

Institut für Energie-
und Umwelttechnik e. V.

Name der Forschungsstelle 1

Universität Duisburg-Essen
Lehrstuhl TEE

Name der Forschungsstelle 2

Universität Erlangen
Lehrstuhl LSTM

Name der Forschungsstelle 3

157 ZN

AiF-Vorhaben-Nr.

01. 11. 2004 bis 31. 03. 2007

Bewilligungszeitraum

Abschlussbericht für den Zeitraum : 01. 11. 2004 bis 31. 03. 2007.
(Forschungsstellen 1,2 und 3 von 3)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema :

Entwicklung, Bau und Erprobung eines Reformers zur dynamischen Brenngaserzeugung aus Erdgas für Polymermembran-Brennstoffzellen (PEMFC) zum Einsatz in der Hausenergieversorgung

Duisburg,

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters, Forschungsstelle 1

Essen,

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters, Forschungsstelle 2

Erlangen,

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters, Forschungsstelle 3

Duisburg,

Ort, Datum

Unterschrift des Institutsleiters,
Forschungsstelle 1

Essen,

Ort, Datum

Unterschrift des Institutsleiters,
Forschungsstelle 2

Erlangen,

Ort, Datum

Unterschrift des Institutsleiters,
Forschungsstelle 3

AIF-Vorhaben-Nr.: 157 ZN

Titel des Vorhabens:

Entwicklung, Bau und Erprobung eines Reformers zur dynamischen Brenngaserzeugung aus Erdgas für Polymermembran-Brennstoffzellen (PEMFC) zum Einsatz in der Hausenergieversorgung

Forschungsstellen:

1. Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)
2. Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl Technik der Energieversorgung und Energieanlagen (TEE)
3. Universität Erlangen, Lehrstuhl für Strömungsmechanik (LSTM)

Bearbeitung:

Dr.-Ing. Egon Erich (IUTA)
Dipl.-Ing. Andrew Berry (IUTA)
Dipl.-Ing. Robert Urbanczyk (TEE)
Dipl.-Ing. Nurdogan Yalniz (TEE)
Dr.-Ing. Franz von Issendorff (LSTM)
Dr.-Ing. Stefan Diezinger (LSTM)

Duisburg, Essen und Erlangen im Juni 2007

Inhaltsverzeichnis

1. ZUSAMMENFASSUNG DER ERZIELTEN ERGEBNISSE	5
2. EINLEITUNG	10
3. DURCHFÜHRUNG DES PROJEKTS	12
4. ENTWICKLUNG DES METALLSCHAUMKATALYSATORS (IUTA)	13
4.1. Herstellung der Katalysatoren	13
4.1.1. Auswahl der Katalysatorträger	13
4.1.2. Probenpräparation	15
4.1.3. Elektrolytische Substratbeschichtung	15
4.1.4. Nasschemische Substratbeschichtung	17
4.2. Teststand zum Screening der hergestellten Katalysatorsysteme	19
4.2.1. Gasdosierung	21
4.2.2. Verdampfer	22
4.2.3. Reaktor	23
4.2.4. Gasanalyse	25
4.2.5. Regelung und Steuerung	26
4.3. Ergebnisse des Screenings der Katalysatorproben	27
4.3.1. Versuche zur Bestimmung geeigneter Fertigungsparameter	27
4.3.2. Deaktivierung der Katalysatoren durch Rußbildung	31
4.3.3. Katalysatorvermessung zur Bestimmung geeigneter Betriebsparameter	32
4.4. Auslegung des Versuchsreaktors	40
4.4.1. Umbau des Teststands	42
4.4.2. Inbetriebnahme des Abschnittsreaktor-Versuchsstands	43
4.4.3. Betrieb des Reaktors in Abschnittsbauweise	45
4.4.4. Rußbildung und S/C-Verhältnis	49
4.4.5. Dynamische Lastwechsel	54
4.5. Zusammenfassung der Arbeiten zur Katalysatorentwicklung	56
5. ENTWICKLUNG DES PORENBRENNERS (LSTM)	58
5.1. Konzepterstellung und Auslegung	59
5.2. Versuchsstand	63
5.3. Inbetriebnahme und Charakterisierung	65
5.4. Kombination und Inbetriebnahme von Porenbrenner und Reformer	68
5.5. Untersuchungen der Werkstoffbeständigkeit	69

5.5.1.	Schädigungsmechanismen von Silizium und Siliziumoxid	71
5.6.	Materialtests unter Hochtemperatur- und Verbrennungsbedingungen	73
5.6.1.	Zusammenfassung	76
6.	BAU UND ERPROBUNG DES REFORMER-DEMONSTRATIONSMODELLS (TEE)	78
6.1.	Auswahl einer geeigneten Verbindungstechnik zum Befestigen von Metallschäumen mit metallischen Werkstoffen	78
6.1.1.	Grundlagen der Löttechnik und Bestimmung eines geeigneten Lotes	79
6.1.2.	Durchführung von Lötversuchen	80
6.2.	Modellierung der Brennstoffzellenanlage zur Bestimmung der Schnittstellengrößen an der Reformerbilanzgrenze	84
6.3.	Bestimmung des Reaktorvolumens	89
6.4.	Berechnung der Wärmeübertrager	91
6.5.	Entwurf des Reformersprototyps	94
6.5.1.	Aufbau des Versuchsstandes	97
6.5.2.	Einbau und Inbetriebnahme des Porenbrenners mit Unterstützung des Lehrstuhls LSTM	99
6.5.3.	Durchführung der Versuche	101
6.5.4.	Maßnahmen zur Verbesserung des Methanumsatzes	102
6.5.5.	Betrieb des Porenbrenners mit simuliertem Anoden-Offgas	104
6.5.6.	Analyse des Reaktors nach den Versuchen	105
6.5.7.	Überprüfung der Durchströmung des Reaktors in einem Modell aus Plexiglas	108
6.6.	Verbindung der Metallschäume	110
6.7.	Aufbau des zweiten Reaktors	112
6.7.1.	Einbau und Test des Porenbrenners	116
6.7.2.	Integration des neuen Reaktors und des Porenbrenners in den Versuchsstand	119
6.7.3.	Durchführung der Versuche	120
6.7.4.	Veränderung von S/C	134
6.8.	Zusammenfassung der Arbeiten zur Entwicklung der Reformer-Stufe	139
7.	LITERATURVERZEICHNIS	141
8.	ANHANG	142

1. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer neuartigen Dampfreformerstufe zur Gewinnung von wasserstoffreichem Synthesegas für stationäre Brennstoffzellenanwendungen, die sich gegenüber herkömmlichen Systemen durch Vorteile hinsichtlich der Dynamik der Brennstoffherzeugung, des Kaltstartverhaltens, der Systemkomplexität und der Kompaktheit auszeichnet. Diese Vorteile sollten insbesondere durch den Einsatz eines Katalysators auf der Basis elektrolytisch beschichteter zellularer metallischer Werkstoffe (Metallschäume), der Beheizung mittels eines Porenbrenners sowie der Auslegung des Reformers in Abschnittsreaktor-Bauweise erzielt werden. Um eine Realisierung des sehr komplexen und damit auch kostspieligen Vorhabens zur Entwicklung eines fortschrittlichen Brennstoffzellen-Heizsystems im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung ermöglichen zu können, wurde auf Empfehlung der AIF-Gutachtergruppe der Fokus der Entwicklungsarbeiten zunächst auf die oben erwähnten, besonders innovativen Projektanteile, die mit einem hohen Entwicklungsrisiko behaftet waren, gelegt. Im Erfolgsfall sollte die Weiterentwicklung im Rahmen eines Anschlussprojektes durchgeführt werden, bei dem die entwickelte Dampfreformerstufe zu einem wärmeintegrierten Reformergesamtsystem weiterentwickelt und im Rahmen einer Verschaltung zu einer Prozesskette mit einer Brennstoffzelle als BZ-Gesamtsystem getestet werden sollte.

Die F+E-Arbeiten gliederten sich in die Entwicklung der Teilsysteme des Metallschaumkatalysators und des Porenbrenners, Versuchen zur Bestimmung geeigneter Auslegungs- und Betriebsparameter des Reformer-Systems sowie dem Bau und der Optimierung des Reformer-Prototyps.

Das neue Katalysator-System wurde auf der Grundlage eingehender labor-technischer Untersuchungen der Substrateigenschaften von Metallschäumen, experimenteller Untersuchungen zur Bestimmung geeigneter Beschichtungsparameter zur Erzielung einer hohen katalytischen Aktivität sowie umfangreicher Katalysatorscreenings entwickelt. Die Matrix der zu untersuchenden Proben wurde aus vier stofflich unterschiedlich aufgebauten Metallschäumen (Ni-, CrNi-, CrNiAl-Schäume sowie ein verstärkter CrNi-Schaum) mit je drei unterschiedlichen Porengrößenbereichen (17-23, 27-33 und 37-43 ppi – pores per inch) gebildet, die

mit 0,5 bis 10 Gew.-% Nickel (Auflösung ca. 1 Gew.-%) elektrochemisch beschichtet wurden. In ausgewählten Fällen erfolgte zudem eine zusätzliche Dotierung mit Ruthenium. Darüber hinaus wurden zu Vergleichszwecken weitere Katalysatormuster auf nasschemischem Wege hergestellt und vermessen.

Der Prototyp des mittels eines iterativen Selektionsprozesses ausgewählten Katalysatorsystems besteht aus einem Nickel-Chrom-Metallschaums substrat mit einer durchschnittlichen Porendichte von 37-43 ppi, auf dem mit einem in Zusammenarbeit mit dem „Forschungsinstitut für Edelmetalle- und Metallchemie – FEM e.V.“ entwickelten, elektrochemischen Beschichtungsverfahren, eine definierte Menge (ca. 4 Gew.-%) Nickel so abgeschieden wird, dass eine möglichst hohe Anzahl an Fehlstellen und Gefügeanomalien auf dem Substrat entsteht, die als katalytisch aktive Zentren wirken. Untersuchungen von IUTA zufolge, die an unbeschichteten Ni-Cr-Metallschäumen vorgenommen wurden, trägt neben den dispers aufgetragenen, metallischen Nickel-Partikeln auch die nickelhaltige Metallschaummatrix selbst zur hohen Aktivität des Katalysators bei, die sich in einer schnellen Kinetik und einer dementsprechend hohen, realisierbaren Raumgeschwindigkeit äußert. Dabei wurden Wasserstoffausbeuten erzielt, die im Bereich der nach dem thermodynamischen Gleichgewicht maximal erreichbaren Werte liegen. Bei Raumgeschwindigkeiten von ca. 5000 1/h und darüber (zum Vergleich: herkömmliche Katalysatoren, die Nickel als aktive Substanz enthalten, werden bei Raumgeschwindigkeiten von ca. 2000 - 3000 1/h betrieben) wurden bei den Laborversuchen Umsätze von ca. 90 – 95 % erreicht. Die Konzentration des Wasserstoffs im trockenen Produktgas belief sich auf etwa 75 – 78 Vol.-% und der Restmethangehalt im Produktgas betrug maximal etwa 3 Vol.-%.

Neben der hohen Aktivität zeichnet sich das neue Katalysator-System durch einen sehr geringen Druckverlust (ca. $\Delta p=0,2$ mbar über die gesamte Metallschaumpackung des Reaktors) und - bedingt durch den metallischen Träger - eine hohe Wärmeleitfähigkeit aus, wodurch sich insbesondere bei An- und Abfahrprozessen sowie bei Lastwechseln Vorteile durch die schnell in das System einzubringende Wärmeenergie ergeben. Des Weiteren ist der Katalysator äußerst robust und unempfindlich gegen eine sauerstoffhaltige Atmosphäre, was sich ebenfalls bei An- und Abfahrprozessen positiv bemerkbar macht und durch die Einsparung von Systemkomponenten (z. B. einer Stickstoffversorgung) zu einer

Verringerung der Anlagenkomplexität beiträgt.

Über die ohnehin bereits guten Leistungsdaten hinaus ist insbesondere das Potenzial bemerkenswert, welches das Katalysatorsystem bei entsprechender Weiterentwicklung zu bieten scheint. Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, dass die Raumgeschwindigkeit ohne nennenswerte Einbußen hinsichtlich der erzielbaren Umsätze und Wasserstoffausbeuten bis in Bereiche von über 30.000 1/h gesteigert werden kann. Allerdings neigt das Katalysatorsystem bei Überlastung zu Rußbildung, was eine Belegung der aktiven Zentren des Katalysators durch Ablagerung von Rußpartikeln zur Folge hat und daraus resultierend zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysators mit zunehmender Betriebszeit führt. Obwohl diese Deaktivierungseffekte reversibel sind und der niedergeschlagene Ruß jederzeit (auch im laufenden Betrieb) durch kurzzeitige Lufteindüsung abgebrannt werden kann, sind sehr hohe Raumgeschwindigkeiten im momentanen Entwicklungsstadium des Metallschaumkatalysators ohne zusätzlichen technischen Aufwand für eine in Intervallen erfolgende Abreinigung noch nicht realisierbar. Sofern es gelingt, durch weitere Forschungsanstrengungen die Rußbildung auch bei sehr hohen Raumgeschwindigkeiten zu unterdrücken, könnte das spezifische Katalysatorvolumen nochmals sehr stark reduziert werden, woraus sich die Perspektive äußerst kompakt bauender Reformersysteme eröffnen würde.

Beim Porenbrenner konnte das bei der Antragstellung favorisierte Konzept eines zentral angeordneten zylindrischen Brenners, der vom Reaktionsraum des Reformers umgeben wird, realisiert werden. Diese Anordnung ermöglicht einen hohen Wärmeeintrag durch Strahlung und Leitung von der Brennzone in die Reformierzone. Die poröse Brennzone des in den Reformer-Prototyp integrierten Porenbrenners besteht aus einem SiC-Schaum mit 10 ppi (pores per inch) und einer Porosität von etwa 90 %. Diese poröse Brennzone hat eine Höhe von 100 mm und einen Durchmesser von 40 mm, womit sich bei Nennlast eine Flächenlast von etwa 1100 kW/m² ergibt.

Der Porenbrenner war in seiner Gesamtleistung gut modulierbar. Im gesamten Untersuchungsbereich von 0,5 kW bis 1,4 kW konnte der Brenner ausgehend von stöchiometrischen Bedingungen bis zu Luftzahlen von $\lambda = 3,0$ sicher betrieben werden. Daneben konnte in den Laborversuchen gezeigt werden, dass der entwickelte Porenbrenner in allen beim Reformer-System vorkommenden Betriebs-

zuständen (Anfahrbetrieb mit Erdgas, stationärer Betrieb mit Anoden-Offgas und Erdgas sowie Lastabwurf) mit den zur Verfügung stehenden Brenngassen unter geringem Schadstoffausstoß stabil betrieben werden kann.

Bei den Versuchen, bei denen der Versuchsreaktor als Abschnittsreaktor mit stufenweiser Dampfzuführung betrieben wurde, konnte eine Zunahme der Wasserstoffausbeute von ca. 3 bis 4 % erreicht werden. Zumindest teilweise ist dieser Anstieg allerdings auf den gleichmäßigeren Wärmeeintrag in den relativ groß dimensionierten Versuchsreaktor zurückzuführen, der durch die Aufteilung des Dampfstroms erreicht wird. Da aufgrund der unterschiedlichen Reaktorgeometrien (Versuchsreaktor als Rohrreaktor, Reformer-Prototyp mit Ringraumreaktor) die Betriebsparameter zum Zeitpunkt der konstruktiven Auslegung des Reformer-Prototyps nur überschlägig bekannt waren und zudem der konstruktive Aufwand zur Auslegung eines vierstufigen Düsensystems zur abschnittsweisen Dampfeindüsung im Verhältnis zu der zu erwartenden Steigerung der Wasserstoffausbeute als unangemessen hoch einzuschätzen war, wurde der Reformer-Prototyp zunächst mit einstufiger Dampfzuführung gefertigt. Die Auslegung des Reformers erfolgte allerdings so, dass eine Umrüstung auf mehrsträngige Eindüsung des Wasserdampfs möglich ist.

Während der Projektlaufzeit wurden auf der Grundlage der mit dem elektrisch beheizten Versuchsreaktor ermittelten Betriebsparameter zwei Reformer-Prototypen mit integriertem Porenbrenner gefertigt. Der Bau eines zweiten Prototyps wurde notwendig, nachdem bei den ersten Versuchen eine für einen befriedigenden Umsatz ungenügende Katalysatoraktivität festgestellt wurde, die – wie nachfolgende Untersuchungen gezeigt haben – vermutlich auf eine temperaturbedingte Schädigung des Metallschaumkatalysators bei der Inbetriebnahme Reformers zurückzuführen war. Mit dem zweiten Reformer-Prototyp konnten – analog zu den vorhergehenden Laboruntersuchungen – Wasserstoffkonzentrationen im Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts erzielt werden. Die maximal einstellbaren Raumgeschwindigkeiten, bei denen ein stabiler stationärer Betriebszustand gewährleistet werden konnte, lagen allerdings unter den bei den Laborversuchen erzielten Werten, weshalb auch die angestrebte Wasserstoffleistung von $2,5 \text{ kW}_{\text{th}}$ mit der im Reaktor eingesetzten Katalysatormenge von $0,21 \text{ l}$ nicht erreicht werden konnte. Die – im Vergleich zu den vorherigen Untersuchungen – geminderte Katalysatoraktivität ist allem Anschein nach auf ein - insbesondere aufgrund der noch

fehlenden Wärmeintegration – an den Reaktionsprozess ungenügend angepasstes Temperaturprofil zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Temperaturen besonders im Bereich des Gaseintrittes, also dort, wo der größte Wärmebedarf vorliegt, relativ niedrig waren und erst am Ende des Reaktorraums die für die Reformierungsreaktion angestrebten Werte erreichen. Abhilfe kann hier ein verbessertes Vorwärm- und Gasverteilungssystem liefern, was bei der planmäßigen Weiterentwicklung zu einem praxistauglichen Reformersystem im Rahmen der Wärmeintegration des Systems geleistet werden würde. Darüber hinaus kann durch den Einsatz einer über die Längsachse des Porenbrenners in ihrer Stärke variierenden Isolierschicht aus feuerfestem Papier die Wärmezufuhr des Porenbrenners in den Reaktorraum gezielt gesteuert werden, um das optimale Temperaturprofil zu erreichen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Projektziel erreicht wurde. Hinsichtlich der Abstimmung der entwickelten Systemkomponenten besteht allerdings noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf, der im Rahmen der Weiterentwicklung zu einem praxistauglichen, wärmeintegrierten Gesamtsystem erfolgen soll. Besonders bemerkenswert ist das hohe Potenzial, dass die neuen Metallschaumkatalysatoren sowohl zur Reformierung von Erdgas oder auch anderen kohlenwasserstoffhaltigen Energieträgern als auch hinsichtlich diverser anderer Anwendungsgebiete der heterogenen Katalyse zu haben scheinen.

2. Einleitung

Brennstoffzellenanlagen zum Einsatz im Bereich der Hausenergieversorgung haben gegenüber herkömmlichen Heizungsanlagen den Vorteil, dass sie neben Wärme gleichzeitig auch Strom zur Verfügung stellen. Diese sogenannte Kraft-Wärme-Kopplung erlaubt eine bessere Energieausnutzung, wodurch zugleich die Schadstoff-Emissionen reduziert werden. Polymermembran-Brennstoffzellen (PEMFC) und Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) zeigten sich bisher für stationäre Anwendungen im kleinen Leistungsbereich, wie sie z. B. bei der Hausenergieversorgung auftreten, als am besten geeignet. Beide Brennstoffzellenarten benötigen für ihren Betrieb Wasserstoff und Sauerstoff. Wasserstoff stellt allerdings keinen Primärenergieträger dar, sondern liegt fast ausschließlich in chemisch gebundener Form vor. Seine Herstellung erfolgt industriell hauptsächlich aus Erdgas, Naphtha, Flüssiggas, Schwerölen und Biomasse oder mithilfe "regenerativer Energiequellen". Da eine H₂-Infrastruktur bisher nicht vorhanden ist und Wasserstoff somit in der Regel nicht leitungsgebunden zur Verfügung steht, muss er für dezentrale Anwendungen wie den Einsatz in der Hausenergieversorgung am Bedarfsort beispielsweise aus kohlenwasserstoffhaltigen Energieträgern wie Erdgas erzeugt werden. Bis heute sind Brennstoffzellen-Systeme (BZ-Systeme) mit Reformern, die kohlenwasserstoffhaltige Brenngase zu Wasserstoff umformen, nicht kommerziell verfügbar. Der Grund liegt darin, dass es sich immer noch um sehr komplexe und aufwendige Systeme handelt. Dies führt zu sehr hohen Investitionskosten bei immer noch unbefriedigender Performance und Systemverfügbarkeit.

Das PEMFC-System, auf das sich die Entwicklungsarbeiten im hier beschriebenen Vorhaben beziehen, weist gegenüber der SOFC Vorteile in Bezug auf das Kaltstartverhalten und die Dynamik der Leistungsabgabe im Betrieb auf, stellt aber gleichzeitig hohe Anforderungen an die vorzuschaltende Gasaufbereitung, die in ausgeführten Anlagen noch nicht zufrieden stellend erfüllt werden. Diese hohen Anforderungen betreffen neben der Reinheit des erzeugten Synthesegases insbesondere auch ein Mindestmaß an Dynamik bei dessen Bereitstellung. Die bisher eingesetzten Brenngasaufbereitungssysteme reagieren nur bedingt auf schnelle Lastwechsel und schränken dadurch das hohe Potenzial der PEMFC in Bezug auf die Dynamik der Leistungsabgabe ein. Einschränkungen bezüglich der

Dynamik ergeben sich bei den zurzeit eingesetzten Reformern insbesondere durch die niedrige Effizienz der Wärmeeinkopplung der externen Brennersysteme in den Reaktorraum und die unzulängliche Wärmeverteilung im eingesetzten Katalysatorsystem [Sch00, Rei02]. Für den endothermen Reformierungsprozess muss thermische Energie aufgebracht werden. Die Katalysatoren herkömmlicher Reformer bestehen zumeist aus Schüttungen vornehmlich keramischer Materialien in Form von Ringen (Raschig-Ringe), Kugeln oder Pellets, auf die die katalytisch aktiven Komponenten (meist Nickel oder Edelmetalle) aufgebracht sind. Bei externer Reaktorbeheizung erfolgt die Wärmeleitung in den Schüttkörpern lediglich an deren Berührungspunkten, wodurch eine schnelle und gleichmäßige Wärmeverteilung im Reaktorraum eingeschränkt wird. Optimierungsbedarf besteht auch bezüglich des relativ hohen Druckverlustes, der im Laufe der Betriebszeit, insbesondere durch die mechanischen Beanspruchungen bei An- und Abfahrprozessen und das dadurch verursachte "Setzen" der Schüttung, noch zunimmt. Hierdurch wird die Bereitstellung des Brenngases mit erhöhten Drücken erforderlich, woraus eine Herabsetzung des Wirkungsgrades des Brennstoffzellensystems resultiert.

Zur Verbesserung des Betriebsverhaltens von Reformersystemen ist eine Anpassung der Erdgasaufbereitung zu Wasserstoff an die Leistungsanforderung von PEM-Brennstoffzellen, insbesondere bei Anfahrvorgängen und bei Lastwechseln des Systems, erforderlich. Dazu muss die Dynamik des Reformers bezüglich der Bereitstellung des Brenngases für die PEMFC gesteigert werden. Im Rahmen dieses Projektes sollte dies durch den Einsatz neuartiger Katalysatoren mit Substraten aus zellularen metallischen Werkstoffen (als Metallschäume bzw. Metallschwämme bezeichnet), der Auslegung in Abschnittsreaktor-Bauweise und der Integration eines innovativen, kompakten Brennersystems (Porenbrenner) erreicht werden. Um eine Realisierung des sehr komplexen und damit auch kostspieligen Vorhabens im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung ermöglichen zu können, wurde auf Empfehlung der AIF-Gutachtergruppe im hier beschriebenen, initialen Projektteil der Fokus der Entwicklungsarbeiten zunächst auf diese besonders innovativen, mit einem hohen Entwicklungsrisiko behafteten Entwicklungsarbeiten gerichtet. Im Erfolgsfall - so die Empfehlung der Gutachter - sollte ein Anschlussprojekt durchgeführt werden, bei dem die entwickelte Dampf reformerstufe zu einem wärmeintegrierten Reformergesamtsystem weiterentwickelt und im Rahmen einer Verschaltung zu einer Prozesskette mit einer Brennstoffzelle getestet werden sollte.

Die Entwicklung der innovativen Systembestandteile sollte zum Ende der Projektlaufzeit dieses Vorhabens in den Bau eines einfachen Reformers-Demonstrationsmodells münden. Die thermische Wasserstoffleistung dieses Funktionsmodells sollte ca. 2,5 kW betragen, was eine ausreichende Dimensionierung für die Wasserstoffbereitstellung einer Brennstoffzelle zur Energieversorgung eines Einfamilienhauses darstellt. Der Nachweis der Leistungsfähigkeit des Reformerkonzepts sollte in einem Teststand auf analytischer Basis durch quantitative und qualitative Bestimmung des in unterschiedlichen Last- und Betriebszuständen erzeugten Synthesegases erfolgen. Als Testgas sollte dabei reines Methan verwendet werden, da in der ersten Entwicklungsphase des neuen Reformersystems auf die aufwendige Auslegung einer für den Einsatz von Erdgas erforderlichen Entschwefelungsstufe verzichtet werden sollte.

3. Durchführung des Projekts

Die Projektarbeiten begannen am 01. November 2004. Das Vorhaben wurde kostenneutral um fünf Monate verlängert, sodass die gesamte Laufzeit 29 Monate betrug und das Projekt im März 2007 endete.

Die kostenneutrale Verlängerung des Projektes wurde notwendig, da der entwickelte Metallschaumkatalysator bei der Inbetriebnahme des ersten Reformers-Prototyps vermutlich aufgrund von aufgetretenen Übertemperaturen irreversibel beschädigt wurde. Die dadurch notwendig gewordene Neuanfertigung des Katalysators wurde zum Anlass genommen, die Konstruktion des Reformers-Prototyps sowohl in Bezug auf die Betriebssicherheit als auch hinsichtlich der Leistungsfähigkeit zu verbessern.

Dem Antrag entsprechend teilte sich das Projekt in die folgenden Arbeitsschritte ein:

1. Entwicklung der Katalysatoren für die Reformierungsstufe,
2. Entwicklung des Porenbrenner-Systems,
3. Entwicklung, Bau und Optimierung der Reformierungs-Stufe,
4. Technikumsversuche / Betrieb des Gaserzeugungssystems / Optimierung / Leistungsbestimmung / Evaluierung.

Das Vorhaben zur Entwicklung eines neuen, dynamischen Reformersystems für Brennstoffzellenanwendungen wurde als Verbundprojekt der drei Projektpartner Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), dem Lehrstuhl Technik der Energieversorgung und Energieanlagen (TEE) der Universität Duisburg-Essen sowie dem Lehrstuhl für Strömungsmechanik (LSTM) der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Aufteilung der Arbeitspakete innerhalb des Entwicklungsprojektes richtete sich nach den Forschungsschwerpunkten der beteiligten Institute und lässt sich grob in die Bereiche Katalysatorentwicklung (IUTA), Entwicklung und Integration des Porenbrennersystems (LSTM) sowie Entwurf, Bau, Probetrieb und Optimierung des Reformierungsreaktors (TEE) unterteilen. Die Integration der entwickelten Komponenten in das Gesamtsystem sowie die Durchführung von Versuchen zur Bestimmung geeigneter Verfahrensparameter wurde in Zusammenarbeit vorgenommen.

Nachfolgend erfolgt eine Darstellung der Projektergebnisse, die sich an der Aufteilung der einzelnen Entwicklungsschwerpunkte der beteiligten Forschungsinstitute orientiert.

4. Entwicklung des Metallschaumkatalysators (IUTA)

4.1. Herstellung der Katalysatoren

4.1.1. Auswahl der Katalysatorträger

Zu Beginn der Entwicklungsarbeiten des neuartigen Katalysatorsystems erfolgte eine Analyse der Metallschwämme, die im Rahmen des Forschungsprojektes zur Substitution der in herkömmlichen Reformern verwendeten, konventionellen Katalysator-Trägermaterialien eingesetzt werden sollten. Die Charakterisierung wurde für Metallschwämme unterschiedlicher Zusammensetzung und verschiedener Porengröße durchgeführt und umfasste die für den geplanten Einsatzzweck relevanten Parameter Wärmeleitfähigkeit, Stoffdispersion und Druckverlust. Es wurden sowohl die von den Herstellern angegebenen Daten als auch experimentell ermittelte Daten für die Kennzeichnung und die Auswahl herangezogen. Die Basis für die experimentell ermittelten Daten bildeten Untersuchungen des LSTM, die im Rahmen des DFG-Projektes "Thermisch beaufschlagte Porenkörper und deren

Durchströmungs- und Wärmeübertragungseigenschaften" durchgeführt wurden, sowie ergänzende Untersuchungen weiterer, für den Einsatzzweck potenziell geeigneter Materialien. Die von IUTA vorgenommene Auswertung der Materialdaten führte zur Selektierung einer ersten Auswahl von Metallschwämmen, die als Proben für den Aufbau von Katalysatorsystemen sowohl durch elektrochemische Beschichtung mit Nickel als auch durch nasschemische Herstellung dienen. Aufgrund der positiven Erfahrungen mit anderen, von IUTA für industrielle Anwendungen entwickelten Katalysatorsystemen auf der Basis metallischer Substrate, die sich insbesondere in deren Robustheit und ihrer Anspruchslosigkeit in Bezug auf eine katalytische Aktivierung äußern, war als Verfahren für die Beschichtung der Metallschaumsubstrate die elektrolytische Abscheidung vorgesehen. Vorwiegend zu Vergleichszwecken wurden im Rahmen des Projekts darüber hinaus einige Metallschäume mit konventionellen, nasschemischen Verfahren hergestellt.

Im Einzelnen führten die beschriebenen Untersuchungen zur Auswahl und Bestellung der nachfolgend aufgeführten Metallschwämme (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Spezifikationen der bestellten Metallschäume

Material	mittlerer Poren- \varnothing [mm]	Plattenstärke [mm]
Ni	0,6	5
Ni Cr	0,5 - 0,6 - 0,9	10
Ni Cr (extra strong)	0,6	10
Ni Cr Al	0,9	10

4.1.2. Probenpräparation

Aus den ausgewählten Metallschaumplatten wurden zunächst mittels Hochdruckwasserstrahl-Schneidverfahrens kreisförmige Proben mit einem Durchmesser von 37,2 mm (entsprechend dem Innendurchmesser des Testreaktors) ausgeschnitten (siehe Abbildung 1). Zum Einsatz kamen Metallschaumplatten mit Stärken von 5 und 10 mm. Die so hergestellten Metallschaumproben wurden nachfolgend organisch gereinigt, indem sie ca. 15 Minuten in einem Ultraschallbad mit Aceton bei Raumtemperatur entfettet wurden.



Abbildung 1:
Metallschaumproben

Bei den elektrolytisch zu Katalysatoren aufzubauenden Metallschaumproben erfolgte die Aktivierung der Metalloberfläche durch 5-minütiges Beizen in 10-prozentiger Schwefelsäure. Die Oberfläche der zu Vergleichszwecken nasschemisch hergestellten Proben wurde zur Erhöhung des Adhäsionsvermögens durch dreistündige Behandlung mit 0,5 molarer Salpetersäure (HNO_3) aufgeraut. Bei allen Proben erfolgte anschließend eine gründliche Spülung mit VE-Wasser.

4.1.3. Elektrolytische Substratbeschichtung

In Zusammenarbeit mit dem Institut "Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie – FEM e. V.", Schwäbisch-Gmünd wurde auf der Grundlage der die Metallschwämme charakterisierenden Daten ein Konzept zur Auslegung und Parametrierung eines für die Herstellung metallschwammgeträgerter Katalysatoren geeigneten elektrochemischen Beschichtungsverfahrens erarbeitet. Die Zielstellung dabei war die Generierung einer möglichst hohen Anzahl an Fehlstellen und Gefügeanomalien, die als katalytisch aktive Zentren wirken.

Für die elektrolytische Beschichtung wurde ein kommerzieller Ni-Sulfamat-Elektrolyt ohne Zusätze verwendet. Die Elektrolyttemperatur wurde auf 55 – 60 °C eingestellt, zudem wurde der Elektrolyt während des Abscheidvorgangs mit Ultraschall

beaufschlagt. Die Beschichtung erfolgte unter potenziostatischen Bedingungen. Der Zelle zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugslektrode wurde eine konstante Potenzialdifferenz von 3 V aufgeprägt. Nach einer Behandlungsdauer von ca: 15 - 17 Minuten wurde der Abscheidvorgang beendet.

Im Anschluss erfolgte eine Spülung der beschichteten Proben mit VE-Wasser. Die Vortrocknung der Proben wurde durch Abblasen mit Stickstoffgas vorgenommen. Nach der Vortrocknung wurden die Metallschaumplatten im Trockenschrank bei einer Temperatur von 105 – 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend zur Bestimmung der aufgetragenen Katalysatormenge rückgewogen.

Mit dem beschriebenen Verfahren wurden insgesamt 16 Katalysatorproben in vier Fertigungschargen hergestellt. Nach der Erprobung der Katalysatoren der jeweiligen Charge im Testreaktor erfolgte die Optimierung der in der darauf folgenden Charge herzustellenden Metallschaumkatalysatoren durch Anpassung der maßgeblichen Fertigungsparameter. Wie in Tabelle 2 dargestellt, wurde der Nickelgehalt dabei von < 0,5 Gew.-% bis 10,0 Gew.-% variiert. Der bei einigen Proben in der Tabelle aufgeführte Zusatz "+ Ru" weist auf die bei den Proben einer Fertigungscharge vorgenommene Co-Abscheidung von 0,1 – 0,2 Gew.-% Ruthenium hin, durch die der bei den ersten Versuchen beobachteten Rußbildung und der damit verbundenen Katalysatordeaktivierung entgegenwirkt werden sollte (siehe Abschnitt 4.3.2 Deaktivierung der Katalysatoren durch Rußbildung).

Tabelle 2: Spezifikationen der elektrolytisch hergestellten Katalysatorproben

Poren/inch	17..23 (\Rightarrow ca. 1500 m ² /m ³)	27..33 (\Rightarrow ca. 1500 m ² /m ³)	37..43 (\Rightarrow ca. 1500 m ² /m ³)
Material			
Ni		3,7 Gew.-% Ni 2,9 Gew.-% Ni + Ru	
NC	3,2 Gew.-% Ni	<0,5 Gew.-% Ni 0,56 Gew.-% Ni 2,0 Gew.-% Ni + Ru 5,0 Gew.-% Ni + Ru 10,0 Gew.-% Ni + Ru	4,1 Gew.-% Ni 3,9 Gew.-% Ni + Ru
NCX	0,64 Gew.-% Ni 0,84 Gew.-% Ni	6,0 Gew.-% Ni 2,7 Gew.-% Ni + Ru	
NCA	1,8 Gew.-% Ni 3,0 Gew.-% Ni		

Ni = Nickel

NC = Nickel-Chrom

NCA = Nickel-Chrom-Aluminium

NCX = Nickel-Chrom, verstärkte Matrixstruktur

4.1.4. Nasschemische Substratbeschichtung

Als Basis für die nasschemisch hergestellten Katalysatormuster wurden - wie auch bei den elektrochemisch gefertigten Katalysatoren - Metallschaumsubstrate des Lieferanten Recemat verwendet. Im Einzelnen wiesen diese die in Tabelle 3 aufgeführten Spezifikationen auf.

Tabelle 3: Spezifikationen der für die nasschemisch hergestellten Katalysatormuster verwendeten Substrate

Bezeichnung	NCX 0610	NCA 1723	NC 1723	NC 2733
Mittlerer Porendurchmesser [mm]	2,3	0,9	0,9	0,6
Spez. Oberfläche [m^2/m^3]	1000	1500	1500	2300

NC = Nickel-Chrom

NCA = Nickel-Chrom-Aluminium

NCX = Nickel-Chrom

Mit Ausnahme des Substrates NC 2733, bei dem die nasschemische Beschichtung unmittelbar auf der Metalloberfläche vorgenommen wurde, erfolgte bei allen anderen Metallschaumsubstraten eine Vorbehandlung, bei der zur Vergrößerung der Oberfläche ein sog. Washcoat auf den Träger aufgebracht wurde.

Aufbringung des Washcoats

Für die Washcoat-Herstellung wurde das Edukt Aluminiumoxidhydrat durch Kalzinieren bei einer Temperatur von 550 °C in Luft über einen Zeitraum von 6 h in γ - Al_2O_3 überführt. Das γ - Al_2O_3 wurde anschließend durch dreistündiges Mahlen in einer Kugelmühle und anschließender Absiebung von Partikeln > 45 μm aufbereitet.

Das erzeugte γ - Al_2O_3 -Pulver wurde mit destilliertem Wasser ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis = 1/3) zu einer Suspension angerührt, in welche die Metallschwämme getränkt wurden. Durch Überkopfschütteln während eines Zeitraums von 5 Stunden wurde eine gleichmäßige Partikelverteilung innerhalb des Metallschwammgerüsts gewährleistet. Die Trocknung der aufgetragenen Suspension erfolgt in mehreren Schritten (50 °C, 100 °C, 150 °C für je eine Stunde). Anschließend wurde eine thermische Behandlung durchgeführt, bei der die Proben mit 1,5 K/min bis auf 550 °C aufgeheizt und für weitere 4 h auf dieser Temperatur gehalten wurden. Der Prozess wurde mehrfach wiederholt, bis eine Al_2O_3 -Beladung von ca. 25 Gew.-% erreicht wurde.

Aufbringen der katalytisch aktiven Substanzen

Die Beladung mit der katalytisch aktiven Substanz Nickel erfolgt durch mehrstündige Tränkung der Metallschwämme in einer 0,5molaren Nickel(II)-Acetylacetonat-Lösung. Die Trocknung wurde bei 60 °C über eine Zeitdauer von 6 h vorgenommen.

Anschließend erfolgte eine Temperaturbehandlung, bei der die Katalysatormuster in einem Zeitraum von 4 h auf eine Temperatur von 350 °C aufgeheizt wurden, wodurch eine feindisperse Verteilung der Nickelpartikel auf den Substraten erreicht werden sollte. Vor dem Einsatz der Katalysatormuster erfolgte ein weiterer Sinterprozess (550 °C, 12 h an Luft) zur Stabilisierung der Katalysatoren.

Aktivierung der Katalysatoren

Zum Erreichen der maximalen Aktivität der Katalysatoren muss das - bei den mittels Fällung hergestellten Katalysatoren - in oxidischer Form vorliegende Nickel in die metallische Form überführt werden. Hierzu wurden die Katalysatormuster über mehrere Stunden reduziert, in dem sie mit einem Stickstoffstrom beaufschlagt wurden, der ausgehend von 2 Vol.-% Wasserstoff zu Beginn der Behandlung mit fortschreitender Reduzierungsdauer auf bis zu ca. 20 Vol.-% gesteigert wurde (Raumgeschwindigkeit ($R \cong 5000 \text{ h}^{-1}$)).

4.2. Teststand zum Screening der hergestellten Katalysatorsysteme

Zur Untersuchung der Aktivität und Selektivität der hergestellten Metallschaumkatalysatoren wurde ein Versuchsstand mit einem Testreaktor hergestellt. Die Versuchsanlage für das Katalysatorscreening ist in Bezug auf die Gasdosierung, die Verdampferereinheit, die Produktgaskühlung, die Volumenstrommessung sowie die Gasanalyse weitgehend identisch zu der im weiteren Verlauf der Untersuchungen zur optimalen Auslegung der Betriebsparameter eingesetzten Versuchsanlage mit Reaktor in Abschnittsbauweise. So konnten beide im Rahmen der Projektarbeiten vorgesehenen Versuchsteile mit der gleichen Anlage und demzufolge unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Für die Untersuchungen zur optimalen Auslegung der Betriebsparameter des Abschnittsreaktors mussten lediglich der Reaktor getauscht sowie die drei zusätzlichen Dampfleitungen, die beim Screening nicht genutzt werden, angeschlossen werden. Darüber hinaus wurden wesentliche Bestandteile der Versuchsanlage als Teststand für die Erprobung des Reformers-Prototyps eingesetzt. Abbildung 2: zeigt ein Foto der Anlage in der Form, in der sie für das Katalysatorscreening eingesetzt wird.

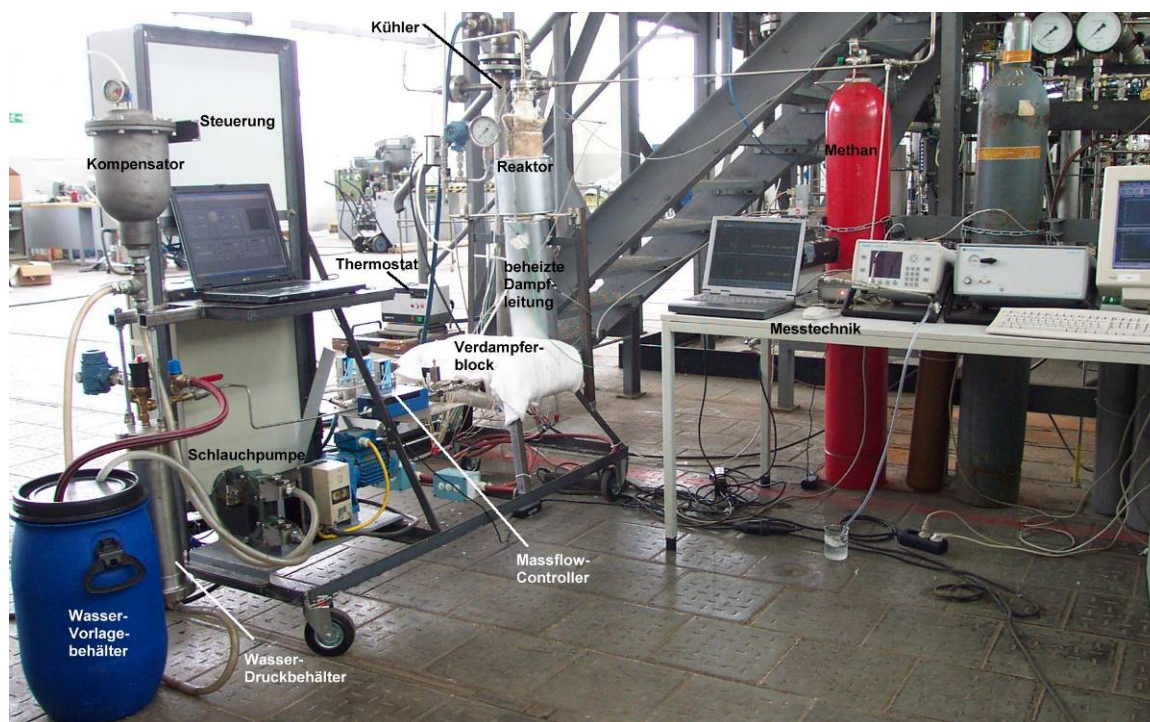


Abbildung 2: Versuchsanlage für das Katalysatorscreening

Abbildung 3 zeigt das Verfahrensfließbild der Versuchsanlage für das Katalysatorscreening. Nachfolgend werden der Aufbau und die Funktionsweise der Versuchsanlage nach Baugruppen gegliedert erläutert.

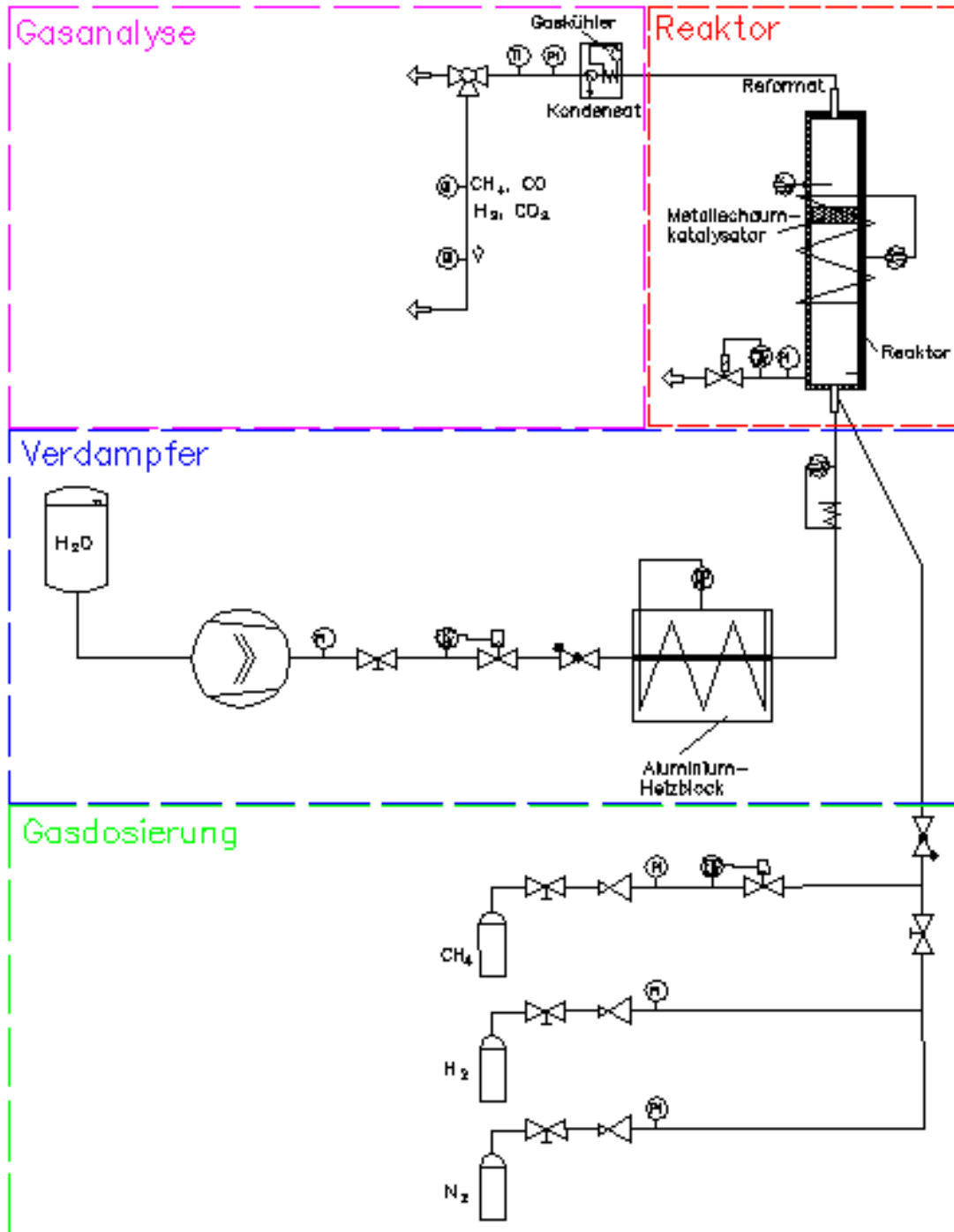


Abbildung 3: Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage für das Katalysatorscreening

4.2.1. Gasdosierung

Die im unteren Teil der Abbildung 3 dargestellte Gasdosierungseinheit besteht aus Gassträngen für Methan, Stickstoff sowie Wasserstoff. Die Einstellung des Eduktvolumenstroms (Methan) für die Reformierreaktion sowie die Wasserstoffdosierung, die für die Aktivierung der nasschemisch hergestellten Katalysatormuster zum Einsatz kam, erfolgt mittels elektronischer Massendurchflussregler. Zur Methan-

dosierung wird ein Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst, Typ F201-FGB-33 mit einem Arbeitsbereich von 0 – 500 l/h Methan eingesetzt. Der Arbeitsbereich des Durchflussreglers für die Wasserstoffdosierung liegt im Bereich 0 – 250 l/h H₂. Die Dosierung des Stickstoffstroms, der lediglich zum Spülen der Gasanalysatoren benötigt wird, erfolgt manuell mithilfe eines Schwebekörper-Durchflussmessers.

4.2.2. Verdampfer

Die Wasserdosierung erfolgt im flüssigen Aggregatzustand des Wassers mit einem elektronischen Massendurchflussregler (MFC - Bronkhorst, Liquiflow L23 V 02). Anfänglich wurde ein MFC mit einem Regelbereich 0 – 1000 g/h Wasser eingesetzt. Um auch bei geringen Volumina der Katalysatorproben (halbe Plattenstärke von 0,5 cm bei einigen Proben) kleine Raumgeschwindigkeiten einstellen zu können und nicht durch den Mindestdurchfluss (ca. 12 g/h) des zunächst verwendeten MFC limitiert zu sein, erfolgte im weiteren Verlauf der Versuche ein Austausch gegen ein MFC gleichen Typs mit einem Arbeitsbereich 0 – 250 g/h Wasser.

Es wird VE-Wasser eingesetzt, dass mit einer Schlauchpumpe (Bredel, SP-10) aus dem Vorlagenbehälter in einen Druckbehälter gepumpt wird. Die Pumpe wird intervallweise betrieben und so gesteuert, dass sich ein Vordruck entsprechend der Auslegung des MFC ergibt (4 – 5 MPa). Aufgrund erster Betriebserfahrungen wurde ein druckluftbetriebener Kompensatorbehälter nachgerüstet. Dieser wurde parallel zur Schlauchpumpe angeschlossen, um Druckstöße, die beim Anlaufen der Schlauchpumpe auftraten, zu vermeiden und eine gleichmäßige Wasserdosierung zu gewährleisten.

