussen kann. Da dieser Einfluss im Rahmen des Projektes nicht untersucht werden und auch kein eigenes Beschichtungsverfahren erprobt werden sollte, wurden bei der Beschaffung nur solche Katalysatoren in Betracht gezogen, die entweder in Form von Extrudat, als Pellets oder aber als Beschichtung auf einem monolithischen Körper verfügbar waren. Darüber hinaus sollten die Katalysatoren möglichst kommerziell verfügbar sein oder aber die baldige kommerzielle Verfügbarkeit durch den Hersteller in Aussicht gestellt werden. Diese Randbedingungen schränkten die Katalysatorverfügbarkeit stark ein. Dennoch konnten zunächst neun verschiedene Katalysatoren für die Screeninguntersuchungen beschafft werden.

#### 4.1.2. Katalysatorscreening

Für die Untersuchungen zur Katalysatorqualifizierung wurde ein bestehender Teststand am ZBT umgebaut und an die Anforderung angepasst. Der Aufbau ist in Abb. 4.1-1 dargestellt. Die Mediendosierung erfolgt über Durchflussregler. Die beiden flüssigen Edukte Ethanol und Wasser werden zunächst getrennt dosiert und vor dem Eintritt in den Verdampfer gemischt. Die Druckbereitstellung der Flüssigkeiten erfolgt über zwei Pumpenkreisläufe. Auf diese Weise ist es möglich Systemdrücke bis etwa 8 bar einzustellen. Nach Austritt aus dem Verdampfer gelangt das verdampfte Ethanol/Wassergemisch über eine thermisch isolierte Strecke in den Reaktor.

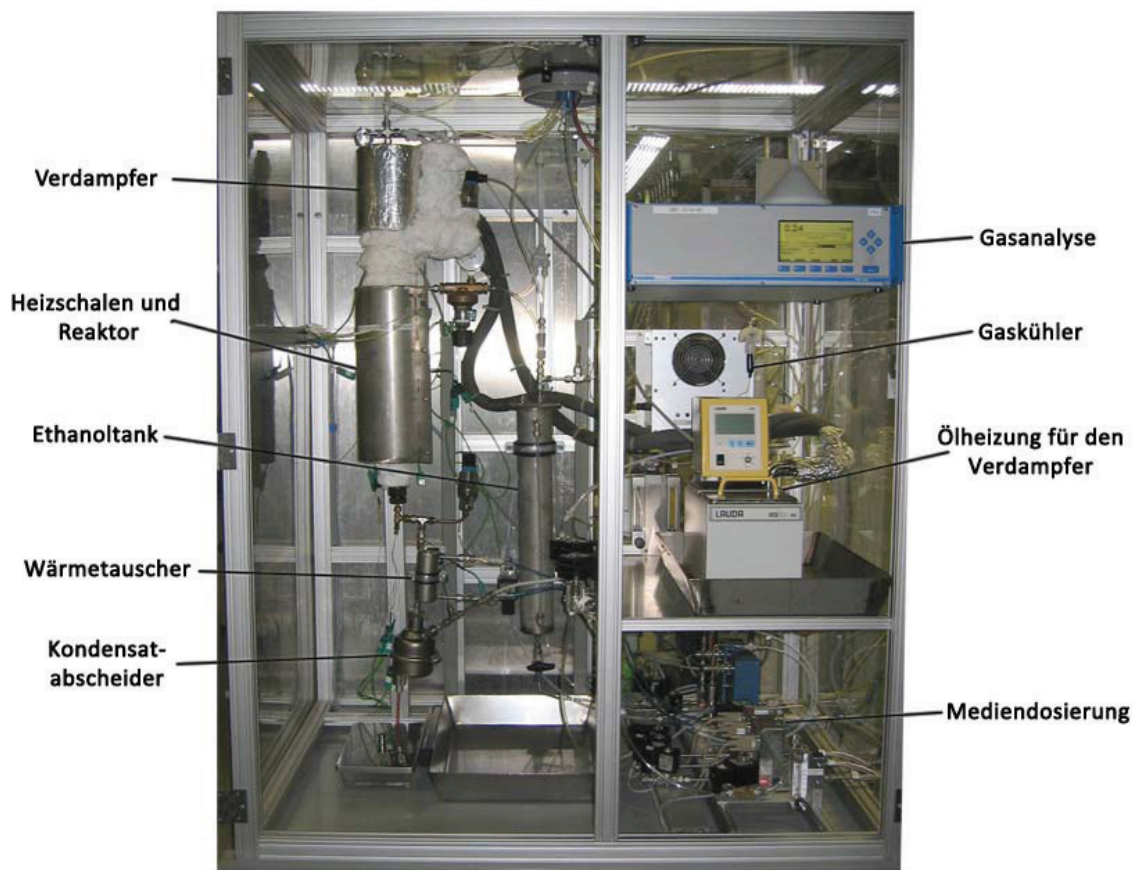


Abb. 4.1-1: Teststand zur Katalysatorqualifizierung



Dieser ist zentral in einer Heizschale angeordnet und wird somit von außen beheizt. Die Anordnung von Blindschüttung, Katalysator und Thermoelementen ist in Abb. 4.1-2 dargestellt. Im unteren Bereich, auf einem Rohr aufliegend, befindet sich eine Blindwabe. Darauf aufliegend ist der Katalysator, in Form von Pellets oder als Monolith, platziert. Oberhalb des Katalysators befindet sich eine Blindschüttung aus Quarzglasperlen, die für einen besseren Wärmeeintrag und eine gleichmäßigere Strömungsverteilung sorgen soll. Die Temperaturen werden über von unten eingeschobene Thermoelemente mittig im Reaktor gemessen. Drei Temperaturmessstellen befinden sich innerhalb des Katalysators und eine kurz vor Eintritt in den Katalysator. Die Reaktionsprodukte treten unten aus dem Reaktor aus, werden über einen Wärmetauscher etwa auf Raumtemperatur abgekühlt und gelangen schließlich in einen Kondensatabscheider. Ein Teilstrom des verbleibenden Produktgases wird zur weiteren Trocknung über einen Gaskühler geleitet und gelangt schließlich zu einer Online-Gasanalyse (Fisher-Rosemount MLT4) zur Bestimmung der Spezies  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  und  $CO$ . Die Steuerung und Datenerfassung wurde über Teststandssteuerungssoftware Labview® realisiert.

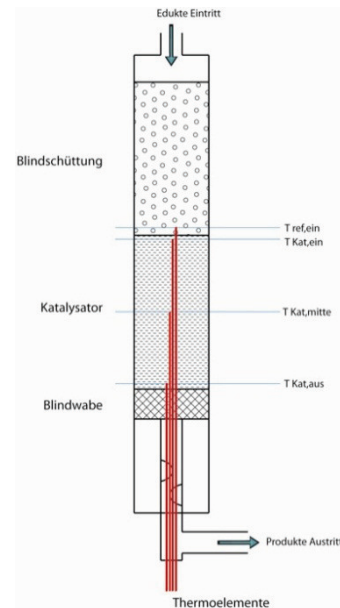


Abb. 4.1-2: Aufbau Reaktor

### Experimentelle Untersuchungen

Das Katalysatorscreening wurde in der ersten Phase bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Für jeden Katalysator wurden Versuchsreihen mit einer Temperaturvariation bei unterschiedlichen S/C-Verhältnissen und Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Ziel war es, die minimal realisierbaren Temperaturen zu ermitteln, bei denen eine stabile Reformierung möglich war. Die Vorgehensweise bei diesen Untersuchungen ist in Abb. 4.1-3 anhand des Katalysators B3P exemplarisch dargestellt. Sofern seitens der Spezifikationen des Katalysatorherstellers zugelassen, wurden die Versuchsreihen bei einer Eintrittstemperatur von  $700\text{ °C}$  begonnen. Dann wurden die Temperaturen stufenweise (Inkrement erst  $50\text{ °C}$ , dann  $25\text{ °C}$ ) reduziert. Auf jeder Stufe wurde die Temperatur so lange konstant gehalten, dass sich quasistationäre Bedingungen einstellten und eine Mittelwertbildung der Messdaten über mindestens fünf Minuten möglich war. Die Temperatur wurde so lange reduziert, bis eine signifikante Performanceänderung bzw. Versagen des Katalysators auftrat. Das wichtigste Versagenskriterium war hierbei die Instationarität der Katalysatortemperaturen, d.h. dass sich nach Umschalten auf eine neue Temperaturstufe innerhalb von 15 Minuten keine stationären Temperaturen im Katalysator einstellten (siehe Abb. 4.1-3 Punkt 8). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich die Reaktionszone unaufhaltsam im Katalysator verschiebt und die Katalysatoraktivität nicht mehr ausreicht. Für den dargestellten Fall konnte somit eine Mindestreformierungstemperatur von  $T_{\text{Ref, ein}} = 525\text{ °C}$  ermittelt werden. Andere Versagenskriterien, die zu einem Abbruch der Messreihen führten, waren ein verstärktes Abweichen der Konzentrationen vom thermodynamischen Gleichgewicht oder ein unerwarteter Druckanstieg im Reaktor, der auf eine starke Rußakkumulation und somit auf ein Verstopfen des Reaktors hindeutete.



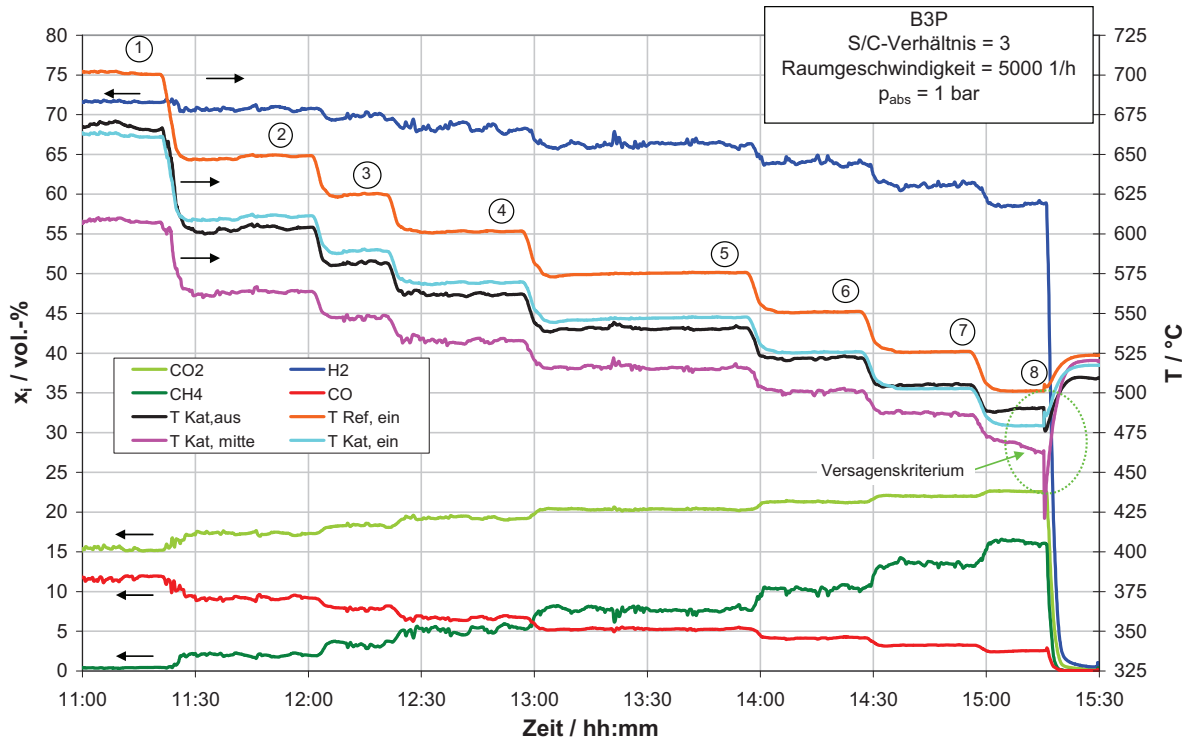


Abb. 4.1-3: Katalysator B3P: Zeitlicher Versuchsablauf

Werden die bei den unterschiedlichen Temperaturstufen ermittelten Konzentrationen im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt, so zeigt sich, dass die Konzentrationen nahezu auf den Gleichgewichtskonzentrationen liegen. Dies gilt auch noch für den Messpunkt 8, bei dem die Bedingungen schon nicht mehr stationär gewesen sind.

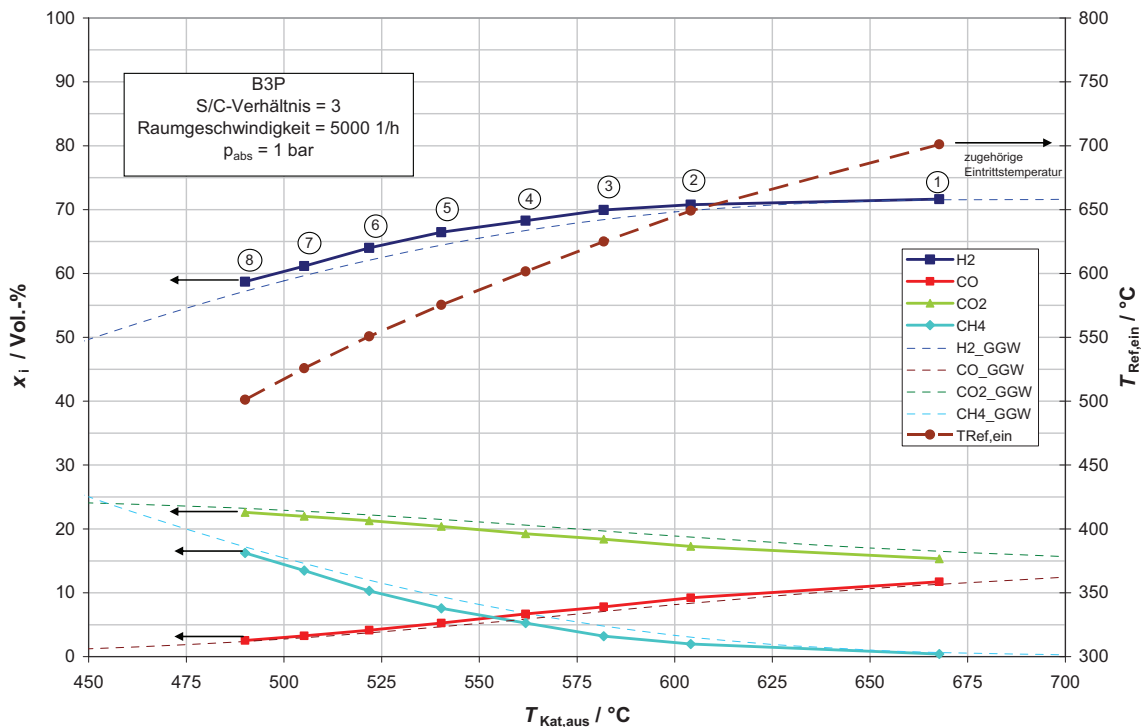


Abb. 4.1-4: Katalysator B3P: Konzentrationen in Relation zum Gleichgewicht

Die übrigen Versuchsreihen wurden analog für die verschiedenen Katalysatoren durchgeführt und ausgewertet. Abb. 4.1-5 zeigt einen Vergleich der minimal möglichen Reformierungstemperaturen der untersuchten Katalysatoren in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis.

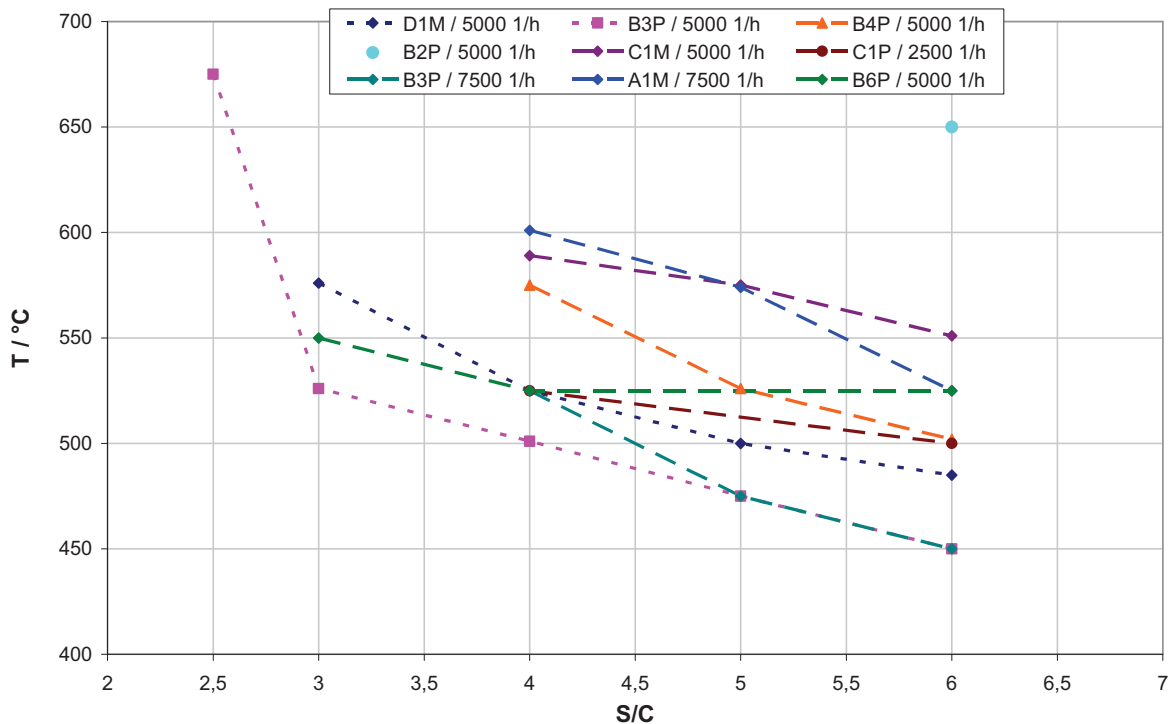


Abb. 4.1-5: Minimal mögliche Reformierungstemperaturen

Die meisten Katalysatoren wurden bei S/C-Verhältnissen von 4 – 6 vermessen. Bei den besten Katalysatoren wurden weitere Messungen mit niedrigeren S/C-Verhältnissen durchgeführt. Beim Katalysator A1M war die minimal getestete Raumgeschwindigkeit  $7500 \text{ h}^{-1}$ . Ein Vergleich mit B3P zeigt, dass deutlich höhere Temperaturen nötig sind. Der Katalysator C1P wurde mit deutlich niedrigeren Raumgeschwindigkeiten vermessen. Trotzdem sind auch hier höhere Temperaturen für eine stabile Reformierung nötig. Zwei Katalysatoren zeigten so stärke Rußbildung, dass ein stabiler Betrieb kritisch war. Bei einem dieser Katalysatoren war kein stabiler Betrieb möglich (B1P), der andere (B2P) ließ sich lediglich bei einem S/C-Verhältnis von 6 betreiben, wobei es auch hier schon zu einem starken Druckanstieg im Reaktor kam (vgl. 4.1.4). Insgesamt zeigte der Katalysator B3P die besten Ergebnisse. Er erlaubte bei einem S/C-Verhältnis von 3 eine stabile Reformierung bei einer Reformereintrittstemperatur von  $525 \text{ °C}$ . Daher wurde dieser Katalysator für die weiteren Versuche bei der Druckreformierung ausgewählt.

### 4.1.3. Druckreformierung

Die folgenden Bilder zeigen den Einfluss des S/C-Verhältnisses auf die Mindestreformierungstemperaturen bei einem Reaktordruck von  $p_{\text{abs}} = 6$  bar.

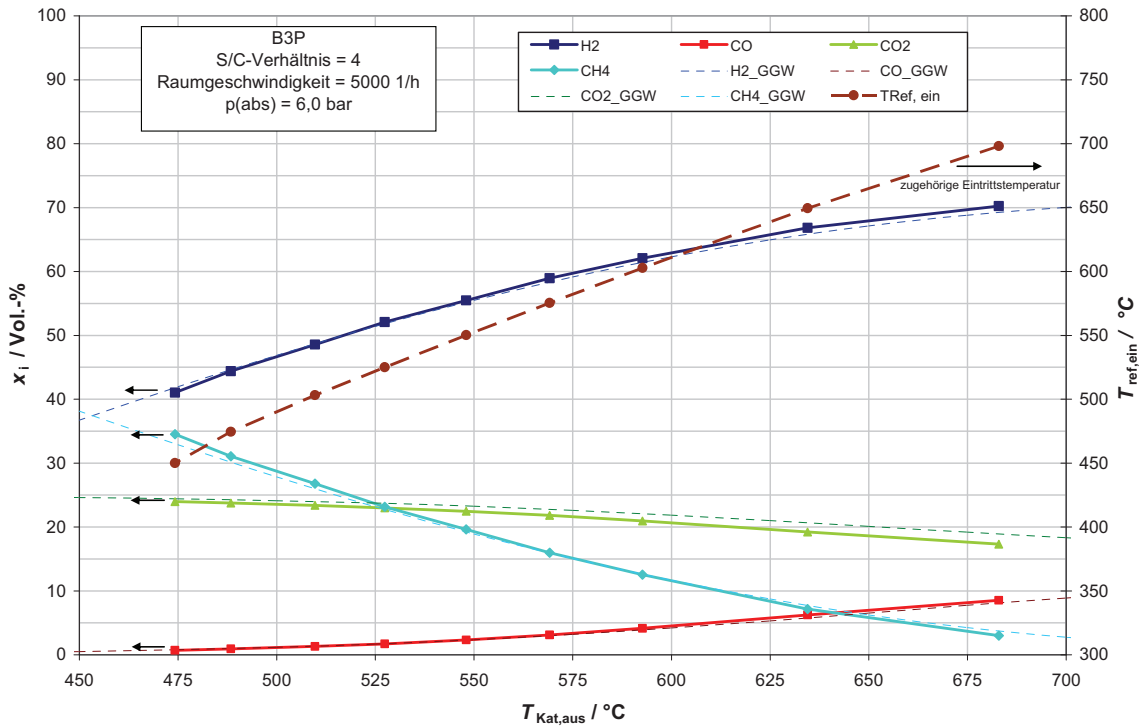


Abb. 4.1-6: Katalysator B3P: S/C = 4

Wird ein S/C-Verhältnis von 4 eingestellt, so ergibt sich für die Mindestreformierungstemperatur ein Wert von  $T_{\text{Ref,ein}} = 450$  °C. Bei einer Reduzierung des S/C-Verhältnisses auf 3,5 sind bereits 500 °C nötig.

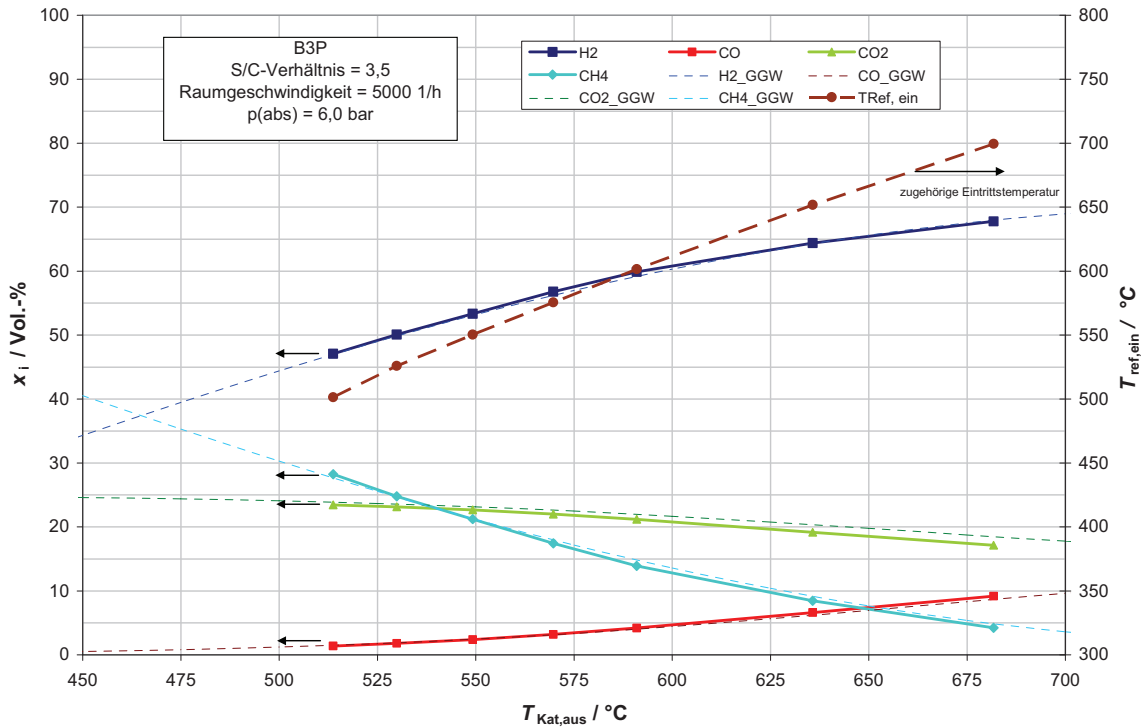


Abb. 4.1-7: Katalysator B3P: S/C = 3,5

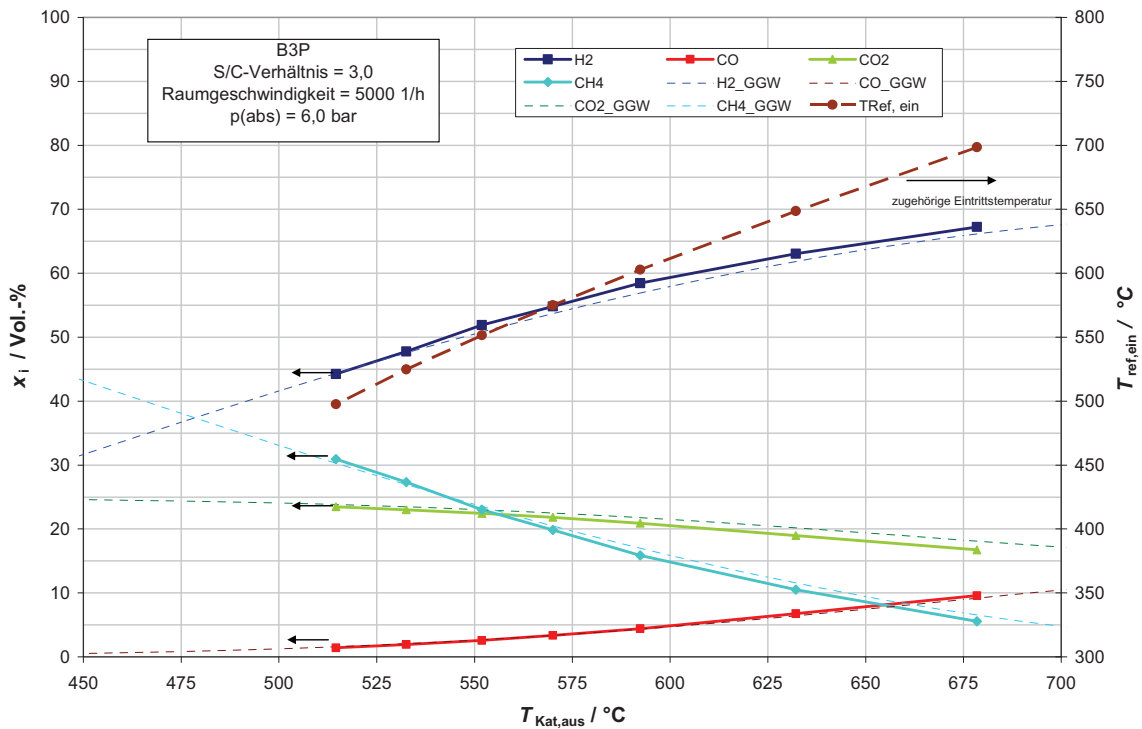


Abb. 4.1-8: Katalysator B3P: S/C = 3,0

Wird das S/C-Verhältnis auf 3 reduziert, so beträgt die Mindestreformierungstemperatur ebenfalls noch 500 °C. Dies ist niedriger als bei atmosphärischen Bedingungen (vgl. Abb. 4.1-4), allerdings ist die Wasserstoffausbeute bei der Druckreformierung generell geringer, da die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffs nach dem Prinzip von Le Chatelier bei

höheren Drücken geringer ist. Ähnlich wie bei den Versuchen mit atmosphärischem Druck, konnte auch bei den Druckversuchen keine Unterdrückung der Methanbildung festgestellt werden. Für eine hohe Wasserstoffausbeute muss die Reformierungstemperatur von den angestrebten 450 °C auf ca. 600 °C angehoben werden.

Nach Angaben des Herstellers konnte der Katalysator B3P nach Beendigung der Versuche nicht kommerziell weiter angeboten werden. Daher musste für die weitere Entwicklung auf den zweitbesten Katalysator B6P zurückgegriffen werden.

#### 4.1.4. Rußbildung

Die Neigung zur Rußbildung ist ein bekanntes Problem bei der Ethanolreformierung. Einerseits kann es ab Temperaturen von etwa 400 °C zu einem thermischen Zersetzen von Ethanol kommen, andererseits kann es insbesondere bei Vorhandensein von sauren Katalysatorträgern ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zur Ethenbildung kommen, was ein bekannter Ausgangsstoff für die Rußbildung ist. In den am ZBT durchgeführten Untersuchungen konnten ebenfalls Rußbildungen nachgewiesen werden. Bereits auf der Blindschüttung aus Quarzglasperlen, die sich oberhalb der Katalysatoren befand, waren deutliche Rußablagerungen zu erkennen (Abb. 4.1-10).



Abb. 4.1-9: Gereinigte Blindschüttung



Abb. 4.1-10: Verrußte Blindschüttung

Auch auf den Katalysatoren konnte die Rußakkumulation beobachtet werden. Sowohl auf den monolithischen Katalysatorkörpern (Abb. 4.1-12) als auch auf den Pellets zeigten sich diese Ablagerungen insbesondere im Eintrittsbereich (Abb. 4.1-13).



Abb. 4.1-11: Extrudat und Blindschüttung



Abb. 4.1-12: Monolith



Abb. 4.1-13: Pellets

Bei einem der Katalysatoren waren die Rußablagerungen so stark, dass es sogar bei einem relativ hohen S/C-Verhältnis von 6 binnen weniger Minuten zu einem deutlichen Druckanstieg im Reaktor kam, woraufhin die Versuche abgebrochen werden mussten. Abb. 4.1-13 zeigt deutlich, dass die Oberfläche der Pellets regelrecht verkrustet ist. Der daraus folgende Druckanstieg im Reaktor ist in Abb. 4.1-14 im Vergleich zum Katalysator B3P bei gleichen Betriebsbedingungen dargestellt. Während der Katalysator B3P über den betrachteten Zeitraum stabil betrieben werden kann, kommt es beim B2P bei annähernd gleichen Katalysa-



toraustrittstemperaturen zu einem stetigen Druckanstieg. Dieser Katalysator ist somit für die Ethanolreformierung nicht geeignet.

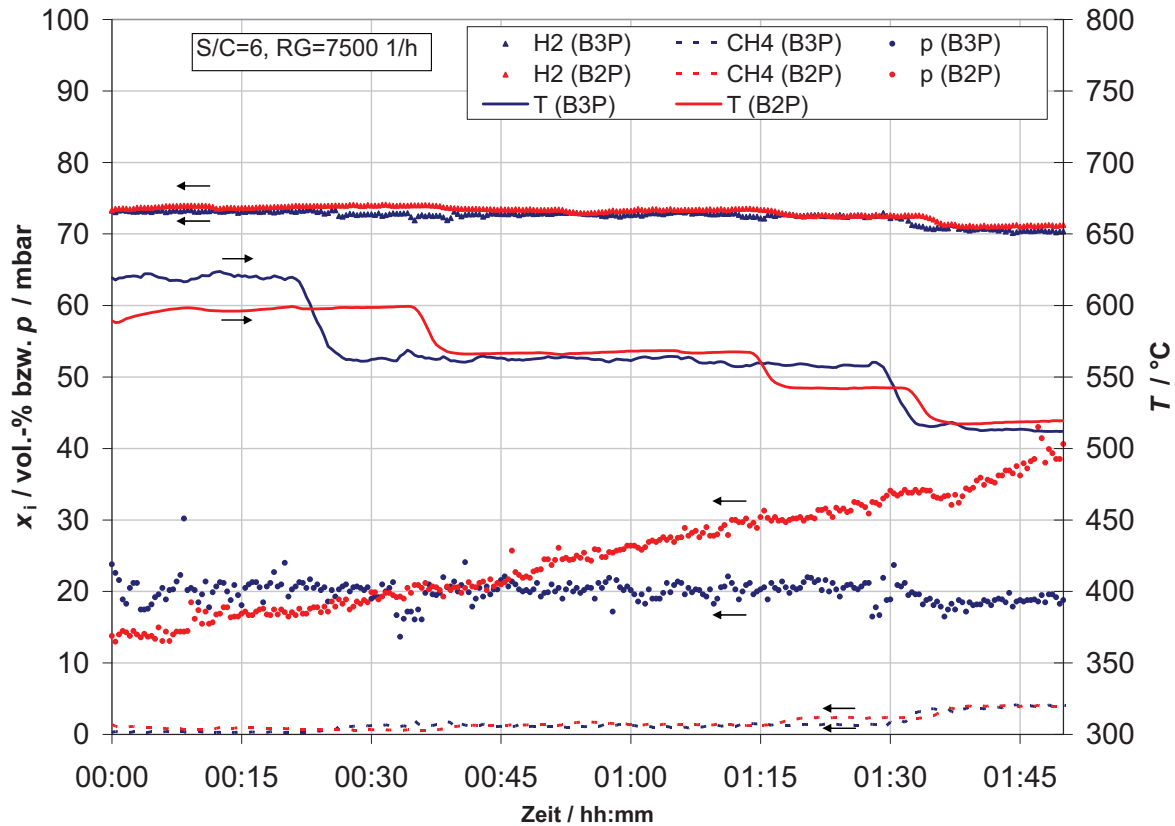


Abb. 4.1-14: Druckanstieg durch Rußakkumulation

#### 4.1.5. Dauerversuche

Um Aussagen über die Stabilität des Katalysators machen zu können, wurden zwei Dauerversuche über mind. 100 h durchgeführt. Zum Einsatz kam hierbei der Katalysator B6P. Der erste Dauerversuch wurde mit einem S/C-Verhältnis von 3, einer Raumgeschwindigkeit von 5000 1/h und einem Druck von  $p_{\text{abs}} = 6$  bar durchgeführt. Nach einer Einlaufphase wurde die Austrittstemperatur konstant bei ca. 675 C gehalten (Abb. 4.1-15). Es ist zu erkennen, dass über den betrachteten Zeitraum eine stabile Reformierung möglich ist. Selbst eine laborsicherheitstechnisch bedingte Unterbrechung des Dauerversuchs und anschließendes Wiederanfahren, beeinträchtigen die Katalysatorperformance kaum. Dennoch zeigt sich generell eine leichte Degradation des Katalysators. Die ansteigende Temperatur am Reformereintritt deutet darauf hin, dass Aktivität am Katalysatoreintritt langsam zurückgeht. Die Reaktionszone verschiebt sich langsam durch den Katalysator. Somit ändert sich auch die Zone des größten Wärmebedarfs im Katalysator. Um die Temperaturen am Austritt konstant zu halten, muss die Heizschale mehr Wärme bereitstellen, was ebenfalls dazu führt, dass die Temperatur am Reaktoreintritt steigt.

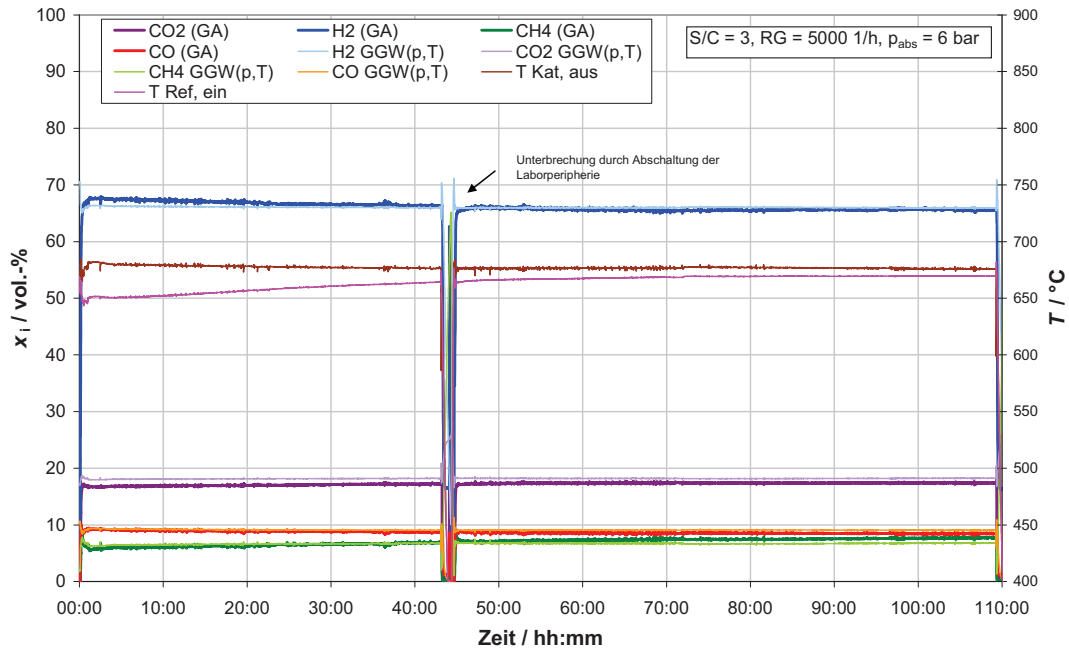


Abb. 4.1-15: Katalysator B6P: Dauerversuch 1 - Hauptkomponenten

Die Konzentrationen der Hauptkomponenten ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ) des Produktgases befinden sich während der gesamten Versuchsdauer stets eng an den Gleichgewichtskonzentrationen. Mögliche Nebenkomponten konnten im Rahmen der Dauerversuche über einen zusätzlich installierten Gaschromatographen bestimmt werden. Abb. 4.1-16 zeigt die gemessenen Konzentrationen an Ethanol, Acetaldehyd, Ethen und Ethan.

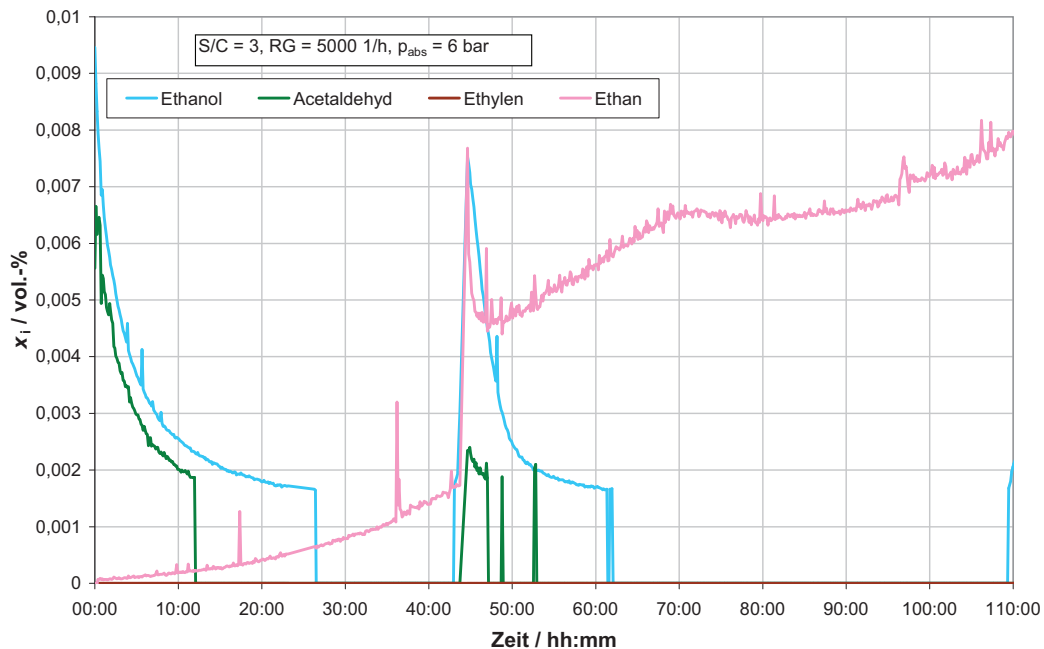


Abb. 4.1-16: Katalysator B6P: Dauerversuch 1 - Nebenkomponten

Es ist zu erkennen, dass während des Versuchs nur sehr geringe Konzentrationen an Nebenkomponten auftreten. Die Konzentration an Ethanol fällt von anfänglich 95 ppm stetig ab bis auf unter 20 ppm, und schließlich sogar unter die Nachweisgrenze des Chromatogra-

phen. Die Versuchsunterbrechung durch die Abschaltung der Laborperipherie führt dazu, dass sich dieser Verlauf noch einmal wiederholt. Beim Acetaldehyd zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Nur ist hier die Startkonzentration mit etwa 68 ppm geringer. Während Ethylen (Ethen) über die gesamte Versuchsdauer nicht nachgewiesen werden konnte, konnte jedoch ein stetig steigender Anteil von Ethan nachgewiesen werden. Gegen Ende des Versuchs lag die Ethankonzentration bei ca. 80 ppm. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei den gegebenen Versuchsbedingungen über die gesamte Versuchsdauer von einem nahezu vollständigen Umsatz des Ethanols ausgegangen werden kann.

Da für den angestrebten Ethanolmembranreformer Reformierungstemperaturen im Bereich von maximal 600 °C realisiert werden sollten, wurde ein zweiter Dauerversuch bei geringeren Temperaturen durchgeführt. Um die Degradationseffekte besser beobachten zu können, wurden in diesem Versuch die Eintrittstemperatur konstant gehalten. Abb. 4.1-17 zeigt, dass bis zu einer Versuchsdauer von etwa 30 – 35 h die Reformierung relativ stabil abläuft, wenngleich die leicht abfallende Temperatur am Reaktoraustritt bereits auf eine mögliche Degradation hindeutet. Mit längerer Versuchsdauer wird dieser Effekt deutlicher. Die Temperatur am Reaktoraustritt fällt ab, bis sie bei etwa 70 h ein Minimum erreicht. Anschließend steigt sie wieder leicht an. Dies ist wohl damit zu erklären, dass die Aktivität am Katalysatoraustritt abnimmt und nicht mehr so viel Wärmeenergie für die Reaktion benötigt wird. Die Produktgaskonzentrationen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Ab einer Versuchsdauer von 35 h weichen diese deutlich vom thermodynamischen Gleichgewicht ab. Die Gleichgewichtskonzentrationen orientieren sich hierbei an der Katalysatoraustrittstemperatur. Kurz vor Erreichen der 100 h Grenze wurde die Eintrittstemperatur auf 650 °C angehoben. Sofort näherten sich die Produktkonzentrationen wieder dem Gleichgewicht an. Dies zeigt, dass unter diesen Versuchsbedingungen die Temperaturen für eine stabile Reformierung deutlich über 600 °C liegen müssen.

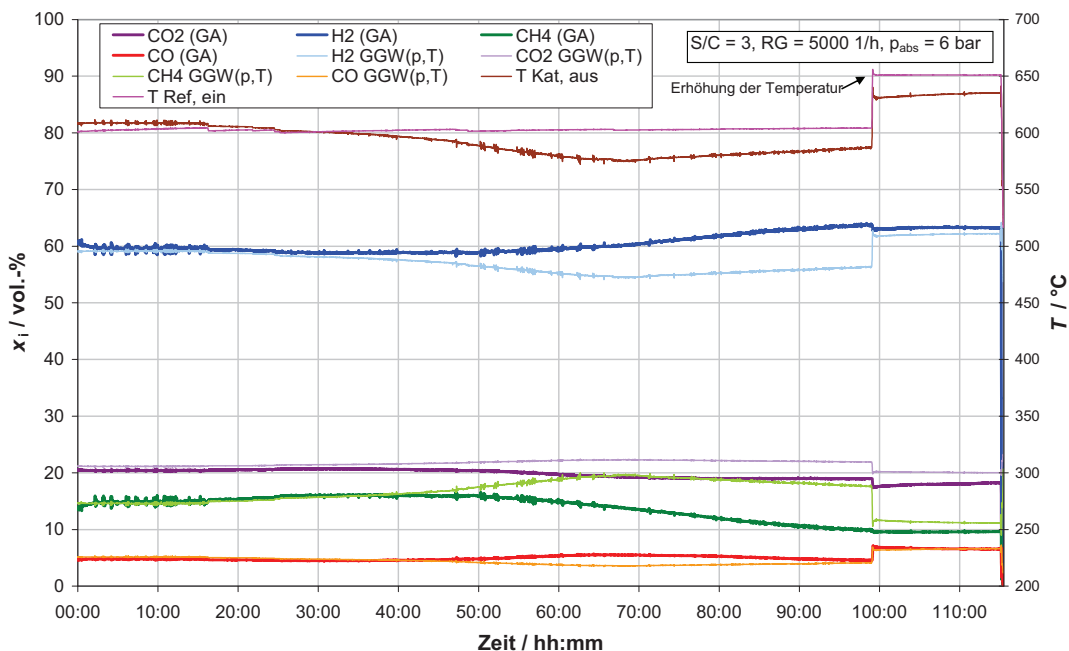


Abb. 4.1-17: Katalysator B6P: Dauerversuch 2 - Hauptkomponenten

Bei Betrachtung der Nebenkomponenten wird diese Vermutung bestätigt. Auch hier ist zu erkennen, dass ab einer Versuchsdauer von 35 h ein deutlicher Anstieg in den Konzentrationen nachgewiesen werden kann. Besonders das Auftreten von Ethen ist ein Zeichen für die Schädigung des Katalysators. Bis zu 1,8 Vol.-% konnten nachgewiesen werden. Damit kann davon ausgegangen werden, dass es zu einer starken Rußbildung innerhalb des Reaktors

und auch auf den Katalysatoroberflächen gekommen ist. Infolge dessen kommt es auch dazu, dass sowohl das Ethanol als auch das als Zwischenprodukt gebildete Acetaldehyd nicht mehr vollständig umgesetzt werden.

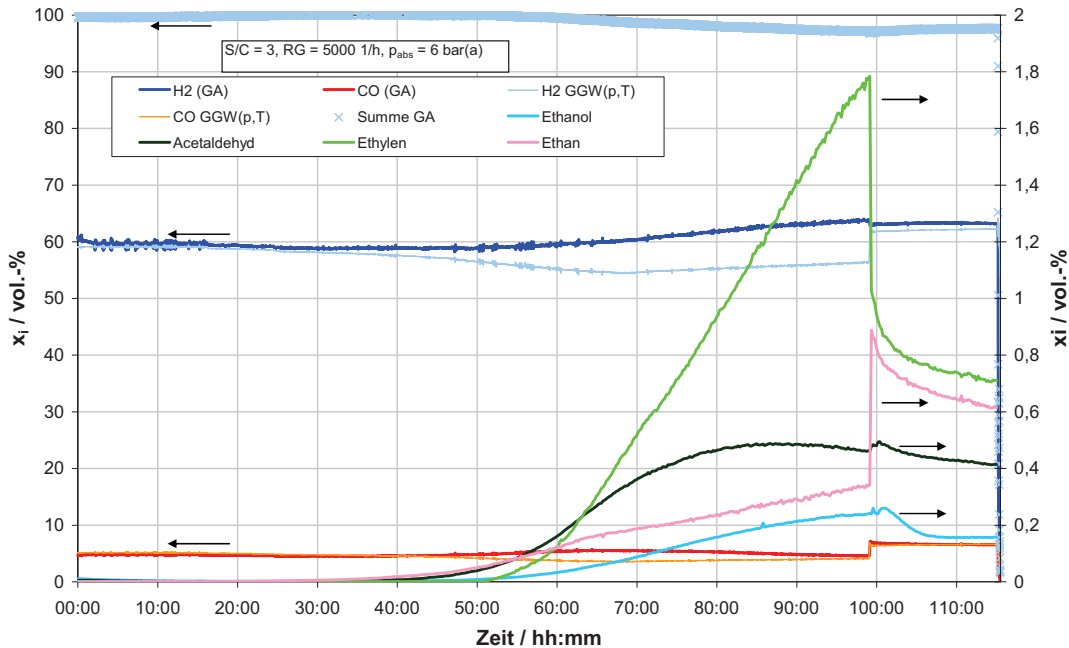


Abb. 4.1-18: Katalysator B6P: Dauerversuch 2 - Nebenkomponenten

Sofern mit diesem Katalysator Reformierungstemperaturen unterhalb von 650 °C realisiert werden sollen, ist es daher sinnvoll das S/C-Verhältnis zu erhöhen.

#### 4.1.6. Fazit und Katalysatorauswahl

Im Rahmen der Katalysatorqualifizierung konnte gezeigt werden, dass einige Katalysatoren am Markt verfügbar sind, die grundsätzlich für die Ethanolreformierung geeignet sind. Leider konnte jedoch kein Katalysator identifiziert werden, der die Methanbildung wirksam unterdrückt. Für das Gesamtsystem bedeutet dies, dass höhere Reformierungstemperaturen als die zunächst geplanten 450 °C notwendig sind. Wie aus den Simulationsdaten der UDE ersichtlich ist, müssen die Reformierungsdaten aufgrund der fehlenden Methaninhibition auf ca. 600 °C bei einem S/C von 4) erhöht werden.

Für die weiteren Untersuchungen des Brenner/Reformermoduls wurde der Katalysator B6P ausgewählt. Er zeigte bei den Screeningversuchen nach dem Katalysator B3P die besten Ergebnisse. Da dieser jedoch für die weiteren Versuche nicht in ausreichender Menge verfügbar war, wurde der Katalysator B6P eingesetzt, der als Katalysator in Pelletform die Forderung nach einer möglichst flexiblen geometrischen Gestaltung ebenfalls erfüllt.

Im Dauerversuch konnte nachgewiesen werden, dass mit diesem Katalysator eine stabile Reformierung grundsätzlich möglich ist. Um die Rußbildung zu minimieren und die Reformierungstemperaturen gegenüber dem ersten Dauerversuch absenken zu können, wurde das S/C-Verhältnis für Untersuchungen im gekoppelten Brenner/Reformerbetrieb auf 4 erhöht.

## 4.2. *Ergebnisse und Untersuchungen zu den Herstellungsverfahren einer H<sub>2</sub>-selektiven metallischen Membran auf einem offenenporigen Träger*

In einem Membranreformersystem wird mittels eines Partialdruckgefälles der Wasserstoff selektiv über die Membran aus dem Reaktionsraum entfernt. Anforderungen an die Membran sind unter anderem eine gute Löslichkeit für Wasserstoff bei gleichzeitig hoher Diffusionsgeschwindigkeit durch das Metall. Das in der Literatur am häufigsten untersuchte Metall zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen ist Palladium und seine Legierungen.

Neben den wissenschaftlichen Aspekten stand auch die Wirtschaftlichkeit des Systems im Vordergrund dieses Projektes und somit auch die Herstellungskosten der Membran, die maßgeblich durch folgende Parameter beeinflusst werden:

- Art des Membranmaterials,
- Membrandicke,
- Herstellungsverfahren und
- Art des Membranträgers.

Ziel war es, eine möglichst dünne und somit kostengünstige metallische Membran auf einem porösen Träger abzuschneiden. Der Träger dient zur Stabilisierung der Membran und soll gleichzeitig keinen nennenswerten Beitrag zum H<sub>2</sub>-Transportwiderstand durch die Membran liefern. Vorteilhaft für eine gleichmäßige, dichte und fehlerfreie Beschichtung ist ein Träger mit geringer Porengröße und -verteilung.

### 4.2.1. **Literaturrecherche**

Eine kostengünstige Herstellungsweise des Trägers gekoppelt mit einem gängigen Beschichtungsverfahren können zu einer deutlichen Kostenreduktion bei der Membranherstellung führen. Als Orientierung dient das Kostenziel des niederländischen Forschungsinstituts ECN. ECN bestimmte das Kostenziel für eine H<sub>2</sub>-selektive Membran zu 1400 €/m<sup>2</sup> bei einem Fluss von 50 – 100 kW H<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> [JANS2004].

Wünschenswert ist ein poröser, metallischer Träger, der preiswert und in großen Mengen kommerziell verfügbar ist, und sich ebenso preiswert mit wenigen Prozessschritten beschichten lässt.

#### **Membranmaterial**

Niob, Tantal und Vanadium wurden trotz hoher Permeabilitätswerte ausgeschlossen, da sich auf ihrer Oberfläche schnell Oxidschichten ausbilden. Diese Oxide behindern die Adsorption und die Aufnahme des Wasserstoffs in das Metall, was letztendlich zu einer Minderung des möglichen Wasserstoffflusses durch die Membran führt [Buxb1993]. Aufgrund dessen müssten diese Metalle zusätzlich mit einer Schutzschicht beschichtet werden. Zudem weisen diese Metalle ein ausgeprägtes Quellverhalten unter H<sub>2</sub>-Einfluss auf, dass, wie im Fall von Vanadium, zu schnellem Materialversagen führen kann [POSC2002].

Palladium besitzt neben einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit für Wasserstoff auch eine höhere Oxidationsbeständigkeit. In reinem Palladium treten unter Wasserstoffeinfluss jedoch unterhalb von 300 °C Mischungslücken auf, d.h. die  $\alpha$ -Phase spaltet sich in zwei kfz-Phasen ( $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ ) auf mit stark unterschiedlichen Gitterabständen (siehe Abb. 4.2-1). Dies führt zu irreversiblen Verzerrungen des Metallgitters und zur Schädigung der Membran. Dieses Versprödungsverhalten lässt sich durch Zulegierung anderer Metalle unterdrücken oder beseitigen. Eine Legierung aus 77 wt.-% Palladium und 23 wt.-% Silber ist in Verbindung mit Was-



serstoff bei Temperaturen oberhalb von 25 °C einphasig [DARL1965]. Zudem zeigten Larosch, de Lasa [JARO2001] und Holleck [HOLL1970] das Palladium-Silberlegierungen eine höhere Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit aufweisen als reines Palladium. Andere Metalle wie z.B. Kupfer oder Gold haben ähnlichen Einfluss auf das Phasenverhalten von Palladium mit Wasserstoff (siehe Abb. 4.2-2) gehören jedoch zu den weniger verbreiteten Legierungsbestandteilen für H<sub>2</sub>-selektive Membranen.

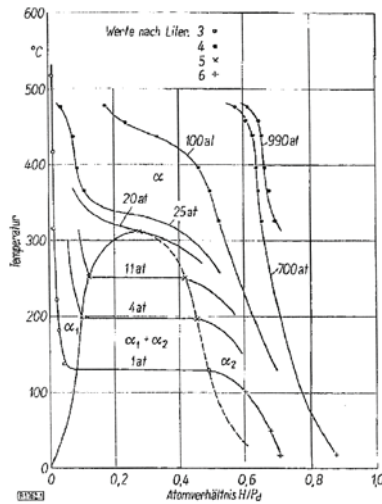


Abb. 4.2-1: Diagramm des Wasserstoff/Palladium-Systems [DARL1965]

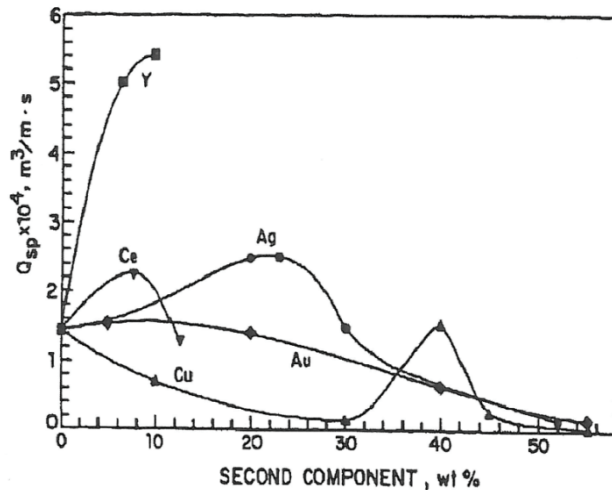


Abb. 4.2-2: Permeabilität div. Palladiumlegierungen [SHU1991]

### Applikationsverfahren

Ein Vorteil von Palladium-Silber-Legierungen besteht in der Möglichkeit, sie mit unterschiedlichen Verfahren auf porösen Substraten aufzubringen und so sehr dünne Schichtdicken zu erreichen, die gleichzusetzen sind mit niedrigen Produktions- und Materialkosten für die selektive Metallschicht. Zu diesen Verfahren gehören:

- Chemische Abscheidung (electroless plating) [HUAN2007, SHI2006, WITJ2005],
- Chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) [XOME1998, MORO1995],
- Physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD) [KIM2005, STAR2005, RYI2006] und
- Galvanische Abscheidung (electroplating) [ITOH2000, NAM2001, CHEN2002] oder
- Kombinationen dieser Verfahren [TONG2006].

