Schlussbericht Teil I und Teil II

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Teilvorhaben:	**Wasserstofferzeugungssystem**
BMWi Verbundvorhaben:	**Awakol – Entwicklung eines Brennstoffzellen-systems kleiner Leistung auf der Basis der wasserdampffreien Konvertierung von Flüssiggas**
Berichtszeitraum:	**01.07.2012 - 31.12.2014**
Verfasser:	**Dr. Helmut Pennemann** **Prof. Dr. Gunther Kolb**

Förderkennzeichen:	**03ET2056A**
Zuwendungsgeber:	**BMWI, Bonn**
Projektträger:	**PTJ – Projektträger Jülich GmbH**
Verteiler extern:	**Frau Dr. Sabine Wust (Projektträger Jülich GmbH)**
Datum:	**22.05.2015**
Projektlaufzeit:	**01.07.2012 - 31.12.2014**
IMM Kurzname / PNr:	**Awakol / P11148**
Verteiler IMM:	**GK, Pen**
Freigegeben von/am:	**25.05.2015 / GK**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung und Planung 4

1.1 Aufgabenstellung 4

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 4

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 5

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde 7

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 8

2 Verwertung der Ergebnisse und Nachweise 9

2.1 Darstellung der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans 9

2.1.1 Arbeitspaket 1: Katalysatorentwicklung 9

2.1.1.1 Versuchsanlage und Testreaktoren 9

2.1.1.2 Ergebnisse der Katalysatorentwicklung für die Partialoxidation von Flüssiggas 12

2.1.1.3 Ergebnisse der Katalysatorentwicklung für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas 23

2.1.2 Arbeitspaket 2: Entwicklung von Wasserstofferzeugungssystemen für die beiden Reaktionspfade POx und TKS 38

2.1.2.1 Auslegung des Gesamtsystems für die Partialoxidation 38

2.1.2.2 Fertigung der Reaktoren und Wärmetauscher für die partielle Oxidation zur Verwendung im ersten Protoyp (POx-I) 38

2.1.2.3 Aufbau eines Wasserstofferzeugungssystems basierend auf der partiellen Oxidation von Propan in Kooperation mit TRUMA 40

2.1.2.4 Fertigung von zwei neuen Reaktoren für die partielle Oxidation 40

2.1.2.5 Einbau der neuen Reaktoren POx-II und POx-III in das Wasserstofferzeugungssystem 41

2.1.2.6 Auslegung des Gesamtsystems für die thermokatalytische Zersetzung 42

2.1.3 Arbeitspaket 3: Separate Tests an den Wasserstofferzeugungssystemen 43

2.1.3.1 Einbau des Gesamtsystems in den Teststand am ICT-IMM 43

2.1.3.2 Test des Gesamtsystems am IMM in Kooperation mit TRUMA 44

2.1.3.3 Systementscheidung für die bevorzugte Wasserstofferzeugungs-technologie 50

2.1.3.4 Robustheit des Katalysators im Wasserstofferzeugungssystem mit dem Reaktor POx-I 51

2.1.3.5 Einbau der modifizierten Wasserstofferzeugungssysteme mit den Reaktoren POx-II und POx-III in den Teststand 53

2.1.3.6 Test der modifizierten Gesamtsysteme mit dem Reaktoren POx-II und POx-III am Fraunhofer ICT-IMM 53

2.1.3.7 Fertigung der Reaktoren für die partielle Oxidation von Flüssiggas zur Verwendung in den optimierten Gesamtsystemen 58

2.2 Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 60

2.2.1 Darstellung der wichtigsten Materialkosten 60

2.2.2 Darstellung der wichtigsten sonstige unmittelbare Vorhabenkosten 61

2.3 Darstellung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 61

2.4 Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans 62

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 63

2.6 Darstellung der erfolgten und geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses 63

3 Abbildungsverzeichnis 64

4 Tabellenverzeichnis 68

1 Aufgabenstellung und Planung

1.1 Aufgabenstellung

Die Truma Gerätetechnik GmbH & Co. KG (Truma) beschäftigt sich seit mehreren Jahren mit der Entwicklung eines Flüssiggas-betriebenen Reformer-Brennstoffzellen-APU-(Auxilary-Power-Unit)-Systems im Leistungsbereich 200-250 W_{el} für die Bordstromversorgung in Freizeitfahrzeugen. Im Hinblick auf die Senkung der Herstellungskosten für mobile Stromerzeuger war es das Ziel des beantragten Fördervorhabens ein kleineres und vereinfachteres Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Abgabeleistung von ca. 80 W auf Basis der wasserdampffreien Konvertierung von Flüssiggas zu entwickeln. Die Vereinfachungen sollten vor allem das Reformersystem betreffen.