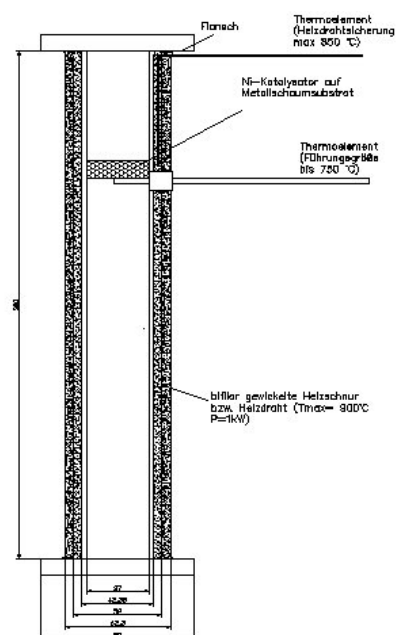
Dem Massendurchflussregler nachgeschaltet ist ein Aluminiumblock (B, H, T: 400*300*120 mm), in dem sich in vier mittigen Bohrungen die Edelstahl-Rohrleitungen (ϕ 12,5 mm) befinden, die zum Reaktor führen. Für die Nutzung der Anlage als Teststand für das Katalysatorscreening wird - wie bereits beschrieben - zunächst lediglich eine der vier Dampfleitungen verwendet.

Die Beheizung des Aluminiumblocks erfolgt elektrisch. Hierzu sind in Längsrichtung der eingebrachten Dampfleitungen von beiden Stirnseiten des Blocks jeweils zehn Heizpatronen (Länge 150 mm, ϕ 12 mm) installiert. In Summe ergibt sich hieraus eine installierte Heizleistung von ca. 10 kW bei 230 V. Diese Leistung ist sowohl zur Verdampfung und Überhitzung der erforderlichen Wassermengen beim Katalysator-

screening als auch beim anschließenden Testbetrieb des auf eine Leistung von 1 kW_{el} ausgelegten Testreaktors ausreichend dimensioniert. Im Anlagenbetrieb wird der Aluminiumblock auf eine Temperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ eingeregelt.

Um eine ungewollte Absenkung der Reformiertemperatur im Reaktor zu vermeiden, muss der Wasserdampf annähernd bei der jeweiligen Arbeitstemperatur des Reaktors eingedüst werden. Es erfolgt daher eine weitere Überhitzung des Wasserdampfs innerhalb der Zuleitung zum Reaktor. Diese Rohrstrecke ist mit einer hochtemperaturbeständigen Heizschnur mit einer Nenntemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ umwickelt (Fa. Horst, HSQ 900, 370 W). In den Rohrstrecken zwischen dem Aluminiumblock und dem Reaktor erfolgt eine weitere Überhitzung des Wasserdampfes.

4.2.3. Reaktor



Unmittelbar vor dem Reaktor wird dem Wasserdampf Methan zudosiert. Nach Durchlaufen einer beheizten Einlaufstrecke wird das Gemisch von unten in den Reaktor eingedüst. Der aus Edelstahl gefertigte Reaktor, der in Abbildung 4 dargestellt ist, weist einen inneren Durchmesser von 37,2 mm, eine Wandstärke von 2 mm und eine Länge von 300 mm auf. Die Beheizung erfolgt durch eine 6 m lange Heizschnur (Fa. Horst, HSQ 900, 1000 W), die bifilar um den Außenmantel des Reaktors gewickelt ist. Zur Aufnahme der mittels Wasserstrahlschneidverfahrens kreisförmig zugeschnittenen Metallschaumproben dient ein in den Reaktor eingeschobenes Innenrohr, durch das eine Auflagefläche für den Schaum bereitgestellt wird.



Abbildung 4: Testreaktor

Die Reaktorinnentemperatur wird unmittelbar unterhalb der Katalysatorprobe mit einem Thermoelement (k-Typ) erfasst. Diese Temperatur dient als Führungsgröße für die Temperaturregelung. Um einer Überhitzung der Heizschnur vorzubeugen, ist ein zusätzliches Thermoelement zwischen der Reaktoraußenwand und der Heizschnur installiert.

Ein am Reaktoreingang installierter Drucksensor erfasst den Druck im Innern des Reaktors. Die ausgeführte Dampfreformer-Anlage soll atmosphärisch betrieben werden. Die Drucküberwachung dient einerseits sicherheitstechnischen Aspekten und soll andererseits als Indikator für die Ablagerung von Rußpartikeln auf dem Katalysator dienen, die durch Verringerung des freien Strömungsquerschnitts des Metallschaums zu einem Druckanstieg führen.

Aufgrund von im Projektverlauf aufgetretenen Hinweisen darauf, dass der Wasserdampf mit dem Methan in der dem Metallschaumkatalysator vorgeschalteten Mischkammer unzureichend durchmischt wird, wurden zur Optimierung der Reaktionsführung zusätzlich Lochbleche und eine ca. 50 mm hohe Schüttung zylindrischer Keramikhohlkörper in den unteren Teil des Reaktors eingebracht.

4.2.4. Gasanalyse

Für die orientierenden Untersuchungen zu Beginn der Laufzeit des Projektes wurde zur quantitativen Bestimmung des Produktgases ein Mikro-Gaschromatograf (Varian, CP-2003P) eingesetzt. Dieses Analysegerät verfügt über eine Molsieb-Säule, welche u. a. die Bestandteile Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Stickstoff erfasst, sowie über eine HayeSep A Säule, mit der u. a. Kohlendioxid detektiert werden kann. Zur ergänzenden Online-Messwerterfassung kam ein Infrarot-Gasanalysator (Emerson Process Management, Binos 100) zum Einsatz, mit dem der Methangehalt im Bereich 0 – 80 Vol.-% und der Kohlenmonoxidgehalt im Bereich 0 -20 Vol.-% detektiert werden konnte.

Im August 2005 wurde die oben beschriebene Messgerätekonfiguration durch ein neues Messgerät (Emerson Process Management, NGA 2000 MLT) ersetzt. Hierbei handelt es sich um einen Mehrbereichs-Analysator, der über drei Nicht-Dispersive-Infrarot-Spektrometer-Messzellen (NDIR) sowie einen Wärme-Leitfähigkeits-Detektor (WLD) verfügt. Einen Überblick über die Messbereiche dieses Gerätes gibt Tabelle 4.

Tabelle 4: Messbereiche des für die Untersuchungen eingesetzten Mehrbereichs-NDIR-Analysators mit WLD-Zelle

Gaskomponente	Messprinzip	Messbereiche
CH ₄	NDIR	MB 1: 0 – 5 Vol.-% MB 2: 0 – 100 Vol.-%
CO ₂	NDIR	MB 1: 0 – 2,5 Vol.-% MB 2: 0 – 50 Vol.-%
CO	NDIR	MB 1: 0 – 5 Vol.-% MB 2: 0 – 50 Vol.-%
H ₂	WLD	MB 1: 0 – 10 Vol.-% MB 2: 0 – 100 Vol.-%

Die Messgeräte sind im Bypass hinter einen installierten Gaskühler (s. u.) geschaltet. Mit einem Schwebekörperdurchflussmesser (Fa. Krohne, 0 – 100 l/h) wird der Bypass-Gasstrom auf 60 – 80 l/h eingestellt. Nach der Vereinigung der beiden Teilströme (Bypass- und Haupt-Gasstrom) erfolgt die Erfassung des Gasvolumenstroms

mit einem Labor-Trommelgaszähler nass messender Bauart, der einen Messbereich von 1 – 200 dm³/h aufweist.

Um ein Auskondensieren des Produktgases in den GC-Säulen, NDIR-Küvetten oder WLD-Messzellen zu vermeiden, wird das Produktgas hinter dem Reaktor einem Kühler zugeführt, der mit Kühlwasser ($\vartheta_{\text{Kühlwasser}}=2\text{ °C}$) aus einem Kryostaten (Fa. Haake, Modell N3) gespeist wird. Das dabei anfallende Kondensat wird im Kühler gesammelt. Es kann nach dem Versuch ausgelitert werden und geht ebenfalls in die Massenbilanz ein.

4.2.5. Regelung und Steuerung

Als Prozessleitsystem und zur Steuerung der Anlage wird ein Fieldpoint-I/O-System (NI-FP-1000) der Firma National Instruments verwendet. Das Prozessleitsystem und die Steuerung haben einerseits die Aufgabe, den automatisierten Betrieb der Anlage zu gewährleisten, andererseits werden sie zum sicherheitstechnischen Schutz der Anlage eingesetzt, sodass ein kontrolliertes, störfallbedingtes Abfahren der Versuchsanlage möglich ist. Das Fieldpoint-Modul verbindet die angeschlossenen I/O-Module (siehe Tabelle 5), welche die Ansteuerung der an der Anlage befindlichen Sensoren und Regelsysteme übernehmen, mit einer RS-232-Schnittstelle, an der ein Prozessrechner angeschlossen ist.

Tabelle 5: Art und Funktion der zur Anlagenregelung eingesetzten Fieldpoint-Module

Bezeichnung	Modulart	Kanäle	Funktion

FP-AO-200 -1	Analogausgangsmodul	8	Sollwertvorgabe Regelventile (Wasser+ Methan)
FP-AO-200 -2	Analogausgangsmodul	8	Sollwerte zur Ansteuerung der Thyristor-Leistungssteller (Temperaturregelkreise)
FP-DO-401	Diskretes Ausgangsmodul	16	Ansteuerung Schlauchpumpe Steuerung Sicherheitsventil (Reaktorüberdruck)
FP-AI-110	Analogeingangsmodul	8	Istwerte Regelventile (Wasser + Methan) Istwerte Drucksensoren
FP-TC-120	Thermoelemente- eingangsmodul	8	Temperaturerfassung des Heizblockes, der Heizschnüre, der Reaktortemperatur und der Produktgastemperatur

Vom Prozessrechner aus werden die Steuerungs- und Regelungsaufgaben mit Hilfe eines auf der Entwicklungsumgebung „labview“ (Fa. National Instruments) basierenden Softwareprogramms ausgeführt.

4.3. Ergebnisse des Screenings der Katalysatorproben

Im Rahmen der Projektarbeiten wurden insgesamt 16 elektrochemisch und 4 nasschemisch hergestellte Metallschaumkatalysatoren im Testreaktor untersucht. Eine Charakterisierung der Proben ist den Tabellen 2 und 3 in den Abschnitten 4.1.3 und 4.1.4 zu entnehmen. Nachfolgend erfolgt eine zusammenfassende Beschreibung der Versuchsergebnisse des umfangreichen Katalysatorscreenings, welches unter Variation der Betriebsparameter Reaktortemperatur, S/C-Verhältnis, Raumgeschwindigkeit sowie Gasverteilung hinsichtlich der Aktivität und der Selektivität der Reformierreaktion durchgeführt wurde.

4.3.1. Versuche zur Bestimmung geeigneter Fertigungsparameter

Bei den ersten, orientierenden Screeningversuchen wurden für die quantitative Bestimmung der Produktgaszusammensetzung ein Gaschromatograf (GC) und ein

NDIR-Gasanalysator zur Online-Messung der Komponenten Methan und CO₂ eingesetzt. Qualitative Aussagen hinsichtlich des dynamischen Verhaltens der Aktivität der Katalysatorsysteme orientierten sich daher zunächst am Restmethangehalt im Produktgas und wurden hinsichtlich ihrer Aussagekraft bezüglich des Wasserstoffgehaltes diskontinuierlich mittels GC-Messungen überprüft. Wie erwartet ergaben die Kontrollmessungen, dass der Methangehalt im Produktgas sich weitgehend umgekehrt proportional zu dessen Wasserstoffgehalt verhält.

Exemplarisch zeigt Abbildung 5 eine Gegenüberstellung der Restmethangehalte, die sich bei der Reformierung von Methan mit verschiedenen Metallschaumkatalysator-Proben bei einer Temperatur von 700 °C und einem S/C-Verhältnis (engl.: **S**tream to **C**arbon ratio) von 3 einstellen.

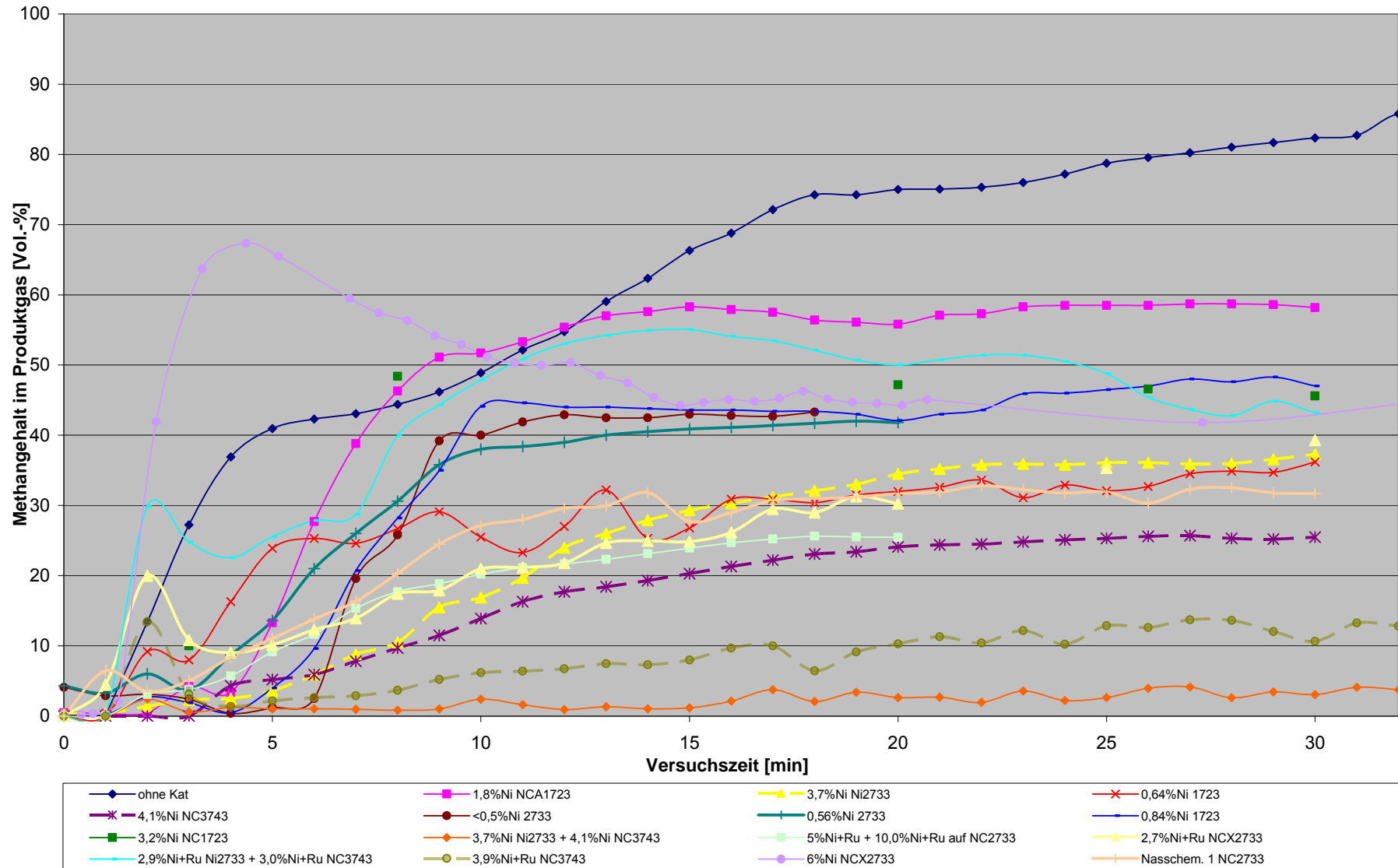


Abbildung 5: Restmethangehalt bei der Methanreformierung mit verschiedenen Metallschaumkatalysatoren ($\vartheta=700^{\circ}\text{C}$, $S/C=3$)

Die Raumgeschwindigkeit als Maß für die Katalysatorbelastung war bei diesen Versuchen - wegen des geringen Volumens der Metallschaumproben sowie aufgrund von gerätetechnisch bedingten Beschränkungen bei der Dosierung sehr kleiner Volumenströme - hoch eingestellt. Die meisten untersuchten Metallschaumproben weisen eine Bauhöhe von 1 cm auf, woraus sich eine Katalysatorbelastung von ca. $R=20.000$ 1/h errechnet. Bei den Metallschaumproben, die eine Bauhöhe von 0,5 cm besitzen, erfolgte, um sowohl die Raumgeschwindigkeit als auch den Umfang der Untersuchungsreihen zu begrenzen, zunächst eine gemeinsame Vermessung von je zwei ähnlichen Proben. Sofern sich bei diesen Versuchen eine ausreichend hohe katalytische Aktivität ergab, wurden die Metallschaumproben nachfolgend nochmals getrennt vermessen. In Abbildung 5 repräsentieren die gestrichelt dargestellten Kurven (gelb [3,7%Ni Ni2733], grüngelb [3,9%Ni+Ru NC3743] und violett [4,1%Ni NC3743]) Metallschaumproben mit halber Bauhöhe (0,5 cm). Die Katalysatorbelastung bei diesen Proben betrug ca. 40.000 1/h und war damit etwa doppelt so hoch wie bei den übrigen Proben, woraus sich für diese Metallschaumkatalysatoren eine vergleichsweise hohe Aktivität ergibt. Die orangene Kurve [3,7%Ni Ni2733+4,1%Ni NC3743] zeigt den Restmethangehalt, der sich einstellte, als die beiden Proben, die beim Screening der zweiten Fertigungscharge die höchste katalytische Aktivität bezüglich der Reformierreaktion gezeigt haben, gemeinsam vermessen wurden, um vergleichbare Bedingungen hinsichtlich der Katalysatorbelastung (ca. 20.000) zu schaffen.

Zur Bestimmung zweckmäßiger Parameter zur Herstellung geeigneter Metallschaumkatalysatoren für die Methan- bzw. Erdgasreformierung wurden Screeningversuche bei Temperaturen von 500 bis 750 °C und S/C Verhältnissen von 1,5 bis 6 durchgeführt, wobei die Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 20.000 bis 80.000 1/h variiert wurden. Die Fertigungsparameter zur elektrolytischen Beschichtung der Metallschäume wurden auf der Grundlage der jeweiligen Untersuchungsergebnisse sukzessive optimiert. Die Aktivität der elektrochemisch hergestellten Katalysatorsysteme übertraf die der nasschemisch hergestellten bei Weitem. Die besten nasschemisch hergestellten Katalysatorproben erzielten Wasserstoffgehalte von ca. 50 Vol.-% (Restmethangehalt ca. 35 Vol.-%) im Produktgasstrom (Reformiertemperatur 700 °C). Zudem erwies sich die Handhabung der elektrolytisch beschichteten Metallschäume als sehr einfach, da - aufgrund des in metallischer Form abgeschiedenen Nickels - die Notwendigkeit einer Aktivierung in

reduzierender Atmosphäre bei der Inbetriebnahme entfällt. Selbst eine Abreinigung des Katalysatorsystems von anhaftenden Kohlenstoffpartikeln durch "Abbrennen" durch Luftzufuhr während des Betriebs ist ohne feststellbare Schädigung des Katalysators möglich.

Von den geprüften Metallschäumen erwies sich bei den durchgeführten Versuchen der Metallschaum NC 3743 (Nickel-Chrom-Schaum, Porendichte 37 – 43 ppi) als das am Besten geeignete Substrat, gefolgt von der Probe mit der Bezeichnung Ni 2733 (Nickel-Schaum, Porendichte 27 – 33 ppi). Die Bewertung der Aktivität und Selektivität, der unter Variation des Nickelgehaltes sowie weiteren Fertigungsparametern hergestellten Metallschaumkatalysatoren, ergab die besten Resultate für die Proben, die elektrochemisch (unter potenziostatischen Bedingungen und Ultraschalleinwirkung) mit ca. 4 Gew.-% Nickel beschichtet wurden.

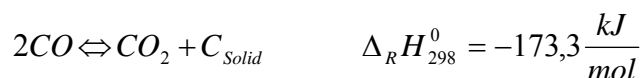
4.3.2. Deaktivierung der Katalysatoren durch Rußbildung

Insbesondere in der Anfangsphase der Untersuchungen, traten Probleme mit der Langzeitstabilität der katalytischen Aktivität der Metallschaumkatalysatoren auf. Die Abnahme der Aktivität der Katalysatoren mit der Betriebszeit war - in Abhängigkeit der eingestellten Versuchsparameter - bei allen getesteten Katalysatorproben (elektro- sowie nasschemisch hergestellt als auch unbeschichtet) zu beobachten. Die Katalysatordeaktivierung erwies sich als reversibel. So konnte durch Abreinigung der Metallschaumoberfläche mittels "Abbrennen" von anhaftendem Kohlenstoff durch Lufteindüsung die ursprüngliche Aktivität wiederhergestellt werden. Damit konnten die Deaktivierungsmechanismen der Agglomeration von Nickelpartikeln durch Sinterung sowie ein Austrag von Nickelpartikeln ausgeschlossen werden. Für die mit der Betriebszeit zunehmende Deaktivierung des Katalysators scheint vielmehr eine Belegung der aktiven Zentren für die Reformierungs- und Shiftreaktion mit Kohlenstoff verantwortlich zu sein.

Als mögliche Reaktionsmechanismen für die Rußbildung sind insbesondere die Methan-Spaltungsreaktion



sowie die Boudouard-Reaktion



zu betrachten. Während eine Kohlenstoffbildung durch die Methan-Spaltungsreaktion vorwiegend bei höheren Temperaturen ($\vartheta > 600 \text{ }^\circ\text{C}$) auftritt, ist eine Bildung aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes eher bei Temperaturen unter $600 \text{ }^\circ\text{C}$ anzutreffen.

Da die Deaktivierung durch Kohlenstoffbildung bei den durchgeführten Versuchen auch bei höheren Temperaturen (bis zu $750 \text{ }^\circ\text{C}$) auftrat, ist zu vermuten, dass bevorzugt die Methan-Spaltungsreaktion zur Kohlenstoffbildung beiträgt.

Gemäß den in der Literatur anzutreffenden Daten bezüglich des Wasserdampf-Methan-Verhältnisses sollte bei $S/C=2$ und darüber eine Kohlenstoffbildung über den gesamten Temperaturbereich ausgeschlossen sein. Bei den durchgeführten Versuchen zeigte die Variation des Wasserdampf/Methan Verhältnisses im Bereich von $S/C = 1,5$ bis 5 (S/C bis zu 5) allerdings nur einen geringen Einfluss auf das Auftreten von Kohlenstoffabscheidungen, woraus eher eine unzureichende Durchmischung der Reaktanden oder eine zu kurze Verweilzeit abzuleiten war.

Nachdem auch eine zusätzlich zur Nickelbeschichtung vorgenommene elektrolytische Abscheidung von $0,1$ bis $0,2$ Gew.-% Ruthenium auf den Metallschäumen nicht den gewünschten Effekt einer merklichen Unterdrückung der Rußablagerungen brachte, wurden Modifikationen bezüglich der Gasdosierung, der Strömungsführung und des Reaktoraufbaus vorgenommen. Im Einzelnen erfolgte ein Austausch des MFC's für die Wasserdosierung gegen ein Modell mit einem niedrigeren Arbeitsbereich, der Einbau von Lochblechen zur Vergleichmäßigung der Strömung und die Einbringung einer Schüttung keramischer Hohlzylinder zur Gewährleistung einer ausreichenden Gasvermischung bei gleichzeitiger Sicherstellung eines hinreichenden Wärmetransfers auf das Gas.

4.3.3. Katalysatorvermessung zur Bestimmung geeigneter Betriebsparameter

Im Anschluss an die Arbeiten zur Entwicklung des metallschaumgetragerten Katalysatorsystems erfolgte die Bestimmung der grundlegenden Betriebsparameter, die als Auslegungskriterien für den Bau des Versuchs-Abschnittsreaktors herangezogen werden sollten. Wegen der hohen Anzahl der in der ersten Projektphase herzustellenden Katalysatorproben beschränkte sich bei den bis dahin

stattfindenden Entwicklungsarbeiten die angefertigte Katalysatormenge aus Kostengründen auf eine Katalysatorplatte je Spezifikation. Während dies für eine vergleichende Bewertung der aus der Produktgaszusammensetzung ableitbaren Aktivität und Selektivität der jeweiligen Katalysatorprobe ausreicht, werden für die Reaktorauslegung zusätzliche Daten insbesondere hinsichtlich des kinetischen Verhaltens des Katalysators benötigt, um z. B. anhand der Verweilzeit das erforderliche Reaktorvolumen bestimmen zu können. Planungsgemäß sollte die eigentliche Bestimmung dieser Parameter experimentell mithilfe des Versuchsreaktors erfolgen. Dessen Auslegung wiederum erforderte aber zumindest die Kenntnis von Näherungswerten, die in Vorversuchen mit den vorhandenen Katalysatorproben bestimmt werden sollten. Um hierbei realistische Verhältnisse bezüglich der Strömungsgeschwindigkeiten und der Verweilzeiten zu schaffen, wurden aus dem Pool der bis dahin angefertigten Katalysatorsysteme vier Exemplare ausgewählt, die in den vorhergehenden Tests eine ähnliche Performance hinsichtlich der Reformierung von Methan gezeigt hatten. Hierbei handelte es sich um je zwei Recemat-Schäume mit Porendichten von 27-33 ppi und 37-43 ppi. Die Schäume wiesen eine elektrolytische Beschichtung von 4,1 – 3,9 – 3,7 und 3,0 Gew.-% Nickel auf. Zwei Metallschäume waren zusätzlich mit 0,1 bis 0,2 Gew.-% Ruthenium belegt, was in den Screeningversuchen aber nicht zu einer merklichen Beeinflussung der Produktzusammensetzung bei der Reformierung geführt hatte. Durch die Zusammenfassung der Metallschaumkatalysatoren konnte – in Verbindung mit den in Abschnitt 4.3.2 geschilderten konstruktiven Maßnahmen - die einstellbare Verweilzeit wesentlich erhöht werden.

In Abbildung 6 ist das Ergebnis der Untersuchungen beim Einsatz der vier zu einer Probe zusammengefassten Metallschäume - nach Durchführung der beschriebenen Modifikationen an der Versuchsanlage - dargestellt. Die Reformiertemperatur wurde bei den Versuchen im Bereich von 400 bis 700 °C und die Raumgeschwindigkeit im Bereich von ca. 4.000 bis 65.000 1/h variiert.

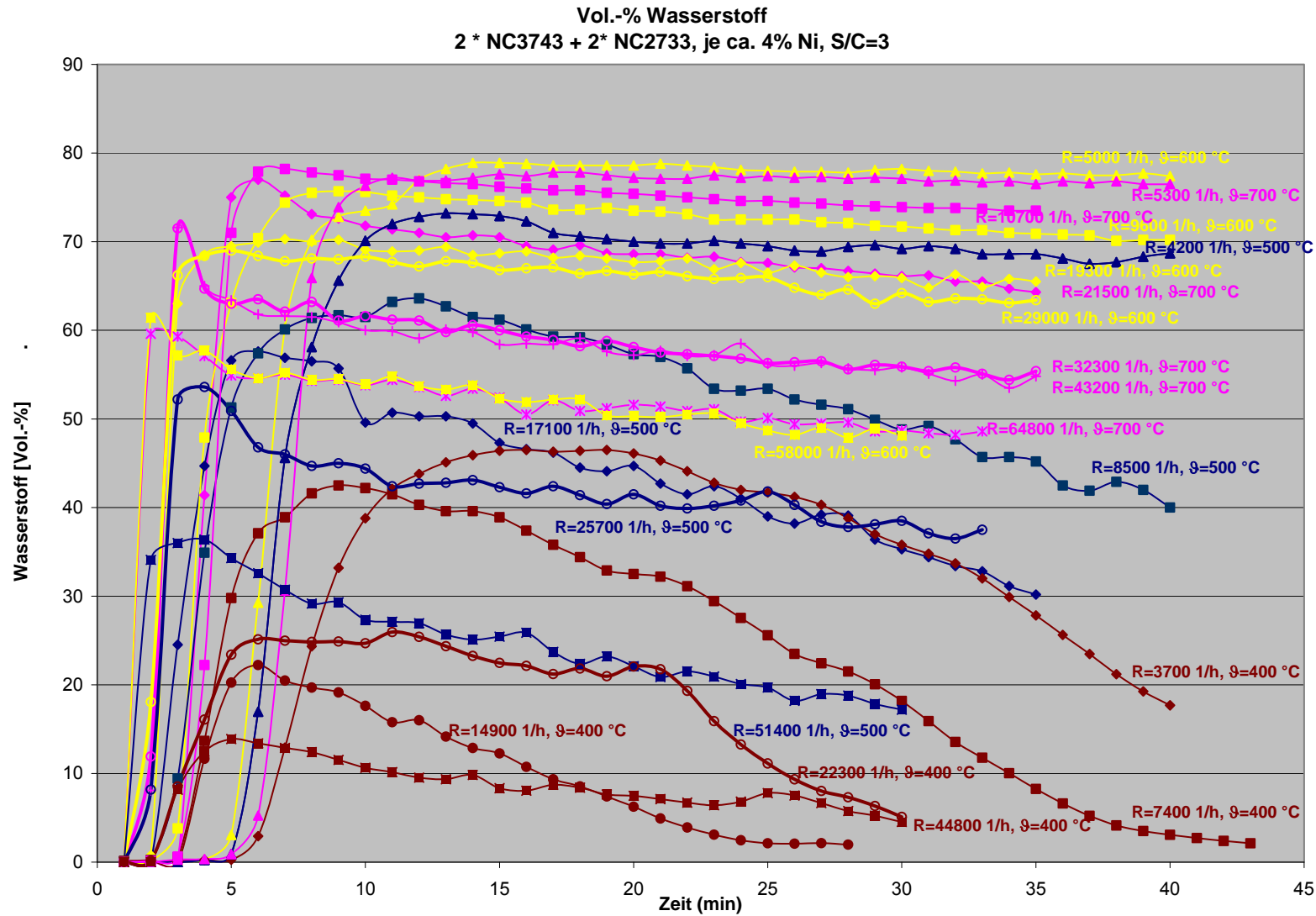


Abbildung 6: Wasserstoffgehalte bei Variation der Reaktortemperatur und der Raumgeschwindigkeit

Die bei den verschiedenen Temperaturen auftretenden Abweichungen der Werte für die Raumgeschwindigkeiten entstehen dabei durch den Temperatureinfluss auf die Dichte von Methan bzw. Wasser. Bezogen auf Umgebungstemperatur entsprechen die dargestellten Raumgeschwindigkeiten der Wertereihe $R = 4.000, 8.000, 16.000, 32.000$ und 48.000 1/h.

In dem Diagramm deutlich erkennbar ist die Zunahme der Wasserstoffkonzentration mit zunehmender Temperatur (Kurvenfarbe: blau=400 °C, braun=500 °C, gelb=600 °C und magenta=700 °C) und abnehmender Raumgeschwindigkeit, entsprechend einer Zunahme der Verweilzeit. Darüber hinaus lässt sich aus dem Diagramm ablesen, dass die Kurven mit zunehmender Temperatur und abnehmender Raumgeschwindigkeit einen flacheren Verlauf annehmen, was einer Abnahme der zuvor beschriebenen Tendenz zur (reversiblen) Deaktivierung durch Bildung und Ablagerung von Ruß entspricht.

Die Wasserstoffgehalte bei den Versuchen mit einer Raumgeschwindigkeit von 5.000 1/h und Temperaturen von 600 bzw. 700 °C sind nahezu identisch, was darauf hindeutet, dass sich bei diesen niedrig eingestellten Gasgeschwindigkeiten das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Abbildung 7 zeigt eine Gegenüberstellung des vollständigen Spektrums der Produktgasbestandteile bei den beiden Versuchen.

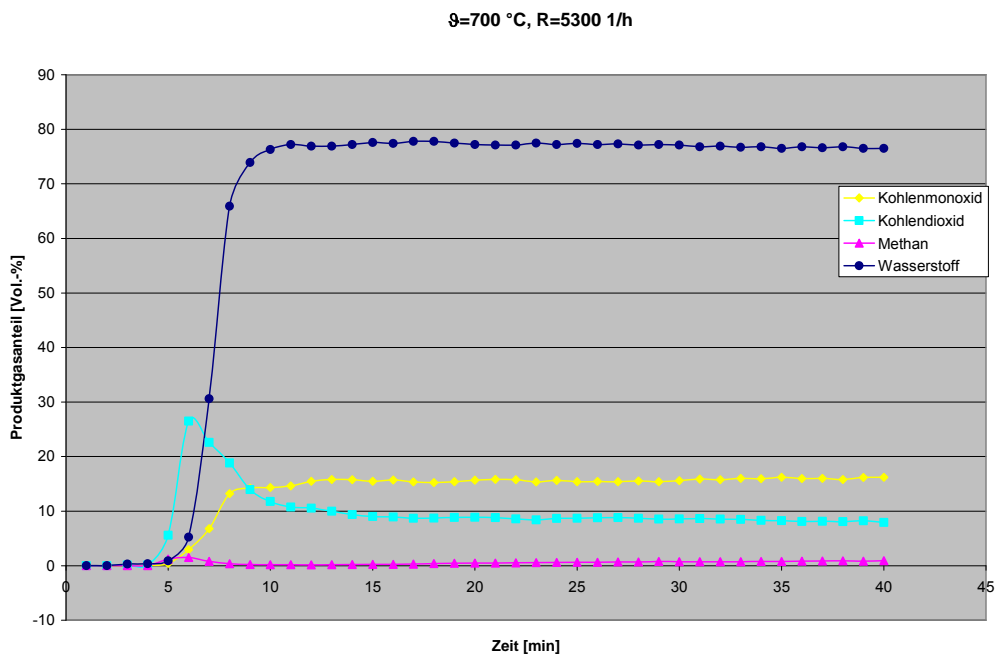
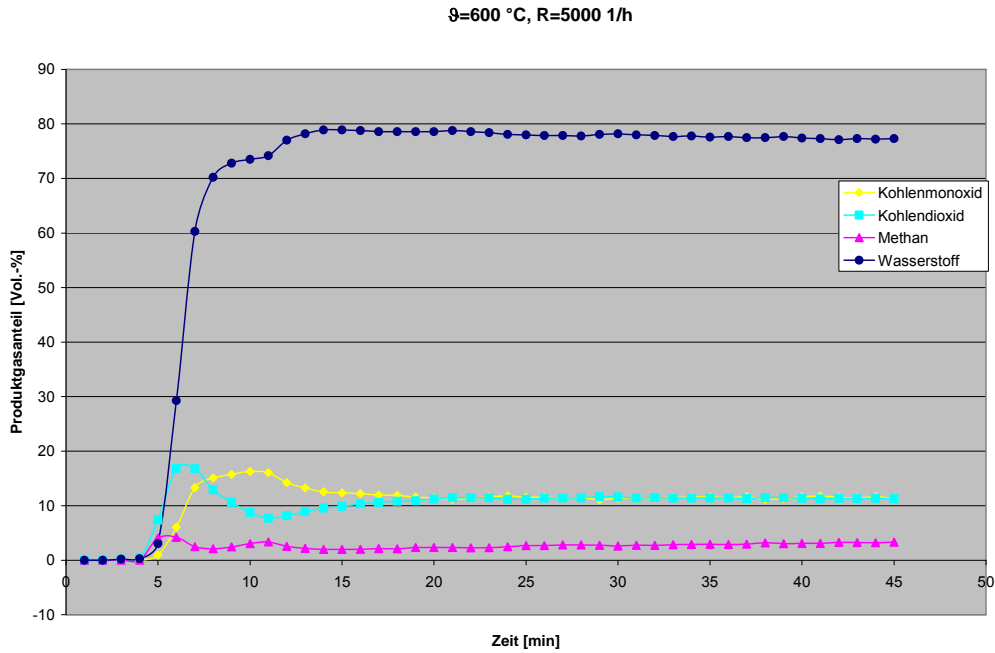


Abbildung 7: Gegenüberstellung der Produktgasbestandteile bei $\vartheta=600\text{ °C}$ und $\vartheta=700\text{ °C}$ ($R\text{ ca. }5000\text{ 1/h}$)

Ein Vergleich der bei den verschiedenen Temperaturen real gemessenen Werte bzw. ein Vergleich der hieraus extrahierten Kurvenverläufe mit den in Abbildung 8 dargestellten Gleichgewichtskurven der Reformierreaktion zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung. Während die Wasserstoffkonzentrationen bei beiden Temperaturen in etwa auf dem gleichen Niveau bleiben, sinken bei

Temperaturerhöhung von 600 °C auf 700 °C die Gehalte an Kohlenmonoxid und Methan und der Gehalt an Kohlendioxid nimmt zu.

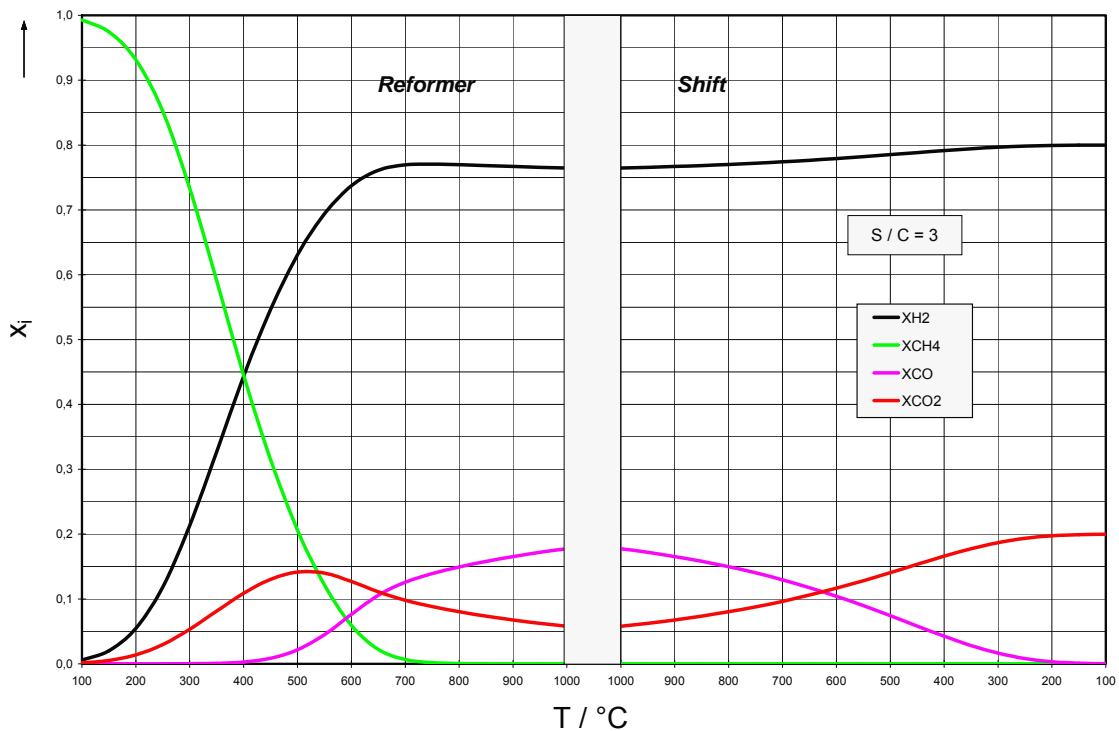


Abbildung 8: Gleichgewichtsgaszusammensetzung in Reformer und Shift-Konvertierung

Quantitative Abweichungen der gemessenen Konzentrationen zu der in Abbildung 8 gezeigten Gleichgewichtszusammensetzung ergeben sich aus den realen Bedingungen des Teststandes, die nur eine bedingte Übertragbarkeit auf die sich unter idealen Verhältnissen einstellende Gaszusammensetzung zulässt. Insbesondere in Bezug auf die Wasserstoffkonzentrationen kommt zudem ein systematischer Messfehler des eingesetzten Gasanalysators (Emerson Process Management, NGA 2000 MLT) hinzu. Obwohl in dem Messgerät speziell für diesen Anwendungsbereich entwickelte Querverrechnungsroutinen (CO auf H₂, CH₄ auf H₂, CO₂ auf H₂, H₂ auf CO₂) implementiert sind, traten bei Kontrollmessungen, die mit dem Gaschromatografen durchgeführt wurden (siehe Anhänge A1 und A2), insbesondere bei hohen Wasserstoffkonzentrationen Abweichungen der Messergebnisse auf. Die Spanne der Messdifferenzen erstreckte sich von ca. 2,5 Vol.-% bei 70 Vol.-% H₂ im Produktgas (Anzeige im Online-Analysator) bis zu ca. 6 Vol.-% bei 81 Vol.-% H₂ im Produktgas (Anzeige im Online-Analysator). Da diese Abweichungen beim thermischen Cracken (siehe Anhang A2) nicht

systematisch auftreten, ist diesbezüglich von einer durch die Anwesenheit von Wasserdampf induzierten Querempfindlichkeit auszugehen. Dieser bei hohen Wasserstoffkonzentrationen auftretende, systematische Messfehler erklärt auch die zum Teil über den Werten des thermodynamischen Gleichgewichts liegenden Wasserstoffkonzentrationen bei den Versuchen.

In Abbildung 9 sind für die zuletzt durchgeführten Versuche die auf das Edukt Methan bezogenen Umsätze dargestellt. Bei dieser Darstellung sind Performanceunterschiede, die sich aus den unterschiedlichen Parametereinstellungen ergeben, besonders gut zu erkennen. Bei 700 °C sind demzufolge Umsätze von ca. 95 % bei einer Raumgeschwindigkeit $R = 5.300 \text{ 1/h}$ bis ca. 80 % bei $R = 10.700$ erreichbar (jeweils gemessen nach ca. 30 Minuten Versuchszeit). Bei vergleichbar hohen Raumgeschwindigkeiten liegen die Umsätze bei 600 °C jeweils um ca. 10 % niedriger.

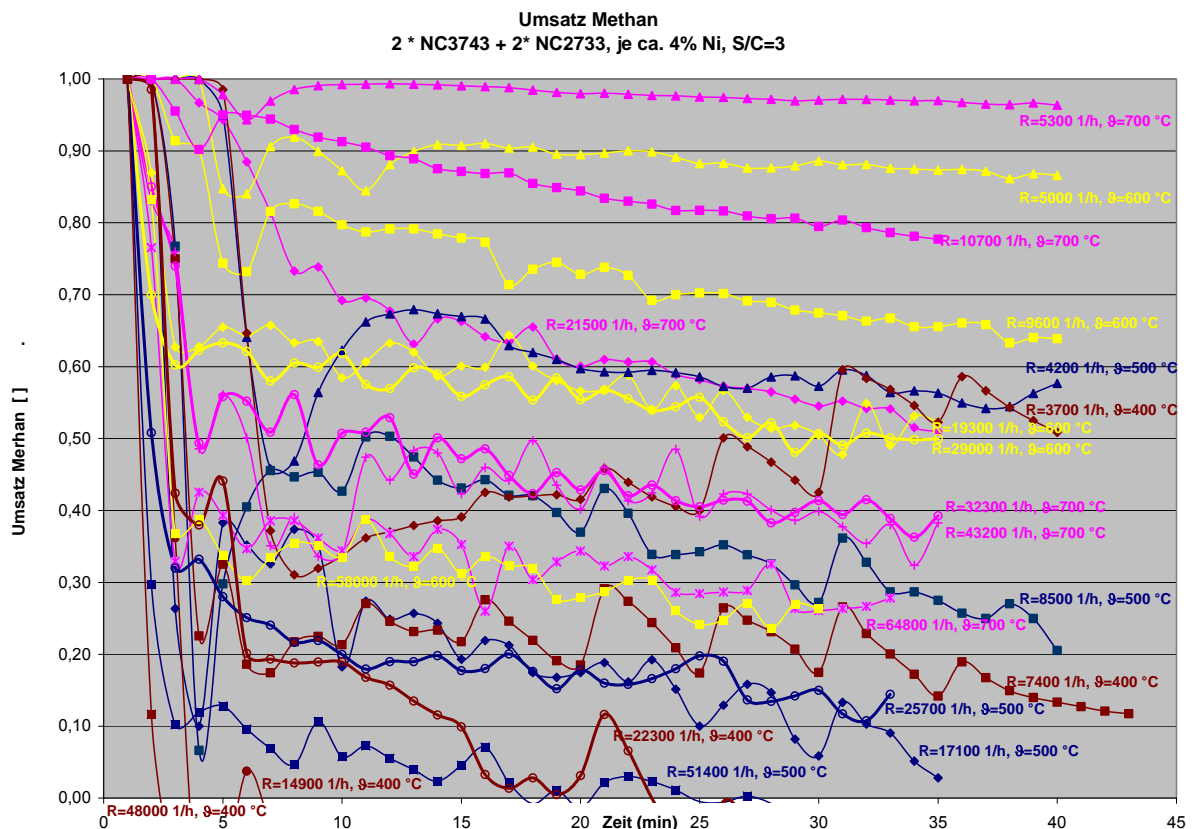


Abbildung 9: Methanumsatz bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen

Um unter dem Aspekt der mit der Katalysatorbelastung zunehmenden Rußbildung und dem damit verbundenen Leistungsverlust des Katalysators eine Abschätzung der für den Praxisbetrieb maximal einstellbaren Katalysatorbelastung durchführen zu können, wurden Langzeittests bei 700 °C und Raumgeschwindigkeiten von $R= 5.300, 10.070, 13.400$ und 21.500 1/h durchgeführt. Abbildung 10 zeigt die Gaszusammensetzung während der knapp sechsständigen Versuchsdauer bei einer eingestellten Raumgeschwindigkeit von 5.300 1/h. Während dieses Versuchs war kein Aktivitätsverlust des Katalysators erkennbar. (Die kurzzeitig auftretenden Peaks sind die Folge von Druckstößen beim Einschalten der Schlauchpumpe, und besitzen keine Aussagekraft bezüglich der Problemstellung.)

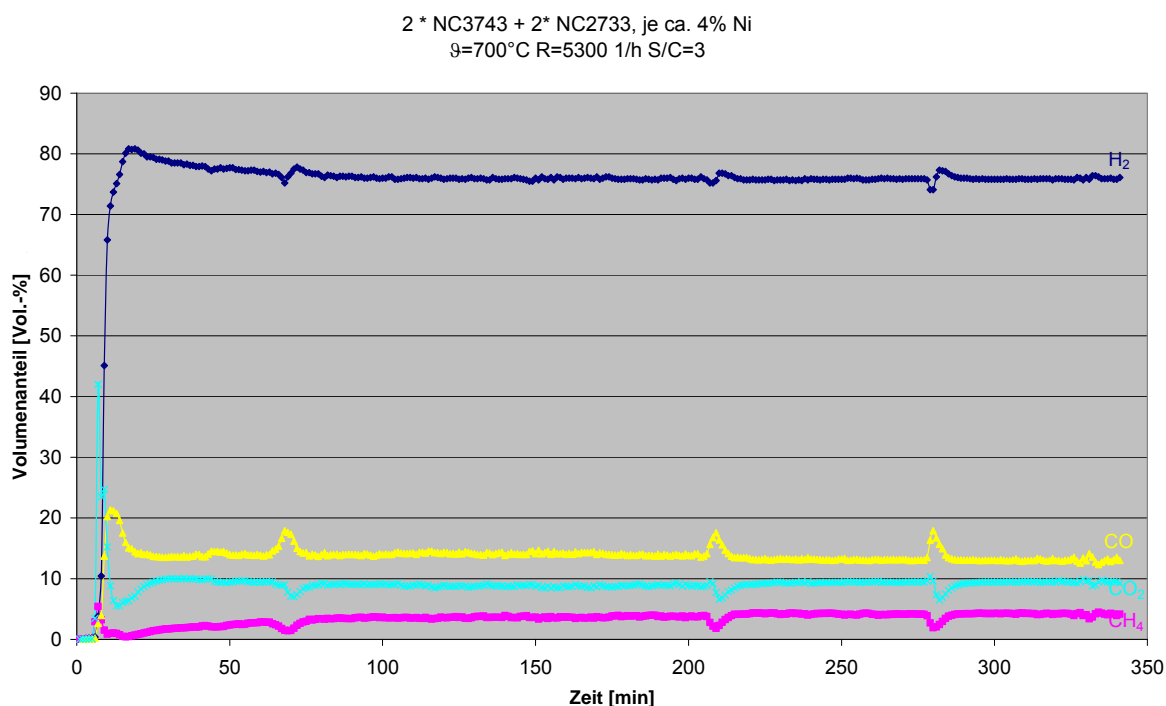


Abbildung 10: Produktgasgehalt während eines Langzeitversuchs

Bei den weiteren Versuchen, bei denen höhere Raumgeschwindigkeiten eingestellt wurden, fiel der Wasserstoffgehalt im Produktgas ausgehend von einer Anfangskonzentration von ca. 80 Vol.-% innerhalb der jeweils zweistündigen Versuchsdauer um ca. 10 Vol.-% ($R=10.700$ 1/h), 15 Vol.-% ($R=13.400$ 1/h) bzw. 20 Vol.-% ($R=21.500$ 1/h).

Aufgrund der beschriebenen Tests wurde für die überschlägige Abschätzung der Konstruktionsdaten des Versuchs-Abschnittsreaktors eine Raumgeschwindigkeit von ca. 10.000 1/h bei einer Reaktortemperatur von ca. 700 °C angenommen. Die Raumgeschwindigkeit wurde oberhalb des Wertes festgelegt, für die sich in den Vorversuchen ein stabiler Betrieb ergeben hat. Dem lag die Annahme zugrunde, dass beim ausgeführten Versuchsreaktor eine Steigerung der Raumgeschwindigkeit zu erwarten sei, da ein stabiler Betrieb des Katalysatorsystems erwartet wurde. Diese Erwartung ergab sich insbesondere daraus, dass

- im ausgeführten Reformersystem mit Porenbrenner die Reformiertemperatur über die beim Testreaktor realisierbare Temperatur von 700 °C hinaus zu steigern sein würde,
- durch das Verlöten der Metallschäume mit der Reaktorwand eine wesentlich bessere Wärmeübertragung zu erreichen sein sollte, als dies beim Testreaktor der Fall war und
- für die weiteren Untersuchungen mit dem Abschnittsreaktor und dem Prototyp des Reformersystems der ausschließliche Einsatz der am Besten geeigneten Katalysatoren erfolgen würde (und die Versuche nicht - wie bei den Vorversuchen – hilfsweise mit einem Mix aus unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt werden müssten).