### Trägerwerkstoffe

Bei der Wahl des Substrats ist neben der Porosität, der Beschichtbarkeit auch die Metall-Diffusion bei höherer Temperatur als Kriterium für die Langzeitstabilität der Membran zu berücksichtigen. Für sehr hohe Temperaturen zwischen 900 und 1300 °C liegen Interdiffusionskoeffizienten z.B. von Nickel und Palladium vor [KARU2003], welche bei einer Extrapolation in die möglichen Arbeitsbereiche des Reformers eine Diffusionsbarriere als Zwischenschicht nahe legen. Entsprechende Ansätze mit Oxidschichten, wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> lassen die Verwendung höherer Betriebstemperaturen zu. Die Erzeugung dieser Diffusionsspererschichten ist allerdings nicht kompatibel mit einer nachfolgenden galvanischen Abscheidung; eine schlechte Haftung ist u. a. die Folge, so dass unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Oxidmaterialien und den metallischen Trägern bzw. Membranen zu Spannungen und Delamination führen können.

Allerdings zeigen Multilayersysteme auf der Basis von Palladium-Silber eine höhere Eignung als Diffusionsbarriere als reine Palladiumschichten [AYTU2006], so dass - in Kombination mit

einer geringeren thermomechanischen Belastung durch den Reformier und eine entsprechende räumliche Anordnung - die Verwendung eines rein metallischen Systems denkbar ist.

Als Trägermaterialien kamen unter anderem Sinterwerkstoffe aus Edelstahl oder Keramik in Frage. Die Oberfläche eines gesinterten Werkstoffs lässt sich aufgrund der für Sinterwerkstoffe typischen Lunkerbildung nur bedingt mit einer gleichmäßigen Schicht beschichten. Zudem können diese oberflächennahen Hohlräume Elektrolytlösung aufnehmen und verzögert abgeben, z.B. bei Temperaturerhöhung, was zu Haftungs- und Korrosionsproblemen führen kann.

Keramische Werkstoffe haben den Nachteil, dass diese aufgrund ihrer fehlenden elektrischen Leitfähigkeit zunächst mit Palladium bekeimen werden müssen, damit der außenstromlosen Palladium-Reduktion metallische Keime an der Oberfläche zur Verfügung stehen, an denen die autokatalytische Reaktion starten kann. Ferner enthalten die verwendeten, chemisch-reduktiven Elektrolyte typischerweise Hydrazin als Reduktionsmittel, das als hochtoxisch, krebserregend und umweltschädlich eingestuft ist [PAN2001].

Alternativ wurden Siebstrukturen angedacht. Es handelt sich hier um Folien aus z.B. Nickel mit definierten Hohlräumen. Siebstrukturen werden über einen Fotolithografie-Galvanotechnikprozess hergestellt [TECH2007; STOR]. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Mikrostrukturen. Die Siebstrukturen besitzen eine hohe Wiederholgenauigkeit hinsichtlich der Porengröße und -verteilung.

### **Fazit**

Als Membranmaterial wurde eine Palladium-Legierung mit 23 wt.-% Silber ausgewählt, welche hohe H<sub>2</sub>-Diffusionsgeschwindigkeit besitzt und eine geringere Neigung zur Rissbildung bei niedrigen Temperaturen aufweist als reines Palladium. Als Applikationsverfahren wurde die galvanische Abscheidung als verbreitetes industrielles Verfahren zur Erzeugung von metallischen Schichten gewählt. Zudem wurde aus ökonomischen Gründen der galvanischen Abscheidung gegenüber der chemisch-reduktiven Abscheidung oder der Abscheidung aus der Gasphase (PVD, CVD) der Vorzug gegeben. Da es derzeit keinen Elektrolyten gibt, aus dem mittels einer galvanischen Abscheidung Palladium und Silber als Legierung mit der gewünschten Zusammensetzung und Qualität abgeschieden werden kann, wurden in diesem Projekt andere Ansätze zur Legierungsbildung verfolgt. So wurden Membranen hergestellt durch Multilayerabscheidung aus Palladium und Silber mit anschließender Wärmebehandlung um eine Legierungsbildung zu erzielen.

## **4.2.2. Auswahl eines geeigneten Palladium- und Silber-Elektrolyten**

Aus verschiedenen Elektrolyten wurde je ein Palladium- und Silber-Elektrolyt für die galvanische Abscheidung ausgewählt. Auswahlkriterien waren die Stabilität der Elektrolyte und der Stromdichtebereich in dem mit guter Tiefenstreuung und Einebnung metallische Schichten galvanisch abgeschieden werden können. Für die Palladiumabscheidung wurde der Elektrolyt PALLUNA®457 und für die Silberabscheidung der Elektrolyt ARGUNA®621 ausgewählt.

Der Palladium-Elektrolyt ist schwach alkalisch und für technische sowie dekorative Anwendungen geeignet. Aus dem Elektrolyten sind hochglänzende und helle Reinpalladiumüberzüge innerhalb eines breiten Stromdichtebereichs abscheidbar. Die abgeschiedenen Palladiumschichten sind sehr feinkristallin und porenarm. Die vergleichsweise duktilen, spannungsarmen Schichten besitzen neben einer hohen Härte und sehr guter Verschleißbeständigkeit auch gute Korrosions- und Anlaufbeständigkeit.

Der Silber-Elektrolyt besitzt eine sehr gute Tiefenstreuung mit einem großen anwendbaren Stromdichtebereich. Eine Vorversilberung auf Nickel ist nicht notwendig. In der nachfolgenden Tabelle sind die Eigenschaften der ausgewählten Elektrolyte dargestellt.

Tab. 4.2-1: Elektrolyteigenschaften [PALL2006, ARGU2009]

Hersteller	Umicore Galvanotechnik GmbH	Umicore Galvanotechnik GmbH
Bezeichnung	PALLUNA®457	ARGUNA®621
Badtyp	schwach ammoniakalisch	alkalisch cyanidisch
Metallgehalt [g/l]	10	30
Temperatur [°C]	42	25
pH-Wert	7,7	>12
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	1,0 ... 1,5	0,5 ... 1,5
Abgeschw. bei 1 A/dm <sup>2</sup> [µm/min]	0,25	0,66

### Charakterisierung der galvanisch abgeschiedenen Schichten

Die galvanisch abgeschiedenen Reinpalladium- und Reinsilber-Schichten wurden mittels Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie FE-REM hinsichtlich ihrer Oberflächenmorphologie untersucht. Das FE-REM (Typ: LEO Supra 55VP; Fa. Carl Zeiss NTS GmbH) ist ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop bei dem mit einem feingebündelten Elektronenstrahl die Oberfläche abgerastert wird. Je nachdem ob Elektronen aus oberflächennahen (Sekundär-Elektronen) oder oberflächenfernen (Rückstreu-Elektronen) Bereichen von den entsprechenden Detektoren ausgewertet werden, können Aufnahmen der Oberflächentopografie oder des Elementkontrasts generiert werden. Speziell zur Darstellung der Oberflächentopographie mit hoher Auflösung wurde der InLens-Detektor verwendet, der aufgrund seiner geometrischen Anordnung SE1-Elektronen detektiert, die unmittelbar in der Nähe des Primärelektronenstrahls aus der Probenoberfläche austreten [Gold1992]. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde zunächst ein Edelstahlblech mit Nickel-Strike aktiviert und mit 3 µm Palladium bzw. 2 µm Silber beschichtet. Der Ansatz der Elektrolyte erfolgte nach Vorschrift. Die abgeschiedenen Palladiumschichten sind glänzend und mit einem Korn-durchmesser von  $d \ll 100$  nm sehr feinkristallin (siehe Abb. 4.2-3). Die gröbere Kornstruktur und inhomogenere Korngrößenverteilung der Silberschicht ist in Abb. 4.2-4 zu erkennen ( $d > 100$  nm). Die Korngröße gibt eine Aussage über das Diffusionsbestreben der jeweiligen Schicht.

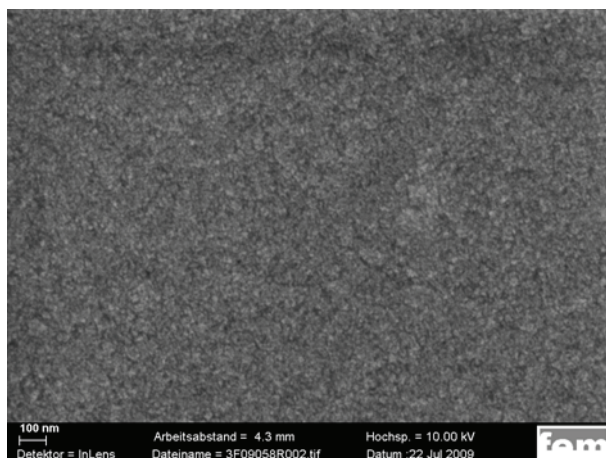


Abb. 4.2-3: Oberflächenmorphologie der Palladiumschicht

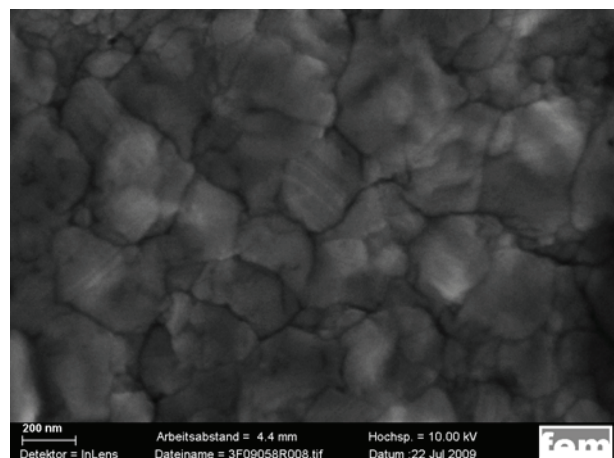


Abb. 4.2-4: Oberflächenmorphologie der Silberschicht

Neben der Oberflächenmorphologie wurden zudem die inneren Spannungen in der Silber- und Palladiumschicht mit dem MSM 200 ermittelt.

Innere Spannungen sind mechanische Spannungen, die in temperatur-gradientenfreien galvanischen Schichten ohne Einwirkung äußerer Kräfte und/oder Momente auftreten können. Sie entstehen immer dann, wenn Teilbereiche eines Werkstoffs elastisch oder elastisch-plastisch so verformt werden, dass kleinst-, klein- oder großvolumige Deformationskompatibilitäten (Kristallgitterfehler) auftreten. Wird auf einem Substrat eine Schicht abgeschieden, so werden die wirkenden Kräfte bzw. die daraus resultierenden innere Spannungen in Zug(+)- und Druck(-)-Spannungen unterteilt.

Das MSM 200 ist ein In-situ-Messsystem für Eigenspannungen I. Art (Makrospannungen) in galvanischen Schichten. Mit einem Messsensor (Kraftsensor), der aus einer auf einem Biegebalken angebrachten DMS-Vollmessbrücke (Messbereich  $\pm 0,2$  N mit einer Auflösung von 0,1 mN) besteht, wird während der galvanischen Abscheidung der Verlauf der inneren Spannungen aufgenommen. Als Substrat dient ein CuZn37-Streifen. Der Messstreifen ist einseitig elektrisch isoliert und beinhaltet eine zweiseitige Blende, so dass eine Wulstbildung an den Kanten beim Schichtwachstum ausgeschlossen werden kann. Durch die Vorspannung des Messstreifens wird ein guter Kontakt mit dem Messstift gewährleistet, die vor Beginn der Messung durch einen Nullabgleich wieder ausgeglichen wird. Während der galvanischen Abscheidung werden in der Schicht innere Spannungen (Zug- oder Druckspannungen) erzeugt, die zu einer Veränderung der Lage (Verbiegung) des Messstreifens führen. Diese Verbiegung des Messstreifens übt eine Kraft auf den Messstift aus. Der Messsensor registriert diese Kraft in Abhängigkeit der Zeit. Dieses Messprinzip beruht auf der Beschreibung von Hoar und Arrowsmith [HEIN2000].

Versuchsparameter:

Stromdichte $i$ :	1 A/dm <sup>2</sup>
pH-Wert:	7,7
Temperatur:	42 °C
Elektrolyt	ARGUNA®621 und PALLUNA®457

Mittelwert der inneren Spannungen  $\pm$  Standardabweichung:

ARGUNA®621:	$\sigma_{IS} \pm \sigma_{St} = +21 \pm 2,2 \text{ N mm}^{-2}$
PALLUNA®457:	$\sigma_{IS} \pm \sigma_{St} = +130 \pm 5,3 \text{ N mm}^{-2}$

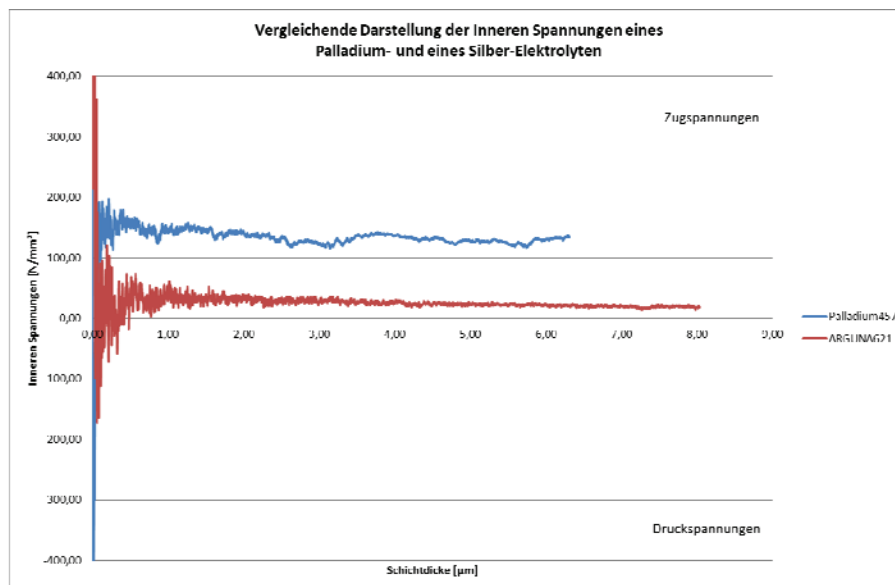


Abb. 4.2-5: Innere Spannungen in Abhängigkeit der Schichtdicke der Palladium- und Silberschicht

Innere Spannungen haben unter anderem Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der Schicht wie Duktilität, Härte und Dauerfestigkeit. Insbesondere bei den Palladiumschichten



waren - aufgrund des mit abgeschiedenen Wasserstoffs - höhere innere Spannungen zu erwarten (siehe Abb. 4.2-5).

### **4.3. Herstellung einer Palladium-Silber-Legierung durch Wärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen**

Da es derzeit keinen kommerziell erhältlichen Palladium-Silber-Legierungs-Elektrolyten der die gewünschte Zusammensetzung abscheidet gibt, wurden zunächst Multilayer aus Palladium und Silber galvanisch auf einem geschlossenen Träger aus Edelstahl abgeschieden. Die gewünschte Zusammensetzung der Membran – 77 % Palladium und 23 % Silber - wurde über das Schichtdickenverhältnis (1 Teil Silber zu 3 Teilen Palladium) vorgegeben. Dabei sollte die Gesamtschichtdicke einen Wert von 15  $\mu\text{m}$  nicht überschreiten. Glühversuche der Multilayer sollten eine homogene Legierungsbildung mit der gewünschten Zusammensetzung erzielen.

Variiert wurden hierbei die Glühtemperatur, die Glühzeit sowie die Schichtdicke. Ziel war es bei möglichst niedrigen Temperaturen – ca. 450 °C – die Wärmebehandlung durchzuführen, um zum einen die Diffusion des Grundmaterials in die Membran zu verhindern und zum anderen die Diffusion von Silber ins Palladium zu ermöglichen. Diese Versuche dienten ferner dazu, Erkenntnisse über das Diffusionsverhalten der Membran unter Betriebstemperaturen zu gewinnen.



Abb. 4.3-1: Röhrenofen zur Wärmebehandlung der Multilayer

Die Wärmebehandlung, mit der das Diffusionsglühen durchgeführt wurde, erfolgte in einem Röhrenofen (siehe Abb. 4.3-1).

Es ist bekannt, dass Palladium bei Temperaturen von ca. 400 – 790 °C in Sauerstoff oder Luft einen dünnen Oxidfilm aus PdO ausbildet [Degu1995].

Um eine Reaktion mit Luftsauerstoff zu vermeiden wurde, die Wärmebehandlung unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die Abkühlung der Proben erfolgte ebenfalls unter Schutzgas.

Konzentrations-Tiefenprofile wurde mittels Glimmentladungsspektroskopie (Typ: GDA 750 Analyzer, Fa. Spectrum Analytik GmbH) erstellt, die Auskunft über den Legierungszustand von Silber und Palladium im ungeglühten sowie geglühten Zustand ermöglichten. Die Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical (Emission) Spectroscopy) ist ein zerstörendes Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung metallischer oder nichtmetallischer Werkstoffe.

Hierbei wird Argon durch Anlegen einer Gleichspannung ionisiert und aufgrund der Potentialdifferenz auf die als Kathode geschaltete Probe beschleunigt. Dadurch werden Atome wie auch Ionen von der Probenoberfläche abgesputtert, die durch Diffusion ins Plasma gelangen. Im Plasma werden diese durch Stoßprozesse angeregt und emittieren Photonen (Lichtquanten) mit charakteristischer Wellenlänge. Die Photonen werden durch eine Linse auf ein holographisches Gitter abgebildet. Die Trennung der Wellenlängen erfolgt mit einer optischen Anordnung nach Paschen-Runge auf einem Rowlandkreis. So können vorhandenen Elemente gleichzeitig detektiert werden [KANA2007, TAZ]

In den ersten Versuchsreihen wurden zunächst Bleche aus Edelstahl mit Nickel-Strike aktiviert, anschließend mit 3 µm Palladium, 2 µm Silber und 3 µm Palladium beschichtet. In Abb. 4.3-2 ist das Konzentrationstiefenprofil im ungeglühten Zustand abgebildet. Die Gesamtschichtdicke der Multilayer ist dem Diagramm zu entnehmen und beträgt 8 µm.

Diese Proben wurden 3 Stunden bei 400 °C (siehe Abb. 4.3-3), 600 °C (siehe Abb. 4.3-4) und 800 °C (siehe Abb. 4.3-5) gegläht. Die Versuche zeigten, dass bei 400 °C und nach 3 h keine merkliche Diffusion von Silber und Palladium stattfand, aber auch keine unerwünschte Diffusion des Grundmaterials in die Multilayer. Bei 600 °C fand eine beachtliche Diffusion des Grundmaterials sowie der Nickelschicht (Nickel-Strike) in die Membran statt, ebenso wanderte das Silber tendenziell an die Oberfläche. Bei 800 °C ist das Silber vollständig bis an die Oberfläche diffundiert, es folgt eine Legierungsschicht aus Palladium, Nickel und Eisen. Bei allen drei Versuchen konnte keine homogene Legierungsbildung erreicht werden.

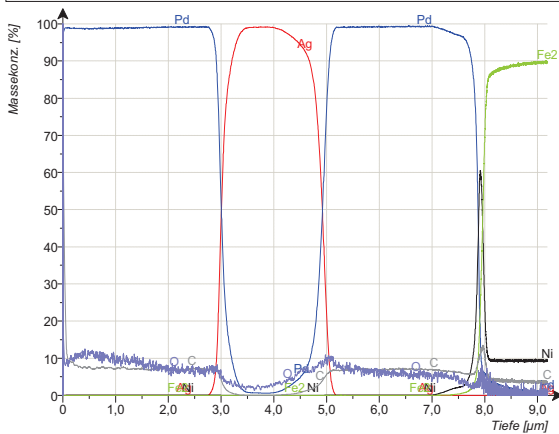
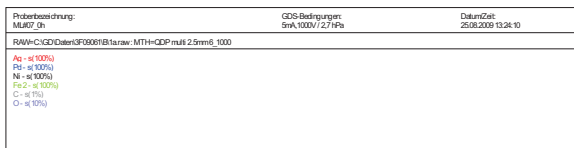


Abb. 4.3-2: Probe ML#7-1/ ungeglüht

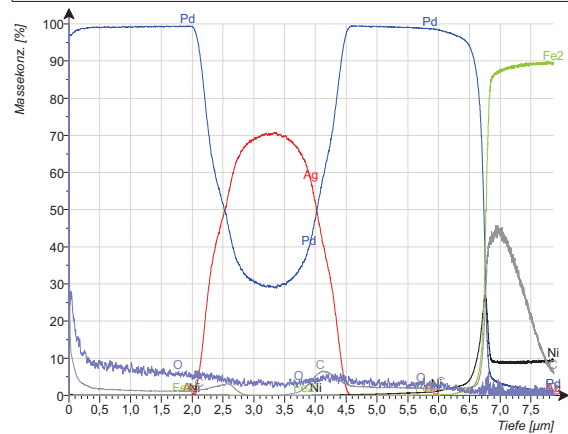
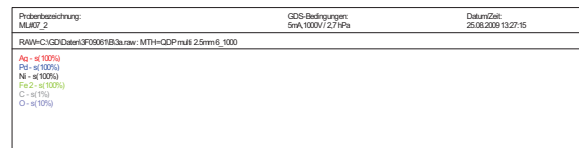


Abb. 4.3-3: Probe ML#7-2/ 400°C/ 3h/ Ar

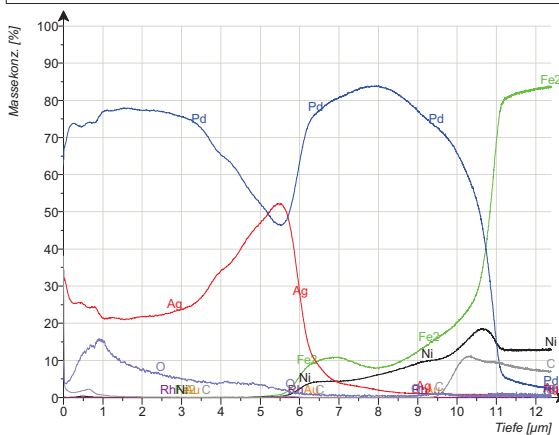
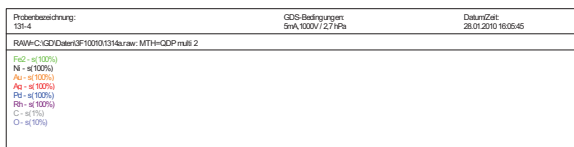


Abb. 4.3-4: Probe ML#131-4/ 600°C/ 3h/ Ar

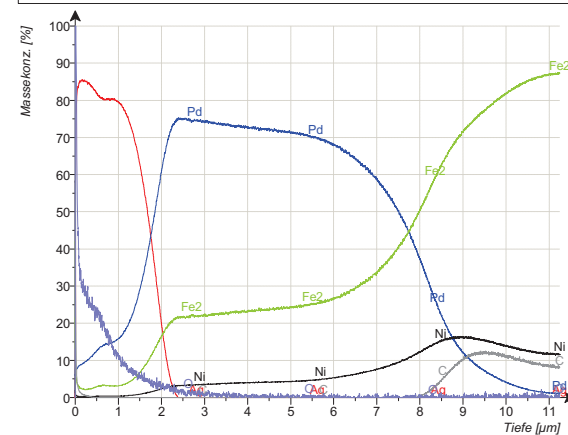
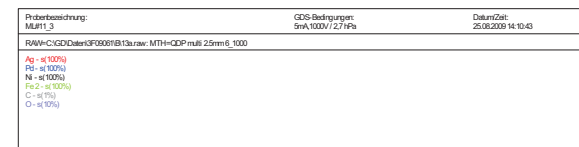


Abb. 4.3-5: Probe ML#11-3/ 800°C/ 3h/ Ar



Nach diesen Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass Temperaturen über 600 °C bereits nach 3 h zu einer Schädigung der Membran führen würden und dass unter diesen Bedingungen keine homogene Legierungsbildung möglich war.

Zur Herstellung einer homogenen Palladium-Silber-Legierung wurden im Weiteren folgende Maßnahmen getroffen:

- Reduktion der Einzelschichtdicken der Palladium- und Silberschicht bei gleichbleibender Multilayergesamtschichtdicke zur Verkürzung der Diffusionswege,
- Erhöhung der Glühtemperatur unter Berücksichtigung der Grundmaterialdiffusion,
- Einbau einer metallischen Diffusionssperre aus Silber in Kombination mit einer dickeren Nickelschicht.

Die weiteren Glühversuche wurden bei 450 °C durchgeführt. Der Schichtaufbau wurde in zwei Funktionsbereiche unterteilt. Der erste Bereich diente als Diffusionssperre, der zweite Bereich stellte die eigentliche Membran dar. Für den ersten Funktionsbereich wurde nach einer dünnen Nickel-Strike Schicht eine ca. 5 µm dicke Nickel-Sulfamatschicht der eine ca. 1 - 2 µm dicke Silberschicht folgte abgeschieden.

Silber und Nickel haben laut des Zustandsdiagramms Ag-Ni eine nur geringfügige Löslichkeit ineinander [Sing1991]. Weshalb angenommen wurde, dass das Diffusionsbestreben von Nickel in Silber gehemmt sein wird.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine ungeglühte Probe (siehe Abb. 4.3-6) mit je 5 Einzelschichten aus 3 µm Palladium und 2 µm Silber. Nach 64 h bei 450 °C war keine Diffusion des Grundmaterials in die Membran zu beobachten (siehe Abb. 4.3-7). Eine vollständige bzw. homogene Legierungsbildung konnte dennoch nicht erzielt werden. Die Multilayer-schichtdicke betrug ca. 14 µm in der jedoch Konzentrationsunterschiede von 10 – 40 wt.-% Silber vertreten waren.

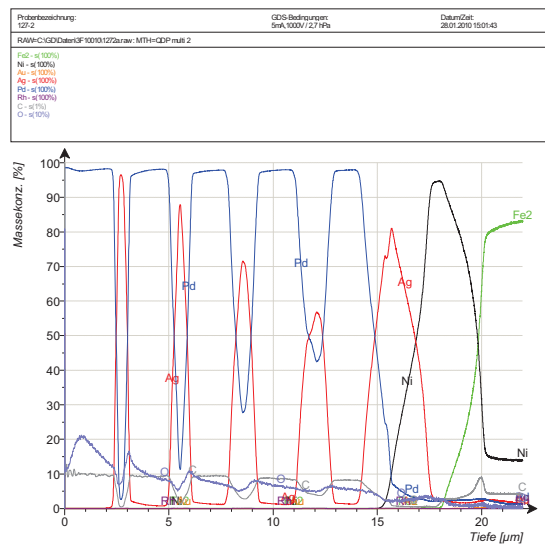


Abb. 4.3-6: Probe ML#127-2/ ungeglüht

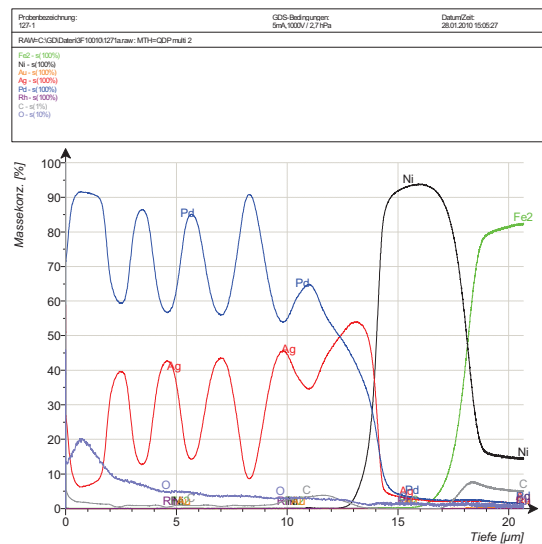


Abb. 4.3-7: Probe ML#127-4/ 450°C/ 64h/ Ar

Im Folgenden wurde die Schichtdicke der Einzelschichten reduziert. Abb. 4.3-8 zeigt eine ungeglühte Probe mit je 5 Einzelschichten aus 1 µm Silber und 1,5 µm Palladium. Abb. 4.3-9 zeigt ebenfalls eine bei 450°C und 64 Stunden diffusionsgeglühte Probe. Die Konzentrationsunterschiede in der Multilayer lagen nun zwischen 20 – 40 wt.-%.

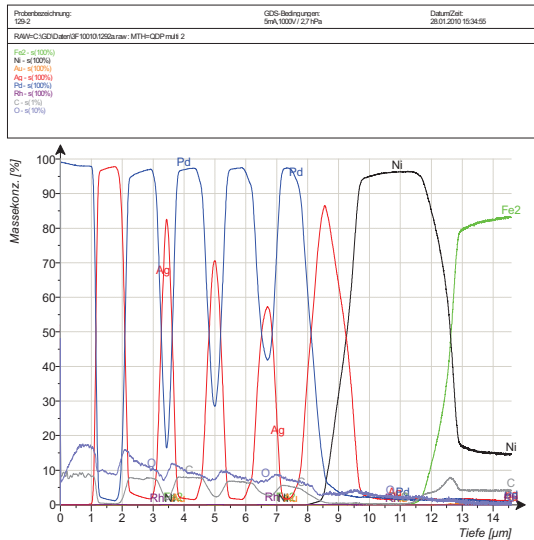


Abb. 4.3-8: Probe ML#129-2/ ungeglüht

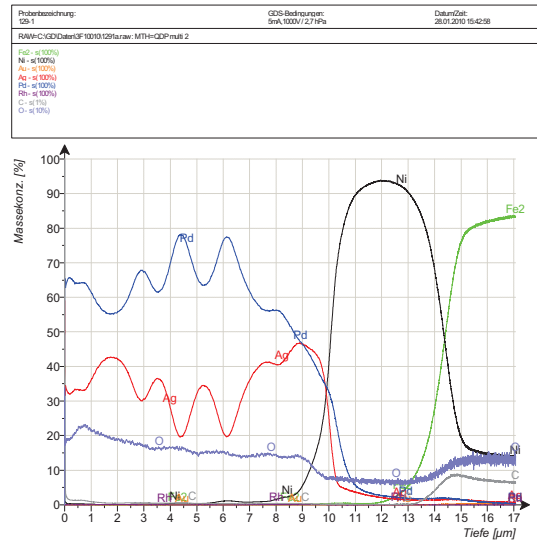


Abb. 4.3-9: Probe ML#129-1/ 450°C/ 64h/ Ar

## Fazit

Mit der Reduktion der Einzelschichtdicken konnte eine nahezu homogene Palladium-Silber-Legierung hergestellt werden. Durch die Verwendung einer metallischen Sperrschicht aus Silber - in Kombination mit einer Wärmebehandlungstemperatur von 450 °C – konnte eine Diffusion des Grundmaterials in die Membran verhindert werden. Eine Sperrschicht der Kombination Nickel/Silber wurde als ausreichend bewertet, da die Temperatur der Membran im Reformier 450 °C nicht überschreiten sollte. Der begrenzende Faktor ist die Höhe der Temperaturbelastung der Membran, weniger die Dauer der Belastung.

### 4.3.1. Herstellung testfähiger Samples für die H<sub>2</sub>-Permeation

Da die Metallmembran einen Druck von maximal 10 bar standhalten soll, jedoch nur wenige µm dick sein darf, ist es notwendig, diese auf einem offenporigen Träger abzuschneiden, welcher die Metallmembran stabilisiert. Das Trägermaterial sollte kommerziell erhältlich sein, und eine dauerhafte Verbindung zwischen Träger und Membran unter Betriebsbedingungen garantieren. Eine Schädigung der Membran durch den Träger sollte ausgeschlossen werden können.

#### 4.3.1.1. Auswahl des Trägermaterials

Der mittlere Porendurchmesser des Trägers muss möglichst gering und die Porengrößenverteilung sehr eng sein, damit der Träger vom Membranmaterial vollständig und fehlerstellenfrei bedeckt werden kann. Selbst nur sehr vereinzelt auftretende Poren mit Durchmessern deutlich größer als der mittlere Porendurchmesser, können zu einer deutlichen Abnahme der Membranselektivität und damit der Effektivität des Trennprozesses führen. Diese Poren bleiben bei geringen Schichtdicken des Membranmaterials offen, oder ihre Schließung erfordert zusätzliches Membranmaterial. Im ersten Fall sinkt die Selektivität der Membran und die erforderliche Reinheit des H<sub>2</sub> kann nicht erreicht werden, bzw. zusätzliche Reinigungsschritte sind notwendig. Im zweiten Fall sinkt der H<sub>2</sub>-Fluss durch die Membran und die Membranfläche muss für eine bestimmte Trennaufgabe erhöht werden, die Kosten für die Membran steigen somit. Untersucht wurden speziell Trägerwerkstoffe aus Edelstahl oder auch Nickel, die sich direkt mit galvanischen Verfahren beschichten lassen.

### Sintermetallwerkstoff

Als Testsample wurde zunächst eine kommerziell verfügbare VCR-Dichtscheibe der Fa. Swagelok® (siehe Abb. 4.3-11) verwendet. Es handelt sich hierbei um eine Dichtscheibe mit einem inneneingebrachten Sinterwerkstoff aus Edelstahl (siehe Abb. 4.3-10), der eine Filterfeinheit von 5 µm aufweist. Es war jedoch nicht möglich das Sintermetall mit einer metallischen Schicht abzudichten. Grund hierfür ist die „Porengröße“ (teilweise bis 50 µm) und deren ungleichmäßige Verteilung.

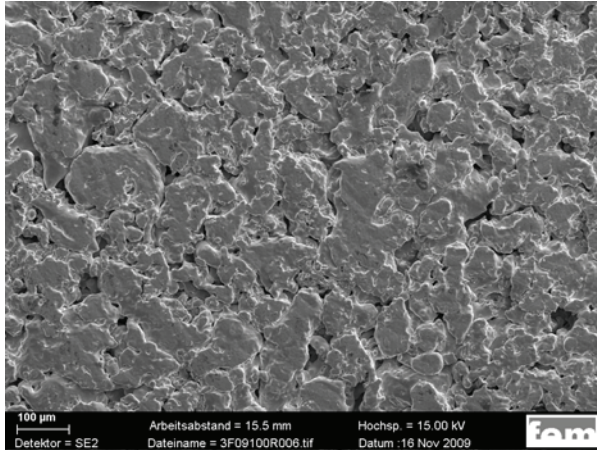


Abb. 4.3-10: REM-Aufnahme eines SS-4-VCR-2-5M Swagelok (5 µm Porenweite)



Abb. 4.3-11: Dichtscheibe mit Sintermetall (SS-4-VCR-2-5M) [Swag]

### Siebstruktur

Die aus Nickel galvanogeformte Siebstruktur RotaMesh® (siehe Abb. 4.3-12) von der Fa. Stork Prints stellte eine weitere Alternative als kommerziell erhältlicher Träger der Metallmembran dar. Diese Siebstrukturen finden z.B. in der Drucktechnik Anwendung. Aufgrund der Herstellungsart ist eine präzise Anordnung der sechseckigen Löcher mit identischem Durchmesser gegeben. Zudem verleiht die sechseckige Struktur der Löcher, dem nur 80 µm dicken Sieb, eine höhere Stabilität. Der Lochdurchmesser beträgt ca. 27 µm. Die geöffnete Fläche liegt bei 17 %. Als weitere Alternative stand eine Siebstruktur mit geringerem Lochdurchmesser zur Verfügung (siehe Abb. 4.3-13). Jedoch war der Anteil an geöffneter Fläche hinsichtlich des Transportwiderstandes zu gering, des Weiteren kostete eine DIN A4 Seite ca. 1000 Euro, weshalb diese Siebstruktur als Träger nicht in Frage kam.

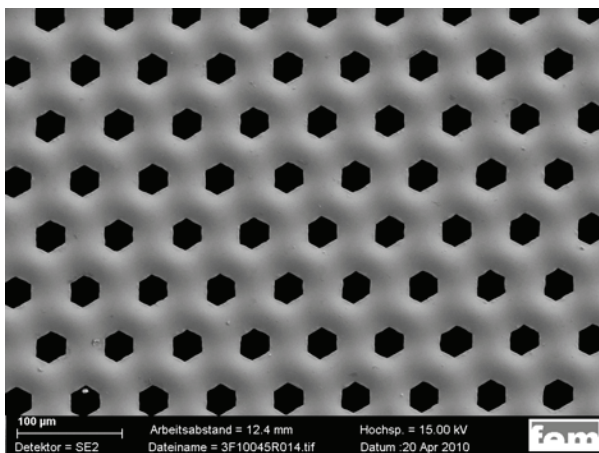


Abb. 4.3-12: REM-Aufnahme eines RotaMesh® (27 µm Porenweite)

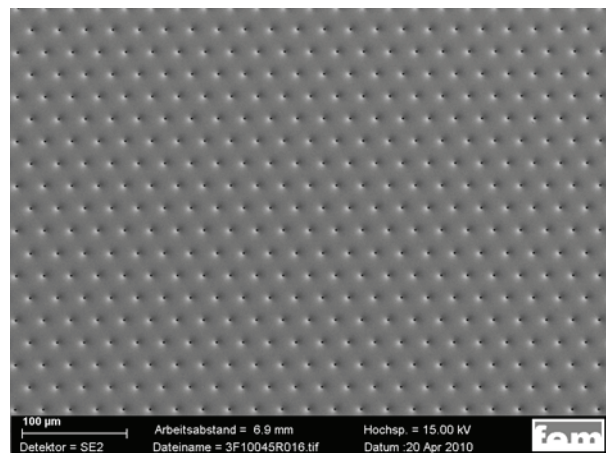


Abb. 4.3-13: REM-Aufnahme eines VecoMicro® (2 µm Porenweite)

Aufgrund des Porendurchmessers von ca. 27  $\mu\text{m}$  war es notwendig die Zwischenräume temporär zu füllen, um anschließend die Membran aufzubringen. Im Rahmen dieses Projekts war es jedoch nicht möglich, die Siebstruktur mit einem temporären sowie leitfähigen Material zu füllen. Für eine direkte Haftung der Membran auf dem Träger, durfte der Träger durch das Füllmaterial nicht kontaminiert werden. Es erwies sich als schwierig, die Strukturen selektiv und gleichmäßig mit einem leitfähigen Material zu füllen.

### Drahtgewebe

Das hier verwendete Metalldrahtgewebe der Fa. PACO Paul GmbH & Co. (siehe Abb. 4.3-14 und Abb. 4.3-15) hat eine Filterfeinheit von 4 - 5  $\mu\text{m}$  und besteht aus Edelstahl. Bei der Herstellung werden anfangs relativ dicke Vorziehdrahte durch Ziehsteine gezogen und dabei schrittweise im Durchmesser verjüngt. Danach werden die Drähte in einer speziellen Webart miteinander verbunden. Das verwendete Drahtgewebe wies eine gleichmäßige Struktur hinsichtlich der „Porengröße“ und -verteilung auf. Ebenso ließ es sich direkt galvanisch beschichten.

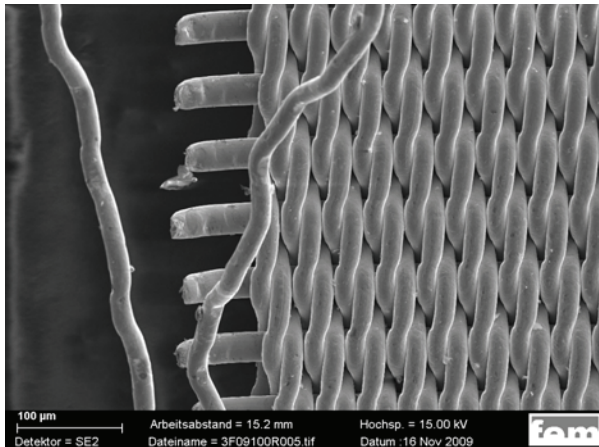


Abb. 4.3-14: REM-Aufnahme eines Drahtgewebes mit 4-5  $\mu\text{m}$  Porenweite

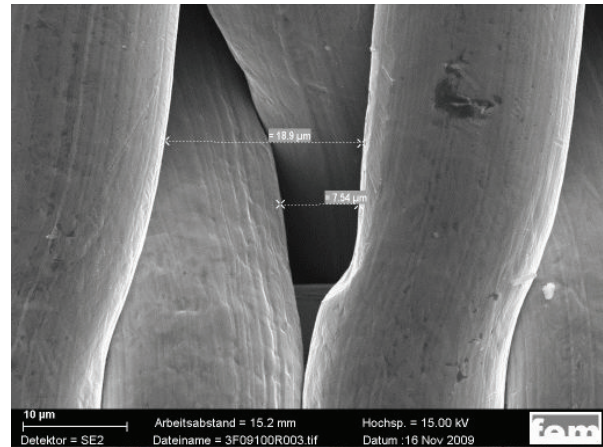


Abb. 4.3-15: Detail aus Abb. 4.3-14

### Fazit

Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit sowie der reproduzierbaren, d.h. gleichmäßigen „Porengröße“ wie auch Verteilung wurde das Drahtgewebe für weitere Versuche ausgewählt.

#### 4.3.1.2. Herstellung der Testsamples

Die Charakterisierung der Membran gliederte sich in zwei Abschnitte. Im ersten Teil wurden an der Fst. 1 Testsamples hergestellt. Eventuell bestehende oder entstehende Lecks in der Metallschicht wurden nach der Herstellung vorab durch Verwendung von Stickstoff in einem Dichtheitsprüfstand untersucht. Im zweiten Teil wurden die Testsamples ohne Leckage von der Fst. 3 auf  $\text{H}_2$ -Permeabilität hin vermessen (siehe Kapitel 4.5.1). Die Tests dienen zum einen der Bestimmung der intrinsischen Permeationseigenschaften der Membranen und zum anderen der Bewertung des Membranherstellungsverfahrens.

In der nachfolgenden Tabelle ist die aufwendige Herstellung der Testsamples wiedergegeben. Zunächst wurde in einem metallischen Rahmen das zu beschichtende Trägermaterial eingebracht. Dann wurde auf der gesamten Oberfläche die Membran galvanisch abgeschieden. Anschließend wurde die spätere Wirkfläche der Membran mit einem Klebeband abgedeckt und die freibleibenden Bereiche mit einer ca. 20  $\mu\text{m}$  dicken rein Silberschicht beschichtet. Diese Silberschicht diente als metallischer Dichtring (siehe Abb. 4.3-21). Silber eignet sich deshalb besonders gut, da es eine geringe Härte und gute Fließeigenschaften besitzt,



was dem Funktionsprinzip der Quetschverschraubung zu Gute kommt. Nebenbei hat es den Vorteil, dass Silber bereits Bestandteil der Membran ist und die Wechselwirkungen auf die Membran soweit bekannt sind und dadurch weitere Komplikationen vorerst ausgeschlossen werden konnten.

Tab. 4.3-1: Herstellung der Testsamples

Ausgangszustand			Endzustand
Unbeschichtetes Drahtgewebe	Multilayer Abscheidung	Partielles Abdecken der Wirkfläche	Ausgestanzte Testsample
			

Zur Überprüfung der Schichtdicken der einzelnen Lagen und der Haftfestigkeit auf dem Substrat wurden Querschliffe angefertigt. Die durch das Schleifen und Polieren entstandenen Oberflächenverformen konnten durch das Ionenätzen mit Argon-Ionen entfernt werden. Die Querschliffe wurden anschließend mittels FE-REM untersucht. Exemplarisch ist in Abb. 4.3-16 und Abb. 4.3-17 eine Multilayer mit Nickel-Strike, 5 µm Nickel-Sulfamat und 5 Einzelschichten aus 2 µm Silber sowie 5 Einzelschichten aus Palladium abgebildet. Die Aufnahmen wurden bewusst mittels InLens-Detektor generiert, weil im Elementkontrast (Rückstreuungselektronenabbildung) aufgrund der geringen Dichteunterschiede von Silber und Palladium kein visueller Unterschied erkennbar wäre. Mit dem InLens-Detektor könnten aufgrund des Channeling-Kontrasts (Anisotropie des Rückstreuungskoeffizienten) Helligkeitsunterschiede abgebildet werden, die auf die einzelnen Silber- und Palladiumschichten rückzuführen sind. Die ungeglühte Probe weist eine gute Haftung auf dem Substrat auf. Die einzelnen Lagen des Drahtgewebes sind gut zu erkennen. Zudem sieht man, dass eine geschlossene Schicht auf dem Drahtgewebe abgeschieden werden kann. Die Tiefenstreuung bis ins Innere des Drahtgewebes ist ersichtlich.

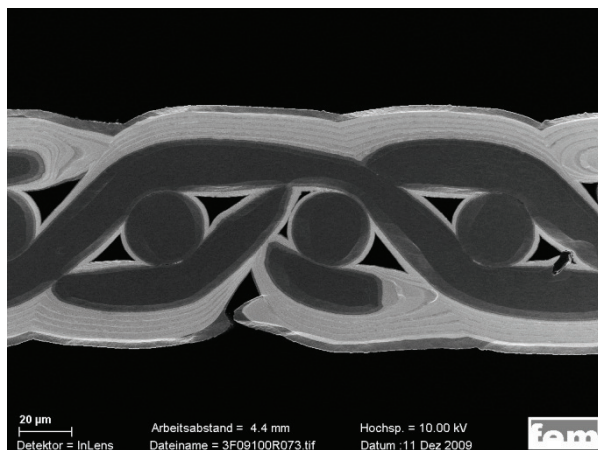


Abb. 4.3-16: Probe ML#117/ ungeglüht

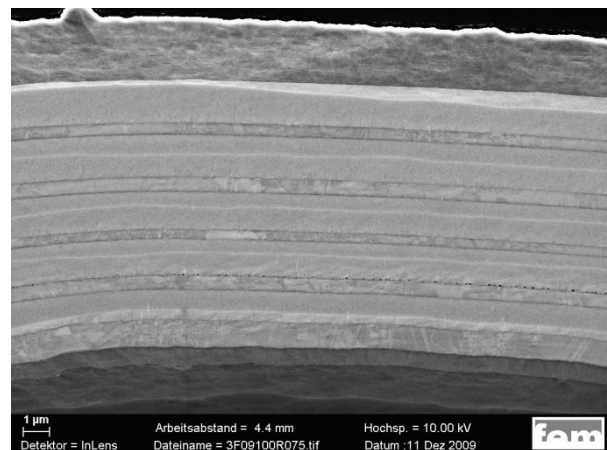


Abb. 4.3-17: Detail aus Abb. 4.3-16

Artgleich wurden Multilayer nach der Wärmebehandlung untersucht. Exemplarisch ist eine Probe in Abb. 4.3-18 und Abb. 4.3-19 dargestellt. Auch diese Probe wurde mit Nickel-Strike, 5 µm Nickel-Sulfamat und 5 Einzelschichten aus 2 µm Silber sowie 5 Einzelschichten aus Palladium beschichtet. Im Vergleich zu der ungeglühten Probe sind deutlich Poren innerhalb

der Membran sowie am Übergang vom Grundmaterial zur Silberschicht zu erkennen. Die Poren sind ca. 500 – 700 nm groß. Die Schichtdicke der Membran beträgt ca. 11  $\mu\text{m}$ . Bei den Poren handelt es sich vermutlich um Kirkendall-Poren, welche durch die Diffusion des Silbers ins Palladium entstanden sind. Eine Volumenabnahme der silberreichen Phase und das Entstehen der Kirkendall-Löcher beeinflusst die Stabilität der Metallmembran. Dies führt mitunter zu einer Haftverminderung der Schichten.

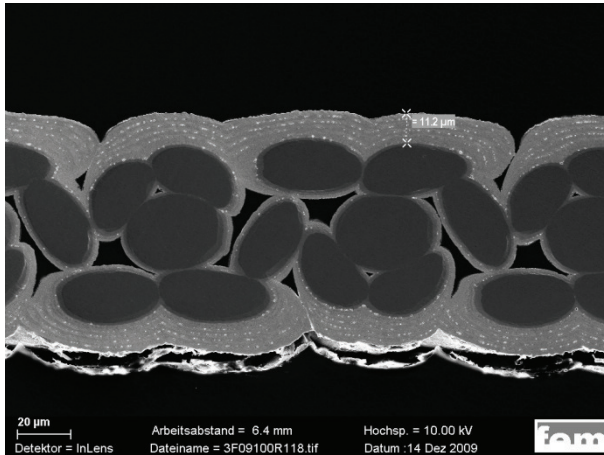


Abb. 4.3-18: Probe ML#91/ 450°C/ 64h/ Ar

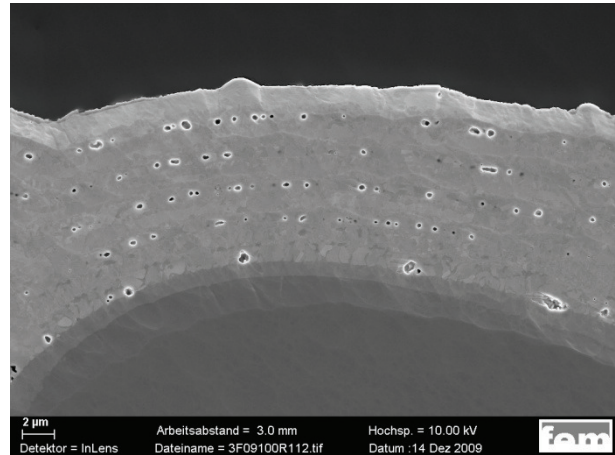


Abb. 4.3-19: Detail aus Abb. 4.3-18

Die Dichtheit und somit die Fehlstellenfreiheit der abgeschiedenen Membran wurde in einem Teststand (siehe Abb. 4.3-20) mit Stickstoff überprüft. Hierfür wurde die Testsamples in eine Apparatur mit einer VCR-Verschraubung (Fa. Swagelok®) eingebaut. Die Dichtung in einer VCR-Baugruppe erfolgt durch das Komprimieren der Dichtscheibe (hier Testsample) durch zwei Dichtlippen beim Zusammenbau einer Mutter mit Innengewinde und Stutzen mit einem Körper mit Außengewinde (siehe Abbildung Abb. 4.3-21). An die Swagelok®-Verschraubung sind Adapterstücke mit je einem Manometer angebracht. Zusätzlich sind an der Ober- und Unterseite Ventile zum Entlüften und Verschließen des Teststandes angebracht. Die Datenerfassung erfolgte über einen A/D-Wandler (Typ. OMB-DAQ-54, Fa. Omega) und wurde mit zugehöriger Software ausgewertet.

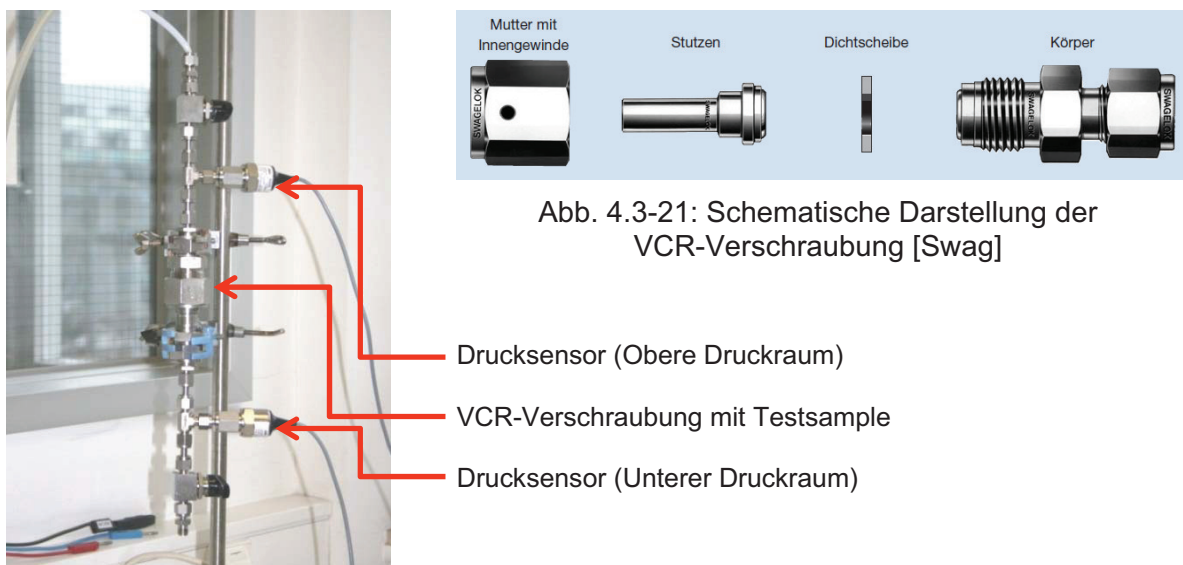


Abb. 4.3-21: Schematische Darstellung der VCR-Verschraubung [Swag]

Abb. 4.3-20: Apparatur zur Überprüfung der Dichtheit



Über die Druckdifferenz der zwei angebrachten Manometer konnte eine Aussage über die Gasdichtheit der Membran getroffen werden. Als Testgas wurde Stickstoff verwendet. Stickstoff adsorbiert und dissoziiert nicht an der Membranoberfläche [Degu1995]. Der maximal aufgebrachte Druck, bis zu dem die galvanisch abgeschiedenen Membranen dicht sein sollten, betrug 10 bar. Die Dichtheitsprüfung mit Stickstoff wurde bis zu 5 bar durchgeführt. Es wurde über eine Stunde die Druckänderung und die Temperatur gemessen.

#### **4.4. Rechnergestütztes Optimierungskonzept auf Basis eines evolutionären Algorithmus**

In der Regel wird in der Reformersentwicklung bei Änderung des eingesetzten Brennstoffs bzw. der Leistungsgröße auf Basis von Erfahrungswerten eine Skalierung vorgenommen, indem z.B. über die von Katalysatorherstellern vorgegebenen Raumgeschwindigkeiten (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) meist linear auf die neue, erforderliche Reaktorgröße geschlossen wird. Die Erfahrung zeigt, dass dieses Verfahren nur bei relativ kleinen Änderungen der Reformersleistung ausreichend gut funktioniert und selbst dann meistens noch Anpassungen und Optimierungen mit einem erheblichen experimentellen Aufwand notwendig sind. Besonders problematisch werden die Skalierungen immer dann, wenn durch die Veränderung der Reaktorgeometrie, z.B. bei einer Vergrößerung des Reaktordurchmessers, die Wärmeleitwege zu groß werden und die endotherme Reaktionswärme lokal nicht mehr ausreichend zur Verfügung gestellt bzw. exotherme Reaktionswärme nicht ausreichend abgeführt werden kann. Insbesondere für kompakte und energetisch optimierte Reformersysteme in Brennstoffzellen-APUs, in denen Reformers und Brenner wärmetechnisch bestmöglich angeordnet werden müssen, weist diese Methodik der Skalierung Grenzen auf.

Auch bei den großen stationären Dampfreformersystemen zur Wasserstofferzeugung z.B. für Raffinerieprozessen (so erreicht Europas größter einzüger Dampfreformer der Raffinerie von Neste Oil Oy in Finnland der Uhde GmbH eine Kapazität von 153.500 Nm<sup>3</sup>/h) erfolgt die Skalierung bei bekannten Raumgeschwindigkeiten im Wesentlichen über eine einfache Anpassung der Reformersrohrzahl und Brenneranzahl bzw. -leistung. Eine Optimierung mit Hilfe von Simulationsrechnungen insbesondere hinsichtlich des Materialeinsatzes (Katalysatormenge) findet in der Regel heute noch nicht statt.

Wünschenswert wäre es demnach, wenn das Verhalten von Reformers mit Hilfe von Simulationsrechnungen beschreibbar und vorhersagbar würde, um einerseits den Optimierung- und Anpassungsaufwand bei Skalierungen zu minimieren und andererseits in Zukunft auch bei großen stationären Reformersystemen den Materialeinsatz zu minimieren. Dieses wird schon aufgrund der immer teurer werdenden Rohstoffe zunehmend von Bedeutung sein. Mit dreidimensionalen Simulationen können alle Strömungs- und Transportprozesse abgebildet werden. Allerdings ist der Aufwand für diese Rechnungen sehr hoch, so dass aus der Literatur zumeist nur die Untersuchungen von Teilaspekten der Vorgänge in Reformers bekannt sind, jedoch weniger die rechnergestützte Auslegung und Optimierung des gesamten Reformers. Membranreformers wurden bereits, wie aus der Literatur bekannt, prozess- und strömungssimulativ erfasst. Dabei wurden jedoch zumeist nur grundlegende Aspekte wie Temperaturverläufe oder Brennstoffumsätze im Reaktor betrachtet. Die detaillierte Untersuchung der Wärme- und Stofftransportvorgänge in komplexen Geometrien macht die Verwendung meist dreidimensionaler CFD-Codes notwendig. Die Rechnungen sind dann sehr aufwändig und oftmals können nur Teilaspekte eines Problems untersucht werden.

Im Rahmen des Vorhabens „Ethanolmembranreformers“ soll ein wichtiger Schritt in Richtung zur computergestützten Auslegung und Optimierung von Reformers erfolgen, um ein kompaktes Design, einen optimierten Materialeinsatz, einen hohen Wirkungsgrad und eine gute Übertragbarkeit in andere Leistungsbereiche zu erzielen. Im ersten Schritt werden zunächst mit Hilfe einer thermodynamischen Simulationsrechnung die Massen- und Energiebilanzen des Reformersystems bestimmt. Dieser erste Simulationsschritt ist allgemein üblich und dient dazu, die thermodynamischen Grenzen hinsichtlich der Gaszusammensetzungen und der erreichbaren Wirkungsgrade zu ermitteln.