Ausgehend vom Stand der Technik zu Beginn des Projektes beinhaltete die Aufgabenstellung von Fraunhofer ICT-IMM in diesem Projekt, die Entwicklung alternativer Wasserstofferzeugungstechnologien, die keine Verdampfung von Wasser erfordern. Für diese alternativen Wasserstofferzeugungstechnologien waren zunächst Katalysatoren zu entwickeln und hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität zu optimieren. Anschließend wurden Wasserstofferzeugungssysteme entwickelt und aufgebaut, welche gemeinsam mit dem Projektpartner Truma auf Ihre Funktion hin überprüft wurden. Als Schlusspunkt der Entwicklungsarbeiten im Rahmen dieses Projektes wurde auf der Basis eines der neu entwickelten Wasserstofferzeugungssysteme ein Gesamtsystem in Kooperation mit dem Projektpartner Truma aufgebaut.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Als Marktführer im Bereich der Ausstattung von Freizeitfahrzeugen beschäftigt sich TRUMA seit dem Jahr 2000 mit der Entwicklung einer Bordstromversorgung auf der Basis einer Brennstoffzellen-Technologie und hat 2013 eine APU-System mit einer Abgabeleistung 250 W_{el} auf dem Markt gebracht. Allerdings erwies sich dieses System für die steigende Anzahl an kleineren Freizeitfahrzeugen bis 3,5 t häufig als überdimensioniert. Überdies war für Anwendungen im Außeneinsatz ein erheblicher Aufwand erforderlich, um das Gerät frostsicher auszuführen.

Da die mit einer Größenreduzierung des bestehenden APU-Systems von 250 auf 80 W_{el} einhergehende Kostenreduzierung für nicht ausreichend erachtet wurde, sollte das neu zu entwickelnde APU-System mit dem Entfallen des Wassermanagements (Wasserpumpe, Verdampfer, Kondensator und Deionisierungskartusche) erheblich vereinfacht und damit konkurrenzfähig gemacht werden. Möglich sollte diese Umstellung durch den Wechsel der Wasserstofferzeugung werden. Dabei sollte die im 250 W_{el}-APU-System zum Einsatz kommende Wasserdampfreformierung durch eine

wasserdampffreie Wasserstofferzeugung mittels Partialoxidation oder thermokatalytischer Zersetzung von Flüssiggas ersetzt werden.

Fraunhofer ICT-IMM als Projektpartner für die Entwicklung des Flüssiggas-Reformersystems besitzt umfangreiches Know-how in den Bereichen Reformiertechnik, Katalysatorforschung sowie Entwicklung und Bau mikrostrukturierter Plattenwärmetauscherreaktoren. Der Fokus der Entwicklungsarbeiten am ICT-IMM liegt dabei auf der Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen aus verschiedensten Brennstoffen, der Brennstoffzellentechnik, der Wasserstoffinfrastruktur und der Produktion von Biotreibstoffen. ICT-IMM verfügt zudem über zahlreiche Laborversuchsstände, umfangreiche Gasanalysetechnik und Fertigungskapazitäten für Reaktorprototypen mit massenproduktionsfähigen Verfahren wie Katalysatorsiebdruck und Laserschweißen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Gemäß der Zielsetzung sah die Aufgabenstellung für das ICT-IMM schwerpunktmäßig die Entwicklung neuer Wasserstofferzeugungssysteme auf der Basis der Partialoxidation und der thermokatalytischen Zersetzung von Flüssiggas vor. Die dazu erforderlichen Arbeiten lassen sich wie folgt untergliedern:

- Entwicklung geeigneter Katalysatoren für die Partialoxidation und die thermokatalytischen Zersetzung inklusive der Sicherstellung der Langzeitstabilität
- Entwicklung und Fertigung von Reaktoren für die Wasserstofferzeugung beider Reaktionen
- Evaluierung der Wasserstofferzeugungssysteme

Ergänzend dazu wurden vom Projektpartner TRUMA ein luftgekühlter HT-PEM-Brennstoffzellenstack entwickelt und erprobt sowie das Gesamtsystem konzipiert und entwickelt. Der Schlusspunkt der Arbeiten bildete der erfolgreiche Test des vereinfachten APU-Systems.