4.4. Auslegung des Versuchsreaktors



Anhand der beim Katalysatorscreening **Abbildung 11: Abschnittsreaktor**

ermittelten Versuchsdaten wurden die

thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften des neuen Katalysatorsystems charakterisiert und eine Abschätzung des für die Realisierung einer Leistung von $2,5 \text{ kW}_{\text{th}}$ erforderlichen Katalysatorvolumens vorgenommen. Diese Abschätzung bildete die Grundlage für die Auslegung des Versuchsreaktors. Plangemäß sollte dieser als Abschnittsreaktor mit gestufter Wasserdampfzugabe ausgeführt werden, d. h., dass mehrere Schichten des metallschwammgetragerten Katalysators in der Strömungsrichtung des zu reformierenden Mediums übereinander angeordnet werden sollten. Durch diesen Aufbau sollte bewirkt werden, dass die Zugabe des Reaktanden Wasserdampf je nach Reaktionsfortschritt genau einstellbar ist, wodurch der Wasserdampfbedarf minimiert wird, was mit einer Erhöhung des Wirkungsgrades des Systems verbunden ist. Diese Überlegungen hinsichtlich der Reaktorauslegung führten zusammen mit den auf der Grundlage der Ergebnisse des Katalysatorscreenings durchgeführten Berechnungen zu dem in Abbildung 11 dargestellten Reaktordesign. Oben im Bild ist der Reaktorgrundkörper mit einem Innendurchmesser von 100 mm und einer Wandstärke von 2 mm zu sehen. Seitlich sind drei Edelstahlrohre (ϕ 12 mm, axialer Abstand 80 mm) angeschweißt, durch die der überhitzte Wasserdampf radial in den Reaktor eingedüst wird. Die radiale Eindüsung des Wasserdampfes soll eine Vermischung der Reaktanden durch Verwirbelung vor jeder Reaktionszone begünstigen. Über eine zentral im Reaktorboden (in Abbildung 11 rechts) angebrachte Zuleitung (ϕ 12 mm) wird Wasserdampf und Methan eingeleitet. Ebenfalls im Reaktorboden angebracht sind die zwei unten im Bild erkennbaren Lochscheiben mit 1 bzw. 1,5 mm Bohrungen. Nach den Lochscheiben folgt in Strömungsrichtung eine Kartusche mit einer eingebrachten Schüttung aus keramischen Hohlzylindern, die bündig mit der Oberkante des Reaktorbodens abschließt. Diese Elemente dienen zur Sicherstellung einer intensiven Durchmischung der Edukte vor Eintritt in die katalytische Reaktionszone und einer gleichmäßigen Beaufschlagung des gesamten Querschnitts des Katalysatorträgers. Im Inneren des Reaktors wurden vier 5 mm hohe Metallschaumkatalysator-Platten ($V_{\text{Kat, gesamt}} = 133 \text{ ml}$), die auf der Grundlage der bei den bisherigen Versuchen bestimmten Materialien und Fertigungsparametern hergestellt wurden, mit Abstandshaltern jeweils unterhalb des jeweiligen Dampfeinlasses fixiert.

4.4.1. Umbau des Teststands

Als Teststand für die weiteren Untersuchungen, bei denen die bisherigen Versuchsergebnisse verifiziert sowie optimale Betriebsparameter bestimmt werden sollten, wurde die Versuchsanlage herangezogen, mit der bereits das Katalysator-screening durchgeführt wurde. In Bezug auf die Gasdosierung, die Verdampfer-einheit, die Produktgaskühlung, die Volumenstrommessung sowie die Gasanalyse war der Teststand so konzipiert, dass beide im Rahmen der Projektarbeiten vorgesehenen Versuchsteile mit der gleichen Anlage und demzufolge unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden konnten. Für die Untersuchungen zur optimalen Auslegung der Betriebsparameter des Abschnittsreaktors mussten lediglich der Reaktor getauscht sowie die drei zusätzlichen Dampfleitungen, die beim Screening nicht genutzt wurden, angeschlossen werden. Abbildung 12 zeigt das Verfahrensflißbild der erweiterten Versuchsanlage und Abbildung 13 zeigt ein Foto des Versuchsstandes.

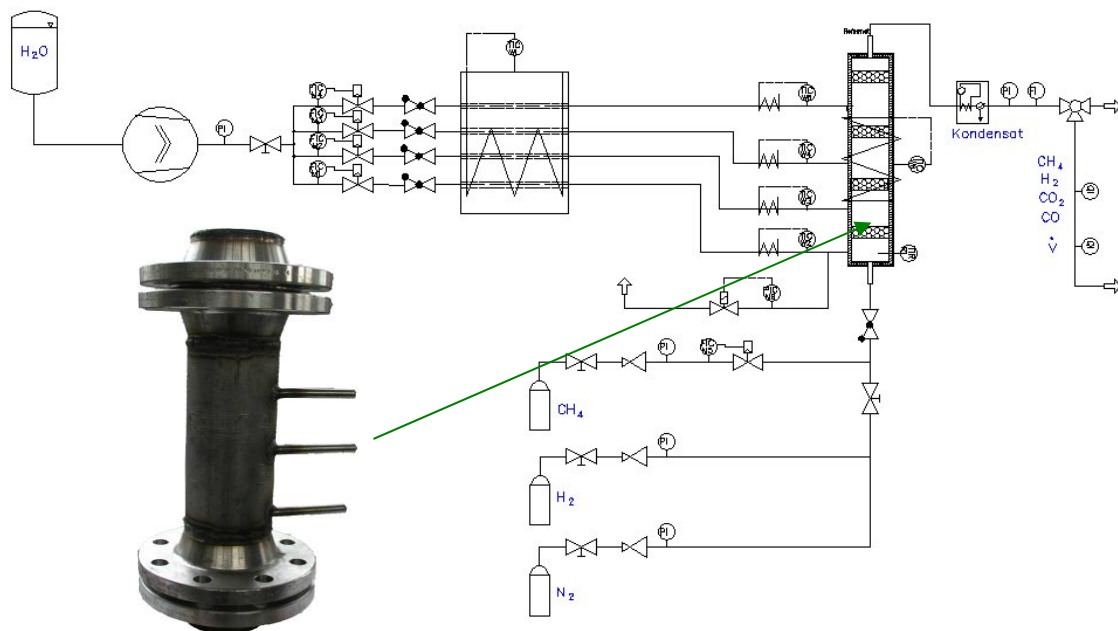


Abb. 1: Verfahrensflißbild der Abschnittsreaktor-Versuchsanlage

Detaillierte Beschreibungen des Aufbaus und der Funktionsweise der Anlage sind in Kapitel 4.2 zu finden. Rechts im Foto ist der isolierte Abschnittsreaktor zu erkennen. Zur Beheizung des Reaktors werden zwei Hochtemperatur-Heizschnüre (Fa. Horst, HSQ 6,0 m, Leistung 1 kW) eingesetzt. Zur weiteren Überhitzung des im Verdampferblock erzeugten Wasserdampfs wurden auch die Dampfleitungen mit

Heizschnüren umwickelt (Fa. Horst, HSQ 2,1 bzw. 1,0 m, 370 bzw. 170 W). Eine grafische Übersicht des sich im Betrieb des Reaktors einstellenden Temperaturprofils ist der Thermografieaufnahme unterhalb des Reaktors zu entnehmen. Die weißen Bereiche in der Reaktionszone des Reaktors sowie an den Dampfzuleitungen entsprechen einer Temperatur von ca. 750 °C.

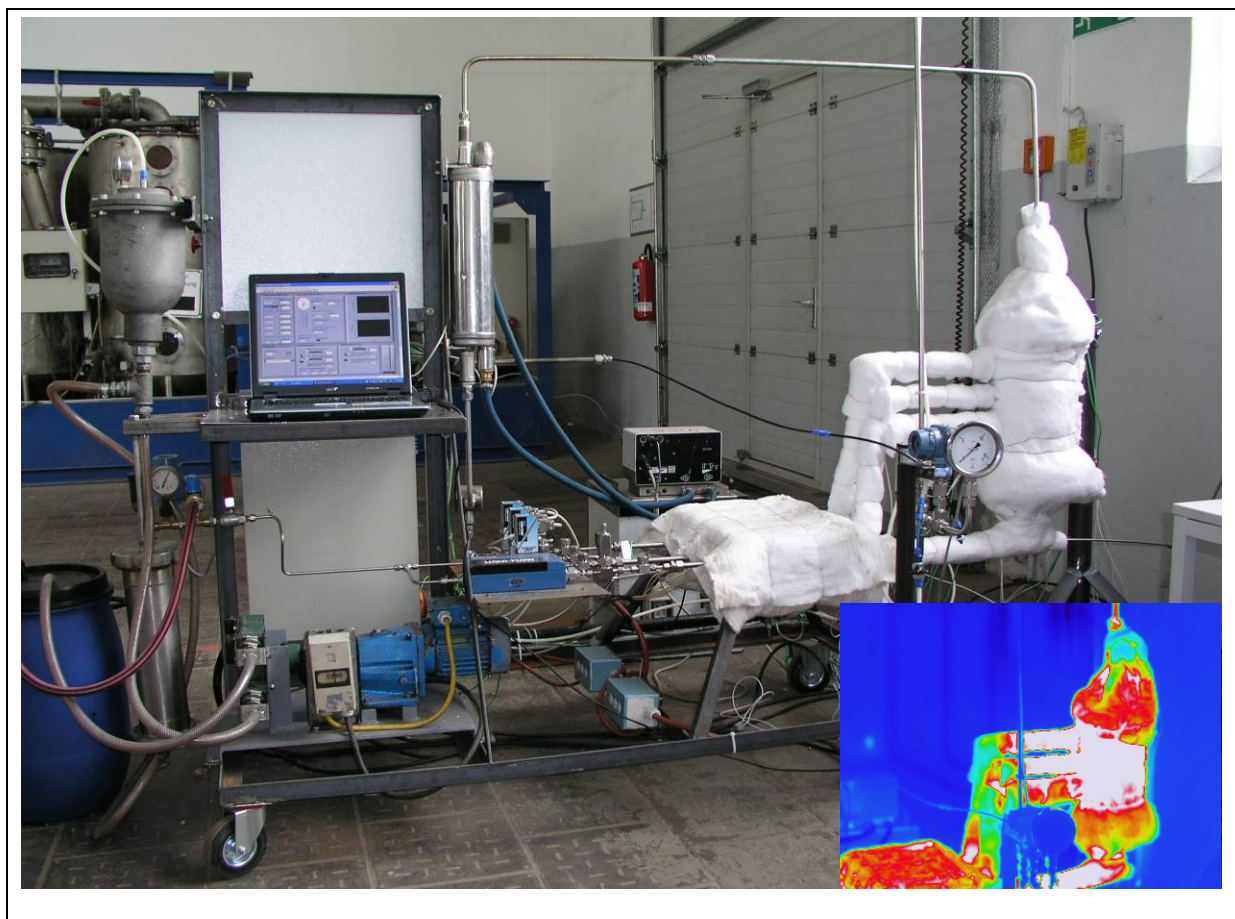
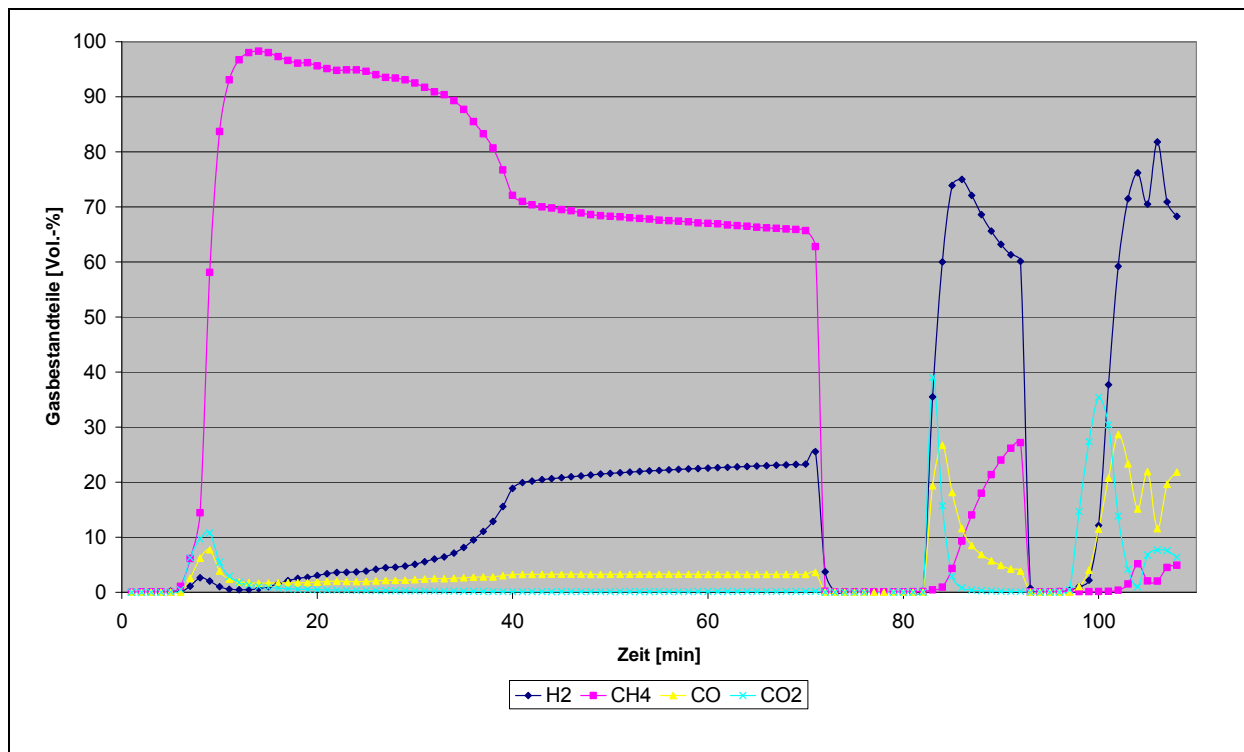


Abbildung 13: Versuchsanlage mit Abschnittsreaktor

4.4.2. Inbetriebnahme des Abschnittsreaktor-Versuchsstands

Zur Herstellung der Metallschaum-Katalysatoren wurde im Rahmen der bisherigen F+E-Arbeiten ein auf das Metallschaumsubstrat abgestimmtes, elektrochemisches Beschichtungsverfahren entwickelt, welches in Kapitel 4.1.3 beschrieben wurde. Die Zielstellung bei der Entwicklung des Verfahrens war die Generierung einer möglichst hohen Anzahl an Fehlstellen und Gefügeanomalien, die als katalytisch aktive Zentren wirken. Im Gegensatz zu mittels Fällung hergestellten Katalysatoren, bei denen die aktive Komponente in oxidischer Form vorliegt und vor der ersten Inbetriebnahme zunächst in die metallische Form überführt werden muss, wird beim elektrolytischen

Beschichtungsverfahren die aktive Komponente (hier Nickel) bereits in metallischer Form auf dem Substrat abgeschieden. Eine Aktivierung des Katalysators, z. B. durch mehrstündige Behandlung in reduzierender Atmosphäre, sollte demnach nicht erforderlich sein. Der Metallschaum-Katalysator wurde daher - analog zur Vorgehensweise beim Katalysatorscreening - in Luftatmosphäre auf die Betriebstemperatur von ca. 700 °C aufgeheizt. Nachfolgend wurde der Reformer durch Einleitung von Methan und Dampf in Betrieb genommen, wobei in den ersten, orientierenden Versuchen noch kein abschnittsweiser Betrieb erfolgte, d. h., dass die gesamte Dampfmenge zusammen mit dem Methan von unten in den Reaktor eingedüst wurde. Abbildung 14 zeigt den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Gasbestandteile im Produktgas bei der ersten Inbetriebnahme des Reaktors mit den neuen Metallschaum-Katalysatoren.



**Abbildung 14: Inbetriebnahme des Abschnittsreaktors bei $\vartheta_{\text{Reaktor}}=600\text{ °C}$,
R~4000 1/h**

Entgegen der oben erläuterten Theorie und den Erfahrungen von IUTA beim Einsatz elektrolytisch hergestellter Katalysatorsysteme auf anderen metallischen Trägern weist der Metallschaum-Katalysator zunächst nur eine sehr geringe Aktivität auf. Die Wasserstoffkonzentration im Produktgas lag in den ersten 15 Minuten unter 1 Vol.-%. In den nachfolgenden 25 Minuten folgte eine nahezu exponentielle Zunahme der Wasserstoffkonzentration bis auf 20 Vol.-%, die dann in einen abgeschwächten,

linearen Anstieg übergang. Nach insgesamt 70 Minuten lag die Wasserstoffkonzentration bei ca. 23 Vol.-%. Um festzustellen, ob dieser unbefriedigende Methanumsatz möglicherweise im Zusammenhang mit einer partiellen Deaktivierung durch Rußbildung auf der Substratoberfläche stehen könnte, wurde nachfolgend Luft in den Reaktor eingeleitet. Nach 10 Minuten wurde die Luftzufuhr gestoppt und der Reformierprozess durch Einleitung von Methan und Wasserdampf wieder aufgenommen. Nach diesem Spülvorgang waren deutlich höhere Wasserstoffkonzentrationen von über 70 Vol.-% im Produktgas zu verzeichnen, die allerdings innerhalb einer Zeitspanne von etwa 10 Minuten auf 60 Vol.-% absanken. Weitere Wiederholungen des aus Reformierprozess und Spülvorgang bestehenden Zyklus führten - neben einer weiteren geringfügigen Zunahme - insbesondere zu einer zeitlichen Stabilisierung der Wasserstoffkonzentration im Produktgas. Der geschilderte Aktivierungsprozess lässt auf Umwandlungsprozesse der Oberflächenstruktur des Metallschaums und/oder der elektrolytisch aufgetragenen aktiven Komponente Nickel schließen. Diesbezüglich durchgeführte Oberflächenuntersuchungen mit einem Raster-Elektronenmikroskop führten bisher nicht zur Aufklärung des für die Aktivitätssteigerung verantwortlichen Mechanismus. Hier sind weitere Untersuchungen der Oberflächenstruktur erforderlich, um anhand der Kenntnis über morphologische Oberflächenveränderungen Aufschluss über die auftretenden Katalysemechanismen zu gewinnen und hieraus Strategien für weitere Entwicklungsschritte, insbesondere der Auswahl geeigneter Promotoren, ableiten zu können.

4.4.3. Betrieb des Reaktors in Abschnittsbauweise

Die Dosierung des Wassers, das in die jeweils zwischen den Metallschaumschichten liegenden Reaktionsräume eingedüst wurde, erfolgte in der Versuchsanlage mittels elektronischen Massendurchflussreglern (**Mass Flow Controller - MFC**). Es wurden vier MFC (Bronkhorst, Liquiflow L23 bzw. L30) mit den Regelbereichen 0 – 2000 g/h, 0 – 1000 g/h, 0 – 500 g/h, 0 – 250 g/h eingesetzt. Die Regelung der MFC erfolgte über das Labview-Steuerungsprogramm des Teststands. Hier konnte die Wassermengenverteilung der Reaktionsabschnitte prozentual vorgegeben werden. Nach der Dosierung in den MFC wurde das Wasser im Verdampferblock und den beheizten Zuleitungen verdampft und überhitzt und in den jeweiligen Abschnitt des Reaktors

geleitet.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde der Parameter Wasserdampfverteilung im Bereich von 50 – 90 % variiert. Der Schwerpunkt der Versuche lag bei einer Wasserdampfverteilung von 70 %, was bedeutet, dass 70 % der sich nach dem eingestellten S/C-Verhältnis (**S**tream to **C**arbon ratio) ergebenden Wassermenge zusammen mit dem Methan in die erste Stufe eingedüst wird. Von der jeweilig verbleibenden Wassermenge werden im jeweils folgenden Abschnitt wiederum 70 % dosiert, bis der verbleibende Rest der letzten Stufe zudosiert wird.

In Abbildung 15 sind exemplarisch die Konzentrationen und der Mengenstrom des Produktgases bei einem Versuch mit stufenweiser Dampfungabe und einer eingestellten Wassermengenverteilung von 70 % denjenigen gegenüber gestellt, bei denen der gesamte Dampfstrom zusammen mit dem Methan dosiert wurde. Bei beiden Versuchen wurde eine Reaktortemperatur von 650 °C eingestellt, die Raumgeschwindigkeit betrug ca. 12.000 1/h, entsprechend einer aufgegebenen Methanmenge von 124 NI/h.

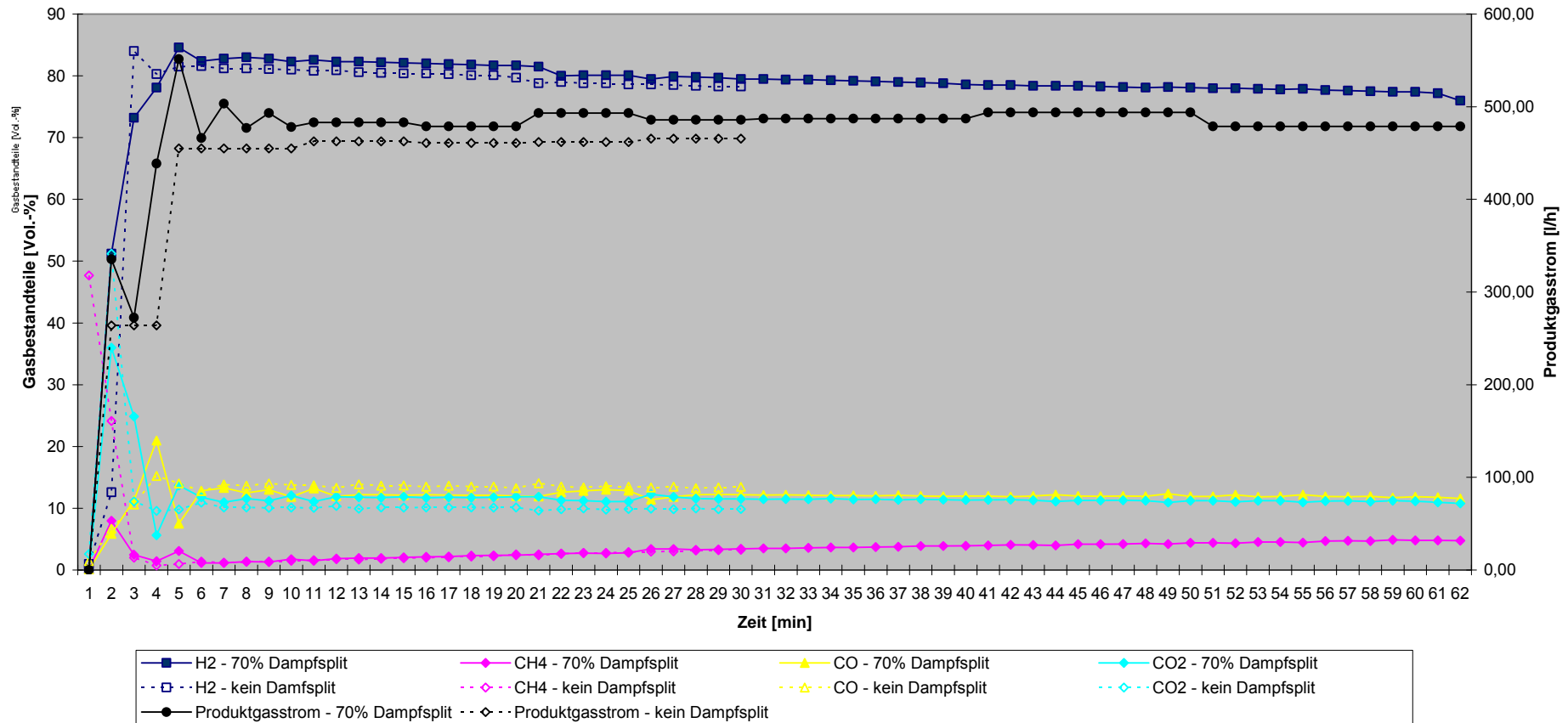


Abbildung 15: Konzentrationen der Produktgasbestandteile mit und ohne gestufte Dampfführung
 ($\vartheta_{\text{Reaktor}} = (\vartheta_{\text{Reaktor}}=650 \text{ }^\circ\text{C}, R\sim 12000 \text{ 1/h, Wassermengenverteilung: 70 bzw. 100 \%)$)

Ein Vergleich der blau dargestellten Kurvenzüge, die die Wasserstoffkonzentrationen im Produktgas wiedergeben, zeigt, dass in beiden Versuchen das thermodynamische Gleichgewicht annähernd erreicht wird und die stufenweise Dampfzuführung nur zu marginal höheren Konzentrationen führt. Größere Abweichungen ergeben sich bei den beiden unterschiedlichen Betriebsarten lediglich bei der Produktgasmenge. Während bei der Betriebsart mit stufenweiser Wasserdampfdosierung durchschnittlich 486 NI/h Produktgas entstehen, werden bei Eindüsung der gesamten Wasserdampfmenge im Mittel 462 NI/h gebildet. Die größere Produktgasmenge lässt auf eine vollständigere Methanumsetzung schließen, die vorrangig auf die bessere Wärmeverteilung bei stufenweiser Dampfzuführung zurückzuführen sein dürfte. Die Gegenüberstellung dieser beiden exemplarischen Versuche führt zu einer Zunahme der Wasserstoffausbeute von ca. 4 % durch stufenweise Dampfzuführung. Die Auswertung weiterer Versuche ergab, dass sich die Wasserstoffausbeute beim ausgeführten Versuchsreaktor durch die stufenweise Dampfzuführung um durchschnittlich ca. 3 % erhöhen ließ.

Einschränkend muss hier allerdings erwähnt werden, dass der Versuchsreaktor mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Bauhöhe von 450 mm relativ groß dimensioniert ist, was einen gleichmäßigen Wärmeeintrag bei der stark endothermen Reaktion erschwert. Hinzu kommt, dass die elektrische Heizleistung der zur Reaktorbeheizung installierten Heizschnüre zumindest bei höheren Eduktvolumenströmen unterdimensioniert war und ab einer Raumgeschwindigkeit von ca. 15.000 l/h zur Aufrechterhaltung von Ausgangstemperaturen ab ca. 650 °C nicht ausreichte. Es ist daher davon auszugehen, dass beim Versuchsreaktor höhere Verluste bezüglich der Wasserstoffausbeute aufgetreten sind, als dies bei einem ausgeführten Dampfreformer der Fall ist und die bessere Wärmeverteilung durch die stufenweise Dampfzuführung daher besonders effektiv war. Da trotz dieser Umstände lediglich ein durchschnittlicher Zuwachs der Wasserstoffausbeute von 3 % erreicht werden konnte und die Auslegung des Reformer-Prototyps mit mehrstufiger Dampfzuführung - im Vergleich zum relativ geringen Nutzen - einen großen Teil der beim TEE für die konstruktiven Arbeiten vorhandenen Kapazitäten gebunden hätte, wurde in Absprache aller Projektpartner beschlossen, den ersten Reformer-Prototyp zunächst mit einstufiger Dampfzuführung zu testen. Die Auslegung des Reformers erfolgte allerdings so, dass eine Umrüstung auf mehrsträngige Eindüsung des Wasserdampfs möglich ist.

4.4.4. Rußbildung und S/C-Verhältnis

Zu den weiteren Untersuchungen zur Bestimmung der für das neue Katalysatorsystem optimalen Betriebsparameter gehörten auch Versuche mit variierenden S/C-Verhältnissen. Diesen Versuchen wurde im Hinblick auf die beschriebene Rußbildung und die damit einhergehende schleichende Deaktivierung des Katalysators ein besonderer Stellenwert zugeordnet, da bekannt ist, dass dem S/C-Verhältnis in Bezug auf die Rußbildung bei der Dampfreformierung eine besondere Bedeutung zukommt. Rußbildung bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen entsteht bei zu geringem Wasserdampfanteil bevorzugt durch Cracken von Methan ($\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$) bei Temperaturen ab etwa 300 °C oder durch die Boudouard-Reaktion ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$) auch bei niedrigeren Temperaturen. Begünstigt wird die Boudouard-Reaktion bei geringen Wasserdampfanteilen durch die Anwesenheit von Metallen der achten Nebengruppe des Periodensystems, wie z. B. Nickel oder Eisen. Bei höheren Wasserdampfkonzentrationen katalysieren diese Metalle – insbesondere Nickel – die Wassergasreaktion, wodurch der Rußbildung entgegengewirkt wird. In der Literatur wird beschrieben, dass die Rußbildung beim Reformierungsprozess bei ausreichendem Überschuss an Wasserdampf sowie ausreichend hohen Temperaturen, durch die die Reformierungsreaktion gegenüber der Kohlenstoffabscheidung begünstigt wird, bei herkömmlichen Dampfreformern mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden kann [Men00]. So wird ab einer Temperatur von ca. 600 °C die Tendenz zur Rußbildung immer geringer, da die oxidative Umsetzung der Rußvorläufer schneller als deren Bildung erfolgt. Im Einzelfall und insbesondere bei metallischen Katalysatorsubstraten sind jedoch experimentelle Untersuchungen erforderlich, um durch geeignete Wahl der Prozessführung sowie ggf. durch Modifikation der Katalysatoreigenschaften (z. B. durch Dotierung mit geeigneten Substanzen wie z. B. MgO oder Cer) die Kohlenstoffbildungsgrenzen in geeigneter Weise zu verschieben [Fre00] [Har02].

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde das S/C-Verhältnis bei Reaktionstemperaturen über 600 °C zwischen S/C=1 und S/C=6 variiert. Exemplarisch zeigt Abbildung 16 ein Experiment, bei dem der S/C-Wert innerhalb eines Versuches mehrfach variiert wird.

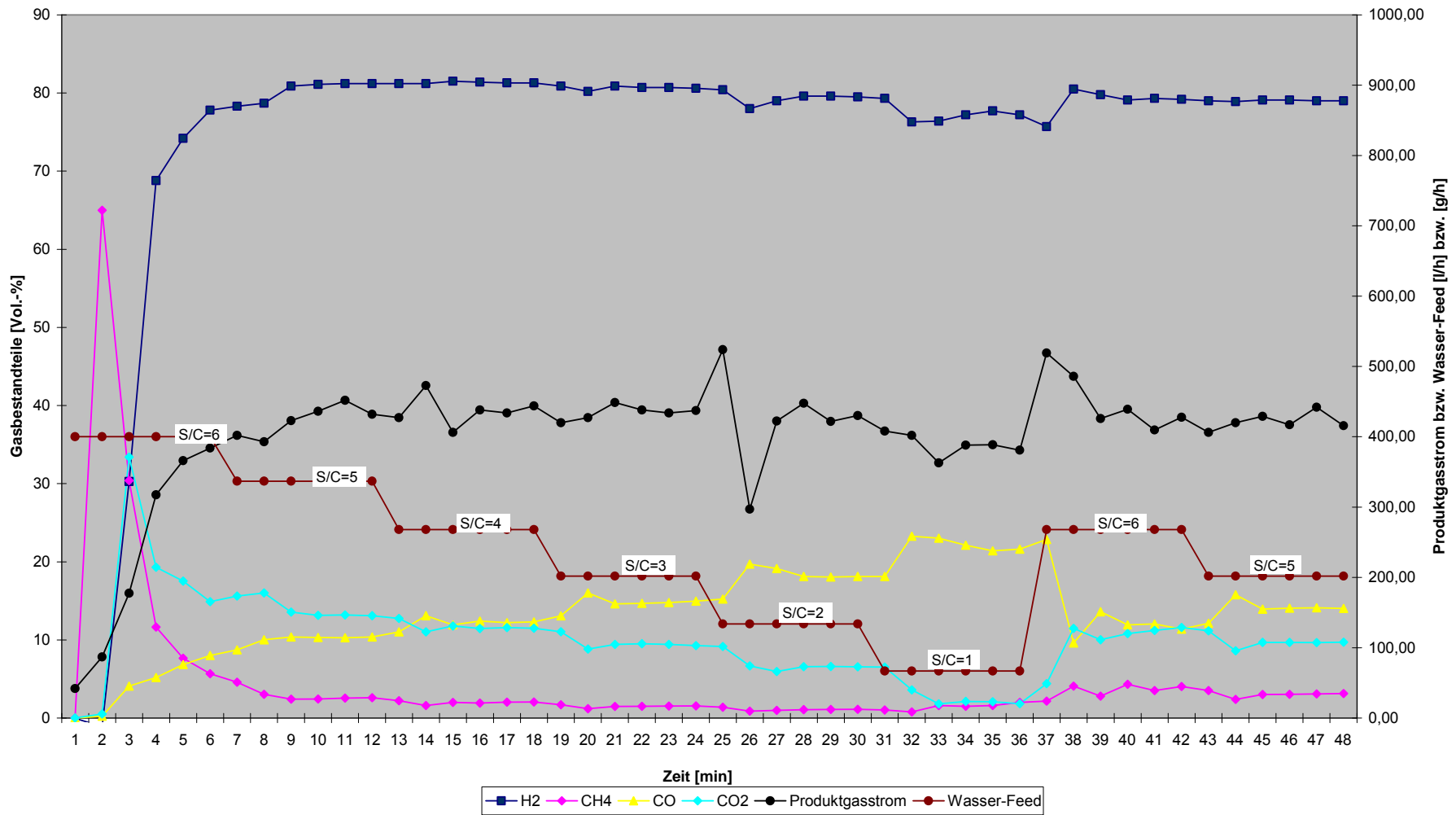


Abbildung 16: Konzentrationsverläufe bei Variation des S/C-Verhältnisses ($\vartheta_{\text{Reaktor}} \sim 675 \text{ }^\circ\text{C}$, $R \sim 8000 \text{ h}^{-1}$)

Der rot dargestellte Kurvenzug bildet die aufgegebene Wassermenge auf der rechten Ordinate des Diagramms ab. Über dem Linienzug ist zudem das sich aus dem Verhältnis der Wassermenge zur aufgegebenen Methanmenge von 83 l/h errechnete S/C-Verhältnis angegeben. Die sich aufgrund dieser Modulation ergebenden Konzentrationen an H₂, CH₄, CO und CO₂ im Produktgas lassen sich auf der linken Ordinate und der sich einstellende Produktgasvolumenstrom lässt sich auf der rechten Ordinate ablesen. Bei Änderung des S/C-Verhältnisses sind die deutlichsten Auswirkungen auf den Konzentrationsverlauf beim CO- und CO₂-Verlauf zu erkennen. Hohe Konzentrationen an CO, welches gemäß der Boudouard-Reaktion als Rußvorläufer zu werten ist, treten erwartungsgemäß besonders bei niedrigen S/C-Verhältnissen auf (18 Vol.-% bei S/C=1 und 22 Vol.-% bei S/C=2). Bei hohen S/C-Verhältnissen hingegen, wo gemäß Abbildung 16 niedrige CO-Konzentrationen auftreten, ist der Energiebedarf zur Erzeugung der benötigten Wasserdampfmenge am höchsten. Bei dem für die durchgeführten Untersuchungen verwendeten Versuchsreaktor führt ein Betrieb mit S/C-Verhältnissen > 4 zu sinkenden Methanumsätzen (siehe Abbildung 17), was auf eine für einen vollständigen Reaktionsfortschritt nicht ausreichende Energiebereitstellung schließen lässt. Im Falle einer ausreichenden Heizleistung ist zwar nicht mit einer Verringerung des Methanumsatzes zu rechnen, allerdings wirkt sich der für die Wasserdampfbereit-

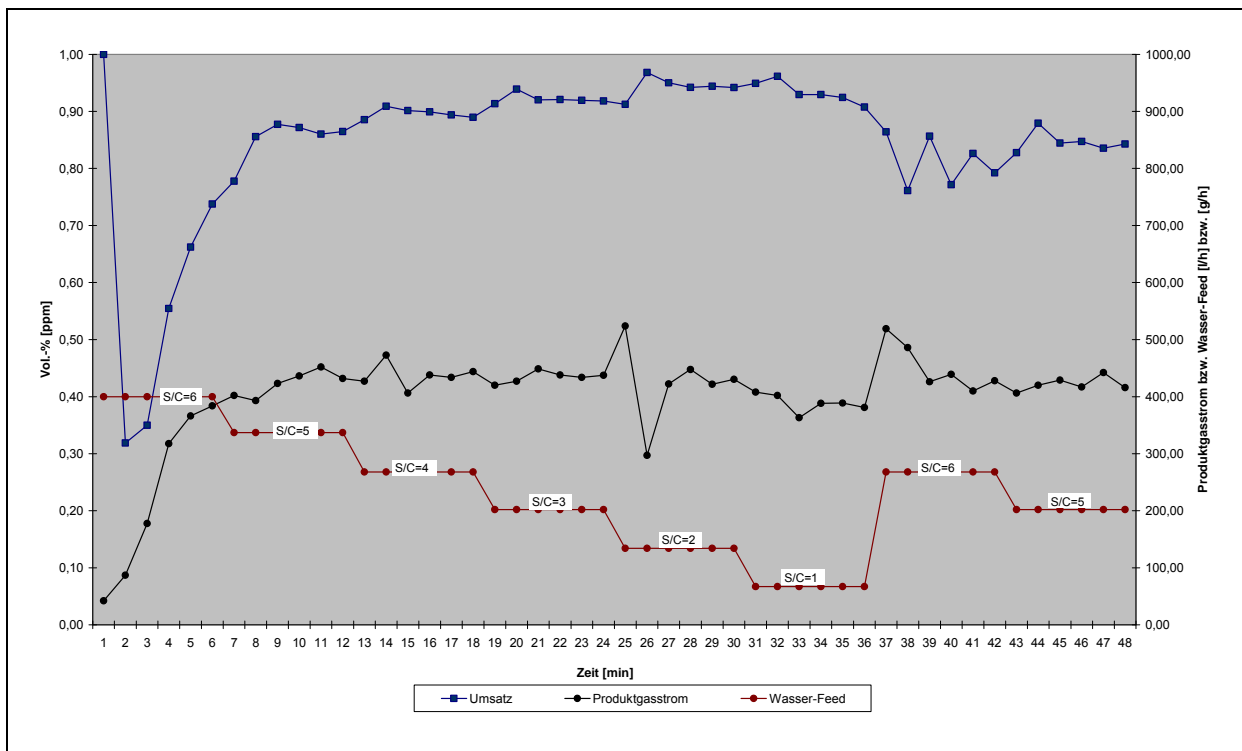


Abbildung 17: Methanumsatz bei Variation des S/C-Verhältnisses
 ($\vartheta_{\text{Reaktor}} \sim 675 \text{ } ^\circ\text{C}$, $R \sim 8000 \text{ h}^{-1}$)

stellung benötigte, hohe Energiebedarf unmittelbar auf den Wirkungsgrad des Gesamtsystems aus. Aufgrund dieser Überlegungen fokussierten sich die weiteren Untersuchungen auf S/C-Gehalte von 3 – 4.

Abbildung 18 zeigt einen Vergleich der Konzentrationsverläufe und des Mengenstroms des Produktgases bei den favorisierten S/C-Verhältnissen 3 und 4. Bei geringfügig höheren CO-Konzentrationen ergeben sich bei nahezu identischen Wasserstoffkonzentrationen für S/C=3 etwas günstigere Werte hinsichtlich des Methanumsatzes und der erzeugten Produktgasmenge.

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen wurde für die Auslegung des Reformer-Prototyps zunächst ein S/C-Verhältnis von 3 empfohlen. Beim Test des Reformers mit integriertem Porenbrenner sollte das S/C-Verhältnis allerdings im Bereich 3 – 4 nochmals eingehend überprüft werden.

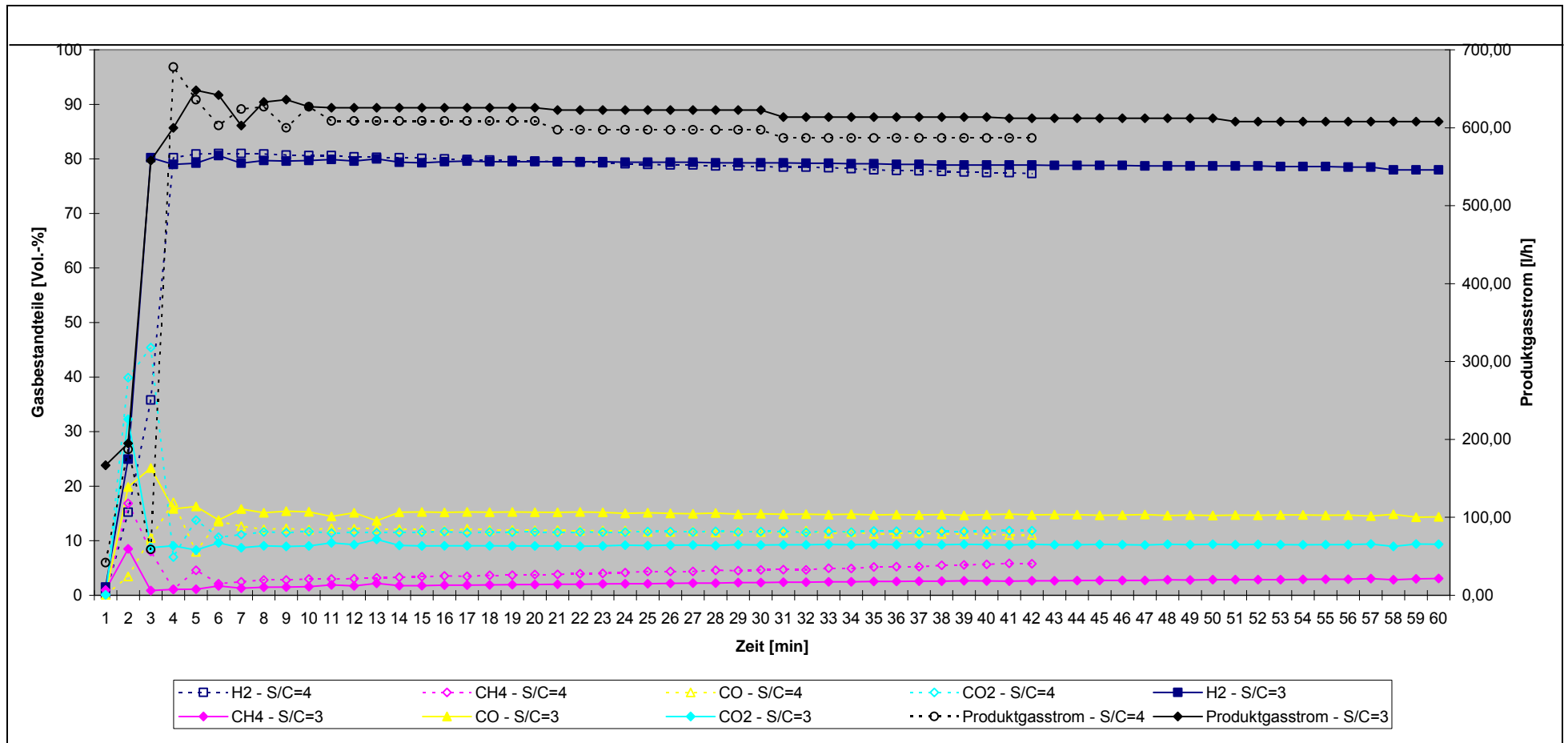


Abbildung18: Konzentrationsverläufe bei S/C-Verhältnissen von 3 bzw. 4 ($\vartheta_{\text{Reaktor}} \sim 675 \text{ }^\circ\text{C}$, $R \sim 8000 \text{ h}^{-1}$)

4.4.5. Dynamische Lastwechsel

Eines der Ziele des Forschungsvorhabens war es, insbesondere durch den Einsatz eines innovativen Katalysatorsystems und einer sich durch dynamische Wärmeauskopplung und hohe Modulationsfähigkeit auszeichnenden neuen Brenner-technologie, einen Reformer aufzubauen, der eine hohe Dynamik in Bezug auf die Gewinnung von wasserstoffreichem Synthesegas aus Erdgas bzw. Methan aufweist. Im Vorgriff auf die Untersuchungen, die diesbezüglich mit dem Reformer-Prototyp mit integriertem Porenbrenner durchgeführt werden sollten, wurden, um die Leistungsfähigkeit des neuen Katalysatorsystems zu testen, bereits mit dem Versuchsreaktor Experimente zur Bestimmung des dynamischen Betriebsverhaltens durchgeführt. Abbildung 19 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer solchen Untersuchung.

Die rote Kurve zeigt die dem Versuchsreaktor zugeführte Methanmenge, die in etwa fünfminütigen Abständen variiert wurde. Die schwarze Kurve zeigt die Sprungantwort in Form der den Reaktor verlassenden Produktgasmenge. Des Weiteren sind die Konzentrationen der Gasbestandteile des Produktgases eingezeichnet.

Um die Leistungsfähigkeit zu umgrenzen, wurden bei dem dargestellten, richtungsweisenden Experiment die Methanmengen bewusst innerhalb eines sehr umfangreichen Intervalls variiert, sodass sich Raumgeschwindigkeiten von ca. 4.000 bis 24.000 l/h einstellten. Es war zu beobachten, dass bei Variation der aufgegebenen Methanmenge innerhalb weniger Sekunden ein Anstieg der Produktgasmenge zu verzeichnen war. Die CO-Konzentration, die eine wichtige Größe für die Auslegung nachfolgender Shift-Konvertierungs- und Feinreinigungsstufen darstellt, schwankt bei moderaten Änderungen der aufgegebenen Methanmenge in einem Bereich von ca. 3 Vol.-%. Bei größeren Stufensprüngen, bei denen die Raumgeschwindigkeit abrupt um mehr als 12.000 l/h angehoben oder abgesenkt wird, sind allerdings kurzzeitig auch CO-Konzentrationsänderungen von bis zu 7 Vol.-% zu beobachten. Hier ist allerdings zu bemerken, dass im realen Betrieb Stufensprünge i. A. vermieden werden und stattdessen Leistungsanpassungen üblicherweise durch rampenartige Stellwertänderungen vorgenommen werden.

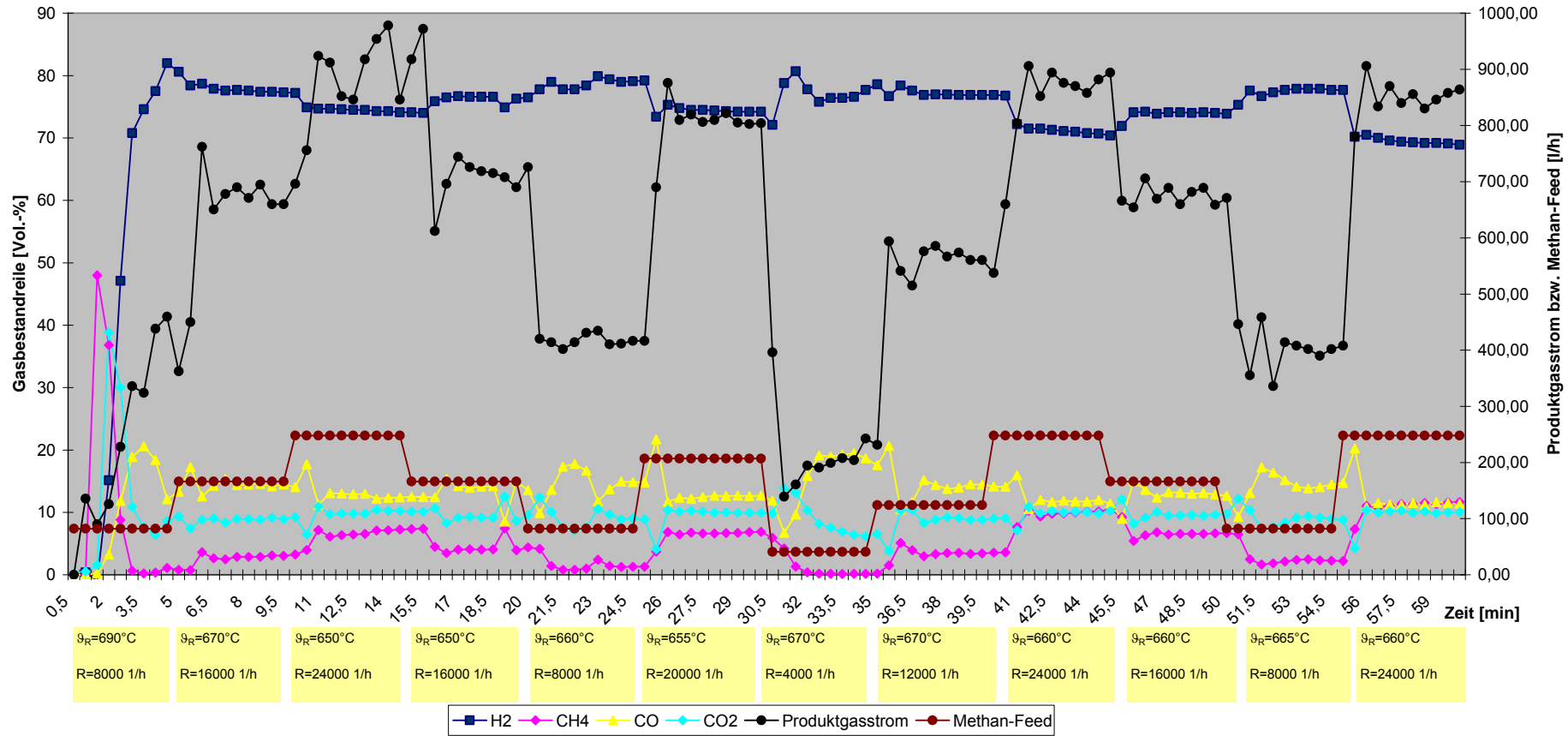


Abbildung 19: Konzentrationsverläufe der Produktgasbestandteile bei dynamischen Lastwechseln

Bezüglich der Wasserstoffkonzentrationen lässt sich qualitativ die gleiche Aussage treffen wie bei den CO-Konzentrationen. Hier liegt die Schwankungsbreite zwischen ungefähr 74 Vol.-% bei Raumgeschwindigkeiten über 20.000 h⁻¹ und ca. 79 Vol.-% bei Raumgeschwindigkeiten unter 8.000 h⁻¹. Große Stufensprünge auf hohe Raumgeschwindigkeiten führen zu einem Absinken der Wasserstoffkonzentration auf ca. 70 Vol.-%.