Der zweite Simulationsschritt, die Modellierung mit Hilfe eines CFD-Programms soll nun die Möglichkeit der detaillierten Systemauslegung und der Übertragbarkeit auf andere Leistun-

gen bieten. Da der zu entwickelnde Membranreformer rotationssymmetrisch aufgebaut sein wird, lässt sich das System noch zweidimensional beschreiben und damit der Simulationsaufwand begrenzen. Die Reaktionsgeschwindigkeit, hier die Kinetik der Reformierung hängt neben den gegebenen Eduktpartialdrücken sehr stark von der lokalen Temperatur und den Katalysatoreigenschaften ab. Die Kinetik wiederum beeinflusst durch die benötigten oder frei werdenden Reaktionsenthalpien und die Temperaturverteilung, so dass ein entsprechend komplexes und gekoppeltes Reaktionssystem zu beschreiben ist. Von besonderer Bedeutung für die Systemauslegung des Membranreformers ist die radiale Temperaturverteilung, ausgehend von der zentralen Wärmeversorgung mittels Brenner über die Zone der endothermen Reformierung als Wärmesenke (ggfs. auch mit einer Umlenkung zur Eduktvorwärmung zu gestalten) bis hin zu der den Reformerbereich umgebenden Metallmembran, deren Wasserstoff-Permeabilität sehr stark von der Materialtemperatur abhängt.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Simulationsarbeiten und die Entwicklung des rechnergestützten Optimierungskonzeptes sollen den folgenden Zwecken dienen:

Berechnung der Energie- und Stoffbilanzen des Membranreformers,  
Unterstützung bei der Auslegung des Membranreformers und  
Ermittlung von Kosten- und Wirkungsgradpotentialen.

Dazu sind natürlich entsprechende Annahmen und Vereinfachungen notwendig, um den eigentlichen Simulationsaufwand in Grenzen zu halten und die praktischen Entwicklungsarbeiten möglichst effizient zu unterstützen.

#### 4.4.1. Isothermes Membranreformermodell

Zunächst wurde ein eindimensionales isothermes Reaktormodell auf FORTRAN-Basis entwickelt, welches Aufschluss über die zu erwartenden ein- und austretenden Stoffströme sowie den H<sub>2</sub>-Permeatstrom durch die Metallmembran geben soll. Das Modell beinhaltet dazu Stoffbilanzen auf Basis von Reaktionskinetiken aus der Literatur und gemessenen sowie aus der Literatur recherchierten H<sub>2</sub>-Permeationsraten. Dem Reaktormodell liegt der in Abb. 4.4-1 gezeigte prinzipielle Aufbau zugrunde.

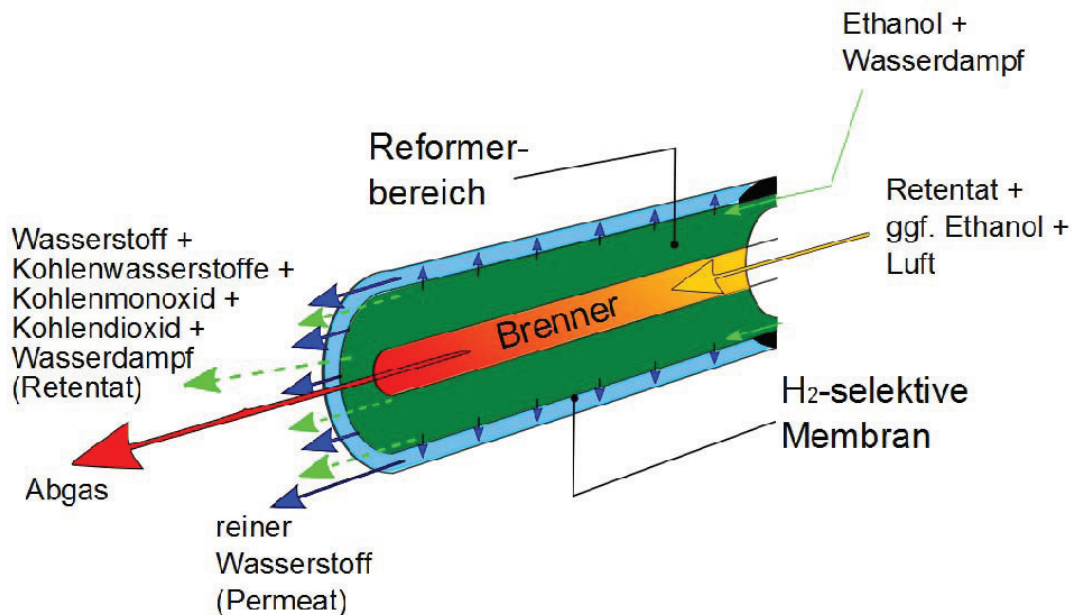
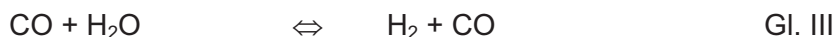
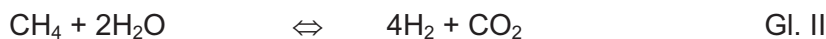


Abb. 4.4-1: Prinzipskizze des Membranreformers

Von besonderem Interesse ist der Einfluss der Methanbildung auf das Trennergebnis des Membranreformers. Um niedrige Reformertemperaturen realisieren zu können, ist eine Unterdrückung der Methanbildung durch den Reformerkatalysator erforderlich, da niedrige Reformertemperaturen die Methanbildung aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts bevorzugen und daher die gewünschte H<sub>2</sub>-Produktion reduzieren. Die Auswirkung der Methanbildung wird mit den im Folgenden dargestellten Simulationsergebnissen verdeutlicht. Es wurden dazu die folgenden Reaktionen betrachtet:



Die Reaktionsrate nach Gl. I wurde mit einem einfachen Arrheniusansatz zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit nach Akande et al. berechnet [AKAN2006]. Dieser Ansatz erlaubt keine Rückreaktion, der Reaktionspfeil zeigt daher nur in Richtung der Produkte. Er berücksichtigt also nur die Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff und Kohlendioxid, was aber eine sehr gute Annäherung an die realen Reaktionsverhältnisse darstellt. Die Reaktionsraten nach Gl. II und III wurden nach Barbieri et al. berücksichtigt [BARB1997] und berechnen jeweils eine temperaturabhängige Gesamtreaktionsgeschwindigkeit für die Hin- und Rückreaktion, die Reaktionspfeile zeigen daher in beide Richtungen.

In der Reformersimulation wurde die im Rahmen dieses Projektes gemessene Permeabilität der Membranprobe ML#201 (s. Kap. 4.4) verwendet. Bei der Simulation der Abscheidung des Wasserstoffs über die untersuchte Membran wurde eine perfekte Selektivität der Membran angenommen, es permeiert also nur Wasserstoff durch die Membran. Es erfolgt keine Spülung der Permeatseite mit einem Sweepgas, auf der Reingasseite hat der Wasserstoff also Umgebungsdruck bzw. den Eintrittsdruck in die Brennstoffzelle. Neben der Simulation mit den angenommenen Basisdaten wurden bestimmte, wesentliche Betriebsparameter auch variiert, um deren Einfluss auf das Trennergebnis zu untersuchen. Die Basisparameter und deren Variationswerte werden in Tabelle 4.4-1 gezeigt.

Tabelle 4.4-1: Betriebsparameter der Reformersimulation mit Variationswerten

Betriebsparameter	Basis	Variation
Methanbildung	berücksichtigt	nicht berücksichtigt
Reformertemperatur	500 °C	600 °C
Reformerdruck	6 bar	12 bar
S/C*	3	-
flüssiger Ethanol-Feedvolumenstrom	750 ml/h	7500 ml/h
Membrandicke	2 µm	20 µm
Membranrohrdurchmesser	85 mm	-
Ringspaltinnendurchmesser	44,5 mm	-

\*S/C: Verhältnis von H<sub>2</sub>O zu Kohlenstoff (im Brennstoff Ethanol)

Die folgende Abb. 4.4-2 zeigt den Verlauf der Molanteile der Gaskomponenten im Reformer nach einer Simulation mit den Basisdaten. Das Ethanol wird unmittelbar am Eintritt des Reformers mit Wasserdampf zu Wasserstoff und CO<sub>2</sub> gemäß Gl. I umgesetzt. Im Anschluss wird nach den wesentlich langsamer verlaufenden Reaktionen II und III Methan, Wasserdampf und CO gebildet. Weil die Methanbildung bei den eingestellten Betriebsbedingungen dominierend ist, entzieht sie dem Reaktionssystem H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, so dass das zunächst gebildete CO nach der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (III) wieder in CO<sub>2</sub> umgewandelt wird. Bereits ab einer Reaktorlänge von etwa 50 mm sind nur noch geringe Änderungen der Zusammensetzung zu erkennen.

Bleibt die Methanbildung nach Reaktionsgleichung II aber unberücksichtigt bzw. unterdrückt, wie im vorliegenden Vorhaben ja angestrebt, so ergeben sich wesentlich andere Verläufe, wie in Abb. 4.4-3 zu sehen ist. Während die Abnahme des Ethanolanteils identisch ist, da wiederum nur der Arrheniusansatz für Gl. 1 verwendet wurde, steigt der H<sub>2</sub>-Anteil auf nahezu 50 % an, da der Wasserstoff nun nicht mehr im Methan gebunden wird. Durch die Abscheidung über die Membran sinkt der H<sub>2</sub>-Anteil auf einen Gleichgewichtswert von etwa 16,7 % nach ungefähr 250 mm Reaktorlänge ab. Der CO-Gehalt steigt ebenfalls zunächst deutlich stärker an, bevor der Entzug des H<sub>2</sub> die CO<sub>2</sub>-Bildung und damit die CO-Abnahme nach Gl. III bevorzugt. Der Anstieg des H<sub>2</sub>O-Anteils und der größte Teil des Anstiegs des CO<sub>2</sub>-Gehalts sind auf die Abnahme des Reformat-/Retentatstroms zurückzuführen.

Es ist durch den Vergleich der beiden Abbildungen zu erkennen, dass die H<sub>2</sub>-Ausbeuten der beiden betrachteten Fälle deutlich unterschiedlich sind. Während im ersten Fall H<sub>2</sub> vor allem durch Methanbildung gebunden wird, geschieht die Abnahme des H<sub>2</sub>-Anteils im zweiten Fall hauptsächlich über die gewünschte und angestrebte Permeation durch die Membran als reines Wasserstoffproduktgas.

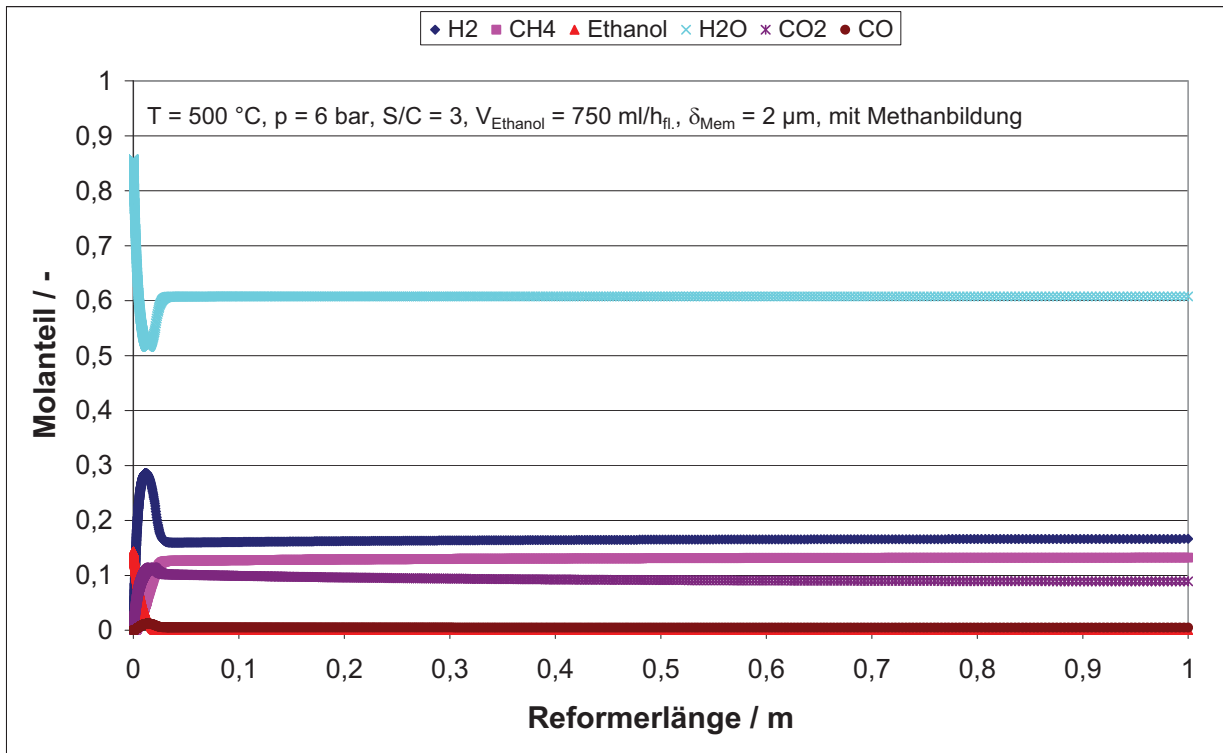


Abb. 4.4-2: Verlauf der Molanteile im Membranreformer bei Basisdaten mit CH<sub>4</sub>

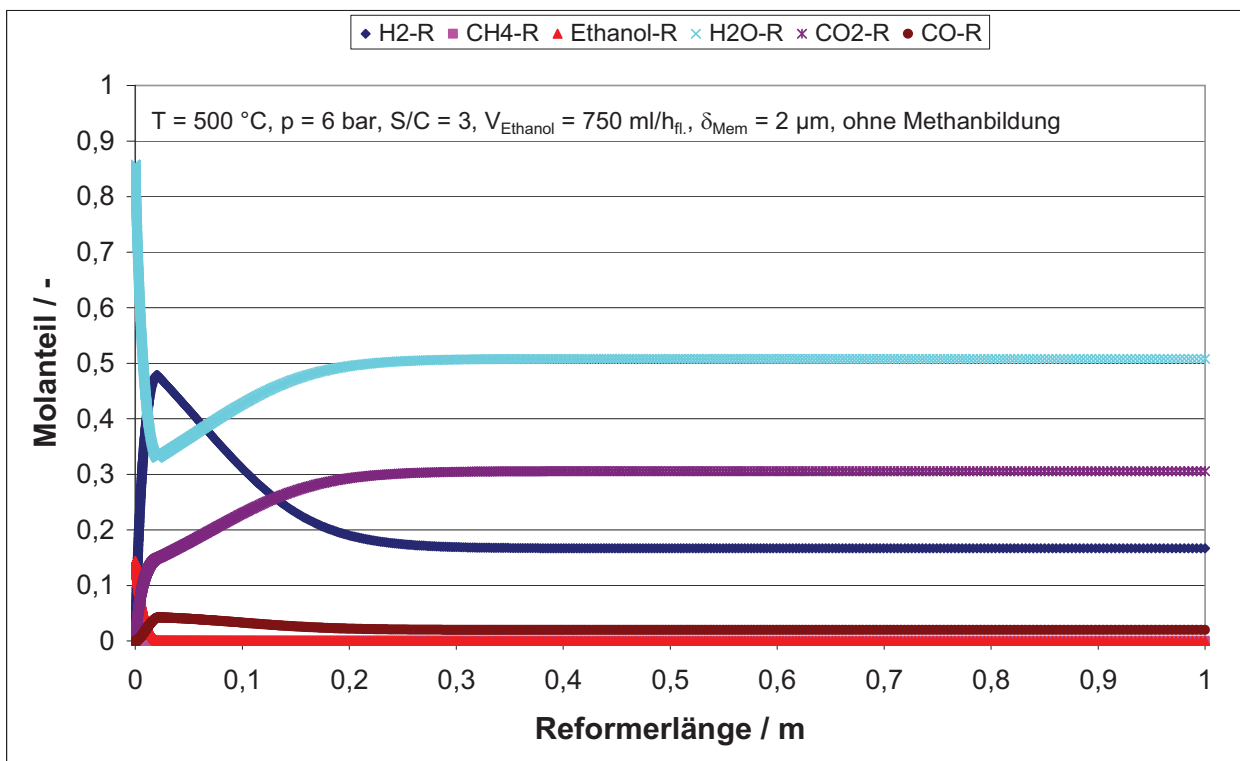


Abb. 4.4-3: Verlauf der Molanteile im Membranreformer ohne Methanbildung

Zur Verdeutlichung werden die H<sub>2</sub>-Permeatströme in Abb. 4.4-4 veranschaulicht. Die Methanbildung lässt lediglich einen maximalen H<sub>2</sub>-Permeatstrom von 0,23 kW thermischer Leis-



tung unmittelbar nach dem Eintritt des Feedstroms in den Reaktor zu. Anschließend sinkt die  $H_2$ -Permeationsrate und nimmt in der Simulation sogar negative Werte an. Dies bedeutet praktisch, dass durch die Methanbildung der Reingasseite, dem Permeatraum sogar  $H_2$  entzogen wird, der Reaktor produziert demnach keinen Wasserstoff für die Reingasseite, sondern verbraucht ihn sogar. Das bedeutet zwangsläufig, dass ein Reaktionsmechanismus bzw. der Einsatz eines Katalysators, bei dem die Methanentstehung bei der Ethanolreformierung nicht unterbunden werden kann, auch nicht bei den hier angestrebten niedrigen Reformierungstemperaturen sinnvoll zur Wasserstoffabtrennung in einem Membranreformer eingesetzt werden kann. Der Einsatz eines Reformerkatalysators, der direkt die Wasserstoffherzeugung über die Reformierungsreaktion nach Gl. I beschleunigt und die Methanbildung inhibiert, ist zwingend für die angestrebte Niedertemperaturreformierung erforderlich. Kann aber die Methanbildung durch einen geeigneten Katalysator unterbunden werden, ist die Abscheidung der angestrebten 3 kW  $H_2$  bereits bei einer Reaktorlänge von 100 mm möglich.

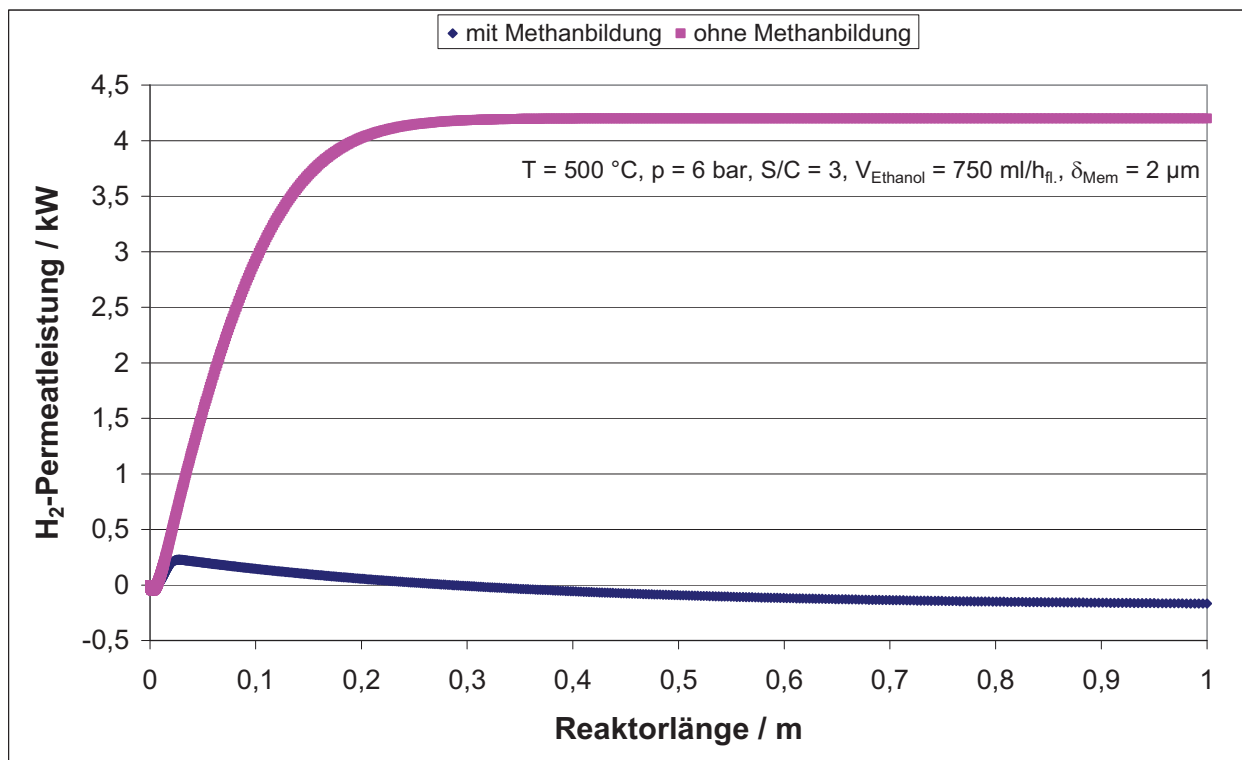


Abb. 4.4-4:  $H_2$ -Permeatstrom bei 500 °C und 6 bar mit und ohne  $CH_4$ -Bildung

Da die Menge des gebildeten Methans gleichgewichtsbestimmt ist und mit steigender Temperatur abnimmt, wurde zunächst der Einfluss der Betriebstemperatur auf das Trennergebnis untersucht. In Abb. 4.4-5 sind dazu die  $H_2$ -Permeatströme für Reaktortemperaturen von 500 °C und 600 °C zu erkennen. Die Menge des abgeschiedenen  $H_2$  kann durch Erhöhung der Reaktortemperatur deutlich gesteigert werden. Die Verbesserung ist vergleichbar mit Erhöhung des Permeatstroms durch Unterdrückung der Methanbildung. Die Zielleistung von 3 kW wird mit einer Reaktorlänge von ca. 200 mm erreicht werden. Bei Einsatz eines Katalysators, der die Methanbildung nicht unterdrückt, ist also die Steigerung der Reformertemperatur auf 600 °C offenbar eine nahe liegende Möglichkeit, das Membranreformerkonzept zu nutzen, auch wenn die Niedertemperaturreformierung mit Methanbildung bei 500 °C gemäß Abb. 4.4-4 nicht möglich ist.

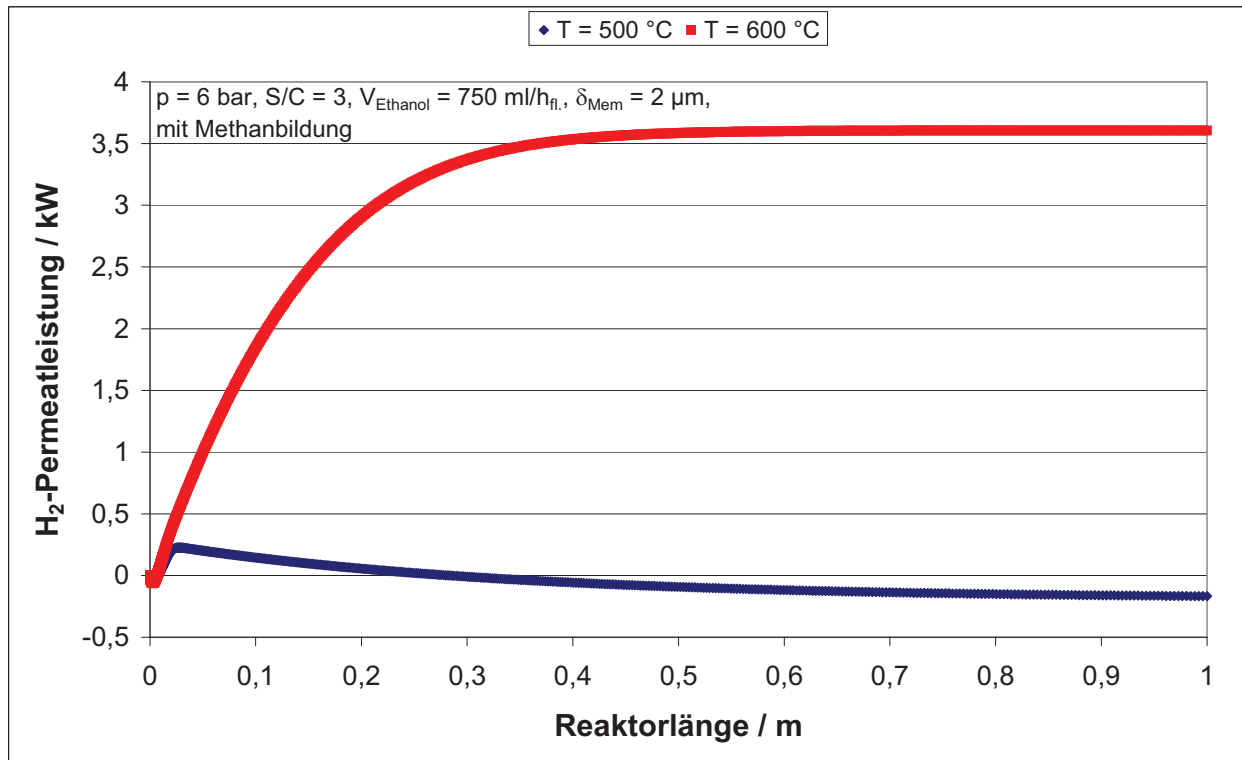


Abb. 4.4-5: Auswirkung der Reaktortemperatur auf den H<sub>2</sub>-Permeatstrom bei 6 bar

Die Erhöhung des Reformersdrucks hat sowohl eine fördernde als auch eine inhibierende Wirkung auf die Wasserstoffproduktion und Ausbeute in einem Membranreformer. Da Reaktionsgleichung II eine Reaktion mit einer Volumenvergrößerung in Richtung der Produkte Wasserstoff und Kohlendioxid ist, liegt die Gleichgewichtszusammensetzung bei erhöhtem Betriebsdruck mehr auf der Seite der Edukte Methan und Wasser. Allerdings verbessert sich prinzipiell durch den gesteigerten Druck auch die Wasserstoffabscheidung durch die Membran. Wird dem Reaktionssystem H<sub>2</sub> durch die Membran entzogen, so reagiert das System mit der Wasserstoffneubildung aus Methan.

Durch eine Erhöhung des Betriebsdrucks auf 12 bar wurde in der Simulation untersucht, welcher der beiden beschriebenen Effekte im betrachteten System stärker ausgeprägt ist. Dazu zeigt Abb. 4.4-6, dass die Erhöhung des Betriebsdrucks die Wasserstoffausbeute erhöht. Während bei 6 bar der Reaktor der Permeatseite noch Wasserstoff entzieht, kann bei 12 bar mehr als 2,5 kW H<sub>2</sub> produziert werden. Allerdings ist auch zu sehen, dass der Verlauf des Permeatstroms am Ende des Reaktors asymptotisch verläuft und die angestrebten 3 kW Wasserstoff auch bei einer deutlichen Verlängerung des Reaktors nicht mehr erreicht werden können. Eine weitere Erhöhung des Betriebsdrucks wäre also notwendig.

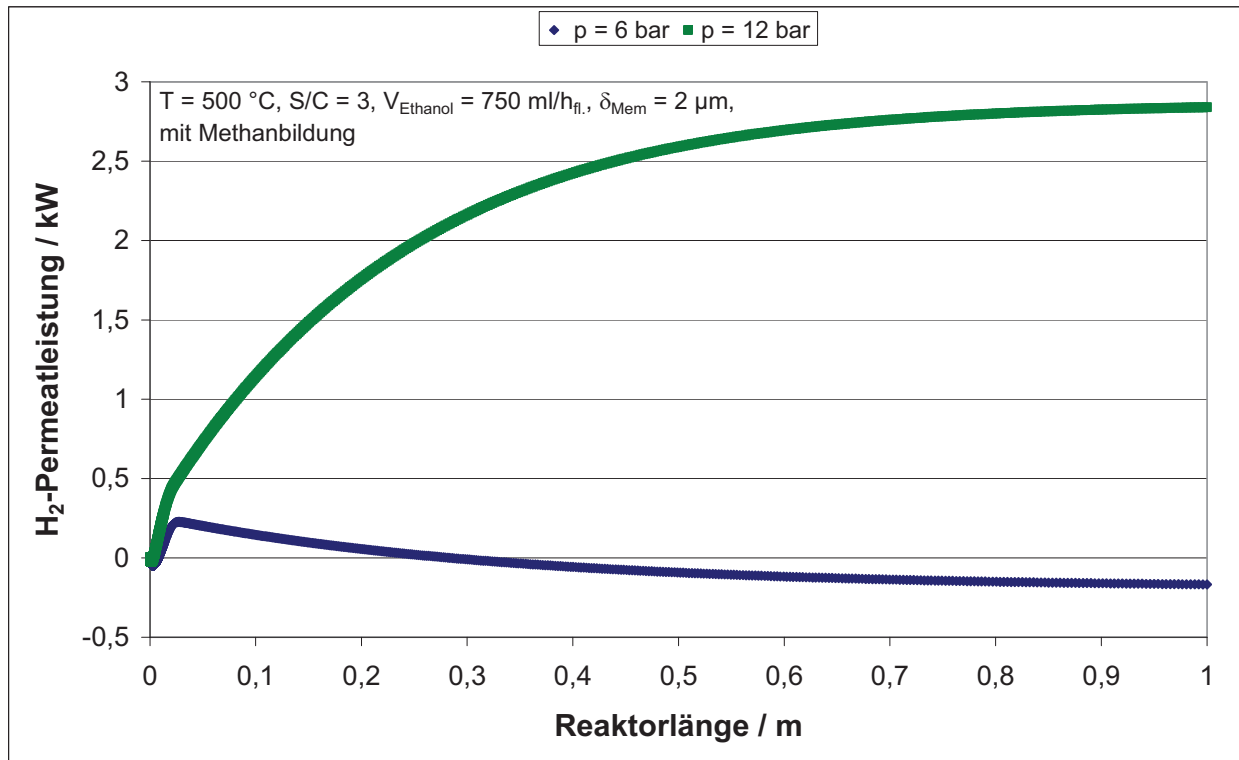


Abb. 4.4-6: Auswirkung des Reaktordrucks auf den H<sub>2</sub>-Permeatstrom bei 500 °C

Auch die Variation bzw. durch die Vergrößerung des Ethanol-Feedstroms kann die Menge des produzierten Wasserstoffs vergrößert werden. Wird H<sub>2</sub> nach Gl. I schneller gebildet, als nach den Gleichungen II und III verbraucht wird, so ist eine verbesserte H<sub>2</sub>-Ausbeute möglich. Daher wurde in einer Simulation die zugeführte Ethanolmenge von 750 ml/h um einen Faktor 10 auf 7.500 ml/h erhöht. In Abb. 4.4-7 ist zu sehen, dass bei einer Verzehnfachung der Feedmenge 3 kW nach etwa 160 mm Reaktorlänge abgeschieden werden können. Es ist darüber hinaus aber zu erkennen, dass es im Bereich des Feedeinlasses zunächst sogar zur Rückpermeation des Wasserstoffs aufgrund des noch geringen H<sub>2</sub>-Partialdrucks auf der Feedseite kommt.

Eine Erhöhung der EtOH-Feedmenge ist jedoch kein grundsätzlich geeignetes Mittel, um die angestrebte Wasserstoffmenge von 3 kW<sub>th</sub>, entsprechend 1.000 l Wasserstoff pro Stunde im Normzustand, zu erzeugen, da dies eindeutig zu Lasten des Wirkungsgrades geht. Im Prinzip reichen, wie aus später dargestellten Simulationen zu sehen sein wird, etwa 10 mol/h Ethanol (entsprechend 460 g/h bzw. etwa 585 ml/h bei einer Normdichte von 0,79 kg/l) als Reaktorfeedstrom aus, um die gewünschte Wasserstoff zu gewinnen. Bei einem unteren Heizwert von EtOH von 1.366 KJ/mol entsprechen 10 mol/h einer thermischen Leistung von 3,8 kW, somit ist ein thermischer Wirkungsgrad des Membranreformers von ca. 3 kW/3,8 kW = 79 % erreichbar. Mit den hier bei den ersten Auslegungsrechnungen verwendeten 750 ml/h (entsprechend 590 g/h bzw. 4,9 kW) wird ein Wirkungsgrad von 3 kW/4,9 kW = 61 % erreicht. Wenn man den Feedstrom noch weiter erhöht, wird der erreichbare thermische Wirkungsgrad des Reformers zwangsläufig immer kleiner, bei den hier theoretisch angesetzten 7.500 ml/h wird eine thermische EtOH-Leistung von 49 kW zudosiert, womit der Wirkungsgrad auf 6,1 % sinkt. Für den Betrieb des Membranreformers ist also ein möglichst geringer EtOH-Feedstrom anzustreben, die bei den Simulationen verwendeten 750 ml/h stellen einen durchaus realistischen Startwert dar.

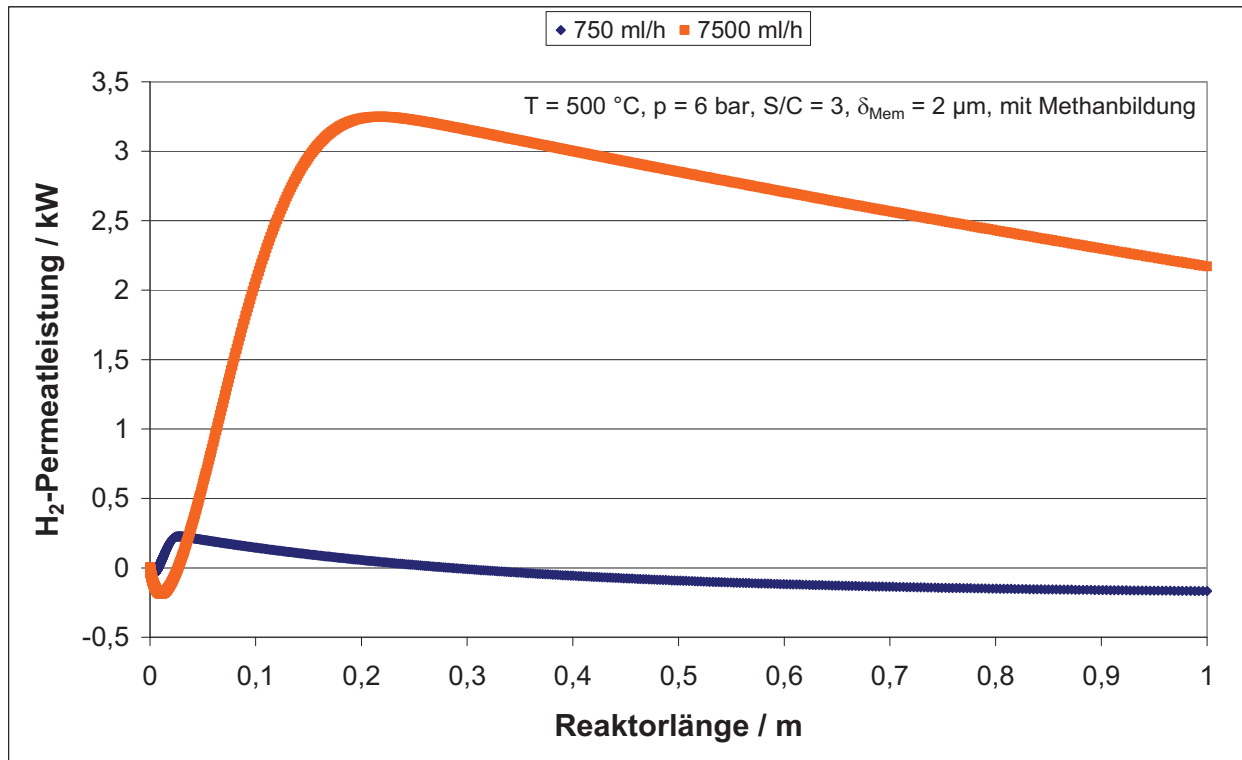


Abb. 4.4-7: Einfluss des EtOH-Feeds auf den Permeatstrom bei 500 °C und 6 bar

Den Abschluss der Parametervariationen bildet die Variation der Membrandicke, die folgende Abb. 4.4-8 verdeutlicht den Einfluss der Membrandicke auf das Trennergebnis bei 600 °C. Es ist zu erkennen, dass schon die Verwendung einer 20 μm dicken Membran eine deutliche Reduktion des Permeatflusses gegenüber der bei den vorigen Rechnungen angenommenen Membran mit 2 μm Dicke bedeutet. Der Anstieg des H<sub>2</sub>-Flusses ist nahezu linear entlang des Reaktors und die abgeschiedene Menge bei einer Reaktorlänge von 1 m beträgt lediglich 1,9 kW. Die Abscheidung von 3 kW Wasserstoff ist zwar auch mit einer 20 μm dicken Membran und einer an der Probe ML#201 gemessenen Permeationsrate möglich, allerdings offenbar nicht mit einer realistischen Reaktorgröße. Angestrebt wird für das portable bzw. mobile Zielsystem nämlich eine Reaktorlänge von etwa 200 bis 300 mm.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Realisierung eines Niedertemperatur-Membranreaktors auf Basis der Ethanolreformierung stark von der Fähigkeit des Reformerkatalysators abhängig ist, die Methanbildung zu unterbinden. Kann kein Katalysator mit dieser Eigenschaft identifiziert werden, bieten sich demnach erstens die Erhöhung der Reformertemperatur und zweitens die Erhöhung des Reformierdrucks an. Der erste Fall ist leicht über eine stärkere Beheizung des Reaktors über den Reformerbrenner erreichbar, die höhere Betriebstemperatur schwächt jedoch die Festigkeiten der verwendeten Bauteile, was gegebenenfalls eine Erhöhung der Wandstärken zur Folge hat. Aber vor allem wäre aber die Membran einer wesentlich höheren thermischen Belastung ausgesetzt. Der zweite Fall erfordert möglicherweise verringerte Bauteildurchmesser zur Verbesserung der Druckstabilität. Gleichzeitig sind die Wandstärken zu erhöhen. Auch die peripheren Komponenten, wie etwa Pumpen, müssen dann für hohe Drücke ausgelegt sein, was einen Anstieg der Kosten verursacht. Insgesamt scheint daher eine moderate Temperaturanhebung z.B. auf 600 °C ein realistisches Szenario zu sein, um den Membranreformer betreiben zu können, auch wenn sich kein Katalysator ohne Methanbildung finden lässt.

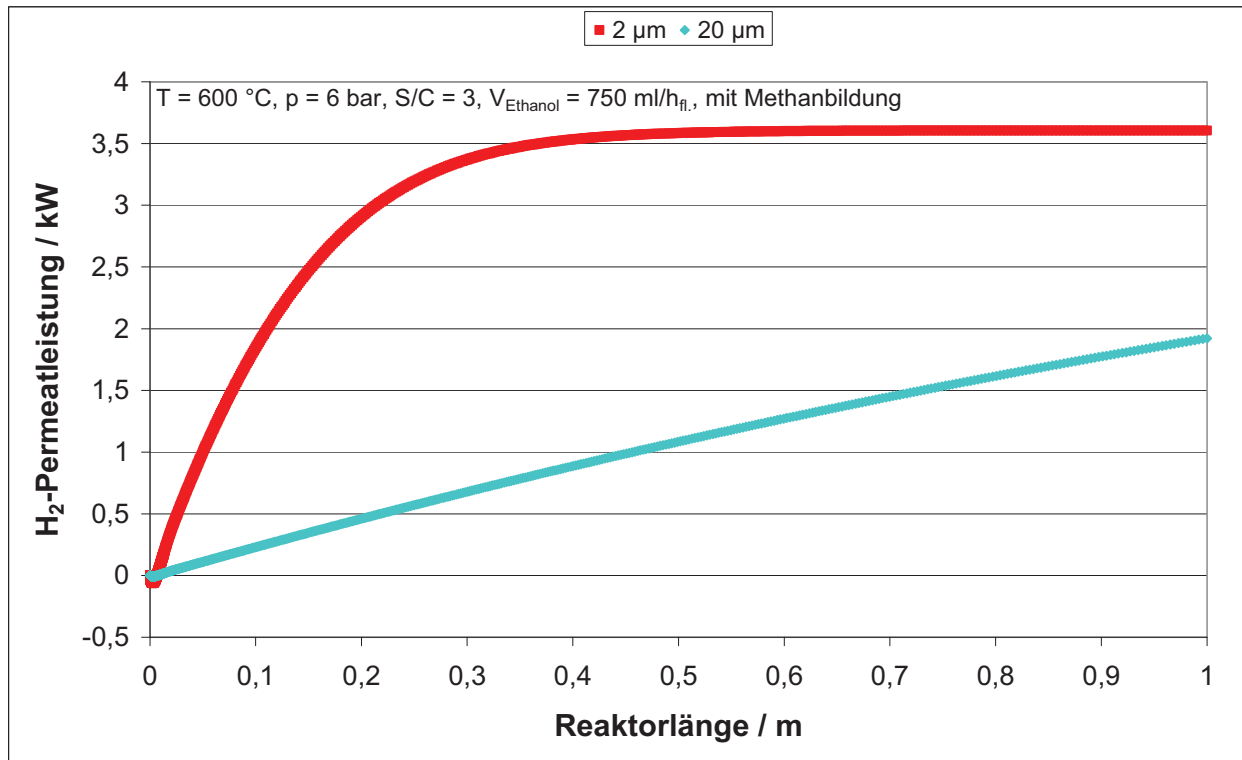


Abb. 4.4-8: Auswirkung der Membrandicke auf den H<sub>2</sub>-Permeatstrom bei 600 °C

Ein weitere sehr wichtige Einflussgröße ist die Permeationsrate des Wasserstoff durch die Metallmembran, die einerseits durch die Permeabilität der Metallmembran andererseits durch die fertigungstechnische Möglichkeit bestimmt wird, eine sehr dünnwandige Membran (bei den hier beschriebenen Simulationen wurde ein Dicke von lediglich 2 μm angenommen) herzustellen. Die Bewertung und die Einordnung des Einflusses der hier bei den Simulationen verwendeten, gemessenen Permeationsrate der Probe ML#201 erfolgt dann in Kap. 4.4 Membranzcharakterisierung.

Im Kap. 4.1.5 sind von der Fst. 2 zwei Dauerversuche über mehr als 110 h beschrieben. Die Dauerversuche wurden bei 600 und 650 °C mit einem S/C-Verhältnis von 3 durchgeführt. Dabei gab es Hinweise, die auf eine Degradation des Katalysators bei der niedrigeren Temperatur hinwiesen, bei Anheben der Eintrittstemperatur auf 650 °C näherten sich die Produktkonzentrationen wieder dem Gleichgewicht an. Dies zeigt, dass unter diesen Versuchsbedingungen die Temperaturen für eine stabile Reformierung entweder deutlich über 600 °C liegen müssen oder aber das S/C-Verhältnis muss erhöht werden. Daher sind mit dem isothermen Reaktormodell weitere Rechnungen durchgeführt worden, jetzt mit einem S/C = 4, wiederum ohne und mit Methanbildung in der Abb. 4.4-9 und Abb. 4.4-10 dargestellt.



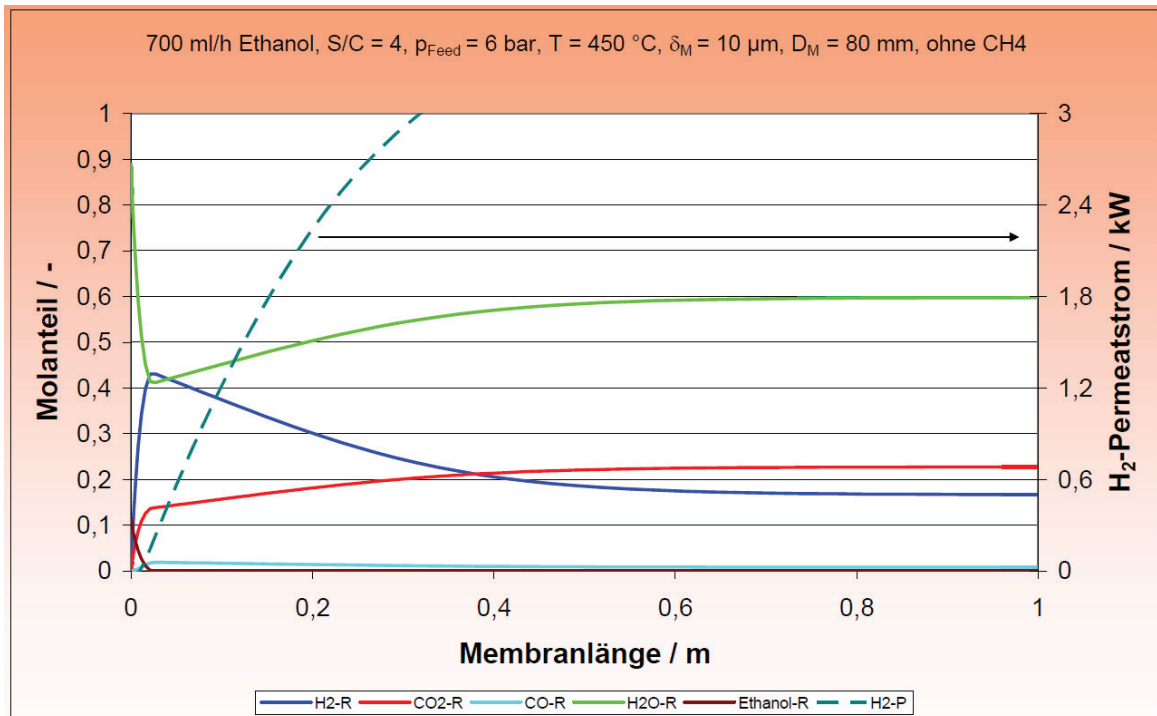


Abb. 4.4-9: Gaszusammensetzung bei S/C = 4 und 450 °C ohne Methanbildung

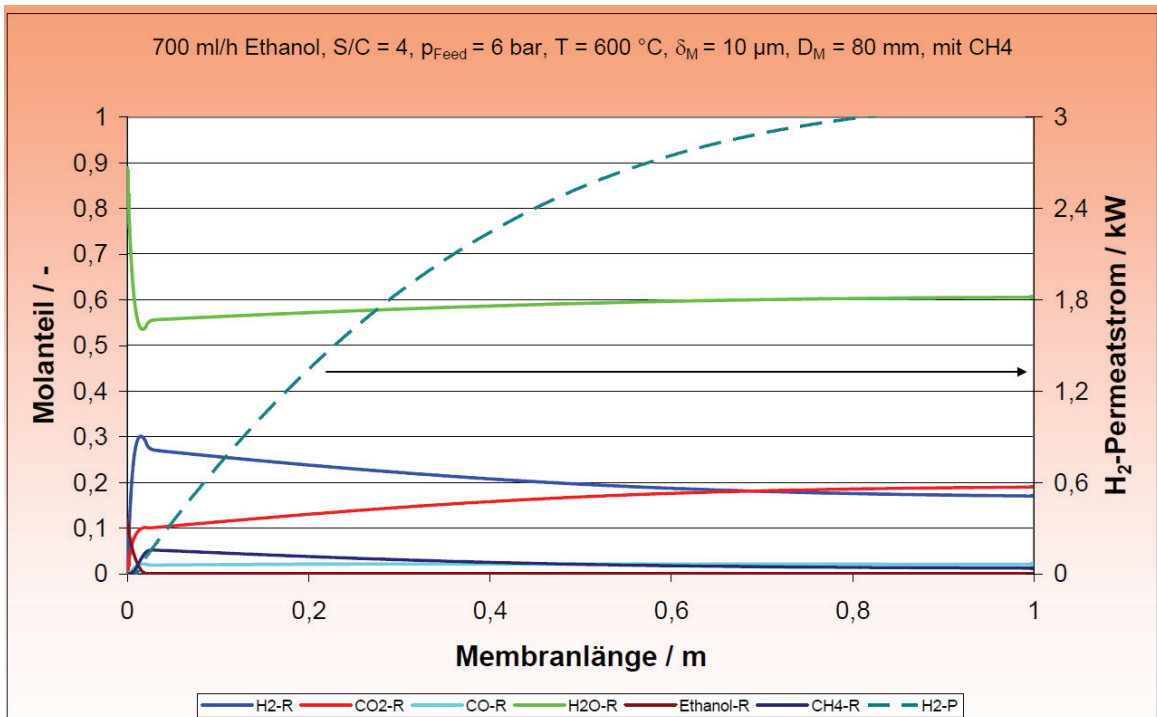


Abb. 4.4-10: Gaszusammensetzung bei S/C = 4 und 600 °C mit Methanbildung

Abb. 4.4-9 zeigt, dass mit einem Katalysator ohne Methanbildung ein kompaktes Brennstoffzellensystem gebaut werden kann, bei 450 °C und einer Membrandicke von 10  $\mu\text{m}$  wird die gewünschte Wasserstoffleistung von 3 kW bereits nach etwas mehr als 300 mm Reaktorlänge erreicht, ein derart kompaktes System ist für den angestrebte Anwendung als portables oder mobiles System anzustreben. Abb. 4.4-10 zeigt mit Katalysator mit Methanbildung bei 600 °C, dass die Wasserstoffleistung ebenfalls erreichbar ist, allerdings erst nach 0,8 m Re-

aktorlänge. Kann man die Membrandicke auf 2  $\mu\text{m}$  reduzieren, so stellen sich die 3 kW Wasserstoffleistung bereits bei etwa 200 mm Reaktorlänge ein (Abb. 4.4-11).

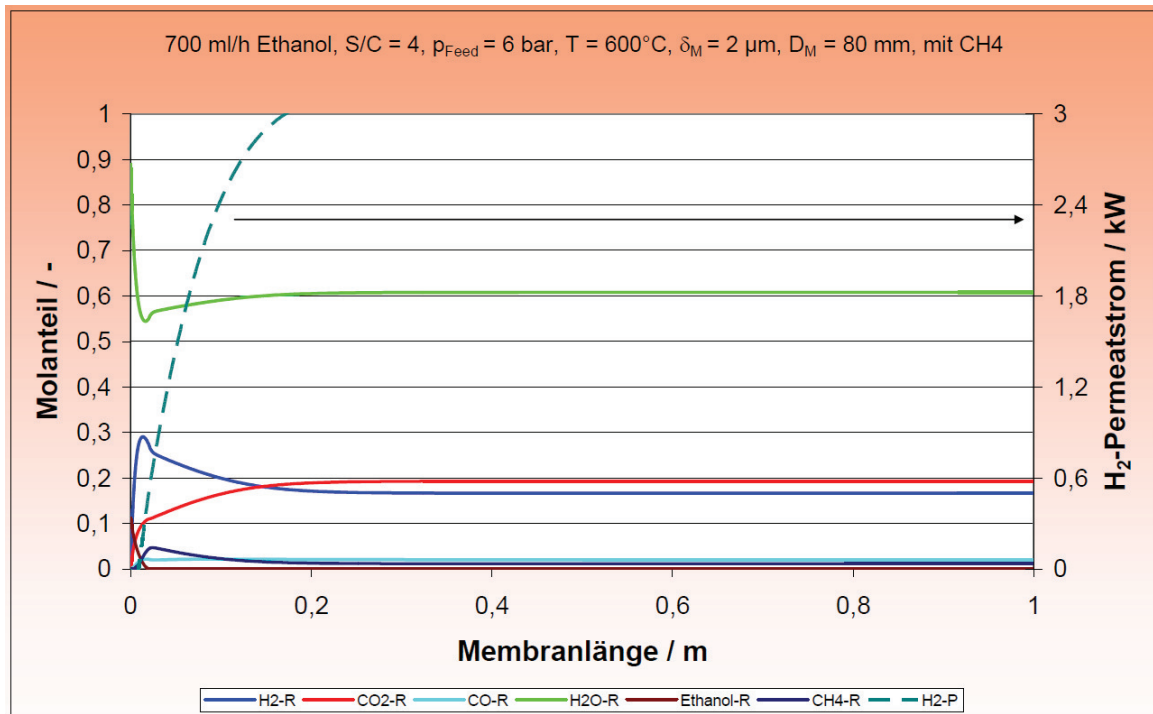


Abb. 4.4-11: Gaszusammensetzung bei S/C = 4, 600 °C und 2  $\mu\text{m}$  Membrandicke

Diesen Ausführungen kann entnommen werden, dass die Wahl des eingesetzten Katalysators, der entweder den Reaktionspfad mit oder ohne Methanbildung vorgibt, nicht nur die erforderliche Reaktionstemperatur (400 bis 450 °C beim Wasserstoffpfad, 600 bis 650 °C beim Methanpfad) vorgibt, sondern auch in Verbindung mit der Membrandicke die erforderliche Membranfläche bestimmt. Diese wird bei Methanbildung deutlich größer. Für den Pfad ohne Methanbildung ergibt Abb. 4.4-9 bei einem Membrandurchmesser von 80 mm und einer Dicke von 10 mm sowie einer erforderlichen Länge von etwa 300 mm eine Membranfläche von etwa 750 cm<sup>2</sup> für 3 kW Wasserstoff. Diese Werte erscheinen für ein portables oder mobiles System angemessen. Diese Membranfläche wurde daher für die weiteren Untersuchungen beibehalten, um auch die Kosten für das proof-of-concept (zur Beschichtung größerer Flächen ist auch mehr teures Palladium erforderlich) im Rahmen zu halten. Das später hergestellte Rohrmodul wies bei einem Rohrdurchmesser von 110 mm eine Länge von 225 mm und damit eine ähnlich große Fläche von ca. 780 cm<sup>2</sup> auf.

#### 4.4.2. Abschätzung des Wärmeübergangs mit CFD-Simulationen

Um den Wärme- und Stoffübergang innerhalb des Membranreformers abschätzen zu können, wurde ein 2-dimensionales CFD-Modell des Reformers mit dem kommerziellen Programm COMSOL-Multiphysics erstellt. Zunächst wurden Berechnungen mit einem Ringspaltreaktormodell ( $d_{\text{innen}} = 44,5 \text{ mm}$ ,  $d_{\text{außen}} = 85 \text{ mm}$ ,  $L = 200 \text{ mm}$ ) durchgeführt, um die korrekte Abbildung der berücksichtigten Reaktionen zu kontrollieren. Dazu wurde mit dem in Kap. 4.3.1 verwendeten, eindimensionalen, isothermen Reaktormodell eine Vergleichsrechnung erstellt.

Um möglichst für alle Rechnungen identische Bedingungen zu gewährleisten, wurde für beide Rechnungen für das Reaktormodell jeweils eine isotherme, homogene Strömung (Pfropfenströmung) ohne Wasserstoffpermeation angenommen. Die weiteren in den Simulationen verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.4-2 zusammengestellt.

Tabelle 4.4-2: Betriebsparameter der Ringspaltreaktorsimulation

Betriebsparameter	
Methanbildung	berücksichtigt
Reformertemperatur	600 °C
Reformerdruck	6 bar
S/C*	3
flüssiger Ethanol-Feedvolumenstrom	750 ml/h
Ringspaltaußendurchmesser	85 mm
Ringspaltinnendurchmesser	44,5 mm
Reaktorlänge	200 mm

\*S/C: Verhältnis von H<sub>2</sub>O zu Kohlenstoff (im Brennstoff Ethanol)

Als Ergebnisse der beiden Rechnungen sind in den Abb. 4.4-12 und Abb. 4.4-13 die Molanteile der Komponenten des Gasgemisches aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass zwischen den Ergebnissen geringe Unterschiede bestehen, welche auf einen leichten Einfluss der Gitterauflösung schließen lässt. Bei der COMSOL-Simulation wurden wegen des großen Speicherbedarfes nur 200 Inkremente entlang der Reaktorachse verwendet und damit deutlich weniger als für die FORTRAN-Rechnung. Insgesamt stimmen die Rechenergebnisse jedoch mit guter Genauigkeit überein.

Im nächsten Schritt wurde ein detaillierteres Reformermodell aufgebaut. Hierbei wurden die Abmessungen des am Zentrum für Brennstoffzellentechnik entwickelten Ethanolreformers auf das Simulationsmodell übertragen. Die Stoff- und Wärmetransporteigenschaften des Reformers wurden ebenso berücksichtigt wie der Einfluss der Strömung durch die Katalysatorschicht.

Um die Rechenzeit zu optimieren und den Speicherbedarf des Programms zu minimieren, wurde der Diffusionskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit und die dynamische Viskosität als konstant angenommen und für ein Reformeredukt mit  $S/C = 4$  und  $T = 600 \text{ °C}$  nach VDI-Wärmeatlas 2006 bestimmt. Der Einfluss der Katalysatorschüttung auf die Strömung und die radialen Stoff- und Wärmetransporteigenschaften wurden ebenfalls nach VDI-Wärmeatlas 2006 berechnet. Die folgende Tabelle 4.4-3 gibt dazu die wesentlichen Parameter und Betriebsbedingungen wieder.