Entsprechend der obigen Aufgabenstellung wurden von ICT-IMM folgende Arbeitspakete bearbeitet:

AP1 Katalysatorentwicklung (29 PM)
Ausgehend von den Vorarbeiten zur Partialoxidation von Flüssiggas (POx) in Mikrokanälen, werden sowohl die Katalysatorformulierung optimiert als auch geeignete Prozessbedingungen ermittelt. Bei der Optimierung der Katalysatorformulierung stehen insbesondere die Reduzierung des Edelmetallgehaltes sowie die Verbesserung der Langzeitstabilität mit Hilfe von Co-Katalysatoren und Additiven im Fokus.
Für die Katalysatoren der thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas (TKS) werden bevorzugt Metalle der Gruppen 8-9 Verwendung finden, wobei der Fokus hier auf

edelmetallfreie Katalysatorformulierungen ausgerichtet ist. Des Weiteren gilt es ein optimales Temperaturfenster für die Wasserstofferzeugung zu finden sowie die Verweilzeit und den Ablauf des Koksabbrands zu optimieren.

AP2 Entwicklung von Wasserstofferzeugungssystemen für die beiden Reaktionspfade POx und TKS (18 PM)

Ausgehend von den Ergebnissen in AP1 wird je ein Prototyp eines Wasserstofferzeugungssystems für die Partialoxidation und die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas mittels eines statischen ASPEN Modells ausgelegt, mit 3D-CAD konstruiert und in der Werkstatt des ICT-IMM gefertigt. Für die Integration der Wasserstofferzeugersysteme in das Gesamtsystem in Rahmen von AP5 werden die CAD Modelle dann an TRUMA übergeben.

Des Weiteren ist, basierend auf den experimentellen Untersuchen der Wasserstofferzeugungssysteme in AP3, ein Optimierungsschritt vorgesehen. Die resultierenden finalen Funktionsmuster werden zur Integration in die APU an TRUMA ausgeliefert.

AP3 Separate Tests an den Wasserstofferzeugungssystemen (32 PM)

Im Rahmen von AP3 werden die in AP2 gefertigten Wasserstofferzeugungssysteme auf ihre Funktionalität und Langzeitstabilität hin überprüft. Basierend auf den Ergebnissen erfolgt dann die Entscheidung für eine Wasserstofferzeugungstechnologie, die in dem finalen Funktionsmuster zum Einsatz kommt.

Der Projektplan sah für das ICT-IMM folgende Meilensteine vor:

- Meilenstein A: Vorliegen einer langzeitstabilen Katalysatorformulierung mit minimalem Edelmetallgehalt für die POx (AP1, M12)
- Meilenstein B: Vorliegen einer langzeitstabilen Katalysatorformulierung für die TKZ (AP1, M12)
- Meilenstein C: Vorliegen jeweils zweier Prototypen der Wasserstofferzeugungs-systeme für POx und TKZ (AP2, M15)
- Meilenstein D: Systementscheidung für die bevorzugte Wasserstofferzeugungs-technologie

Die Entwicklung eines langzeitstabilen Katalysators für die partielle Oxidation von Flüssiggas gemäß Meilenstein A gelang in der dafür vorgesehenen Zeit. Dagegen konnte der Meilenstein B nicht erreicht werden. Die beste gefundene Katalysatorformulierung für die thermokatalytische Zersetzung erwies sich nur für 15 h als stabil. Anschließend wurde eine langsame Abnahme der Wasserstoffselektivität beobachtet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Entscheidung für eine bevorzugte Wasserstofferzeugungstechnologie gemäß Meilenstein D zeitlich vorgezogen und der Fokus weiterer Entwicklungs- und Optimierungsschritte auf die partielle Oxidation von Flüssiggas ausgerichtet. Entsprechend wurden mit Blick auf Meilenstein C nur Wasserstofferzeugungssysteme für die partielle Oxidation von