4.5. Zusammenfassung der Arbeiten zur Katalysatorentwicklung

Am Ende der im IUTA durchgeführten Versuche zur Entwicklung und Charakterisierung des neuen Metallschaumkatalysator-Systems wurde der im Rahmen des Projektes aufgebaute Teststand zum TEE transferiert. Dort wurde er so umgerüstet, dass der von TEE - auf der Grundlage der bei den bisherigen Versuchen bestimmten Materialien, Fertigungs- und Betriebsparameter - gebaute Reformer-Prototyp, hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit untersucht und optimiert werden konnte. Bis zum Ende der Projektlaufzeit wurde das TEE von IUTA insbesondere bei der Durchführung begleitender Messungen und Analysen sowie mit Hilfestellungen bei der Optimierung des Reformers unterstützt.

Zusammenfassend können die von IUTA durchgeführten Arbeiten zur Entwicklung eines metallschaumgetragerten Katalysators für die Dampfreformierung kohlenwasserstoffhaltiger Brenngase als erfolgreich angesehen werden. Mit Abschluss der Entwicklungsarbeiten steht ein Katalysatorsystem zur Verfügung, das bereits im jetzigen Entwicklungsstand bei der Reformierung von Methan Umsatzraten im Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts bei hohen Raumgeschwindigkeiten erreicht. Bei stabiler Betriebsführung lassen sich Raumgeschwindigkeiten realisieren, die ein Mehrfaches der im Förderantrag formulierten Zielsetzung betragen, die mit einer geplanten Raumgeschwindigkeit von 2.000 1/h vorsichtig formuliert war. Zudem zeichnet sich der Metallschaumkatalysator durch eine für Katalysatoren auf Nickelbasis ungewöhnliche Robustheit aus, die sich insbesondere in einer ausgeprägten Unempfindlichkeit gegen sauerstoffhaltige Atmosphären äußert.

Über die ohnehin bereits guten Leistungsdaten hinaus ist aber insbesondere das Potenzial bemerkenswert, welches das Katalysatorsystem bei entsprechender Weiterentwicklung zu bieten scheint. Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben,

dass die Raumgeschwindigkeit ohne nennenswerte Einbußen hinsichtlich der erzielbaren Umsätze und Wasserstoffausbeuten bis in Bereiche von über 30.000 1/h gesteigert werden kann. Allerdings neigt das Katalysatorsystem bei Überlastung zu Rußbildung, was eine Belegung der aktiven Zentren des Katalysators durch Ablagerung von Rußpartikeln zur Folge hat und daraus resultierend zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysators mit zunehmender Betriebszeit führt. Obwohl diese Deaktivierungseffekte reversibel sind und der niedergeschlagene Ruß jederzeit (auch im laufenden Betrieb) durch kurzzeitige Lufteindüsung abgebrannt werden kann, sind sehr hohe Raumgeschwindigkeiten im momentanen Entwicklungsstadium des Metallschaumkatalysators ohne zusätzlichen technischen Aufwand für eine in Intervallen erfolgende Abreinigung noch nicht realisierbar. Sofern es gelingt, durch weitere Forschungsanstrengungen die Rußbildung auch bei sehr hohen Raumgeschwindigkeiten zu unterdrücken, könnte das spezifische Katalysatorvolumen stark reduziert werden, woraus sich die Perspektive äußerst kompakt bauender Reformersysteme eröffnen würde. Im Rahmen der planmäßigen Fortführung des Projektes zur Entwicklung eines vorteilhaften stationären PEM-Brennstoffzellen-Gesamtsystems soll daher der Weiterentwicklung des Katalysatorsystems ein hoher Stellenwert eingeräumt werden.

Im Einzelnen sind im Rahmen des bereits beantragten Folgeprojekts folgende F+E-Arbeiten geplant:

1. Optimierung des Reformer-Katalysators und des Reformer-Reaktors,
2. Entwicklung eines metallschaumbasierten Shift-Katalysators,
3. Entwicklung eines Shift-Reaktors mit passiver Temperaturführung,
4. Aufbau eines wärmeintegrierten Reformer-Gesamtsystems und
5. Kopplung des Reformers mit einer Membran-Brennstoffzelle.

5. Entwicklung des Porenbrenners (LSTM)

Der Lehrstuhl für Strömungsmechanik (LSTM) der Universität Erlangen-Nürnberg ist verantwortlich für die Entwicklung des mehrstofffähigen Verbrennungssystems auf Basis der Porenbrennertechnik. Der Brenner hat die Aufgabe den Dampf reformer im stationären Betrieb zu beheizen. Zu diesem Zweck werden zur Erhöhung des Systemwirkungsgrads sowie zur Verringerung von Schadstoffemissionen die Abgase der Brennstoffzelle und des Gaserzeugungssystems, die noch beträchtliche Anteile brennbarer Bestandteile wie H_2 , CO und CH_4 enthalten, nachverbrannt. Die enthaltene Wärmemenge ist jedoch deutlich geringer als die vom endothermen Dampf reformierungsprozess benötigte Energie, sodass der Systemkraftstoff Erdgas zugegeben werden muss.

Zusätzlich hat der Brenner die Aufgabe beim Kaltstart das System auf Betriebstemperatur aufzuheizen. Hierzu wird der Systemkraftstoff Erdgas verbrannt. Ein wesentliches Ziel ist hierbei, die Zeitdauer, bis das Gaserzeugungssystem einen stationären Betriebszustand erreicht, möglichst kurz zu halten.

Im Hinblick auf das Verbrennungssystem können somit die folgenden drei Betriebszustände unterschieden werden: Die Startphase, bei der Erdgas umgesetzt ist. Der stationäre Betrieb, bei dem ein niederkalorisches Abgasgemisch verbrannt werden muss. Der Lastabwurf, bei dem ein wasserstoffreiches Gasgemisch verbrannt werden muss. Diese Brennstoffgemische weisen erhebliche Unterschiede im Heizwert und der adiabaten Temperaturerhöhung auf. Der Brenner muss diese Brennstoffgemische schadstoffarm über einen weiten Leistungsbereich umsetzen können.

Erster Schritt der Entwicklungsarbeiten war die Erarbeitung eines Brennerkonzepts. Hierfür wurde zunächst die notwendige Erdgaszugabe berechnet und anschließend mittels Gleichgewichtsberechnungen die adiabate Temperaturerhöhung für verschiedene Luftzahlen bestimmt. In enger Abstimmung mit dem Lehrstuhl Technik der Energieversorgung und Energieanlagen (TEE) der Universität Duisburg-Essen wurde auf dieser Datenbasis ein Brennerkonzept entwickelt und detailliert ausgelegt. Parallel dazu wurde ein Versuchsstand aufgebaut, mit dem relevante Gemischzusammensetzungen erzeugt und die für die Charakterisierung notwendigen Messdaten automatisch erfasst werden können. Nach der Erstellung

der Konstruktionszeichnungen wurde ein erster Prototyp konzeptioniert und bei Zulieferern die Keramikkomponenten in Auftrag gegeben. Im Anschluss wurde der Brennerprototyp zusammengebaut und auf dem Versuchsstand mit verschiedenen Brennstoffen charakterisiert.

5.1. Konzepterstellung und Auslegung

Das Gaserzeugungssystem mit Brennstoffzelle wurde vom TEE in einer ASPEN-Simulation abgebildet. Mit dieser Simulation wurde vom TEE die vom Dampfreformer benötigte Wärmemenge sowie die Zusammensetzung des Abgasgemisches bei stationären Betriebsbedingungen bestimmt. Die Brennstoffzelle ist in dieser Simulation berücksichtigt, war aber im zu entwickelnden System nicht integriert. In Tabelle 6 ist die Zusammensetzung des Abgasgemisches aufgeführt. Die dargestellte Zusammensetzung repräsentiert den Stand der Simulationen im August 2005.

Tabelle 6: Zusammensetzung des Abgasgemisches

Abgasmassenstrom		1,04 kg/h
Abgaszusammensetzung	H ₂	36,6 Vol.-%
	CH ₄	0,1 Vol.-%
	CO ₂	49,9 Vol.-%
	N ₂	13,4 Vol.-%

Der im Abgasmassenstrom enthaltene Wärmestrom beträgt demnach 0,6 kW. Der Reformer benötigt gemäß dieser Simulation im stationären Betrieb einen Wärmestrom von etwa 1,1 kW. Um Wärmeverluste ausgleichen zu können, wurde als Nennlast für die Brennerauslegung 1,4 kW gewählt. Die fehlenden 0,8 kW werden durch Zugabe des Systemkraftstoffs Erdgas hinzugefügt, das bei der Auslegung und bei der experimentellen Charakterisierung als 100 Vol.-% Methan angenommen wurde.

Ausgehend von der in Tabelle 6 gezeigten Zusammensetzung wurde mit dem Programmpaket Chemkin die adiabate Temperaturerhöhung in Abhängigkeit vom Methananteil für drei verschiedene Luftzahlen berechnet. In Abbildung 20 sind die Ergebnisse in einem Diagramm zusammengefasst.

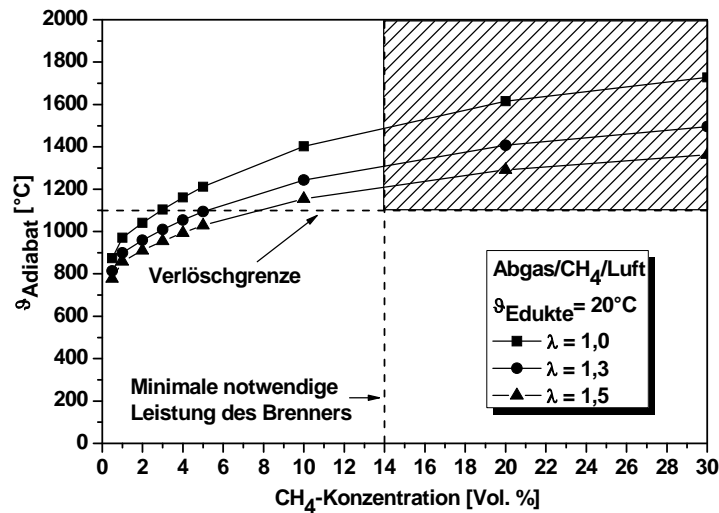


Abbildung 20: Adiabate Temperaturerhöhung als Funktion der CH₄-Konzentration für verschiedene Luftzahlen

Um die Nennlast von 1,4 kW zu erreichen, muss der Methangehalt auf etwa 14 Vol.-% erhöht werden. Die sich damit ergebende neue Zusammensetzung des dem Brenner zuzuführenden Gemisches ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Neue Zusammensetzung des Gemisches nach Methanzugabe

Abgasmassenstrom		1,04 kg/h
Abgaszusammensetzung	H ₂	31,5 Vol.-%
	CH ₄	14,0 Vol.-%
	CO ₂	42,9 Vol.-%
	N ₂	11,6 Vol.-%

Zusätzlich ist in Abbildung 20 die Temperatur eingezeichnet, bei der es erfahrungsgemäß zu einem Verlöschen von Porenbrennern kommen kann (Verlöschgrenze). Es zeigt sich, dass mit diesem Gemisch unterhalb von Luftzahlen von $\lambda < 1,5$ die Gefahr eines Reaktionsverlöschens sehr gering ist.

In Zusammenarbeit mit dem TEE wurde folgende Reformer/Brenner Kopplung entwickelt. In Abbildung 21 ist das Konzept schematisch dargestellt. Der Abschnittsreformer liegt hierbei um einen zentral angeordneten zylindrischen Brenner. Dieses Konzept ermöglicht einen hohen Wärmeeintrag durch Strahlung und Leitung von der Brennzone in die Reformierzone. Darüber hinaus besteht bei dieser

Anordnung die Möglichkeit, durch unterschiedliche Isolierstärken und ggf. Isoliermaterialien im Bereich der Verbrennungszone den Wärmeeintrag an das axiale Wärmebedarfsprofil des Dampfreformers anzupassen.

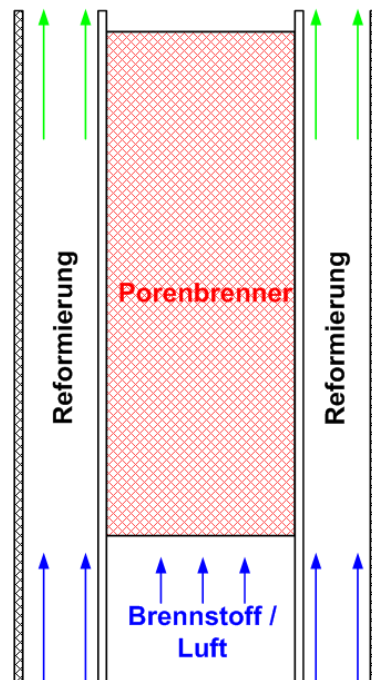


Abbildung 21: Kopplungskonzept der Reformer/Brenner Einheit

Für dieses Konzept wurde eine Brennerkonstruktion erarbeitet, die in Abbildung 22 dargestellt ist. Die poröse Brennzzone besteht hierbei aus einem SiC-Schaum mit 10 ppi (pores per inch) und einer Porosität von etwa 90 %. Diese poröse Brennzzone hat eine Höhe von 100 mm und einen Durchmesser von 40 mm, womit sich bei Nennlast eine Flächenlast von etwa 1100 kW/m^2 ergibt. Diese Flächenlast ist für Porenbrenner gering, sodass gegebenenfalls der Brenner auch problemlos bei höheren Leistungen betrieben werden könnte.

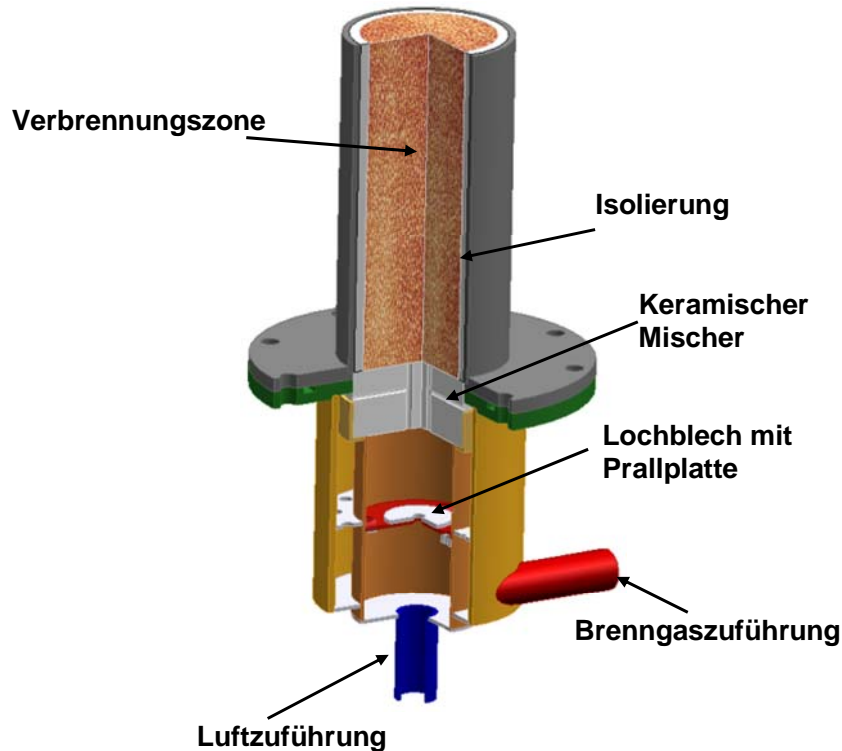


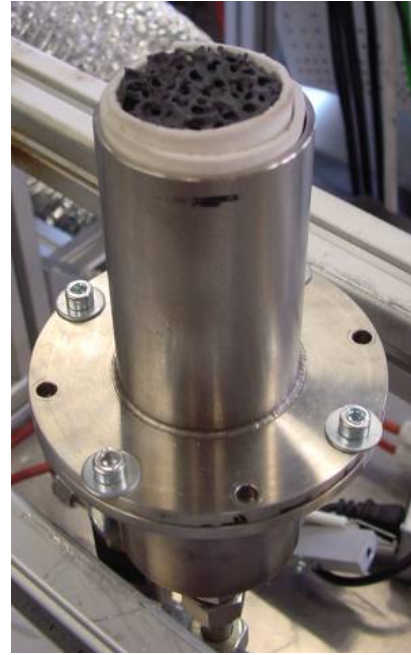
Abbildung 22: Porenbrennerkonstruktion

Da zum Zeitpunkt der Auslegung noch nicht bekannt war, wie viel Wasserstoff im Gemisch vorhanden ist, wurde ein Mischverfahren gewählt, bei dem ein Flammenrückschlag nicht möglich ist. Hierbei werden der Brennstoff und die Verbrennungsluft innerhalb kleiner Kanäle einer keramischen Mischerstruktur vermischt. Als Material für diese Mischerstruktur wurde eine Al_2O_3 -Faserkeramik eingesetzt.

Die Gefahr eines Flammenrückschlags ist besonders bei wasserstoffreichen Gemischen hoch, da die Brenngeschwindigkeit von Wasserstoff deutlich höher ist als die der meisten anderen Brennstoffe. In Abbildung 23 werden die poröse Brennzone, der keramische Mischer sowie Fotos des Brenners gezeigt.



Poröse Brennzone (SiC-Schaum)



Brenner komplett



Keramischer Mischer (Al₂O₃-Faserkeramik)



Mischer eingebaut

Abbildung 23: Fotos des Brenners und Komponenten

5.2. Versuchsstand

Zur experimentellen Charakterisierung des Brenners wurde ein Versuchsstand aufgebaut. Ein Fließbild dieses Versuchsstands ist in Abbildung 24 dargestellt.

Die Gase CH₄, H₂, CO₂ und N₂ werden aus Gasflaschen entnommen. Die Luftversorgung erfolgt über das hauseigene Druckluftnetz. Die Einstellung des Massenflusses erfolgte mit MFC's (Mass Elow Controller) der Fa. Bronkhorst, die eine Regeldynamik von 1:20, eine Genauigkeit von 1 % vom Endwert und eine Reproduzierbarkeit von 0,25 % vom Messwert aufweisen.

Die Regelung der MFC's sowie die Messdatenerfassung der Konzentrationsmessgeräte und der Thermoelemente erfolgen über einen PC mit I/O-Karten der Fa.

National Instruments. Da die manuelle Einstellung von Mehrkomponenten-Gemischen nicht praktikabel ist, wurde mit dem Programm Labview der Fa. National Instruments ein Steuerprogramm erstellt, mit dem online Gemischzusammensetzung, Leistung und Luftzahl verändert werden können.

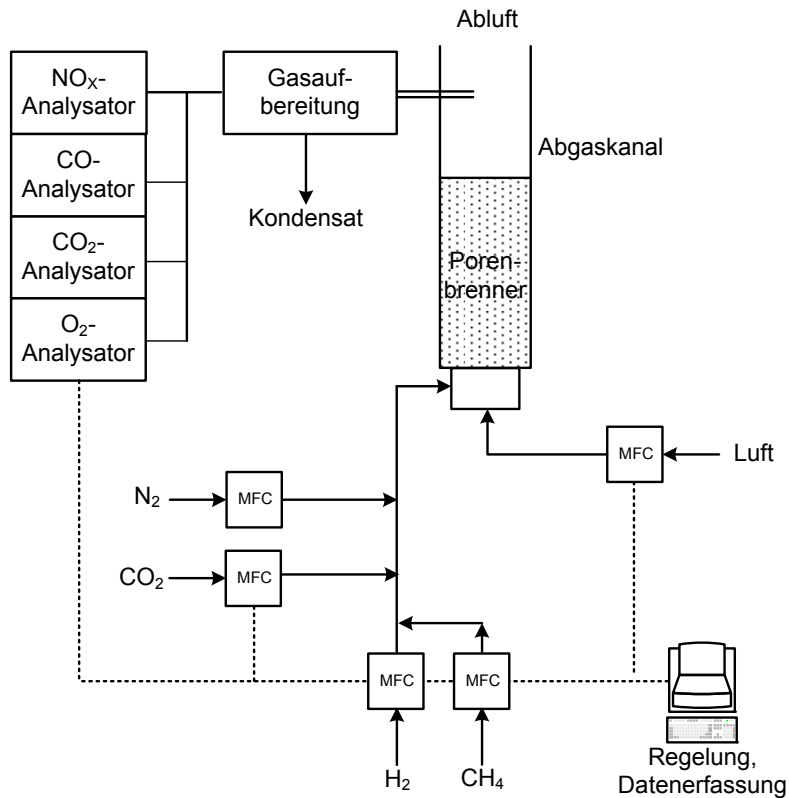


Abbildung 24: Fließbild des Versuchsstands

Die Einstellung der Luftzahl erfolgt über die Regelung der Massenströme von Brennstoffen und Luft. Zur Kontrolle wird zusätzlich die Luftzahl aus den CO_2 - und O_2 -Konzentrationen im Abgas berechnet.

Außerdem können die Konzentrationen der Schadstoffe CO und NO_x bestimmt werden. In den durchgeführten Versuchen erfolgte die Entnahme des Abgases in einem am Brennerauslass angeordneten Abgaskanal mit einer keramischen Abgassonde, die ca. 5 cm oberhalb der porösen Verbrennungszone zentral positioniert war. Die Rauchgase wurden dabei kontinuierlich angesaugt und nach mehreren Filterstufen sowie einer Kühlung und Trocknung den Messgeräten zugeführt. In Tabelle 8 sind die Daten der zur Konzentrationsmessung eingesetzten Geräte dargestellt. Für die Temperaturmessung wurde ein K-Typ Thermoelement eingesetzt.

Tabelle 8: Daten der verwendeten Konzentrationsmessgeräte

Komponente (Messbereich)	Hersteller Modul	Messprinzip	Genauigkeit
CO ₂ (Vol.-%)	ABB-Automation Modul Uras 14	Infrarot Spektroskopie	± 0,15 Vol.-%
O ₂ (Vol.-%)	ABB-Automation Modul Magnus 106	Paramagnetisch	± 0,125 Vol.-%
NO _x (ppm)	ABB-Automation Modul Limas 11	Photometrisch	± 0,5 ppm

5.3. Inbetriebnahme und Charakterisierung

Der Brenner wurde in den Versuchsstand integriert und mit verschiedenen Brennstoffen experimentell charakterisiert. Hierbei wurden die CO und NO_x-Emissionen im Brennerabgas sowie die Temperatur am Austritt ermittelt. Es wurden Untersuchungen mit dem Brennstoffzellensystemabgas mit Methanzugabe (Zusammensetzung siehe Tabelle 7), mit Wasserstoff zur Simulation des Lastabwurfs und mit Methan zur Simulation des Kaltstarts durchgeführt. In Abbildung 25 sind die Schadstoffemissionen und die Temperatur am Brenneraustritt als Funktion der Luftzahl bei Verbrennung von Abgas mit Methan-Zugabe bei Nennlast dargestellt.

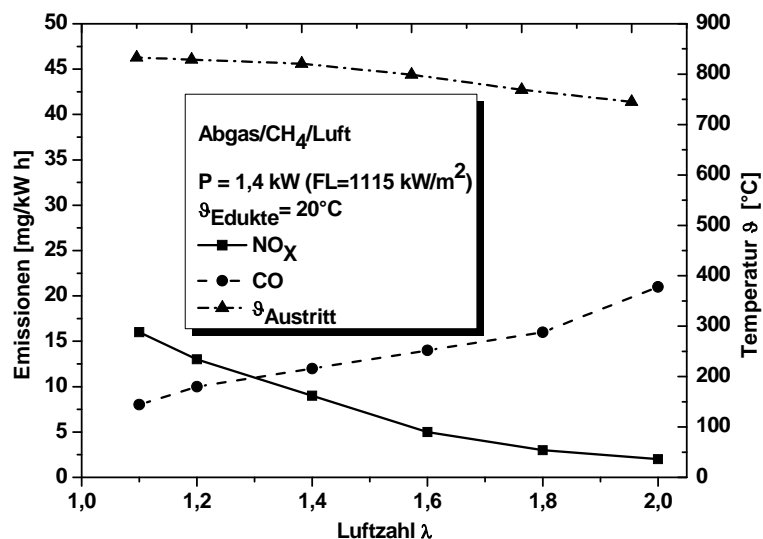


Abbildung 25: Emissionen und Austrittstemperatur als Funktion der Luftzahl mit Abgas/CH₄/Luft bei Nennlast

Im relevanten Luftzahlbereich unterhalb von $\lambda < 1,5$ übersteigen die CO- und die NO_x-Emissionen nicht 20 mg/(kW h). Die Temperaturen am Brenneraustritt sinken, da sich bei einer Luftzahlerhöhung die Verbrennungstemperaturen verringern. In Abbildung 26 werden die NO_x-Emissionen als Funktion der Luftzahl bei Verbrennung von Wasserstoff bei verschiedenen Leistungen gezeigt.

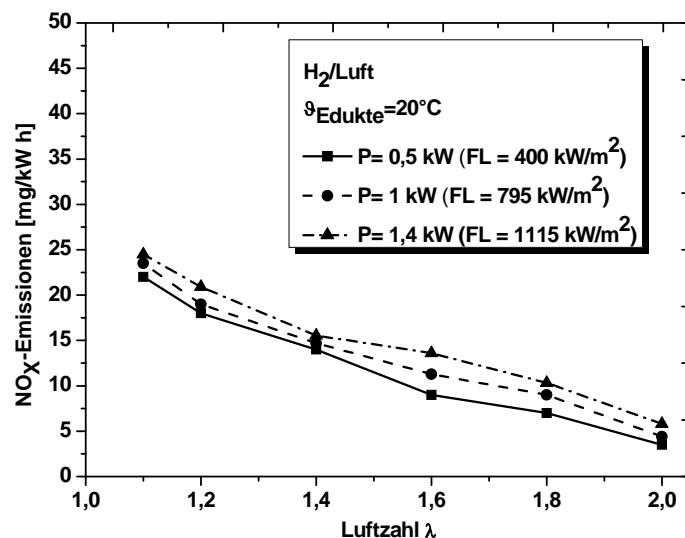


Abbildung 26: NO_x-Emissionen als Funktion der Luftzahl mit H₂/Luft bei verschiedenen Leistungen

Bei der Verbrennung von reinem Wasserstoff liegen die NO_x-Emissionen im relevanten Luftzahlbereich unterhalb von 30 mg/(kW h). Im gesamten Untersuchungsbereich von 0,5 kW bis 1,4 kW konnte der Brenner ausgehend von stöchiometrischen Bedingungen bis zu Luftzahlen von $\lambda = 3,0$ sicher betrieben werden. In Abbildung 27 sind die CO-Emissionen als Funktion der Luftzahl bei Verbrennung von Methan bei verschiedenen Leistungen dargestellt.

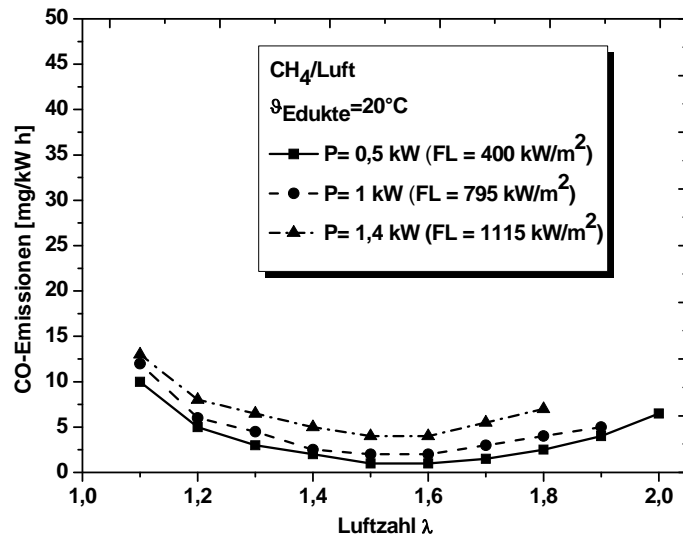


Abbildung 27: CO-Emissionen als Funktion der Luftzahl mit CH₄/Luft für verschiedene Leistungen

Im gesamten Untersuchungsbereich überstiegen die CO-Emissionen nicht 15 mg/(kW h). In Abbildung 28 sind die NO_x-Emissionen als Funktion der Luftzahl bei Verbrennung von Methan bei verschiedenen Leistungen dargestellt.

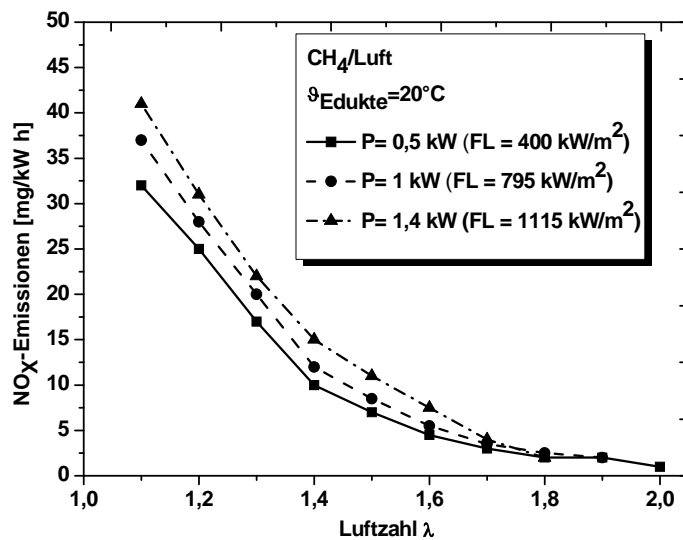


Abbildung 28: NO_x-Emissionen als Funktion der Luftzahl mit CH₄/Luft für verschiedene Leistungen

Bei einer Luftzahl von $\lambda = 1,1$ liegen die NO_x -Emissionen um die $40 \text{ mg}/(\text{kW h})$. Sie sinken bei steigender Luftzahl deutlich ab, da sich bei Erhöhung der Luftzahl die Verbrennungstemperaturen verringern und dadurch weniger thermisches NO_x gebildet wird.

5.4. Kombination und Inbetriebnahme von Porenbrenner und Reformer

Gemeinsam mit dem TEE wurde der entwickelte Porenbrenner in den Reformer integriert und in Betrieb genommen (Abbildung 29 und Abbildung 30). Die Ergebnisse der Tests werden in den Arbeitsberichten des TEE zusammengefasst. Während der experimentellen Charakterisierung zeigte sich eine starke Degradation der eingesetzten keramischen Materialien des Porenbrenners. Die Ursache hierfür kann sowohl in der Konstruktion und der ungenügenden Einfassung des SiC-Schaums im Reformer als auch am Schaummaterial selbst liegen. Die Herstellung zylindrischer Schäume hatte bereits in der Vergangenheit großen Qualitätsschwankungen unterlegen.

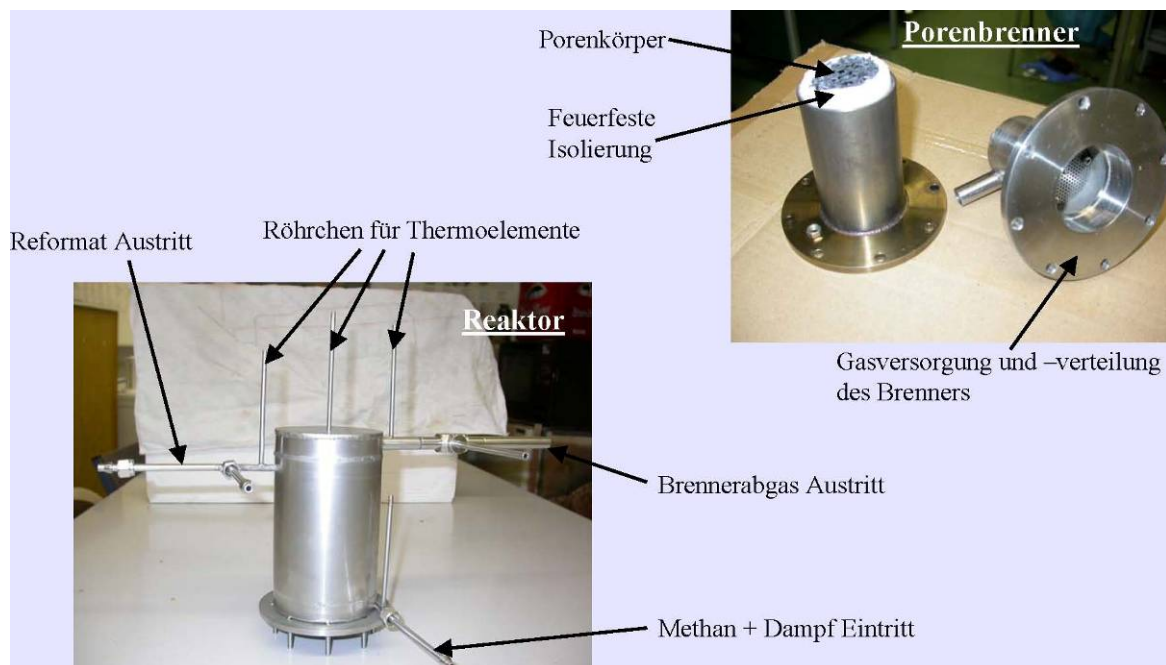


Abbildung 29: Porenbrenner und Reformer

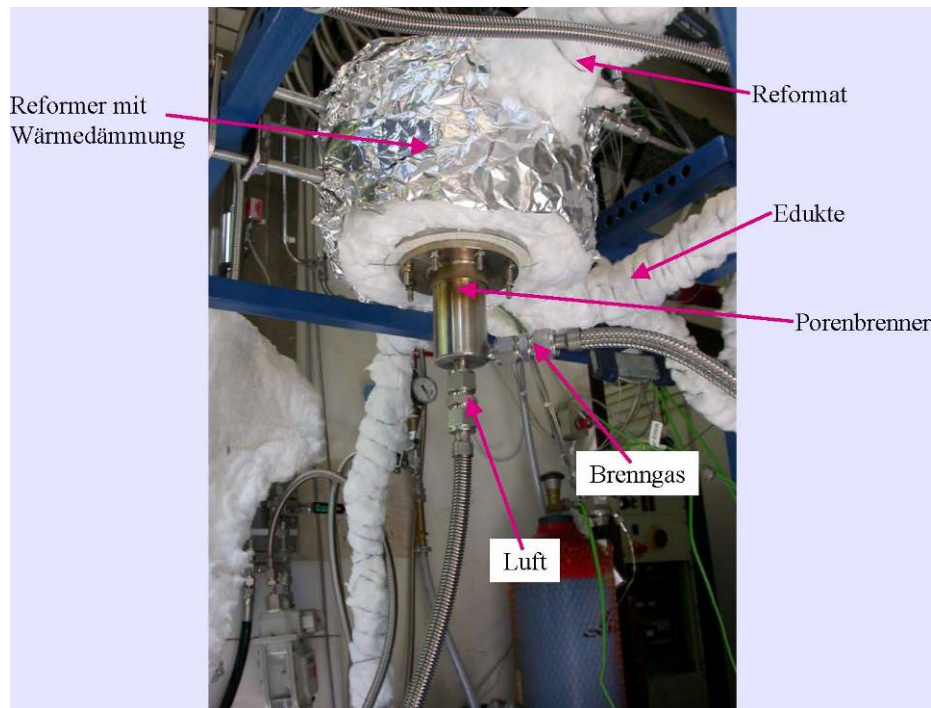


Abbildung 30: Integrierter Porenbrenner zur Beheizung des Reformers

5.5. Untersuchungen der Werkstoffbeständigkeit

Die Werkstoffentwicklung und Optimierung gilt als wichtigster Schritt bei der Weiterentwicklung der Porenbrennertechnologie, da sie für alle Anwendungen eine hohe Relevanz besitzt [GLA04]. Bei der Verbrennung innerhalb von porösen Strukturen werden die eingesetzten Materialien in einer einzigartigen Weise belastet. Durch die Verbrennungsreaktionen, die in der porösen Struktur stattfinden, steigt die Temperatur sprunghaft an und Konzentrationen der beteiligten Spezies verändern sich ebenfalls stark innerhalb der Struktur (Abbildung 31).

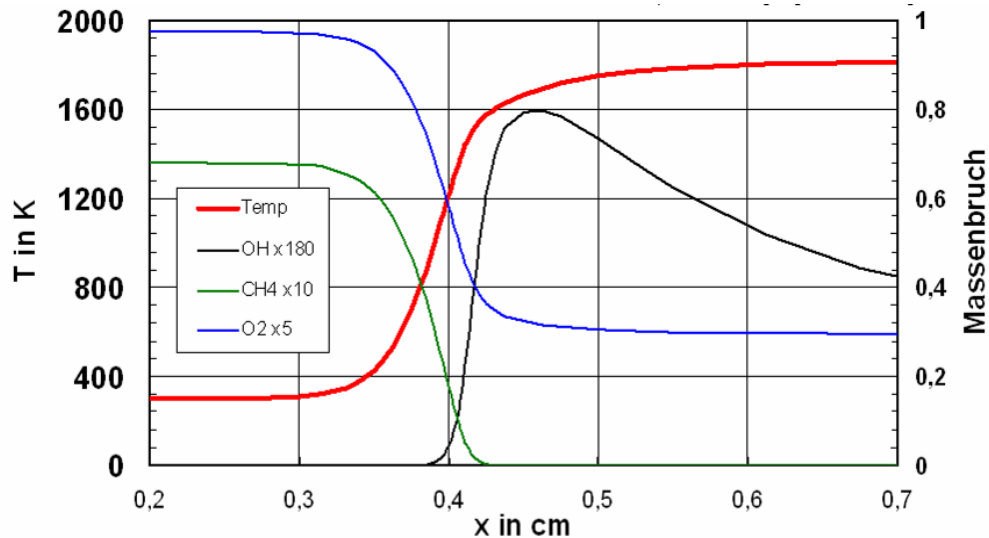


Abbildung 31: Spezieskonzentration und Temperaturverlauf in einer ebenen, laminaren Vormischflamme [DIN 2003]

Hinzu kommen Verunreinigungen des Brennstoffs, der Verbrennungsluft und der Umgebung, die einen Einfluss auf die Beständigkeit der Materialien haben können. Die Haltbarkeit der Materialien ist maßgeblich für die Lebensdauer des gesamten Bauteils.

Für den Einsatz als Reaktions- bzw. Verbrennungszone hat sich der Werkstoff SiSiC als geeignet erwiesen. Siliziuminfiltriertes Siliziumkarbid (SiSiC) besteht zu ca. 85 bis 94 % aus SiC und entsprechend aus 15 bis 6 % metallischem Silizium (Si). Mikroporen werden mit metallischem Silizium aufgefüllt, sodass ein dichter Körper entsteht. Die Herstellung einer porösen Struktur aus SiSiC erfolgt in der Regel durch Abformen eines porösen Grundkörpers nach einem modifizierten Schwartzwald-Verfahren [ORT05].

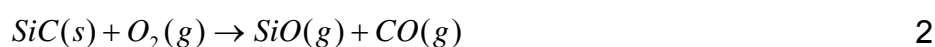
Zur systematischen Schadensanalyse ist die Kenntnis der Schädigungsmechanismen der eingesetzten Keramikbauteile notwendig, da Schäden an der Keramik durch strukturelle, thermische oder chemische Veränderungen hervorgerufen bzw. begünstigt werden können. Hierbei sind chemische Materialveränderungen insbesondere Oxidation, Korrosion, Schmelzpunktniedrigung durch Mehrkomponentensysteme und Sinterprozesse zu nennen. Die Übergänge zwischen den einzelnen Prozessen sind zum Teil fließend und lassen sich nicht genau trennen.

5.5.1. Schädigungsmechanismen von Silizium und Siliziumoxid

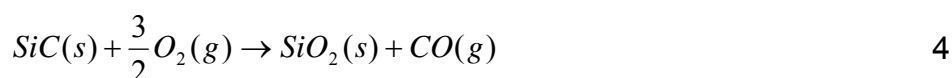
Die Einsetzbarkeit siliziumhaltiger, nicht-oxidischer Keramiken bei hohen Temperaturen in oxidierenden Atmosphären basiert auf der Bildung einer dünnen Schicht aus SiO_2 an der Oberfläche. SiO_2 hat im Vergleich mit anderen Oxiden die niedrigste Sauerstoffpermeabilität und bildet somit eine effektive Schutzschicht. Untersuchungen zeigen, dass unter Hochtemperaturbedingungen die allgemein angenommene Beständigkeit von SiC nicht immer gegeben ist [JAC93].

Bei der Oxidation von Silizium bzw. Siliziumkarbid wird zwischen aktiver und passiver Oxidation unterschieden. Unter aktiver Oxidation versteht man die Reaktion des Substratmaterials zu flüchtigen Reaktionsprodukten (Gln. 1 und 2). Hierbei handelt es sich im Allgemeinen um Gase, Stoffe mit hohen Dampfdrücken oder um eine nicht oder zumindest sehr schlecht haftende Feststoffschicht. Diese Reaktionen sind in der Regel mit einem Masseverlust der Probe verbunden. Bei der passiven Oxidation bildet sich bei der Reaktion des Siliziums mit der umgebenden Atmosphäre ein kondensiertes Reaktionsprodukt in Form einer schützenden Oxidschicht (Gln. 3 und 4). Die Masse der Probe nimmt hierbei zu. Das Oxidationsverhalten wird hauptsächlich durch das umgebende Medium, welchem das Material ausgesetzt ist und die Temperatur bestimmt.

Aktive Oxidation:



Passive Oxidation:



Das Oxidschichtwachstum weist ein parabolisches Verhalten auf, d. h. mit zunehmender Schichtdicke sinkt die Geschwindigkeit der Oxidation. Die Oxidation des Werkstoffs limitiert sich selbst, man spricht von einer Passivierung. Das Wachstum der Oxidschicht ist mit einer Änderung der Masse verbunden und abhängig von Temperatur und Sauerstoffkonzentration (Abbildung 32).

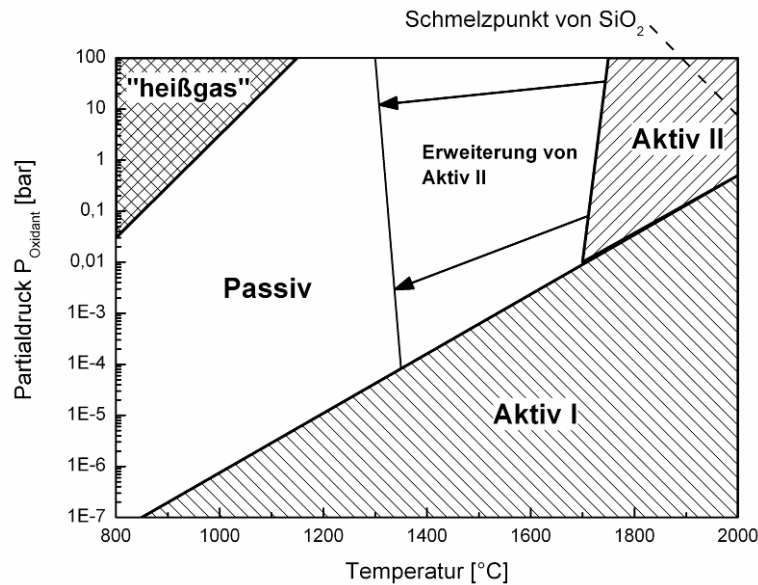


Abbildung 32: Einfluss von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur auf die Oxidation von SiC [NIC97]

Die aktive Oxidation ist mit einer linearen Masseänderung und teilweise mit der Bildung von Gasblasen in der Oxidschicht verbunden. Bei der Korrosion infolge von Ablagerungen wird von der Heißgas-Oxidation gesprochen [NIC97].

Die Grenzen zwischen aktiver und passiver Oxidation sind fließend und hängen neben Temperatur und Sauerstoffkonzentration von der Feuchtigkeit, Sinteradditiven der Keramik und Verunreinigungen ab. Hinzu kommen die Einflüsse durch die Betriebsweise, z. B. intermittierende Betriebsweise.

Den theoretischen Betrachtungen der Oxidationsmechanismen von Silizium und Siliziumcarbid liegen meist Untersuchungen von reinen Stoffen zugrunde. Kommerziell hergestellte Keramiken bestehen jedoch meist aus gesinterten polykristallinen Werkstoffen mit Additiven. Aufgrund der säureähnlichen Eigenschaften werden viele Elemente von SiO_2 gelöst. Diese Verunreinigungen beeinflussen den Oxidationsprozess stark. Verunreinigungen sowohl der Keramik als auch der Umgebung selbst, bewirken in den meisten Fällen eine Schädigung der schützenden SiO_2 -Schicht, sodass die oben beschriebenen Oxidationsmechanismen beschleunigt ablaufen können. Die gelösten Verunreinigungen verändern die Schutzschicht, sodass es zu einer Erhöhung der Viskosität kommt, verbunden mit verbesserten Transporteigenschaften und höheren Oxidationsraten durch verbesserte Diffusion. Hinzu kommt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit sowohl des Diffusionskoeffizienten, der Grenzflächenenergien und der Viskosität.

5.6. Materialtests unter Hochtemperatur- und Verbrennungsbedingungen

Die eingesetzten Materialien wurden sowohl in einem Versuchsofen in Luft als auch unter Verbrennungsbedingungen getestet. Ziel der Versuche war es, die Grenztemperatur zwischen einsetzender aktiver Oxidation und passiver Oxidation festzustellen.

Für die Versuche im Ofen wurde ein Ofen der Fa. Nabertherm (Abbildung 33) eingesetzt, der bis auf Temperaturen von 1750 °C aufgeheizt werden kann. Als Materialproben wurden gesägte SiSiC-Teile mit den Maßen 20 mm * 20 mm * 18 mm verwendet.



Abbildung 33: Hochtemperaturofen Nabertherm LHT04/17

Die SiSiC-Proben wurden bei einer Ofentemperatur zwischen 1000 °C und 1600 °C eingesetzt und nach fünf Stunden dem Ofen entnommen. Untersucht wurde hierbei, ob innerhalb der Haltezeit eine Blasenbildung stattgefunden hatte. Wie in Abbildung 32 gezeigt, setzt bei etwa 1400 °C ein Schmelzen des in den Hohlstegen vorhandenen Siliziums ein. Dies zeigt sich deutlich an Ausschmelzungen, die als „Tröpfchen“ identifiziert werden können. In Abbildung 34 ist außerdem die Blasenbildung bei 1600 °C dargestellt. Hierbei handelt es sich um SiO₂-Blasen, die durch das Ausgasen von CO und SiO durch aktive Oxidation unterhalb der bei dieser Temperatur bereits zähflüssigen SiO₂-Schicht entstehen. Die Versuche ergaben eine Grenztemperatur von 1560 °C, bei der nach fünf Stunden bereits erste Anzeichen für aktive Oxidation (Blasen) festzustellen war. Diese Temperatur stellt eine Grenztemperatur dar, die für einen längerfristigen Betrieb weit unterschritten werden sollte.

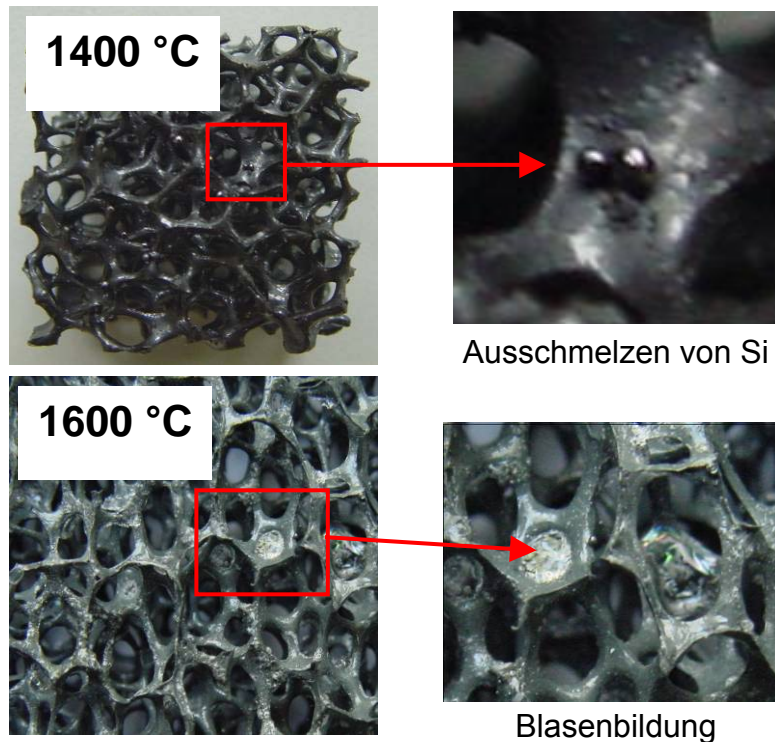


Abbildung 34: Ausschmelzen von Si bei 1400 °C und Bläschenbildung durch aktive Oxidation bei 1600 °C

Im weiteren Projektverlauf wurden Versuche zur passiven Oxidation im Ofen bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1560 °C durchgeführt. Hierzu wurden wiederum Proben in den vorgeheizten Ofen gelegt und jeweils nach 5 Stunden gewogen. In Abbildung 35 ist die Massenänderung der Schäume über der Zeit für drei verschiedene Temperaturen (1000 °C, 1400 °C, 1560 °C) dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die zu Beginn starke Oxidation der Schäume und der nach etwa 20 Stunden einsetzende, wesentliche langsamere lineare Anstieg der Masse. Bei einer Temperatur von 1000 °C ist nahezu keine Massezunahme festzustellen.