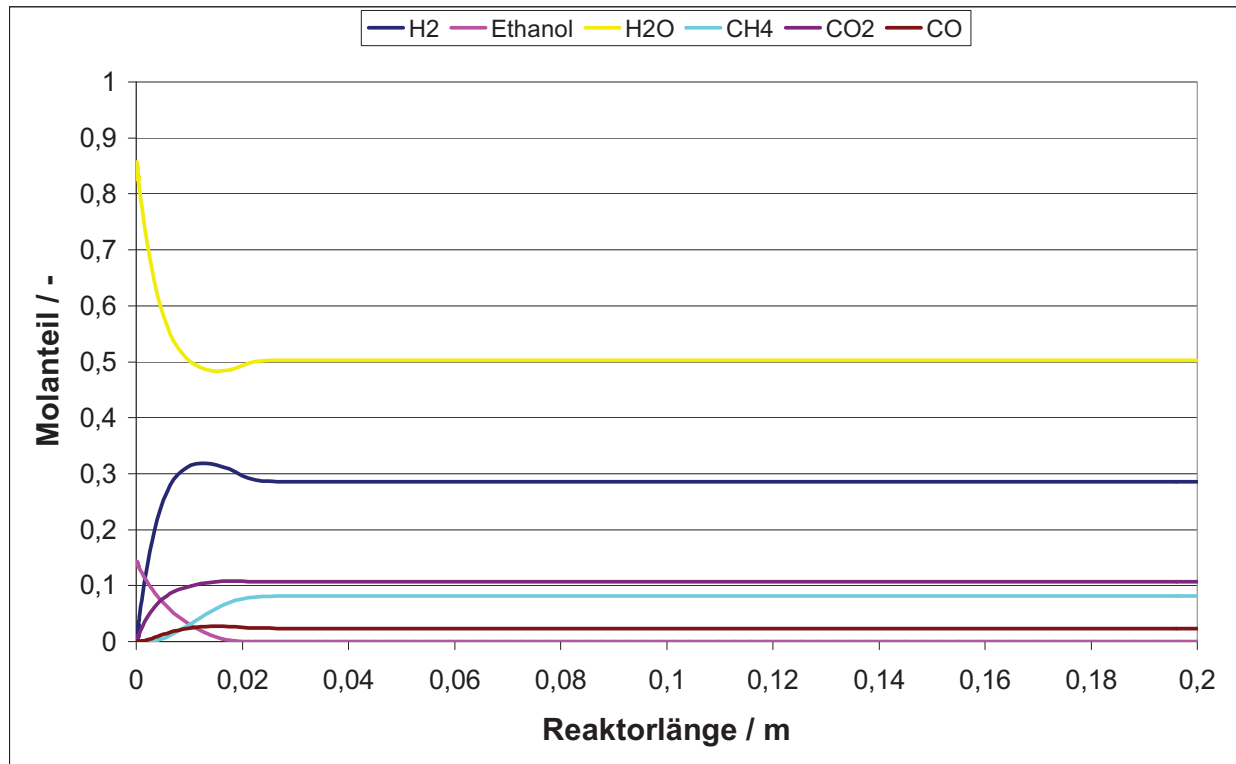


Abb. 4.4-12: Molanteile der eindimensionalen FORTRAN-Reformersimulation

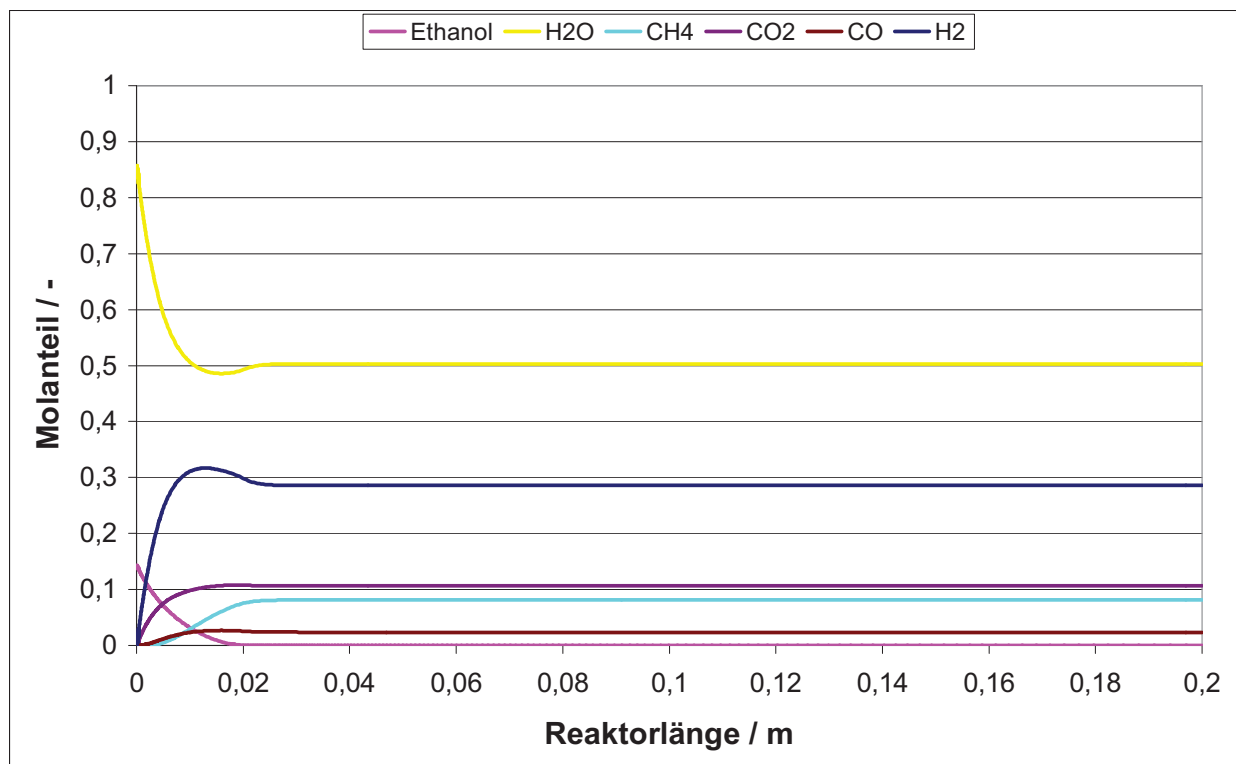


Abb. 4.4-13: Molanteile der zweidimensionalen COMSOL-Reformersimulation

Tabelle 4.4-3: Ringspaltreaktorsimulation auf Basis der ZBT-Reformerentwicklung

Betriebsparameter	
Methanbildung	berücksichtigt
Reformereintrittstemperatur	600 °C
Reformerdruck	6 bar
S/C*	4
flüssiger Ethanol-Feedvolumenstrom	349,4 ml/h
Ringspaltaußendurchmesser	110 mm
Ringspaltinnendurchmesser	60 mm
Reaktorlänge	300 mm
Membrandicke	2 µm
Durchmesser der Katalysatorpellets	3 mm
Diffusionskoeffizient D	$2,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Wärmeleitfähigkeit	0,0829 W/mK
Dynamische Viskosität	$2,38 \times 10^{-5} \text{ Pas}$
Porosität der Schüttung	0,4

\*S/C: Verhältnis von H<sub>2</sub>O zu Kohlenstoff (im Brennstoff Ethanol)

Zunächst wurde der Temperaturverlauf in einem Ethanolreformer **ohne Wasserstoffpermeation** simuliert. Die Ergebnisse werden dann im Folgenden mit den Messergebnissen eines Reformerversuchs am Zentrum für Brennstoffzellentechnik verglichen. Im Zentrum des Vergleichs steht dabei das Temperaturprofil in der Reformer-Katalysatorschüttung. Als Randbedingungen der Simulation wurden folgende Annahmen bzw. Vereinfachungen angenommen.

Die Außenwand des Ringspaltreaktors, welche später durch die Metallmembran ersetzt werden soll, wird als perfekt isolierte Wand angesehen.

Der Wärmeübergang vom Brenner an die Innenseite des Ringspaltreaktors wird durch ein Temperaturprofil im Inneren des Brenners und einen Wärmeübergangskoeffizienten dargestellt, wobei das gemessene Temperaturprofil bei den Experimenten des ZBT (FSt. 2) durch die einfache lineare Funktion  $T = 741.92 - 464.15 \cdot l$  dargestellt wird und wobei  $l$  die Position entlang des Brenners bzw. Reformers ist.

Der Wärmeübergangskoeffizient wird in der Simulation angepasst, um eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Temperaturprofil im Reformer zu erhalten, am Auslass des Reformers wurde ein Verlustwärmestrom angenommen, welcher ebenfalls wie der Wärmeübergangskoeffizient an der Brennerwand als anpassbarer Parameter angesehen wurde.

In Abb. 4.4-14 sind das Ergebnis der Reformersimulation und die Messergebnisse des ZBT dargestellt. Hierbei wurde ein Wärmeübergangskoeffizient vom Brenner an die Innenseite des Ringspaltreaktors von 30 W/m<sup>2</sup>K und einem Verlustwärmestrom von 100 W am Austritt des Reformers angenommen. Die Messwerte wurden durch zwei Mehrfach-Thermoelemente an vier Stellen im Reformer aufgenommen. Es ist zu sehen, dass die beiden Messwerte mit 560 °C und 642 °C am Eintritt des Reformers stark voneinander abweichen. Die Simulationsergebnisse zeigen ebenfalls in diesem Bereich starke Schwankungen zwischen 560 °C und 620 °C, welche durch die anfänglich hohen Reaktionsraten und den damit einhergehenden Wärmeentzug zu erklären sind. Im weiteren Verlauf nähern sich die Messwerte und Simulationsdaten dann deutlich an. Die Messwerte sind mit ca. 618 °C bei einer Reaktorlänge von



0,075 m nahezu identisch, während die Simulation noch deutliche Abweichungen von etwa 20 K in radialer Richtung anzeigt. Jedoch stimmen sowohl der Mittelwert der simulierten Temperaturen als auch der simulierte Temperaturwert in der Mitte des Ringspaltreaktors sehr gut mit den Messwerten überein. Gleiches gilt für die Mess- und Simulationswerte bei einer Reaktorlänge von 0,1765 m. Die Temperaturspreizung der Simulationswerte beträgt hier allerdings nur noch etwa 10 K. In der Nähe des Auslass kommt es zu stärkeren Abweichungen zwischen Mess- und Simulationsdaten von mehr als 20 K. Allerdings ist hier durch den Wärmeverlust ein sehr starker Temperaturabfall zu erkennen. Es kann eine verbesserte Wiedergabe der Messwerte erreicht werden, indem der Verlustwärmestrom am Auslass erhöht wird. Allerdings führte ein höherer Verlustwärmestrom bei Simulationen mit Wasserstoffpermeation zu unrealistischen Temperaturen am Auslass des Reformers. Die Wiedergabe der Messwerte durch die Simulation kann wegen der komplexen Problematik daher insgesamt als gut bezeichnet werden.

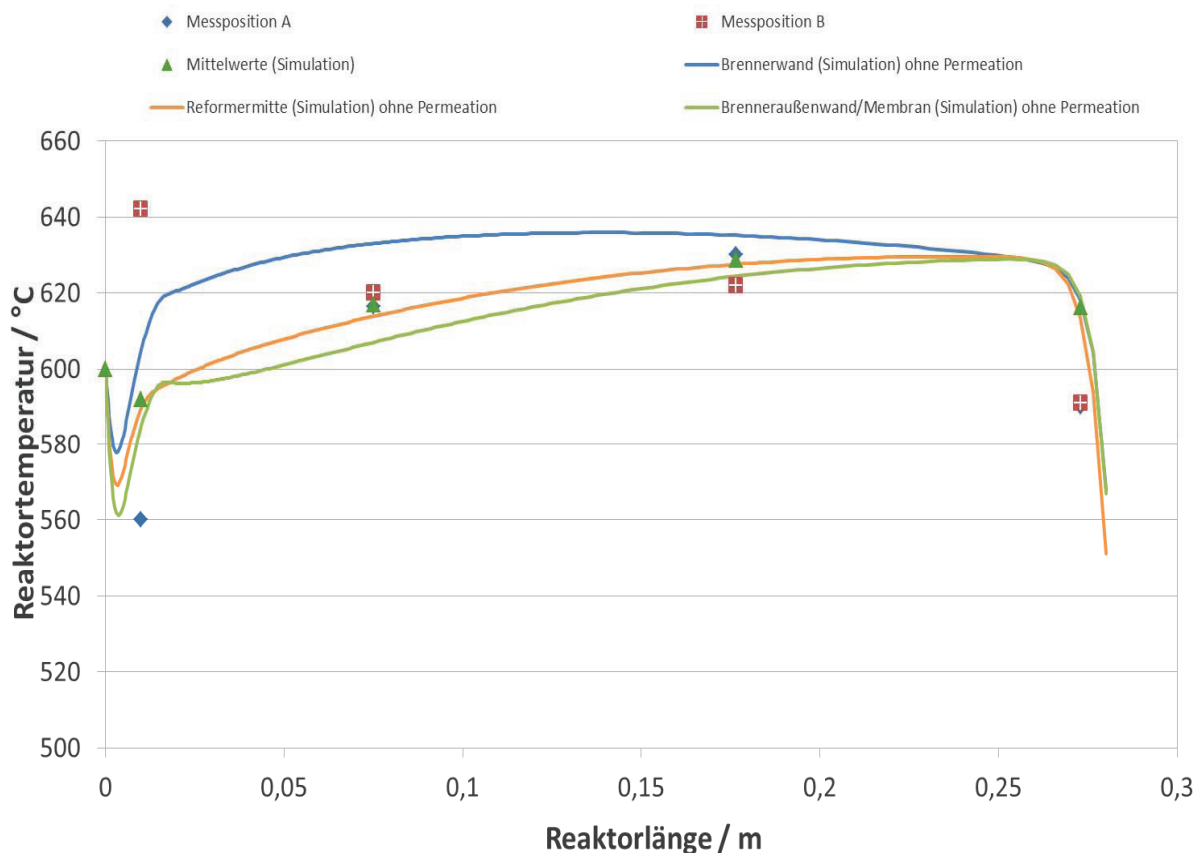


Abb. 4.4-14: Gemessene und simulierte Temperaturverläufe in einem Ethanolreformer

Die Simulationsergebnisse **mit Wasserstoffpermeation** und der Einfluss auf das Temperaturprofil des Reformers sind in Abb. 4.4-15 zu sehen. Die Temperaturprofile unterscheiden sich dabei ab einer Länge  $l$  von etwa 0,01 m von den Profilen ohne Permeation. Während die Werte mit Permeation nach einem anfänglichen Abfall schnell ansteigen bleiben die Werte an der Membran und in der Mitte des Ringspalts nahezu konstant, während die Temperatur an der Brennerwand deutlich abfällt.

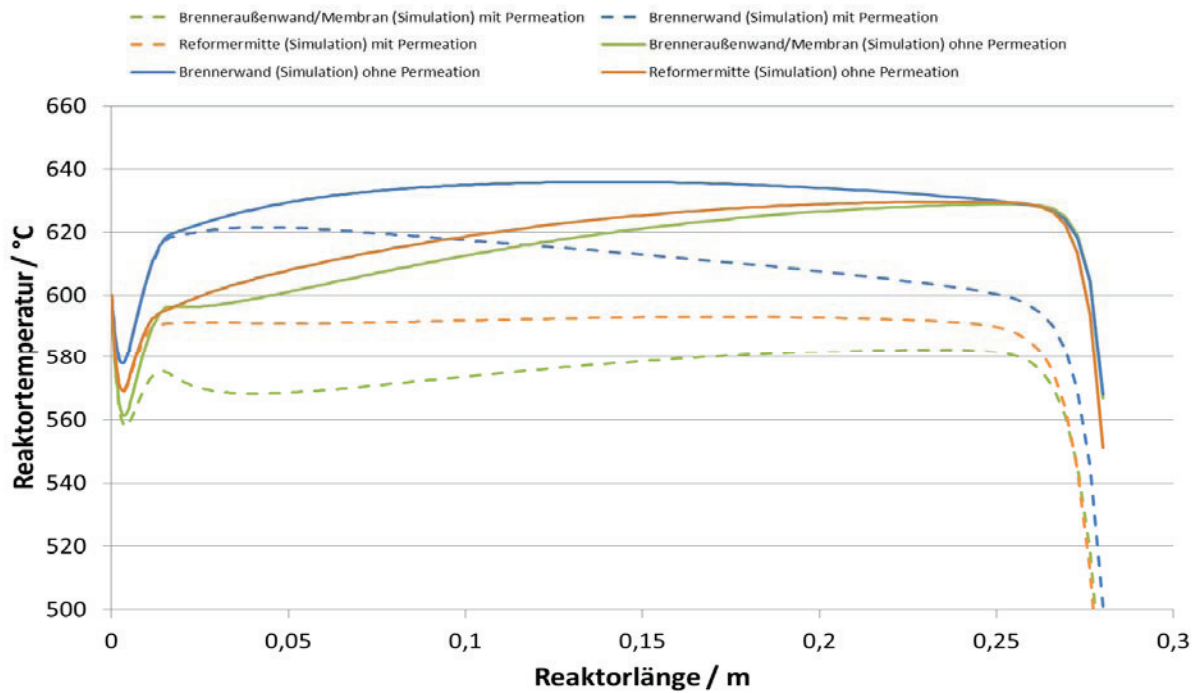


Abb. 4.4-15: Temperaturverläufe im Membranreformer mit und ohne  $H_2$ -Permeation

Vergleicht man die mittleren Temperaturen entlang des Reaktors (Abb. 4.4-16), so ist zu erkennen, dass bei Berücksichtigung von Permeation zu einem nahezu linearen Abfall der Temperatur von bis zu 65 K entlang des Reaktors führt. Dieser deutliche Temperaturabfall ist auf den gesteigerten Reaktionsumsatz durch den Entzug des Reaktionsproduktes Wasserstoff aus dem Reaktionsraum durch die Permeation durch die Membran und die dadurch gesteigerte endotherme benötigte Reaktionswärme zu erklären. Besonders die Reformeraußenwand/Membran ist von dem Temperaturabfall betroffen. Ihre Temperatur wird um 75 K von 616 °C auf 545 °C reduziert. Allerdings reicht auch dieser sehr starke Temperaturabfall nicht aus, die Membran auf eine für intermetallische Diffusion unkritische Temperatur von unter 450 °C zu senken.

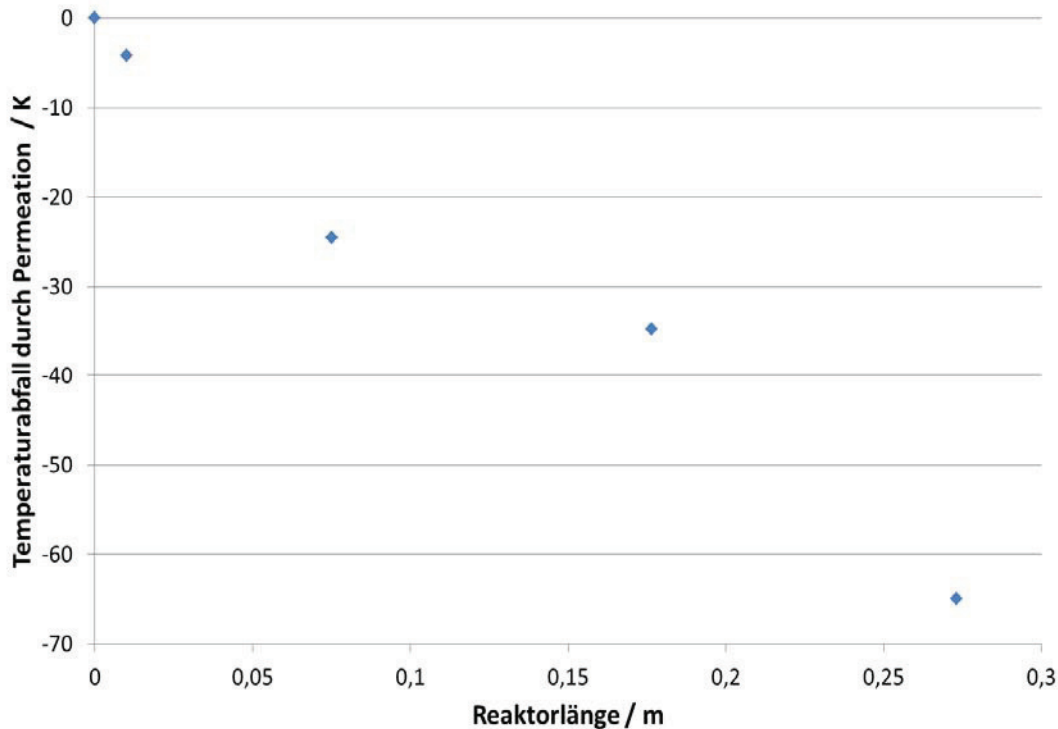


Abb. 4.4-16: Temperaturabfall durch  $H_2$ -Permeation in einem Ethanolreformer

#### 4.4.3. Evolutionärer Optimierungsalgorithmus

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein Optimierungsverfahren auf Basis eines evolutionären Algorithmus entwickelt. Ziel der Entwicklung war dabei nicht nur die Auslegung des Membranreaktors, sondern insgesamt die Verbesserung des Systemdesigns unter Berücksichtigung aller Komponenten und zwar unter dem Gesichtspunkt der Kostenoptimierung. Die Stromerzeugungskosten hängen einerseits von den fixen Investitionskosten für das Brennstoffzellen-System ab, in die auch signifikante Kostenanteile für den Reformerkatalysator (Katalysator-Material und erforderliche Menge) und die Metallmembran (Membranfläche und Schichtdicke) eingehen. Daneben fallen Kosten für die Beschaffung der Komponenten an, zu denen gehören unter anderem:

- Reformier,
- Membran,
- Brenner,
- Wärmeübertrager und
- Brennstoffzelle.

Andererseits sind die variablen Betriebskosten von Bedeutung, die im Wesentlichen von den spezifischen Brennstoffkosten (Ethanol-Kosten) und dem elektrischen Wirkungsgrad des Brennstoffzellen-Membranreformer-Gesamtsystems abhängt. Die folgende Abb. 4.4-17 zeigt den Aufbau des Membranreformersystems mit den oben genannten Elementen. Neben den in Tabelle 4.4-4 genannten Parametern sind für das Gesamtsystem noch die Menge des dem Brenner zugeführten Ethanol und die entsprechende Luftzahl, die gewählte Verschaltung der heißen und kalten Stoffströme in der Wärmeintegration sowie die Brennstoffzellentemperatur wichtig.

Prinzipiell sind die Einflüsse der Betriebsparameter auf das Systemdesign bekannt. So führt zum Beispiel die Erhöhung der Reaktortemperatur zu schnelleren Reaktionsraten und damit zu einem geringeren Reaktorvolumen. Eine gesteigerte Reaktortemperatur führt ebenso zu einer erhöhten Membrantemperatur und damit potentiell zu größeren  $H_2$ -Permeationsraten und zu einer verringerten Membranfläche. Höhere Reaktortemperaturen führen allerdings auch zu einer größeren Wärmemenge, mit der der Feedstrom aufgeheizt werden muss. Demgegenüber besitzen die Produktströme dann ein höheres Temperaturniveau, was prinzipiell ihr Wärmeintegrationspotential verbessert. Eine gesteigerte Reaktortemperatur resultiert auch in einer veränderten Gaszusammensetzung und Menge des Retentats, welches den Reformier verlässt und dem Brenner zugeführt wird. Dadurch ändern sich wiederum die Brenner Temperatur und die zusätzlich dem Brenner zuzuführende Menge an Ethanol, so dass der Wärmeeintrag in den Reformier und die im Brennerabgas zur Verfügung stehende Wärme für die Wärmeintegration variieren. Ähnliche Überlegungen sind auch für die übrigen Betriebsparameter durchzuführen.

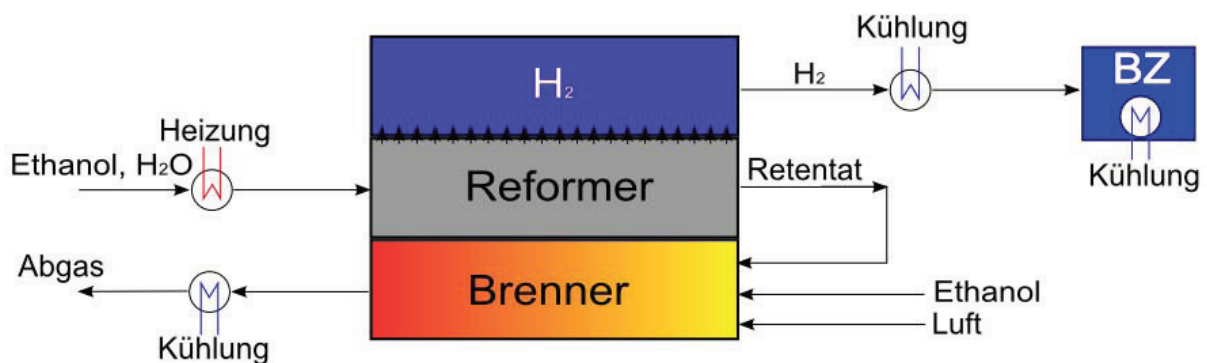


Abb. 4.4-17: Schema des zu optimierenden Membranreformersystems

Die Vielzahl der Parameter lassen die Komplexität des Optimierungsproblems stark ansteigen. Um eine sinnvolle Optimierung durchzuführen, ist zum einen ein umfangreicher Optimierungsalgorithmus zum anderen eine repräsentative Optimierungsfunktion notwendig. Die rechnergestützte Optimierung des Membranreformersystems wurde auf Basis der „Differenziellen Evolution“ durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine einfache, evolutionäre Optimierungsstrategie. Die Differentielle Evolution zeichnet sich durch ihre einfache Handhabung und ihre Robustheit aus [STOR1997] und wurde bereits erfolgreich für die Optimierung eines Reaktors mit gekoppelter Methanol- und Benzolsynthese verwendet [KHAD2009].

Abb. 4.4-18 zeigt den grundsätzlichen Aufbau des Optimierungsverfahrens. Zu Beginn der Simulation wird eine bestimmte Anzahl an Membranreformersystemen ausgewählt. Die Auswahl geschieht dabei durch eine zufallsbedingte Generierung von Werten entscheidender Betriebsparameter wie z.B. Reaktorlänge oder Membrandurchmesser. Die Werte werden dann an die Reformiersimulation und die Brennersimulation übergeben. Die Reformiersimulation enthält das zuvor in Kap. 4.4.1 beschriebene Reformiermodell, bei der Brennersimulation handelt es sich um eine Energiebilanz des Brenners unter Berücksichtigung des Wärmebedarfs des Reformiers. Die resultierenden Temperaturen, der Reformierdruck und die eintretenden und austretenden Komponentenströme werden anschließend an die Wärmeintegrationsroutine übergeben. Diese Routine enthält ebenfalls einen auf Differentieller Evolution basierenden Algorithmus nach Yerramsetty und Murty [YERR2008]. Die daraus berechneten Kosten der Wärmeintegration und der vom Reformiermodell berechnete  $H_2$ -Permeatstrom fließen als Ergebnisse in die Kostenberechnung für das jeweilige Reformiersystem ein. Nachdem so die Kosten für alle Systeme berechnet wurden, werden mittels eines zufallsbasierten Kreuzungsverfahrens (Crossover) nach Storn und Price [STOR1997] neue Parameter

für Prozesse generiert. Die Kosten für diese Prozesse werden ebenfalls nach dem in der Abbildung gezeigten Verfahren berechnet. In der Systemoptimierung werden dann die Kosten eines neu generierten Prozesses mit den Kosten des zugehörigen Prozesses der Eltern-generation verglichen.

Der Prozess mit den geringeren Kosten wird in die Nachkommengeneration übernommen. Die Nachkommengeneration bildet dann die genetische Basis für eine erneute Kreuzung und Auswahl von Prozessparametern. Die Optimierung kann für eine vorher festgelegte, aber prinzipiell freie Anzahl von Generationen fortgeführt werden.

Die in der Optimierung verwendete Kostenfunktion lautet:

$$K = \frac{I(a+b) + W\dot{U}}{P_{H_2} \tau} + \frac{k_B}{H_u \eta_{\text{Reformer}}},$$

mit den Investitionskosten  $I$ , den Kosten für die Wärmeintegration  $W\dot{U}$ , der Annuität  $a$ , dem Satz für Steuern und Versicherung  $b$ , der produzierten Wasserstoffleistung  $P_{H_2}$ , der jährlichen Volllaststundenzahl  $\tau$ , den Brennstoffkosten  $k_B$ , dem Heizwert von Ethanol  $H_u$  und dem Wirkungsgrad des Reformers  $\eta_{\text{Reformer}}$ . Die Investitionskosten enthalten Kosten für Katalysatoren, für die Membran und für eine Feedpumpe. Für die Annuität müssen ein Zinssatz und die Abschreibungsdauer bekannt sein. Die für die Kostenrechnung verwendeten Werte sind in Tabelle 4.4-4 aufgeführt.

In der Wärmeintegrationsanalyse nach Yerramsetty und Murty wird die Verschaltung der im Prozess berücksichtigten heißen und kalten Ströme anhand einer eigenen Kostenfunktion optimiert. Diese Kostenfunktion enthält dabei die Investitionskosten für die internen Wärmeübertrager, welche die Verschaltung der heißen und kalten Ströme des Prozesses ermöglichen, und die Heizer und Kühler, welche gegebenenfalls eingesetzt werden müssen. Hinzu kommen die Betriebskosten für das Heizmittel (Ethanol) und Kühlmittel (Wasser).

Die Investitionskosten werden durch die Wärmeübertragerflächen festgelegt, welche abhängig vom Wärmedurchgangskoeffizienten und der mittleren treibenden Temperaturdifferenz zwischen der heißen und kalten Seite sind. Allerdings wurden Kosten für die internen Wärmeübertrager nicht berücksichtigt, da sie in der Regel nicht als Bauteil zugekauft werden, sondern integraler Bestandteil des Reformersystems und damit Bestandteil der Reformerkosten sind. Sie sind daher hier bei der Optimierung mit 0 € angesetzt worden. Die Mengen an Ethanol und Kühlwasser berechnen sich aus den resultierenden Leistungen der Heizer und Kühler. Tabelle 4.4-5 zeigt die verwendeten Variablen bei der Wärmeintegration.



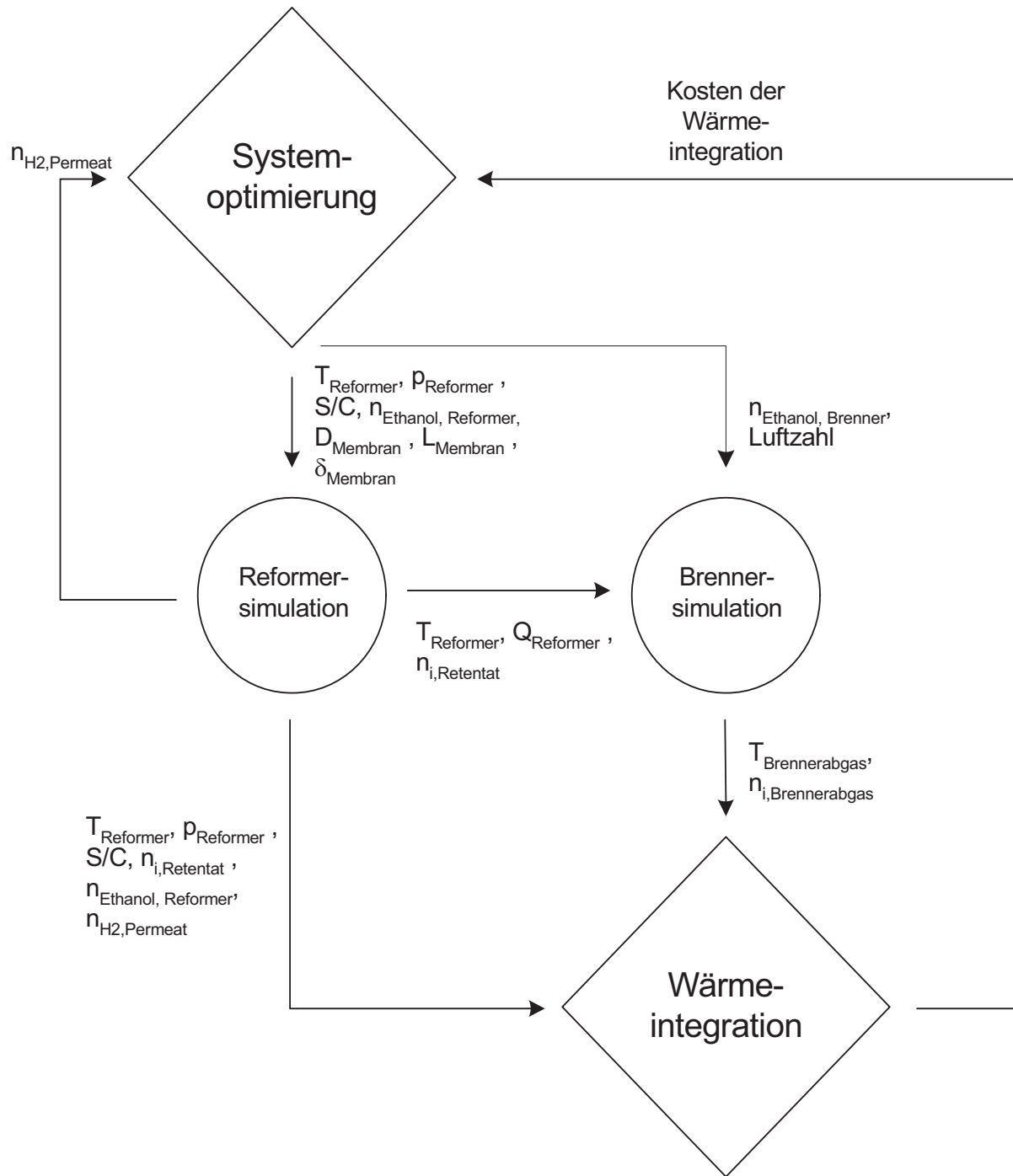


Abb. 4.4-18: Prinzipieller Aufbau des Optimierungsverfahrens

Tabelle 4.4-4: Werte der verwendeten Kostenvariablen

Kostenvariable	Wert
Katalysatorkosten (Edelmetall)	1000 €/l
Katalysatorkosten (Nicht-Edelmetall)	50 €/l
Membrankosten	1000 €/m <sup>2</sup>
Kosten für Feedpumpe	500 €
Kosten für Wärmeintegration	aus Simulation
Zinsfuß (Annuität)	2 %
Abschreibungsdauer (Annuität)	6 Jahre
Satz für Steuern und Versicherung $b$	5 %
Wasserstoffleistung $P_{H_2}$	aus Simulation
Volllaststundenzahl	1000 h/a
Brennstoffkosten des Ethanol $k_B$	1 €/l
Heizwert von Ethanol $H_u$	5,894 kWh/l
Reformerwirkungsgrad des Reformers	aus Simulation

Tabelle 4.4-5: Kostenvariablen der Wärmeintegrationsanalyse

Kostenvariable	Wert
Kosten für interne Wärmeübertrager	0 €/m <sup>2</sup> a
Kosten für Heizer	270 €/m <sup>2</sup> a
Kosten für Kühler	90 €/m <sup>2</sup> a
Kosten für Ethanol	$k_B \tau / H_u$
Kosten für Kühlwasser	20 €/kW a
Temperatur des Heizers (heiße Seite)	$T_{\text{Reformer}} + 10 \text{ K}$
Temperatur des Brennerabgases	120 °C
Brennstoffzellentemperatur*	80 °C
Kühlwassereintrittstemperatur	20 °C
Kühlwasseraustrittstemperatur	50 °C
Wärmeübergangskoeffizienten (Heizer, Kühler, interne minimal erlaubte Temperaturdifferenz)	800 W/m <sup>2</sup> K 5 K

\*Kühlung der Brennstoffzelle wurde nicht immer bei der Wärmeintegration berücksichtigt.

Der Reformerwirkungsgrad wird berechnet nach

$$\eta_{\text{Reformer}} = \frac{P_{H_2, \text{Permeat}} - \frac{P_{\text{Pumpe}}}{\eta_{\text{Pumpe}} \eta_{\text{Brennstoffzelle}}}}{P_{\text{Ethanol, Reformer}} + P_{\text{Ethanol, Brenner}} + P_{\text{Ethanol, Wärmeintegration}}}$$

und die Pumpenleistung wurde unter Berücksichtigung des verwendeten Feedvolumenstroms und der Druckdifferenz zwischen Reformer- und Umgebung mit

$$P_{\text{Pumpe}} = \dot{V}_{\text{Feed}} \Delta p$$

bestimmt. Der Pumpenwirkungsgrad wurde mit 70 % berücksichtigt, für den Brennstoffzellenwirkungsgrad wurde ein Wert von 50 % angenommen. Die Wasserstoff- und Ethanolleistungen wurden mittels der aus der Simulation stammenden jeweiligen Molenströme und den Heizwerten der Stoffe ermittelt.

In den Optimierungsrechnungen wurde das einfache, eindimensionale, isotherme Reformmodell mit den in Tabelle 4.4-6 aufgeführten Betriebsparametern verwendet. Der Reformdruck und die Reformertemperatur, sowie das S/C-Verhältnis wurden entsprechend gewählt, da die Untersuchungen durch die Fst. 2 ZBT zur Auswahl eines Katalysators führte, welcher bei diesen Bedingungen einen ausreichenden und stabilen Ethanolumsatz zeigte, allerdings die Methanbildung nicht unterdrücken kann. Die Berücksichtigung der Membrandegradation bei Temperaturen oberhalb von 450 °C (siehe AS 4) wurde nicht berücksichtigt, da sie für den Nachweis der Verwendbarkeit des Optimierungsprogramms unerheblich ist. In den folgenden Simulationen wurde darüber hinaus die Brennstoffzellenkühlung zunächst nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.4-6: Bei der Optimierung verwendete Betriebsparameter

Betriebsparameter	Wert
Methanbildung	berücksichtigt
Reformertemperatur	600 °C
Reformdruck	6 bar
S/C*	3
flüssiger Ethanol-Feedvolumenstrom	wird variiert (0-12 kW; Optimierungsparameter)
flüssiger Ethanol-Brennervolumenstrom	wird variiert (0-5 kW; Optimierungsparameter)
Membrandicke	wird variiert (2-20 µm; manuell)
Membranrohrdurchmesser	wird variiert (60,5-120 mm; Optimierungsparameter)
Membranlänge	wird variiert (0-300 mm; Optimierungsparameter)
Ringspaltinnen-/Brennerrohräußendurchmesser	60,3 mm

\*S/C: Verhältnis von H<sub>2</sub>O zu Kohlenstoff (im Brennstoff Ethanol)

Der durch die Fst. 2 ausgewählte Katalysator ist ein Edelmetallkatalysator und besitzt daher mit 1000 €/l einen sehr hohen Preis verglichen mit Standard-Nickelkatalysatoren für die Reformierung (50 €/l). Daher wurden Optimierungsrechnungen durchgeführt, welche den Einfluss der Katalysatorkosten auf die H<sub>2</sub>-Erzeugungskosten und das Reaktordesign verdeutlichen sollen. Diese Rechnungen sind besonders von Bedeutung in Bezug auf die Untersuchung des Optimierungs- und Kosteneinsparungspotentials des Membranreformers im Vergleich mit einem konventionellen Reformersystem, in welchem in der Regel Nickelkatalysatoren zum Einsatz kommen.

Zusätzlich zur Variation des Katalysatorpreises wird die Membrandicke in den Optimierungsrechnungen verändert. Eine möglichst geringe Membrandicke (< 10 µm) ist dabei wünschenswert, um den H<sub>2</sub>-Fluss zu erhöhen und die notwendige Membranfläche zu verringern, allerdings liegen die realisierbaren Membrandicken in diesem Vorhaben zunächst bei etwa 20 µm bis 50 µm, vorgegeben durch die Fst. 1. Angestrebt werden langfristig aber deutlich kleinere Membrandicken von etwa 2 µm, um die Materialkosten der Palladium bzw. Palladium/Silber-Membran möglichst gering zu halten. Die Auswirkungen der Membrandicke auf das Reformersystem und die zu erwartenden Kosten werden ebenfalls untersucht.

Abb. 4.4-19 zeigt demnach auch, dass erwartungsgemäß die H<sub>2</sub>-Erzeugungskosten mit größer werdender Membrandicke deutlich ansteigen. Die Kosten erhöhen sich von 0,32 €/kWh Wasserstoff bei 2 µm Membrandicke auf 0,90 €/kWh Wasserstoff 20 µm. Bis zu einer Membrandicke von 6 µm entfällt der größte Anteil an den Gesamtkosten auf das Ethanol. Ab etwa

15  $\mu\text{m}$  sind die spezifischen Kosten für die Pumpe größer als für das Ethanol, was vor allem den stark ansteigenden Pumpenkosten zuzuschreiben ist. Während die Ethanolkosten von 0,227 €/kWh  $\text{H}_2$  moderat auf 0,300 €/kWh  $\text{H}_2$  steigen, erhöhen sich die Kosten für die Pumpe von 0,064 €/kWh Wasserstoff auf 0,444 €/kWh Wasserstoff. Der starke Anstieg der Gesamtkosten wird vor allem durch den Anstieg der Investitionskosten verursacht. Während die Kosten für die Wärmeintegration in allen Fällen sehr gering sind, steigen die Kosten für die Pumpe, den Katalysator und die Membran sehr stark an, wobei die Kosten für die Pumpe dominierend sind. Bemerkenswert ist, dass der Anteil der Membrankosten im Vergleich zum Anteil der Kosten für den Katalysator und die Pumpe gering ist und maximal 6 % der Gesamtkosten ausmacht.

Der deutliche Anstieg der Investitionskosten ist vor allem auf die deutliche Abnahme der abgeschiedenen Wasserstoffleistung zurückzuführen, wie in Abb. 4.4-20 zu sehen ist. Während mit einer 2  $\mu\text{m}$  dicken Membran noch 1,8 kW Wasserstoff abgeschieden werden, sind es bei 20  $\mu\text{m}$  gerade noch 260 W. Der Wirkungsgrad der optimierten Systeme fällt ebenfalls deutlich ab. Bei einer Membrandicke von 2  $\mu\text{m}$  beträgt der Wirkungsgrad noch 75,0 % und fällt dann auf 56,5 % bei 20  $\mu\text{m}$  ab.

Bei geringen Membrandicken ist die abgeschiedene Wasserstoffleistung so groß, dass die Investitionskosten, welche dann nur 30 % der Gesamtkosten betragen, nur noch einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Optimierung haben. Als Konsequenz daraus erfolgt die Gesamtkostenreduktion über eine Verringerung der Brennstoffkosten durch Verbesserung des Wirkungsgrades. Um die Investitionskosten mit zunehmender Membrandicke zu begrenzen, nimmt der Optimierungsalgorithmus einen niedrigeren Wirkungsgrad zu Gunsten der abgeschiedenen  $\text{H}_2$ -Menge in Kauf.

Wird unter den angenommenen Betriebsbedingungen ein Katalysator mit Kosten von 1000 Euro/l verwendet werden, liegt die resultierende  $\text{H}_2$ -Leistung des optimierten Systems unterhalb von 3 kW. Aufgrund der hohen Katalysatorkosten ist das Optimierungsverfahren dann bestrebt, das Reaktorvolumen zu minimieren. Während die Reaktorlänge mit 300 mm in allen simulierten Fällen die in der Optimierung maximal zulässige Länge besitzt, reduzierte der Algorithmus das Reaktorvolumen deutlich von 0,19 l auf 0,10 l. Der Membrandurchmesser verringert sich von 66,7 mm auf 63,9 mm, wie Abb. 4.4-21 zeigt.

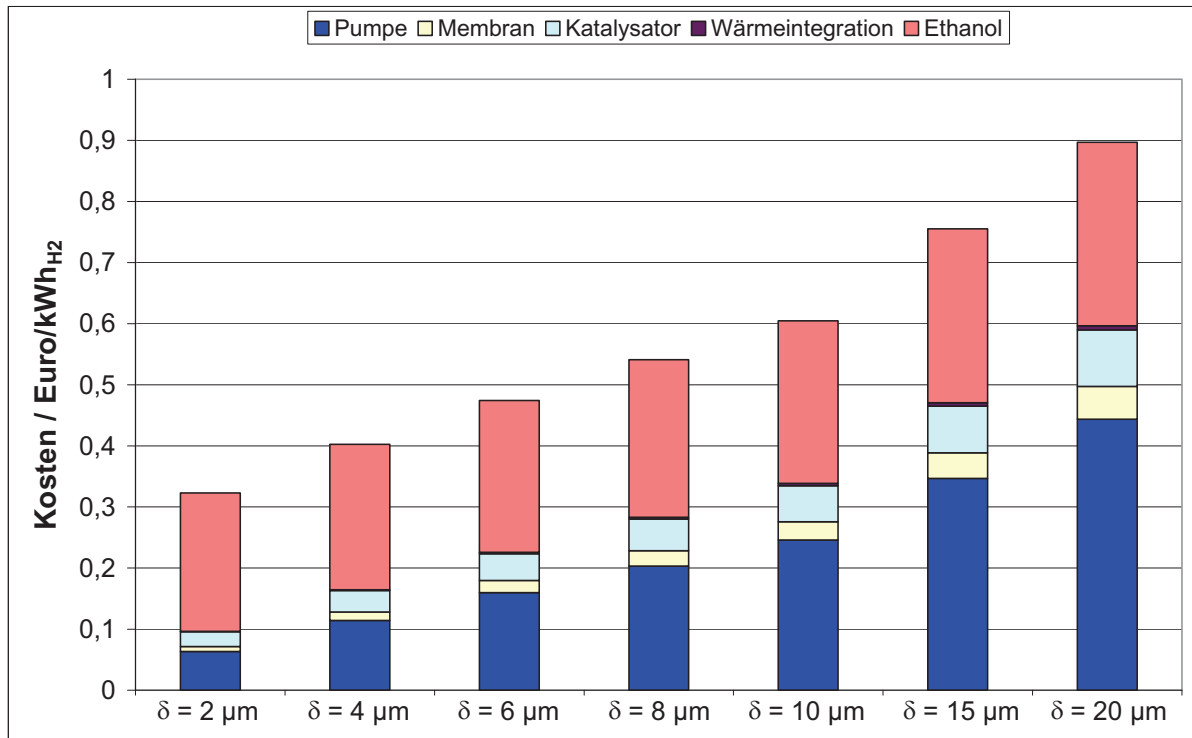


Abb. 4.4-19: Kosten der optimierten Membranreformersysteme bei Verwendung eines Edelmetallkatalysators in Abhängigkeit der Membrandicke

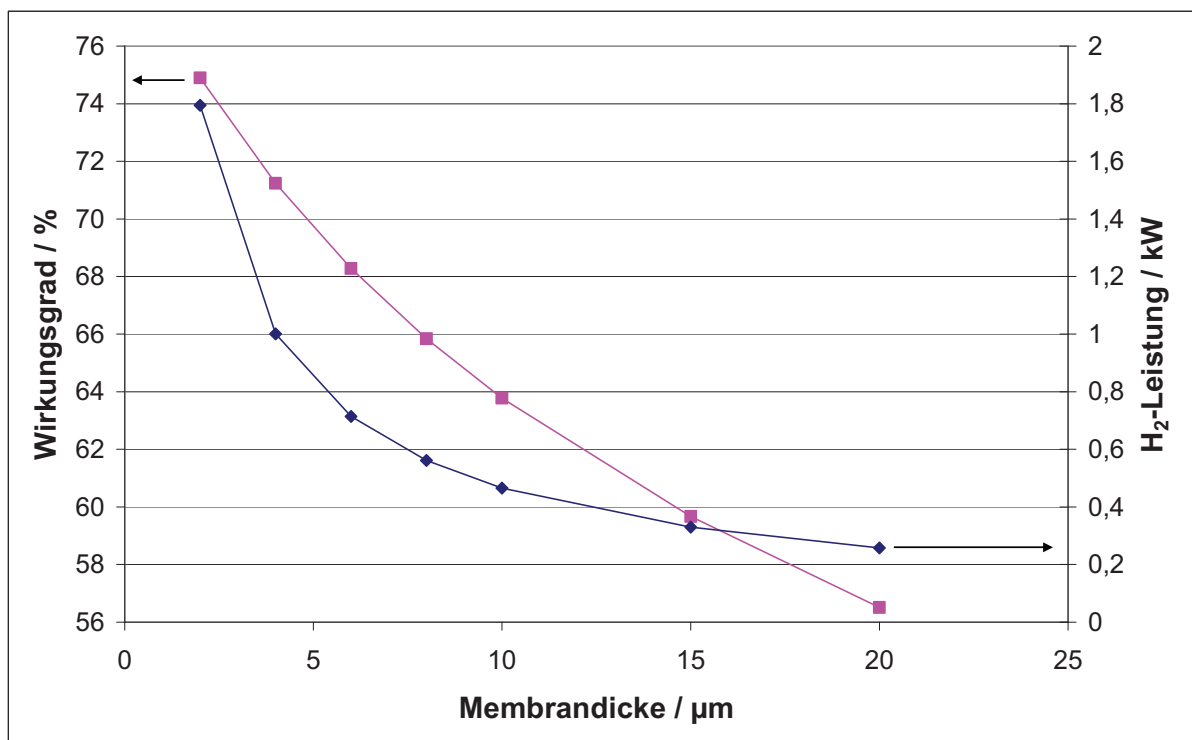


Abb. 4.4-20: Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Leistung und des Wirkungsgrads der optimierten Membranreformersysteme in Abhängigkeit von der Membrandicke



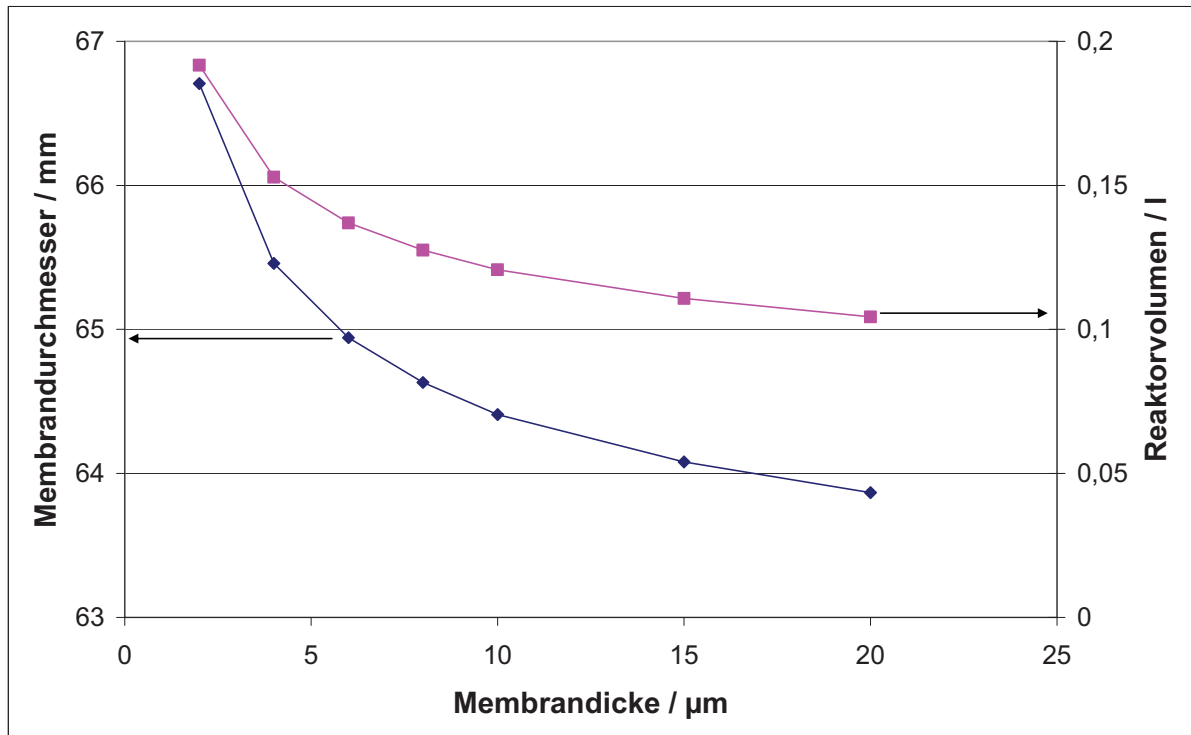


Abb. 4.4-21: Abhängigkeit des Membrandurchmessers und des Reaktorvolumens der optimierten Membranreformer von der Membrandicke

Neben der Auslegung des eigentlichen Membranreformers war die Optimierung des gesamten Reformersystems einschließlich Brennstoffzelle Ziel der Entwicklung des Optimierungsalgorithmus. In Abb. 4.4-22 ist das Ergebnis der Optimierung des Systems mit einer Membrandicke von  $2\ \mu\text{m}$  hinsichtlich der Wärmeverschaltung zu sehen. Das Ethanol-Wasser-Gemisch wird dem System bei Umgebungstemperatur (bei  $20\ \text{°C}$ ) zugeführt und anschließend mit Hilfe von drei internen Wärmeübertragern auf die Reformertemperatur von  $600\ \text{C}$  erhitzt. Zwei dieser Wärmeübertrager werden auf der warmen Seite mit dem Brennerabgas betrieben.

Der Brenner wird dabei ausschließlich mit dem des Membranreformers betrieben. Die Zugabe von zusätzlichem Ethanol für den Brenner ist nicht notwendig. Das Abgas verlässt den Brenner mit  $984\ \text{°C}$  und wird dem ersten Wärmeübertrager zugeführt, welcher das Ethanol-Wasser-Gemisch auf die Reformertemperatur vorwärmt. Das Abgas verlässt diesen Wärmeübertrager mit  $169\ \text{°C}$ , um anschließend das flüssige Ethanol-Wasser-Feedgemisch von  $20\ \text{°C}$  auf  $60\ \text{°C}$  vorzuwärmen. Das Brennerabgas kann so durch interne Wärmeübertragung vollständig auf die definierte Zieltemperatur von  $120\ \text{°C}$  abgekühlt werden. Um das flüssige Ethanol-Wasser-Feedgemisch weiter auf Siedetemperatur zu erwärmen, wird ein Teil der Permeatwärme genutzt. Dabei werden  $86\ \text{W}$  der zur Verfügung stehenden  $114\ \text{W}$  genutzt und das Permeat von Reformertemperatur auf  $107\ \text{°C}$  abgekühlt. Die restliche Wärme wird über einen externen Kühler abgeführt, so dass das Permeat mit  $80\ \text{°C}$  in die Brennstoffzelle eintreten kann. Abb. 4.4-22 zeigt, dass noch  $28\ \text{W}$  extern abgeführt werden müssen und nicht zur Vorwärmung des Feedgemisches verwendet werden können.

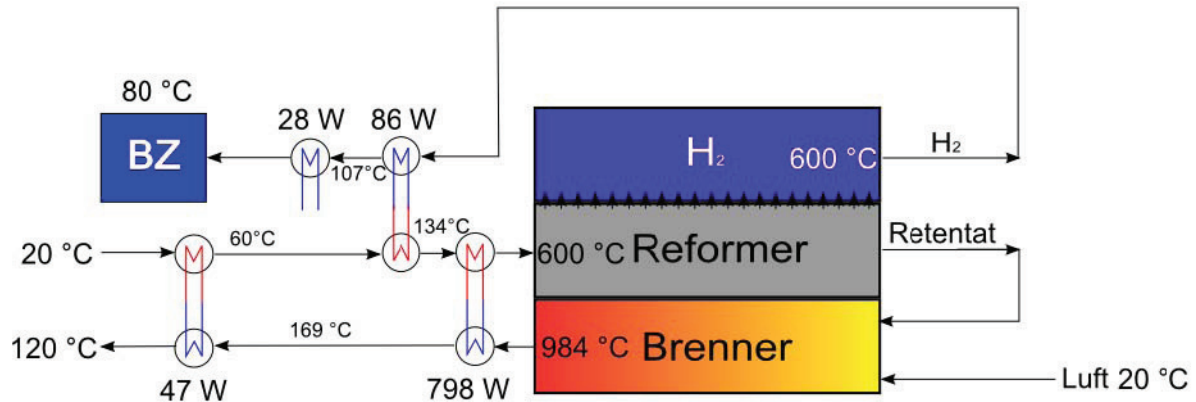


Abb. 4.4-22: Schema der optimierten Wärmeverschlusung des Membranreformers

Das Ergebnis zeigt darüber hinaus, dass offenbar bei diesem System ein hoher Optimierungsbedarf durch die Investitionskosten verursacht wird. Der Optimierungsalgorithmus versucht daher, diese Kosten durch Erhöhung des Permeatflusses zu verringern, was durch Vergrößerung des Feedstroms zu Lasten des Wirkungsgrades erreicht wird. Die Erhöhung des Feedstroms zieht einen vergrößerten Wärmebedarf für die Vorwärmung nach sich. Allerdings erhöhen sich auch die Temperatur und der Wärmekapazitätsstrom des Brennerabgases durch den vergrößerten Anteil brennbarer Gase im Retentat. Der größere Feedstrom resultiert aber auch in einer größeren produzierten Wasserstoffmenge und damit einem höheren Wasserstoffpartialdruck. Dadurch kann der  $H_2$ -Permeatfluss erhöht und die notwendige Membranfläche reduziert werden, was sich positiv auf die Investitionskosten auswirkt. Die Erhöhung des Feedstroms kann jedoch aber nur dann zu einer Verringerung der Gesamtkosten führen, wenn die Brennstoffkosten dadurch nur geringfügig steigen.