Flüssiggas aufgebaut und getestet. Die Meilensteinentscheidung wird in Kapitel 2.1.3.3 erläutert.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im Rahmen von Bundes- und Landesförderungen (FKZ 0327174 und (FKZ 6298a-IBS/I-9098/04) konnten bei Truma die Grundlagen- bzw. Detailentwicklungsarbeiten für ein flüssiggasbetriebenes Reformer-Brennstoffzellen-APU-System durchgeführt werden. Das Gerät mit einer Leistung von max. 250 W_{el} besteht aus einem Reformer-system auf Basis mikrostrukturierter Komponenten (Dampfreformer, Verdampfer, Shiftstufe), einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle und verschiedenen Subsystemen (u.a. Startbrenner, Entschwefelung, Mediendosierung, DC/DC-Wandler, MSR-Technik, Mikroprozessor-Steuerung). Ein erstes Funktionsmuster konnte im Frühjahr 2006 erfolgreich getestet werden. Anschließend wurden im Rahmen der Fördervorhaben "LPG-APU – Reformer-Brennstoffzellen-APU-System für Freizeitfahrzeuge" mit dem Förderkennzeichen 0327770A/B und "LPG-APU 2 – Reformer-Brennstoffzellen-APU-System für Freizeitfahrzeuge" mit dem Förderkennzeichen 0327770C/D intensive Entwicklungsanstrengungen für die technische Weiterentwicklung und Reduzierung der Systemherstellungskosten unternommen. Mit dem Fokus darauf weiteres Kostenreduzierungspotential zu schaffen, rückten aufbauend auf den vorgenannten Arbeiten im Rahmen dieses Fördervorhabens alternative Technologien für die Wasserstofferzeugung wie POx und TKZ in den Mittelpunkt der Untersuchungen. Aufgrund der erheblichen Verdünnung des Wasserstoffs durch Stickstoff konnte dabei insbesondere für die POx an bereits erreichten hohen Entwicklungstand der Brennstoffzellentechnik bei TRUMA angeknüpft werden.

Im Bereich der Katalysatorentwicklung konnte im Fall der POx auf frühere Arbeiten am ICT-IMM aufgebaut werden. Aus diesen waren Katalysatorformulierungen bekannt, mit denen sich bei relativ hohen WHSV-Werten im Bereich 800 L/(h*g) ein vollständiger Umsatz erzielen ließ. Allerdings wurde nach Laufzeiten von bis zu 50 h eine Desaktivierung als Folge der Kohlenstoffbildung beobachtet. Des Weiteren war bekannt, dass die POx aufgrund ihrer schnellen Kinetik dazu neigt, Temperaturspitzen im Reaktor auszubilden, die eine Sinterung des Katalysators und damit eine Desaktivierung nach sich ziehen können. Somit war es das vorrangige Ziel dieses Fördervorhabens die Neigung zur Kohlenstoffbildung zu reduzieren, um die Langzeitstabilität des Katalysators gewährleisten zu können und die Wärmetönung der Reaktion durch den Einsatz eines mikrostrukturierten Wärmetauschers so zu dämpfen, dass der Katalysator nicht irreversibel geschädigt wird.

Für die TKZ wurde der Stand der Technik mittels einer Literaturrecherche ermittelt. Aus dieser ging hervor, dass vor allem nickel-, eisen- und edelmetallhaltige Katalysatoren zum Einsatz Verwendung finden. Des Weiteren wird die Zersetzung bei möglichst