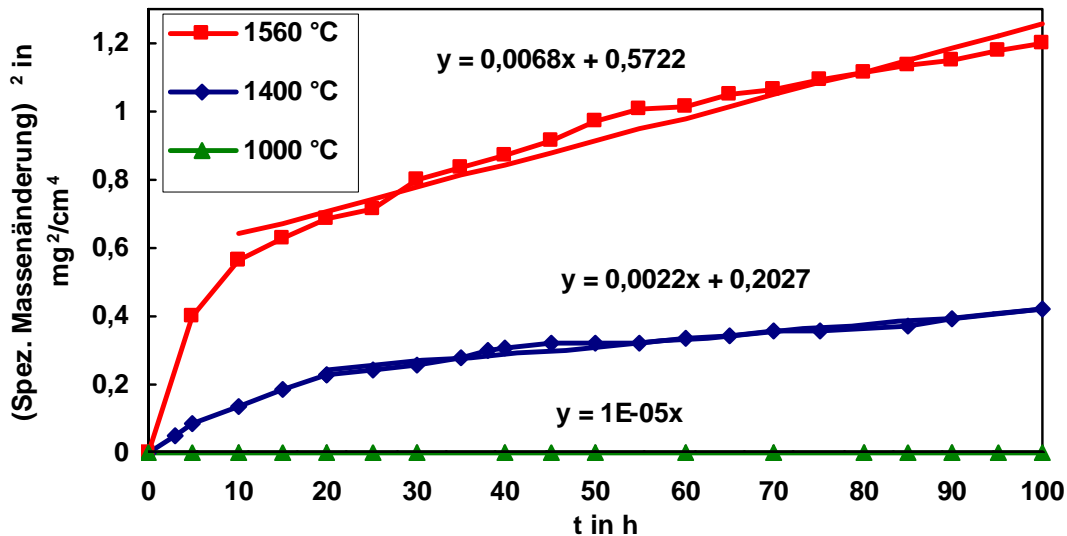


Abbildung 35: Zeitliche spez. Massenänderung von SiSiC-Schäumen bei unterschiedlichen Temperaturen

Für die Versuche unter Verbrennungsbedingungen wurde ein Teststand aufgebaut, in dem eine vorgemischte Methan-Luftflamme stabilisiert wurde (Abbildung 36). Das erzeugte Abgas wurde durch die vor der Flamme angebrachte Probe geleitet. Die Einstellung der Zusammensetzung des Gemisches erfolgte über Massenflussregler. Gleichzeitig wurden zur Überprüfung der Verbrennungsbedingungen die Konzentration des Restsauerstoffs im Abgas und die Temperaturen vor und hinter der Probe gemessen.

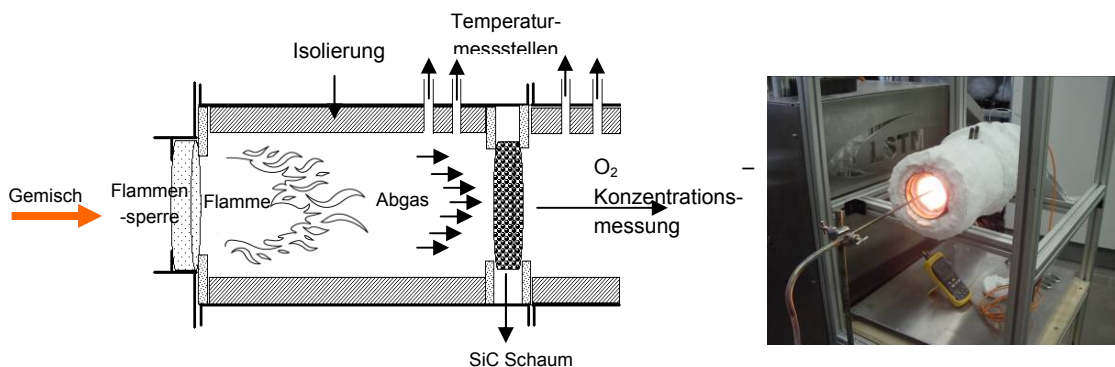


Abbildung 36: Teststand zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von SiSiC-Schäumen unter Verbrennungsbedingungen

Mit dem beschriebenen Aufbau war es somit möglich den Sauerstoffpartialdruck als auch die Abgastemperatur zu variieren. Eine spätere Erweiterung des Teststands durch eine Heizpatrone zur Luftvorwärmung erlaubte auch eine Variation des

Sauerstoffpartialdrucks bei gleich bleibender Abgastemperatur. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 37 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Temperaturbereich bis 1450 °C passive Oxidation der Schäume vorliegt. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck verschiebt sich die Grenze zur aktiven Oxidation zu höheren Temperaturen. Für einen sicheren langfristigen Betrieb eines Porenbrenners sollten demnach die Temperaturen im Porenbrenner nicht über 1450 °C steigen.

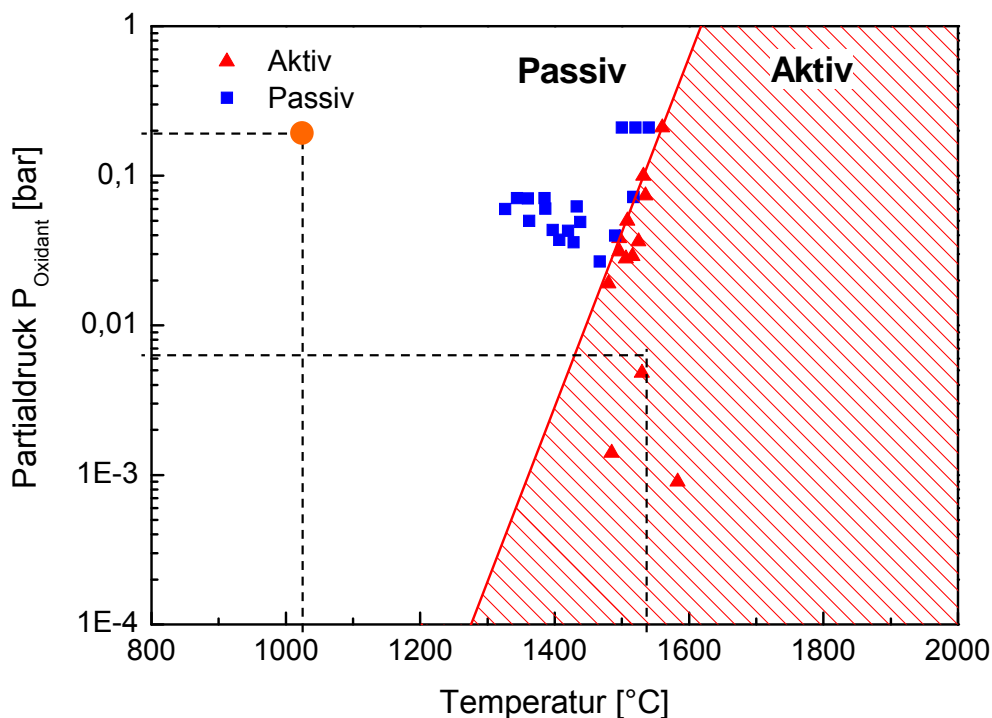


Abbildung 37: Grenze zwischen aktiver und passiver Oxidation für SiSiC-Schaum in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck

5.6.1. Zusammenfassung

Aufgrund der oben beschriebenen Untersuchungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen. Hohe Temperaturen bei geringer Sauerstoffkonzentration führen zu einer aktiven Oxidation von SiC. Die aktive Oxidation ist mit der Bildung von Gasblasen in der Oxidschicht verbunden. Bei den Temperaturen ist die Oxidschicht (SiO₂) viskos, sodass sich Glasbläschen bilden können. In der Folge kann es zu einem Verschluss der offenen Porosität kommen, durch die die Durchströmung des SiSiC-Schaums verhindert werden kann. Die Material-

grenztemperatur liegt hierfür bei 1560 °C. Diese sinkt jedoch mit sinkender Sauerstoffkonzentration. Bei hoher Sauerstoffkonzentration und niedriger Temperatur findet eine passive Oxidation der SiSiC-Keramikschaume statt. Ein Betrieb bei höheren Luftverhältnissen führt somit eher zu einer passiven Oxidation und zu einer höheren Bauteillebensdauer. Generell sollte zur langfristigen Vermeidung einer aktiven Oxidation eine Temperatur von 1450 °C nicht überschritten werden.

6. Bau und Erprobung des Reformer-Demonstrationsmodells (TEE)

6.1. Auswahl einer geeigneten Verbindungstechnik zum Befestigen von Metallschäumen mit metallischen Werkstoffen

Zur Verbindung von Bauteilen werden im Allgemeinen formschlüssige, kraftschlüssige oder stoffschlüssige Verbindungstechniken verwendet. Hier sind die zu verbindenden Bauteile der Metallschaum als Katalysatorträger und ein Chrom-Nickel-Stahl als Reaktorwand. Der Metallschaum wurde in Form eines Zylinders gewählt, der innerhalb eines Rohres aus Chrom-Nickel-Stahl befestigt werden sollte. Dazu wurden die möglichen Verbindungstechniken hinsichtlich ihrer Eignung bewertet. Im Vordergrund stand das Ziel, eine dauerhafte Verbindung mit entsprechend guten Wärmeleiteigenschaften bei hohen Temperaturen zu gewährleisten. Als kraftschlüssige Verbindung wurde überlegt, das Rohr thermisch aufzuweiten bzw. den Metallschaum durch Abkühlung zu schrumpfen und anschließend bei einem leichten Spiel in das Rohr einzuführen. Durch das Schrumpfen des abkühlenden Rohres bzw. das Aufweiten des sich erwärmenden Metallschaumzylinders sollte eine feste Verbindung beider Teile entstehen. Andererseits wäre auch eine entsprechende Gestaltung der Zylinderform und des Rohres für eine formschlüssige Verbindung möglich. Das Rohr könnte dann eine konische Innenwand und der Metallschaum die Form eines Kegels mit gleichem Neigungswinkel des Konus haben. Die Verjüngung des Konus sollte dann in Strömungsrichtung des Stoffstromes und in Richtung der Gewichtskraft weisen. Hierbei wäre jedoch die Herstellung der konischen Formen zu aufwendig.

Als stoffschlüssige Verbindung wurden das Kleben und das Löten in Betracht gezogen. Das Kleben kann mit keramischen Klebern realisiert werden, die bei den entsprechenden hohen Einsatztemperaturen (ca. 900 °C) die zu verbindenden Bauteile zusammenhalten. Einen wichtigen Aspekt der Entwicklung stellt der Wärmeeintrag von der Rohrwand in das Metallschaumgerüst dar. Der Wärmeübertragungsmechanismus ist hierbei die Wärmeleitung. Die keramischen Kleber weisen jedoch eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit als die beiden metallischen Komponenten auf. Deswegen würde ein keramischer Kleber den Wärmedurchgangswiderstand erhöhen. Allerdings stellt der Markt Lote zur Verfügung, die eine ähnliche

Zusammensetzung wie die zu lötenen Komponenten und damit auch ungefähr die gleichen Wärmeleitfähigkeiten haben. In Anbetracht der Tatsache, dass im späteren Prototyp des Reformers der Metallschaum sich in einem Ringraum befinden sollte, wurde die kraftschlüssige Variante als nicht praktikabel betrachtet und somit das Löten als die am besten geeignete Verbindungstechnik gewählt.

6.1.1. Grundlagen der Löttechnik und Bestimmung eines geeigneten Lotes

Löten ist ein physikalisch-chemischer Prozess, bei dem durch Wechselwirkungen zwischen dem zu lötenen festen Werkstoff und dem geschmolzenen Zusatzwerkstoff eine unlösliche Verbindung entsteht. Durch die Reaktion an der Grenzfläche von Werkstück und Lot bildet sich eine Übergangsschicht, die zur stoffschlüssigen Verbindung führt [Pet84]. Damit eine Lötverbindung entstehen kann, müssen die Oxidschichten auf der Metalloberfläche entfernt werden. Erst dadurch wird eine Wechselwirkung zwischen dem festen Werkstück und dem flüssigen Lot ermöglicht. Durch eine Reaktion zwischen den zu lötenen Teilen und dem Lot entsteht die Lötverbindung. Nach DIN 8505 sind Lote mit einer Liquidustemperatur unter 450 °C Weichlote und oberhalb 450 °C Hartlote [Bra05].

Die zu verbindenden Bauteile sind Metalllegierungen mit den Hauptkomponenten Nickel (Ni) und Chrom (Cr). Als Reaktorwerkstoff wurde ein üblicher Chrom-Nickel-Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4959 ausgewählt, der oft in Reformern verbaut wird. Dieser Werkstoff hat je nach Hersteller auch folgende Bezeichnungen: Nicrofer 3220H (Krupp VDM) oder Incoloy 800HT (Special Metals). Die beiden Hauptbestandteile dieses Stahls sind Nickel mit 32 Gew.-% und Chrom mit 20 Gew.-%. Die Zusammensetzung der Metallschäume ist von der Schaumart abhängig. Bei den Chrom-Nickel-Schäumen der Firma RECEMAT (NC) sind bei einem mittleren Porendurchmesser von 0,5 mm zwischen 30 und 50 % Chrom enthalten. Außerdem beinhaltet der Schaum maximal 8 % Eisen und maximal 2 % Kohlenstoff, der Rest ist Nickel. Der Chrominhalt sinkt mit steigender Porengröße, wobei die Differenz zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Chromgehalt fast konstant 20 % beträgt [Rec05]. Die genaue Zusammensetzung der Schäume mit Aluminiuminhalt (NCA) und mit zusätzlichem Chrominhalt (NCX) wurde von der Herstellerfirma nicht mitgeteilt. Nach einer Konsultation mit der Firma BrazeTec wurden zur Erfüllung der Lötaufgaben zwei Nickelbasislote dieser Firma ausgewählt, mit der Bezeichnung

TN 200 und TN 500.

6.1.2. Durchführung von Lötversuchen

Das Löten der bereits beschriebenen Bauteile wird durchgeführt, indem das sich im Spalt zwischen den Werkstücken befindende Lot zum Schmelzen gebracht wird. Das Lot benetzt dann durch Kapillarkräfte die angrenzenden Poren. Für die Lötversuche wurde zunächst das Lot TN 200 eingesetzt. Dieses Lot hat eine niedrigere Schmelztemperatur als das Lot TN 500. Der Schmelzbereich des Lotes TN 200 liegt zwischen 970 und 1000 °C. Die Löttemperatur soll jedoch mindestens 1040 °C betragen [Bra05a]. Das Löten mithilfe dieses Lotes muss entweder in einer Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum erfolgen, damit eine Bildung von Oxidschichten an den Lötstellen verhindert wird. Ein Einsatz der sonst üblichen Flussmittel kann bei den hohen Temperaturen nicht stattfinden. Ein entsprechender Ofen, der entweder auf den vorgegebenen Unterdruck evakuiert wird oder unter Schutzgasbedingungen arbeitet, steht dem Lehrstuhl leider nicht zur Verfügung. Die Lötversuche konnten durch die freundliche Unterstützung der Mitarbeiter von Prof. Buck am Lehrstuhl der technischen Physik der Universität Duisburg-Essen in dem dort vorhandenen Ofen durchgeführt werden. Der Ofen besteht aus einem Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von ca. 30 mm und einer Länge von ca. 300 mm, das mit einer elektrischen Heizspirale umwickelt und an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist. Die Innentemperatur des Ofens wird mithilfe eines Thermoelements angezeigt und der im Quarzglas herrschende Druck kann an einem Druckaufnehmer der Vakuumpumpe abgelesen werden. Die Heizleistung der Heizspirale wird mithilfe eines Netzteils geregelt. Nach Absprache mit der Firma BrazeTec soll der Unterdruck beim Löten zwischen 10^{-1} bis 10^{-6} mbar betragen.

Vor der Durchführung der Lötversuche mussten die Proben vorbereitet werden. Dazu wurden zwei Metallschäume der Firma RECEMAT mit den Bezeichnungen NC 2733 und NC 4753 ausgewählt, die mit dem Reformerwerkstoff 1.4959 verlötet werden sollten. Der Reformerwerkstoff wurde in Form einer Platte mit einer Dicke von 16 mm von der Firma Krupp VDM bereitgestellt. Aus diesem Muster wurde in der Werkstatt der Universität einerseits ein Plättchen mit den Abmessungen 40 x 16 x 5 mm ausgeschnitten, andererseits wurde daraus ein Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 12 mm, einer Wanddicke von 1,5 mm und einer Länge von 50 mm gefertigt. Der Werkstoff kann problemlos durch spanabhebende Fertigung aber auch

im Prozess des Wasserstrahlschneidens (z. B. Ausschneiden der Plättchen aus dem Muster) bearbeitet werden. Die Metallschäume können, mit gewissen Einschränkungen, wie alle übrigen metallischen Werkstoffe bearbeitet werden. Im Lötversuch sollte einerseits ein Zylinder aus Metallschaum NC 2733 (Durchmesser 9 mm) mit der Innenwand des Röhrchens verbunden werden, andererseits sollte ein rechteckiges Stäbchen (mit den Abmessungen 5 x 9 x 35 mm) aus dem Metallschaum NC 4753 mit der Fläche des Plättchens verlötet werden. Es hat sich herausgestellt, dass Zylinder mit dem erwähnten Durchmesser (Metallschaum NC 2733) und einer Länge von ca. 60 mm durch Drehen herstellbar sind. Die Poren des Schaumes waren nach dem Drehen an der Außenfläche teilweise zugesetzt. Beim Drehen von diesem Metallschaum konnten Zylinderdurchmesser bis ca. 6 mm realisiert werden. Dann wurde die Festigkeit des Drehlings nur noch durch einige wenige, dünne Metallschaumstreben gebildet und das Werkstück brach bei der geringsten weiteren Spanabnahme. Im Verfahren des Wasserstrahlschneidens konnten kleine kreisrunde Stifte mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 10 mm gefertigt werden. Der Wasserstrahl dispergierte ein wenig auf seinem Weg, sodass die Zylinder leicht konisch wurden.

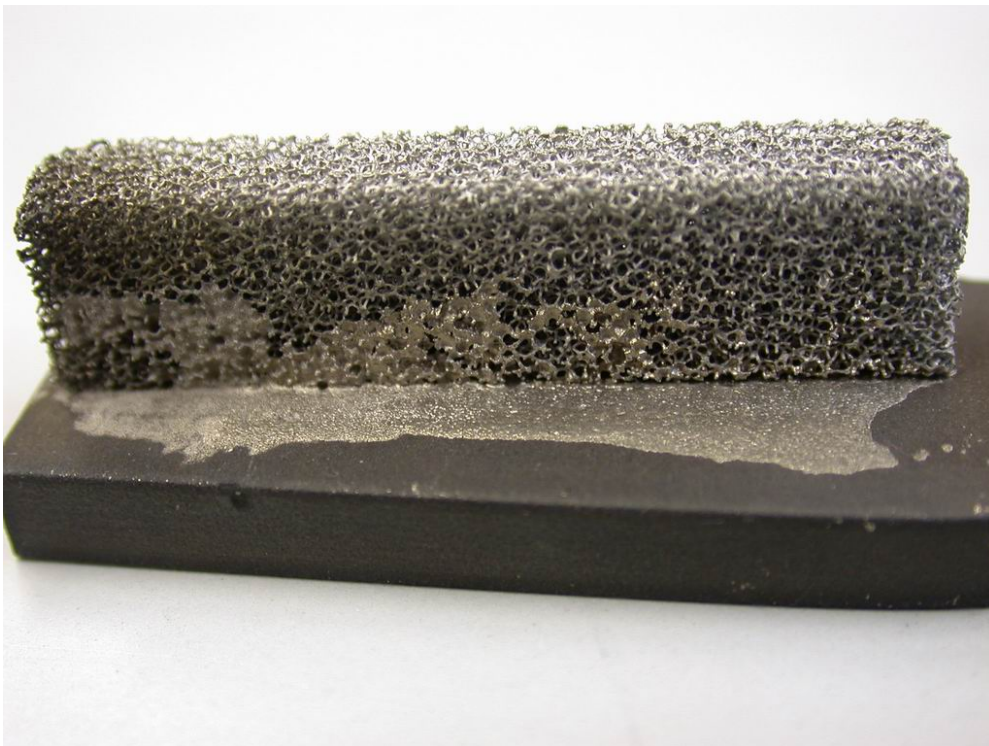
Zur Entfettung wurden die Proben für ca. zwei Stunden in ein Aceton-Bad gelegt. Das Lot TN 200 ist eine Lotsuspension bestehend aus Lotpulver, Lösungsmittel und rheologischen Substanzen [Bra05a]. Nach dem Rühren der Suspension wurde sie mit einem Pinsel auf die Oberfläche des Metallschaumzylinders bzw. des Stahlplättchens dünn aufgetragen. Wenn der Zylinder mit einem leichten Spiel in das Röhrchen vor dem Auftragen der Suspension hineinpasste, so wäre es nur mit einem relativ hohen Kraftaufwand möglich gewesen, den Zylinder nach seiner Benetzung mit dem Lot im Röhrchen zu positionieren. Deswegen musste der Zylinder ein wenig mit einem feinkörnigen Schmirgelleinen vorsichtig abgeschliffen und neu benetzt werden. Das Stäbchen wurde auf das mit Lot benetzte Plättchen gelegt.

Die vorbereiteten Proben wurden in einen Schlitten aus Quarzglas gelegt und in den Ofen geschoben. Nach dem Einschalten der Vakuumpumpe entstand ein Unterdruck von 10^{-1} mbar. Am Netzteil wurde eine Heizleistung von ca. 380 W eingestellt. Nachdem das Lösungsmittel ausgedampft war, erreichte der Druck innerhalb kürzester Zeit den Wert $6,6 \times 10^{-2}$ mbar. Bei einer Temperatur von ca. 580 °C stieg der Druck auf 10^{-1} mbar an. Der Druckanstieg bei dieser Temperatur wurde damit

erklärt, dass der organische Binder vollständig verdampfte. Nach dem Datenblatt [Bra05a] für dieses Lot sollte das allerdings bei niedriger Temperatur (ca. 400 °C) geschehen. Bei ca. 630 W Heizleistung konnte eine Temperatur innerhalb des Quarzrohres von 1060 °C erreicht werden, bei einem Druck von $1,7 \times 10^{-2}$ mbar. Diese Löttemperatur wurde ca. 10 Minuten lang gehalten, um vollständiges Schmelzen des Lotes zu gewährleisten. Danach wurde die Heizleistung ein wenig reduziert, um ein langsames Abkühlen und Erstarren des geschmolzenen Lotes zu erreichen. Bei einer Temperatur von 917 °C wurde die Heizung ausgeschaltet. Der Druck wies dabei einen Wert von 10^{-2} mbar auf. Im geschlossenen Zustand wurde der Ofen mit den Proben ausgekühlt. Nach dem Abkühlen der Proben wurden sie untersucht. Das Röhrchen wurde ans Wassernetz angeschlossen und der angelötete Metallschaum mit strömendem Leitungswasser mit ca. 6 bar beaufschlagt. Der Metallschaum blieb fest an der angelöteten Stelle. Der Metallschaum (NC 4753 mit dem rechteckigen Querschnitt) konnte nicht von dem Plättchen getrennt werden, ohne die Probe zu zerstören. Beide Proben sind auf den folgenden Bildern dargestellt. In Abbildung 38 ist zu erkennen, dass der Schaum dicht an der Rohrwand anliegt. Eine Lötstelle ist kaum zu sehen. Auf dem zweiten Bild (Abb. 39) sind deutlich einige Poren des Metallschaumes zu sehen, die mit dem Lot zugesetzt sind. Das Lot ist durch den Kapillardruck in geschmolzener Form in die relativ kleinen Poren des Schaumes eingedrungen. Die Poren auf der Rückseite des Schaumes blieben jedoch frei, wie in Abbildung 40 zu sehen ist.



**Abbildung 38: Metallschaum NC 2733 verlötet mit dem Rohr ($\phi=12$ mm;
Werkst. Nr. 1.4959)**



**Abbildung 39: Metallschaum NC 4753 verlötet mit dem Plättchen
(40 x 16 x 5 mm; Werkst. Nr. 1.4959); Vorderansicht**

Außerdem kann der Darstellung in der Abbildung 39 entnommen werden, dass in der linken Schaumseite das Lot fast vollständig die Fuge zwischen dem Schaum und dem Plättchen füllt, im Gegensatz zur rechten Seite, wo ein Spalt zu sehen ist. Auf der Rückseite des Schaumes füllt das Lot fast vollständig die Fuge aus (siehe Abb. 40).

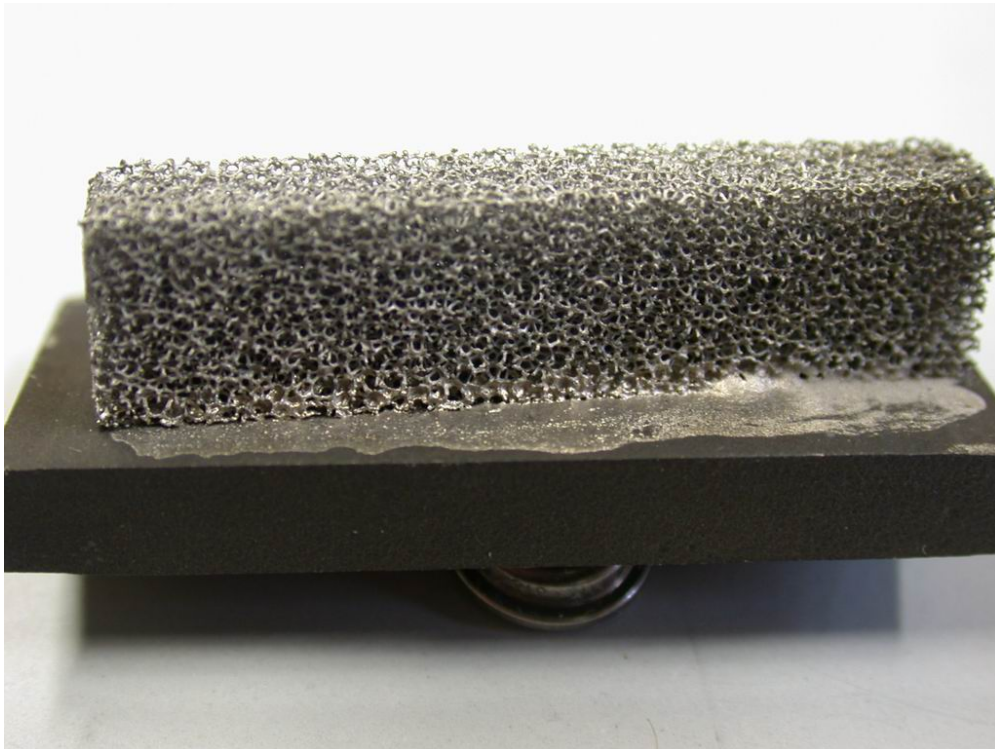


Abbildung 40: Metallschaum NC 4753 verlötet mit dem Plättchen (40 x 16 x 5 mm; Werkst. Nr. 1.4959); Rückansicht.

6.2. Modellierung der Brennstoffzellenanlage zur Bestimmung der Schnittstellengrößen an der Reformerbilanzgrenze

Eine Brennstoffzellenanlage auf der Basis einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMBZ) besteht im Prinzip aus der Brennstoffzelle, dem Kernstück der Anlage und einem Brenngaserzeugungs- sowie einem Brenngasaufbereitungssystem. Das Brenngaserzeugungssystem ist der in diesem Projekt zu bauende, allotherme Dampfreformer. Das Brenngasaufbereitungssystem dient der Reduktion der Konzentration des im Brenngas (Reformat) enthaltenen Kohlenmonoxids (CO), das zur Vergiftung des Brennstoffzellenkatalysators führt.

Die rechnerische Modellierung der Brennstoffzellenanlage ermöglicht die Bestimmung aller Parameter, die zum Betrieb des Reformers als einer aus dem Gesamtsystem entkoppelten Komponente notwendig sind. Diese Parameter sind: Massenströme von Methan (CH_4) und Wasser (H_2O) am Eintritt des Reformers, deren Temperaturen und Druck sowie die Reformierungstemperatur. Die Simulation erfolgte mit dem Ziel eine Wasserstoffleistung von $P_{\text{th,H}_2} = 2500 \text{ W}$ zu erreichen. Außerdem war es notwendig, die Zusammensetzung des Abgases nach der Brennstoffzellenanode zu berechnen, um die Auslegung des zu integrierenden Porenbrenners zu ermöglichen. Die Simulationen wurden für den Betrieb sowohl im Vollast- (2500 W) als auch im Teillastbetrieb (z. B. 300 W) durchgeführt.

Zur Reduktion des Kohlenmonoxids im Reformat können verschiedene, bekannte Verfahrensschritte eingesetzt werden. Dazu zählen CO-Shift, Membrantrennverfahren, Methanisierung von CO, die Druckwechseladsorption oder die selektive Oxidation von CO (SelOx). In den meisten Fällen reicht ein einziges Verfahren nicht aus, um das CO auf die benötigten, sehr geringen Konzentrationen zu reduzieren (hier wird als Grenze 10 ppm angesetzt). Für die erste Stufe der CO-Reduktion wurde das Verfahren des CO-Shiftes gewählt. Nach dem CO-Shift beträgt gewöhnlich die CO-Konzentration 0,5-1 Vol-%. Zur weiteren Reduktion von CO wurde das Verfahren der selektiven Oxidation von CO (SelOx) mit Luftzugabe gewählt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Anodenabgases wurde nicht eine ganze Brennstoffzelle abgebildet, sondern lediglich deren Anode. Dabei wurde ein bestimmter Umsatzgrad des Wasserstoffes (H_2) an der Anode vorgegeben. Das Verhältnis des an der Anode umgesetzten Wasserstoffes zum Gesamtstrom von Wasserstoff wurde mit 0,8 angesetzt. Für die ersten Simulationen wurden hohe Reformierungstemperaturen von $t_{\text{Ref.}} = 800 \text{ °C}$ und ein relativ hohes Wasserdampfverhältnis von $S/C = 4$ gewählt. Im Laufe des Projektes haben sich jedoch die Voraussetzungen für den Betrieb des Reformers ein wenig geändert. So stellte sich bei der Untersuchung der Katalysator kinetik heraus, dass Temperaturen oberhalb von 720 °C nicht sinnvoll erscheinen. Außerdem wurden die besten Ergebnisse bei relativ niedrigen Wasserdampfverhältnissen erzielt. Weiterhin wurde im Rahmen der Optimierung des Wärmemanagements ein weiterer Wärmeübertrager in den Prozess integriert. Aus zeitlichen Gründen wurden die Ergebnisse der bereits durchgeführten,

ersten Simulationen dem Projektpartner LSTM zu Verfügung gestellt. Eine erste Auslegung des Porenbrenners erfolgte zunächst nach diesen Simulationsergebnissen.

Für eine weiterentwickelte Simulation wurden folgende Zielparameter vorgegeben:

- Wasserstoffleistung des Reformats am Reformeraustritt: $P_{th,H_2} = 2500 \text{ W}$;
- Reformierungstemperatur: $t_{Ref.} = 720 \text{ °C}$;
- Reformierungsdruck: $p_{Ref.} = 1,4 \text{ bar}$;
- Wasserdampfverhältnis: $S/C = 3$;
- Luftverhältnis der selektiven Oxidation bezogen auf CO: $\lambda_{SelOx} = 2$;
- Umsatzwirkungsgrad des Wasserstoffs an der Anode der Brennstoffzelle:
 $\eta_{H_2,Anode} = 0,80$;
- Luftverhältnis im Brenner: $\lambda_{Brenner} = 1,5$.

Die Verschaltung der einzelnen Komponenten ist in der Abbildung 41 dargestellt. Die Simulation erfolgte mit der Software ASPEN PLUS. Hierin wurde das Wasser mit Methan vor dem Wärmeübertrager WA3 gemischt (bei ersten Simulationen bereits vor dem Wärmeübertrager WA1). Unter energetischen Aspekten sind die Simulationen äquivalent. Der CO-Shift-Reaktor wurde ohne Kühlung (adiabat mit interner Vorwärmung) ausgeführt.

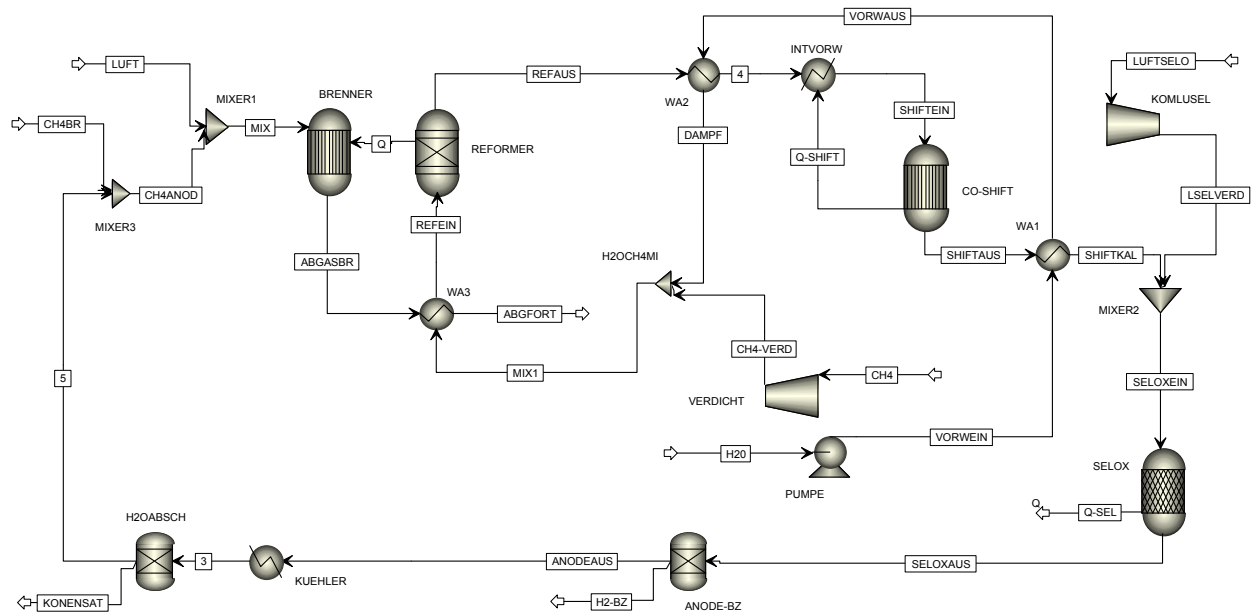


Abbildung 41: Simulation der BZ-Anlage mittels ASPEN PLUS.

Bei Einstellung der oben erwähnten Parameter ergab die Simulation des Volllastbetriebes die in Tabelle 9 aufgeführten Werte.

In der Tabelle 9 sind unter anderem die Zusammensetzung des trockenen Abgases aus der Brennstoffzellenanode, der benötigte Wärmestrom im Reformer und die sich einstellende Wasserstoffleistung aufgelistet.

Mit den Simulationen konnten die Wärmeströme bei den dazugehörigen Temperaturen berechnet und in einem \dot{Q} -t Diagramm dargestellt werden (Abbildung 42). In diesem Diagramm bedeutet die Bezeichnung WA in der Legende einen der drei Wärmeübertrager (s. Abb. 41).

Tabelle 9

Ausgewählte Ergebnisse der Simulation der BZ-Anlage- Volllast				
m_{H_2O} [kg/h]	$t_{Reformer, ein}$ [°C]	$t_{Reformierung}$ [°C]	$t_{Reformer, aus}$ [°C]	$Q_{ReformerBedarf}$ [W]
0,62	700	720	720	648,89
m_{CH_4} [kg/h]	p_{System} [bar]	S/C	$t_{Verbrennung}$ [°C]	$P_{th,H_2,Ref. aus}$ [W]
0,18	1,4	3	1358,87	2512,42
$\eta_{H_2, BZ-Anode}$ [%]	$n_{Anodenabgas}$ [kmol/h]	Gaskomponenten i	$\psi_{i, Anode}$ [kmol/kmol]	$\psi_{i, Reformer}$ [kmol/kmol]
80	0,022	CH ₄	0,028	0,009
		H ₂	0,389	0,551
		CO	1,13E-05	0,092
		CO ₂	0,498	0,069
		N ₂	0,084	0
		O ₂	3,49E-04	0
		Ar	1,01E-03	0
		H ₂ O	0	0,279
		Summe:	1,00	1,00

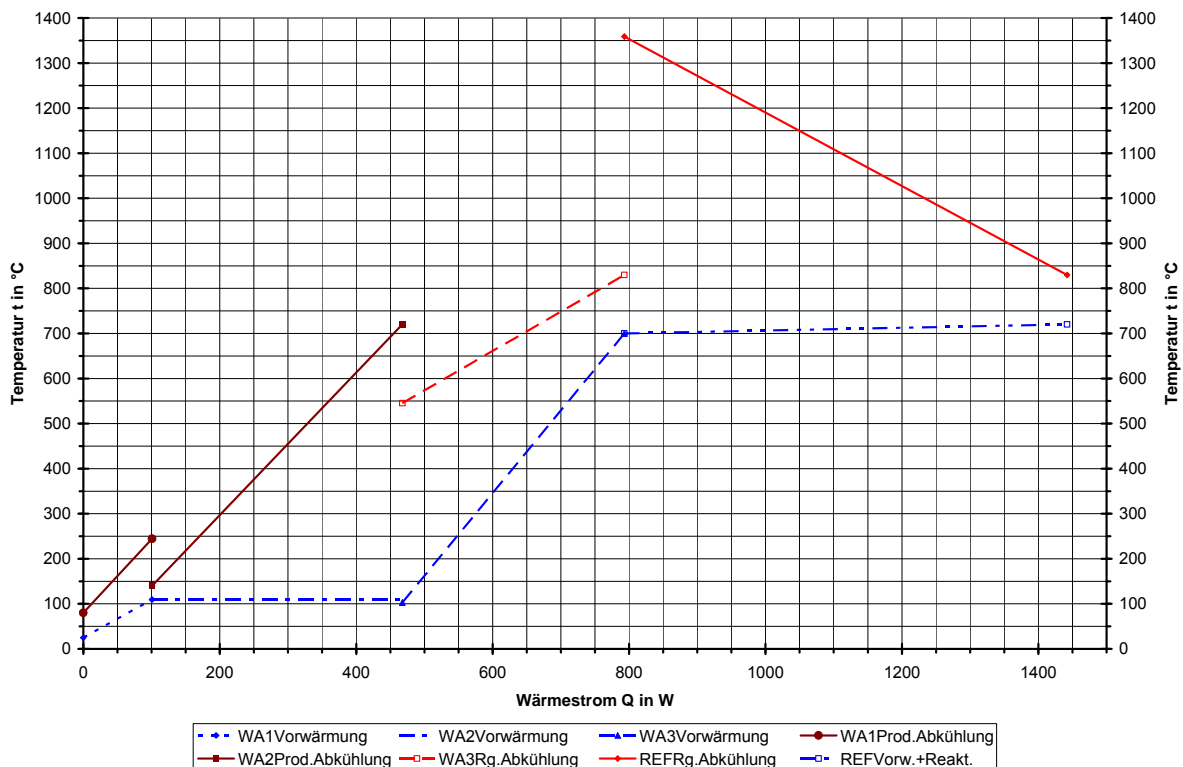
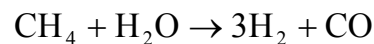


Abbildung 42: Q-t Diagramm $t_{Ref.}=720$ °C; S/C=3; $P_{th,H_2}=2512,42$ W

6.3. Bestimmung des Reaktorvolumens

Zur Bestimmung des Reaktorvolumens wurde ein Berechnungsmodell entwickelt, in dem das Reaktorvolumen in sehr kleine („differenzielle“) Volumina aufgeteilt wurde. Die Größe der einzelnen Volumina wurde mit 5 ml festgelegt. In dem jeweiligen Teilvolumen laufen dann die Reformierungs- und die CO-Shiftreaktion ab. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion die Reformierungsreaktion ist und die CO-Shiftreaktion sich immer im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dabei wird die entsprechende Molenstromzunahme berücksichtigt, weil die Reformierungsreaktion keine äquimolare Reaktion ist. Das Verhältnis des Produktmolenstromes zum Eduktmolenstrom ist gleich 2.



Die Molzunahme ist dann vom Methanumsatz abhängig und kann vereinfacht durch folgende Beziehung ausgedrückt werden:

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{\text{aus}} - \dot{n}_{\text{ein}} = 2 \cdot \Delta \dot{n}_{\text{CH}_4}$$

Hierbei stellt \dot{n} den Molenstrom dar. Der Umsatz von Methan erfolgt nach der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_{\text{CH}_4} = k \cdot (\psi_{\text{CH}_4} - \psi_{\text{CH}_4, \text{EQ}})$$

mit:

- r_{CH_4} - Umsatzgeschwindigkeit von CH_4
- k - Geschwindigkeitskonstante
- ψ - molare Konzentration
- EQ – Gleichgewichtszustand Die Geschwindigkeitskonstante k mit

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

wurde nach dem Ansatz von Arrhenius bestimmt.

mit:

- k_0 - Stoßfaktor;
- EA- Aktivierungsenergie;
- R- universelle Gaskonstante;
- T- Temperatur

Bei bekannten Gleichgewichtskonstanten für die Reformierungs- und die Shiftreaktion lässt sich der Umsatz von Methan in jedem Teilvolumen berechnen. Die Aufsummierung der einzelnen Volumina bis zum Erreichen einer Wasserstoffleistung von ca. 2500 W ergibt somit das Gesamtvolumen des Reaktors. Die Auslegungsrechnungen lassen sich sowohl bei isothermem als auch z. B. bei linearem Temperaturprofil durchführen. Der Reaktor soll als Ringraumreaktor ausgeführt werden. Eine Beispielrechnung mit folgenden Parametern:

- Aktivierungsenergie EA= 129,71 kJ/mol;
- Stoßfaktor k_0 = 1650 kmol/l*s;
- Innendurchmesser des Ringraumreaktors d_i = 60 mm;
- Außendurchmesser des Ringraumreaktors d_a = 80 mm;
- lineares Temperaturprofil im Bereich 700 °C – 712 °C,

führt zu einem Reaktorvolumen von $V_R = 0,24 \text{ dm}^3$ und einer Reaktorlänge von $z = 109,1 \text{ mm}$. Die Berechnungsergebnisse der Wärmeströme entlang des Reaktors gibt das Diagramm in der Abbildung 43 wieder.

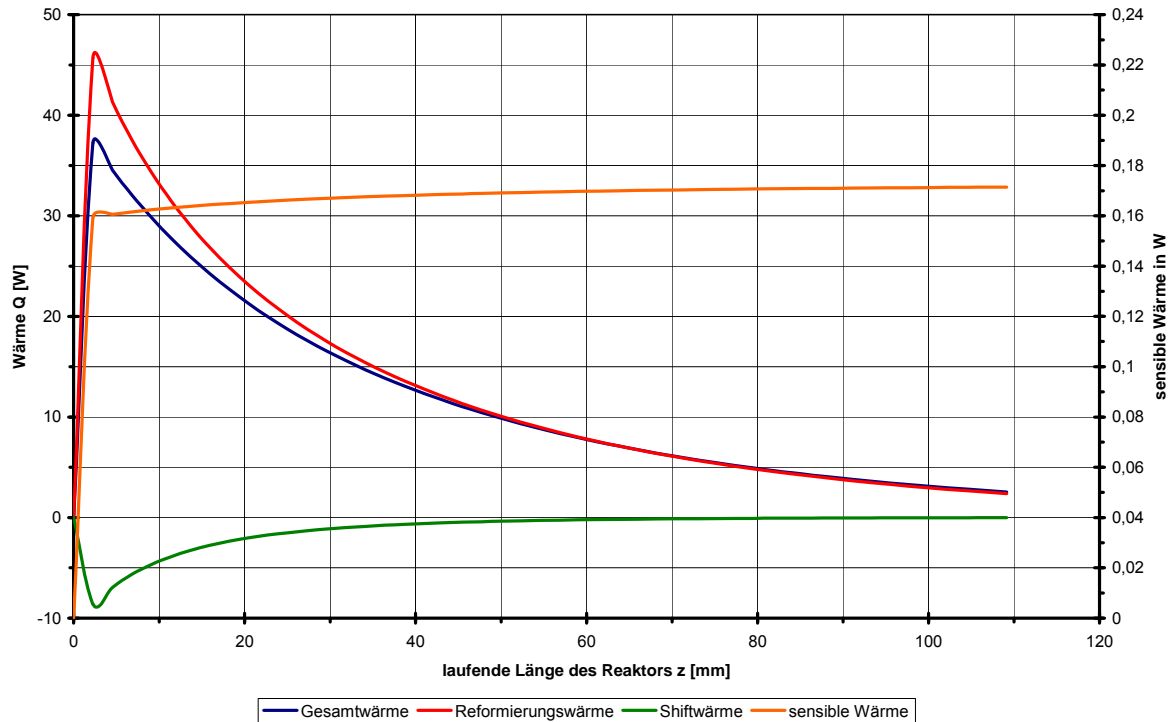


Abbildung 43: Wärmeverteilung entlang des Reformers bei linearem Temperatur-Profil 700-712 °C

Hierin sind die Wärmeströme entlang des Reaktors bei dem vorgegebenen Innen- und Außendurchmesser aufgezeichnet, die sowohl bei der Reformierung als auch zur Temperaturerhöhung des Gasstromes benötigt werden. Der Wärmestrom, der während der exothermen CO-Shift Reaktion entsteht, ist auf der linken Ordinate dargestellt (grüne Kurve). Die sensible Wärme ist aufgrund sehr kleiner Werte auf der zweiten Ordinate dargestellt.

6.4. Berechnung der Wärmeübertrager

Zur Abkühlung des Reformates von ca. 720 °C auf die Temperatur der CO-Shiftstufe von ca. 140 °C (anschließende, adiabate Temperaturerhöhung innerhalb des Reaktors der Shiftstufe) muss ein Wärmeübertrager (hier die Bezeichnung WA2) verwendet werden. Zur Abkühlung des Reformates sollte in diesem Fall Wasser verwendet werden, das dabei fast vollständig verdampfen und nach dem Wärmeübertrager mit Methan vermischt werden sollte. Dieser Wärmeübertrager sollte als eine Rohrwendel ausgeführt werden, mit Wasserströmung innerhalb und Reformatströmung außerhalb der Rohrwendel im Gegenstromprinzip. Die Auslegung der Rohrwendel erfolgte nach:

$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot A_i} + \frac{\ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{2 \cdot \lambda_{\text{Wand}} \cdot \pi \cdot L} + \frac{1}{\alpha_{\text{Reformat}} \cdot A_a}$$

mit:

- k – Wärmedurchgangskoeffizient;
- $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ – Wärmeübergangskoeffizient von Wasser;
- α_{Reformat} – Wärmeübergangskoeffizient von Reformat;
- A – Wärmeübertragungsfläche (i – innen; a – außen);
- λ_{Wand} – Wärmeleitfähigkeit der Wand;
- L – Länge der Rohrwendel;
- d – Durchmesser (i – innen; a – außen).

Die Wärmeübergangskoeffizienten für Wasser und für Reformat konnten über bekannte Beziehungen für Nusselt-Zahlen aus der Literatur bestimmt werden:

Hierin sind Re und Pr die Reynolds- und Prandtl-Zahlen der jeweiligen Stoffströme. D_S ist der mittlere Windungsdurchmesser.

$$Nu_{\text{H}_2\text{O}} = \left(3,66 + 0,08 \cdot \left(1 + 0,8 \cdot \left(\frac{d_i}{D_S} \right)^{0,9} \right) \cdot Re_{\text{Wasser}}^m \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \right) \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_{\text{Wand}}} \right)^{0,14}$$

$$Nu_{\text{Reformat}} = 0,6 \cdot Re_{\text{Reformat}}^{0,5} \cdot Pr^{0,31}$$

Die Berechnung ergab für eine Wendel aus einem Rohr mit 6 mm Außen- und 4 mm Innendurchmesser, einem Wendeldurchmesser (D_W) von 110 mm und einem Rohrabstand von 10 mm einen Wärmedurchgangskoeffizienten von $k = 36,6 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$, eine Länge der Rohrwendel von $L = 2,72$ m und 8 Windungen der Wendel.

Ein zweiter Wärmeübertrager (Bezeichnung WA3) wird benötigt, um das Brenner-

abgas abzukühlen und das Wasserdampf-Methan-Gemisch zu erhitzen. Hierfür wurden zwei Konzepte erstellt und zwar ebenfalls gewendelte Rohre. Ein Wärmeübertrager wurde als konische Wendel ausgeführt (s. Abbildung 44) und der andere als Spirale (s. Abbildung 45).



Abb. 44: Konische Wendel



Abb. 45: WA3 in Form einer Spirale

In beiden Wärmeübertragern strömen die Edukte innerhalb der Rohre und das Brennerabgas umströmt sie. Aufgrund fehlender Berechnungsmodelle für diese Apparate wurden ihre Wärmeübertragungseigenschaften in einem Versuchsstand mit einem herkömmlichen Flammenbrenner untersucht. Hierbei wurde flüssiges Wasser in die Wärmeübertrager eingeleitet. Dabei konnte eine Untersuchung der bei der Verdampfung von Flüssigkeiten entstehenden Instabilitäten der Strömung durchgeführt werden. Zur Reduzierung der Druck- und damit auch der Massenstromschwankungen wurden zwei Lösungen vorgeschlagen:

- Einsatz von 20 ppi Metallschaum (NC 1723) vor dem Verdampfer,
- Reduktion des Strömungsquerschnittes vor dem Eintritt in den Brennerraum. Hierbei wurde der Durchmesser von $\phi = 6$ mm auf $\phi = 1,5$ mm verringert.

Damit sollte der Druckverlust im Eintritt erhöht werden, was zur Stabilisierung der Strömung führen sollte. Der Einsatz des Metallschaums führte nicht zu Minderung der Strömungsschwankungen. Das lag unter anderem an der geringen Strömungsgeschwindigkeit des Wassers bei dem Rohrquerschnitt der Wärmeübertrager. Ein Massenstrom von 0,62 kg/h flüssigen Wassers (s. Tabelle 9) ergibt eine Strömungs-

geschwindigkeit von ca. 1,4 cm/s. Deswegen wurde der Leitungsquerschnitt verringert. Danach war bei verschiedenen Volumenströmen (0,4-1,0 l/h) eine Reduzierung der Druckschwankungen festzustellen.