In Abb. 4.4-23 sind die Ein- und Auslasstemperaturen der an der Wärmeintegration beteiligten Stoffströme über der zur Verfügung stehenden bzw. benötigten Wärmemenge aufgetragen. Die resultierenden Wärmestromprofile wurden hintereinander angeordnet, so dass sich die insgesamt benötigte bzw. zur Verfügung stehende Wärme ablesen lässt. Aus dem Vergleich der resultierenden Gesamtwärmemengen ist zu sehen, dass die warmen Ströme 28 W überschüssige Wärme besitzen, welche an die Umgebung abgeführt werden müssen (s. auch Abb. 4.4-22). Durch die Teilung des Feedgemisches in Flüssigkeit, verdampfendes Gemisch und Dampf kann es im Bereich der Siedetemperatur des Gemisches zu einer deutlichen Annäherung der Brennerabgastemperatur und der Feedtemperatur kommen, wohingegen ein deutlicher Unterschied in den Temperaturen des Permeats und des flüssigen Feedgemisches besteht.

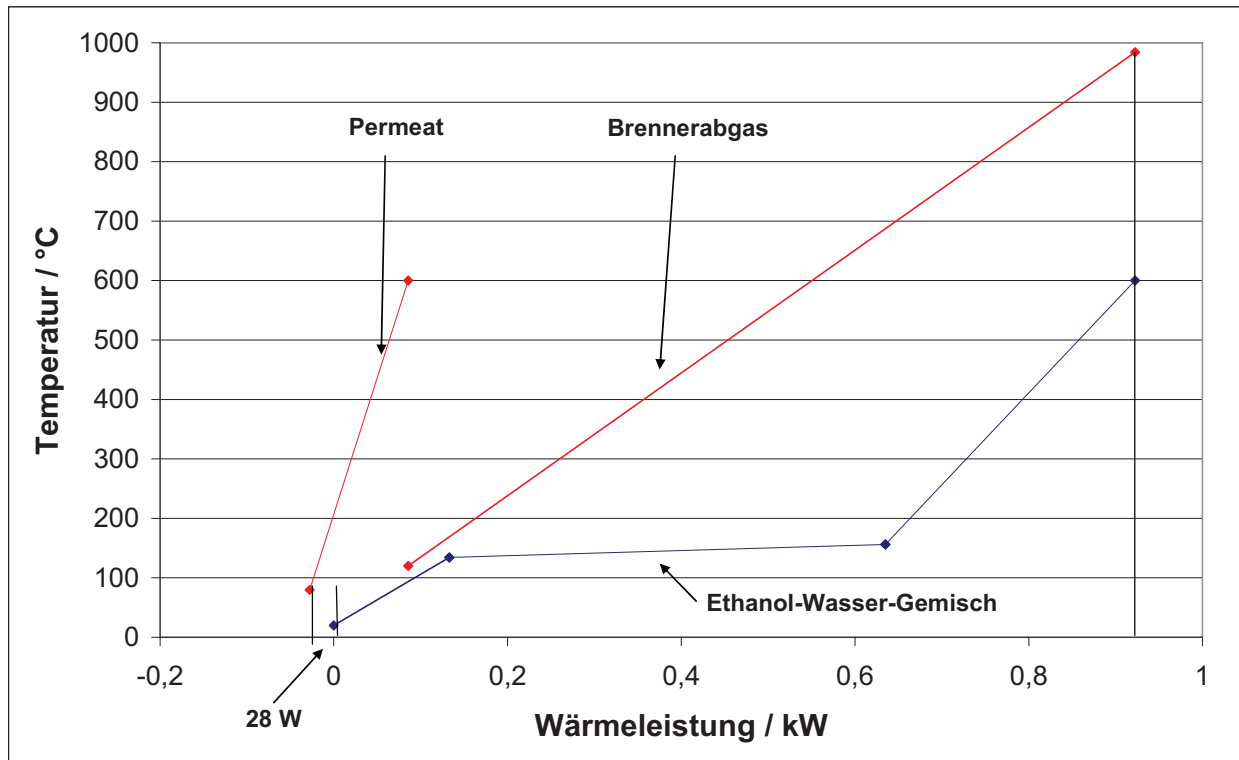


Abb. 4.4-23: Wärmestromprofile der an der Wärmeintegration beteiligten Stoffströme

Die Wärmestromprofile der von der Optimierung ausgewählten internen Wärmeübertrager sind in Abb. 4.4-24 dargestellt. Wie schon in Abb. 4.4-22 zu sehen war, wird das flüssige Ethanol-Wasser-Feedgemisch zunächst im WÜ 1 mit dem Brennerabgas vorgewärmt, um anschließend mit dem Permeat auf die Verdampfungstemperatur erhitzt zu werden. Die anschließende Verdampfung und Überhitzung geschieht dann wiederum mit dem Brennerabgas.

Diese Konfiguration bietet vor allem den Vorteil einer größeren treibenden Temperaturdifferenz zwischen dem Brennerabgas und dem flüssigen Feedgemisch, was zu einer geringeren Wärmeübertragerfläche führt. In Bezug auf die insgesamt übertragene Wärme und die im Permeat vorhandene überschüssige Wärme ist diese Konfiguration in Bezug auf die Kosten ebenso optimal wie die Verwendung von nur zwei Wärmeübertragern zur Vorwärmung des flüssigen Feeds mit dem Permeat und der anschließenden Wärmeübertragung zwischen Brennerabgas und Feed. Die Bevorzugung des Systems mit drei internen Wärmeübertragern ist somit zufällig, da beide Konfigurationen aufgrund der nicht berücksichtigten Kosten für die internen Wärmeübertrager dieselben Gesamtkosten verursachen.

In Abb. 4.4-25 ist dargestellt, dass bei Verwendung eines Standard-Katalysators mit Kosten von 50 €/l die Kosten deutlich sinken und abhängig von der Membrandicke zwischen 0,28 €/kWh Wasserstoff und 0,61 €/kWh Wasserstoff liegen, wobei der Unterschied bei 2 µm Membrandicke mit 0,04 €/kWh H<sub>2</sub> geringer ausfällt als bei 20 µm mit etwa 0,3 €/kWh H<sub>2</sub>. Den größten Anteil an den Kosten besitzt das Ethanol, gefolgt von den Kosten für die Pumpe. Die Kosten für den Katalysator und die Membran sind in etwa gleich groß.

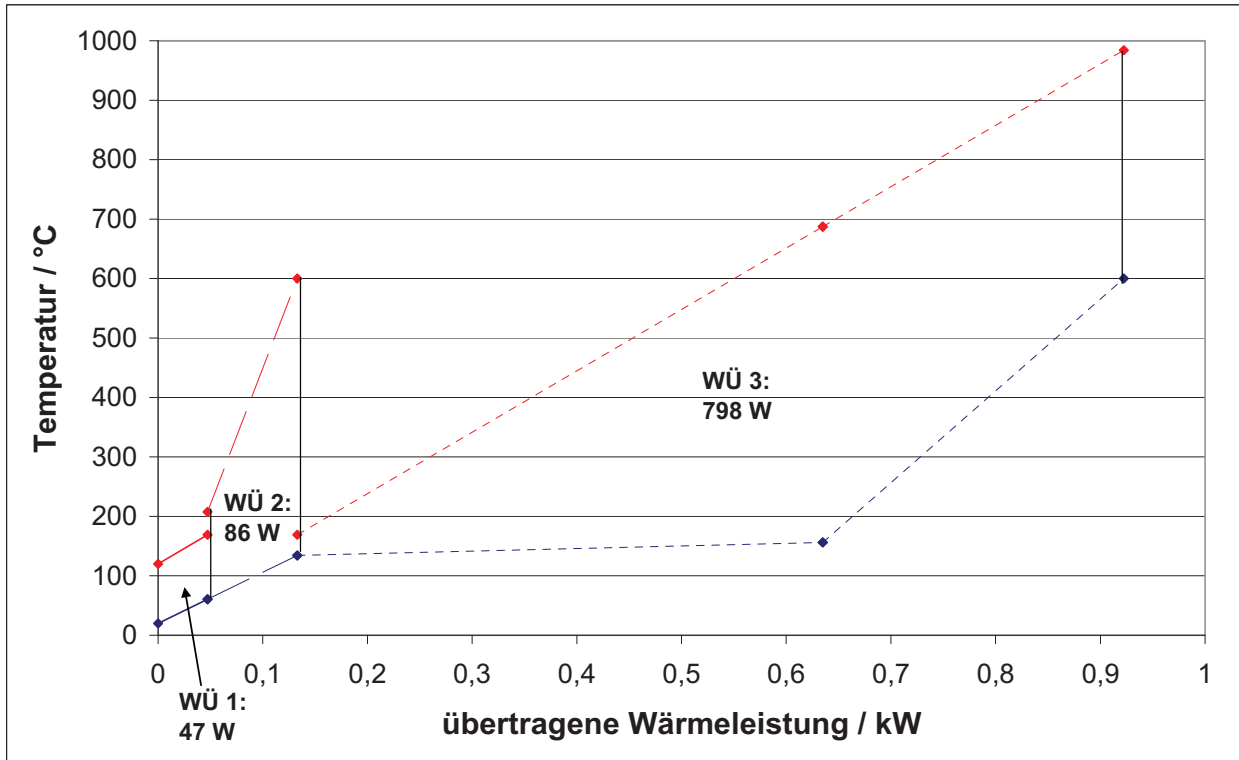


Abb. 4.4-24: Wärmestromprofile in den von der Optimierung gewählten internen Wärmeübertragern des Membranreformersystems

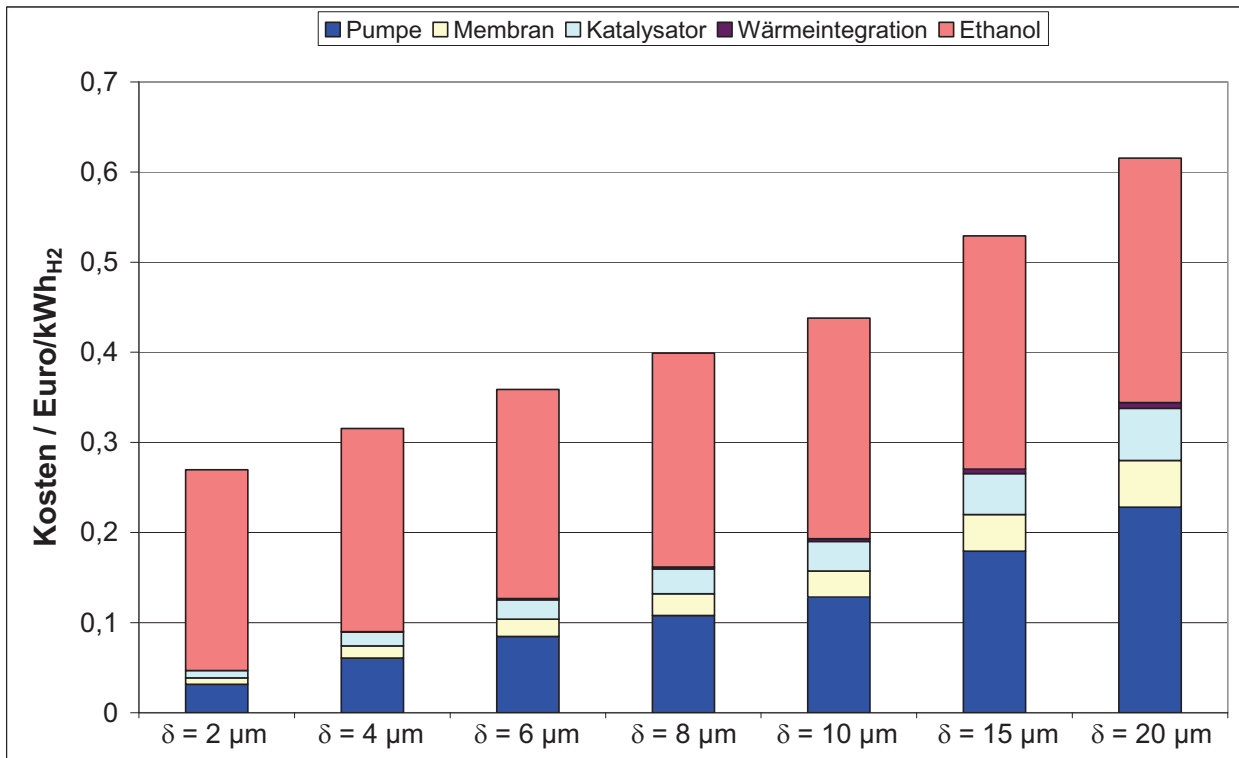


Abb. 4.4-25: Kosten der optimierten Membranreformersysteme bei Verwendung eines Standardkatalysators in Abhängigkeit der Membrandicke

Abb. 4.4-26 zeigt die Abhängigkeit der abgeschiedenen Wasserstoffleistung und des Reformerswirkungsgrads von der Membrandicke bei Verwendung eines preisgünstigen Standard-

Katalysators. Im Vergleich zu Abb. 4.4-20 sind die Wirkungsgrade bei größeren Membrandicken höher, allerdings bei einer Membrandicke von 2  $\mu\text{m}$  mit ungefähr 76 % wiederum annähernd gleich. Die abgeschiedene  $\text{H}_2$ -Leistung ist jedoch beträchtlich größer und bei 2  $\mu\text{m}$  Membrandicke mit 3,6 kW auch doppelt so hoch. Ursache hierfür ist die größere Freiheit der Optimierung hinsichtlich der Reaktorgröße. Die geringeren Katalysatorkosten ermöglichen es dem Algorithmus größere Abmessungen auch hinsichtlich des Membrandurchmessers zu wählen.

Ein besonderes Augenmerk sei an dieser Stelle auf die Wärmeintegration gelegt. Wie in Abb. 4.4-27 dargestellt, kann die in den Produktströmen vorliegende Überschusswärme vollständig auf die aufzuheizenden Eduktströme übertragen werden. In der Detail-Ansicht Abb. 4.4-28 zu Abb. 4.4-27 ist zu erkennen, dass die Wärmeintegrationsanalyse dabei scheinbar die in Tabelle 1.5 aufgeführte Vorgabe der minimalen Temperaturdifferenz von 5 K verletzt, indem sie das Brennerabgas am Auslass bis auf 1,5 K an das flüssige Ethanol-Wasser-Gemisch annähert. Allerdings nimmt der Optimierungsalgorithmus an dieser Stelle eine Teilung des Brennerabgases vor. Diese Teilung wird an der Stelle vorgenommen, an der das Brennerabgas 5 K wärmer ist, als das Ethanol-Wasser-Gemisch (Pinch auf der Siedelinie der Flüssigkeit). Die Restwärme des Brennerabgases wird am Eintritt des Ethanol-Wasser-Gemisches in den Reformier dazu genutzt, dieses leicht vorzuwärmen. Die vorgewärmte Flüssigkeit wird dann vom Permeat bis auf die Siedelinie aufgeheizt. Die Bedingung der minimalen Temperaturdifferenz von 5 K in den internen Wärmeübertragern wird somit nicht verletzt.

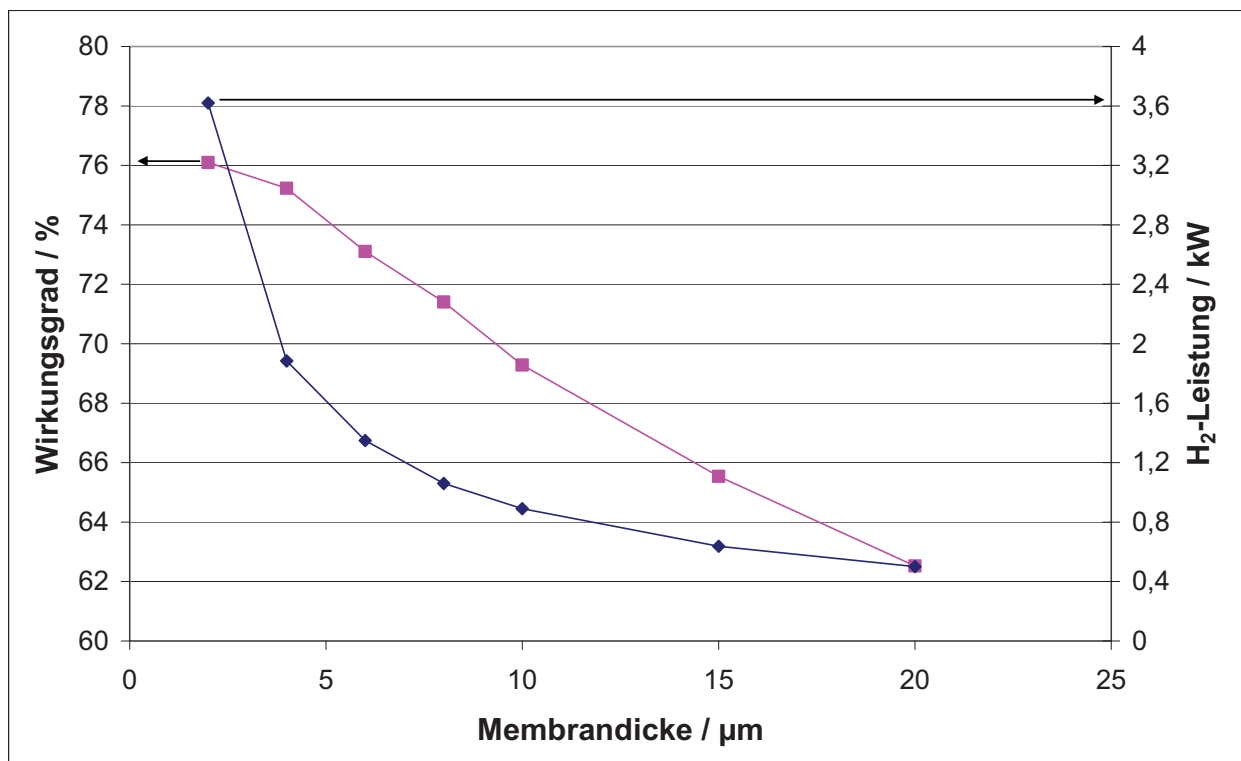


Abb. 4.4-26: Abhängigkeit der  $\text{H}_2$ -Leistung und des Wirkungsgrads der optimierten Membranreformersysteme von der Membrandicke



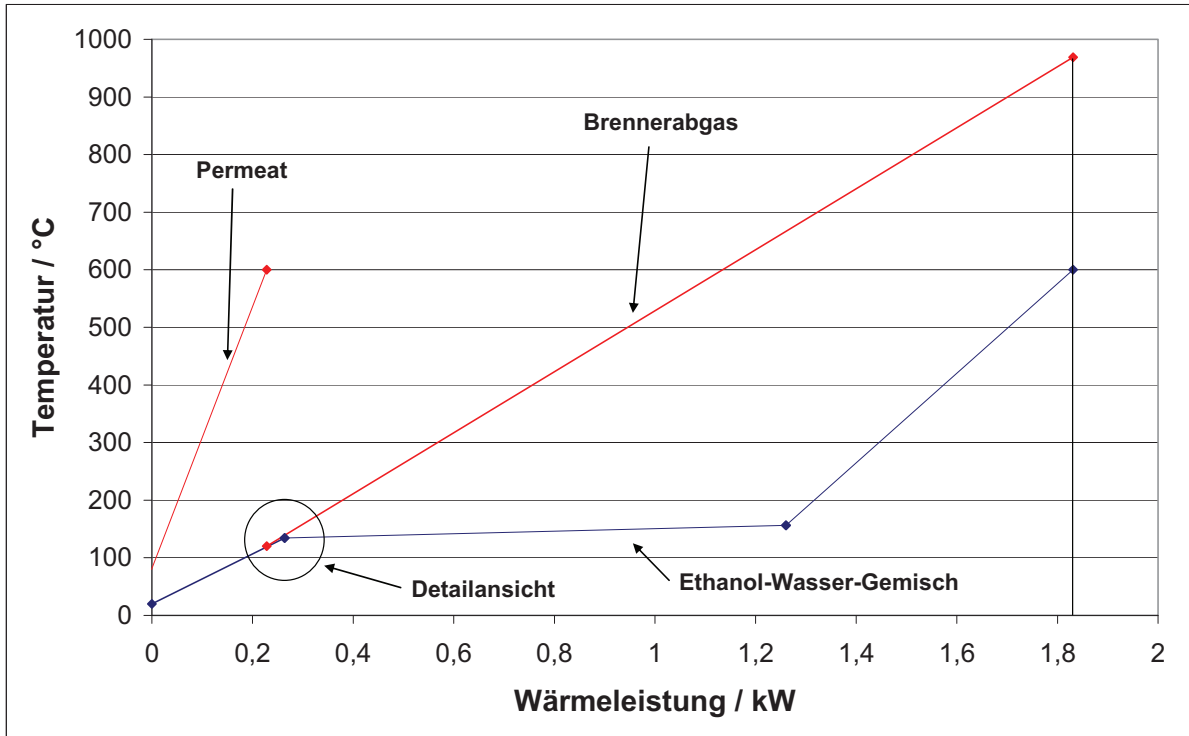


Abb. 4.4-27: Wärmestromprofile der an der Wärmeintegration beteiligten Stoffströme für ein Membranreformersystem mit Standard-Katalysator

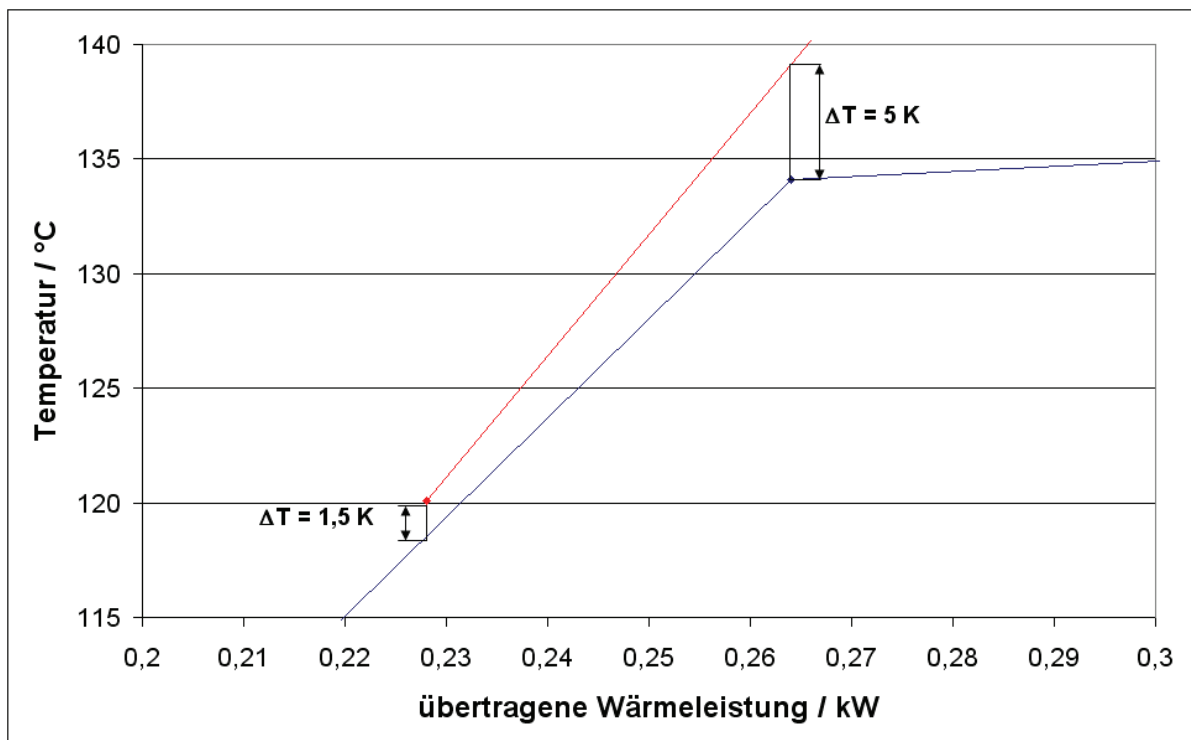


Abb. 4.4-28: Detailansicht zu Abb. 4.4-27

Die Berechnungen zeigen, dass der entwickelte Optimierungsalgorithmus dazu in der Lage ist, anhand einer festgelegten Kostenfunktion einen (Membran)-Reformer eigenständig aus-

zulegen und zu optimieren. Die Optimierungsergebnisse zeigen, dass bei hohen Katalysatorkosten geringe Reaktorvolumina und damit geringe abgeschiedene Wasserstoffleistungen bevorzugt werden, wohingegen bei reduzierten Katalysatorkosten die Kosten für das Membranreformersystem deutlich gesenkt werden können. Bei Einsatz einer sehr dünnen Membran fällt der Kostenvorteil allerdings geringer aus. Der bestimmende Kostenfaktor ist in allen Fällen nicht die Membran, sondern das Ethanol. Der entwickelte Optimierungsalgorithmus kann beliebig erweitert werden (z.B. um eine Brennstoffzellensimulation und zusätzliche physikalische Effekte im Reformier, wie etwa ein nicht-isothermer Betrieb). Allerdings wird der erforderliche Rechenaufwand dadurch deutlich erheblich gesteigert.

## 4.5. Membrancharakterisierung

Ein bereits bei Fst. 3 (UDE) vorhandener Teststand für die Vermessung von wasserstoffselektiven Membranen wurde an die Erfordernisse des vorliegenden Forschungsvorhabens hinsichtlich Gasdosierung, Größe der Testzelle etc. umgebaut und angepasst. Nach der erfolgreichen Herstellung von dichten Membranproben durch die Fst. 1 (fem) wurden die Proben hinsichtlich ihrer Permeabilität untersucht und mit Literaturdaten verglichen.

### 4.5.1. Permeationsmessungen an Membranproben

Der bei der Fst. 3 vorhandene Permeationsteststand musste für die Vermessung der bei der Fst. 1 hergestellten Membranen umgebaut werden. Dabei lag der Schwerpunkt der Anpassung zunächst bei der Auswahl und dem Einbau einer geeigneten Messzelle, welche dazu in der Lage sein musste, die hergestellten Membranproben aufzunehmen und Primär- und Sekundärseite zuverlässig gegeneinander abzudichten. In Absprache mit der Fst. 1 wurde für die Proben ein Dichtsystem der Firma Swagelok (VCR) gewählt, das für Temperaturen bis etwa 500 °C und Drücke bis zu 200 bar geeignet ist und in Abb. 4.5-1 dargestellt ist.



Abb. 4.5-1: VCR-Verschraubung mit Membranprobe

Nach dem der Permeationsteststand auf die vereinbarte Probengröße und das Dichtsystem (Swagelok VCR) und die damit zu erwartenden kleinen Permeationsraten der Membrantestzellen umgebaut war, wurden verschiedene von der Fst. 1 hergestellte Membranproben vermessen. Dabei wurde reiner Wasserstoff (99,999 %) als Feedgas, so dass nur eine Bestimmung der Permeabilität, nicht aber der Selektivität der Membran möglich war. Es ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass dichte Metallmembranen (ohne Rissbildung) aus Palladium bzw. Palladium/Silber-Legierungen nur für Wasserstoff durchlässig und damit ohnehin ideal selektiv sind. Die Proben wurden während der Messungen auf der Feedseite zunächst lediglich mit 1,5 bar beaufschlagt, während der Druck auf der Permeatseite etwa dem Umgebungsdruck entsprach. Auf eine Erhöhung des Feeddrucks wurde verzichtet, um eine mechanische Überlastung oder eine starke Durchwölbung der Membranproben zu verhindern, welche zu einer Undichtigkeit und damit zu einer Verfälschung der Messergebnisse geführt hätte. Das Prinzipschema des Teststandes und ein Foto der Anlage sind in Abb. 4.5-2 und in Abb. 4.5-3 zu sehen.

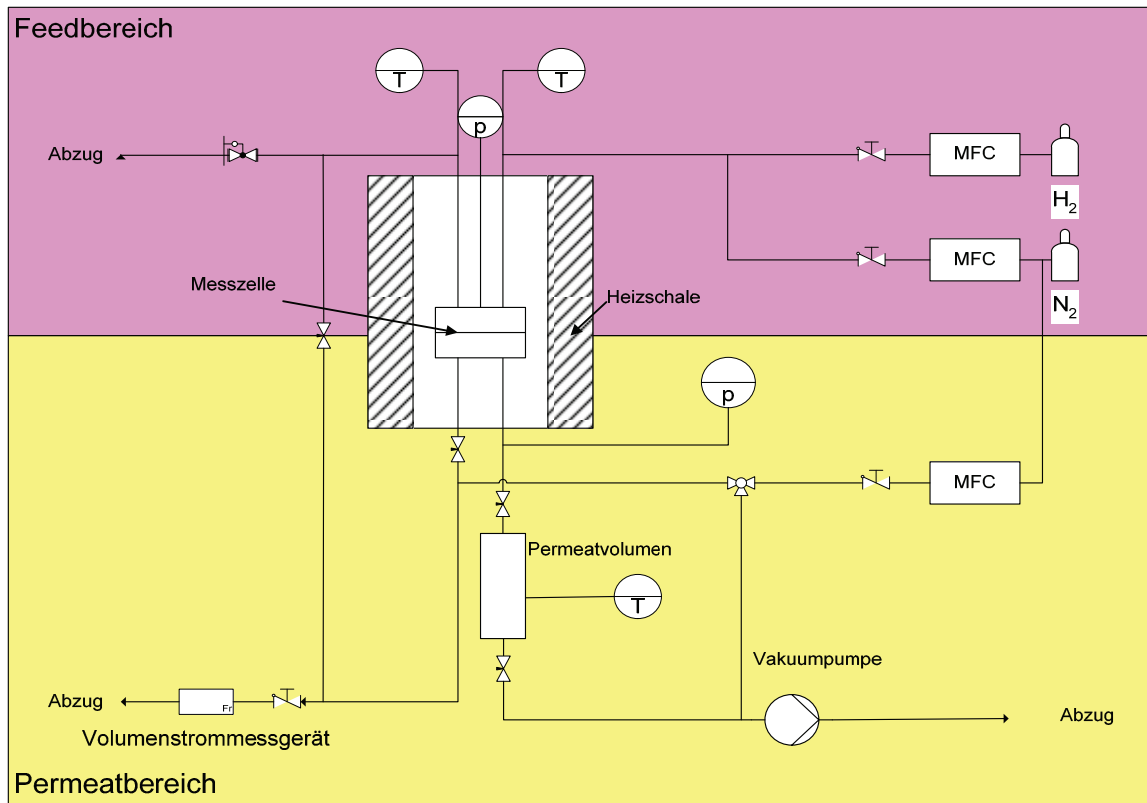


Abb. 4.5-2: Anlagenschema des Permeationsteststands

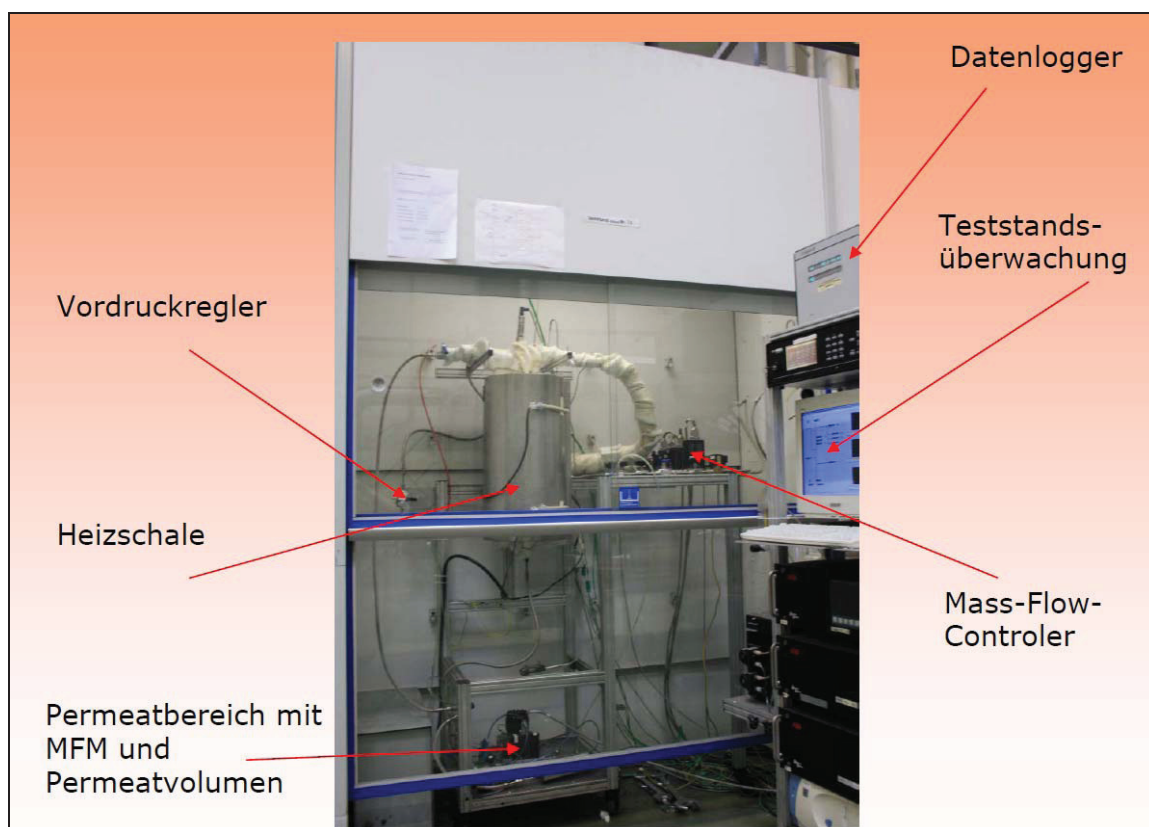


Abb. 4.5-3: Foto des Permeationsteststands im Labor der Fst. 3

Die realisierten Membrantemperaturen lagen zwischen 300 °C und 500 °C. Die H<sub>2</sub>-Flüsse wurden mittels der Druckanstiegsmethode in einem bekannten Permeatvolumen gemessen. Dabei wird der durch die Membran permeierende Wasserstoff in einem geschlossenen Behälter aufgefangen, so dass ein Druckanstieg entsteht, der proportional zum Wasserstoff-Fluss ist. In der folgenden Abb. 4.5-4 sind die gemessenen Permeabilitäten der drei von der Fst. 1 hergestellten Membranproben ML#192, ML#199 und ML#201 im Vergleich zu Literaturdaten dargestellt.

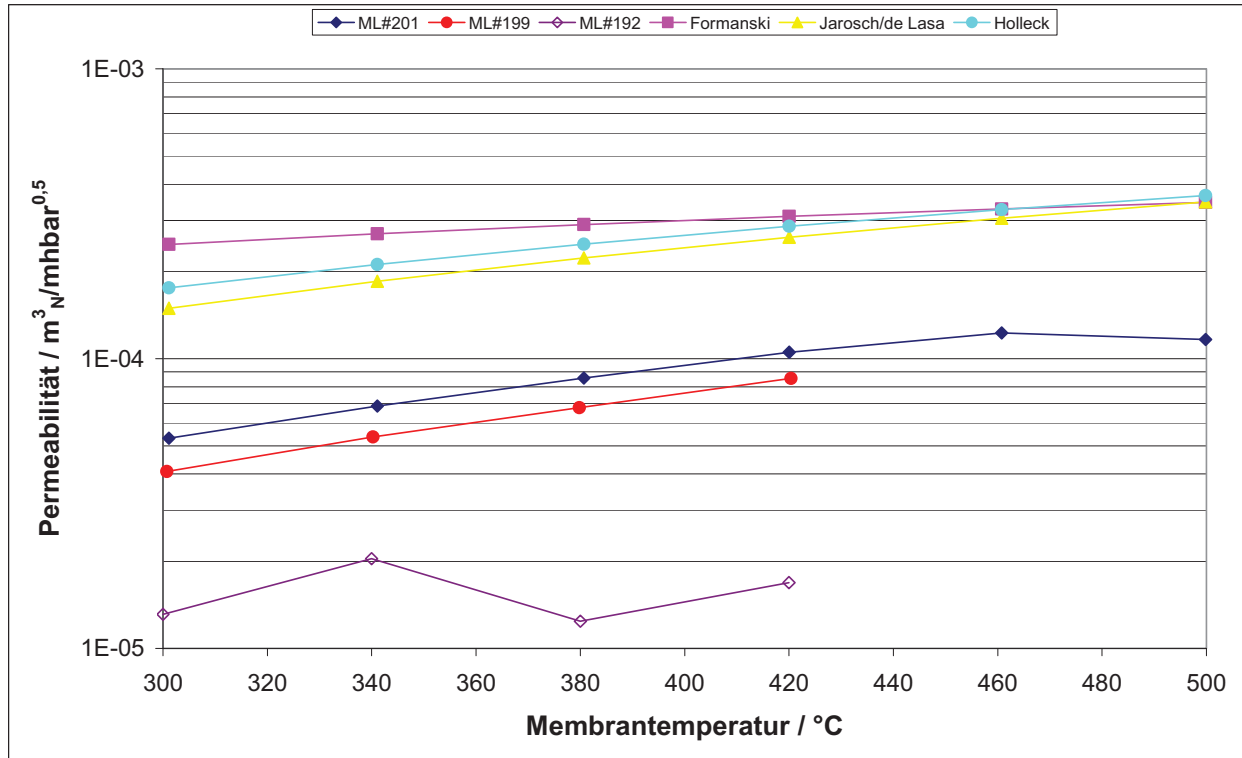


Abb. 4.5-4: H<sub>2</sub>-Permeabilitäten der Membranproben im Vergleich mit Literaturdaten

Zunächst wurde eine Palladium-Silber-Membran (ML#192) mit der Zusammensetzung Pd75Ag25 zwischen 300 °C und 420 °C vermessen. Es ist zu erkennen, dass die H<sub>2</sub>-Permeabilitäten dieser Probe lediglich zwischen  $1 \times 10^{-5}$  und etwa  $2 \times 10^{-5} \text{ m}_N^3/\text{m h bar}^{0.5}$  liegen. Im direkten Vergleich mit Daten von Formanski [FORM2000], der eine Membran mit gleicher bzw. ähnlicher Zusammensetzung (Pd77/Ag23) vermessen hat, zeigt, dass die hier untersuchte Probe ML#192 eine um über eine Größenordnung geringere Permeabilität aufweist und zugleich nicht den typischen kontinuierlichen Anstieg der Permeabilität mit steigender Temperatur aufweist. Eine anschließende Analyse der Membranzusammensetzung zeigte, dass innerhalb der Membran Schichten mit erhöhter Silberkonzentration existierten und es darüber hinaus offenbar zur Gefügeumwandlung mit Porenbildung gekommen ist. Die Bereiche mit erhöhter Silberkonzentration weisen eine deutlich geringere H<sub>2</sub>-Permeabilität auf, wodurch sich die insgesamt geringe Permeabilität der Probe erklären lässt.

Aufgrund der inhomogenen Verteilung der Legierungsbestandteile in der Membranprobe ML#192, welche auch durch einen optimierten Anlassprozess nicht beseitigt werden konnte, wurde von den drei beteiligten Forschungsstellen gemeinsam entschieden, Membranproben aus reinem Palladium herzustellen. Zunächst wurde dann die Probe ML#201 mit einer reinen Palladiumschicht von der Fst. 1 hergestellt und bei der Fst. 3 im Permeationsteststand ebenfalls zwischen 300 °C und 500 °C charakterisiert. Diese Probe weist eine deutlich verbesserte Permeabilität mit einem kontinuierlichen Verlauf zwischen 300 °C und 460 °C auf. Die Permeabilität bei 500 °C liegt dabei schon wieder etwas unterhalb des Wertes bei 460 °C.

Vergleicht man die Messwerte mit Literaturdaten von Larosch und de Lasa [JARO2001] und Holleck [HOLL1970] ist zu erkennen, dass die Permeabilität der Probe ML#201 nur etwa 30 – 50 % der Vergleichswerte der Literatur beträgt. Es ist daher zu vermuten, dass diese geringere gemessene Permeabilität durch die innere Struktur der galvanisch hergestellten Membranschicht hervorgerufen wird. Eine anschließende Untersuchung der Probe bei der Fst. 1 (Querschliffaufnahme) zeigte, dass es innerhalb der Membran zu einer Porenbildung kam. Die so durch die Poren entstandenen inneren Oberflächen können die Permeabilität von Membranen negativ beeinflussen, da sie Diffusionswiderstände für die Wasserstoffatome darstellen. Der Abfall der Permeabilität bei den hohen Temperaturen oberhalb von 460 °C sind sehr wahrscheinlich durch intermetallische Diffusion zwischen dem Palladium der Membran und den Metallen an der Oberfläche des Trägergewebes hervorgerufen worden. Die Festlegung einer maximalen Einsatztemperatur der hergestellten Palladium-Membran bei dem gewählten Trägergewebe von etwa 450 °C erscheint daher sinnvoll.

Die Membranprobe ML#199, ebenfalls als reine Palladiumschicht bei der Fst. 1 hergestellt, wurde daher nur zwischen 300 °C und 420 °C vermessen, um die Messungen mit der Probe ML#201 reproduzieren zu können. Die Permeabilität von ML#199 ist zwar etwas geringer als die von ML#201, im Rahmen der durch das Messverfahren (Druckanstiegsmethode) gegebenen Messgenauigkeiten (ca. 10 -15 %) werden die Werte von ML#201 durch ML#199 jedoch gut wiedergegeben. Die folgende Tabelle 4.5-1 fasst die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen noch einmal mit den Vergleichsdaten der Literatur von Formanski, Jarosch und Holleck zusammen.

Tabelle 4.5-1: Eigenschaften der Membranproben und der Vergleichsmembranen

	Material	Membrandicke in $\mu\text{m}$	Permeations- konstante in $\text{m}_\text{N}^3/\text{m h bar}^{0,5}$	Aktivierungs- energie in $\text{kJ/mol}$
ML#192	Pd75Ag25	58	-	-
ML#199	Pd	76	$2,88 \times 10^{-3}$	20,3
ML#201	Pd	88	$2,52 \times 10^{-3}$	18,4
Formanski	Pd77Ag23	7,5	$9,05 \times 10^{-4}$	6,18
Jarosch/de	Pd	244	$4,00 \times 10^{-3}$	15,7
Holleck	Pd	1000	$3,05 \times 10^{-3}$	13,6
Shu	Pd	25	$1,78 \times 10^{-2}$	15,7

In der letzten Zeile der Tabelle 4.5-1 ist darüber hinaus noch eine Messung von Shu [Shu1994] angeführt, welche ebenfalls mit reinem Palladium durchgeführt wurde und im weiteren Verlauf der Bewertung wegen der sehr hohen Permeabilitäten ebenfalls für die Bewertung und zum Vergleich mit den eigenen Messungen herangezogen wurde.

#### 4.5.2. Bewertung der Messungen an den Membranproben

Zur Bewertung der Messungen an den Membranproben wurde wiederum das in Kapitel 4.3 beschriebene eindimensionale isotherme Reaktormodell auf FORTRAN-Basis genutzt. Das Modell beinhaltet dazu wieder die Stoffbilanzen auf Basis der in Kapitel 4.3 beschriebenen Reaktionskinetiken aus der Literatur und nun neben den gemessenen auch die aus der Literatur recherchierten  $\text{H}_2$ -Permeationsraten zum Vergleich. Dem Reaktormodell liegt wieder der bereits in Abb. 4.4-1 gezeigte prinzipielle Aufbau mit den zugrunde. Die verwendeten Basisparameter sind wieder der Tabelle 4.4-1 zu entnehmen. Die Reaktorlänge beträgt 300 mm.

Bei den im Folgenden beschriebenen Simulationen wurden neben den Permeabilitäten die Parameter Druck, Temperatur und Membrandicke variiert, um zu ermitteln, bei welchen Be-



dingungen die gewünschte Wasserstoffleistung auf der Reingasseite bereitgestellt werden kann. Die Ergebnisse der Variationsrechnungen sind in den folgenden Abb. 4.5-5, Abb. 4.5-6 und Abb. 4.5-7 dargestellt. In den Abbildungen sind die eigenen Messungen der Membranprobe ML#201 mit CZH bezeichnet und zum Vergleich mit den Literaturdaten von Formanski (FORM) an einer Pd77AG23-Membran und den von Shu (SHU) an einer reinen Palladium-Membran gegenüber gestellt. Generell muss aber festgestellt werden, dass die Permeabilitäten der eigenen Membran ML#201 deutlich niedriger liegen als die Literaturdaten. Die angestrebte thermische H<sub>2</sub>-Leistung von 1.000 l/h = 44,6 mol/h = 3 kW ist jeweils eingetragen.

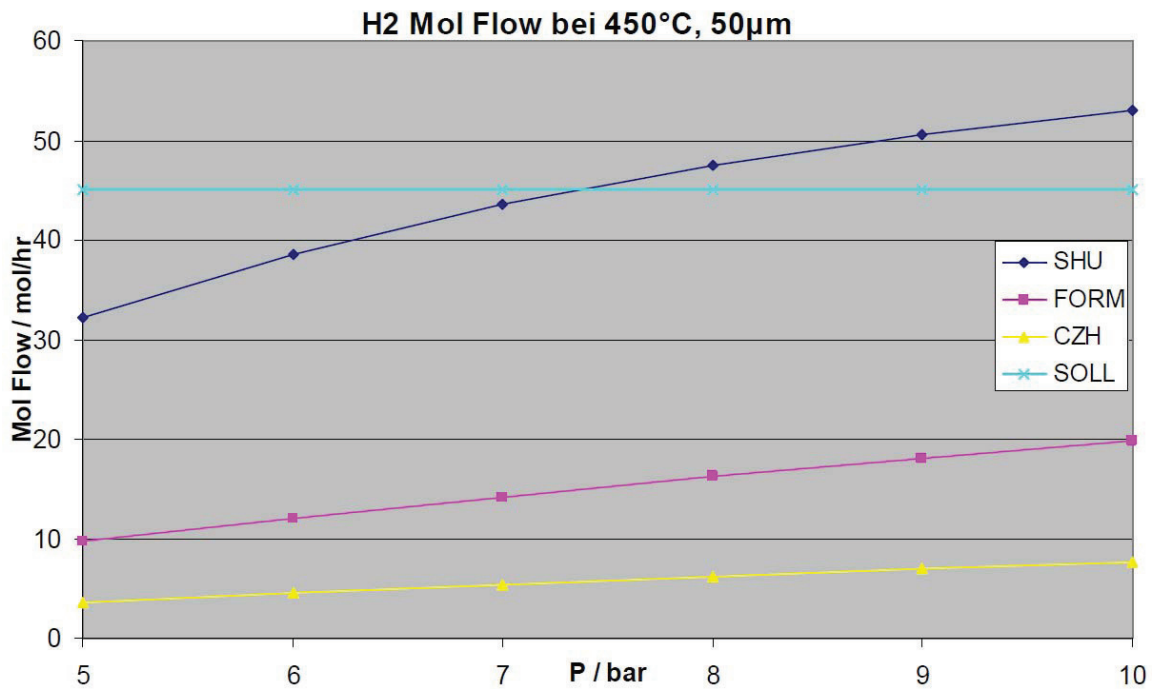


Abb. 4.5-5: Wasserstoffpermeatstrom als Funktion des Betriebsdrucks

Die Reformertemperatur wurde wegen der in Kapitel 4.3 angesprochenen intermetallischen Diffusion auf 450 °C begrenzt. Die Membrandicke wurde zu 50 µm angenommen, da die ersten von der Fst. 1 galvanisch hergestellten Membranschichten in etwa diese Schichtdicken aufwiesen.

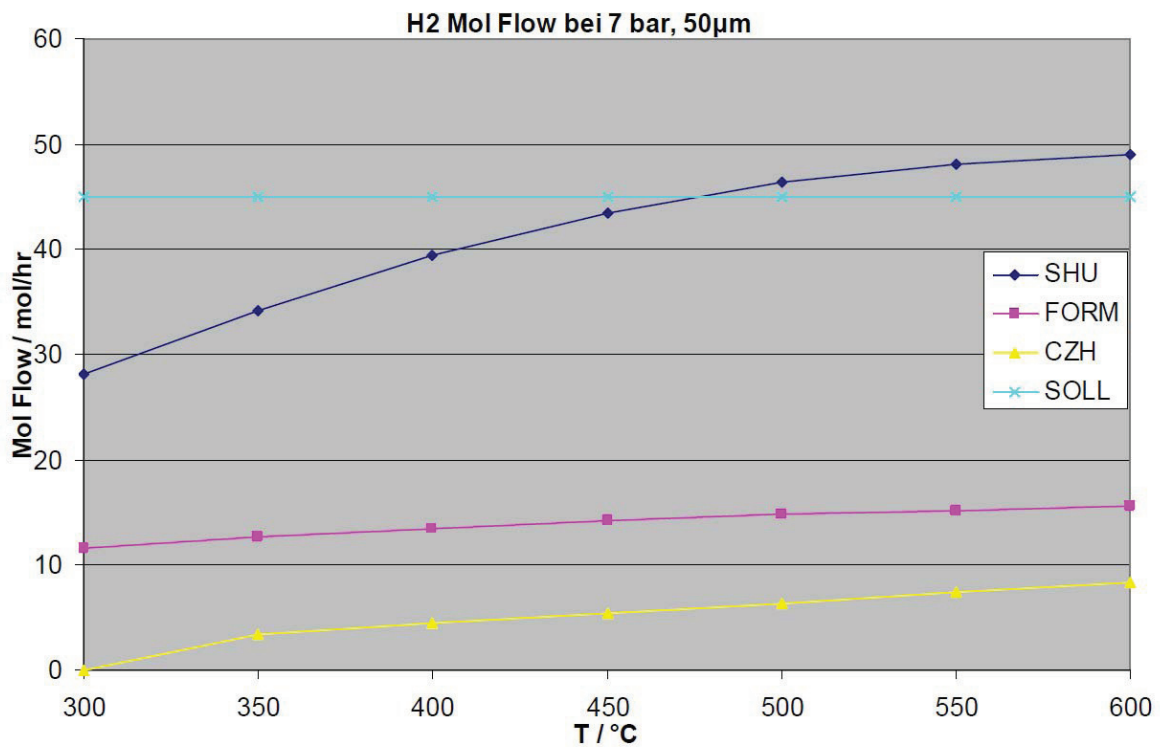


Abb. 4.5-6: Wasserstoffpermeatstrom als Funktion der Reformertemperatur

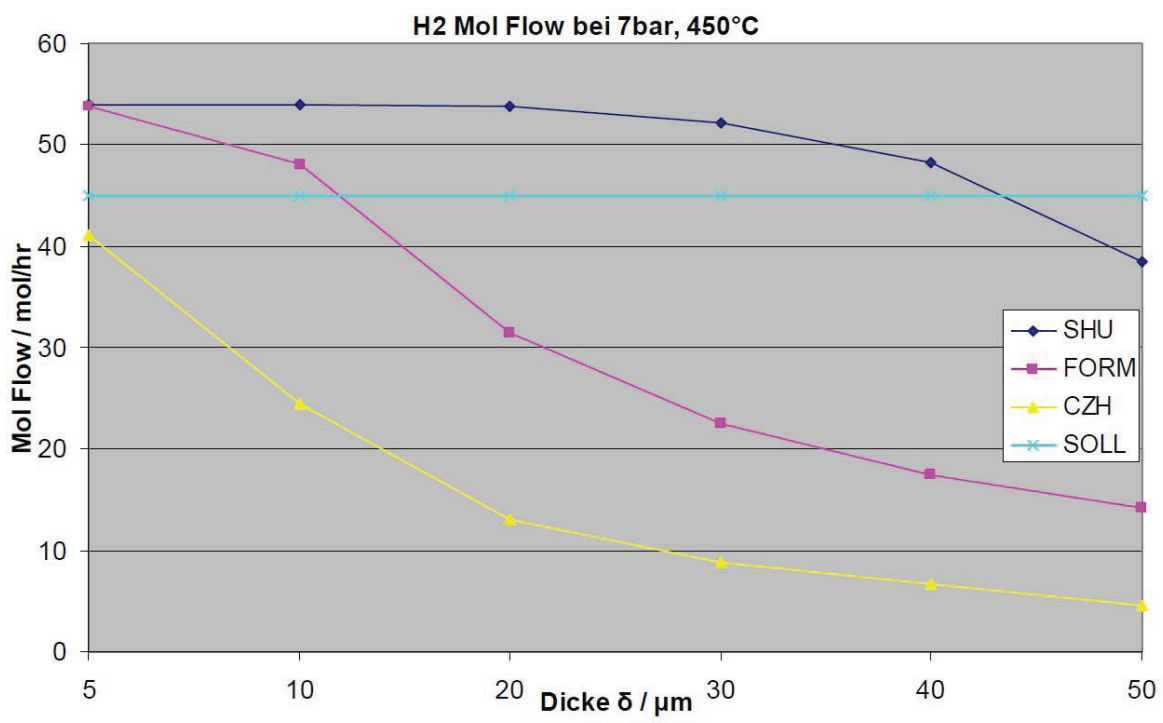


Abb. 4.5-7: Wasserstoffpermeatstrom als Funktion der Membrandicke

Der Abb. 4.5-5 kann entnommen werden, dass eine Druckerhöhung offenbar kein geeignetes Mittel ist, um die gewünschte Wasserstoffleistung zu erzielen, lediglich bei den sehr guten Permeabilitäten nach Shu kann bei etwa 7 bis 8 bar Betriebsdruck dieser Wert erreicht werden, die Permeabilitäten der Membran ML#201 (CZH) erreichen diesen Wert bei weitem nicht, auch wenn der Druck auf 10 bar erhöht wird.

Auch die Temperaturvariation in Abb. 4.5-6 zeigt, dass es nur eine sehr schwache Abhängigkeit der Permeationsraten von der Betriebstemperatur gibt, auch hier kann die angestrebte Wasserstoffleistung nur mit den Permeabilitäten von Shu bei einem Betriebsdruck von 7 bar und einer Betriebstemperatur von etwa 470 °C erreicht werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der intermetallischen Diffusion eine Betriebstemperaturgrenze von 450 °C eingehalten werden sollte, solange keine diffusionshemmende Zwischenschicht (Diffusionssperre) zwischen dem Metallträger (Substrat) und der Palladiumschicht eingebracht wird. Insofern ist auch eine Temperaturerhöhung kein geeignetes Mittel, die angestrebte Wasserstoffleistung bei der vorgegebenen Reaktorgeometrie zu erreichen.

Die Variation der Schichtdicke in Abb. 4.5-7 jedoch zeigt den deutlichen Einfluss des Wasserstoffpermeatstroms von der Membrandicke. Bei einer Permeabilität nach Shu muss die Membrandicke lediglich von 50 auf 45 µm reduziert werden, um bei 450 °C Reformertemperatur und 7 bar Betriebsdruck die thermische Wasserstoffleistung von 3 kW zu erreichen. Eine weitere Reduktion der Schichtdicke bringt kaum noch weiteres Permeat, da praktisch der gesamte verfügbare und aufgrund der Partialdruckdifferenzen permeable Wasserstoff auf der Reingasseite bei 1 bar abgezogen werden kann. Bei den Permeabilitäten der Probe ML#201 darf extrapoliert werden, dass bei Schichtdicken von etwa 3 µm ebenfalls die gewünschte Wasserstoffleistung anfällt.

Zusammenfassend kann demnach festgestellt werden, dass entweder die Reduktion der Schichtdicke der Metallmembran oder aber die Erhöhung der Wasserstoffpermeabilität der Schicht durch Verbesserung der internen Schichtstruktur geeignete Mittel sind, um bei den gegebenen Abmessungen des Membranreaktors für eine letztlich mobile bzw. tragbare Stromerzeugungseinheit die angestrebte Wasserstoffleistung zu erreichen. Die Reduktion der Schichtdicken bis auf wenige µm einerseits setzt aber die Möglichkeit voraus, gasdichte Metallschichten auch mit sehr kleinen Schichtdicken herzustellen. Dies ist natürlich auch im Sinne eines möglichst geringen Materialverbrauchs des sehr kostenintensiven Palladiums sehr wünschenswert.

Andererseits kann durch Verbesserung des Schichtgefüges ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Permeationsraten erzielt werden. Die Daten von Shu aus der Literatur repräsentieren hier offenbar das Potenzial an Permeabilität, welches sich mit reinen Palladiumschichten erreichen lässt. Gelingt es, die Anzahl der offenbar diffusionshemmenden Poren im Gefüge der galvanisch abgeschiedenen Palladiumschichten zu reduzieren oder gegebenenfalls Poren sogar gänzlich auszuschließen, können damit möglicherweise die Permeabilitäten von Shu erreicht werden und die thermische Wasserstoffleistung von 3 kW mit einem kompakten Reformeraufbau dargestellt werden.

### 4.5.3. Metallographische Untersuchungen der Testsamples

Wie schon in Kapitel 4.5.1 beschrieben wurde eine Palladium-Silber-Membran sowie eine reine Palladium-Membran vermessen. Nach den Messungen an der Fst. 3 wurden diese an der Fst. 1 untersucht. Von den Proben wurde ein metallographischer Querschliff angefertigt. Die Untersuchungen dienen dazu die Gründe für die schlechten Permeationswerte zu ermitteln.