hohen Temperaturen bis 1200°C durchgeführt, um die Bildung von Methan bestmöglich zu minimieren. Im Fokus der hier durchgeführten Arbeiten standen in erster Linie edelmetallfreie Katalysatorformulierungen. Gleichzeitig lag der Schwerpunkt der Untersuchungen vor allem auf der Optimierung der Betriebsbedingungen wie Reaktionstemperatur und die Verweilzeit sowie der Regenerierung des Katalysators.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Entwicklungsarbeiten im Rahmen dieses Fördervorhabens wurden in enger Kooperation mit dem Projektpartner TRUMA durchgeführt. Basierend auf die vorausgegangene Entwicklung der APU "VEGA", erfolgte die Mitteilung des Fortschritts und der Austausch aktueller Ergebnisse reibungslos und zeitnah per Telefon oder Email. Zusätzliche gemeinsame Projekttreffen in Mainz und Putzbrunn waren hilfreich die Gesamtentwicklung des Projektes im Blick zu halten und zukünftige Arbeitsschritte abzustimmen. Insbesondere zeigte sich die sehr gute Zusammenarbeit bei der Übergabe von technischen Details (zum Beispiel Gaszusammensetzungen, Systemkonzepte, technische Zeichnungen, experimentelle Ergebnisse) die der Projektpartner benötigte, um darauf mit eigenen Arbeiten aufzubauen. Soweit möglich wurden Arbeiten konzertiert durchgeführt. Zum Beispiel wurde beim Aufbau des ersten Wasserstofferzeugungssystems auch gleich die Kombination mit einer von Truma entwickelten Brennstoffzelle vorgesehen. Für die dazugehörigen experimentellen Untersuchungen wurde der Versuchsaufbau am ICT-IMM genutzt.

2 Verwertung der Ergebnisse und Nachweise

2.1 Darstellung der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

2.1.1 Arbeitspaket 1: Katalysatorentwicklung

2.1.1.1 Versuchsanlage und Testreaktoren

a) Partialoxidation von Flüssiggas

Für die Katalysatorentwicklung wurden ausgehend von bestehenden Testständen Versuchsanlagen aufgebaut. Hinsichtlich der Medienversorgung, der Steuereinheiten für die Beheizung der Reaktoren und der Medienleitungen sowie der Sensoren für die Temperatur- und Druckmessung erfolgte eine Anpassung an die Anforderungen der jeweiligen Reaktion.

In der Versuchsanlage für die Partialoxidation wurden vier Massendurchflussregler verbaut, mit denen die Edukte Flüssiggas, Luft und Wasser in den Reaktor dosiert werden können. Darüber hinaus ist ein weiterer Massendurchflussregler für Stickstoff vorgesehen, mit dessen Hilfe die Sauerstoffkonzentration des Eduktstroms an die typische Konzentration des Kathodenabgases angepasst oder die gesamte Anlage gespült werden kann. Alle Massendurchflussregler für gasförmige Medien waren durch Flammsperren geschützt. Für die Überführung des Wassers in die Gasphase wurde die Versuchsanlage mit einem elektrisch beheizten Verdampfer ausgerüstet. Entsprechend war für die Medienleitungen vom Verdampfer zum Reaktor eine Temperierung auf über 100 °C vorgesehen. Mittels eines Drucksensors konnte gegebenenfalls ein Druckanstieg über den Reaktor registriert werden.

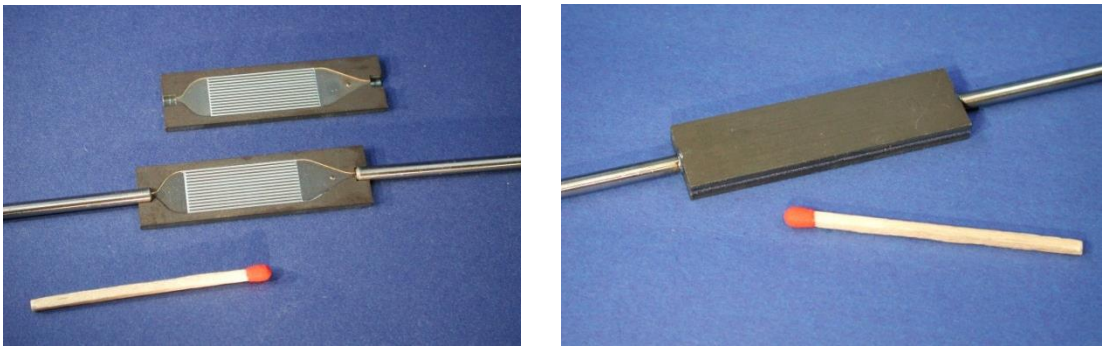

Abb. 1. Offener Testreaktor mit beschichteten Kanalstrukturen (links) und verschweißter Testreaktor (rechts).