6.5. Entwurf des Reformersprototyps

Der Reformerprototyp wurde aufgrund der reaktionskinetischen Berechnungen entworfen, die oben erläutert wurden. Dabei wurde das Reaktionsvolumen zu $V_R=0,21$ Liter bestimmt. Die Reformierungs-Reaktion sollte im Ringraum erfolgen, also im Spaltraum von zwei konzentrischen Rohren. Im Leerraum des inneren Rohres sollte der Porenbrenner positioniert werden. Um das Reaktionsvolumen zu realisieren, wurden Rohre mit den entsprechenden Durchmessern 52x1 mm und 94x2 mm gefertigt. Die entsprechende Höhe des Reaktionsraumes wurde zu 50 mm berechnet. Für die Gestaltung eines Abschnittsreaktors mit gestufter Wasserdampfzugabe wurde das Katalysatorvolumen von 0,21 Litern gesplittet, indem 10 beschichtete Metallschaumscheiben mit einer Dicke von jeweils 5 mm übereinander angeordnet wurden. Diese wurden in 5 Gruppen mit je 2 Scheiben und in einem Abstand von jeweils 10 mm in den Reaktorraum eingelassen. In der Abbildung 46 ist die Anordnung der Metallschaumscheiben gezeigt. Der Reaktor setzte sich aus einem Verteilungssystem, dem Reaktionsraum und einem Sammelsystem zusammen. Zum Bau des Reaktors wurde ein hitzebeständiger Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4841 gewählt. Das Verteilungssystem war aus zwei Lochscheiben mit unterschiedlich großen Bohrungen aufgebaut und diente zur gleichmäßigen Verteilung des Gasgemisches im Reaktionsraum. Die erste Lochscheibe enthielt acht gleichmäßig verteilte Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 0,7 mm. Die zweite Lochscheibe hatte dagegen 36 Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 0,5 mm. Dabei erfolgte die Eduktzuführung zur optimalen Gasdurchmischung tangential vor der ersten Lochscheibe. Die Einzelkomponenten wurden mit den Reaktorwänden verschweißt. Die Metallschaumscheiben wurden im Reaktionsraum mit der Wand des Innenrohres verlötet. Das Sammelsystem bestand aus einer Lochscheibe, die sich direkt nach dem Gasaustritt aus dem Reaktionsraum befand und die 36 gleichmäßig verteilte Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 1,0 mm aufwies. Das Sammelsystem diente der Zusammenführung des Reformates aus dem Ringraum und dessen anschließender Abführung zum Abgassystem. Das

Sammelsystem wurde ebenfalls durch Verschweißen an der Reaktorwand integriert.

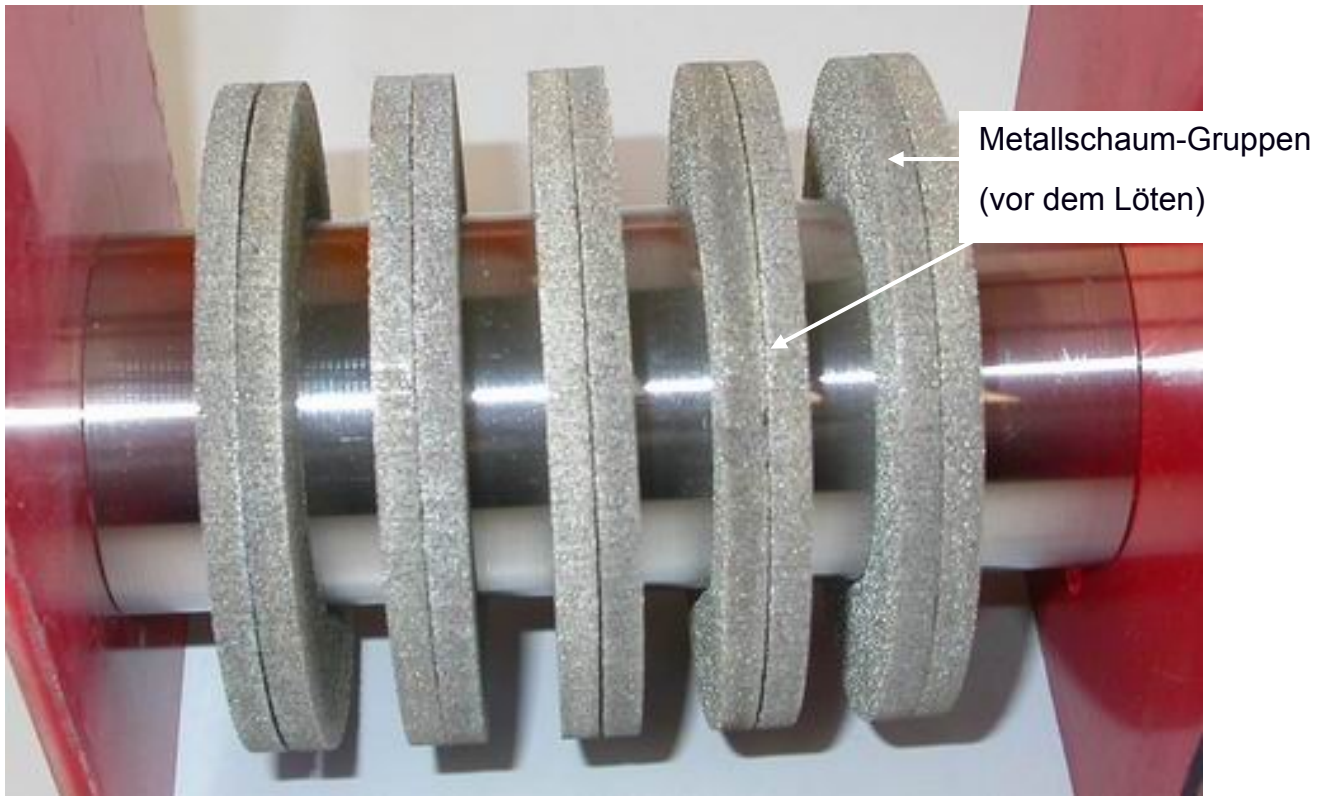


Abbildung 46: Anordnung der Metallschaumscheiben

Der Bau des Reaktors war mit einigen fertigungstechnischen Problemen verbunden. Beim Lötén der Metallschäume mit der Rohrwand entstanden punktuelle Metallschaumfehlstellen (siehe Abbildung 47) am Umfang des Innenrohres. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Fehlstellen innerhalb einer Metallschaumgruppe nicht an beiden Metallschäumen deckungsgleich auftraten. Eine Bypass-Strömung konnte deswegen ausgeschlossen werden und der Metallschaum-Verbund wurde eingesetzt.

Das Schweißen der übrigen Reaktorkomponenten führte trotz größter Sorgfalt und der Verwendung eines Zusatzwerkstoffes zur Rissbildung entlang der Schweißnähte (siehe Abbildung 48). Die durch die Rissbildung entstandenen Leckagestellen konnten mithilfe eines Helium-Lecksuchgerätes identifiziert werden. Sie wurden daraufhin mit gleicher Lötépaste, mit welcher die Metallschäume gelötét wurden, benetzt und im Vakuumofen zugelötét. Danach konnten keine Undichtigkeiten mehr nachgewiesen werden.



Abbildung 47: Fehlstellen des Metallschaumes nach dem Löten

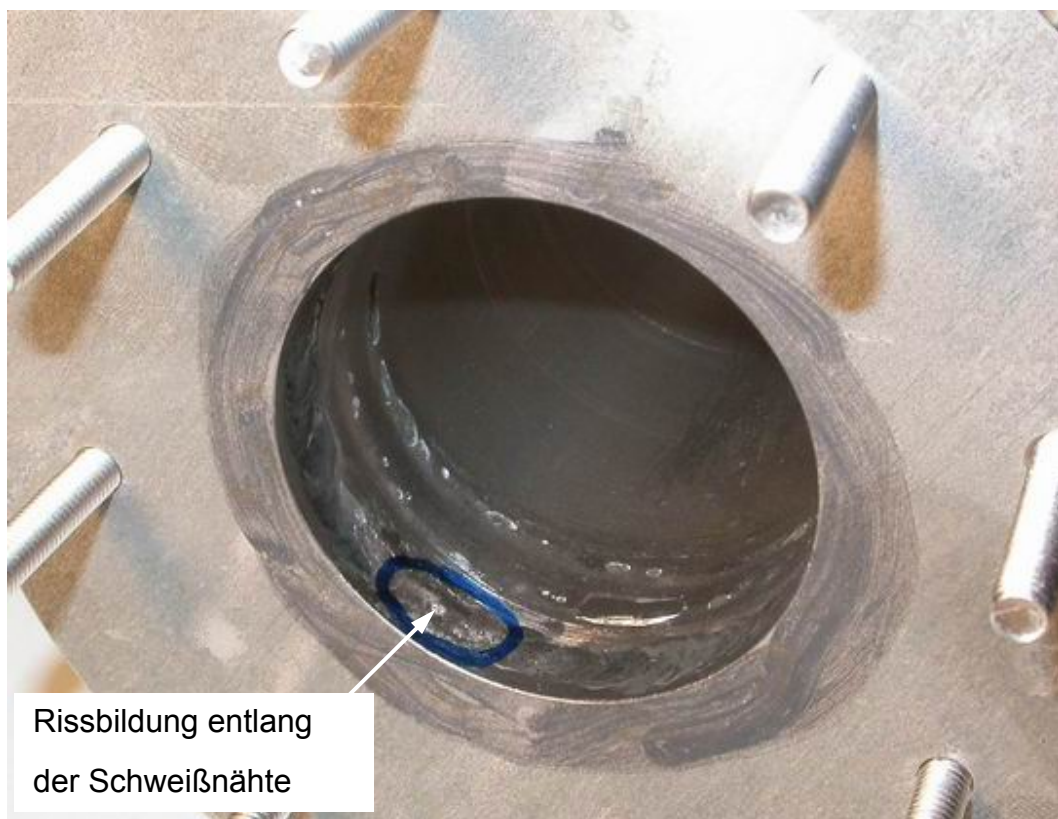


Abbildung 48: Rissbildung nach dem Schweißen

6.5.1. Aufbau des Versuchsstandes

Der zur Versuchsdurchführung verwendete Teststand setzte sich aus zwei Teilsystemen zusammen. Das erste Teilsystem wurde freundlicherweise vom Institut IUTA e. V. an TEE ausgeliehen. Es diente bei IUTA zur Durchführung der Versuche zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der Metallschäume. In Abbildung 49 ist der Aufbau des Versuchsstandes dargestellt.

Folgende Bestandteile des Teststandes wurden vom Institut IUTA e. V. bereitgestellt:

- Massenstromregler für die Zuführung von Methan und Wasser zum Reformer
- Verdampfer
- Gaskühler
- Module zur Steuerung und Messung

Das zweite Teilsystem wurde vom Lehrstuhl TEE konzipiert und gebaut. Es beinhaltete folgende Komponenten:

- Gasmischstation
 - Erdgas- und Luftversorgung des Brenners
 - Anoden-Offgas- und Luftversorgung des Brenners
- Sicherheitsorgane
 - Überdruck- und Temperaturüberwachung
 - CO- und H₂-Überwachung
- Abgassystem mit Gasanalytik
- Messsystem zur Erfassung der thermodynamischen Größen des Reformers

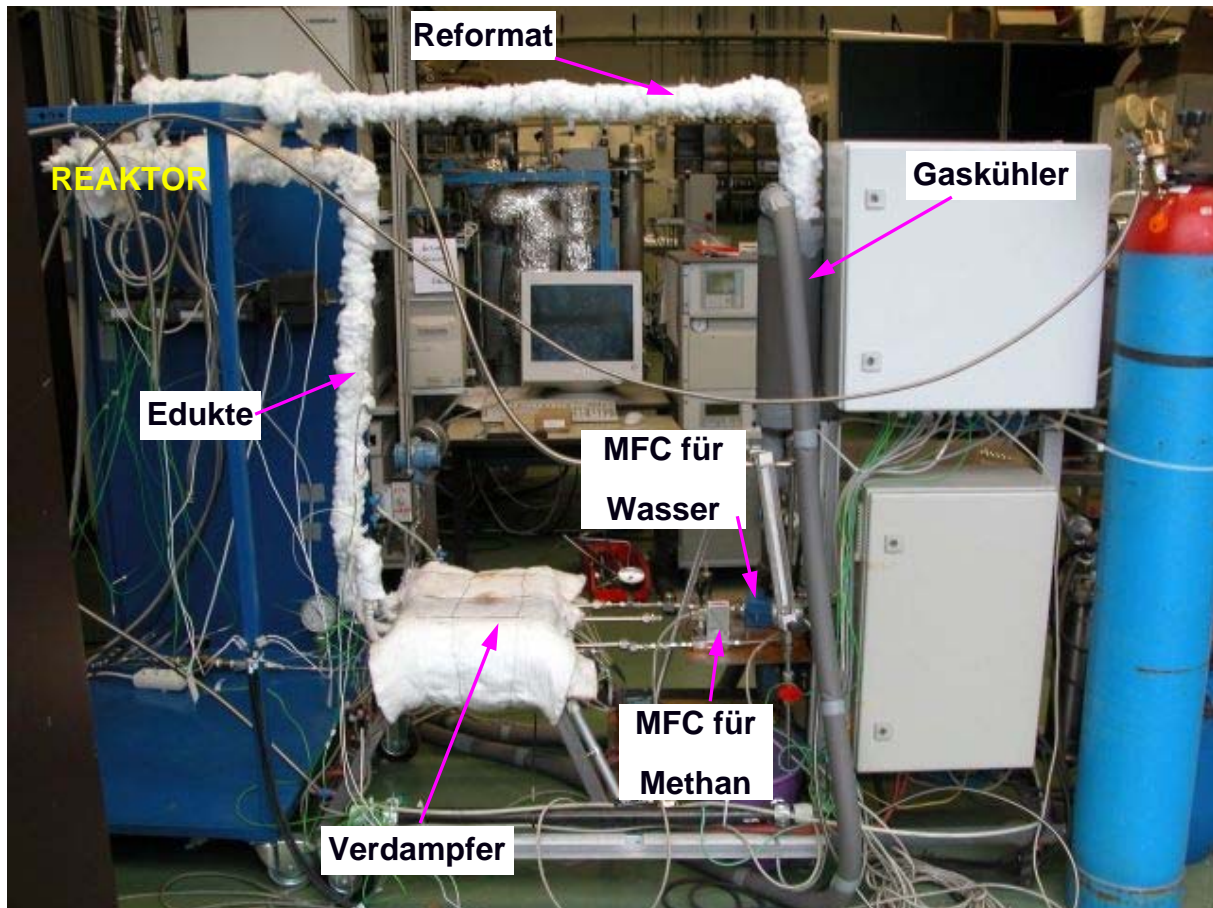


Abbildung 49: Aufbau des Versuchsstandes

Das Wasser und das Methan wurden jeweils über einen Massenstromregler (MFC: Mass Flow Controller) separat einem Verdampfer zugeführt. In dem Verdampfer wurden mit Hilfe von Heizpatronen das Wasser und das Methan erhitzt. Hinter dem Verdampfer wurde der Wasserdampf mit Methan gemischt und gemeinsam dem Reaktor zugeführt, wobei diese Leitung mit Heizbändern ausgestattet war. Sie dienten zur weiteren Erwärmung des Gasgemisches. Nach dem Reaktor wurde das Reformat zum Gaskühler geleitet. Nach der Kühlung gelangte das Reformat in die Gasanalysegeräte. Zur Gasanalyse wurden der Gaschromatograf (GC) HP 6890 und ein Infrarotspektrometer ULTRAMAT 23 verwendet. Es kamen zwei unterschiedliche Gasanalysegeräte zum Einsatz, da der Gaschromatograf zwar alle beteiligten Gase identifizieren und deren Konzentration messen kann, jedoch nur mit einer Analysedauer von ungefähr 9 Minuten nach Probeentnahme. Das GC informiert also nicht über die aktuellen Konzentrationen. Das Infrarotspektrometer Ultramat 23 zur Online-Bestimmung von CO kann die Kohlenmonoxidkonzentration in Intervallen von einer Sekunde oder weniger angeben. Es wurde zusätzlich eingesetzt, um den Nachweis eines stationären Zustandes erbringen zu können.

An bestimmten Stellen des Reaktors wurden Röhren für die Thermoelemente angeschweißt. Wie in Abbildung 50 zu sehen, wurden die Temperaturen am Eintritt der Edukte, am Austritt des Reformats, am Brennerabgas-Austritt und direkt über dem Porenkörper gemessen. Außerdem wurde am Reformereintritt und -austritt der Druck aufgenommen.

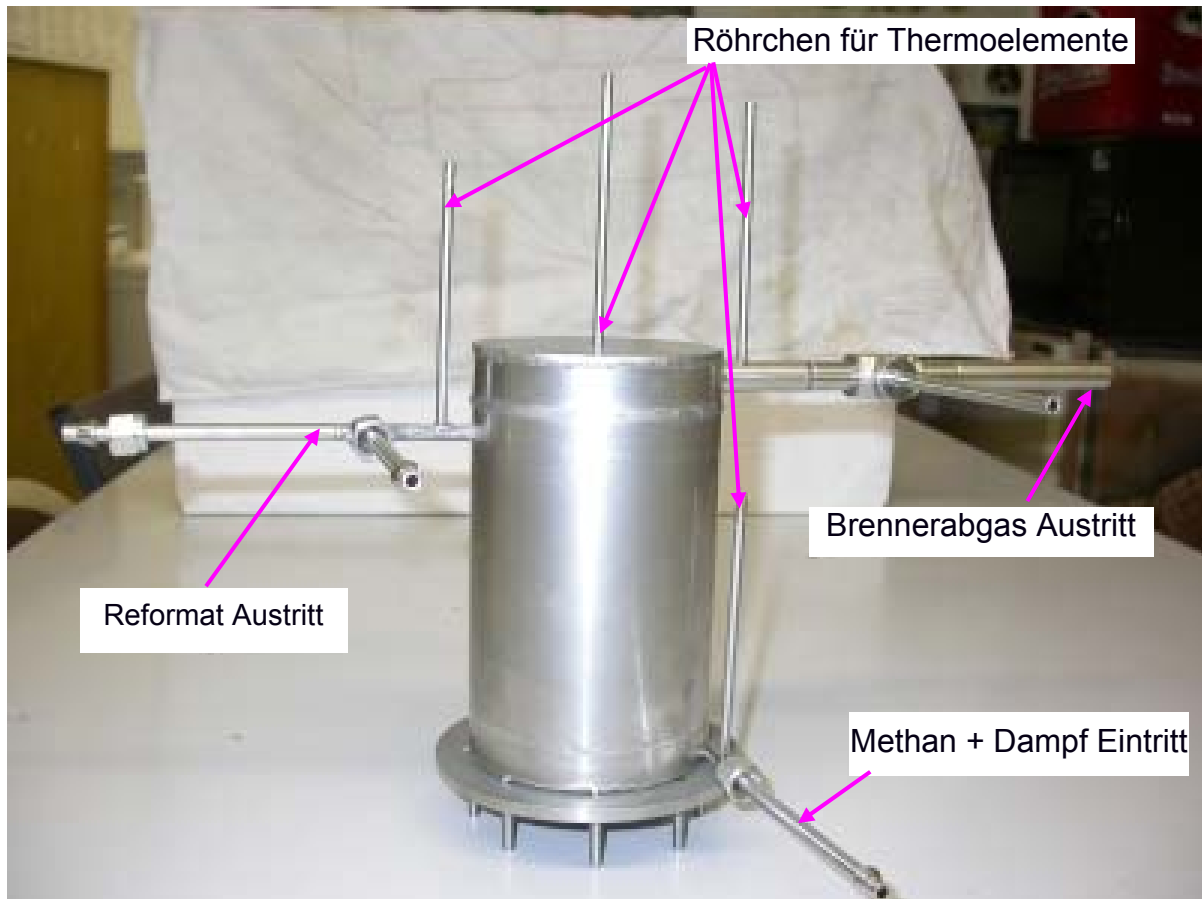


Abbildung 50: Temperaturmesspunkte am Reaktor

6.5.2. Einbau und Inbetriebnahme des Porenbrenners mit Unterstützung des Lehrstuhls LSTM

Der von dem Lehrstuhl LSTM zur Verfügung gestellte Porenbrenner wurde zunächst mit Unterstützung eines Mitarbeiters des Lehrstuhls LSTM getestet. In Abbildung 51 ist der Porenbrenner vor dem Einbau in den Reformer dargestellt.

Die Inbetriebnahme des Brenners erfolgte zuerst außerhalb des Reformers mit Erdgas. Danach wurde der Porenbrenner in den Reaktor eingebaut. Die Abbildung 52 zeigt eine Ansicht des Reformers mit integriertem Porenbrenner.

Der Porenbrenner wurde mit Erdgas gezündet und betrieben. Die ersten Tests

bezüglich der Zündung, der Lastwechsel und der Abschaltung wurden gemeinsam mit dem LSTM durchgeführt.

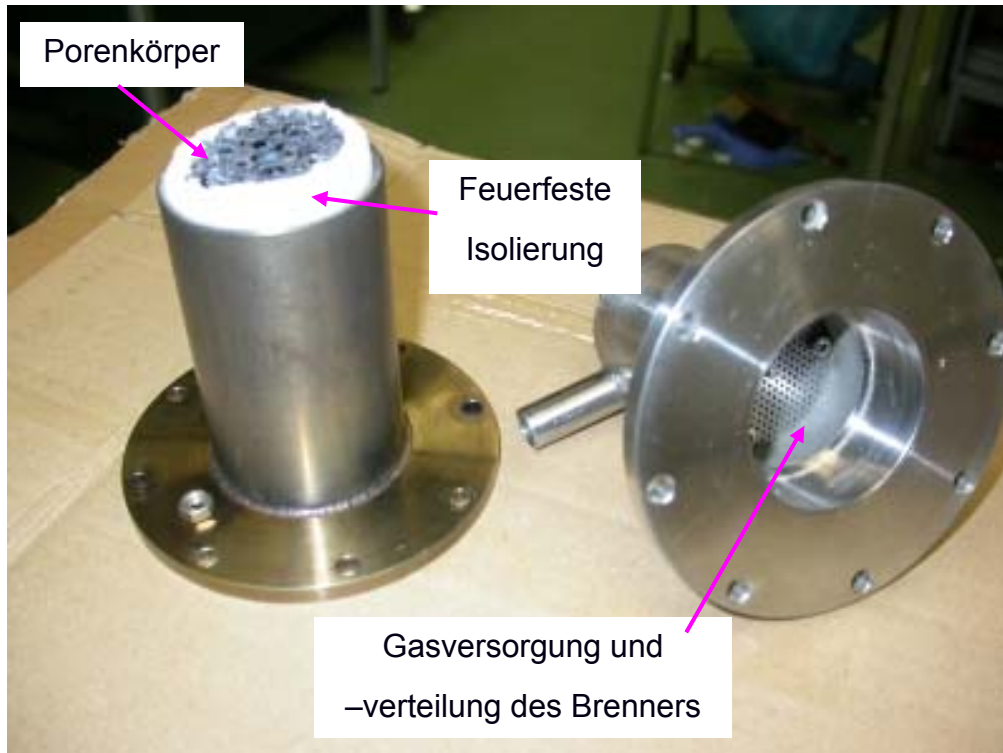


Abbildung 51: Porenbrenner

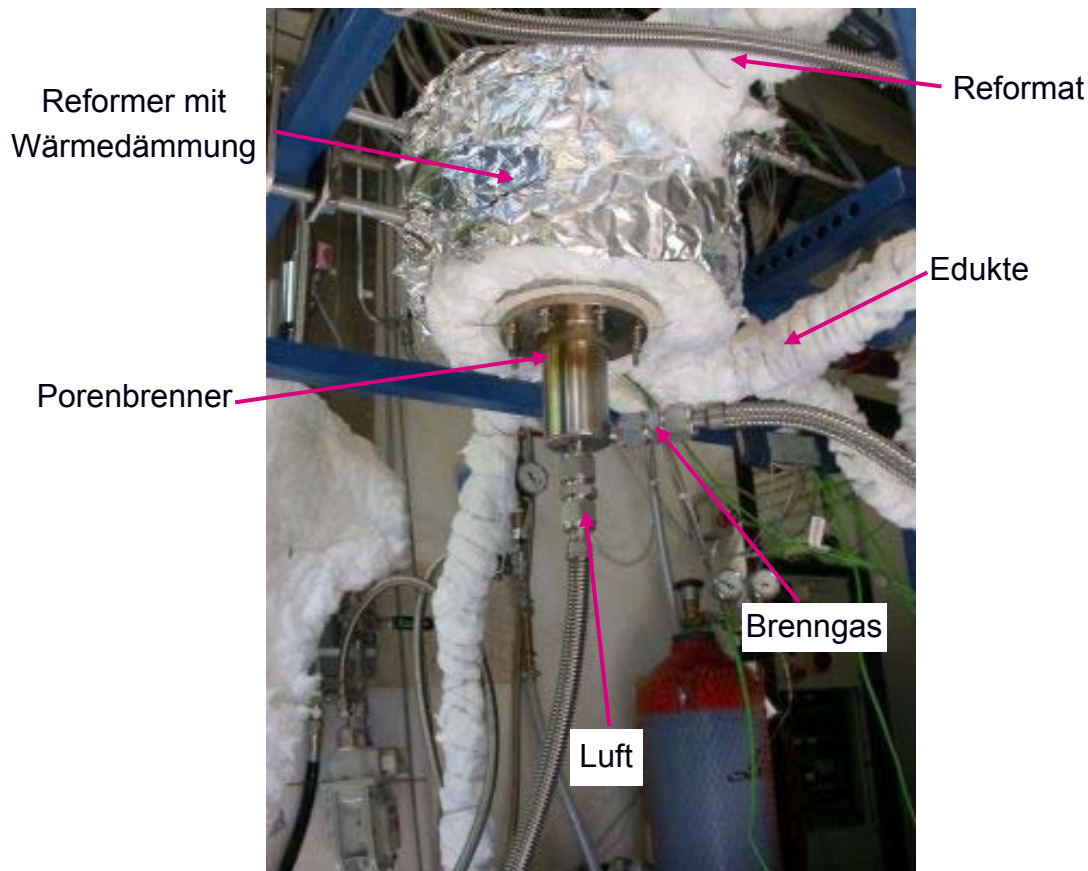


Abbildung 52: Reformer mit integriertem Porenbrenner

6.5.3. Durchführung der Versuche

Bei den Versuchen wurde der Porenbrenner mit Erdgas als Brenngas mit einem Volumenstrom von $0,12 \text{ m}^3/\text{h}$ und Luft mit einem Volumenstrom von $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einer Luftzahl (λ) von 1,2 gezündet und betrieben. Am Eintritt des Reaktors betrug der Massenstrom für Wasser 620 g/h und der Volumenstrom für Methan 260 l/h bei einem S/C-Verhältnis von 3. Die Temperatur am Eintritt wurde auf ca. $330\text{-}340 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Aus Abbildung 53 gehen die Konzentration von CO und die Zusammensetzung des Reformates am Austritt des Reaktors hervor, gemessen bei verschiedenen Zeitabständen.

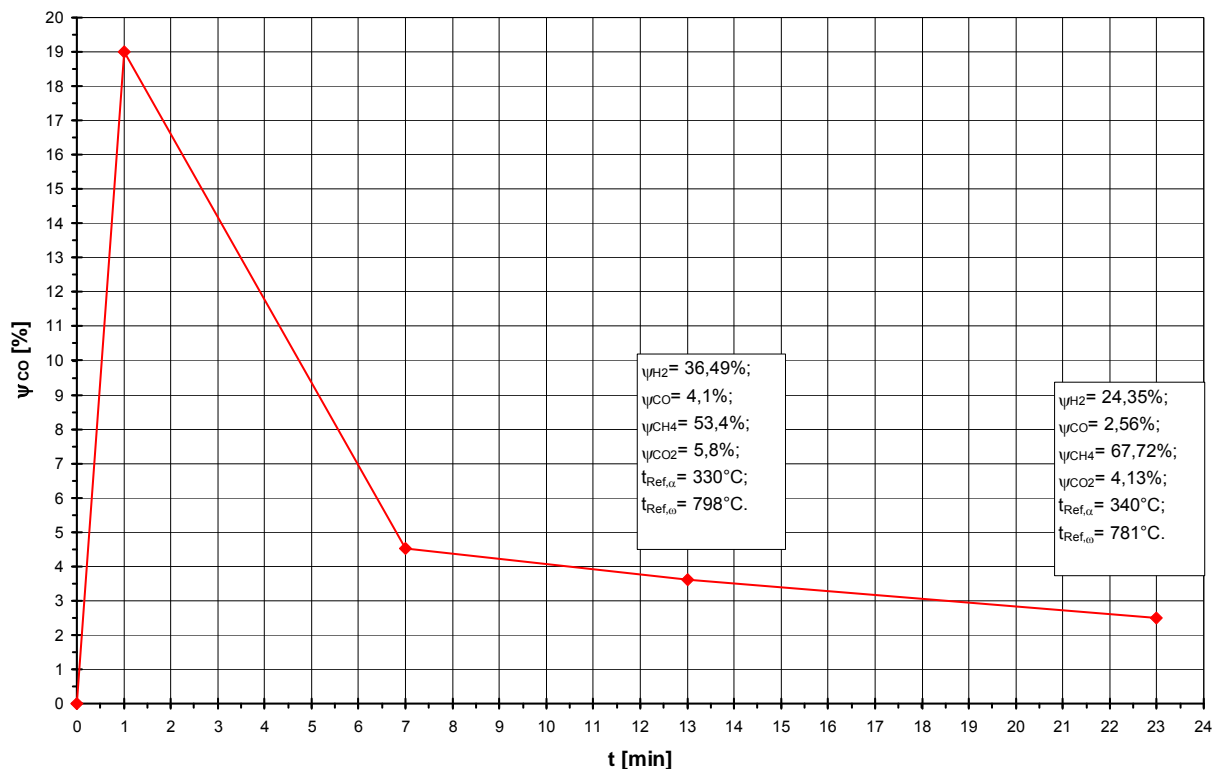


Abbildung 53: Konzentrationen der Gaskomponenten im Reformat

Die rote Linie in der Abbildung 53 kennzeichnet die CO-Konzentration gemessen mit dem Infrarotspektrometer Ultramat 23. Nachdem sich die CO-Konzentration einigermaßen stabilisierte, wurde bei den letzten beiden Messungen in der 13. und 23. Minute zusätzlich die Reformatzusammensetzung mithilfe des GC bestimmt. Es stellte sich heraus, dass der CH_4 -Umsatz und die H_2 -Konzentration im Produktgas von unter 40 Vol.-% nicht dem angestrebten Wert von ca. 78 Vol.-% (erreicht im Testreaktor bei IUTA e. V.) entsprach.

6.5.4. Maßnahmen zur Verbesserung des Methanumsatzes

Zur Verbesserung des Methanumsatzes wurden zusätzliche Heizbänder in die Vorwärmstrecke eingebaut. Dadurch wurde die Eintrittstemperatur des Gasgemisches bis auf 520 °C erhöht. Dies führte allerdings nicht zu einer nennenswerten Steigerung des Methanumsatzes.

Zusätzlich wurde das S/C-Verhältnis von drei auf vier erhöht, was ebenfalls zu keiner bedeutsamen Verbesserung führte.

Daraufhin wurde die Raumgeschwindigkeit durch Verringerung der Eduktströme bei gleichbleibendem S/C-Verhältnis von 12050 h^{-1} auf 6075 h^{-1} reduziert. Der Massenstrom für Wasser wurde dafür von 620 g/h auf 300 g/h und der Volumenstrom für Methan von 260 l/h auf $124,4 \text{ l/h}$ reduziert. Mit Unterstützung vom Institut IUTA e. V. und unter Verwendung eines Online-Gasanalysegerätes, das von dem Institut zur Verfügung gestellt wurde, wurde erneut eine Gasanalyse durchgeführt. In Abbildung 54 sind die Produktgaskonzentrationen im Vergleich zu den Werten dargestellt, die im Testreaktor des IUTA erreicht wurden.

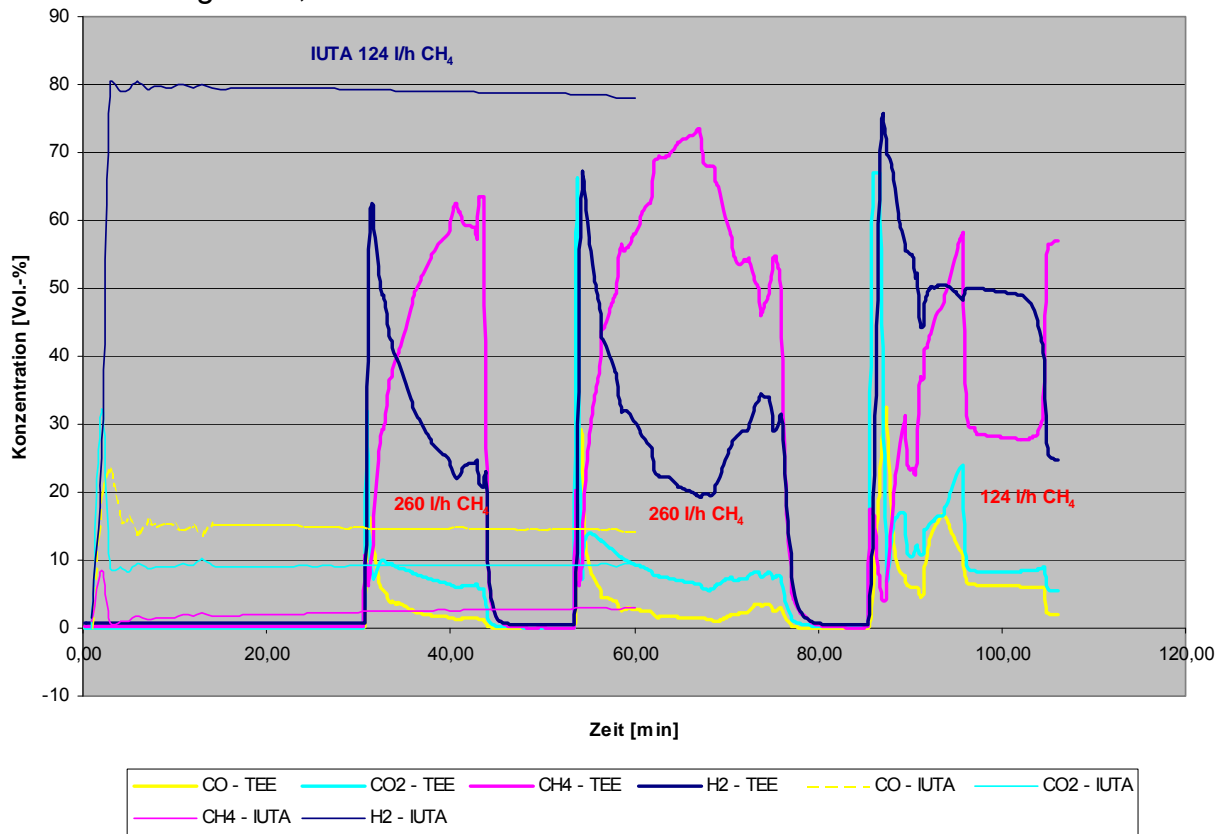
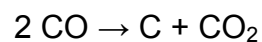


Abbildung 54: Produktgaskonzentrationen im Testreaktor (IUTA) und im Reformerprototyp (TEE)

Aus Abbildung 54 ist ersichtlich, dass H_2 -Konzentrationen von ca. 63 bis 75 Vol.-% im Produktgas erreicht wurden und dass diese anschließend wieder schnell abgesunken sind. Wie in der Abbildung dargestellt, wurden 3 Messungen durchgeführt. Die ersten beiden Messungen wurden bei einer Raumgeschwindigkeit von $R=12050 \text{ h}^{-1}$ durchgeführt. Bei der letzten Messung wurde die Raumgeschwindigkeit auf $R=6075 \text{ h}^{-1}$ reduziert. Dem Diagramm kann entnommen werden, dass bei der letzten Messung die H_2 -Konzentration auf etwa 50 Vol.-% nach Beginn der Messung gesunken ist und nicht etwa auf 25 Vol.-%, wie es bei den höheren Raumgeschwindigkeiten der Fall war. Das war noch nicht zufriedenstellend,

aber es ließ sich absehen, dass das Verbesserungspotenzial in der Reduzierung der Raumgeschwindigkeit zu erwarten war. Zwischen den einzelnen Messungen wurde Luft in den Reaktor eingeleitet. Damit sollte nach Erfahrung des IUTA e. V. die Aktivität des Katalysators verbessert werden. Hierbei wurde beobachtet, dass obwohl kein Methan durch den Reaktor strömte, das CO-Messgerät noch eine Weile CO in der aus dem Reaktor ausströmenden Luft anzeigte. Anscheinend lagert sich während des Testbetriebes der Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators an und deaktiviert ihn. Zur Verbesserung der Aktivität des Katalysators bzw. zur Verhinderung von dessen Deaktivierung wurden zwei Maßnahmen vorgeschlagen. Zur Steigerung der Katalysator-Aktivität wurde er mit Wasserstoff reduziert. Dies hatte im Verlauf der weiteren Messungen allerdings keine Änderung zur Folge.

Daraufhin wurde zum Eduktstrom Kohlendioxid mit einem Volumenstrom von 70 l/h beigemischt. Anschließend wurde die eventuelle Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator nach der Boudouard-Reaktion



überprüft. Sollte nach diesem Kohlenstoffbildungs-Mechanismus der Katalysator deaktivieren, dann müsste durch Zugabe von CO_2 das Gleichgewicht in Richtung der linken Seite der Reaktion verschoben werden und kein Kohlenstoff entstehen. Auch diese Maßnahme führte nicht zu einem erkennbaren Erfolg.

6.5.5. Betrieb des Porenbrenners mit simuliertem Anoden-Offgas

Der Porenbrenner wurde mit simuliertem Anoden-Offgas betrieben, dessen Zusammensetzung in Tabelle 10 dargestellt ist. Diese Zusammensetzung des Anoden-Offgases wurde im Rahmen der thermodynamischen Bilanzierung der Gesamtanlage zu einem früheren Zeitpunkt des Projektes berechnet.

Tabelle 10

Abgaszusammensetzung	H₂	32,3 Vol.-%	0,192 m ³ /h
	CH₄	13,7 Vol.-%	0,081 m ³ /h
	CO₂	42,6 Vol.-%	0,253 m ³ /h
	N₂	11,4 Vol.-%	0,068 m ³ /h

Im Porenbrenner-Betrieb mit Anoden-Offgas wurde der Reformer nicht mit Methan-Dampf-Gemisch betrieben sondern es strömte Luft durch den Reaktor, der ihn dabei kühlte. Um den Brenner beurteilen zu können, wurde er anhand gemessener Temperaturen im Erdgas- und im Anoden-Offgas Betrieb verglichen. In Tabelle 11 sind die Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 11

	Anoden-Offgas [°C]	Erdgas [°C]
Eintritt der Luft (in den Reaktor)	200	234
Austritt der Luft (aus dem Reaktor)	775	743
Austritt des Brennerabgases	964	983
Innerhalb des Brennerraums	915	1003

Die Temperaturen (Tabelle 11) weichen nicht allzu stark voneinander ab. Die Temperatur des Brennerraums ist bei Erdgasbetrieb allerdings wesentlich höher. Damit wurde die Funktion des Porenbrenners im Anoden-Offgas Modus nachgewiesen. Beim Betrieb des Porenbrenners mit Anoden-Offgas wurde Luft mit einem Volumenstrom von 1,475 m³/h bei einer Luftzahl (λ) von 1,2 zugeführt.

6.5.6. Analyse des Reaktors nach den Versuchen

Wie in Abbildung 55 ersichtlich, ist eine Ablösung der ersten Metallschaumscheibe von der Reaktorinnenwand und eine Verfärbung des Metallschaumes aufgetreten. An den übrigen Scheiben sind keine Ablösungserscheinungen von der Reaktorinnenwand aufgetreten. Sie weisen einen homogenen, schwarzen Anlauf des Metall-

schaumes auf (Abbildung 56).

Eine mikroskopische Analyse der Metallschaumscheiben ist in den Abbildungen 57 und 58 dargestellt.

Im ersten Bild ist eine Metallschaumscheibe vor dem Einsatz im Reaktor abgebildet, im zweiten ist die erste Metallschaumscheibe am Eintritt der Edukte nach den Versuchen wiedergegeben. Beide Ausschnitte stellen eine 100-fache Vergrößerung der Metallschäume dar.

In Abbildung 58 ist die zum Teil zerstörte Struktur des Schaums zu sehen. Kleine Partikel des gebrochenen Metallschaums befinden sich in den Porenräumen.

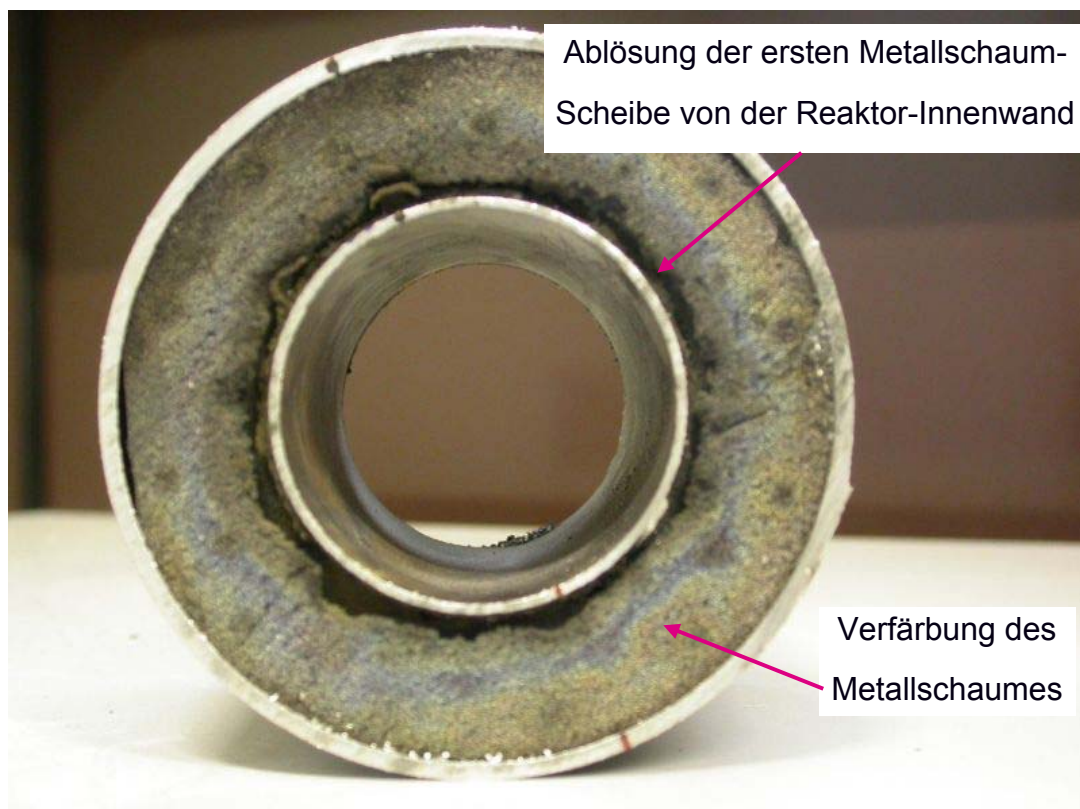


Abbildung 55: Erste Metallschaumscheibe des zerlegten Reaktors



Abbildung 56: Letzte Metallschaumscheibe des zerlegten Reaktors

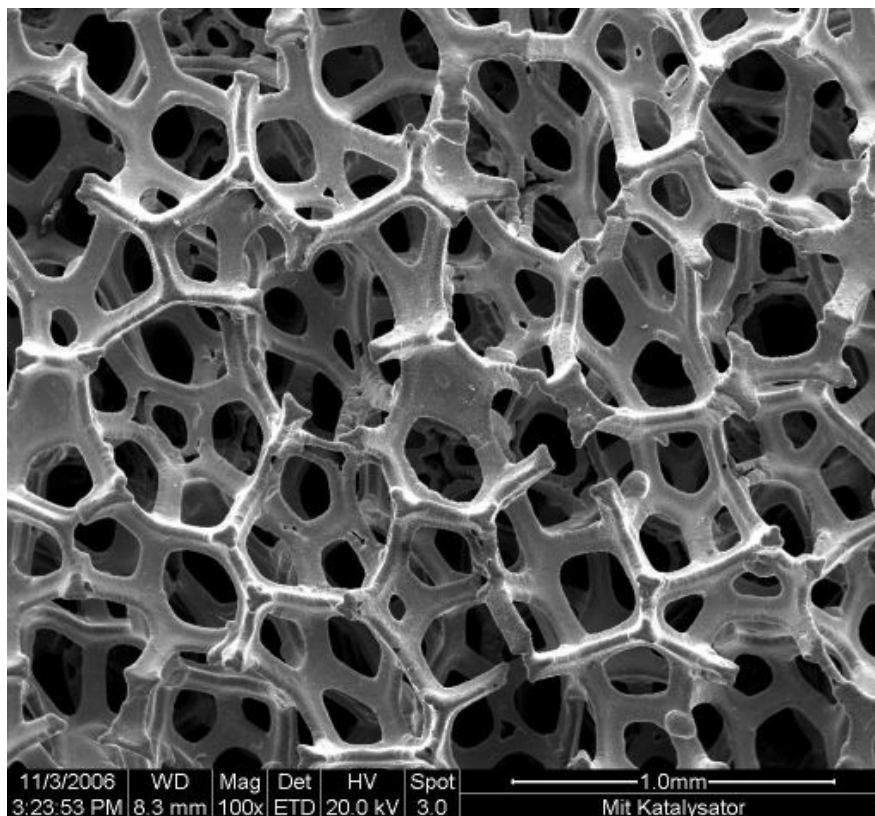


Abbildung 57: Beschichteter Metallschaum vor den Versuchen

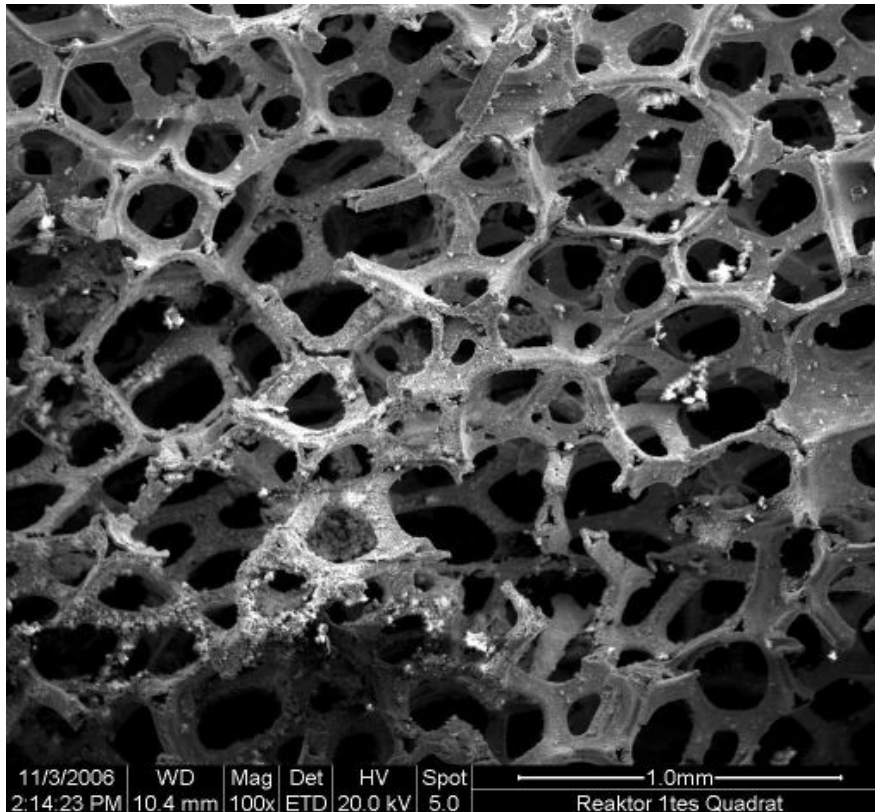


Abbildung 58: Erste Metallschaum-Scheibe nach den Versuchen

6.5.7. Überprüfung der Durchströmung des Reaktors in einem Modell aus Plexiglas

Als eine der möglichen Ursachen für den nicht zufriedenstellenden Methan-Umsatz im Reaktor wurde eine ungleichmäßige Durchströmung des Reaktors postuliert. Es wurde die Vermutung aufgestellt, dass aufgrund einer einzigen, radialen Abströmung des Reformats aus dem Reaktor, das Gas sich vorzugsweise in diesem Bereich der Drucksenke sammelt und ungleichmäßig aus den Bohrungen des Lochringes im Sammel-System austritt. Das würde bedeuten, dass das Gasmisch bereits vor dem Lochring des Sammel-systems - also im Reaktorraum - eine bevorzugte Strömungsrichtung zur Austrittsöffnung einschlägt. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurde ein Modell des Reaktors aus Plexiglas nachgebaut, eine ergänzende Strömungssimulation war aus Zeitgründen leider nicht möglich. Die Abmessungen des Reaktor-Modells stimmten mit denen des gebauten Reaktors überein. Lediglich die Anzahl der eingebrachten Schäume wurde aufgrund der Materialersparnis auf drei reduziert. Die Metallschäume wurden mit den Wänden des Plexiglas-Modells verklebt. Die Vorgehensweise bei diesem Test war folgendermaßen:

- Das Modell wurde mit Wasser blasenfrei gefüllt.
- Am Eintritt des Reaktors (unterer Bereich) wurde Luft eingeleitet.
- Am Austritt - nach dem Lochring im Sammelsystem des Modells - wurde die Luftblasenaktivität beobachtet.

In Abbildung 59 ist das Reaktor-Modell dargestellt. Bei der Versuchsdurchführung war es wichtig, die Blasenbewegung im Sammelsystem sofort nach der Einleitung der Luft zu beobachten, da im Laufe der Zeit das Wasser aus dem oberen Bereich durch die Austrittsöffnung ausgetragen wurde. Die Blasenentwicklung ist in Abbildung 60 dargestellt.

Abbildung 60 ist zu entnehmen, dass die Luftblasen in der Position bei ca. 90° und 270° in Bezug zum Austritt eine symmetrische Beschleunigung in Richtung der Drucksenke (Austritt) erfahren. (In diesem Bereich ist aufgrund der Bewegung das Bild unscharf.) Im Bereich von 90° bis 270° in Bezug zum Austritt im Uhrzeigersinn konnte ein regelmäßiger Luftblasen-Austritt aus den Bohrungen des Lochringes im Sammelsystem registriert werden. Die realen Bedingungen (bzgl. der Temperaturen, stofflichen Größen und der Tatsache, dass dort kein gefluteter Reaktor vorliegt) konnten im Rahmen dieses Projektes nicht rechnerisch modelliert werden. Trotzdem kann man davon ausgehen, dass aufgrund dieses Versuches das Strömungskonzept des Reaktors richtig war, da die Schaumbereiche weitgehend gleichmäßig durchströmt wurden.