Die Probe ML#192 wurde folgendermaßen beschichtet: Das Drahtgewebe (siehe Abb. 4.3-15) wurde mit Nickel-Strike aktiviert, anschließend mit 1 - 2 µm Silber beschichtet auf die 14 Einzelschichten aus 0,5 µm Silber sowie 14 Einzelschichten aus 1,5 µm Palladium im Wechsel folgten. Das Drahtgewebe wurde beidseitig mit diesem Schichtaufbau beschichtet. Die Wärmebehandlung erfolgte bei 450 °C über 100 h in Argonatmosphäre. In Abb. 4.5-1 und Abb. 4.5-2 sind REM-Aufnahmen der ML#192 im Querschliff abgebildet, nachdem diese Probe an der Fst. 3 vermessen wurde. Das Drahtgewebe ist gleichmäßig mit einer ca. 16 µm dicken Palladium-Silber-Membran belegt.

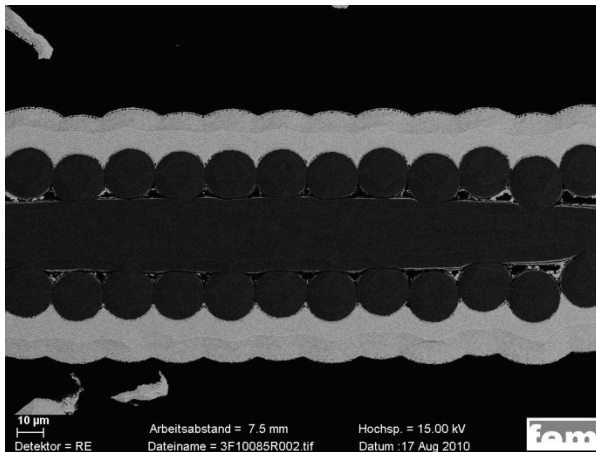


Abb. 4.5-1: REM-Aufnahme im Querschliff ML#192

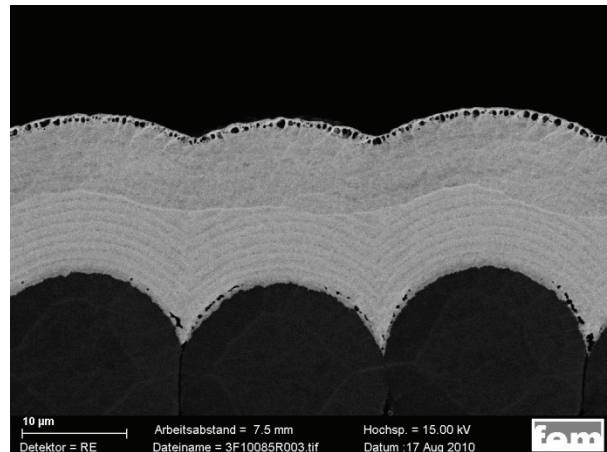


Abb. 4.5-2: Detail aus Abb. 4.5-1

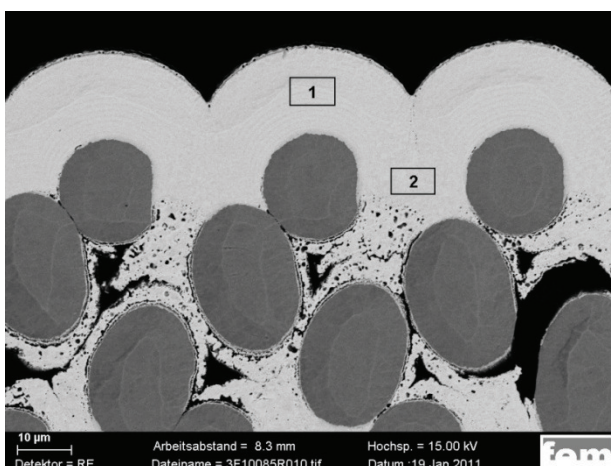


Abb. 4.5-3: Detail aus Abb. 4.5-1

Die Membran weist eine schlüssige Verbindung zum Grundmaterial auf. Dennoch befindet sich an der Phasengrenze Grundmaterial/Membran ein Porensaum (siehe Abb. 4.5-3), ebenso am Ende der Palladium-Silber-Membran. EDX-Messungen haben ergeben, dass im Bereich 1 eine niedrigere Silber-Konzentration (halb-quantitativ: Silber 16 %, Palladium 84%) vorhanden ist, als im Bereich 2 (halb-quantitativ: Silber 54 %, Palladium 46 %).

Mittels EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) wurden kristallografische Daten der metallischen Membranen ermittelt. Der Elektronenstrahl wird auf eine um 70° gekippte Probe gelenkt und die Beugung von rückgestreuten Elektronen an Gitterebenen untersucht. Die



dabei entstehenden Pattern (Kikuchi-Linien) werden auf einen Phosphorschirm projiziert und mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Ein Software-Programm (INCA Cristal, Fa. Oxford Instruments) visualisiert die Daten. Das resultierende Beugungsbild ist nun charakteristisch sowohl für die Kristallstruktur als auch für die Kristallorientierung an der Probenstelle, an der die Beugung erfolgt. Je nach Aufgabenstellung der Analyse können beispielsweise die Korngröße, die Kristallorientierung oder Phasen verschiedener Materialien ermittelt werden.

Nachfolgend ist ein EBSD-Analysen-Bild der Probe ML#192 (Palladium-Silber-Membran) dargestellt (siehe Abb. 4.5-5). Die Probe bzw. der Querschliff wurde mittels Ionenätzen vorab präpariert. Aufgrund dessen, dass Palladium und Silber dieselbe Kristallstruktur - nämlich kubisch flächenzentriert – aufweisen, ist es nicht möglich, die Metalle getrennt auszuwerten. Es ist jedoch möglich, durch die farbliche Abgrenzung gleich orientierter Kornflächen die Kornorientierung sowie die Korngröße darzustellen.

Dem Draht folgt ein gröberer Saum, vermutlich eine silberreiche Schicht mit Anteilen an Nickel und Eisen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die ehemalige Silbersperrschicht. Dieser folgen abwechselnd ein dickerer Bereich sehr feiner Körner und ein gröberer dünnerer Bereich. Anhand der Schichtreihenfolge und der Saumdicke wie auch aufgrund der Korngrößenunterschiede, kann die Annahme getroffen werden, dass es sich hier um die "Reste" der Palladium- und Silberschichten handelt, die nicht vollständig ineinander diffundiert sind. Feine Körner gleicher Orientierung können aufgrund einer Ortsauflösung von ca. 20 - 50 nm nicht vermessen bzw. visualisiert werden.

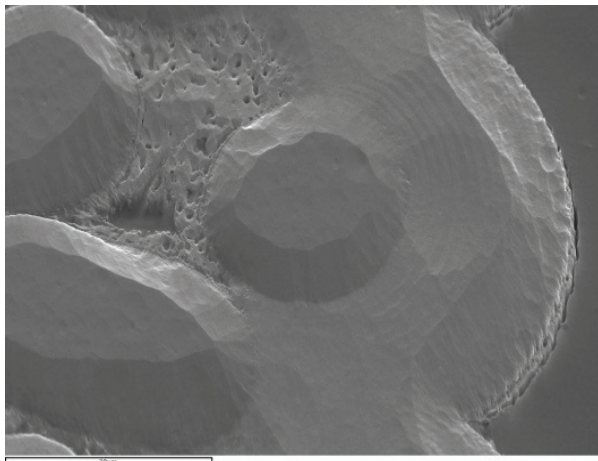


Abb. 4.5-4: SE-REM im Querschliff ML#192

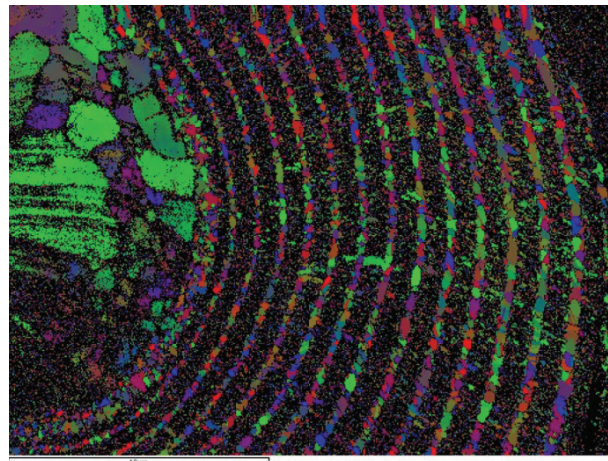


Abb. 4.5-5: EBSD-Analyse als Detail aus Abb. 4.5-4; Orientierungsmapping

Im Folgenden werden die Untersuchungen der Palladium-Membran dargestellt. Das Drahtgewebe wurde mit Nickel-Strike aktiviert, anschließend mit einer 1 - 2  $\mu\text{m}$  dicken Silberschicht beschichtet auf die eine reine Palladiumschicht folgte. Diese Probe wurde nicht wärmebehandelt. In Abb. 4.5-6 und Abb. 4.5-7 sind REM-Aufnahmen im Querschliff der ML#201 abgebildet, nachdem diese Proben an der Fst. 3 vermessen wurden. Das Drahtgewebe ist beidseitig gleichmäßig mit einer ca. 44  $\mu\text{m}$  dicken Palladium-Membran belegt. Die Haftung der Palladium-Schicht ist auch nach dem Permeabilitätstest gut. Perlschnurartige Poren parallel zur Wachstumsrichtung der Schicht sowie undefiniert verteilte Poren in der Schicht sind sichtbar.

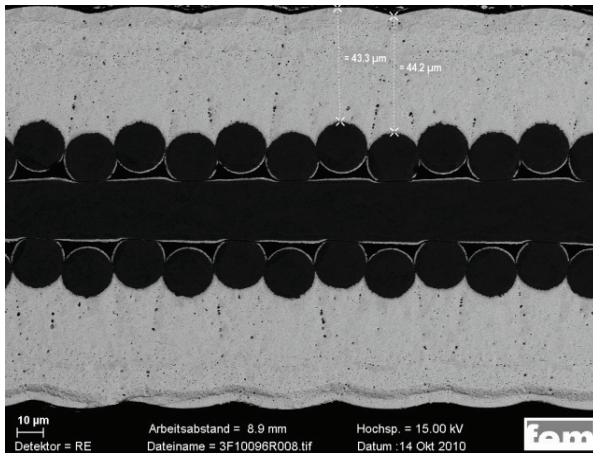


Abb. 4.5-6: REM-Aufnahme im Querschliff  
ML#201

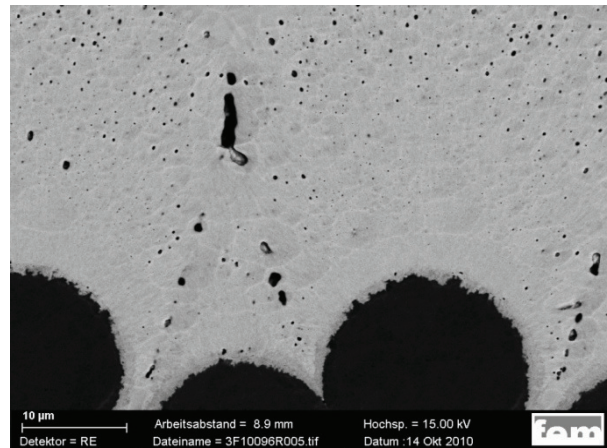


Abb. 4.5-7: Detail aus Abb. 4.5-6

Nachfolgend ist ein EBSD-Analysen-Bild der Probe ML#201 (reine Palladium-Membran) dargestellt (siehe Abb. 4.5-9). Diese Probe wurde identisch präpariert und vermessen wie die Probe ML#201. Die Palladiumkristalle sind sehr feinkristallin und wachsen senkrecht zur Drahtoberfläche. Im drahtnahen Bereich ist wieder ein dickerer und gröber kristalliner Bereich zu erkennen. Am Zusammenstoß der Wachstumsfronten sind gestörte Bereiche erkennbar, die ursächlich für die perlschnurartige Porenbildung senkrecht zur Wachstumsrichtung sind.

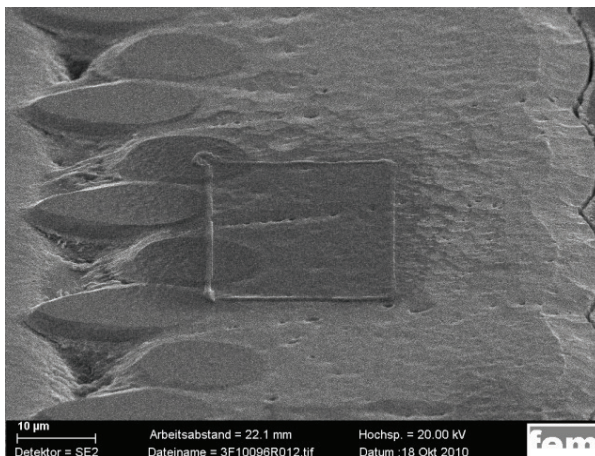


Abb. 4.5-8: REM-Aufnahme im Querschliff  
ML#201 mit EBSD Messposition

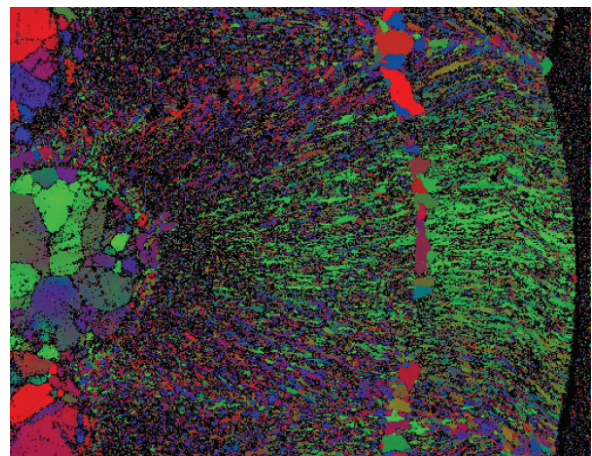


Abb. 4.5-9: EBSD-Analyse als Detail aus  
Abb. 4.5-8, Orientierungsmapping

Wie in Kapitel 4.5.1 bereits beschrieben wurde eine weitere Palladium-Membran hergestellt und vermessen. Ziel weiterer Untersuchungen war es, die Porenbildung zu unterdrücken bzw. zu vermeiden sowie die intermetallische Diffusion zwischen Palladium und dem Träger. Das Drahtgewebe wurde identisch wie die zuvor vermessene ML#201 beschichtet. Die Palladium-Schicht beträgt beidseitig ca. 45 µm. Diese Probe wurde ebenfalls nicht wärmebehandelt. In Abb. 4.5-10 und Abb. 4.5-11 sind REM-Aufnahmen im Querschliff der ML#199 abgebildet, nachdem diese Proben an der Fst. 3 vermessen wurden. Die Palladium-Membran wurde nur bis 420 °C belastet. Die Haftung der Palladium-Schicht ist auch nach dem Permeabilitätstest gut. Ein Porensaum wie bei Probe ML#201 ist bei dieser Probe nicht ersichtlich, jedoch ist die Anzahl feiner verteilte Poren in der Membran höher.



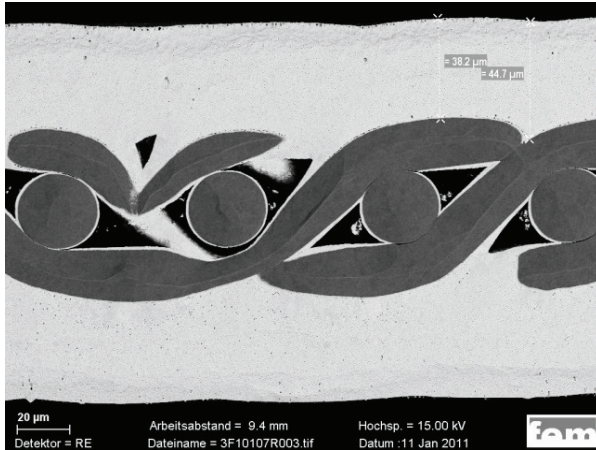


Abb. 4.5-10: REM-Aufnahme im Querschliff  
ML#199

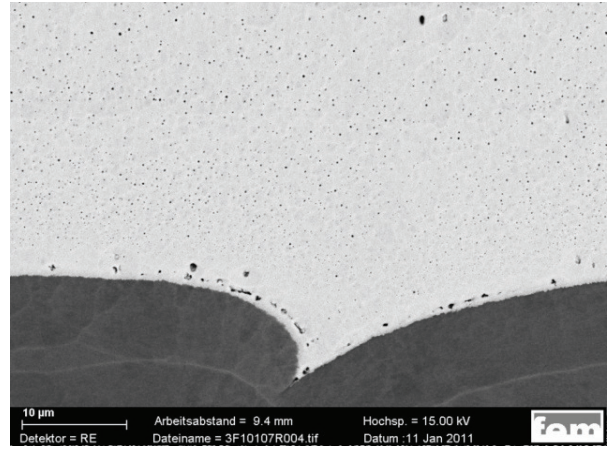


Abb. 4.5-11: Detail aus Abb. 4.5-10

Als Grund für die geringe Permeabilität der Silber-Palladium- wie auch der reinen Palladium-Membranen wurden folgende Ursachen angenommen:

- Unzureichende Bildung einer homogenen Legierung aus Palladium und Silber mit der gewünschten Zusammensetzung,
- Intermetallische Diffusion des Grundmaterials in die Membran,
- Zersetzung von Verunreinigungen oder organischen Bestandteile der verwendeten Elektrolyte, die bei höheren Temperaturen zur Ausbildung von Poren führen oder/ und
- Fehlstellenbildung bedingt durch die Wachstumseigenschaften der Schichten aus den jeweiligen Elektrolyten.

## 4.6. Ergebnisse und Untersuchung zur Brennerauslegung

### 4.6.1. Anforderungsprofil Brenner

Als zentraler Bestandteil des Membranreformerkonzeptes mit konzentrischem Aufbau ergeben sich besondere Anforderungen an den Brenner. Bei der Leistungsmodulation muss der Brenner einen Bereich von ca. 0,3 – 3 kW thermischer Leistung abdecken können. In diesem Leistungsbereich soll ein vollständiger Umsatz bei gleichzeitig geringen Emissionen gewährleistet werden. Als Richtwerte für den Abgleich der Untersuchungsergebnisse werden hierbei Schadstoffgrenzwerte nach dem „blauen Engel“ herangezogen. Da eine genaue Einordnung von Brennstoffzellenheizgeräten noch nicht stattgefunden hat, werden die Schadstoffgrenzwerte für Gasbrennwertgeräte mit Leistungen  $\leq 70$  kW verwendet. Die dort gültigen Grenzwerte sind in Tab. 4.6-1 dargestellt.

Tab. 4.6-1: Erlaubte Schadstoffemissionen nach RAL-ZU 61 (Vergabegrundlage Blauer Engel für Gasbrennwertgeräte) [DBE]

	Einheit	Anforderung
<b>NO<sub>x</sub> (feuchte- und temperaturkorrigiert)</b>	mg/kWh	$\leq 60$
<b>CO</b>	mg/kWh	$\leq 50$

Im stationären Betrieb soll der Brenner mit Retentat und ggf. zusätzlich zugeführtem Ethanol betrieben werden können. Dabei sollte der Brenner die Eigenschaft haben, das Retentat mit-samt der enthaltenen Feuchtigkeit umsetzen zu können. Sollte dies nicht möglich sein, so bestünde im späteren Gesamtsystem die Notwendigkeit, das Retentat vor der Einleitung in den Brenner über einen Kondensator ganz oder teilweise zu entfeuchten. Ein Startbetrieb mit einem Ethanol/Luftgemisch wäre darüber hinaus wünschenswert. Zusätzlich besteht im Hinblick auf das Gesamtsystem Reformer/Brenner die Forderung nach einer möglichst freien Gestaltung der Brennerform (u.U. Ringspalt), um im Projektverlauf beim Design größtmögliche Flexibilität zu haben. Eine örtlich homogene Wärmeeinbringung in den Reformer ist anzustreben. Um eine möglichst gute radiale Wärmeableitung aus dem Brennerrohr zu erzielen, wird hierzu ein möglichst hoher Strahlungsanteil an der Wärmeabgabe angestrebt. Die Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit der im Brenner eingesetzten Materialien und Werkstoffe muss gewährleistet sein. Vor dem Hintergrund dieser Anforderungen wurde die Recherche der Brennerkonzepte durchgeführt.

## 4.6.2. Recherche Brennerkonzepte

Nach Aufstellung des Anforderungsprofils wurde eine Recherche nach geeigneten Brennerkonzepten durchgeführt. Diese unterschiedlichen Konzepte werden im Folgenden kurz vorgestellt und miteinander verglichen:

### Flammenbrenner

Flammenbrenner verfügen typischerweise über eine offene, örtlich fixierte Flamme, mit sich frei ausbreitender Reaktionszone.

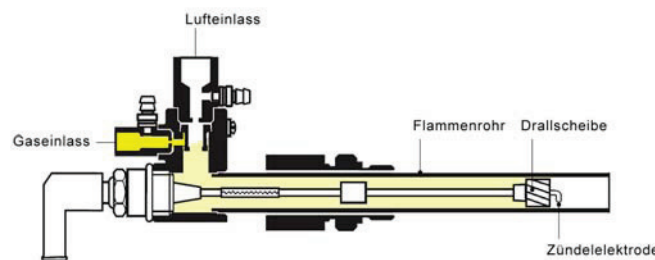


Abb. 4.6-1: Flammenbrenner [Krom2001]



Abb. 4.6-2: Flammenbrenner [Gard2010]

Bei Flammenbrennern handelt es sich um eine technisch ausgereifte und bewährte Technologie. Sie verfügen über einen einfachen Aufbau und eine kompakte Bauweise und vereinen niedrige Kosten mit hoher Lebensdauer. Zu den Nachteilen zählt insbesondere die punktuelle Wärmeeinbringung, die zu einer starken Hotspotbildung führt und somit für die verwendeten Werkstoffe im Brennraum eine hohe Belastung darstellt. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass Flammenbrenner nur eingeschränkt teillastfähig und begrenzt multigastauglich sind. Abseits des Nennlastpunktes besteht bei diesem Brennertyp die Gefahr von unvollständiger Verbrennung. Dies sorgt gemeinsam mit der hohen Hotspottemperatur, welche die Bildung von Stickoxiden begünstigt (Zeldovich-Mechanismus), für die Gefahr erhöhter Rauchgasemissionen.

### Flächenbrenner

Im Gegensatz zu Flammenbrennern mit kleinen, nahezu punktförmigen Reaktionszonen, verfügen die Flächenbrenner über großflächigere 2D-Reaktionszonen. An der Oberfläche einer faserigen, porösen oder schaumartigen Struktur, die beispielsweise aus einem Keramik- oder Metallfaservlies besteht, bildet sich eine Flammenfront. Das Vlies bildet gewissermaßen den Flammenhalter für Reaktion und sorgt dafür, dass die Flamme weder in Richtung der Brenngasversorgung zurückschlägt, noch in Rauchgasrichtung ausgetragen wird.

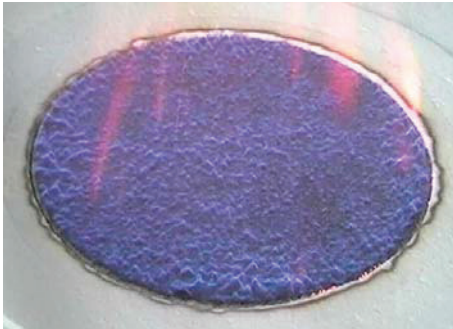


Abb. 4.6-3: Vliesbrenner [Ecoc2009]



Abb. 4.6-4: Vliesbrenner [MFT2009]

Wie in Abb. 4.6-4 zu sehen, sind mit den Flächenbrennern auch Quasi-3D-Geometrien möglich. Zu den Vorteilen der Vliesbrenner gehören ein geringer Druckverlust und niedrige Rauchgasemissionen im Nennbetrieb, da eine Hotspotbildung und somit eine übermäßige Stickoxidbildung vermieden wird. Zudem nimmt die Werkstoffbelastung durch die niedrigeren Maximaltemperaturen ab. Bei sorgfältiger Auswahl der Porengröße des verwendeten Vlieses verfügen diese Art Brenner zudem über eine gute Multigastauglichkeit und ermöglichen einen Betrieb mit niederkalorischen Gasen. Abseits des Nennbetriebes im Teillastbereich besteht bei Flächenbrennern jedoch aufgrund von Randeffekten die Gefahr von unvollständigem Umsatz. Bei niedrigen Leistungen wird somit die benötigte Vliesfläche sehr gering, wenn ein vollständiger Umsatz gewährleistet werden muss. Ein weiterer Nachteil ist die Haltbarkeit der Vlieswerkstoffe selbst. Die dünnen Fasern neigen mit der Zeit zur Versprödung und es kann zu Rissen im Vlies kommen.

### **Porenbrenner**

Bei den sog. Porenbrennern findet die Verbrennungsreaktion in einer 3D-Reaktionszone innerhalb eines porösen Körpers statt. Diese Porenkörper bestehen aus Spezialkeramiken, zumeist siliziuminfiltriertes Siliziumkarbid (SiSiC). Da der Wärmetransport neben Wärmeleitung und Konvektion zu einem großen Teil durch Strahlung gewährleistet wird, verfügen Porenbrenner über eine sehr gute Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone. Dadurch werden hohe Maximaltemperaturen unterbunden. Porenbrenner verfügen über eine sehr hohe Modulationsbreite und gewährleisten über einen weiten Leistungsbereich einen vollständigen Umsatz. Hinsichtlich der Multigastauglichkeit weisen sie ebenfalls gute Eigenschaften auf. Die Geometrie der Porenkörper lässt sich an die gewünschte Anwendung anpassen, wobei der Aufbau komplex ist und sich eine Flammenüberwachung konstruktiv nur schwierig umsetzen lässt. Der größte Nachteil von Porenbrennern sind die hohen Kosten, insbesondere für die Porenkörper aus SiSiC.



Abb. 4.6-5: Porenbrenner [Prom2005]

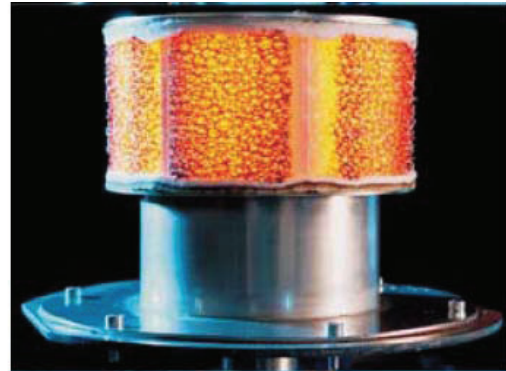


Abb. 4.6-6: Porenbrenner [Prom2005]

### Katalytische Brenner

Bei katalytischen Brennern handelt es sich um Totaloxidationskatalysatoren, die auf keramischen oder metallischen Waben oder in Pelletform vorliegen. Die Verbrennungsreaktion erfolgt hierbei an einer katalytischen Schicht ohne Bildung von sichtbaren Flammen. Durch den Einsatz eines Katalysators wird die Reaktion beschleunigt. Daher erreichen katalytische Brenner sehr hohe Energiedichten, was eine gute Wärmeabfuhr erfordert. Die Verbrennungsreaktion läuft bei katalytischen Brennern in einem fest definierten Volumen ab und es gibt sich ein verhältnismäßig homogenes Temperaturprofil. Darüber hinaus vereinen sie eine hohe Modulationsbreite und gute Multigastauglichkeit insbesondere bei niederkalorischen Gasen mit geringen Rauchgasemissionen. Zu den Nachteilen der katalytischen Brenner zählen die hohen Kosten bei der Verwendung von Katalysatoren auf Basis von Edelmetallen und die als kritisch zu betrachtende Langzeitstabilität, die wesentlich von der Prozessführung abhängt. Nach Herstellerangaben darf eine Maximaltemperatur von 850 °C nicht überschritten werden, um den Katalysator nicht zu schädigen. Insbesondere bei keramischen Trägerstrukturen, die über eine schlechte Wärmeleitung verfügen, kann die genannte Temperaturlimitierung problematisch sein. Eine verfahrenstechnische Herausforderung ist das Erreichen der benötigten Aktivierungsenergie. Je nach verwendetem Kraftstoff kann es erforderlich sein, den Brenner vorzuheizen, um die Light-off-Temperatur zu erreichen.

### 4.6.3. Fazit

Aufgrund der hohen Multigastauglichkeit und der hohen Modulationsbreite wurden für die weiteren Untersuchungen sowohl die Betrachtung des katalytischen Brenners als auch der Porenbrennertechnologie ausgewählt.



#### 4.6.4. Brennteststand

Für die durchzuführenden Untersuchungen wurde zunächst ein am ZBT vorhandener Brennteststand modifiziert und in Betrieb genommen. Der Brennteststand bietet die Möglichkeit der Rauchgasanalyse über eine Abgassammelglocke (Abb. 4.6-7), die über den Brenner gestülpt werden kann. Über eine Hochtemperaturdichtung wird hierbei verhindert, dass der Brenner Fremdluft zieht und somit die Messergebnisse verfälscht werden. Am oberen Ende der Sammelglocke gibt es mehrere Messstellen, an den das Rauchgas zu den entsprechenden Rauchgasanalysen gelangt.



Abb. 4.6-7: Abgassammelglocke

Der Nachweis von  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  und  $CO_2$  erfolgte über eine Online-Gasanalyse Typ MLT 4 der Fa. Emerson-Rosemount. Für die Messung von Stickoxiden wurde ein Abgasmessgerät vom Typ 350XL von Testo eingesetzt. Der Restsauerstoffgehalt im Rauchgas wurde über eine Breitbandlambdasonde (Typ LSU 4.9 von Bosch) kombiniert mit einem Lambdameter Typ LA 4 der Fa. Etas als Steuer- und Auswerteeinheit bestimmt. Darüber hinaus stand für ausgewählte Messungen ein Thermo-Flammen-Ionisationsdetektor (kurz TFID) vom Typ NGA 2000 der Fa. Emerson-Rosemount zur Verfügung. Der TFID ermöglicht die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Rauchgas.

Für den Vergleich der Brennerkonzepte wurde ein Testbrenner konstruiert (Abb. 4.6-8 und Abb. 4.6-9), der sowohl mit Porenkörpern als auch Schüttungen aus Katalysatorpellets betrieben werden kann.





Abb. 4.6-8: Brenner - Unterseite

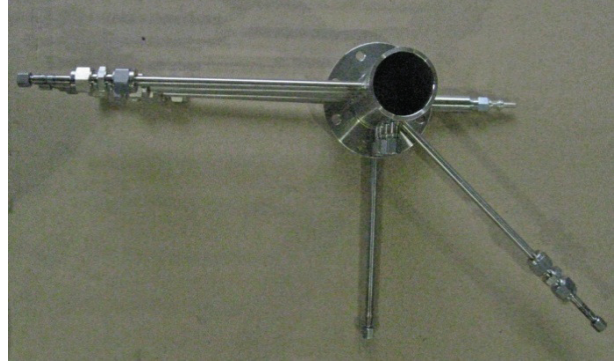


Abb. 4.6-9: Brenner - Oberseite

Der Innendurchmesser des Brennerrohres beträgt ca. 33 mm und die Höhe 150 mm. Die Konstruktion ist über einen Flansch zweigeteilt, wodurch der Austausch des Materials (Porenkörper, Katalysator) ermöglicht wird. Über die Flanschverschraubung wird das Bauteil auf einem Tisch ortsfest montiert. Die Abb. 4.6-9 erkennbaren senkrecht angeschweißten dünneren Rohrleitungen dienen der Führung der Temperaturfühler. Es sind Messstellen für die Messung der Innen- sowie der Wandtemperaturen vorgesehen. Über ein eingeschweißtes Gewinde zwischen den beiden Lochkreisen der Flansche wird eine keramische Glühstiftkerze vom Typ CZ104 der Fa. NGK Spark Plug Europe GmbH in den Brennraum eingeführt und justiert. Diese ist nach Herstellerangaben temperaturbeständig bis ca. 1350 °C und erreicht bereits wenige Sekunden nach dem Einschalten Temperaturen um die 1000 °C, wodurch die Zündung des jeweiligen Brennstoff-/Luftgemisches erreicht werden kann. Die Zuführung der Luft erfolgt senkrecht von unten (siehe Abb. 3.1), während das Brennstoffgemisch über radiale Bohrungen kurz vor dem Brennraum zugeführt wird. Die Lage der Thermoelemente zur Bestimmung der Wand- und Schüttungstemperaturen ist in Abb. 4.6-10 dargestellt.

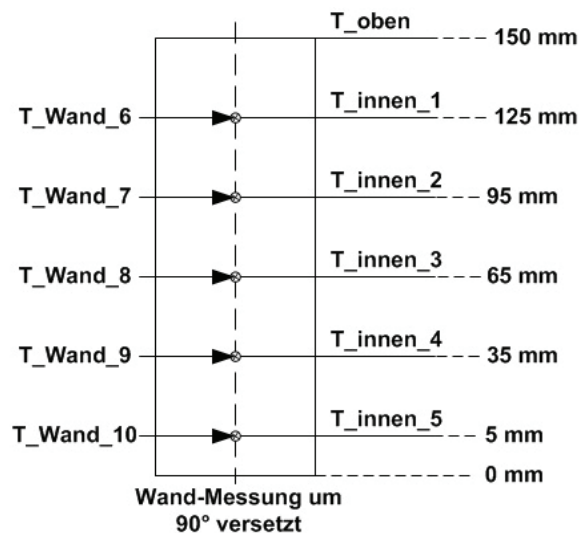


Abb. 4.6-10: Position und Bezeichnung der Temperaturmessstellen am Brenner

### Inbetriebnahme

Im Rahmen der Inbetriebnahme wurde insbesondere die homogene Durchmischung des Brennstoff/Luftgemisches untersucht. Nach nicht zufriedenstellenden Tests des Brenners ohne Mischkörper, wurden diverse Mischerstrukturen untersucht. Schließlich wurde eine keramische Mischerstruktur verwendet, die entsprechend der Literatur [Diez2006] konstruiert wurde. Diese verfügt über Längs- und Radialbohrungen für die Luft bzw. den Brennstoff, wobei sich je eine Längs- und eine Radialbohrung in der Mischerstruktur treffen. Dadurch wird einerseits eine optimale und über die Fläche gleichmäßige Durchmischung gesorgt. Andererseits wird auch ein möglicher Flammenrückschlag verhindert. Wie anhand der Abb. 4.6-11

zu erkennen ist, konnte durch den Einsatz dieser Mischerstruktur eine erhebliche Verbesserung der Durchmischung erzielt werden. Die Temperaturverteilung ist deutlich gleichmäßiger als bei dem Einsatz von einem Porenkörper in der Mischzone. Darüber hinaus waren keine Flammerscheinungen oberhalb des Porenkörpers zu erkennen. Stahlwolle in der Mischungszone erwies sich aufgrund unzureichender thermomechanischer Beständigkeit als ungeeignet.



Abb. 4.6-11: Vergleich Porenkörper in Mischzone (links) mit spezieller Mischerstruktur bei identischem Betriebspunkt

#### 4.6.5. Experimentelle Untersuchungen

Nach Auswahl einer geeigneten Mischerstruktur wurden die experimentellen Untersuchungen an den Porenbrennern begonnen. Die Untersuchungen dienen dazu die unterschiedlichen Brennertypen miteinander zu vergleichen und Vor- und Nachteile zu bestimmen. Aussagen über das genaue Betriebsverhalten im späteren Gesamtsystem sind nur bedingt möglich, da sich die Umgebung eines 600 °C heißen Reformers, in dem zudem eine endotherme Reaktion abläuft, nicht am Brennerteststand simulieren lässt.

##### **Brenngaszusammensetzung**

Die Zusammensetzung des Brenngases, also des Retentats, ergibt sich aus den Reformeredukten, dem Umsatzgrad der Reformierungsreaktion und der Wasserstoffabscheidung der Membran. Um die Retentatzusammensetzung und -leistung zu bestimmen, wurde auf erste Simulationsarbeiten der UDE zurückgegriffen. Dabei wurde für die Reformierungsreaktion mit den Erfahrungen aus der Katalysatorqualifizierung ein S/C-Verhältnis von 4, eine Reformierungstemperatur von 600 °C und ein feedseitiger Druck von  $p_{\text{feed}} = 6$  bar festgelegt. Somit ergibt sich für die angestrebte Permeatleistung von 3 kW eine Retentatzusammensetzung nach Tab. 4.6-1. Sie stellt den Nennbetriebspunkt (100 %) mit einer Retentatleistung von 1,8 kW dar.

Tab. 4.6-2: Retentatzusammensetzung am Auslegungspunkt

Komponente	Retentatzusammensetzung in Molanteilen	Resultierender Volumen- bzw. Massenstrom
H <sub>2</sub>	0,175	7,13 l/min
CH <sub>4</sub>	0,014	0,58 l/min
CO	0,021	0,86 l/min
CO <sub>2</sub>	0,187	7,54 l/min
H <sub>2</sub> O	0,602	1,18 kg/h

Wie Abb. 4.6-12 verdeutlicht, besteht das Retentat zu 79 % aus Inertgas. Da dieses niederkalorische Brenngas für die meisten Brenner eine große Herausforderung darstellt, wurden die Versuche zunächst mit trockenem Retentat, also ohne den Wasseranteil durchgeführt. Auch hier beträgt der Inertgasanteil noch fast die Hälfte.

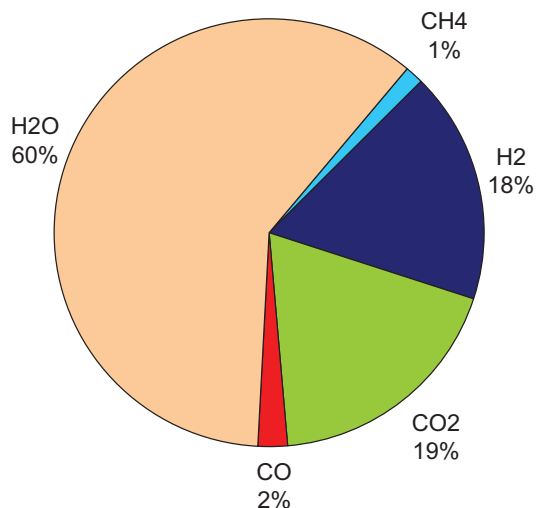


Abb. 4.6-12: Retentat feucht

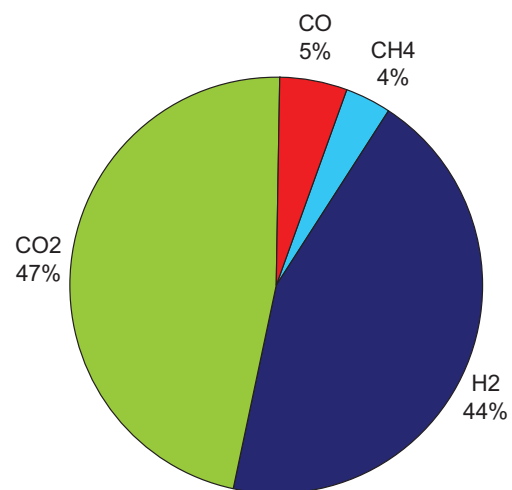


Abb. 4.6-13: Retentat trocken

### Untersuchungen an Porenbrennern

Unter der Annahme gleichen Verhaltens in den Kurzzeitversuchen, wurden die Untersuchungen an den erheblich günstigeren Porenschäumen aus Siliziumkarbid (SiC) und nicht aus siliziuminfiltriertem Siliziumkarbid (SiSiC) durchgeführt. Die SiC-Schäume stammen aus der Gießereitechnik, wo sie als Filter für Schlacken zum Einsatz kommen. Die maximale dauerhafte Anwendungstemperatur der SiC-Schäume liegt nach Herstellerangaben bei 1500 °C. Durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit ist SiC in der Lage große Temperaturunterschiede, wie sie insbesondere beim An- und Abfahren in Brennern auftreten können, auszugleichen [Scha1998]. Als Ausgangsmaterial standen 15 bzw. 20 mm Platten mit drei unterschiedlichen Porengößen (10, 20, 40 ppi) zur Verfügung. Aus ihnen wurden Scheiben mit einem Durchmesser ausgebohrt, der dem Innendurchmesser des Brenners entsprach (Abb. 4.6-14). Durch die Stapelung einzelner Scheiben aufeinander konnte die Höhe des Porenkörpers im Brennerrohr variiert werden.

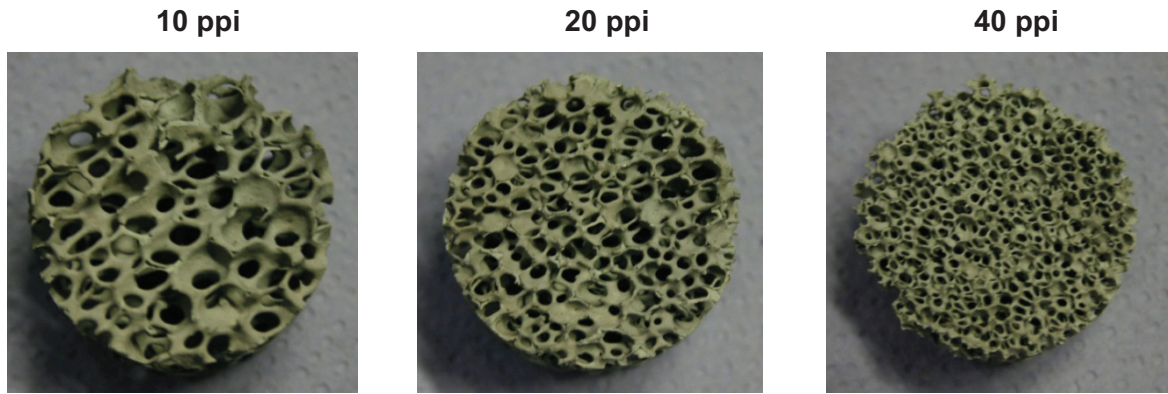


Abb. 4.6-14: SiC-Schäume mit unterschiedlichen Porositäten

Die ersten Experimente sollen klären, welche Porengröße für die gegebenen Bedingungen am besten geeignet ist. Die Porenkörper wurden dazu mit einer Höhe von 80 mm (10, 20 ppi) bzw. 75 mm (40 ppi) aufgeschichtet.

Abb. 4.6-15 zeigt die Rauchgaszusammensetzung für die drei Porengrößen bei der Beaufschlagung des Brenners mit trockenem Retentat mit einer Leistung von  $P_{\text{Ret}} = 1,8 \text{ kW}$  und einem Luftverhältnis von  $\lambda = 1,2$ .

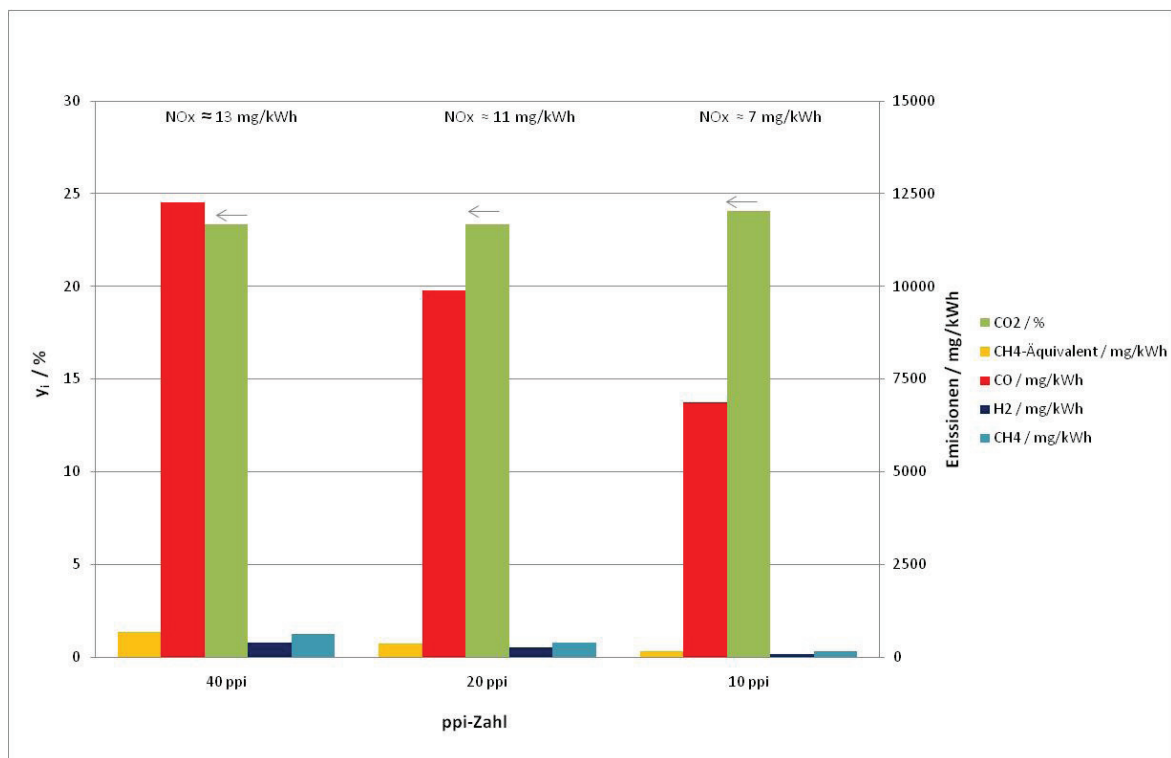


Abb. 4.6-15: Abgaszusammensetzung bei unterschiedlichen Porengrößen (80 bzw. 75 mm, 100 % Ret, trocken, (1,8 kW),  $\lambda = 1,2$ )

Es ist eine eindeutige Tendenz zu Gunsten des Schaums mit einer Porosität von 10 ppi zu erkennen. Der CO-Gehalt entspricht der Hälfte des Wertes, der beim feinsten Schaum gemessen wird. Auch der mit dem TFID vermessene Anteil an Restkohlenwasserstoffen sinkt mit zunehmender Porengröße, wobei es sich hierbei ausschließlich um Rest- $\text{CH}_4$  handeln dürfte, da dem Brenngas kein höherwertiger Kohlenwasserstoff hinzugeführt wird. Dass die Messwerte des TFID etwas geringer sind, hängt hierbei mit der Messung im feuchten und somit verdünnten Rauchgas zusammen. Der Anteil von Rest- $\text{H}_2$  sinkt ebenfalls mit steigen-

der Porengröße. Auch die  $\lambda$ -Variation im gleichen Betriebspunkt zeigt, dass der Einfluss der Porengröße unabhängig von der Luftzahl erhalten bleibt. Die Betrachtung des jeweiligen CO-Gehaltes (Abb. 4.6-16) zeigt dies deutlich auf.

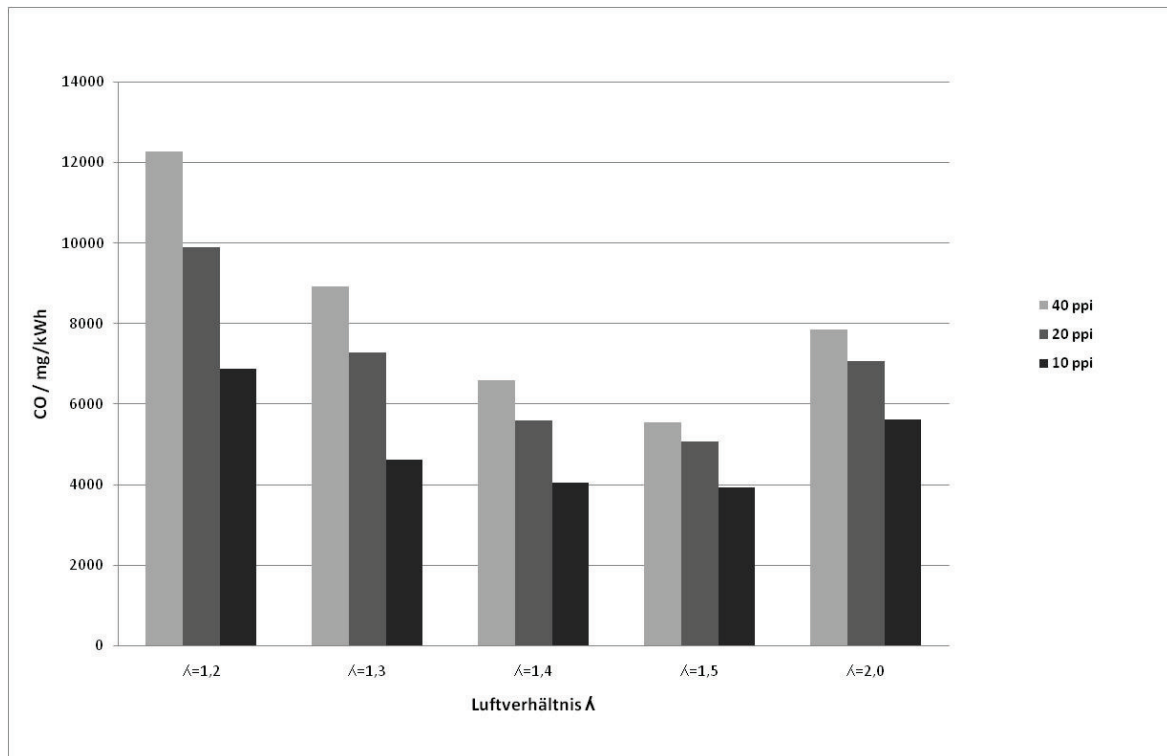


Abb. 4.6-16: CO-Gehalt bei unterschiedlichen Porengrößen und Luftzahlen (80 bzw. 75 mm, 100 % Ret (1,8 kW))

Das Optimum der CO-Emissionen liegt bei  $\lambda = 1,5$ . Absolut betrachtet muss jedoch konstatiert werden, dass die CO-Emissionen mit ca. 4000 mg/kWh im besten Fall weit oberhalb der geforderten Grenzwerte (Tab. 4.6-1) liegen und somit nicht zufrieden stellend sind.

Die Emissionswerte verbessern sich, wenn zum Retentat zusätzlich Ethanol hinzudosiert und somit die Leistung bzw. die Leistungsdichte (zugeführte Brennstoffleitung/Volumen der Reaktionszone) erhöht werden. Auch hierbei ergeben sich für die Porenkörper mit 10 ppi die niedrigsten Emissionswerte. Das Optimum der CO-Emissionen liegt hier jedoch bei einem geringfügig geringeren Luftverhältnis von  $\lambda = 1,4$ . Auch für die übrigen Rauchgasbestandteile ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Emissionen sind in jedem Fall geringer als bei den Versuchen mit reinem Retentat. Rest- $H_2$  konnte in keinem Fall nachgewiesen werden und auch der  $CH_4$ -Gehalt war deutlich geringer. Im Falle des 10 ppi Schaums tendierte er sogar gegen Null. Die Leistungserhöhung führt also zu einem besseren Gesamtumsatz. Als Ursache hierfür können das höhere Temperaturniveau als auch evtl. eine bessere Durchmischung durch die Zufuhr des verdampften Ethanols genannt werden.

Die Ergebnisse finden ihre Bestätigung in der Literatur [Diez2006]. Auch dort wurden bei  $H_2$ -reichen Gemischen mit gröberen Porenstrukturen bessere Ergebnisse erzielt. Der Grund für die schlechteren Ergebnisse bei feineren Poren liegt demnach in der Kombination aus höherer Wärmerückleitung gepaart mit den großen Flammgeschwindigkeiten des Wasserstoffs. Dies verhindert, dass sich die Reaktionszone im gesamten Porenkörper gleichmäßig ausbreiten und vollständig glühen kann. Die bei [Diez2006] verwendeten Porenkörper wiesen bei den Versuchsreihen mit reinem Wasserstoff eine Porengröße von 10 ppi auf.

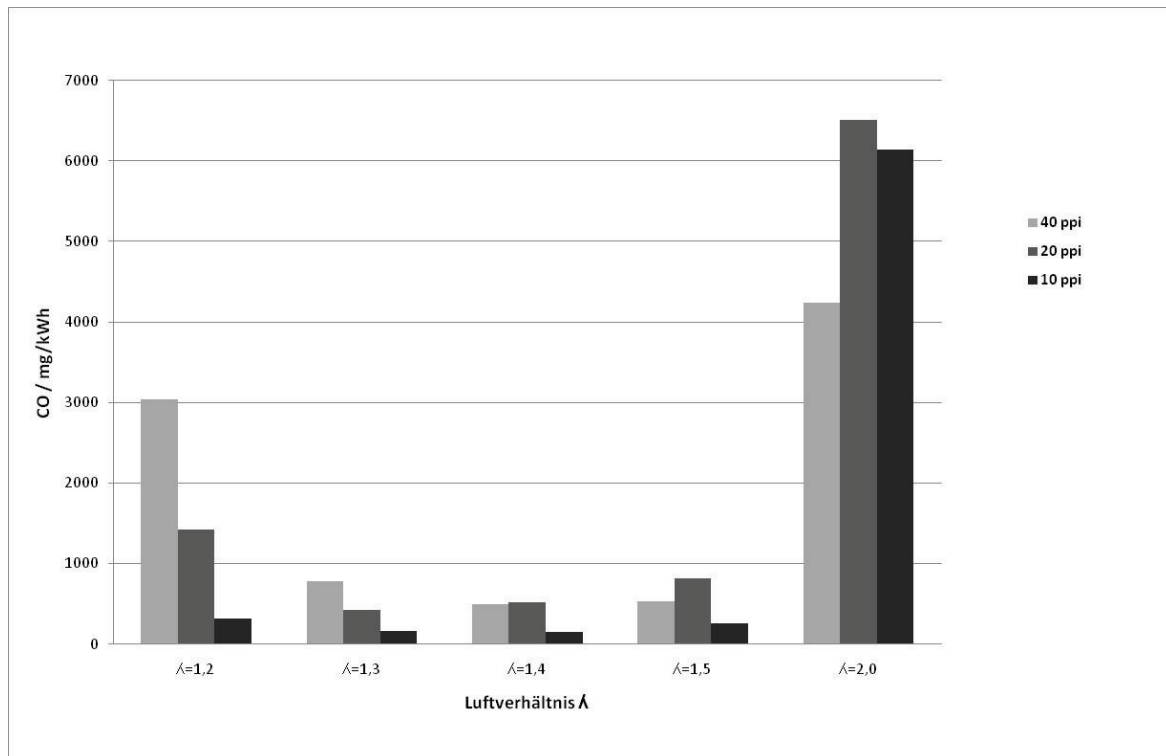


Abb. 4.6-17: CO-Gehalt bei unterschiedlichen Porengrößen und Luftzahlen (80 bzw. 75 mm, 100 % Ret/EtOH (2,7 kW))

Aufgrund der ersten Ergebnisse und den Angaben aus der Literatur wurde die Porengröße für die weiteren Untersuchungen auf 10 ppi festgelegt.

Bei der Toleranz gegenüber Wasser im Brenngas zeigte sich der Porenbrenner sehr empfindlich. Der Betrieb war nur bis zu einem Wassergehalt von etwa 10 % der im feuchten Retentat enthaltenen Menge möglich. Dies entspricht ungefähr der Wassermenge, die beim Auskondensieren bei 50 °C im Retentat verbleiben würde. Wird der Wasseranteil erhöht, so erfolgt die Verbrennung zunächst immer ungleichmäßiger und schließlich kommt es zum Erlöschen des Brenners. Abb. 4.6-18 verdeutlicht dieses Verhalten an der Temperaturfluktuation. Der Porenbrenner scheint also für den Betrieb mit Wasser nur sehr eingeschränkt geeignet zu sein.