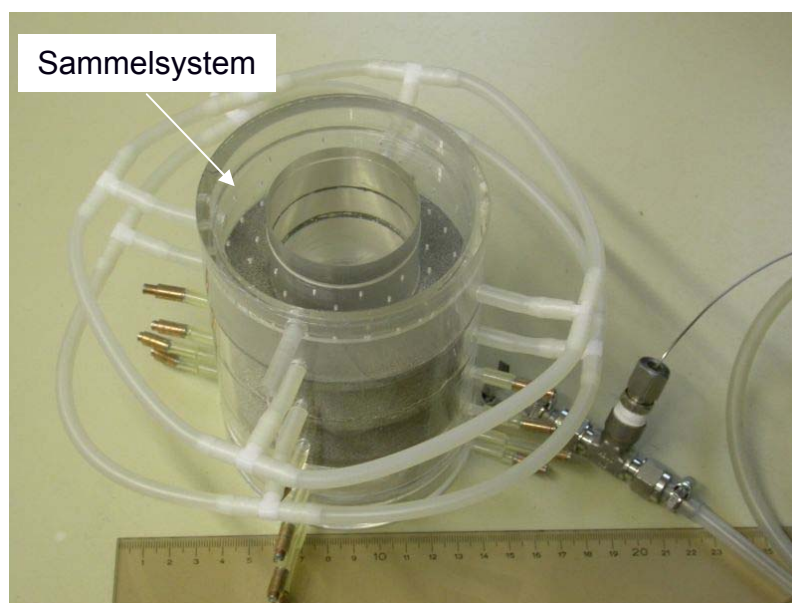


Abbildung 59: Modell des Reaktors aus Plexiglas



Abbildung 60: Luftblasen-Aktivität nach dem Sammelsystem des Reaktor-Modells

6.6. Verbindung der Metallschäume

Aufgrund der aufgetretenen Probleme bei der Verbindung der Metallschäume mit der Rohrwand durch Löten wurde nach anderen Verbindungsmöglichkeiten für die Schäume gesucht. Es stellte sich grundsätzlich die Frage, ob Metallschäume geschweißt werden können. Wenn die Metallschäume im unbearbeiteten Zustand mit metallischen Werkstoffen verschweißt werden, dann verglühen sie, da der relativ hohen Schweißwärme eine geringe Metallschaummasse (Porosität > 90 %) gegenübersteht. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Metallschäume an der Verbindungsstelle zu quetschen. Durch die lokale Verdichtung der Schaummasse kann an dieser Stelle das Schaummaterial geschweißt werden. Um das Schweißverhalten der Metallschäume zu testen, wurde ein Metallschaum-Ring des Schaums NC 3743 am inneren und äußeren Rand mithilfe einer Pressvorrichtung und eines Stempels gequetscht. Anschließend wurde der Metallschaum-Ring zwischen zwei Rohrstücke, die die Außenwand des Reaktors darstellen sollten und entsprechende zwei Rohrstücke zur Abbildung der Innenwand, positioniert und an den entsprechenden Stellen mit den Rohrstücken verschweißt (s. Abb. 61).

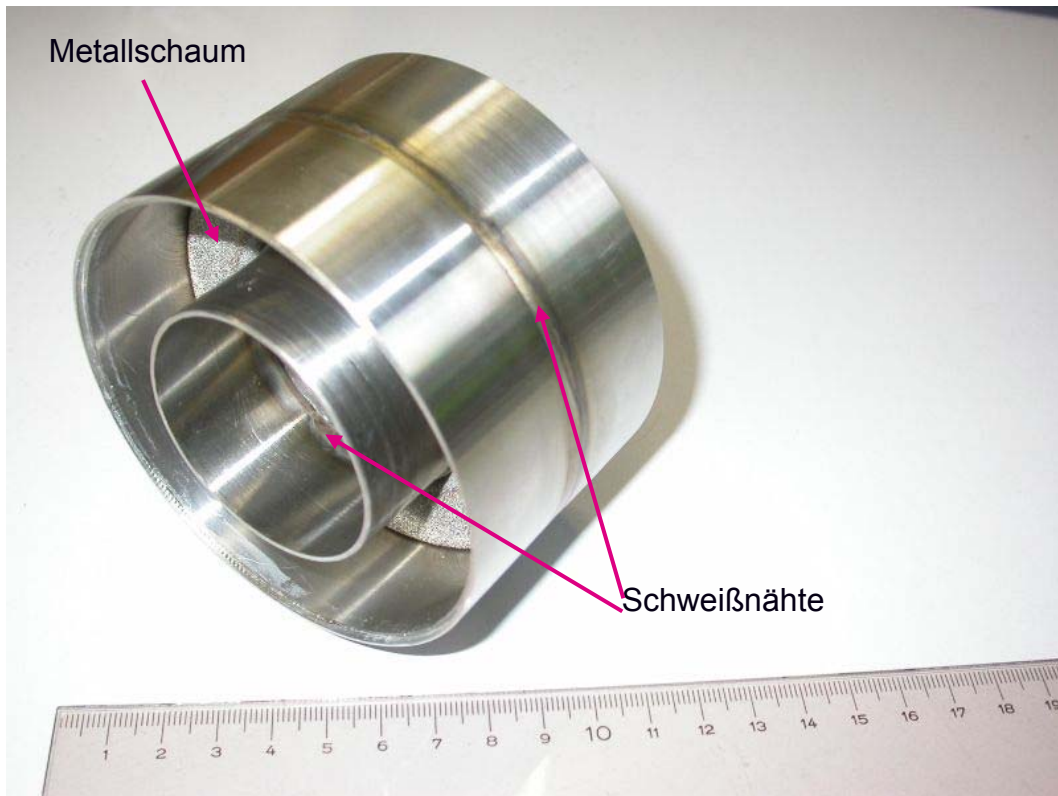


Abbildung 61: Metallschaum zwischen Rohrstücken mit verschiedenen Durchmessern; Innen- und Außenschweißung

Eine andere Maßnahme zur Verbindung von Metallschäumen mit metallischen Gütern ist das „indirekte Schweißen“. Die Idee war, die am Rand ebenfalls gequetschten Metallschaum-Scheiben zwischen zwei Ringen zusammenzudrücken und dann nur die Ringe zu schweißen. Die aufeinandergestapelten und verschweißten Innen- und Außenringe sollten auf diese Weise die Reaktorinnen- bzw. die Außenwand bilden (s. Abbildung 62).

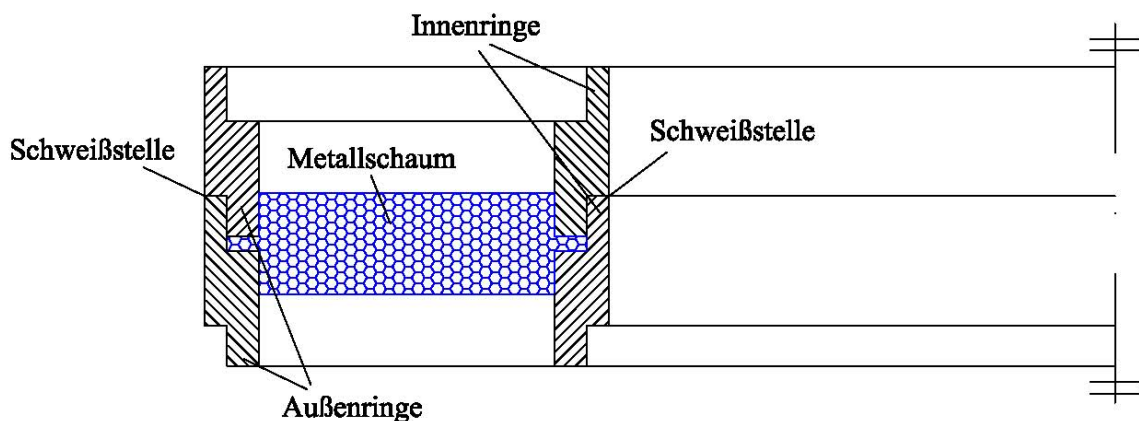


Abbildung 62: Verwendung von Metallringen als Fassung für Metallschäume

Bei beiden Schweißroutinen wurden einige Nachteile festgestellt. Zusätzlich dazu, dass an den Schweißstellen Spannungsrisse auftraten, die zu Undichtigkeiten der Verbindungen führten, traten auch Verformungen der Rohre bzw. der Ringe auf. Die Verformungen des Werkstoffes sind auf die relativ geringen Wandstärken der entsprechenden Rohrstücke (1 bzw. 2 mm) zurückzuführen. Ein weiterer Nachteil dieser Verbindungen war die Verfärbung der Metallschäume aufgrund der thermischen Einwirkung der benachbarten Schweißstelle. Da eine Gefahr der Beeinflussung der Schweißumgebung (sowohl thermisch als auch durch die entstehenden Gase) auf die Charakteristik der mit Katalysator beschichteten Schäume besteht, wurden diese beiden Methoden als nicht akzeptabel befunden.

6.7. Aufbau des zweiten Reaktors

Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen beim Bau und Betrieb des ersten Reformierungs-Reaktors wurden Verbesserungen vorgeschlagen, die zum Bau des zweiten Reaktors führten. Der Außendurchmesser des Reaktors wurde von 90 mm auf 141 mm vergrößert. Damit verringerte sich die Raumgeschwindigkeit bei Vollast von 12050 h^{-1} auf 4900 h^{-1} und die Flächenbelastung der Metallschäume sank von $3,04 \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2$ auf $0,99 \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2$. Die Verbindungstechnik der Metallschäume mit der Reaktorwand wurde ebenfalls verändert. Statt des Lötens werden die Metallschaumscheiben beim neuen Reaktor mit einem Ringsystem auf Abstand gehalten.

Die Ansicht des neuen Reformers ist in der Abbildung 63 dargestellt. Mit der Stückliste in der Tabelle 12 können den Positionsnummern entsprechende Komponenten zugeordnet werden. Um die Metallschaumscheiben im Reformer zu befestigen, wurden Edelmetallringe jeweils als Innen- (18) und Außenringe (9) in den Reaktionsraum zwischen die Metallschaumscheiben positioniert. Zusätzlich wurden jeweils am Außen- und Innenrand die Metallschaumringe von einer Dicke von 5 mm auf 0,7 mm zusammengepresst, um ein Durchströmen des Eduktgases durch die Befestigungspunkte an den Innen- und Außenringen im Reaktionsraum zu verhindern. Am Ende des Reaktors verlässt das Produktgas über ein Austrittsrohr (15) den Reaktionsraum und gelangt in ein Kühlungssystem. Um ein Vermischen von Produktgas und Abgas des Brenners zu verhindern, wird das Ende des Reaktionsraumes anhand einer Scheibe (13) abgeschlossen. So verlässt das Abgas den Reformer über ein separates System. Zusätzlich sind an verschiedenen Stellen des Reaktors Röhrchen (11) zur Aufnahme von Thermoelementen angebracht. Alle

übrigen Verbindungen wurden durch Schweißen hergestellt. Die Schweißarbeiten wurden an eine Fachfirma übergeben.

Tabelle 12

Nr.	Komponenten
1	Eintritt der Verbrennungsluft
2	Porenbrenner
3	Eintritt des Brenngases
4	Eintritt der Edukte
5	Reaktorflansch
6	Lochscheibe (36 Bohrungen mit Durchmesser 0,5 mm)
7	Lochscheibe (8 Bohrungen mit Durchmesser 0,7 mm)
8	Außenzylinder des Reaktors
9	Außenring
10	Metallschäume
11	Röhrchen für Thermoelemente und Probenentnahme
12	Lochscheibe (36 Bohrungen mit Durchmesser 1 mm)
13	Reaktionsraumabschlusscheibe
14	Austritt der Produkte
15	Austritt des Abgases
16	Innenzylinder des Reaktors
17	Deckel des Reaktors
18	Innenring

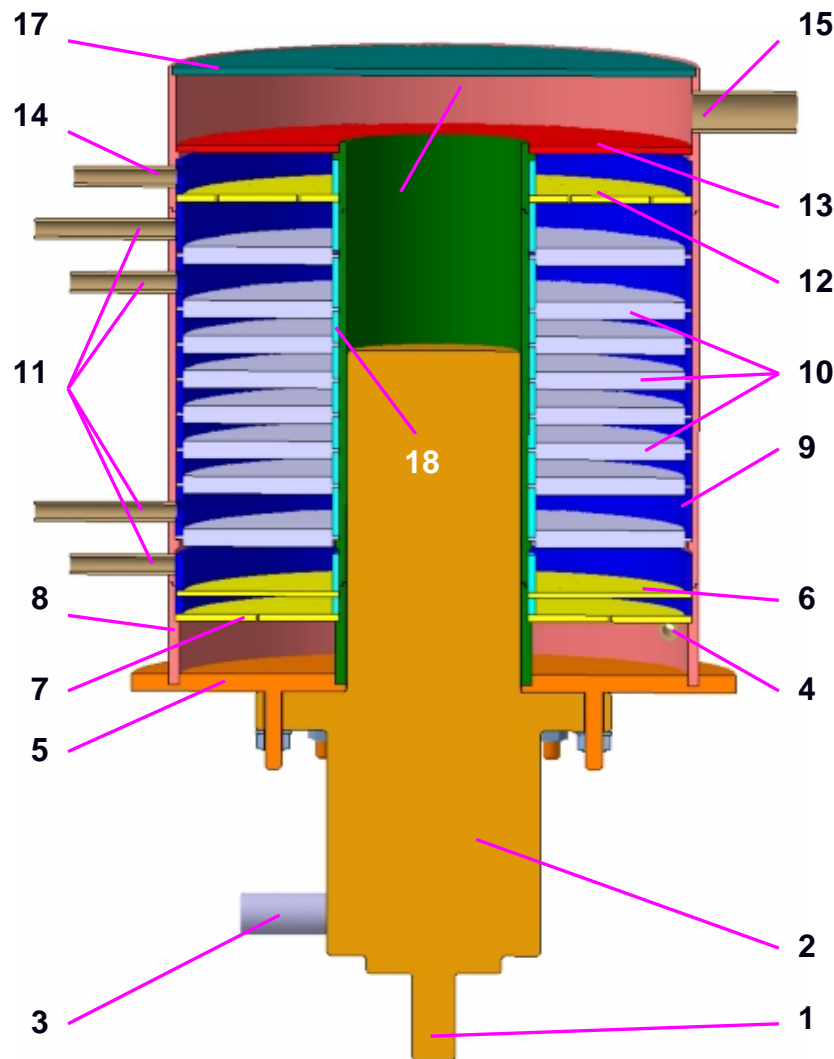


Abbildung 63: Aufbau des 2. Reaktors

Neben der Modifikation, die die Vergrößerung des Außendurchmessers des Reaktors und somit die Verringerung der Raumgeschwindigkeit betraf, wurden auch zusätzliche Messstellen hinzugefügt. So wurden vor und hinter der ersten und der letzten der 8 Metallschaumscheiben die Temperaturen erfasst (Abbildung 63). Dabei wurden die Temperaturen mit Thermoelementen der Firma Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH (T.M.H.) erfasst. In dem Thermoelement-Mantel befinden sich gleich zwei Thermoelemente. Dadurch konnte die Mess-Redundanz gesichert werden. Außerdem konnten an diesen Stellen Gasproben gezogen bzw. Druckverlustmessungen durchgeführt werden. Die Anordnung der Temperatur- sowie der Druckentnahme-Stellen und der entsprechenden Gasleitungen kann dem unten stehenden Bild (Abbildung 64) entnommen werden.

Zur besseren Gasverteilung und somit zur Vergleichmäßigung der Flächenbelastung des Metallschaum-Katalysators wurden hinter dem zweiten Lochring des Verteilungssystems Raschig-Ringe aus Quarzglas als Schüttung eingefüllt (s. Abbildung 65).

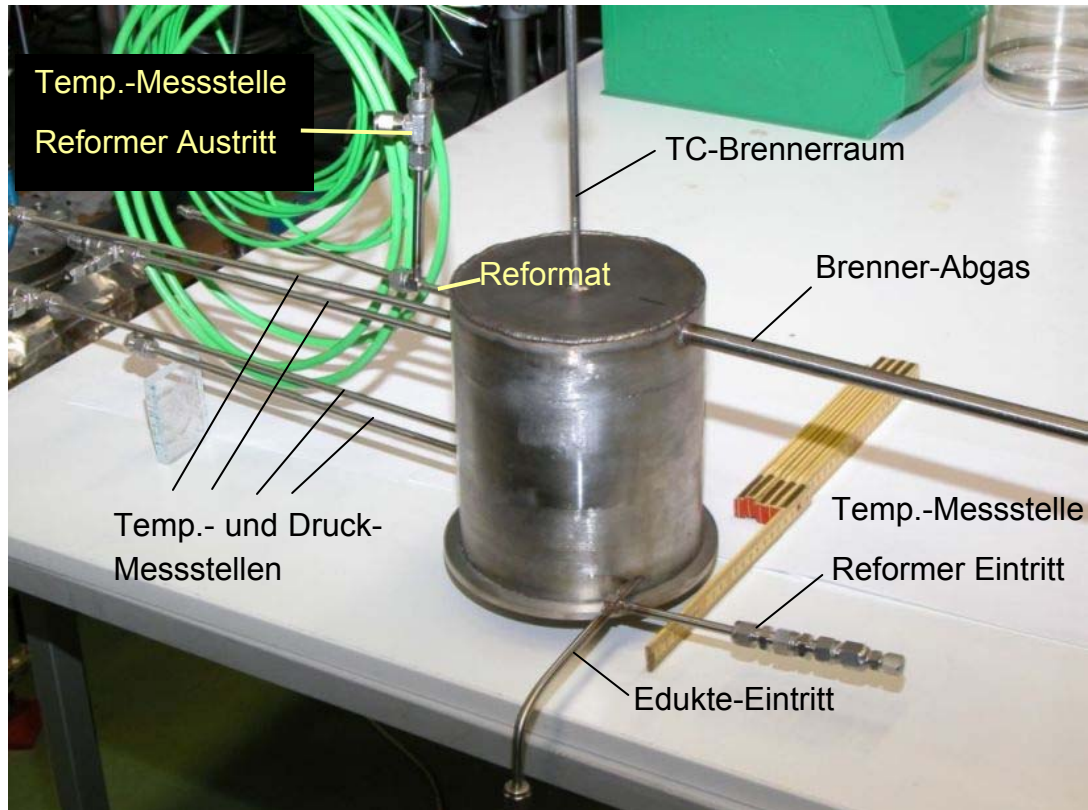


Abbildung 64: Der zweite Reformierungs-Reaktor mit Gasanschlüssen und Messstellen



Abbildung 65: Raschig-Ring-Schüttung vor der ersten Metallschaum-Scheibe

Um eine Deaktivierung des Katalysators durch eventuell im Eduktgas Methan enthaltene Katalysator-Gifte (Schwefel) zu verhindern, wurde die bestmögliche Methan-Qualität (5.5), von der Firma Air Liquide verwendet. Das Edukt-Wasser wurde vorab gefiltert und mithilfe eines Ionen-Tauschers von Salzen befreit.

6.7.1. Einbau und Test des Porenbrenners

Zur Wärmeversorgung wurde der modifizierte Porenbrenner des Lehrstuhls LSTM eingebaut. Die Modifikation des Brenners bestand in einer veränderten Konstruktion des Gasverteilungs-Systems. Darin wird das Brenngas durch radiale Bohrungen in der Keramik der Gasverteilungseinheit der Verbrennungsluft zugeführt. Diese Konstruktion verhindert, dass bei den wasserstoffhaltigen Brenngasen, die bei einem Anoden-Offgas-Betrieb des Brenners vorherrschen, die Flamme zurückschlagen kann. Der Brenner wurde, wie das beim ersten Prototyp auch der Fall war, außerhalb des Reaktorraumes auf Funktionsfähigkeit getestet. Dazu wurde er an die entsprechenden Gasversorgungs-Leitungen angeschlossen und anschließend gezündet. Dieser Test verlief ohne Probleme, daran zu erkennen, dass die Flamme, die sich zuerst oberhalb des Porenkörpers befand, nach kurzer Zeit, als der

Porenkörper ausreichend warm geworden war, in den Porenkörper hineingezogen wurde. Der Test ist in Abbildung 66 und Abbildung 67 dargestellt.



Abbildung 66: Test des Porenbrenners mit modifizierter Gasverteilung

Nach den erfolgreichen Tests wurde der Porenkörper wie bereits beim ersten Reaktor mit 2 Lagen eines feuerfesten Papiers umhüllt und in den Brennerraum eingeschoben. Die Stahlfassung des Porenkörpers, die in den Abbildungen 66 und 67 zu sehen ist, diente nur zur Durchführung des oben beschriebenen Tests. Damit der Porenkörper während des Betriebes durch die Auftriebskräfte der Gase von der Gasverteilungszone nicht nach oben gedrückt wurde und abhob, wurde er mit einem Stück Draht umwickelt, der zwischen dem Brenner- und Reaktorflansch fixiert wurde. Im Schema (s. Abbildung 68) ist diese Draht-Fixierung mit einer roten Linie dargestellt. Auch in Abbildung 67 ist die Draht-Befestigung zu erkennen.



Abbildung 67: Nahaufnahme des Porenkörpers im Betrieb

Zusätzlich wurde der Porenkörper mit einem Thermoelement gegen aufwärts gerichtete Bewegungen gesichert. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Thermoelement den Porenkörper aufgrund der Längenausdehnung bei Wärmeeinfluss nicht zerstört. Deswegen wurde zwischen dem Thermoelement und dem Porenkörper ein Abstand von ca. 5 mm gelassen. Der Mantel des Thermoelementes ($\phi=5$ mm) wurde mit dem Deckel verschweißt. Das Ende des Thermoelementes ist in der Abbildung 68 oben in der Mitte zu sehen.

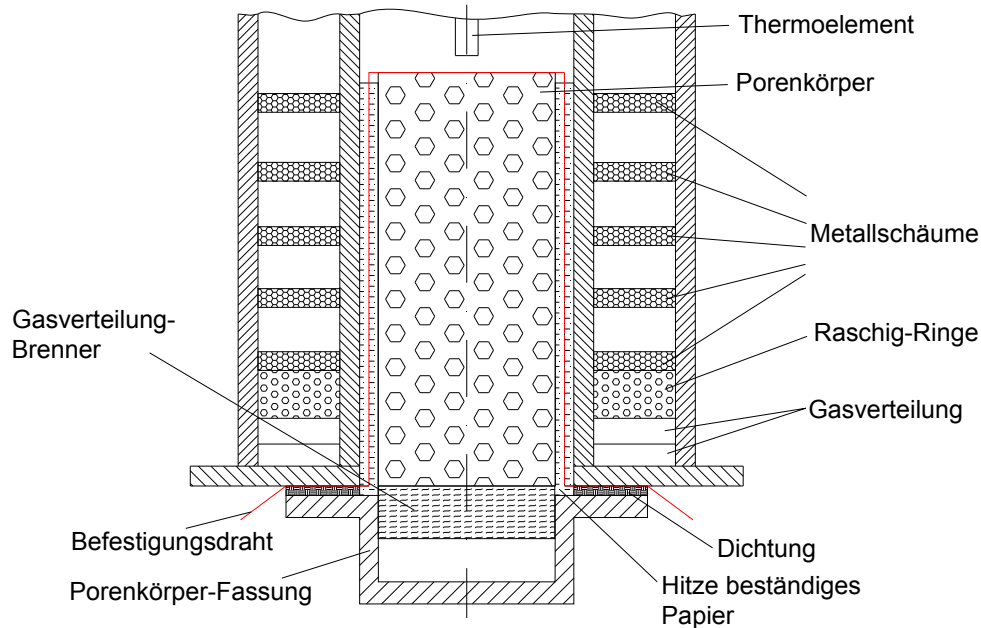


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Porenbrenner-Befestigung

6.7.2. Integration des neuen Reaktors und des Porenbrenners in den Versuchsstand

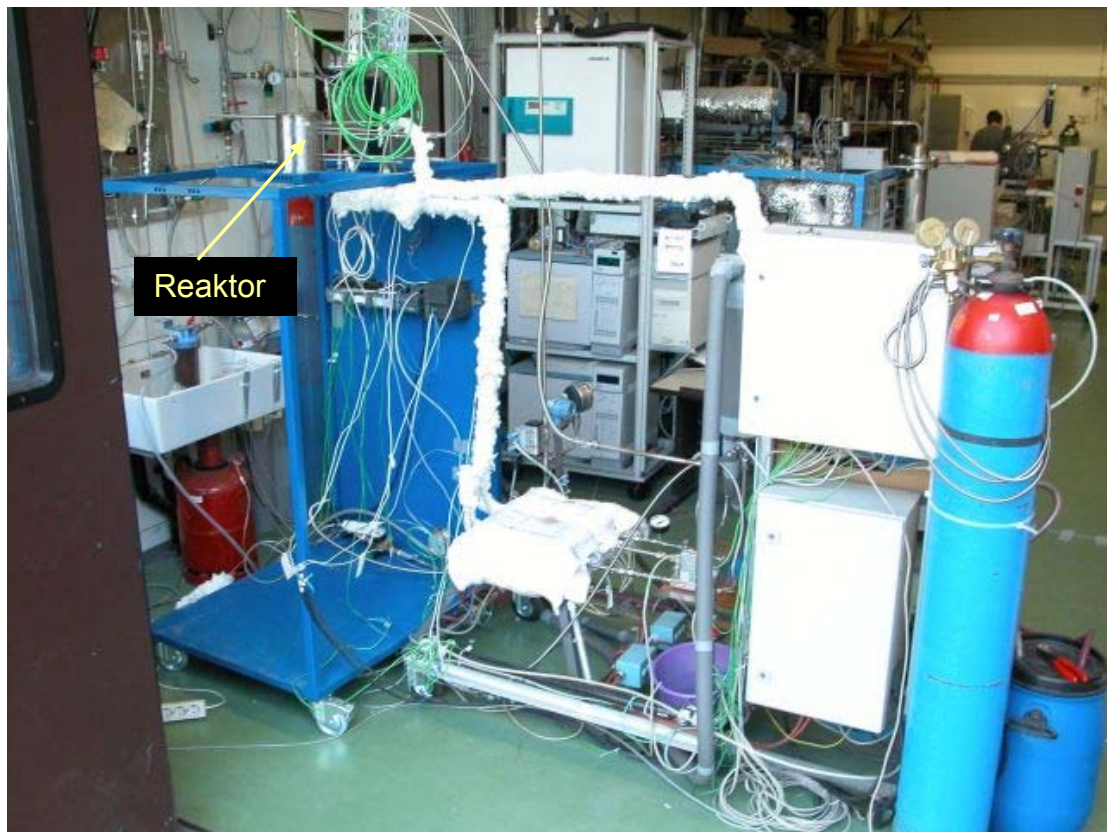


Abbildung 69: Versuchsstand mit zweitem Reaktor

Der neue Reaktor wurde mit den entsprechenden Gasanschlüssen und Messeinrichtungen verbunden. In den Versuchsstand wurde außerdem ein Differenzdruck-Aufnehmer der Firma Halstrup-Walcher integriert und mit dem AI 110-Modul von National Instruments verbunden. Der Aufnehmer liefert ein Ausgangssignal im Bereich von 4-20 mA für Differenz-Drücke im Bereich von 0-500 Pa. Die Ansicht des Reaktors (ohne Porenbrenner) ist in Abbildung 69 wiedergegeben

6.7.3. Durchführung der Versuche

Der Reaktor wurde wie gewöhnlich hochgefahren, indem der Dampferzeuger (Alu-Block) eingeschaltet und auf eine Betriebstemperatur von 400 °C eingestellt wurde. Nach Erreichung dieser Temperatur wurde der Porenbrenner gezündet. Er wurde mit

$\dot{V}_{\text{Erdgas}} = 0,1 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ und $\dot{V}_{\text{Luft}} = 1,08 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ mit einer sich daraus ergebenden Luftzahl von

$\lambda = 1,2$ betrieben. Es dauerte gewöhnlich ca. 30 Minuten, bis sich eine Temperatur im Reformer-Austritt von ca. 720 °C eingestellt hat. Danach wurden die einzelnen Leitungsheizbänder (3 Stück) eingeschaltet und auf eine Soll-Temperatur von 450 °C eingestellt. Die Temperaturen der Gasleitungen werden relativ schnell erreicht.

Beim erstmaligen Betrieb war der Katalysator noch nicht aktiv und er musste nach Erfahrung von IUTA e. V. mehrmals mit Luft beaufschlagt werden. Der Anfahrvorgang ist der Abbildung 70 zu entnehmen. Darin ist die Gaszusammensetzung im trockenen Reformat dargestellt. Der Reaktor wurde zunächst mit voller Eduktleistung beansprucht, d. h. mit $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 620 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ und mit $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 260 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ bei einem S/C von 3. Nach ca. 25 Minuten Betrieb wurden die Stoffströme und damit die Raumgeschwindigkeit auf fast die Hälfte ($\dot{V}_{\text{CH}_4} = 124 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ bei S/C=3) reduziert.

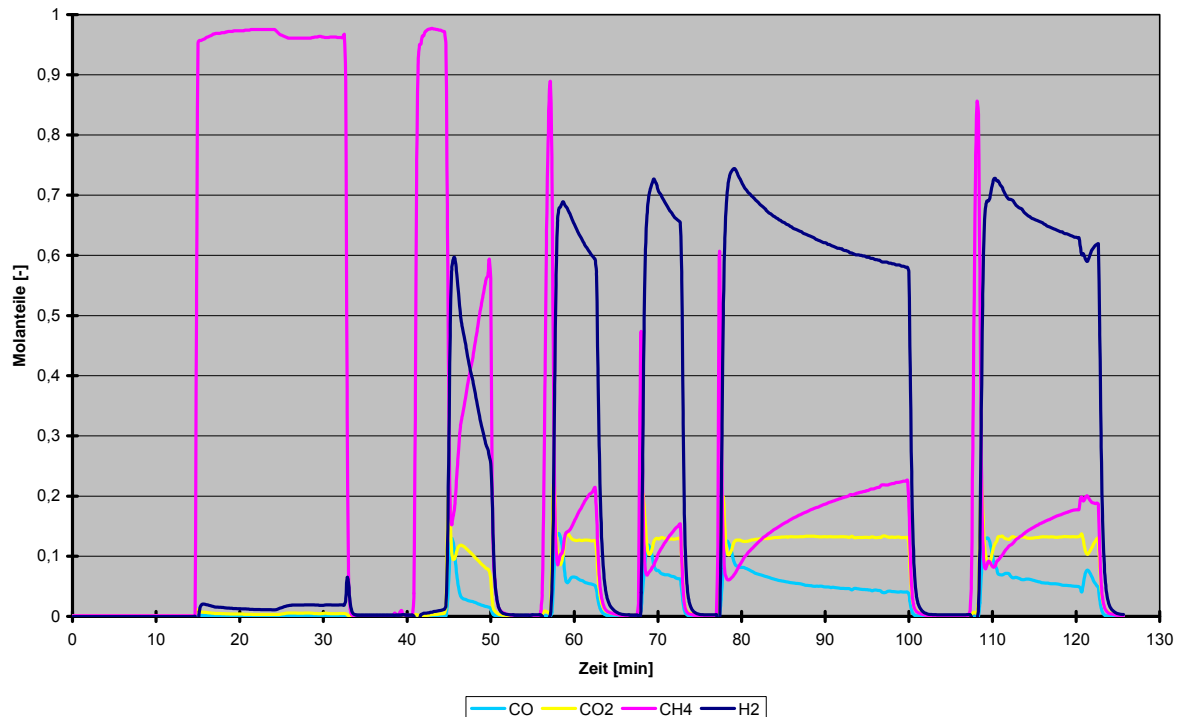


Abbildung 70: Anfahrvorgang des Reaktors

Im Diagramm in Abbildung 70 ist zu erkennen, dass die Reduktion der Raumgeschwindigkeit mit einer leichten Abnahme der Methan-Konzentration und einer Zunahme der Wasserstoff-Konzentration verbunden ist. Da diese Maßnahme nicht zur signifikanten Verbesserung des Umsatzes führte, wurde nach ca. 33 Minuten die Edukte-Versorgung unterbrochen und der Reaktor mit Luft gespült. Nach ca. der 41. Minute wurden die Edukte wieder dem Reaktor zugeführt. Hierbei war nach etwa der 45. Minute eine sehr schnelle Abnahme der Methan- und eine starke Zunahme der Wasserstoff-Konzentration zu vermerken. Die Konzentrationen von CO und CO₂ verhalten sich entsprechend dem Methan-Umsatz. Ab etwa der 50. Minute wurde über eine Zeitdauer von ca. 8 Minuten erneut Luft in den Reaktor eingedüst. Hier wurde eine Abnahme der H₂-Konzentration von ca. 0,69 auf ca. 0,60 Molanteile in etwa gleichem Zeitabstand vollzogen wie im letzten Fall (45-50 min.) von ca. 0,60 auf ca. 0,27. Der Gradient der Konzentrations-Änderungen wird somit immer flacher (s. Abbildung 70). Insgesamt wurde bei der Inbetriebnahme des Reaktors am Anfang und am Ende der Messwerte-Aufzeichnung und fünf Mal zwischendurch der Reaktor mit Luft beaufschlagt. Ein stationärer Zustand wurde bei der Edukte-Einströmung nicht abgewartet, da es sich hier lediglich um die Aktivierung des Katalysators handelte.

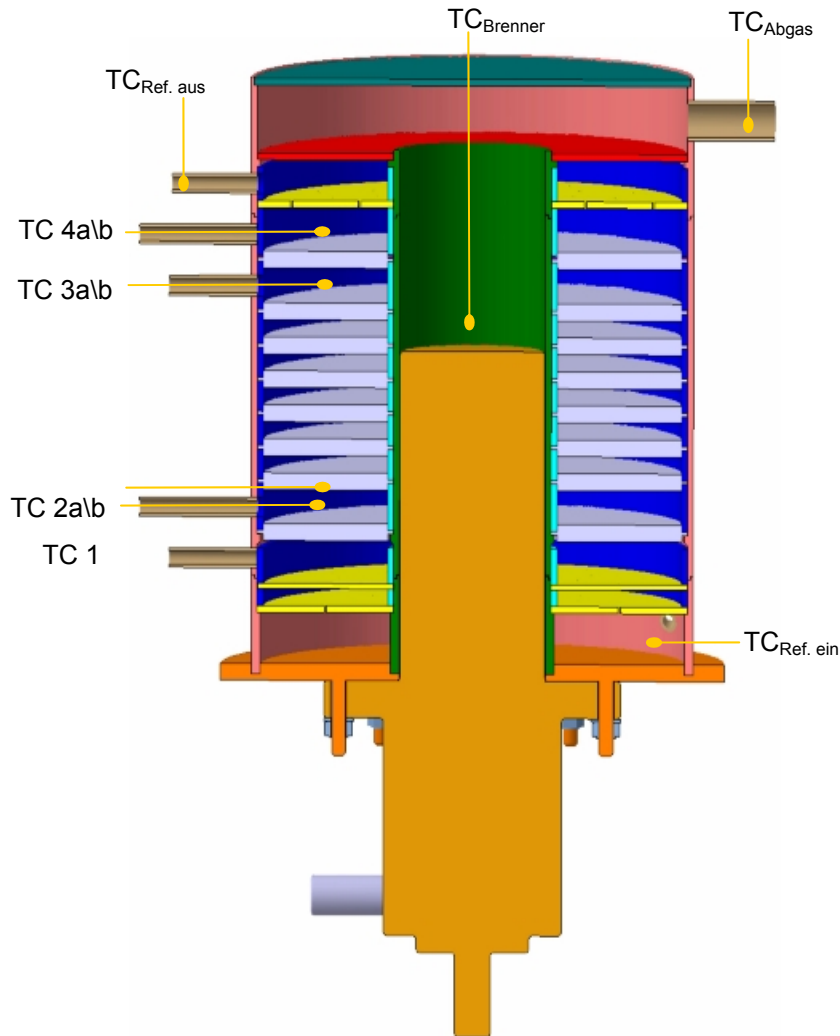


Abbildung 71: Position und Bezeichnung der Thermoelemente

In der Skizze in Abbildung 71 sind die Positionen und Bezeichnungen der Thermoelemente dargestellt. Einen Überblick der gemessenen Temperaturen nach der 96. Minute des Versuchs gibt die Tabelle 13 wieder.

Tabelle 13

Zeit [min]	TC _{Ref.ein} [°C]	TC 1 [°C]	TC 2 [°C]	TC 3 [°C]	TC 4 [°C]	TC _{Ref.aus} [°C]	TC _{Brenner} [°C]	TC _{Abgas} [°C]
96	533,4	510,98	532,27	663,26	703,17	696,88	948,09	803,5

In der Tabelle 13 und in den folgenden Tabellen, in denen Temperaturlaufzeichnungen enthalten sind, ist bei den Doppelthermoelementen nach Abbildung 71 also: 2a\b, 3a\b und 4a\b aus Platzgründen nur die zweite Temperatur also jeweils b

dargestellt, zumal keine nennenswerten Abweichungen zwischen den Messwertpaaren aufgetreten sind. In der Tabelle 13 ist zu sehen, dass die Temperaturen mit der Länge des Reaktors zugenommen haben. Der Anstieg der Temperatur an der ersten Metallschaum-Scheibe war kleiner als an der letzten Scheibe.

In Abbildung 72 sind Versuche dargestellt, die nach der Aktivierung des Katalysators durchgeführt wurden. Die Brenngas- und Verbrennungsluft-Volumenströme wurden analog den vorhergehenden Versuchen eingestellt. So wurden die Edukte mit

$$\dot{V}_{\text{CH}_4} = 124 \frac{\text{l}}{\text{h}} \text{ und } \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 300 \frac{\text{g}}{\text{h}} \text{ bei } \text{S/C}=3 \text{ dem Reaktor zugeführt.}$$

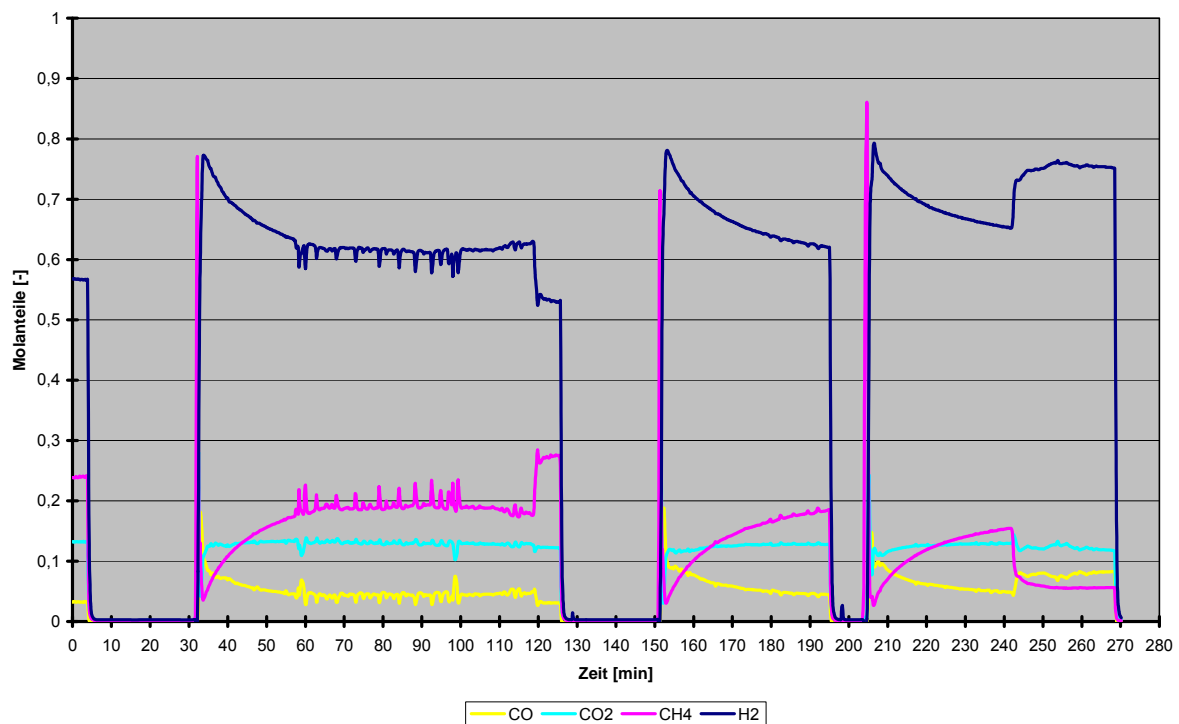


Abbildung 72: Aktivierung des Katalysators

In der Anfangsphase des Versuches gab es Schwierigkeiten mit der Datenspeicherung der Konzentrationen im Rechner. Deswegen ist am Anfang der Messzeit ein Teil der Messungen zu sehen, bei der die Edukte bereits in den Reaktor strömten. Hierbei wurde eine maximale H_2 -Konzentration von 79,15 Vol.-% gemessen, die dann auf einen Wert von 57,92 Vol.-% gefallen ist (s. das Endstück der roten Kurve nach ca. 5 min. im Diagramm). Die Werte der Konzentrationen der übrigen Komponenten zu diesem Zeitpunkt waren: $\psi_{\text{CH}_4}=22,8 \text{ Vol.-%}$, $\psi_{\text{CO}}=3,45 \text{ Vol.-%}$, $\psi_{\text{CO}_2}=13,35 \text{ Vol.-%}$. Die Spülungen mit Luft wurden in den Zeitbereichen 5-32

min, 125-152 min und 195-205 min durchgeführt. Nach einer Betriebsdauer von ca. 35 min wurde eine maximale H₂-Konzentration von 77,4 Vol.-% gemessen. Die dabei aufgenommenen Temperaturen sind der Tabelle 14 zu entnehmen. Anschließend wurde versucht, die Temperaturen im Reaktor zu heben, indem die Brennerleistung erhöht wurde.

Tabelle 14

Zeit [min]	TC _{Ref.ein} [°C]	TC 1 [°C]	TC 2 [°C]	TC 3 [°C]	TC 4 [°C]	TC _{Ref.aus} [°C]	TC _{Brenner} [°C]	TC _{Abgas} [°C]
35	493,5	538,5	550	690	727	720	951	840

Hierzu wurden ab der 60 min folgende Volumenströme eingestellt:

$$\dot{V}_{\text{Erdgas}} = 0,126 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ und } \dot{V}_{\text{Luft}} = 1,32 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ bei } \lambda=1,19.$$

Gerechnet mit einem Heizwert für Erdgas Sorte L von H_u=31,5 MJ/m³ ergibt sich eine Leistungssteigerung von 875 auf 1102,5 W. Das hatte allerdings keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Gasanalyse. Es kann jedoch der Abbildung 72 entnommen werden, dass die Erhöhung der Brennerleistung im Zeitintervall 60te bis 100te Minute zu Instabilitäten im Konzentrationsverlauf geführt hat.

Bei den folgenden Versuchen wurde festgestellt, dass die Reduzierung der H₂-Konzentration bzw. der Anstieg der CH₄-Konzentration im Produktgas immer kleiner ausfiel (s. Abbildung 72). Nach ca. 240 min wurden die Stoffströme bei gleich bleibendem S/C von 3 entsprechend auf $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 62,2 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 150 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ reduziert. Die H₂-Konzentration stieg daraufhin von ca. 65 % auf über 75 %. Die CH₄-Konzentration im Produktgas fiel von ca. 15 Vol.-% auf ca. 7 Vol.-%.

Bei weiteren Versuchen wurden unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten eingestellt, um herauszufinden, bei welchem Stoffstrom ein annehmbarer CH₄-Umsatz zustande kommt. Abbildung 73 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Begonnen wurde mit $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 124 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 300 \frac{\text{g}}{\text{h}}$. Dabei wurden am Anfang eine maximale H₂-Konzentration von 80,81 Vol.-% und eine CH₄-Konzentration von 4,5

Vol.-% erreicht. Diese Konzentrationen änderten sich bei unveränderten Versuchsbedingungen, wie man dem Diagramm entnehmen kann. Nach ca. 12 Minuten Versuchsdauer ist ein plötzlicher Einbruch der Konzentrationen zu sehen. Hier gelang versehentlich Stickstoff in die Produktgas-Analyseleitung (Stickstoff wird zur Kalibrierung eines Online-Messgerätes verwendet, das als Referenz-Messgerät zur CO-Bestimmung diente). Nach der 40. Minute wurde die Brenner-Leistung erhöht. Hier wurden wiederum folgende Brenngas- und Luftvolumenströme eingestellt:

$$\dot{V}_{\text{Erdgas}} = 0,126 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ und } \dot{V}_{\text{Luft}} = 1,32 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ bei } \lambda=1,19.$$

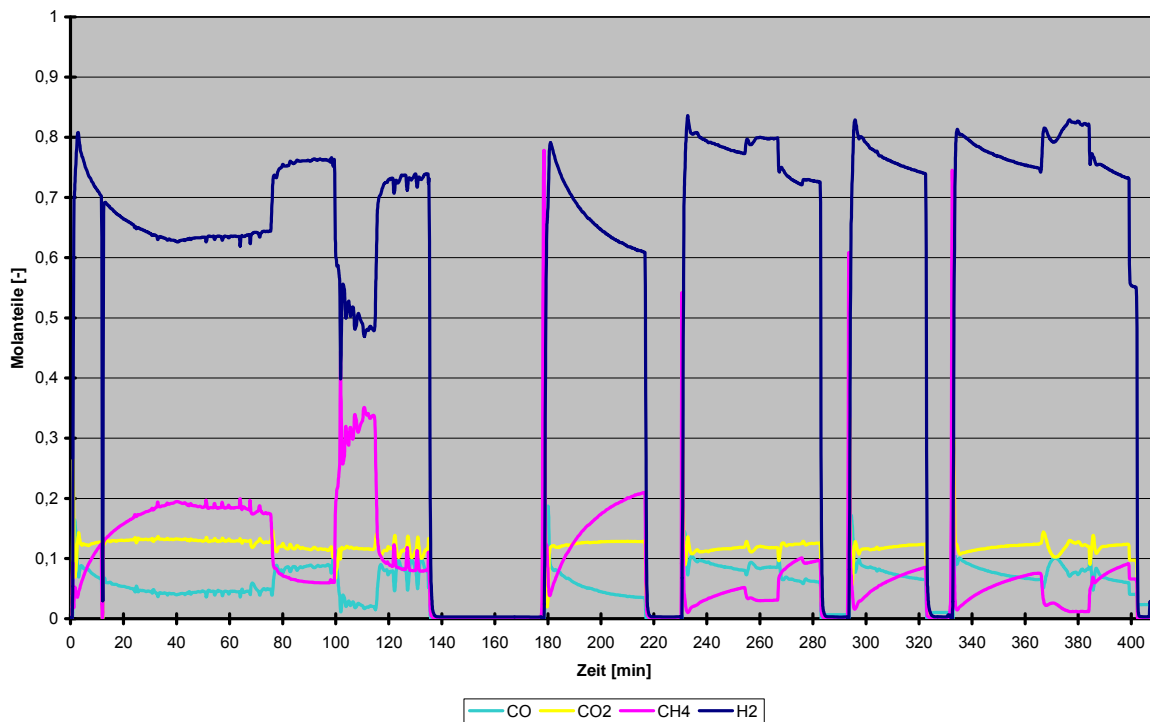


Abbildung 73: Produktkonzentrationen bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten

Ungefähr 10 Minuten später (etwa nach der 50. Minute der Versuchszeit) wurde die Temperatur der letzten Heizschnur von 450 °C auf 500 °C erhöht. Diese Temperaturerhöhung führte lediglich zu einer Konzentrations-Erhöhung von Wasserstoff von 63 Vol.-% auf ca. 63,5 Vol.-%. Außerdem sind nach der Temperatur-Steigerung ähnliche Instabilitäts-Phänomene aufgetreten, wie in der Abbildung 72 schon zu sehen gewesen sind. Nach der 75. Minute wurden die Stoffströme auf folgende

Werte reduziert: $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 62,2 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 150 \frac{\text{g}}{\text{h}}$. Dies hatte einen sofortigen Anstieg der H_2 -Konzentration von ca. 64 Vol.-% auf 76 Vol.-% und den Abfall der CH_4 -Konzentration von ca. 17 Vol.-% auf 6 Vol.-% zur Folge. Dieser Zustand war stabil. Etwa in der 100. Minute der Versuchsdauer wurde die Raumgeschwindigkeit abrupt vergrößert auf $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 207 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \frac{\text{g}}{\text{h}}$. Die daraus resultierenden Folgen sind in den Konzentrations-Änderungen sehr deutlich zu sehen. Die H_2 -Konzentration ist auf ca. 48 Vol.-% eingebrochen. Die CH_4 -Konzentration ist dementsprechend auf ca. 34 Vol.-% gestiegen. Nach ca. 14 Minuten wurde die ursprüngliche Raumgeschwindigkeit eingestellt, also $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 62,2 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 150 \frac{\text{g}}{\text{h}}$. Aufgrund dessen erhöhte sich die H_2 -Konzentration wieder und erreichte den Wert von ca. 74 Vol.-%. Die CH_4 -Konzentration sank auf ca. 8 Vol.-%. Die Konzentrations-Werte nach diesem Lastsprung waren sowohl bei H_2 als auch bei CH_4 um ca. 2 Vol.-% niedriger als zuvor. Die CO_2 -Konzentrationen blieben bei den Stoffstrom-Änderungen relativ stabil, lediglich der Verlauf der CO -Konzentration entspricht demjenigen der H_2 -Konzentration und ist gegenläufig zur Entwicklung der CH_4 -Konzentration. Warum die CO_2 -Konzentration dem CH_4 -Umsatz nicht wie erwartet folgt, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Nach der 135. Minute wurde der Reaktor mit Luft beaufschlagt und ca. 40 Minuten lang gespült. Dabei wurde die Brennerleistung geringfügig auf $\dot{V}_{\text{Erdgas}} = 0,108 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ und $\dot{V}_{\text{Luft}} = 1,08 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ bei $\lambda = 1,23$ ($P_{\text{th}} = 875 \text{ W}$) gemindert.

In der 178. Minute wurde $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 124 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 300 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ eingestellt, der Zustand also, der zu Beginn des Versuchs vorlag. Wie man der Abbildung 73 entnehmen kann, verschlechterte sich der CH_4 -Umsatz. Möglicherweise dauerte der Spülvorgang mit Luft zu lange. In der 215. Minute, bevor eine neue Einstellung vorgenommen wurde, wurde der Reaktor während einer kürzeren Zeitspanne von diesmal etwa 10 Minuten mit Luft beaufschlagt.

Nach der 227. Minute der Versuchszeit wurden folgende Ströme der Edukte

eingestellt: $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 62,2 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 150 \frac{\text{g}}{\text{h}}$. Die Konzentrationen der Produktgase entwickelten sich jetzt besser. Bei einer CH_4 -Konzentration von 5 Vol.-% wurden die Stoffströme nochmals auf $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 41 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ reduziert. Daraufhin war eine sofortige Verbesserung des CH_4 -Umsatzes festzustellen. Die H_2 -Konzentration pendelte sich bei ca. 78 Vol.-% und die CH_4 -Konzentration bei ca. 3 Vol.-% ein.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden weitere Raumgeschwindigkeiten eingestellt, um das Lastwechsel-Verhalten des Reformers zu untersuchen. Dazu wurde der Stoffstrom auf $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 82,9 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ verdoppelt. Maßgebend hierfür war das Erreichen eines stationären Zustands. Dies geschah jedoch auch nach 9 Minuten nicht, weshalb die Stoffströme auf $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 74,64 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 180 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ reduziert wurden. Die Konzentrationen waren hier nach ca. 7 Minuten stabil mit ca. 73 Vol.-% H_2 und 9,7 % Vol.-% CH_4 im Produktgas. Dadurch hat sich gezeigt, dass die Stoffströme und deren Änderungen in den letztgenannten Bereichen zu nicht akzeptablen Ergebnissen führten. Zur Überprüfung, ob die Laständerungen und der Betrieb des Reaktors im Bereich von $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 82,9 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ den Katalysator nicht deaktiviert hatten, wurde (ab der 282. Minute) wiederum kurzzeitig Luft in den Reaktor eingedüst und dann die Volumen- bzw. Massenströme $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 74,64 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 180 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ eingestellt. Ein stationärer Zustand wurde nach ca. 30 Minuten erreicht, wobei die Konzentrationen von H_2 und CH_4 74 Vol.-% und 8,5 Vol.-% betragen. Sie waren also den Ergebnissen des letzten Versuchs ähnlich, woraus geschlossen werden konnte, dass der Katalysator nicht deaktiviert war.

Für die Untersuchung des Dynamik-Verhaltens mussten niedrigere Stoffströme gewählt werden. Dafür wurden nach der 330. Minute $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 68,4 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 165 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ am Reformer-Eintritt eingestellt. Die Konzentrationen waren hier nach 34 Minuten ungefähr stabil mit ca. 75 Vol.-% H_2 und 7,5 Vol.-% CH_4 . Dann wurde der Stoffstrom wieder auf $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 20,73 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ reduziert. Das Reformat hatte zu diesem

Zeitpunkt eine Austrittstemperatur von ca. $t=720\text{ °C}$ und einen Austrittsdruck von $p=1,12\text{ bar}$. Die Gleichgewichtskonzentration bei diesen Bedingungen beträgt für Wasserstoff $\psi_{\text{H}_2;\text{EQ}} = 0,77$ (trocken). Diese Konzentration wurde innerhalb von 2,3 Minuten erreicht. Die Wasserstoff-Leistung betrug beim ersten Stoffstrom $P_{\text{th,H}_2}=620\text{ W}$ und sie wurde in 2,3 Minuten auf $P_{\text{th,H}_2}=227\text{ W}$ reduziert. Die Leistungsminderung innerhalb dieses Zeitraums betrug somit 63 %. Im umgekehrten Fall der Leistungssteigerung von $P_{\text{th,H}_2}=227\text{ W}$ auf $P_{\text{th,H}_2}=620\text{ W}$ wurde mehr Zeit gebraucht und zwar 7,2 Minuten. Die Leistungsänderung war jedoch sehr hoch und wenn man bedenkt, dass bei $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 68,4\frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 165\frac{\text{g}}{\text{h}}$ bis zum Ende der Messung nach ca. 16 Minuten noch kein stationärer Zustand erreicht wurde, war bei diesem Stoffstrom die Nennleistung überschritten. Nach der 407. Minute wurde diese Versuchsreihe beendet und der Reaktor wurde mit Luft beaufschlagt. Eine Zusammenfassung der eingestellten Massenströme an Wasser und der Volumenströme an Methan sowie die sich daraus ergebenden Konzentrationen von Wasserstoff und Restmethan im Reformat gibt die Tabelle 15 wieder.

Tabelle 15

$t_{\text{Ref,ein}}\text{ [°C]}$	$p_{\text{Ref,ein}}\text{ [bar]}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}\text{ [g/h]}$	$V_{\text{CH}_4}\text{ [l/h]}$	$\psi_{\text{H}_2}\text{ [%]}$	$\psi_{\text{CH}_4}\text{ [%]}$	$R\text{ [h}^{-1}\text{]}$
542,6	1,119	50	20,7	82,1	1,2	428,98
535,4	1,185	100	41	79,8	3,05	794,08
513,5	1,268	150	62,2	76,3	5,96	1095,24
518,7	1,288	165	68,4	75	7,5	1193,55
528	1,337	180	74,6	72,7	9,63	1269,45
524,02	1,435	300	124	61	20,9	1955,06
526,3	1,278	500	207	50	32	3675,35

Darin sind außerdem die Temperaturen und die Drücke, die vor dem ersten Metallschaum (Temperatur $TC_{\text{Ref,ein}}$ in Abbildung 71) und am Reformer-Eintritt (Druck) gemessen wurden. Diese thermodynamischen Größen sind notwendig, um unter anderem die Dichte des Gasmisches im Reformer-Eintritt zu bestimmen und somit die Raumgeschwindigkeit R an dieser Stelle. Die Raumgeschwindigkeiten R (bzw. engl.: $sv = \text{space velocity}$) sind ebenfalls in der Tabelle 15 aufgeführt. Die

Abhängigkeit der Konzentrationen von H_2 und CH_4 im Produktgas ist grafisch in der Abbildung 74 dargestellt.

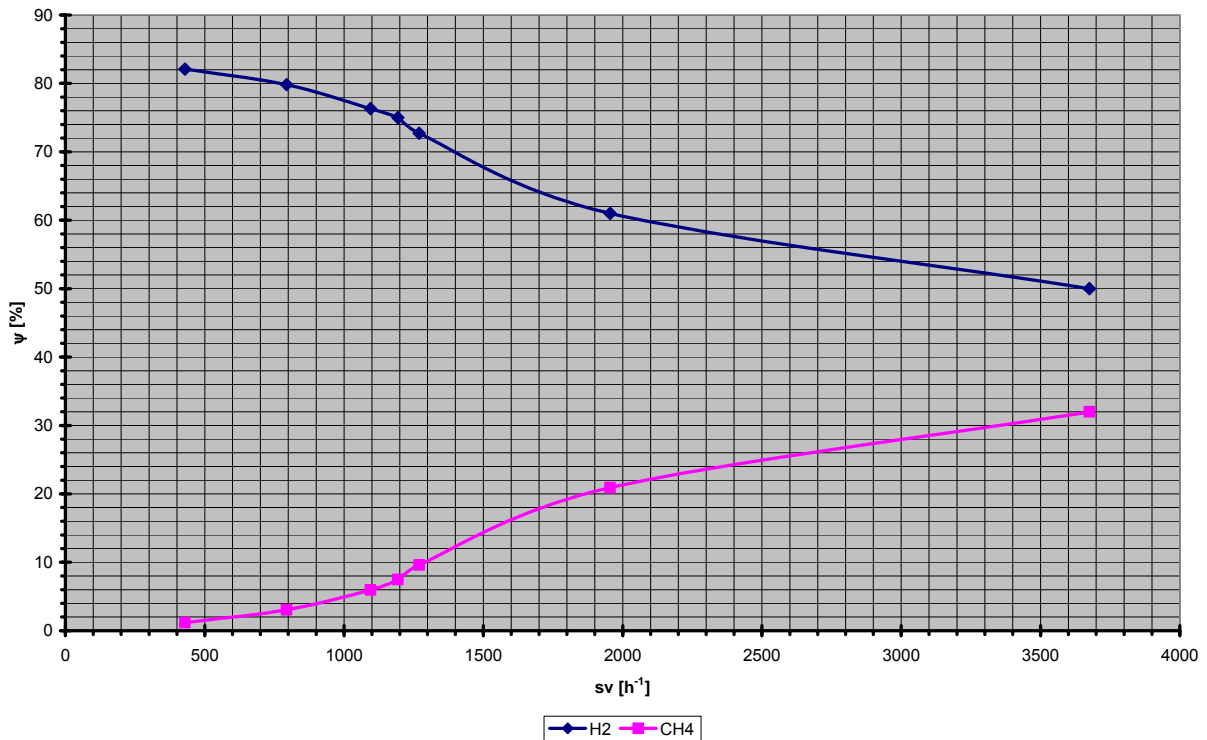


Abbildung 74: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Konzentrationen von H_2 und CH_4

Wie bereits erwähnt, beträgt die Gleichgewichts-Konzentration von H_2 bei $t=720\text{ °C}$, einem Druck von $p=1\text{ bar}$ und einer Steam to Carbon Ratio von $S/C=3$ $\psi_{H_2}=77\%$. Sowohl in der Tabelle 15 als auch in der Abbildung 74 sind H_2 -Konzentrationen oberhalb dieser theoretisch erreichbaren Grenze zu sehen. Es wird vermutet, dass dies durch eine Messungenauigkeit des Gerätes verursacht worden ist (siehe hierzu auch die Ausführungen in Kapitel 4.3.3).

Bei den Versuchen wurden auch die Temperaturen an einigen Stellen der Außenwand des Reaktors erfasst, wodurch eine Abschätzung der radialen Verteilung der Temperaturen im Reaktor ermöglicht wurde.

Die Lage von 3 Thermoelementen an der Außenwand des Reaktors stellt Abbildung 75 dar. Die Temperaturen wurden in denselben Höhen gemessen, in denen auch die entsprechenden Innenraum-Temperaturen erfasst wurden (vgl. Abbildung 71). Dabei wurde angenommen, dass die Temperaturen (ebenso wie Drücke und

Konzentrationen) in der jeweiligen Höhe rotationssymmetrisch sind. Die Wärmedämmung war mit einer Dicke von ca. 40 mm um den Reaktor gewickelt. Der Verlauf der Temperaturen im und am Reformer kann der Abbildung 76 entnommen werden. Die Bezeichnungen der Temperaturen sind in den Abbildungen 71 und 75 wiedergegeben. Die höchsten Temperaturen wurden direkt über dem Brenner gemessen.

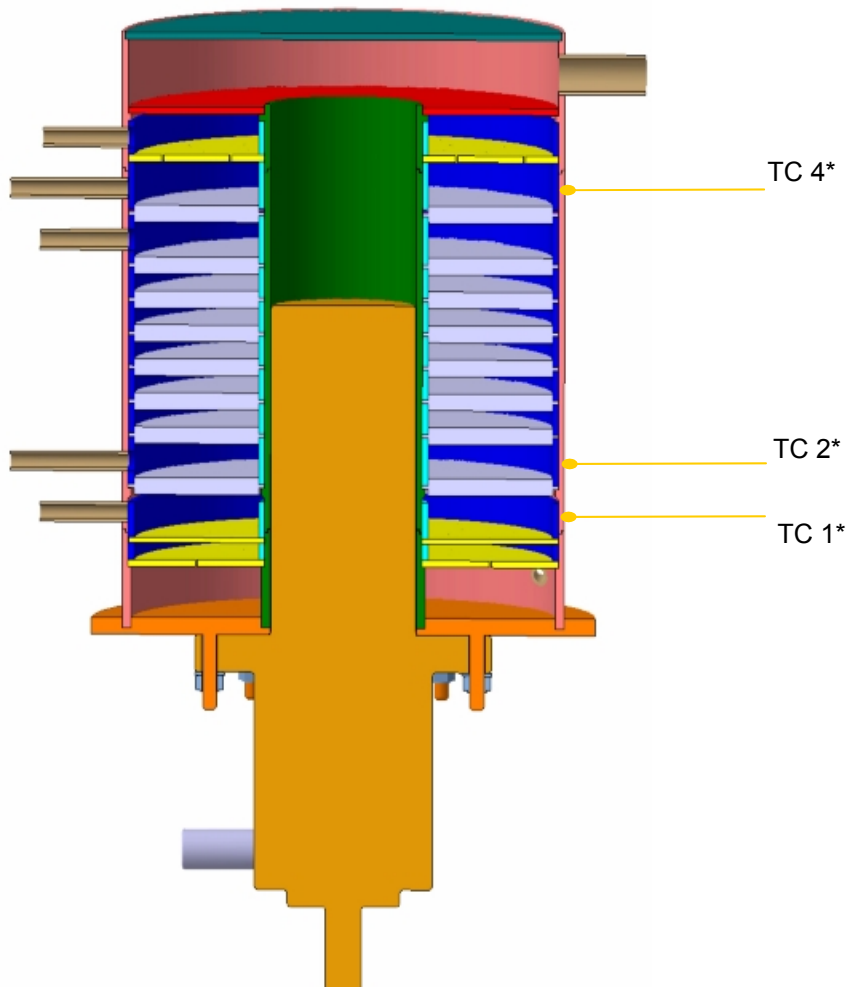


Abbildung 75: Thermoelemente an der Reaktor-Außenwand

Im Innenraum des Reformers (Reaktorraum) lagen die Temperaturen zwischen 500 und 750 °C. Wobei die niedrigsten Werte vor dem ersten Metallschaum und die höchsten hinter der letzten Scheibe gemessen wurden.

Die größten Instabilitäten wiesen die Temperaturen TC Ref,ein auf. Dies lag wahrscheinlich an der Taktung der elektrischen Heizschnur, mit der die Eintrittsleitung umwickelt war. In der Abbildung 76 sind die Temperaturen innerhalb

und außerhalb des Reaktors in der jeweiligen Höhe über der Reaktionszeit aufgetragen. Die Entfernung von der Temperatur-Messstelle im Reaktor-Innenraum zur Temperatur-Messstelle an der Wand betrug 21 mm+2 mm (Außenwand-Stärke). Die Differenz der Temperaturen vor dem ersten Metallschaum (rot gekennzeichnet in Tabelle 16) beträgt im Schnitt 90 K. Die Differenz der Temperaturen nach dem ersten Metallschaum liegt dagegen im Bereich von 10-14 K (in der Tabelle blau). Der Unterschied der Temperaturen nach dem letzten Schaum ist am größten und liegt im Bereich von 100-120 K (grüne Farbe).

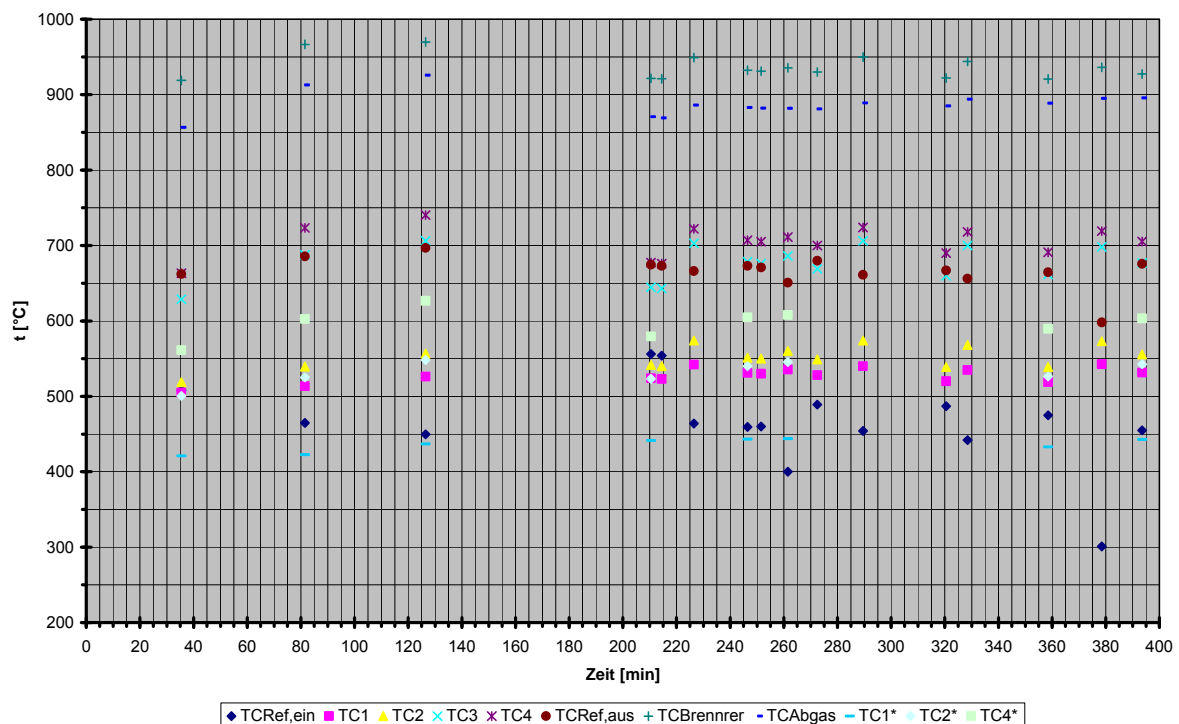


Abbildung 76: Temperaturen im und am Reformierreaktor

Tabelle 16

Zeit [min]	35,5	81,5	126,5	210,5	246,5	261,5	358,5	393,5
TC 1 [°C]	504,9	513,5	526,3	524,02	531,09	535,4	518,7	531,4
TC 1* [°C]	421,1	422,48	436,9	441,3	443,2	443,7	432,9	442,8
TC 2 [°C]	518,9	539,4	556,6	541,46	551,4	560,2	538,8	555,7
TC 2* [°C]	500,6	525,1	548,2	523,2	539,93	545,6	526,4	542,6

TC 4 [°C]	663,3	723,3	740,4	677,24	706,9	711,2	691,03	705,4
TC 4* [°C]	561,1	602,5	626,7	579,5	604,6	607,7	589,6	603,4

Anscheinend reicht die Schüttung der Raschig-Ringe nicht aus, um nach dem Austritt aus dem letzten Lochring des Verteilungssystems ein homogenes Gasgemisch zu erhalten. Die Entfernung zwischen dem Austritt aus dem Lochblech und dem ersten Metallschaum beträgt 12 mm, ist also relativ kurz. Dagegen ist die Temperatur-Differenz nach dem ersten Metallschaum bei gleichem Abstand der Thermoelemente vergleichsweise gering. Hier wird vermutet, dass der Metallschaum auf relativ kurzer Strecke (5 mm) das Gasgemisch sehr gut verteilen kann, wodurch eine gute Temperaturangleichung erfolgt. Nach dem letzten Metallschaum findet eine große Temperatur-Spreizung statt, obwohl die letzte Metallschaum-Scheibe sich kurz vor den Temperatur-Messstellen befindet. Die Temperaturdifferenz ist anscheinend durch die Anordnung und Anzahl der Bohrungen im Lochblech des Sammel-Systems verursacht. Es kommt jedoch im Austrittsbereich des Reaktors weniger auf die gleichmäßige Verteilung der Gase und der Temperaturen an. Wichtiger ist die Ausführung des Verteilungs-Systems. Hier sollten zukünftig die Verteilung und die Größe der Bohrungen optimiert werden. Auch der Abstand zwischen dem Gaseintritt und dem Metallschaum sollte vergrößert werden. Auf dieser Strecke erfolgen die Gasverteilung und die Vorwärmung der Edukte. Auch die Wärmedämmung muss in diesem Bereich sorgfältig ausgeführt werden, da der Gaseintritts-Raum sich an dem angeflanschten Porenbrenner, dessen Gasverteilung der Umgebungsluft ausgesetzt ist, befindet. Diese Zone des Porenbrenners erreicht im Betrieb ca. 150-200 °C und wird durch ein Thermoelement überwacht, damit sie nicht überhitzt. Im Falle eines Wasserstoff-Rückschlages (besonders in der ersten Brenner-Version) steigt die Temperatur an dieser Stelle schnell auf ca. 400 °C an. An dieser Stelle ist der Brenner nicht wärmedämmend. Eine zusätzliche Wärmedämmung sollte jedoch den Flansch des Brenners und den Rest des Reaktorflansches mit einschließen.

An den Röhren, wo sich die Thermoelemente befanden, war es möglich auch Druckverluste zu messen. Wie bereits erwähnt, wurde im Versuchsstand ein Δp -

Messgerät der Firma Halstrup-Walcher mit der Bezeichnung P-92 integriert. Der Messbereich war 0-500 Pa. Die Druck-Differenzen wurden vor und hinter dem ersten Schaum aufgenommen (s. in Abbildung 71 die Position der Thermoelemente TC1 und TC2a/b) sowie entlang der gesamten Metallschaum-Packung (s. in Abbildung 71 die Position der Thermoelemente TC1 und TC 4a/b). Bei einem der Versuche in der Aufheizphase des Reaktors, bei dem Luft durch den Reaktor strömte, wurde bei einer Temperatur von ca. 500 °C ein Druckverlust von $\Delta p=0,025$ mbar am ersten Metallschaum gemessen. Dabei wurde jedoch kein Massenstrom erfasst, da hier auch kein Massenstrom-Messer (-Regler) vorgesehen wurde. Bei den Versuchen mit dem Gasgemisch konnten keine Druckabfälle an den Metallschaum-Scheiben aufgenommen werden. Die Werte Wert waren zu klein, bzw. der Druckverlust zu gering. Daraufhin wurde der Druckabfall über die ganze Metallschaum-Packung gemessen. Hier wurde in der Aufheizphase des Reaktors mit Luft ein Druckabfall zwischen $\Delta p=0,052$ mbar (kalter Zustand) und $\Delta p=0,201$ mbar während des Aufheizens gemessen. Die Temperatur-Verteilung beim Aufheizen ist in Tabelle 17 wiedergegeben.

Tabelle 17

TC _{Ref.ein} [°C]	TC 1 [°C]	TC 2 [°C]	TC 3 [°C]	TC 4 [°C]	TC _{Ref.aus} [°C]	TC _{Brenner} [°C]	TC _{Abgas} [°C]
411,7	463,5	558,6	686,9	712,44	719,11	992,02	798,89

Der hier mit der Gasuhr ermittelte Luft-Volumenstrom betrug $\dot{V}_{\text{Luft}} = 1358,5 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ bei $t_{\text{Gasuhr}}=20$ °C. Die Mitteltemperatur im Reaktor war $t_{\text{Mittel}}=587,97$ °C. Der Druck lag beim Eintrittsdruck des Reformers $p_{\text{Ref}}=1,74$ bar (hier müsste noch der Druckverlust am Verteilungssystem berücksichtigt werden). Somit ließ sich die Dichte, der Massenstrom oder der Volumenstrom der Luft bei diesen Bedingungen ermitteln. Der mittlere Volumenstrom der Luft im Reaktor betrug $\dot{V}_{\text{Luft,Reaktor}} = 2325,53 \frac{\text{l}}{\text{h}}$. Bei bekannten Durchmessern des Reaktorraumes $d_i=57$ mm und $d_a=141$ mm wurde die mittlere Strömungsgeschwindigkeit berechnet zu $v = 4,95 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Der

längenbezogene Druckverlust beträgt bei Luft unter den genannten Bedingungen

$\frac{\Delta p}{L} = 5,025 \frac{\text{mbar}}{\text{m}}$. Zum Vergleich wird diese Strömungsgeschwindigkeit in etwa bei

720 °C bei einem Wasserdampf-Methan-Gemisch von $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 260 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und

$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 627 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ (S/C=3) erreicht. Die hier eingestellten Stoffströme sind vielfach kleiner

und somit auch die Druckverluste. Es wurde ein Eduktstrom mit folgenden

Teilströmen eingestellt: $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 41,1 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ bei (S/C=3).

Tabelle 18

TC _{Ref.ein} [°C]	TC 1 [°C]	TC 2 [°C]	TC 3 [°C]	TC 4 [°C]	TC _{Ref.aus} [°C]	TC _{Brenner} [°C]	TC _{Abgas} [°C]
287,5	563	665,07	762,5	782,5	658,3	1016,94	830,92

Die dabei gemessenen Temperaturen sind der Tabelle 18 zu entnehmen. Zur Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wurde nicht, wie bei Luft, mit der Mitteltemperatur, sondern mit der Temperatur TC1 gerechnet. Die Mittelung kann hier nicht durchgeführt werden, da sich die Gasgemischzusammensetzung mit der entsprechenden Volumenstromzunahme ändert (die Menge des Wasserdampfes am Reformer-Austritt ist unbekannt, da der Wasserdampf verflüssigt, vom Gasstrom getrennt und mengenmäßig nicht erfasst wird). Die Dichte ρ und die dynamische Viskosität η bei dieser Temperatur (TC1=563 °C) und $p_{\text{Ref}}=1,111$ bar wurden entsprechend zu $\rho = 0,28 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und $\eta = 2,64 \cdot 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ berechnet. Damit beträgt die

Strömungsgeschwindigkeit $v = 0,01 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ und die Reynolds-Zahl $Re=8,71$. Entlang der

Metallschaum-Packung wurde ein Druckabfall von $\Delta p=0,023$ mbar gemessen. Der

längenbezogene Druckverlust beträgt bei den genannten Bedingungen $\frac{\Delta p}{L} = 0,575 \frac{\text{mbar}}{\text{m}}$. Dieser Druckverlust entspricht ca. 24 % des gemessenen

Gesamtverlustes.

6.7.4. Veränderung von S/C

Im weiteren Verlauf der Messungen wurde das S/C-Verhältnis verändert, um dessen

Einfluss auf die Entwicklung der Gaskonzentrationen zu untersuchen. Das bisherige $S/C=3$ sollte um $S/C=2$ bzw. 4 ergänzt werden. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 77 dargestellt. Hier sind wiederum die Gaskonzentrationen über die Versuchszeit aufgetragen. Nachdem der Reaktor auf Temperatur gebracht wurde, beginnt der erste Versuch mit $S/C=3$ bei entsprechenden Stoffströmen $\dot{V}_{CH_4} = 411,1 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 100 \frac{g}{h}$.

Bei diesen Parametern ergab sich die im Rahmen dieser Versuchsreihe höchste H_2 -Konzentration von 78 %, die allerdings bereits zur Instabilität neigte. Es war im Allgemeinen zu beobachten, dass der Massenstromregler für Wasser (Liqui-Flow der Fa. Bronkhorst, Regelbereich $\dot{m}_{H_2O} = 0 \div 2000 \frac{g}{h}$) bei anfänglicher Einstellung geringer Massenströme, nicht den Sollwert des Massenstromes halten konnte. Deswegen wurde ab der 7. Minute der Stoffstrom auf $\dot{V}_{CH_4} = 124 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 300 \frac{g}{h}$ und ca. eine Minute später auf $\dot{V}_{CH_4} = 83 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 200 \frac{g}{h}$ eingestellt. Dann wurde das erwähnte Stoffgemisch ($\dot{V}_{CH_4} = 411,1 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 100 \frac{g}{h}$) zugegeben, womit eine H_2 -Konzentration von 76,2 Vol.-% und eine CH_4 -Konzentration von 4,4 Vol.-% bis zur 24. Minute erreicht wurde. Dann fand die S/C -Erhöhung auf 4 statt. Dabei waren die einzelnen Stoffströme wie folgt: $\dot{V}_{CH_4} = 30,6 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 100 \frac{g}{h}$. Die Erhöhung des S/C -Verhältnisses wurde durch Reduktion des Volumenstroms von CH_4 realisiert. In Abbildung 77 ist zu sehen, dass die H_2 -Konzentration fiel und die CH_4 -Konzentration anstieg. In der 33. Minute, bei $\psi_{H_2}=75\%$ und $\psi_{CH_4}=6,3\%$, wurde das Gasgemisch abgestellt und Luft in den Reaktor eingeleitet.

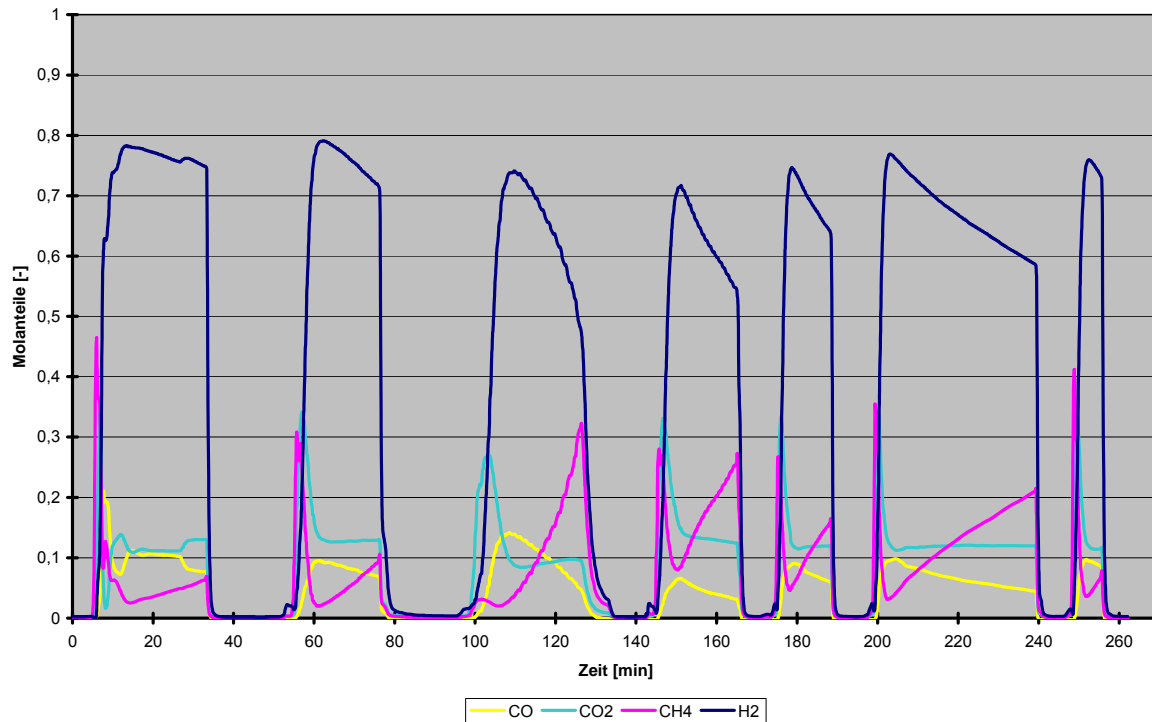


Abbildung 77: Gaskonzentrationen bei unterschiedlichem S/C-Verhältnis

Nach der Beaufschlagung mit Luft wurde der Reaktor ab der 50. Minute wiederum mit $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 30,6 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ beansprucht. Ein stetiger, relativ schneller Abfall der H_2 -Konzentration bzw. Anstieg der CH_4 -Konzentration ist zu vermerken. In diesen Versuchen ist bei der CO_2 -Konzentration wiederum keine Beeinflussung der Konzentration zu vermerken. Es scheint so, als ob die CO-Shift-Reaktion in diesem Fall bei den eingestellten Parametern von den Produkten der Reformierungsreaktion völlig unabhängig ist. Das Entstehen von H_2 während der CO-Shift Reaktion kann jedoch die Minderung der H_2 -Produktion während der Reformierung (dort entstehen 3 Mole H_2) nicht wettmachen. Der Versuch wurde nach der 76. Minute abgebrochen und um eine Beeinflussung der neu einzustellenden Betriebsparameter auf den Katalysator zu vermeiden, wurde der Reaktor wiederum mit Luft beaufschlagt. Nach der 84. Minute der Versuchs-Laufzeit wurde ein Gasgemisch mit den Stoffströmen $\dot{V}_{\text{CH}_4} = 62,2 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \frac{\text{g}}{\text{h}}$ bei $\text{S/C}=2$ in den Reaktor geleitet. Eine Gasentwicklung ist jedoch erst nach der ca. 100. Minute zu sehen (s. Abbildung 76). Bei diesem Versuch ist eine sehr schnelle Verschlechterung der Gasentwicklung festzustellen. Ab etwa der 140. Minute, nach vorheriger Spülung mit Luft, wurde

bei einem Verhältnis von $S/C=4$ wiederholt $\dot{V}_{CH_4} = 30,6 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 100 \frac{g}{h}$ eingestellt. Der Abfall der H_2 -Konzentration bzw. der Anstieg der CH_4 -Konzentration ist noch gravierender als dies vorher (in der 50. Minute) der Fall war. Danach wurde Luft in den Reaktor eingedüst und ab der 170. Minute erneut ein Gasgemisch der ursprünglichen Zusammensetzung mit $S/C=3$; $\dot{V}_{CH_4} = 41,1 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 100 \frac{g}{h}$ eingestellt. Im Vergleich zu den entsprechenden Gradienten am Anfang der Versuchsreihe ist ein sehr steiler Konzentrations-Gradient (H_2 und CH_4) festzustellen. Dieser Vorgang wurde wiederholt und in der 197. Minute wurden die gleichen Sollwerte für die Massenstromregler vorgegeben ($\dot{V}_{CH_4} = 41,1 \frac{l}{h}$ und $\dot{m}_{H_2O} = 100 \frac{g}{h}$). Der Gradient wurde ein wenig flacher, jedoch nach ca. 40 Minuten in der 239. Minute überschritt die CH_4 -Konzentration 20 Vol.-%. Nach anschließender Spülung mit Luft wurde nochmals der Versuch unternommen, die Zusammensetzung des Produktgases zu verbessern. Dem Diagramm kann entnommen werden, dass die CH_4 -Konzentration im Produktgas den Wert von 4 Vol.-% nicht unterschritten hat und zunehmend schlechter wurde. Entsprechend verhielt sich auch die Wasserstoffkonzentration. Die Versuche wurden an dieser Stelle unterbrochen. In der Tabelle 19 sind die Temperaturen, die in der 161. Minute des Versuchs ($S/C=4$) auftraten, dargestellt.

Tabelle 19

Zeit [min]	TC _{Ref.ein} [°C]	TC1 [°C]	TC2 [°C]	TC3 [°C]	TC4 [°C]	TC _{Ref.aus} [°C]	TC _{Brenner} [°C]	TC _{Abgas} [°C]
161	271,2	589,2	682,7	759,01	770,6	659,3	974,76	777,72

Die Temperaturen unterscheiden sich nur unwesentlich von denen, die in Tabelle 18 aufgeführt sind. Der Brenner wurde anfänglich mit $\dot{V}_{Erdgas} = 0,126 \frac{m^3}{h}$ und $\dot{V}_{Luft} = 1,32 \frac{m^3}{h}$ bei $\lambda=1,2$ betrieben. Die Temperatur oberhalb des Brennerkörpers war höher als 1000 °C und nach dem letzten Metallschaum wurden Temperaturen über 780 °C verzeichnet (s. Tabelle 18), weswegen die Erdgasleistung bei gleichem λ auf

$$\dot{V}_{\text{Erdgas}} = 0,108 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ und } \dot{V}_{\text{Luft}} = 1,08 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ bei } \lambda=1,23 \text{ reduziert wurde.}$$

Der Verlauf der Temperaturen im und am Reaktor ist in der Abbildung 78 dargestellt. Sensibel reagieren die Temperaturen im Reformer-Eintritt und -Austritt. Die Temperaturen innerhalb des Reformers weisen ebenfalls eine ausgeprägte Empfindlichkeit auf. Dies gilt insbesondere dann, wenn von Luft auf Eduktgas oder umgekehrt umgeschaltet worden ist. Ist dies nicht der Fall, steht ausreichend thermische Masse zu Verfügung, um etwaige Schwankungen thermischer, strömungstechnischer oder stofflicher Art ausgleichen zu können. Zur übersichtlicheren Darstellung beginnt die Ordinate des Diagramms bei 200 °C. Die Aufzeichnungszeit für dieses Diagramm begann bereits beim Zünden des Brenners und Aufheizen des Reformers und ist deswegen mit der Versuchszeit in der Abbildung 77 nicht vergleichbar. Das Ende der Aufheizphase in Abbildung 78 liegt etwa bei der 105. Minute.

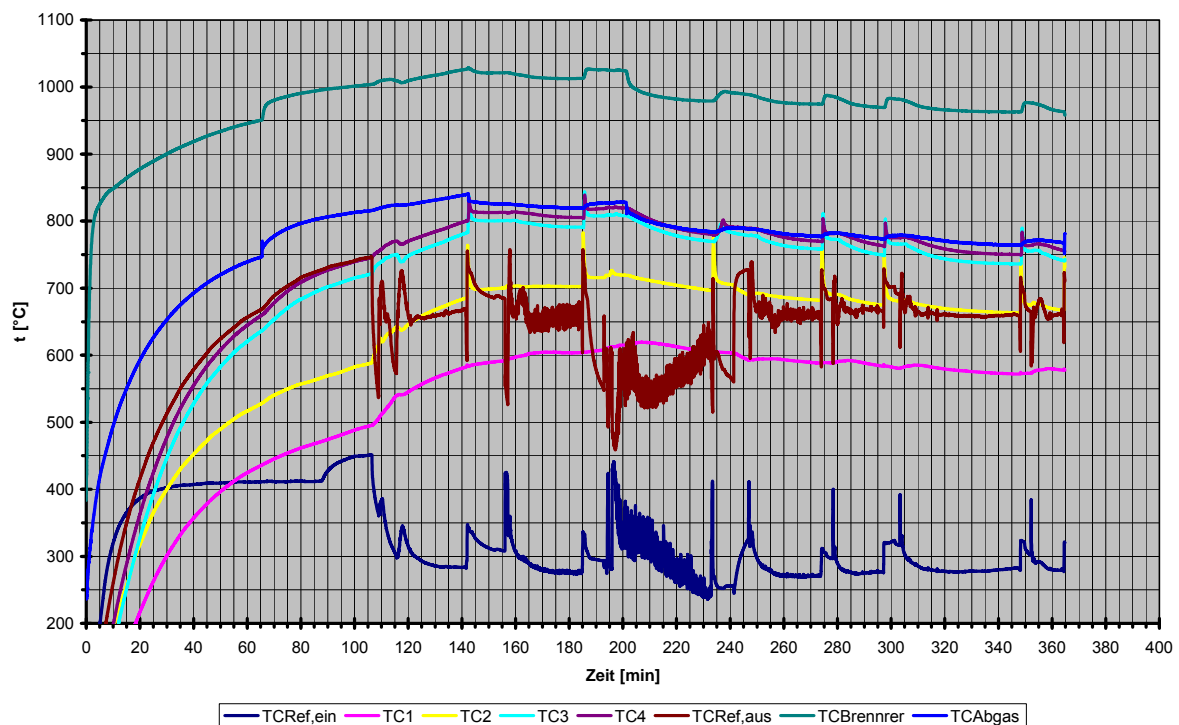


Abbildung 78: Temperaturen bei Änderung des S/C-Verhältnisses

6.8. Zusammenfassung der Arbeiten zur Entwicklung der Reformer-Stufe

Der Einsatz von Metallschäumen als Katalysatorträger auf dem Gebiet der Brenngaserzeugung für Brennstoffzellen durch Methan-Wasserdampf-Reformierung hat sich bewährt. Bei entsprechenden Raumgeschwindigkeiten des Eduktes konnten die Konzentrationen von Wasserstoff im Reformat an die Gleichgewichtskonzentrationen heranreichen. Die H₂-Leistung von 2500 W konnte nicht realisiert werden. Für diese Leistung müsste die Katalysatormenge, also das Metallschaumvolumen (mit gleicher Katalysatorbeladung) aufgrund der erzielten Ergebnisse mindestens 4-fach höher sein.

Optimierungsbedarf ist für das Gasverteilungssystem bzw. Vorwärmesystem gegeben. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Temperaturen, besonders im Bereich des Gaseintrittes, also dort, wo der größte Wärmebedarf vorliegt, relativ niedrig sind. Hier sollte der Wärmeeintrag vom Brenner in den Reaktor-Raum verbessert werden. Hier würde ein Brenner mit einer auf der Länge abgestuften Wärmezufuhr sicherlich eine Effizienzsteigerung erzielen. Bis jetzt wurde der Porenkörper des Brenners von der Reaktorwand mit einem feuerfesten Papier getrennt. Es kann angenommen werden, dass der Wärmedurchgangswiderstand an dieser Stelle zu groß ist. Auch ein Wärmeübertrager vor den mit Katalysator beschichteten Metallschaum-Scheiben würde eine Wärmeintegration verbessern. Hierzu ist es denkbar unbeschichteten Metallschaum einzusetzen. Außerdem sollte das Reaktor-Konzept als Reaktor mit vollausgefülltem Ringraum (nicht in Abschnitts-Bauweise) weiterverfolgt werden. Diese Maßnahme sollte sowohl den Umsatz als auch die Wärmeintegration verbessern. Der Porenbrenner war in seiner Gesamtleistung gut modulierbar und er war in der Lage Gase mit einer Anoden-Offgas ähnlichen Zusammensetzung ohne irgendeine Beeinträchtigung des Reformers-Betriebes umzusetzen.

Die Verbindung der Metallschäume mit der Reaktorwand sowie die Verarbeitung des Werkstoffes des Reaktors stellten sich als nicht ganz unproblematisch dar. Die Bildung von Rissen beim Schweißen konnte nicht ganz unterdrückt werden, deswegen ist eine sorgfältige Planung von fertigungstechnischen Abläufen sehr wichtig. In der letzten Reaktorversion wurden die Metallschäume mit Ringen auf Abstand gehalten. Bei der Weiterverfolgung dieser Technik müsste eine andere Methode zur Verbindung mit der Reaktorwand überlegt werden. Dabei sollte das

Löten der Metallschäume nicht außer Betracht gelassen werden. Auch das Gießen der Metallschäume zusammen mit der umgebenden Wand könnte eine Lösung darstellen.

Das Projekt wurde während eines Wasserstoff-Kongresses in Turin (Italien) präsentiert [Urb05].

7. Literaturverzeichnis

[Bra05] Internet-Seite der Firma BrazeTec: *Grundlagen des Lötens*.
http://www.technicalmaterials.umicore.com/de/bt/brazingCenter/de_V_01.pdf .

[Bra05a] Internet-Seite der Firma BrazeTec: Technisches Datenblatt
nickelbasierender Lotpastensysteme BrazeTec S 1002.1:
http://www.technicalmaterials.umicore.com/de/bt/brazingCenter/technische_datenblaetter_lote/technische_datenblaetter_lote.htm#nipas

[Fre00] Freni, S.; Calogero, G.; Cavallaro, S.: *Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions*. Journal of Power Sources 87, p. 28-38, 2000.

[Har02] Hartmann, L.: *Untersuchungen zu Kalten Flammen in der Unterstöchiometrie zur Realisierung eines Brennstoffzellenreformers für flüssige Brennstoffe*. Diss. Aachen 2002.

[Men00] Menzer, R.; Höhle, B.: *Verfahrensanalyse von Brennstoffzellensystemen zur Stromerzeugung für Elektroantriebe in Fahrzeugen bei Nutzung unterschiedlicher Kraftstoffe*. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül 3666, ISSN 0944-2852, Jülich 2000.

[Pet84] Petrunin, I.E.: *Handbuch der Löttechnik*. Verlag Technik. Berlin 1984.

[Rec05] Homepage der Firma RECEMAT:
http://www.recemat.com/en/standard_specs.html .

[Rei02] R. Reimert, M. Jahn, A. Schulz. *Erdgasaufbereitung für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen*. Brennstoff Wärme Kraft. Bd. 54, Nr.9, 2002.

[Sch00] J. Scholta, L. Jörissen, J. Garcke: *Weitere Entwicklungspotenziale der Polymermembran- und Direkt-Methanol-Brennstoffzelle*. Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, "Themen 1999/2000", Ulm 2000

[Urb05] Urbanczyk, R.; Yalniz, N.: *Development, construction and tests of a dynamic natural gas fueled steam reformer (on the basis of metal foams) for hydrogen rich gas production as fuel for Polymer Membrane Fuel Cells (PEMFC)*. In *1st World Congress of Young Scientists on Hydrogen Energy Systems-HYSYDAYS, Torino, May 2005*. Edited by: Afgan, N.H.; Orecchini, F.; Santiangeli, A.; Begell House 2006, ISBN: 1-56700-230-7.

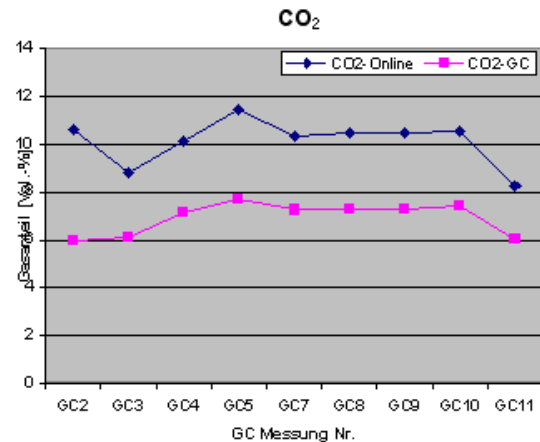
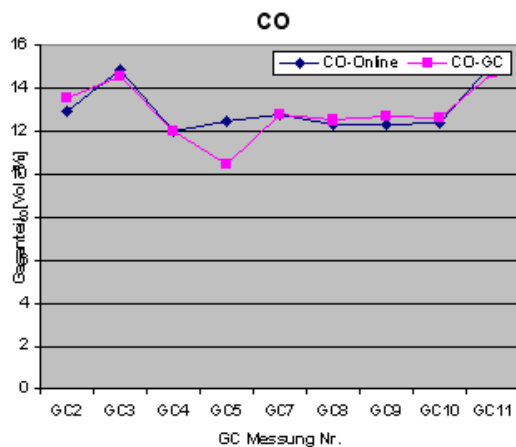
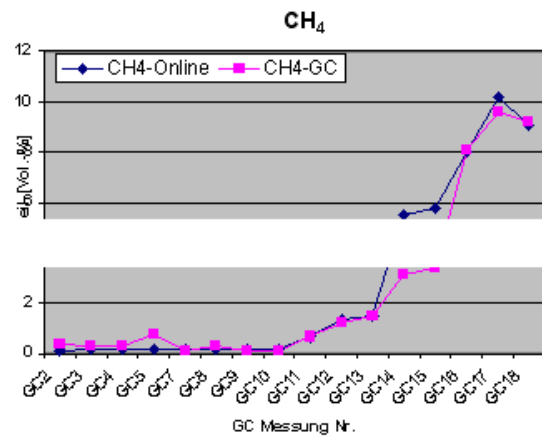
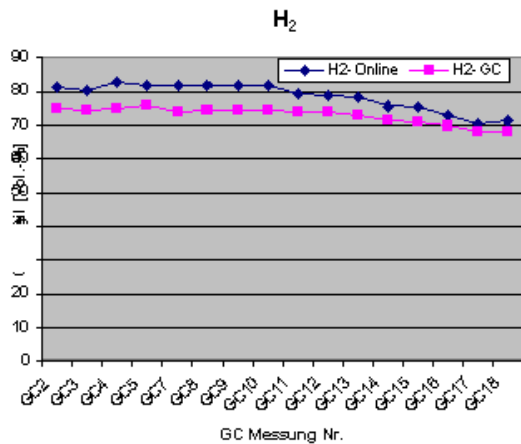
Anhänge

Anhang 1

Vergleichsmessungen zwischen Online-Analysator und GC beim Reformierprozess

GC-Kontrollmessungen

Messung	H2 - online	H2 - GC	CH4 - Online	CH4 - GC	CO - Online	CO - GC	CO2 - Online	CO2 - GC
GC2	81,3	74,909	0,102	0,342	12,93	13,588	10,59	5,959
GC3	80,4	74,499	0,15	0,296	14,84	14,554	8,78	6,083
GC4	82,8	74,895	0,15	0,321	12,04	11,983	10,12	7,129
GC5	81,6	76,093	0,1493	0,74	12,45	10,461	11,44	7,668
GC7	81,7	74,118	0,15	0,095	12,81	12,821	10,3	7,244
GC8	82	74,516	0,1754	0,302	12,34	12,508	10,46	7,281
GC9	82	74,402	0,1678	0,104	12,32	12,684	10,5	7,295
GC10	81,8	74,319	0,1722	0,085	12,41	12,594	10,56	7,404
GC11	79,5	73,812	0,665	0,662	15,17	14,744	8,24	6,063
GC12	78,9	73,88	1,38	1,232	14,67	13,66	7,89	6,065
GC13	78,3	73,05	1,479	1,498	15,05	14,57	7,92	5,796
GC14	75,6	71,319	5,48	3,146	10,44	11,375	10,71	7,414
GC15	75,3	71,093	5,77	3,411	10,73	11,718	10,73	7,114
GC16	72,9	69,718	8	8,069	8,08	8,004	10	8,119
GC17	70,7	68,067	10,17	9,588	9,78	11,364		
GC18	71,2	68,051	9,07	9,18	10,81	12,965	9,5	6,453



Anhang 2

Vergleichsmessungen zwischen Online-Analysator und GC beim thermischen katalytischen Cracken (bei Abwesenheit von Wasserdampf)

GC-Kontrollmessungen

Messung	H2 - online	H2 - GC	CH4 - Online	CH4 - GC	CO - Online	CO - GC	CO2 - Online	CO2 - GC
GC1	86,4	81,113	7,64	7,737	2,24	2,538	0,334	0,246
GC2	82,1	81,308	11,93	11,554	1,004	1,65	0,108	0,089
GC3	72,8	75,237	18,9	19,774	0,277	0	0,0366	0,023
GC4	87,5	83,202	5,94	5,584	2,53	4,247	0,498	0,48
GC5	78,2	79,581	15,28	15,859	0,1445	0	0,0601	0,045
GC6	46,9	54,862	43,2	41,621	0	0	0	0
GC7	38,5	52,799	51,7	49,925	0	0	0	0
GC8	31,4	40,079	59,1	60,429	0	0	0	0
GC9	29,2	37,918	61,6	62,513	0	0	0	0