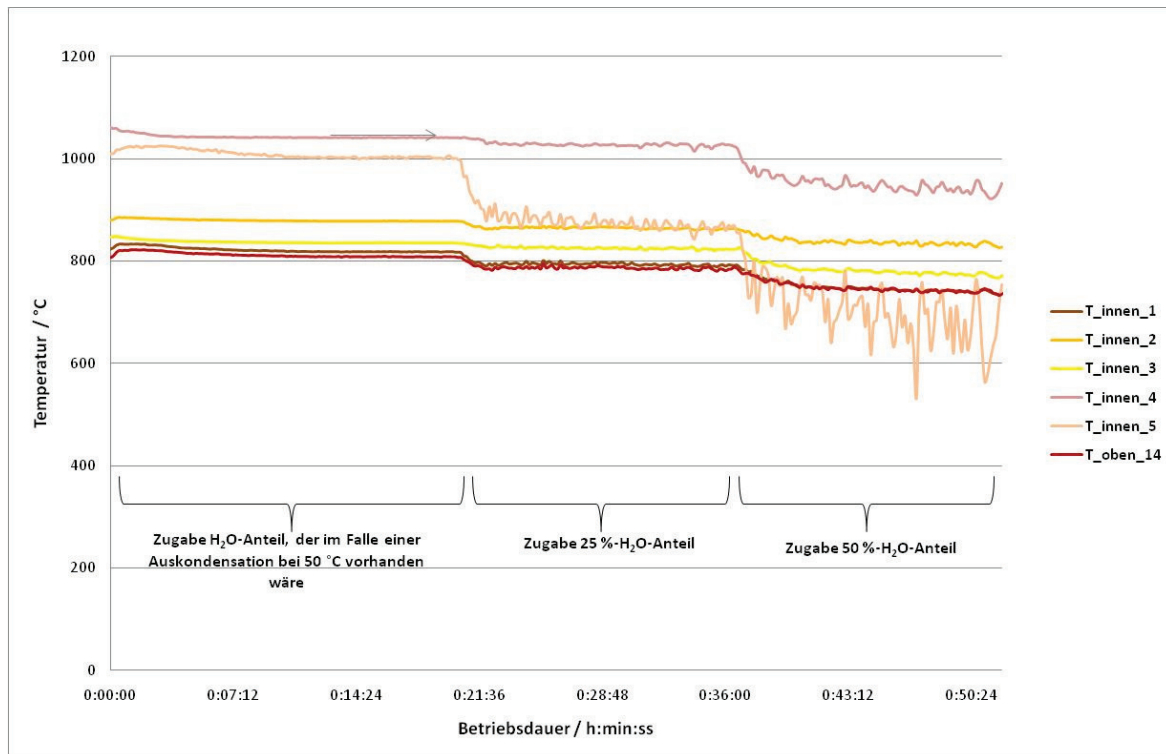


Abb. 4.6-18: Betriebsverhalten bei steigender H<sub>2</sub>O-Zugabe anhand der Innentemperaturen (80 mm, 100 % Ret (1,8 kW),  $\lambda = 1,2$ )

### Untersuchung an katalytischen Brennern

Bei den katalytischen Brennern standen zwei unterschiedliche Typen zur Auswahl. Der Katalysator vom Typ A verfügte über Edelmetallbestandteile in der katalytischen Schicht. Der Typ B hingegen nicht. Bei beiden Typen wurde die katalytische Schicht auf einem keramischen Träger aufgebracht. Beide Katalysatoren wurden als Schüttung in denselben Brenneraufbau eingebracht, wie die Porenstrukturen. Nach Herstellerangaben liegt die maximal zulässige Höchsttemperatur für beide Typen im Bereich zwischen 800 und 850 °C. Um diese Temperaturgrenzen einzuhalten, müssen bei beiden Katalysatortypen vergleichsweise hohe Luftzahlen eingestellt werden.

Tab. 4.6-3: Empfohlene Raumgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Brennstoffes

	H <sub>2</sub> und CO	CH <sub>4</sub>
Kat A	50000 h <sup>-1</sup>	15000 h <sup>-1</sup>
Kat B	15000 h <sup>-1</sup>	15000 h <sup>-1</sup>

Tab. 4.6-3 zeigt die Herstellerangaben für die empfohlenen Raumgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Brennstoffkomponenten. Die Edelmetallbestandteile von Katalysator A sollen sicherstellen, dass H<sub>2</sub> und CO deutlich schneller umgesetzt werden können als bei Katalysator B.

Abb. 4.6-19 zeigt den Vergleich der Emissionen im Nennlastpunkt für die beiden Katbrennertypen und den 10 ppi-Porenbrenner. Das Luftverhältnis ist bei den katalytischen Brennern so eingestellt, dass die Temperaturen in der Schüttung nicht oberhalb von 850 °C liegen. Je höher die Temperaturen sind, desto niedriger sind die CO-, H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Emissionen. Beim Porenbrenner orientiert sich das Luftverhältnis an den niedrigsten CO-Emissionen.

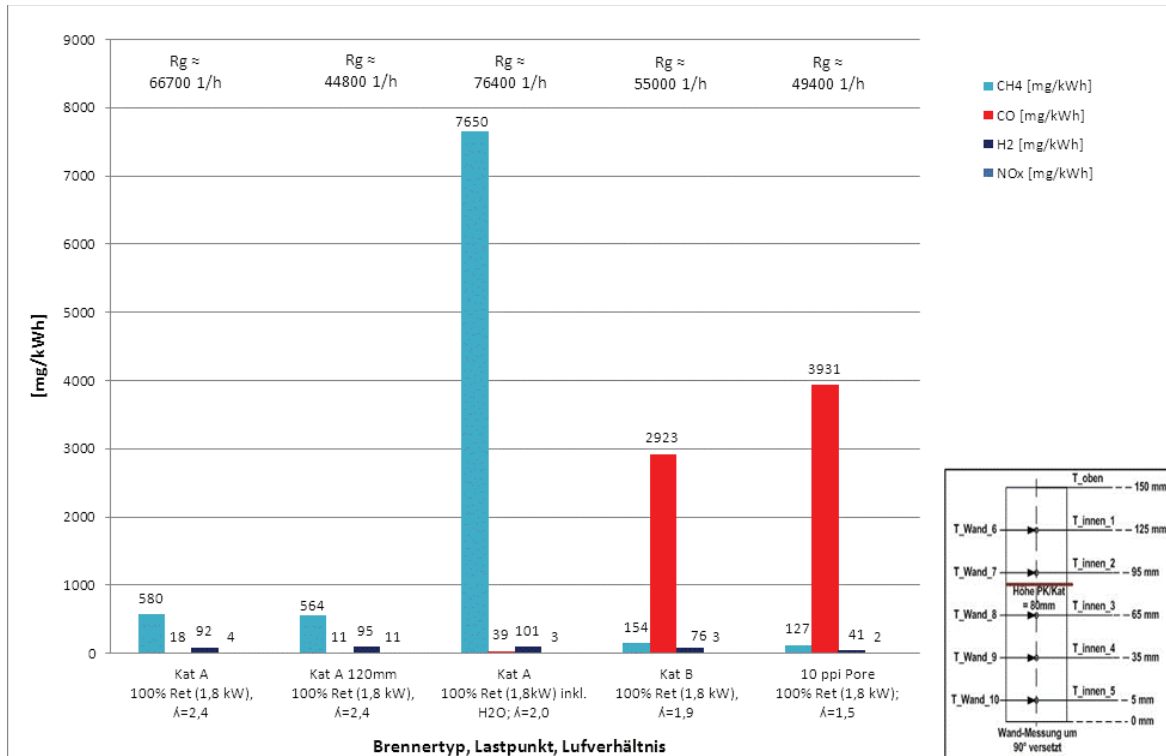


Abb. 4.6-19: Vergleich Brenner bei Nennlast (1,8 kW Retentat)

Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen sind in allen Fällen unkritisch. Sie liegen bei maximal 11 mg/kWh und damit weit unterhalb der Grenzwerte. Hinsichtlich der CO-Emissionen können die Grenzwerte unter den gegebenen Bedingungen weder mit dem Porenbrenner noch mit dem katalytischen Brenner vom Typ B eingehalten werden. Außerdem konnten beide Brenner nicht mit feuchtem Retentat betrieben werden. Der Brenner vom Typ A zeigt bei vergleichbarem Brennervolumen sehr niedrige CO-Emissionen. Er zeigt aber erhöhte Emissionen an Rest- $\text{CH}_4$  und Rest- $\text{H}_2$ . Eine Erhöhung der Brennervolumens (Brennerhöhe 120 mm statt 80 mm) bringt hier keine signifikante Verbesserung. Wird dieser Brenner mit der vollen Wassermenge beaufschlagt, so ist ein stabiler Betrieb möglich, jedoch erhöht sich insbesondere der Anteil an Rest- $\text{CH}_4$  stark. Ein Vergleich der Wandtemperaturen zeigt (Abb. 4.6-20), dass der Brenner vom Typ A im Schnitt die höchsten Temperaturen ermöglicht. Dies ist ein Vorteil, da dies theoretisch auch höhere Temperaturen im Reformier ermöglicht.

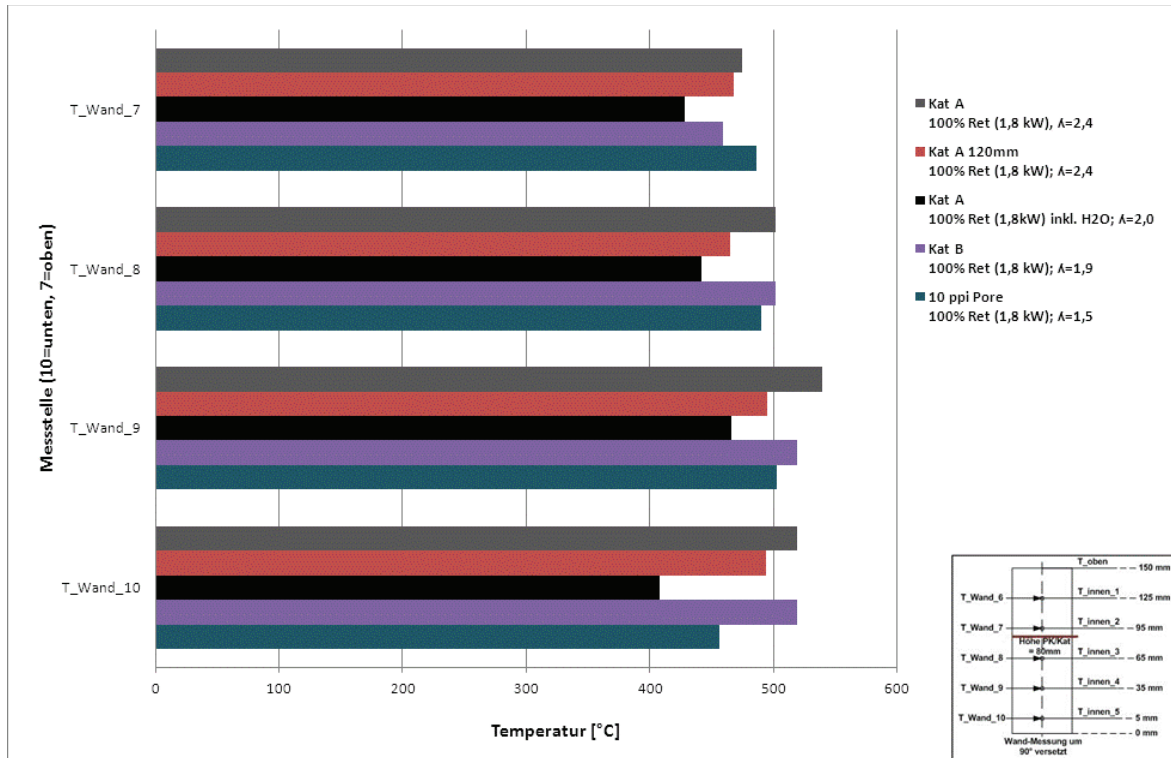


Abb. 4.6-20: Vergleich Wandtemperaturen

Tab. 4.6-4: Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Brennertypen

	Porenbrenner (10 ppi)	Katalysator A	Katalysator B
<b>CO bei Ret</b>	--	++	--
<b>CO bei Ret/EtOH</b>	-	++	--
<b>NO<sub>x</sub> allgemein</b>	++	++	++
<b>CH<sub>4</sub> bzw. C<sub>x</sub>H<sub>y</sub></b>	+	-	--
<b>H<sub>2</sub>O-Verträglichkeit</b>	-	++	--
<b>Wandtemperatur Brennerrohr</b>	++	+	+
<b>Zündung mit Ethanol</b>	++	++	++
<b>Temperaturbeständigkeit*</b>	++	-+	-+
<b>Geometrische Gestaltung Brennerform</b>	-+	+	+

\*soweit nach optischen Gesichtspunkten und Betriebsverhalten zu beurteilen

Ein Zusammenfassung der dargestellten Ergebnisse sowie weitere Beobachtungen aus den Untersuchungen sind in Tab. 4.6-4 zusammengefasst. Die Bewertung orientiert sich dabei an

dem Anforderungsprofil, dass an den Brenner für den Membranreformer gestellt wurde. Insgesamt erfüllt der katalytische Brenner vom Typ A die Anforderungen von allen untersuchten Brennertypen am ehesten. Insbesondere die niedrigen CO-Emissionen und die Möglichkeit auch feuchtes Retentat zu verbrennen, qualifizieren diesen Brenner für den weiteren Einsatz im Membranreformer.

## **4.7. Design und Fertigung des Membranreformers**

### **4.7.1. Auslegung und Konstruktion der Rohrmembran**

Als zentraler Bestandteil des Membranreformers wurde zunächst die Rohrmembran ausgelegt und konstruiert. Das Reformerkonzept sieht vor, dass die Membran von innen nach außen durchströmt wird. Daher sollte die Membran an der Innenseite des Rohrmoduls angebracht werden, um eine optimale Aufnahme der Kräfte in radialer Richtung zu ermöglichen. Um das galvanische Abscheiden der Membran auf der Innenseite des Rohres zu erleichtern, wurde der Mindestinnendurchmesser der Rohrmembran auf 100 mm festgelegt. Somit war gewährleistet, dass die Versuchsanlage zur galvanischen Abscheidung im Innern des Rohres eingebracht werden kann. Da die Untersuchungen am ZBT zunächst an der Reformer/Brennereinheit ohne den Einsatz einer Membran erfolgen sollten, wurde stattdessen ein normales Rohr als „Dummy“ vorgesehen. Unter Berücksichtigung verfügbarer Größen von Rohren aus hochwarmfesten Werkstoffen, ergab sich schließlich ein Innendurchmesser von 110,3 mm. Die Gesamtlänge des Rohrmoduls inkl. Anschweißstutzen wurde auf 275 mm festgelegt (Abb. 4.7-1). Die Länge des porösen Bereiches beträgt 225 mm, woraus sich eine Membranfläche von ca. 780 cm<sup>2</sup> ergibt. Damit ist die Membranfläche geringfügig größer als in den Simulationsrechnungen der UDE (ca. 750 cm<sup>2</sup>), die noch mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Länge von 300 mm durchgeführt wurden.

Als Trägermaterial für die Membran kommt ein dreilagiges Verbundgewebe (Topmesh TM3/KT2 der Firma Spörl) aus dem Werkstoff 1.4404 zum Einsatz. Die nach innen gerichtete feine Gewebelage verfügt über eine Filterfeinheit von 2 - 5 µm. Die mittlere und äußere Gewebelage dienen zur Stabilisierung des Gewebes. Von außen wird das Verbundgewebe von einem Lochblech umschlossen, da für das Verbundgewebe keine Festigkeitskennwerte verfügbar waren. Für das Lochblech konnten aus der Literatur Festigkeitskennwerte und Methoden zur Berechnung der Verschwächungsfaktoren bestimmt werden. Das Rohrmodul ist so ausgelegt, dass es einem inneren Überdruck bis zu 8 bar bei Temperaturen von 550°C standhält. Die seitlich angebrachten Rohrstutzen dienen zum Einschweißen des Rohrmoduls in den Testreaktor der UDE bzw. in den Membranreformer.

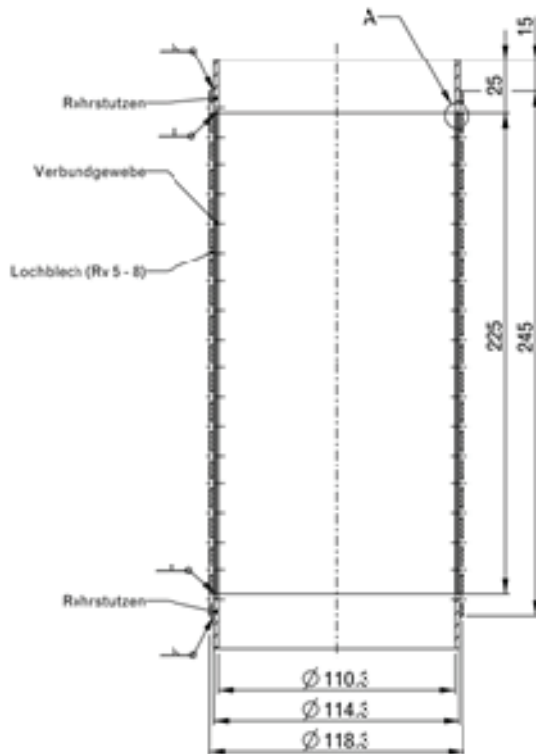


Abb. 4.7-1: Abmessungen Rohrmembran

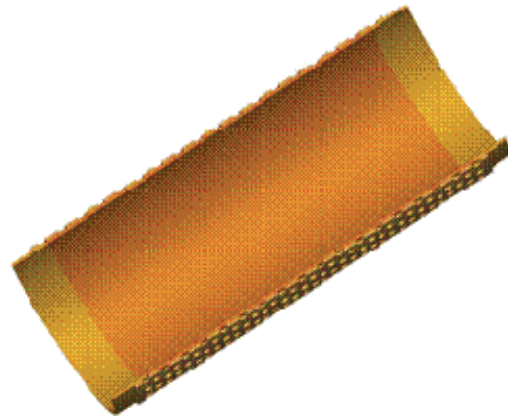


Abb. 4.7-2: Querschnitt Rohrmembran

#### 4.7.2. Beschichtung des Rohrmoduls

Wie bereits beschrieben, war zur Stabilisierung der Membran ein offenporiger und poröser Träger notwendig mit möglichst gleichmäßigen Durchflussbedingungen, d.h. gleichmäßiger Porengröße und -verteilung. Hierzu wurde ein Rohrmodul (siehe Abb. 4.7-3) verwendet, das aus einem dreilagigen Metallfiltergewebe bestand und durch ein außen angeschweißtes Lochblech zusätzlich mechanisch verstärkt wurde. Die Rohrenden, das Lochblech sowie die drei Lagen Metallfiltergewebe waren aus Edelstahl.

Bei der Herstellung des Metallfiltergewebes wurden drei verschiedene Drahtgewebe miteinander kombiniert und durch einen Versinterungsprozess unter Last/Druck verbunden. So wurde eine Körpertresse mit einer Gewebefeinheit von 325 x 2300 mesh kombiniert mit zwei größeren Quadratmaschengeweben, die ebenfalls zur mechanischen Stabilität beitrugen. Die feinste Gewebelage, die Körpertresse, war innenliegend angebracht und diente als direkter Membranträger.



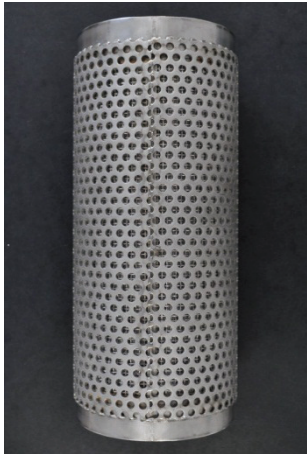


Abb. 4.7-3: Unbeschichtetes Rohrmodul

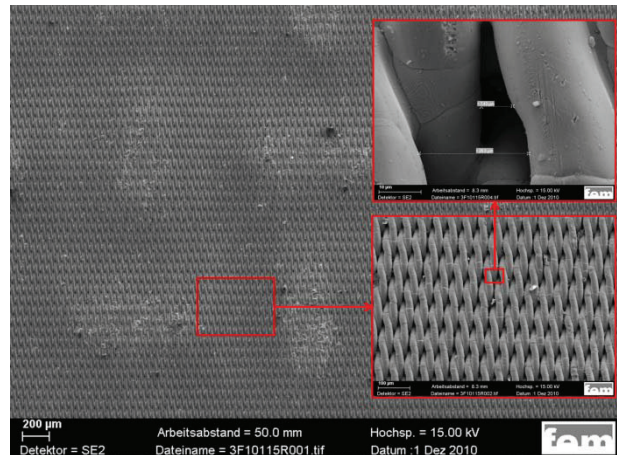


Abb. 4.7-4: REM-Aufnahme der feinsten Gewebelage (Draufsicht)

Für eine Wasserstoffselektivmembran musste eine absolut defektfreie und dichte Schicht auf der gesamten Oberfläche der feinsten Gewebelage (siehe Abb. 4.7-4) im Inneren des Rohrmoduls abgeschieden werden. Für eine gleichmäßige und hohe Wasserstoffpermeation und zur Kosteneinsparung war eine dünne Palladiumschicht mit gleichmäßiger Schichtdickenverteilung notwendig. Die Besonderheit hierbei ergab sich aus der dreidimensionalen Struktur des Substrates. Ziel war es demnach, das feinste Gewebe mit einer möglichst geringen Membrandicke abzudichten.

Um anhaftende Bestandteile aus dem Sinterprozess zu entfernen wurde das Rohrmodul zunächst mit einem Schleifvlies (Typ: 3M Scotch-Brite™; Fa. 3M Deutschland GmbH) mechanisch abgerieben. Anschließend folgte eine kathodische Entfettung (Typ: Entfettung 6030, Fa. Umicore Galvanotechnik GmbH) sowie eine Aktivierung in einer verdünnten Salzsäure-Lösung. Eine Abscheidung der folgenden metallischen Überzüge auf der Außenseite konnte durch einen dort angebrachten Schrumpfschlauch verhindert werden. Um eine gute Haftung der galvanischen Überzüge auf dem Träger zu garantieren, wurde der Edelstahl zunächst mit einem Nickel-Flash aus einem Nickel-Strike-Elektrolyten beschichtet. Anschließend folgte eine dickere Nickelschicht (abgeschieden aus einem Nickel-Sulfamat-Elektrolyten), mit der eine Reduktion der Porengröße erzielt werden konnte.

Abschließend wurde die Palladium-Membran galvanisch in einer Strömungszelle (siehe Abb. 4.7-5) beschichtet. Eine parallele Anordnung von Anode und Rohrmodul konnte durch die Abdeckungen 1 und 2, die mittels Gewindestangen miteinander fixiert wurden, realisiert werden. Die Elektrolytzufuhr erfolgte über eine Einströmöffnung mit einem PP-Rohr, die Elektrolytabfuhr über die elliptischen Ausströmöffnungen. Somit konnte eine Elektrolytumwälzung mit gleichmäßiger Hydrodynamik bzw. Anströmung des Rohrmoduls realisiert werden.



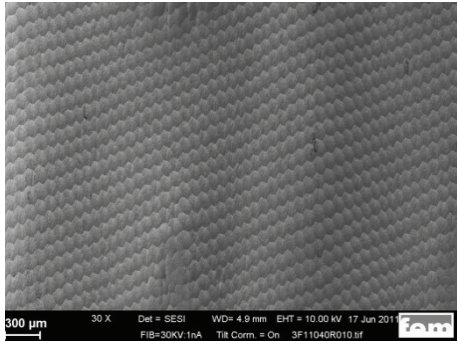
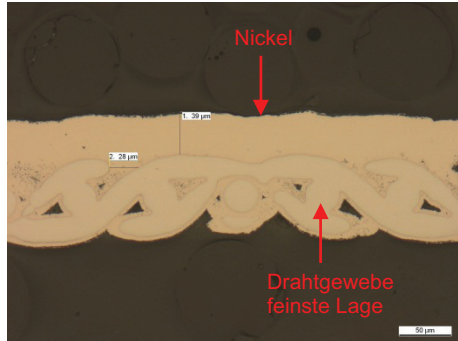
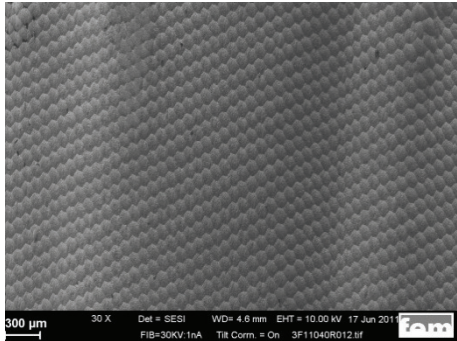
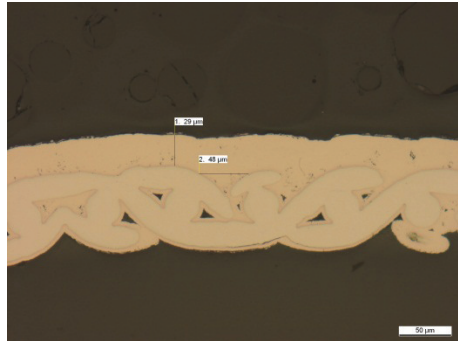
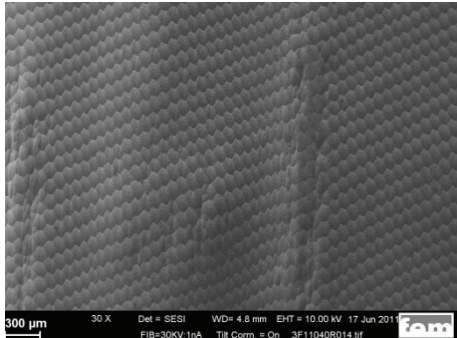
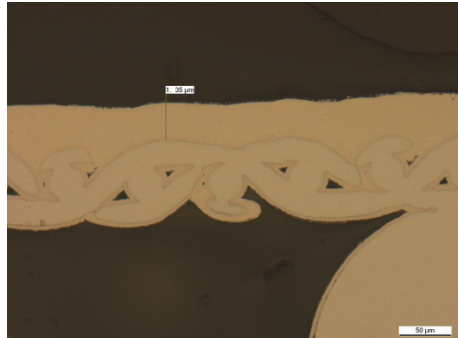
Abb. 4.7-5: Vorrichtung zur Beschichtung des Rohrmoduls mit Nickel und Palladium

Als Vorversuch wurde aus Kostengründen zunächst, ein Rohrmodul mit einer Nickelschicht aus einem Sulfamat-Elektrolyten beschichtet. Ziel war es zunächst die Dichtheit des Rohrmoduls nach der Abscheidung zu testen und mögliche Fehlerquellen zu erkennen und zu beheben.

Nach der Dichtheitsprüfung wurden Segmente dem Rohrmodul entnommen und die Oberflächenmorphologie im REM sowie die Schichtdicke und Haftung im Querschliff mittels Lichtmikroskop untersucht.

In der nachfolgenden Tabelle sind exemplarisch drei übereinanderliegende, bereits herausgetrennte Segmente dargestellt. Wobei Segment 1 am oberen Ende, Segment 2 mittig und Segment 3 am unteren Ende des Rohrmoduls entnommen wurden. Das Wachstum der Nickelschicht ist homogen, die Schicht ist vollständig geschlossen. Die Schichtdicken lagen zwischen 29 und 39  $\mu\text{m}$  und zeigten eine gute Haftung auf dem Drahtgewebe.

Tab. 4.7-1: Segmente aus einem mit Nickel beschichteten Rohrmodul

Position	Übersichtsaufnahme der Oberflächenmorphologie, REM-Aufnahme	Detailaufnahme der feinsten Gewebelage im Querschliff, Lichtmikroskopische Aufnahme
Segment 1		
Segment 2		
Segment 3		

### 4.7.3. Test des Rohrmoduls

Das Rohrmodul wurde nach der Herstellung bei der Fst. 1 zur Fst. 3 geliefert, um dort eine experimentelle Charakterisierung und Permeationsmessungen durchzuführen. Bereits bei Anlieferung des Rohrmoduls, dessen Außenansicht in Abb. 4.7-1 zu sehen ist, zeigten sich bei der Sichtprüfung bei der im Inneren aufgetragenen Palladiumbeschichtung eine nicht homogene Oberflächenbeschaffenheit, erkennbar an den Lichtreflexen in Abb. 4.7-2 sowie auch zunächst zwei offensichtliche Beschädigungen, die in erkennbar sind.



Abb. 4.7-1: Außenansicht des Rohrmoduls bei Anlieferung

Um schnell einen ersten Eindruck von der Dichtigkeit des Rohrmoduls zu erhalten, insbesondere aber die beiden Beschädigungen an der Beschichtung besser einschätzen zu können, wurde das Membranrohr in zwei zu diesem Zweck gefertigte Endflansche mit je einer O-Ring-Dichtung verspannt (s. Abb. 4.7-3 links). Anschließend wurde das Rohrmodul mit Stickstoff bis auf 6 bar gefüllt und in ein Wasserbad getaucht. Die offensichtlichen Undichtigkeiten lassen sich auf der rechten Seite in Abb. 4.7-3 anhand der austretenden Gasblasen erkennen.

Um beurteilen zu können, ob das Rohrmodul trotz der Beschädigung in dem geplanten Membranreaktor eingesetzt werden kann, wurde bei dem Rohrmodul in der Einspannung der Druckabfall pro Zeiteinheit und damit eine Leckrate bestimmt. Diese Messung des Druckabfalls wurde anschließend noch einmal nach dem Verschweißen des Moduls mit der Testkammer wiederholt. In der Abb. 4.7-4 ist der Druckabfall des Rohrmoduls über der Zeit vor dem Verschweißen mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Aus der jeweiligen gemessenen Leckrate  $Q$  nach DIN 1330-08 mit

$$Q = \Delta p \cdot V / \Delta t$$

kann mit dem Druck  $p$  von 6 bar und dem inneren Volumen des Rohrmoduls von etwa 2,5 l leicht der Leckage-Volumenstrom von 0,41 l/h ermittelt werden





Abb. 4.7-2: Oberfläche der Beschichtung des Membranrohrmoduls

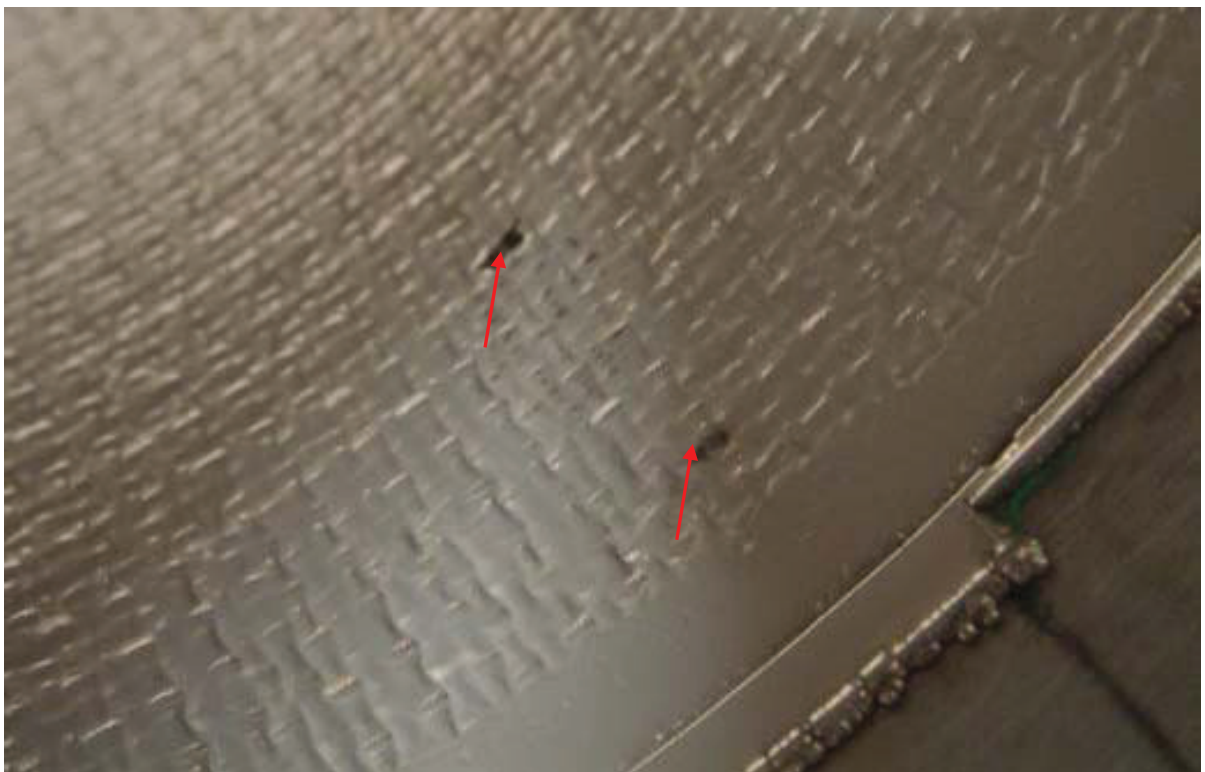


Abb. 4.7-6: Beschädigung der Beschichtung des Membranrohrmoduls

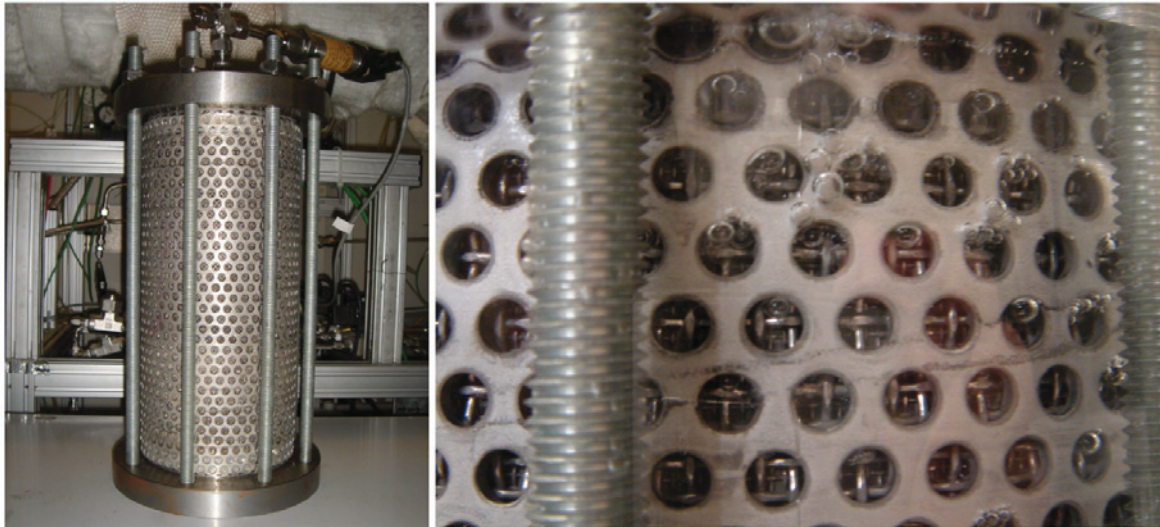


Abb. 4.7-3: Aufbau zur Dichtigkeitsprüfung Membranrohrmoduls  
 links: Einspannung des Moduls mit Endflanschen  
 rechts: Eintauchen des Moduls in ein Wasserbad

Nach den Messungen des Druckabfalls im eingespannten Zustand wurde das Rohrmodul in die für die Permeationsuntersuchungen bei Betriebstemperatur entwickelte Testkammer eingeschweißt. Der prinzipielle Aufbau der Testkammer ist in Abb. 4.7-5 dargestellt. Eine dreidimensionale Ansicht mit der Anordnung der Temperaturmessstellen, die auf der Innenseite und der Außenseite der Membran die Temperatureaufnahme ermöglichen, ist in Abb. 4.7-6 zu sehen. Der Einbau der Testkammer in den Prüfstand ist in Abb. 4.7-7 dargestellt.

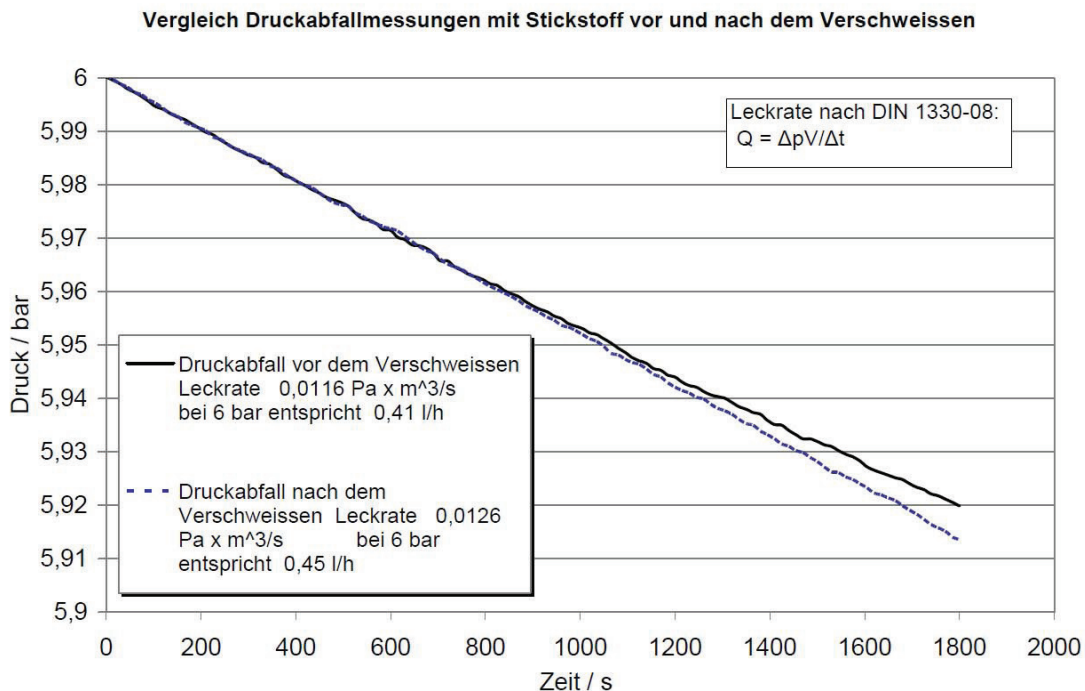


Abb. 4.7-4: Messungen des Druckabfalls beim Rohrmodul bei Raumtemperatur

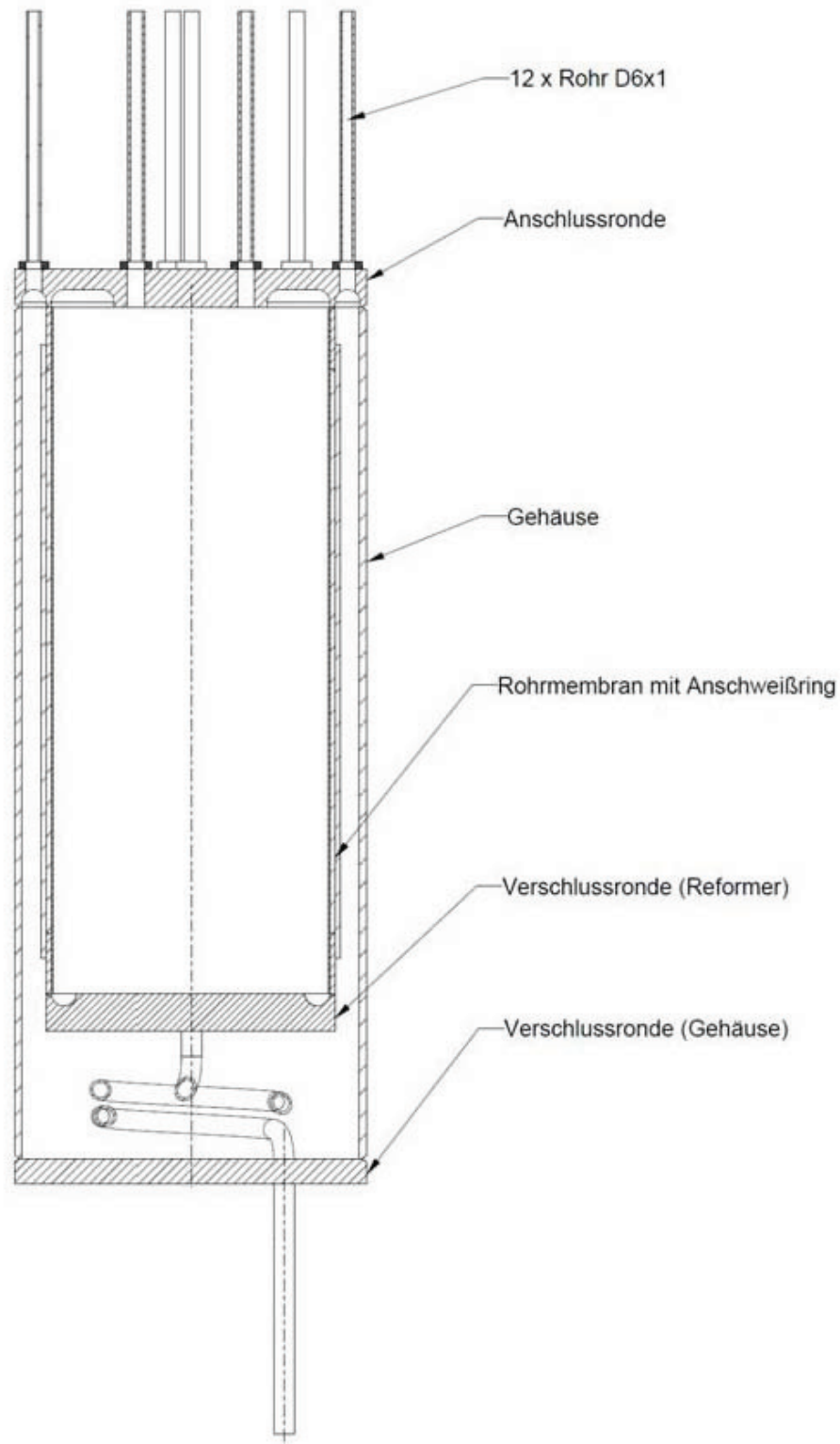


Abb. 4.7-5: Aufbau der Testkammer mit dem eingeschweißten Rohrmodul

Der bisher für die Membrancharakterisierung in Kap. 4.4 verwendete Teststand wurde so erweitert, so dass nun eine Steuerung der zusätzlichen Heizungen, wie auch die Messdatenerfassung für die Drucksensoren integriert wurde. Das Schema des modifizierten Prüfstandes ist in Abb. 4.7-8, ein Foto in Abb. 4.7-9 zu sehen.



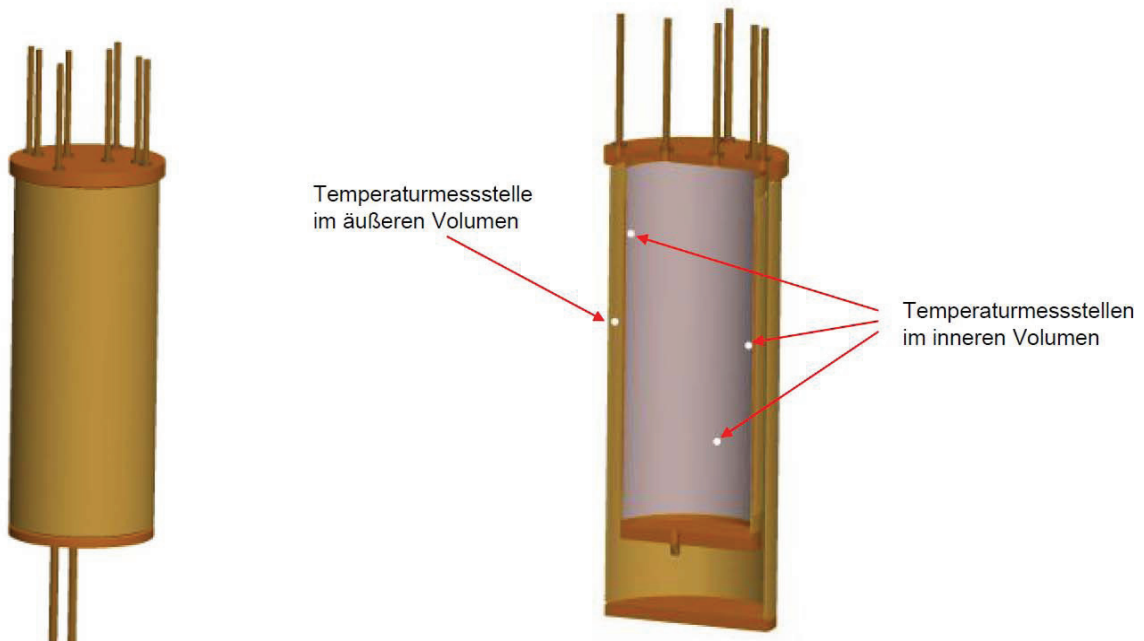


Abb. 4.7-6: Dreidimensionale Ansicht der Testkammer mit Temperaturmessstellen

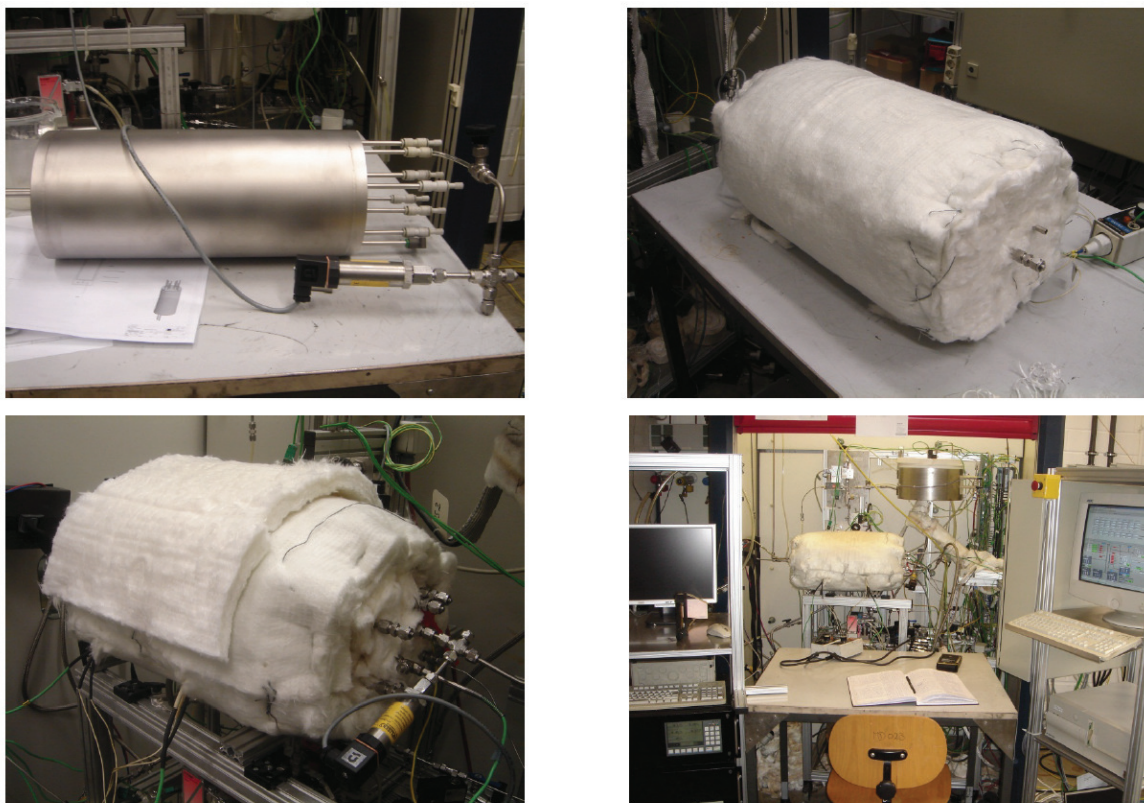


Abb. 4.7-7: Testkammer mit eingeschweißtem Rohrmodul  
Links oben: Testkammer nach dem Einschweißen  
Rechts oben: Testkammer und Heizwendel nach dem Isolieren  
Links unten: Testkammer beim Einbau  
Rechts unten: Testkammer im Prüfstand

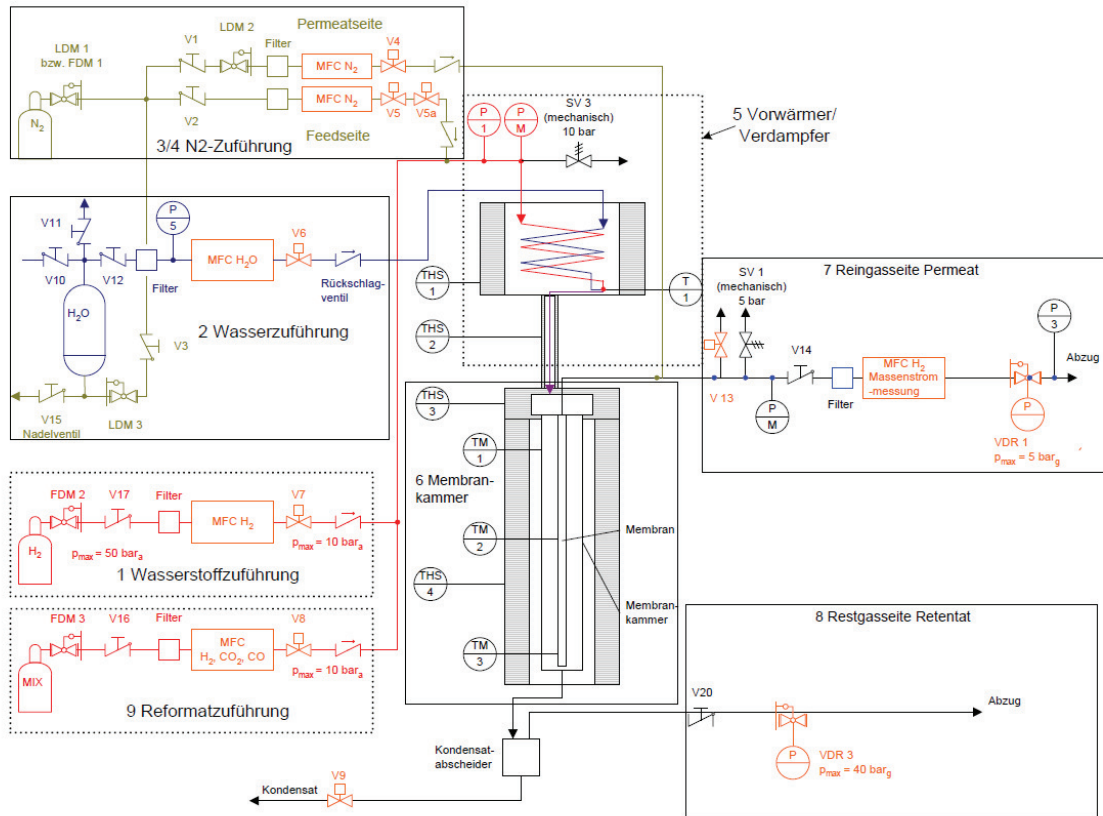


Abb. 4.7-8: Schema des Versuchsaufbaus für die Permeationsmessungen

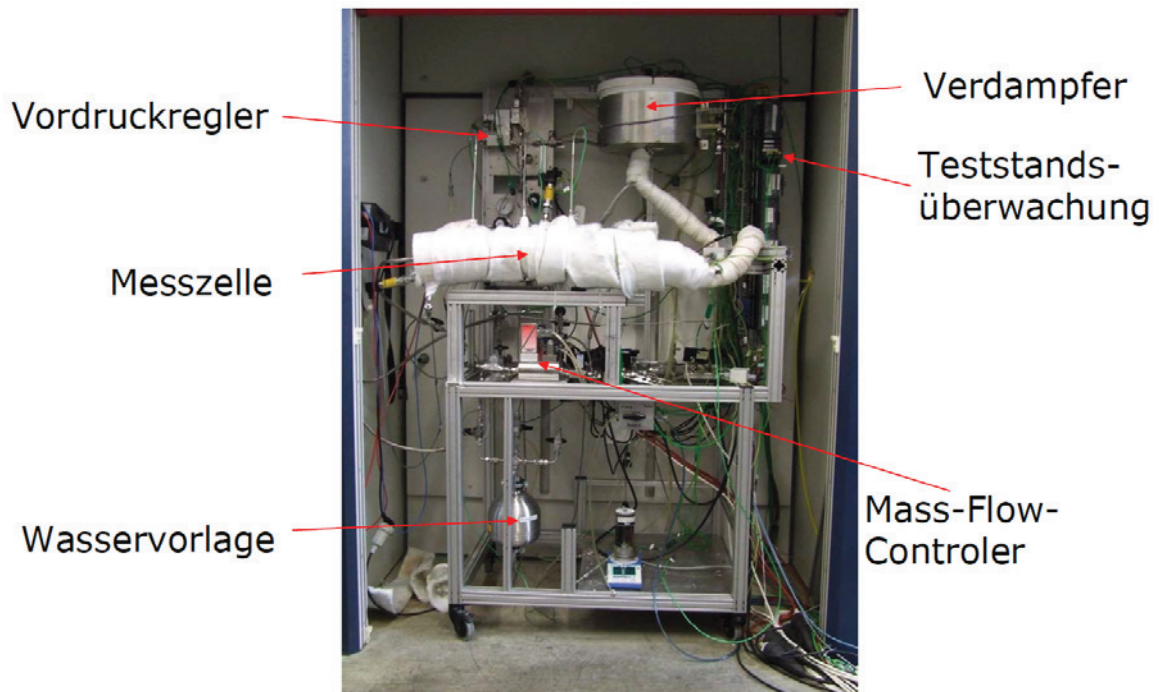


Abb. 4.7-9: Foto des Versuchsaufbaus für die Permeationsmessungen

Zunächst wurde nach dem Einbau der Testkammer in den Prüfstand die Druckabfallmessung wiederholt, um zu prüfen, ob die Membran möglicherweise durch den Schweißvorgang beschädigt wurde. In der Abb. 4.7-4 ist dazu auch der Druckabfall nach dem Einschweißen als gestrichelte Linie dargestellt, der Druckabfall und der daraus berechnete Leckage-Volumenstrom von 0,45 l/h stimmen sehr gut mit den Werten vor dem Verschweißen überein, so dass eine Beschädigung während des Zusammenbaus wohl ausgeschlossen werden kann.

Anschließend wurde das Rohrmodul langsam unter Stickstoffdurchströmung mit Hilfe der außen auf die Testkammer angebrachten Heizwendeln auf eine Betriebstemperatur von etwa 390 bis 395 °C erwärmt. In der Abb. 4.7-10 sind dazu die Druckabfälle über der Zeit bei 6 bar und die ermittelten Leckage-Volumenströme der Versuche dargestellt. Zum Vergleich ist mit der gestrichelten Linie der Druckabfall vor dem ersten Erwärmen der Membran mit 0,45 l/h zusätzlich eingetragen. Bei Betriebstemperatur stieg die Leckagerate allerdings um einen Faktor 100 auf 45 l/h (grüne Linie). Um zu prüfen, ob es sich um einen reversiblen Temperatureffekt handelt, wurde die Testkammer langsam über mehrere Tage wieder auf Raumtemperatur 24 °C abgekühlt und der Druckabfalltest wiederholt. Der Druckabfall blieb jedoch dem Verlauf bei Betriebstemperatur sehr ähnlich, die Leckagerate betrug bei Raumtemperatur dann immerhin noch knapp 25 l/h an Stickstoff. Die Testkammer wurde dann noch einmal auf Betriebstemperatur (knapp 400 °C) aufgewärmt und der Druckabfalltest wiederholt, die Leckagerate betrug nun etwa 36,6 l/h.

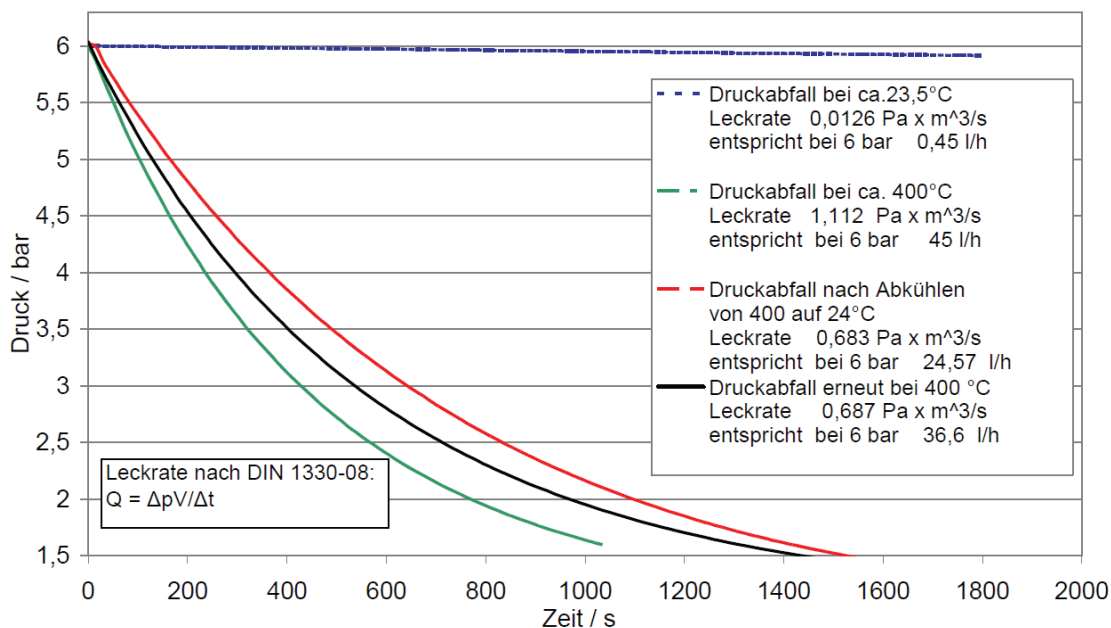


Abb. 4.7-10: Druckabfall des Rohrmoduls mit N<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen

Im Rahmen der gegebenen Messgenauigkeiten muss nach diesen Ergebnissen davon ausgegangen werden, dass die Erwärmung des Rohrmoduls auf Betriebstemperatur eine offenbar irreversible Schädigung bewirkt hat, die mit einer starken Zunahme der Leckagerate einhergeht, so ist z.B. das Entstehen von Rissen oder ein mögliches Abplatzen der Palladiumschicht vom Trägermaterial aufgrund von unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten denkbar. Die Messung des Druckabfalls und die Ermittlung der Leckagerate wurden zum Vergleich noch einmal mit reinem Wasserstoff ebenfalls bei Betriebstemperatur durchgeführt. Abb. 4.7-11 zeigt den Druckabfall von Wasserstoff über der Zeit und die Leckagerate, die auf 90 l/h ansteigt, als gestrichelte Linie, während die durchgezogene Linie zum Vergleich den Verlauf bei Stickstoffbeaufschlagung darstellt. Der schnellere Druckabfall und die höhere Leckagerate bei Wasserstoff lassen sich durch die geringere Dichte erklären, da die Druck-

verluste beim Durchströmen einer Öffnung proportional zur Dichte des strömenden Gases sind und demnach die Druckverluste bei Stickstoff deutlich größer sind als bei Wasserstoff.

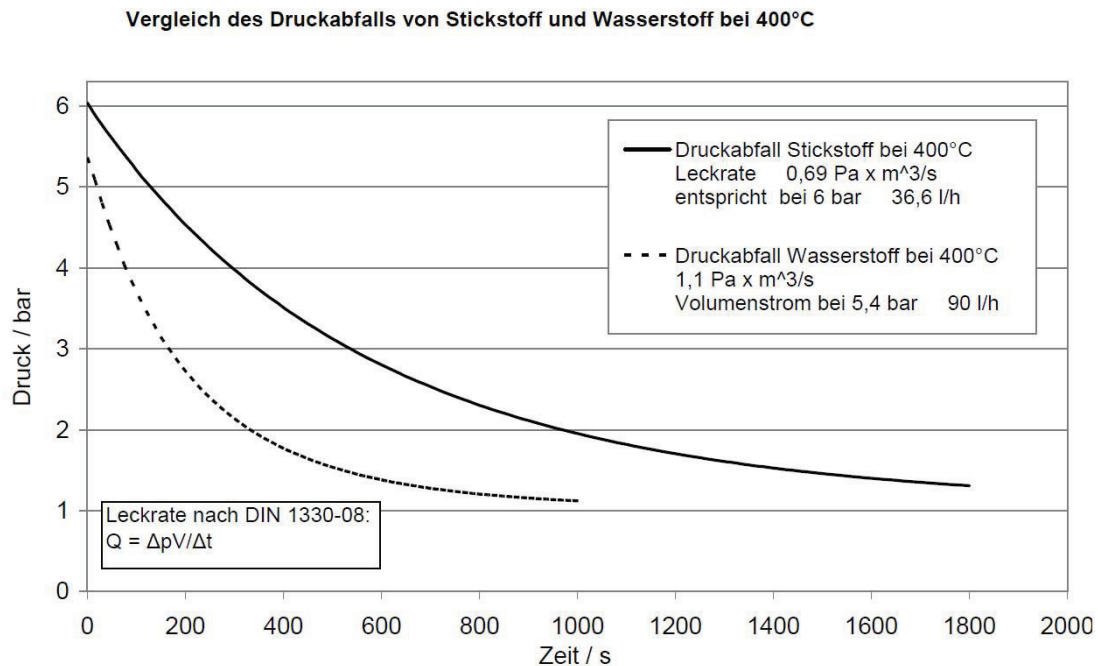


Abb. 4.7-11: Druckabfall des Rohrmoduls mit H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bei Betriebstemperatur

Um die Größenordnung der Leckagen durch die Membran bzw. ggfs. auch die zusätzlich noch vorhandene Permeabilität der Membran einordnen zu können, wurden bei der Betriebstemperatur von 400 °C verschiedene Gemische aus Stickstoff und Wasserstoff auf die Membran geleitet und das Permeat mit Hilfe einer H<sub>2</sub>-Online-Analytik (CALDOS) analysiert. In Abb. 4.7-12 ist der Wasserstoffanteil im Permeat als Funktion des H<sub>2</sub>-Anteils im Feedgas dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Wasserstoffanteil im Permeat exakt dem Anteil im Feedgas entspricht, das Rohrmodul also offenbar nicht selektiv arbeitet und Wasserstoff und Stickstoff in gleicher Weise passieren lässt. Da eine dichte Palladiumschicht in jedem Fall für Stickstoff undurchlässig ist und lediglich der Wasserstoff durch die Membran permeieren kann, liegt hier der Schluss nahe, dass das Gasgemisch (Wasserstoff und Stickstoff) durch Risse oder andere Öffnungen in der Membran hindurchströmt.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde anschließend das Rohrmodul aus dem verschweißten Reaktor herausgetrennt. Nach dem Ausbau zeigte sich, dass sich die Schicht an etlichen Stellen gelöst hatte (s. Abb. 4.7-13), Beschädigungen, die vor dem Zusammenbau nicht vorhanden waren.



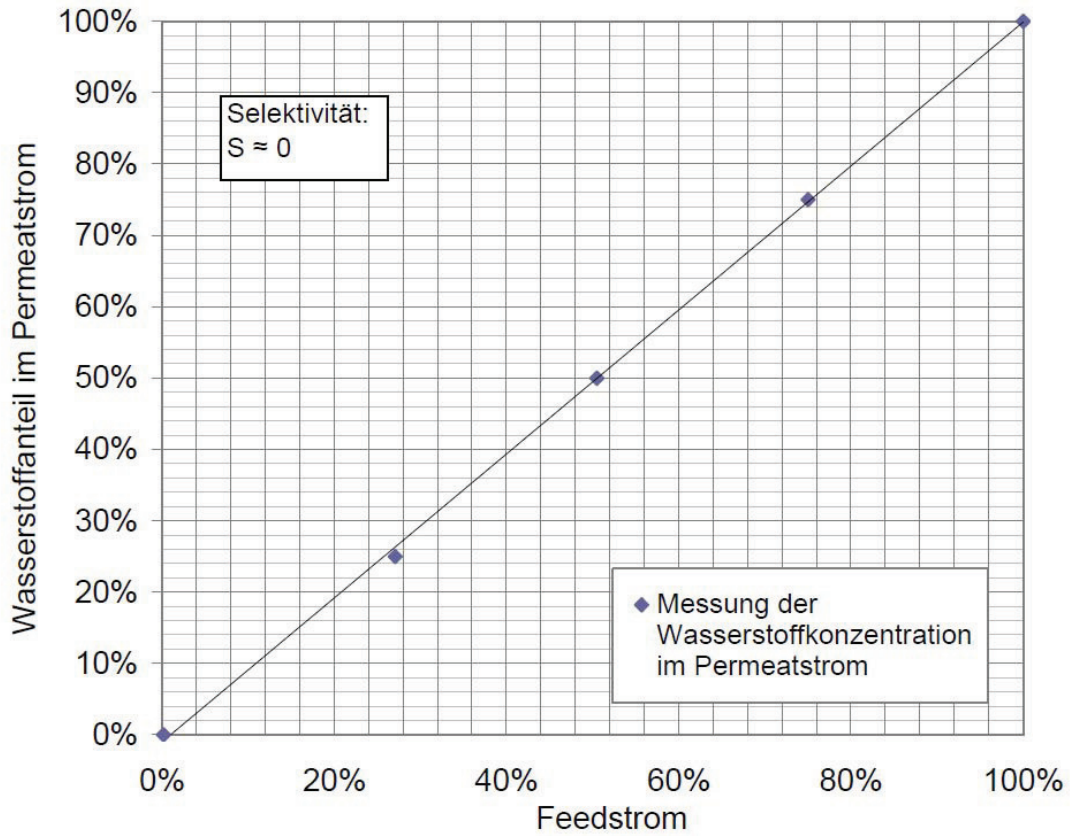


Abb. 4.7-12: Gemessener Wasserstoffanteil im Permeat bei Feedgasvariation

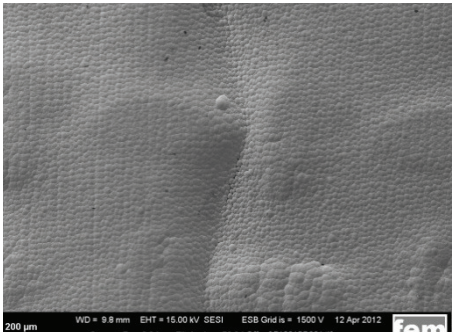
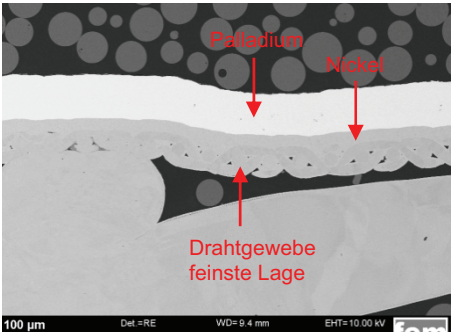
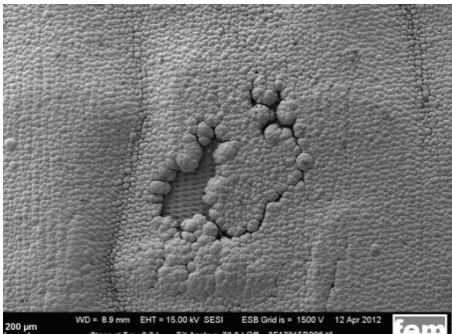
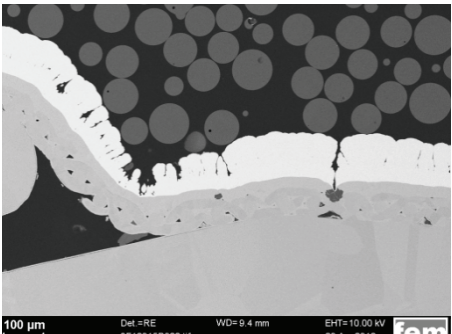
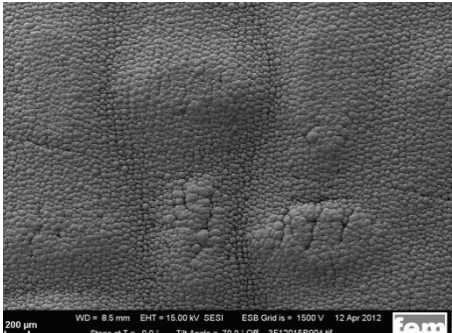
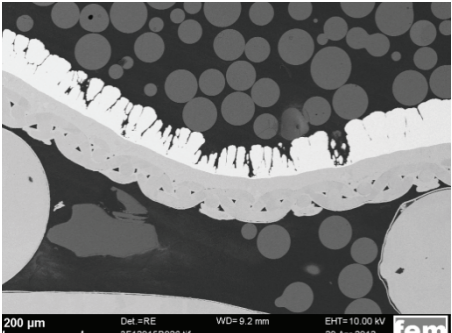


Abb. 4.7-13: Beschädigungen der Rohrmembran nach Ausbau aus der Testkammer

#### 4.7.4. Metallographische Untersuchungen am getesteten Rohrmodul

Das Membranrohr wurde wie in Kapitel 4.7.2 beschrieben vorbehandelt und anschließend mit Nickel und Palladium beschichtet. Nach dem Beschichtungsprozess wurde das Membranrohr an der Fst. 3 auf Dichtheit überprüft. Trotz leichter Undichtigkeit im Anlieferungszustand wurden Permeationsversuche bei Betriebstemperaturen  $T \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach dem Aufheizen stiegen die Leckströme an und die Rohrmembran wies Beschädigung in der Palladiumschicht auf. Anschließend wurde das Membranrohr auf Defekte an Fst. 1 untersucht. In der nachfolgenden Tabelle sind 3 Segmente aus dem Membranrohr dargestellt.

Tab. 4.7-2: Segmente aus einem mit Nickel und Palladium beschichteten Rohrmodul

Position	Übersichtsaufnahme der Oberflächenmorphologie, REM-Aufnahme	Detailaufnahme der feinsten Gewebelage im Querschliff, Lichtmikroskopische Aufnahme
Segment 1	 <p>200 <math>\mu\text{m}</math> WD = 9.8 mm EHT = 15.00 kV SESE1 ESB Grid is = 1500 V 12 Apr 2012 Stage at T = 0.0° Tilt Angle = 70.0° Off 3F12015R001.tif fem</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math> Det.=RE WD=9.4 mm EHT=10.00 kV 3F12015R024.tif 20 Apr 2012 fem</p>
Segment 2	 <p>200 <math>\mu\text{m}</math> WD = 8.9 mm EHT = 15.00 kV SESE1 ESB Grid is = 1500 V 12 Apr 2012 Stage at T = 0.0° Tilt Angle = 70.0° Off 3F12015R006.tif fem</p>	 <p>100 <math>\mu\text{m}</math> Det.=RE WD=9.4 mm EHT=10.00 kV 3F12015R022.tif 20 Apr 2012 fem</p>
Segment 3	 <p>200 <math>\mu\text{m}</math> WD = 8.5 mm EHT = 15.00 kV SESE1 ESB Grid is = 1500 V 12 Apr 2012 Stage at T = 0.0° Tilt Angle = 70.0° Off 3F12015R004.tif fem</p>	 <p>200 <math>\mu\text{m}</math> Det.=RE WD=9.2 mm EHT=10.00 kV 3F12015R026.tif 20 Apr 2012 fem</p>

Segment 1 wurde dem oberen Bereich, Segment 2 mittig und Segment 3 dem unteren Bereich des Rohrmoduls entnommen. Die Übersichtsaufnahme des Segment 1 zeigt eine gleichmäßig geschlossene Fläche, die Schicht ist fehlerfrei, dicht und homogen auf dem Drahtgewebe abgeschieden. Segment 2 wurde aus dem in Abb. 4.7-6 als Fehler gekenn-



zeichneten Bereich entnommen. Es handelt sich um Bereiche die aufgrund einer Verunreinigung auf der Drahtoberfläche nicht beschichtet werden konnten. Segment 2 und 3 zeigen insbesondere im am stärksten verformten Bereich des feinsten Drahtgewebes, Wachstumsstörungen. Dies ist bedingt durch das knospige Wachstum der Palladiumschicht. Des Weiteren sind vereinzelt Aluminiumoxidpartikel für eine fehlerhafte Beschichtung verantwortlich. Eine Optimierung der Aktivierung des Drahtgewebes und der Elektrolytumwälzung hinsichtlich einer gleichmäßigen Hydrodynamik bzw. Anströmung des Rohrmoduls ist notwendig.

#### 4.7.5. Auslegung und Konstruktion der Reformer/Brennereinheit

Das in diesem Forschungsvorhaben ausgelegte Reformerkonzept verfügt über einen konzentrischen Aufbau, bei dem der Brenner mittig angeordnet ist. Außen um den Brenner herum angeordnet befindet sich der Reformerbereich, der seinerseits nach außen hin durch die Rohrmembran begrenzt wird. Im äußersten Bereich befindet sich die Permeatzone, in der sich der abgeschiedene Wasserstoff sammelt und über Rohrleitungen abgeführt wird.

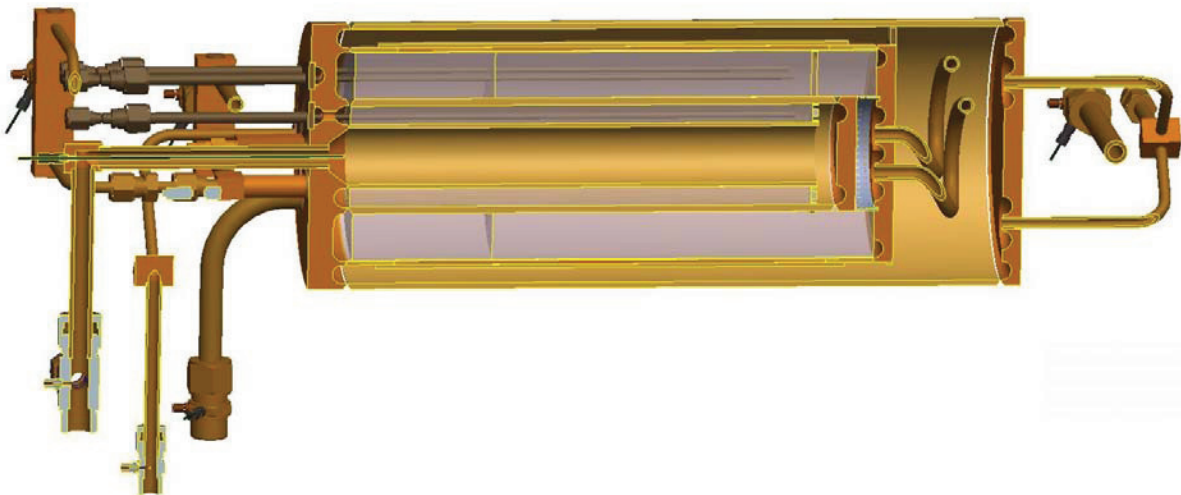


Abb. 4.7-7: Querschnitt Membranreformer

Um bei der geometrischen Gestaltung und den eingesetzten Katalysatormengen möglichst große konstruktive Freiheitsgrade zu haben, wurde gemeinsam beschlossen Katalysatoren als Schüttgut einzusetzen. Die Katalysatorpellets sind sowohl im Brenner- als auch im Reformerbereich in einem Ringspalt angeordnet. Die gewählten Durchmesser der Rohre richten sich einerseits nach verfügbaren Größen für Rohre aus temperaturfesten Stählen, andererseits resultieren sie auch aus der Geometrie der Rohrmembran. Da aufgrund der fehlenden Methaninhibierung Reformertemperaturen im Bereich um 600 °C angestrebt werden, wurde der Ringspalt zwischen Brenneraußenrohr und Membran mit 25 mm überdimensioniert, um aufgrund des sich einstellenden radialen Temperaturprofils an der Membranoberfläche niedrigere Temperaturen zu erhalten. Für das Gesamtvolumen des Reformerbereichs ergibt sich hieraus ein Wert von 1,8 l. Dieser Wert ist deutlich höher als das aus den Voruntersuchungen ermittelte Reformervolumen von lediglich 0,5 l. Da es sich bei dem ausgewählten Katalysator um einen edelmetallhaltigen Katalysator handelte, wurde daher aus Kostengründen für den Reformer ein zweistufiges Konzept gewählt, bei dem im Reformereintrittsbereich zunächst die erforderliche Menge an edelmetallhaltigem Katalysator eingesetzt werden sollte,

und im übrigen, stromabwärts liegenden Bereich ein kostengünstiger Nickelkatalysator, an dem nicht vollständig umgesetzte Zwischenprodukte weiter umgesetzt werden können.

Analog zu den Festigkeitsberechnungen der Rohrmembran, wurde auch der übrige Reformers so ausgelegt, dass er Betriebsüberdrücken bis zu 8 bar standhalten kann.

Bei der konstruktiven Gestaltung wurde Wert darauf gelegt, den Membranreformers schweiß- und fertigungsgerecht zu konstruieren. Die Anschlussdeckel des Reformers sind so konstruiert, dass die Rohre bzw. Rohrstützen, über gleiche Materialstärken verfügen. Dies erleichtert die Schweißarbeiten, verringert die Gefahr von Fehlstellen und erhöht somit die Qualität der Schweißnähte. Um das Auftreten thermomechanischer Spannungen zu minimieren, wurde der Reformers so gestaltet, dass die einzelnen Rohre nicht starr über die beiden äußeren Deckel miteinander verbunden sind. Durch die Verwendung von Deckeln in jedem Reaktorbereich und Abfuhr der Reaktionsgase über Rohrwendel wird gewährleistet, dass die Reaktorbereiche sich unabhängiger voneinander ausdehnen bzw. zusammenziehen können. Der größte Teil der Medienanschlüsse, die Einfüllstutzen, die Zuführungen für Thermoelemente und der Rauchgasaustritt konnten im Kopf des Reformers realisiert werden. Somit gibt es lediglich ein Bauteil, welches über einen erhöhten fertigungstechnischen Aufwand verfügt.

#### 4.7.6. Fertigung und Assemblierung der Reformers/Brennereinheit

Die Fertigung und Assemblierung der Reformers/Brennereinheit erfolgte in der mechanischen Werkstatt des ZBT. Die Anschlussdeckel wurden auf einer 5-Achsfräse gefertigt. Gut zu erkennen sind die Nuten (Abb. 4.7-9), die einerseits für eine gleichmäßigere Spannungsverteilung bei Druckbetrieb und andererseits für angepasste Materialstärke im Übergang für die dort angeschweißten Rohre sorgen.

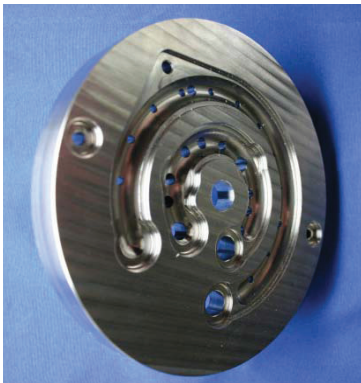


Abb. 4.7-8: Anschlussdeckel Oberseite



Abb. 4.7-9: Anschlussdeckel Unterseite

Der fertige Reaktor ohne Rohrleitungen hat eine Länge von 370 mm bei einem Durchmesser von 140 mm (Abb. 4.7-10).

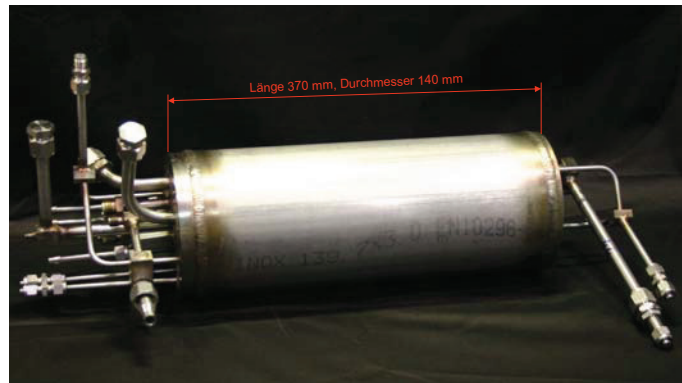


Abb. 4.7-10: Membranreformer - Zusammenbau

Der rotationssymmetrische Aufbau des Membranreformers ist im realitätsnahen Explosionsmodell gut zu erkennen. Dieses Modell wurde für die Hannover Messe Industrie 2012 hergestellt und dort vom ZBT auf dem Gemeinschaftsstand NRW präsentiert.

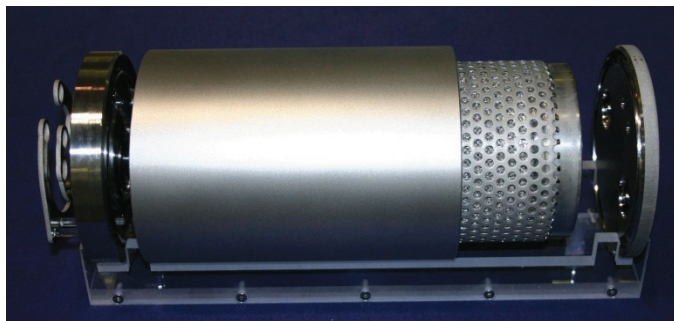


Abb. 4.7-11: Explosionsmodell Membranreformer

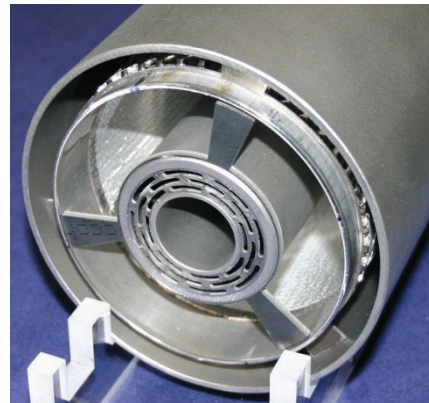


Abb. 4.7-12: Innenaufbau Membranreformer

#### 4.7.7. Experimentelle Untersuchungen

Für die experimentellen Untersuchungen des Membranreformers wurde der Teststand, auf dem bereits die Untersuchungen zur Katalysatorqualifizierung durchgeführt wurden, erheblich erweitert.

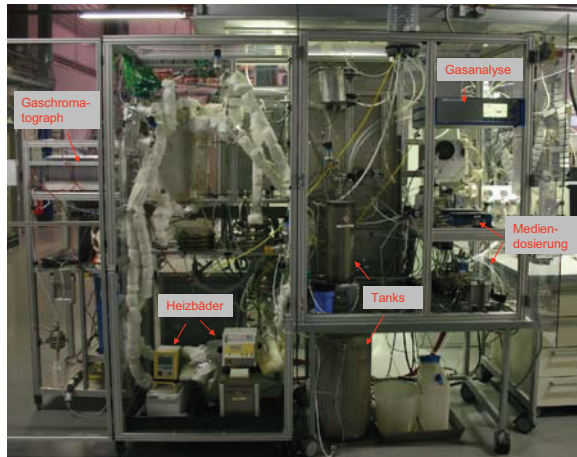


Abb. 4.7-13: Versuchsstand Membranreformeruntersuchungen

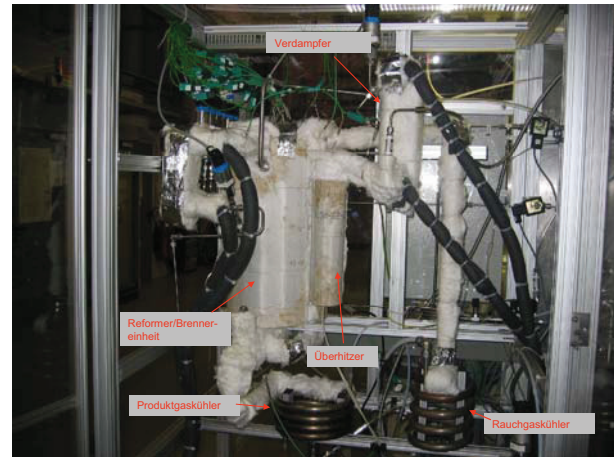


Abb. 4.7-14: Membranreformer mit Peripherie

Es wurden zahlreiche zusätzliche Temperatur und Druckmessstellen eingebaut. Eine neue Verdampfungs- und Überhitzungsstrecke wurde konstruiert und die Mediendosierung erweitert, um synthetisches Retentat erzeugen zu können. Darüber hinaus wurden neue Rauch- und Produktgaskühler eingebaut. Um die Wärmeverluste zu minimieren, wurde der Reformer mit einem Isolationsmantel mit hoher Materialstärke versehen.

Bei den experimentellen Untersuchungen der Reformer/Brennereinheit wurde auf eine Retentatzusammensetzung aus den Simulationsrechnungen der UDE zurückgegriffen. Die Zusammensetzung und Leistung des Brenngases sind in Tab. 4.7-3 dargestellt.

Tab. 4.7-3: Retentatzusammensetzung

$i$	$x_{i\text{tr}} / \%$	$V_{i,n} / \text{l/min}$	$P_{\text{th}} / \text{W}$
CH <sub>4</sub>	3,61	0,29	173,4
H <sub>2</sub>	44,25	3,56	640,9
CO <sub>2</sub>	46,81	3,77	0
CO	5,33	0,43	90,4
$\Sigma$	100	8,06	904,7

Mit dieser Zusammensetzung war es möglich, den Reformierungsprozess in der Reformer/Brennereinheit stabil zu betreiben (Abb. 4.7-15). Eine zusätzliche Befuerung des Brenners mit Ethanol war hierzu nicht nötig.

Die angenommene Feedleistung des Ethanols  $P_{\text{EtOH}}$  beträgt für den dargestellten Fall 2,06 kW. Daraus ergibt sich nach der Simulation eine Retentatleistung von  $P_{\text{Ret}} = 905 \text{ W}$ . Damit ließen sich theoretisch 1,5 kW Wasserstoff abscheiden, woraus sich ein Reformerwirkungsgrad von 72,82 % ergibt.

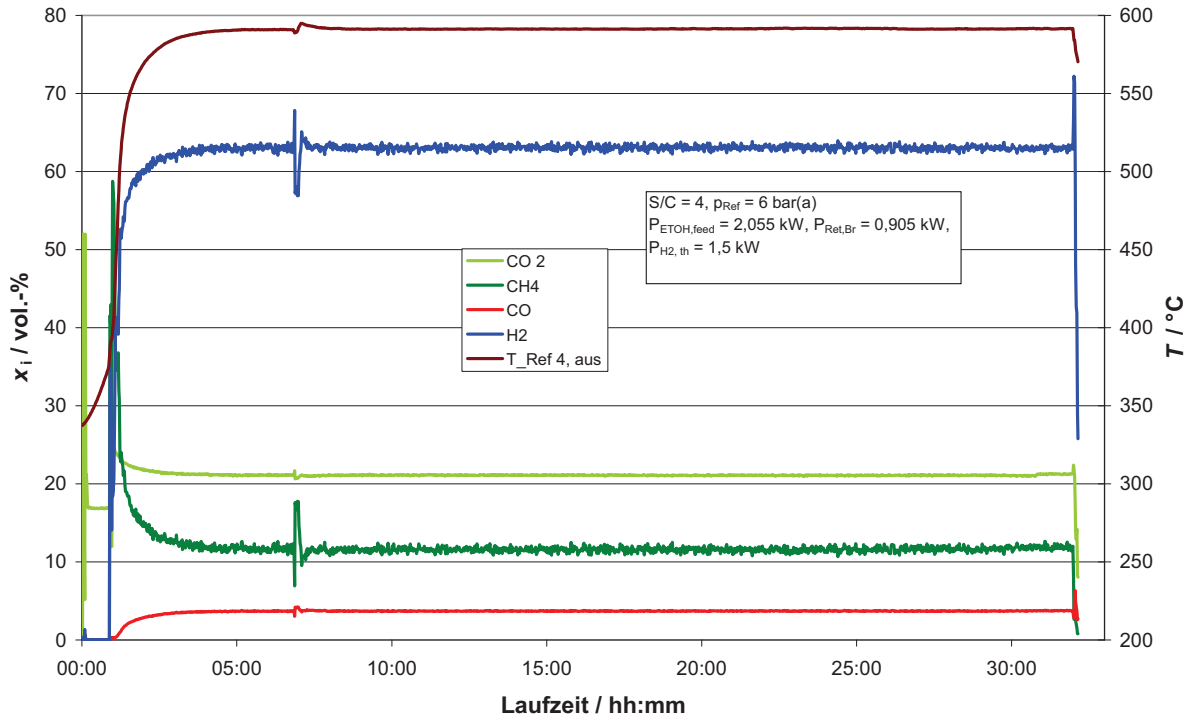


Abb. 4.7-15: Reformer/Brennereinheit S/C = 4,  $p_{abs} = 6$  bar; Konzentrationsverlauf

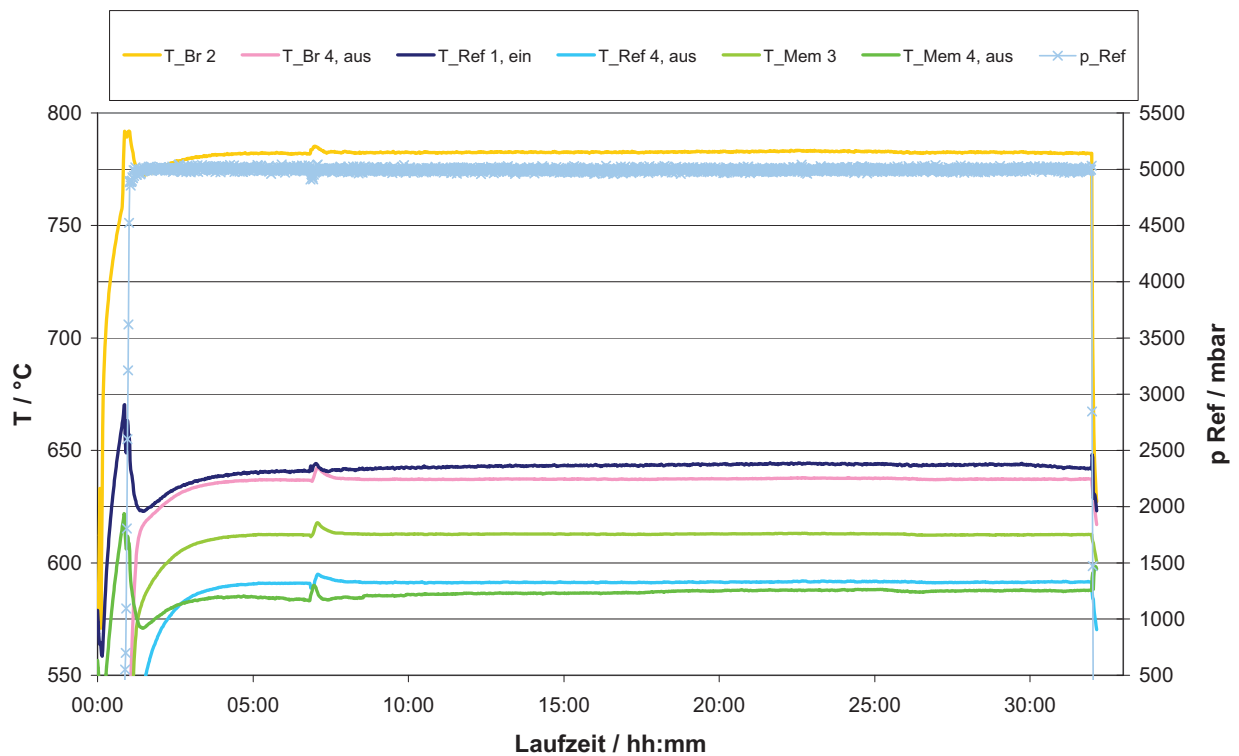


Abb. 4.7-16: Reformer/Brennereinheit S/C = 4,  $p_{abs} = 6$  bar; Temperaturverlauf

Abb. 4.7-16 zeigt den Temperaturverlauf der jeweils höchsten und niedrigsten Temperaturen im Brenner, Reformer und der Innenwand des Dummyrohres ( $T_{Mem}$ ). Es zeigt sich, dass sich die Temperaturen an der Innenwand des Dummyrohres, also dort wo später die Memb-



ran sitzen würde, sich nicht so stark von den Reformertemperaturen unterscheiden. Für den betrachteten Fall müsste die Membran Temperaturen bis etwa 625 °C standhalten. Für den Einsatz einer Palladiummembran auf einem metallischen Träger sind diese Temperaturen zu hoch. Um bei der Kopplung von Membran und der Reformer/Brennereinheit die intermetallische Diffusion im Betrieb zu unterbinden müsste die Membran aktiv gekühlt werden. Dies wäre beispielsweise durch den Einsatz von Wasserdampf als Sweepgas möglich. Der Energieaufwand hierfür ist jedoch beträchtlich, da das Wasser zunächst verdampft werden müsste. Dieses Problem zeigt die Notwendigkeit der Entwicklung eines Reformierungskatalysators, der bei niedrigen Reformierungstemperaturen stabil betrieben werden kann und die Methanbildung unterdrückt.



## 5. Bedeutung und Nutzen des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen

Die hauptsächliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse wird durch die Anwendung in Brennstoffzellensystemen voraussichtlich in den Fachgebieten Umwelt- und Energietechnik im Besonderen bei Herstellern von mobilen Brennstoffzellen-Systemen und deren Zulieferern liegen. Die anvisierte Leistung des Membranreformers ermöglicht den Einsatz auf dem Gebiet netzferner Stromversorgung als Auxiliary Power Unit (APU). Das Forschungsvorhaben zielt auf die Neuentwicklung eines innovativen Produkts für zahlreiche Anwendungen von portablen oder mobilen Stromerzeugern ab. Auf dem Entwicklungsweg wurden Ergebnisse in unterschiedlichen Bereichen erarbeitet, z.B. in der Katalysatortechnik, der Membrantechnik und darüber hinaus in der Simulationstechnik durch anwendungsnahe Optimierungsrechnungen. Diese Ergebnisse können von KMU genutzt werden, um entsprechende Einzelteile zu fertigen, technikspezifische Weiterentwicklungen zu tätigen oder diese für andere Anwendungen zu adaptieren. Die Technik kann auf Basis der im vorliegenden Abschlussbericht dargestellten Forschungsergebnisse aus Unternehmenssicht evaluiert und die weiteren Entwicklungsschritte hin zu einem ausgereiften Produkt abgeleitet werden.

Grundsätzlich setzt eine Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit von KMU neue Produkte oder für bestehende Produkte optimierte Bauteile oder kostengünstigere Herstellungsverfahren voraus, die auf einen entsprechenden Bedarf treffen oder mit denen sich Unternehmen neue Märkte erschließen können. Die zuverlässige Stromversorgung von Geräten oder Fahrzeugen in zahlreichen stationären, mobilen und portablen Anwendungen ist schon heutzutage eine grundlegende Voraussetzung für deren Betrieb und wird in Zukunft eine noch bedeutendere Rolle einnehmen. Die effiziente, nachhaltige und ökologisch sinnvolle Strombereitstellung kann zukünftig durch die Brennstoffzellentechnologie erfolgen. Ethanol als Brennstoff weist zahlreiche Vorteile auf, insbesondere ist Ethanol gut transportierbar und lagerfähig, kommerziell verfügbar und regenerativ herstellbar.

Die aktuellen Entwicklungen auf diesem Gebiet zeigen die wirtschaftliche Bedeutung dieses Marktsegmentes für die Brennstoffzellentechnik. Es darf erwartet werden, dass von der Bereitstellung eines kompakten und damit kostengünstigeren Reformers wichtige Impulse für die Markteinführung von Brennstoffzellensystemen im Bereich der APU ausgehen. Diese Verbesserungen können darüber hinaus langfristig auch in anderen Bereichen der dezentralen Wasserstofferzeugung genutzt werden, z.B. bei der Anwendung in Brennstoffzellenheizgeräten zur Energieversorgung von Einfamilienhäusern durch Kraft-Wärme-Kopplung. Konkret eröffnen sich durch das Vorhaben neben dem zukünftigen Einsatz von Ethanol als flüssigen, nichttoxischen Energiespeicher mit guten Handhabungseigenschaften für portable Anwendungen, was dem Gedanken der Vorwettbewerblichkeit entspricht, ein wirtschaftlicher und technischer Nutzen durch die Erweiterung des Produktspektrums für auch z.B. Lohngalvaniken, die häufig zu den KMU zählen.

Das Vorhaben leistet einen Beitrag zum ressourcenschonenden Einsatz von Edelmetallen und erweitert das Angebot für den Absatzmarkt bei Freizeitanwendungen. Mit dem Vorhaben kann ein wichtiger Beitrag zum Aufbau einer mittelständisch strukturierten Brennstoffzellen-Zulieferindustrie geleistet werden. Bedingt durch den in der Regel sehr hohen Kapitalbedarf für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist das Know-how in der Brennstoffzellentechnologie vorwiegend bei großen Unternehmen und Konzernen konzentriert. Diese veröffentlichen zum Schutze ihrer FuE-Investitionen allerdings nur wenige technische Details. Kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) haben daher zumeist nur die Möglichkeit, in Nischenanwendungen oder als Hersteller und Zulieferer von Komponenten und Teilsystemen zum Brennstoffzellen-Gesamtsystem beizutragen. Durch die Entwicklung und Erprobung eines neuen Konzeptes zur effektiven, wirtschaftlichen Brenngaserzeugung mittels ei-

nes Ethanol-Membranreformers im Rahmen eines IGF-Vorhabens werden insbesondere Unternehmen der Zulieferindustrie von Brennstoffzellensystemen und fachlich verwandter Branchen (Hersteller von Katalysatoren, Brennersystemen, Reformern, Peripheriekomponenten etc.) Forschungsergebnisse zur Verfügung gestellt, die Ihnen erlauben, am möglichen Wachstum dieser Zukunftsbranche mit eigenem Know-how zu partizipieren.

Kompakte Membranreformer stellen für kleine und mittelständische Unternehmen neuartige Produkte dar, die basierend auf dem in den Firmen vorhandenen Kenntnisstand eingeführt werden können. Darüber hinaus bietet sich auch die Chance für die Gründung neuer Unternehmen, die sich auf die Fertigung der Teilkomponenten spezialisieren. Brennstoffzellen, Zulieferteile und Peripheriekomponenten sowie Brennstoffbehälter werden heute in der Regel von KMU hergestellt. Auch die Systemintegration zu vollständigen Geräten als wichtiger Schritt der Fertigungs- bzw. Wertschöpfungskette wird von KMU durchgeführt. Somit bietet dieses Vorhaben eine Chance für innovationsbereite KMU, sich einen Zugang zur Entwicklung eines neuen Produkts oder entsprechender Zulieferteile zu schaffen. Dies ist eine zwingende Voraussetzung zur Steigerung der nationalen und internationalen Wettbewerbsfähigkeit von KMU.

## 6. Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Im Folgenden ist der Ergebnis-Transfer, d.h. die Weitergaben von Forschungsergebnisse, tabellarisch dargestellt.

Rahmen/ Veranstaltung	Methode/ Ziel	Datum/ Zeitraum
<b>1. Projekttreffen</b>		
1. Projektbegleitender Ausschuss am fem	Vorstellung des Projektziels, der drei Forschungsstellen und der bisher erzielten Ergebnisse mit abschließender Diskussion.	05.10.2009
2. Projektbegleitender Ausschuss am ZBT	Präsentationen weiterer Ergebnisse und Planung des weiteren Vorgehens.	04.05.2010
3. Projektbeleitender Ausschuss an der UDE	Präsentationen weiterer Ergebnisse und Planung des weiteren Vorgehens.	09.02.2011
4. Projektbegleitender Ausschuss am fem	Abschlusspräsentationen und Diskussion aller erzielten Ergebnisse.	22.02.2012
<b>2. Seminare/ Vortragsveranstaltungen/ Workshop</b>		
AiF-Brennstoffzellenallianz (Workshop zum Thema Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnik), Duisburg	Posterpräsentation. Zusammenfassung der bis dato erreichten Ergebnisse. Wissensaustausch mit der Industrie. Informationen über andere Projekte.	04.05. - 05.05.2010
	Posterpräsentation. Zusammenfassung der bis dato erreichten Ergebnisse. Wissensaustausch mit der Industrie. Informationen über andere Projekte.	03.05. - 04.05.2011
Workshop 20 Jahre DFG Projekte, Sofia	Präsentation. Neue Materialien in der Brennstoffzellentechnik	21.06. - 23.06.2010
Aachener Membran Kolloquium	Posterpräsentation	27.10.2010
14. Werkstofftechnisches Kolloquium & 9. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik, Chemnitz	Präsentation. Galvanotechnik in der Brennstoffzelle – Galvanotechnische Verfahren und Methoden zur Weiterentwicklung der Energietechnik	01.09. - 02.09.2011
34. Ulmer Gespräch, Neu-Ulm	Präsentation. Galvanotechnik in der Brennstoffzelle – Galvanotechnische Verfahren und Methoden zur Weiterentwicklung der Energietechnik	03.05. – 04.05.2012
<b>3. Messeauftritte</b>		
Hannover Messe 2012	Präsentation des Membranreformers als Modell	23.04. – 27.04.2012
<b>4. Akademische Ausbildung</b>		
Praktikums-/ Studien- / Diplom-/ Projektarbeiten zu Teilaufgaben des Forschungsvorhabens	Praktikumsarbeit am fem: Elektrolytauswahl, Charakterisierung der Schichten, Glühversuche, Trägerauswahl,	Fertiggestellt im März 2010
	Praktikumsarbeit am fem: Optimierung der Legierungsbildung durch div. Glühversuche, Herstellung von Testsamples, Dichtheitsprüfungen	Fertiggestellt im September 2010
	Diplomarbeit am ZBT "Untersuchung von Brennern für den Einsatz in einem Ethanol-Membranreformer"	Fertiggestellt im März 2010
	Projektarbeit am ZBT "Qualifizierung von Katalysatoren zur Dampfreformierung von Ethanol"	Fertiggestellt im Juli 2010
	Projektarbeit an der UDE „Simulation eines EtOH-Membranreformers“	Fertiggestellt Juni 2012

	Studienarbeit an der UDE „Programmierung eines Programms für die Berechnung des konzentrations-abhängigen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Palladium-Silber	Fertiggestellt Juni 2010
<b>5. Berichte</b>		
Geschäftsberichte der Forschungsstellen	Schriftliche Veröffentlichung der Ergebnisse.	Nach Projektabschluss
Jahresbericht 2012 - fem	Schriftliche Veröffentlichung der Ergebnisse	Nach Projektabschluss
Statusbericht 2010 – ZBT	Kurzdarstellung des Projektes mit ersten Ergebnissen	Juni 2010
<b>6. Sonstiges</b>		
Aachener Membran Kolloquium	Veröffentlichung von Ergebnissen C. Zillich, J. Roes, A. Heinzl Optimizing an ethanol membrane steam reformer with evolutionary algorithms Tagungsband Aachener Membrankolloquium 2010	Oktober 2010
Homepages der Forschungsstellen	Schriftliche Veröffentlichung der Ergebnisse.	Nach Projektabschluss
Tag der offenen Tür 2011-fem	Vorstellung der Projektidee/-ergebnisse und des Beschichtungsaufbaus	09.07.2011
Mitgliederversammlung Verein für das fem	Präsentation der Ergebnisse bis dato erreichten Ergebnisse	12.11.2009

## 7. Durchführende Forschungsstellen

### Forschungsstelle 1 (fem)

Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie  
Katharinenstraße 17  
73525 Schwäbisch Gmünd  
Leiter der Forschungsstelle: Dr. Andreas Zielonka  
Projektleiter: Dipl.-Ing. (FH) Vera Lipp

### Forschungsstelle 2 (ZBT)

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH  
Carl-Benz-Straße 201  
47057 Duisburg  
Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. A. Heinzl  
Projektleiter: Dipl.-Ing. Michael Steffen

### Forschungsstelle 3 (UDE)

Universität Duisburg-Essen  
Lotharstrasse 1  
47057 Duisburg  
Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. A. Heinzl  
Projektleiter: Dr. Ing. Jürgen Roes

## **8. Verwendung der Zuwendungen**

### **8.1. Einsatz von wissenschaftlichem Personal**

#### **Forschungsstelle 1 (fem)**

Alle für dieses Projekt durchgeführte Arbeiten wurden von 1 wissenschaftlichen Mitarbeiter für 10 MM zu 100 % im Jahr 2009, 10 MM zu 100 % im Jahr 2010 und 3 MM zu 50 % im Jahr 2011 sowie einem technischen Mitarbeiter 7,2 MM zu 100 % im Jahr 2009, 7 MM zu 100 % im Jahr 2010 und 1,9 MM zu 100 % im Jahr 2011 durchgeführt. Dieser Einsatz entspricht in vollem Umfang dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

#### **Forschungsstelle 2 (ZBT)**

Alle für dieses Projekt durchgeführte Arbeiten der Fst. 2 wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter für 10 MM zu 100 % im Jahr 2009, 12 MM zu 100 % im Jahr 2010 und 8 MM zu 100 % im Jahr 2011 durchgeführt. Dieser Einsatz entspricht in vollem Umfang dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

#### **Forschungsstelle 3 (UDE)**

Alle für dieses Projekt durchgeführte Arbeiten der Fst. 3 wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter für 10 MM zu 100 % im Jahr 2009, 12 MM zu 100 % im Jahr 2010, 6 MM zu 100 % sowie 2 MM zu 50 % im Jahr 2011 und 2 MM zu 100 % im Jahr 2012 durchgeführt. Dieser Einsatz entspricht in vollem Umfang dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

### **8.2. Anschaffungswert und Dienstleistungen**

Alle zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen des Forschungsziels beschafften Geräte, Bauteile und Verbrauchsmaterialien besitzen einen Anschaffungswert von jeweils unter 2500 Euro. Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 1 und 3 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen. Forschungsstelle 2 nahm Beratungsgespräche in Anspruch bei der Interpretation von Versuchsergebnissen durch die Fa. Umicore AG&Co. KG.

### **8.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten**

Die geleisteten Arbeiten der drei beteiligten Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Zeitraums dieser Berichterstattung vom 01.03.2009 bis 29.02.2012 dem begutachteten und bewilligten Forschungsantrag und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

## 9. Danksagung und Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 15984N der Forschungsvereinigung des Vereins für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt.

Dem Projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung und die Hinweise aus den zahlreichen Diskussionen gedankt. Namentlich sind dies:

Herr Dipl.-Ing. Rainer Knieper, BE Bioenergie GmbH & Co. KG, 49824 Emlichheim  
Herr Dr. Steffen Wieland, EnyMotion GmbH, 74080 Heilbronn  
Herr Ulrich Maag, FLOCK-TEC Technische Beflockung GmbH, 72810 Gomaringen  
Herr Ralf Winter, NovoPlan GmbH, 7331 Aalen  
Herr Peter Ruppel, PACO Paul GmbH & Co., 36396 Steinau an der Straße  
Herr Dr. Matthias Duisberg, Umicore AG & Co. KG, 63403 Hanau-Wolfgang  
Herr Dr. Sascha Berger, Umicore Galvanotechnik GmbH, 73523 Schwäbisch Gmünd

Ein besonderer Dank gilt den Firmen Umicore Galvanotechnik GmbH, 73525 Schwäbisch Gmünd (Herr Dr. Sascha Berger) für die Bereitstellung der Silber- und Palladium-Elektrolyte, PACO Paul GmbH & Co. (Herr Peter Ruppel) für die Bereitstellung von diversen Filtergeweben und Umicore AG & Co. KG für die Bereitstellung div. Katalysatormaterialien sowie für beratende Tätigkeiten.



## 10. Literaturverzeichnis

- [Akan2006] A. Akande; A. Aboudheir; R. Idem; A. Dalai: *Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor*; International Journal of Hydrogen Energy; 31; 2006
- [ARGU2009] Umicore Galvanotechnik AG [Hersteller]: ARGUNA®621, *Arbeitsanleitung*, Stand: 15. Januar 2009, 1-4 Seiten
- [Aytu2006] M. Engin Ayturk; I. Mardilovich; E. Engwall; Yi Hua Ma: *Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier*; J. Membrane Science; 285; 2006
- [Barb1997] G. Barbieri; F. P. Di Maio: *Simulation of the Methane Steam Re-forming Process in a Catalytic Pd-Membrane Reactor*; Ind. Eng. Chem. Res.; 36; 1997
- [Basa2008] A. C. Basagiannis; P. Panagiotopoulou; X. E. Verykios: *Low Temperature Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts*; Top Catal; 51; 2008
- [Bati2004] M. S. Batista, R. K.S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf b, E. A. Ticianelli: *High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts*; Journal of Power Sources; 134; 2004
- [Bisw2007] P. Biswas, D. Kunzru: *Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of support and metal loading*; International Journal of Hydrogen Energy; 32; 2007
- [Bree2002] J.P. Breen, R. Burch, H. M. Coleman: *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications*; Applied Catalysis B: Environmental; 39; 2002
- [Buxb1993] R. E. Buxbaum, T. L. Marker: *Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium*; Journal of Membrane Science; 85; 1993
- [Ciam2009] P. Cimabelli, V. Palma, A. Ruggiero, G. Iaquaniello: *Platinum Catalysts for the low temperature catalytic steam reforming of ethanol*; AIDIC conference Series, 9, 2009
- [Darl1965] A. S. Darling, Ph. D., A.M.I. Mech. E.: *Trennung und Reinigung von Wasserstoff durch Permeation an Membranen aus Palladium-Legierungen*; Chemie-Ing.-Tech.; 37; 1965
- [DBE] Der Blauer Engel [Online] <http://www.blauer-engel.de>
- [Degu1995] Degussa AG [Hrsg.]: *Edelmetall-Taschenbuch. 2. Auflage*; Heidelberg: Hüthig-Verlag; 1995
- [Delf2009] Y.C. van Delft, M. Saric, D.F. Meyer, A. de Groot; *Membrane reformer for large scale production of hydrogen*; 9th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors; Lyon; France; June 28th – July 2nd 2009
- [Diez2006] S. Diezinger: *Mehrstofffähige Brenner auf Basis der Porenbrennertechnik für den Einsatz in Brennstoffzellensystemen*; Dissertation; Erlangen; 2006
- [Ecoc2009] EcoCeramics; *Produktinformation Combustion, Ceramic Foam Burners*; www.ecoceramics.nl.; Juni 2009
- [Form2000] V. Formanski: *Wasserstoffherzeugung für die Brenngasversorgung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen unter Verwendung eines Membranreaktors zur Methanolreformierung*; VDI-Verlag; Düsseldorf; 2000
- [Gard2010] U. Gardemann; *Untersuchungen zur Wärmeversorgung eines Erdgas-Dampf-Reformers kleiner Leistung*; Dissertation; Universität Duisburg-Essen; 2010

- [Gold1992] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*; New York: Plenum Press; 1992
- [Hein2000] R. Heiner; U. Heuberger; A. Pfund; A. Zielonka: *Messung und Korrektur von Makrospannungen in galvanischen Schichten*; Galvanotechnik; 91; 2000
- [HOLL1970] G. Holleck: *Diffusion and Solubility of Hydrogen in Palladium and Palladium-Silver Alloys*; The Journal of Physical Chemistry; 74; 1970
- [JARO2001] K. Jarosch; H. I. de Lasa: *Permeability, Selectivity, and Testing of Hydrogen Diffusion Membranes Suitable for Use in Steam Reforming*; Ind. Eng. Chem. Res.;40; 2001
- [Kana2003] N. Kanani [Hrsg.]; *Moderne Mess- und Prüfverfahren für metallische und andere organische Überzüge. 1. Auflage*; Renningen: Expert Verlag; 2007
- [KARU2003] M. Karunaratne; R. Reed: *Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures*; Acta Materialia 51 (2003), 2905
- [KHAD2009] M. H. Khademi, P. Setoodeh, M. R. Rahimpour, A. Jahanmiri: *Optimization of methanol synthesis and cyclohexane dehydrogenation in a thermally coupled reactor using differential evolution (DE) method*; International Journal of Hydrogen Energy, 34, pp. 6930-6944, Elsevier Science; Amsterdam 2009
- [Ligu2003] D.K. Liguas; D. Kondarides; X.E. Verykios: *Production of Hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*; Applied Catalysis B: Environmental; 43; 2003
- [Llor2001] LlorcaJordiLlorca, PilarRamírez de la Piscina, Joaquim Sales, Narcís Homs; *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*; Royal Society of Chemistry (Chem. Commun.); 2001
- [Llor2002] JordiLlorca, Narcís Homs, Joaquim Sales, PilarRamírez de la Piscina; *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*; Journal of Catalysis; 209; 2002
- [Llor2004] JordiLlorca, Narcís Homs, Joaquim Sales, José-Luis G. Fierro, PilarRamírez de la Piscina; *Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol*; Journal of Catalysis; 222; 2004
- [MFT2009] MFT Co. Produktinformation; *Metal fiber burners*; [www.mft-co.com](http://www.mft-co.com); Juni 2009
- [PALL2006] Umicore Galvanotechnik AG [Hersteller]; *Palladium457, Arbeitsanleitung*, Stand: 30. 01.2006, 1-4 Seiten
- [PAN2001] Pan, X., Xiong, G., Sheng, S., Stroh, N., Brunner, H.: *Thin dense Pd membranes supported on alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fibers*; Chem. Commun. (2001), 2536
- [POSC2002] T. Poschmann: *Metallmembranen zur Wasserstoffseparation in Brennstoffzellensystemen für mobile Anwendungen. Aachen, 2002*, Verlag Mainz
- [Prom2005] C. Kellner ; J. Felde; *Markteinführung des Porenbrenners - Prozesswärme in neuer Dimension*; Gaswärme International; 54; (2005)
- [Rass2007] JeppeRass-Hansen Claus Hviid Christensen, Jens Sehested, Stig Helveg, Jens R. Rostrup-Nielsen, Søren Dahl; *Renewable hydrogen: carbonformation on NiandRucatalystsduringethanolsteam-reforming*; Green Chemistry; 9; 2007
- [Scha1998] Werner Schatt, Elke Simmchen, Gustav Zouharv [Hrsg.]; *Konstruktionswerkstoffe des Maschinen- und Anlagenbaus. 5. Auflage*; Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1998
- [SHU1991] J. Shu; B.P.A. Grandjean, A. van Neste, S. Kaliaguine: *Catalytic Palladium-based Membrane Reactors: A Review*; The Canadian Journal of Chemical Engineering; 69; 1991
- [Shu1994] J. Shu, B. Bongondo, B. Grandjean, A. Adnot, S. Kaliaguine: *Surface segregation of Pd-Ag membranes upon hydrogen permeation*; Surface Science 291; 1994

- [Sing1991] M. Singeleton; P. Nash: *Ag-Ni, Phase Diagrams of Binary Nickel alloys*; ASM; 1991
- [STOR] Stork Veco BV [Online] [www.stork.com/veco](http://www.stork.com/veco)
- [STOR1997] R. Storn, K. Price; *Differential Evolution – A simple and efficient heuristic method for global optimization over continuous spaces*; Journal of Global Optimization, 11, pp. 341-359, 1997
- [Swag] Swagelok® [Online] [www.swagelok.de](http://www.swagelok.de)
- [TAZ2008] TAZ GmbH [Online] [www.tazgmbh.de](http://www.tazgmbh.de)
- [TECH2007] Technotrans AG: *Immer kleiner - Galvanische Herstellung von Mikrosieben*; Metalloberfläche 61; 2007
- [Yasu2007] I. Yasuda, Y. Shirasaki; *Development and Demonstration of Membrane Reformer System for Highly-efficient Hydrogen Production from Natural Gas*; Materials Science Forum; Vols. 539-543; pp 1403-1408; 2007
- [YERR2008] K.M. Yerramsetty, C.V.S. Murty: *Synthesis of cost-optimal heat exchanger networks using differential evolution*; Computers and Chemical Engineering, 32; 2008
- [VDI2006] VDI Gesellschaft [Hrsg.]: *VDI-Wärmeatlas*; VDI-Verlag; ISBN 978-3-540-25504-8; 10. Auflage; Düsseldorf 2006