Die Katalysatoren wurden in Reaktoren, die aus zwei strukturierten Platten bestanden, getestet. Dazu wurden auf den beiden einander zugewandten Seiten 14 Kanäle sowie die erforderlichen Gasverteilerstrukturen in den Stahl nasschemisch hineingeätzt. Nachfolgend wurden die Oberflächen der Kanäle mit Katalysator beschichtet (Abb. 1, links) und die beiden Platten mittels Laserschweißen verschweißt. Die Gaszu- und -abfuhr erfolgte über zwei Kapillarrohre, die mit den Frontseiten der Platten verschweißt wurden (Abb. 1, rechts).

b) Thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas

Für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas wurde eine zweite Anlage aufgebaut, die zum einen der geringeren Gesamtvolumenflussrate gerecht wurde und zum anderen der völlig anderen Betriebsweise. Die thermokatalytische Zersetzung setzte sich aus zwei Prozessschritten zusammen. Im ersten Schritt wurde Flüssiggas in den Reaktor eingeleitet, um daraus mit Hilfe des Katalysators Wasserstoff abzuspalten. Sobald die gleichzeitig stattfindende Verkokung die Aktivität des Katalysators zu stark beeinträchtigte, wurde der Katalysator im zweiten Schritt regeneriert. Dazu wurde mit Hilfe des Luftsauerstoffs der Koks abgebrannt. Die Stickstoffdosierung diente wiederum zum Spülen der Anlage.

Gemäß den Literaturangaben weist die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas eine geringere Geschwindigkeit als die ebenfalls untersuchte Partialoxidation auf. Um das Reaktorvolumen möglichst klein halten zu können, wurden daher für das Katalysatorscreening kleine Festbettreaktoren (Abb. 2) herangezogen, die ca. 2 g Katalysator aufnehmen konnten. Diese Minifestbettreaktoren wurden aus einem temperaturfesten Kapillarrohr mit einem Innendurchmesser von 5 mm und einer Gesamtlänge von 120 mm hergestellt. Für die Zufuhr der Eduktgase und die Ableitung der Produktgase wurden die Enden mit entsprechenden Reduzierstücken verschlossen. Durch den Einsatz einer porösen Fritte und Quarzsand wurde das Katalysatorbett an der gewünschten Position gehalten. Über eine seitlich angebrachte Kapillare konnte während des Versuches mit einem Thermoelement die Temperatur im Reaktor gemessen werden.

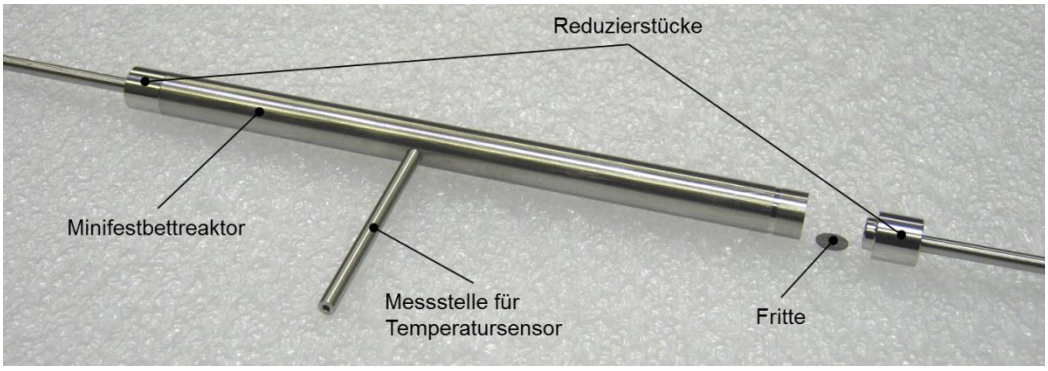

Abb. 2. Minifestbettreaktor für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas.

Um den Reaktor mit einem Katalysatorpulver befüllen zu können, wurde zuerst eine Fritte im Kapillarrohr positioniert und dann das untere Reduzierstück an das Kapillarrohr geschweißt. Anschließend wurde die gewünschte Menge des jeweiligen Katalysators eingefüllt. Sofern erforderlich wurde unterhalb und oberhalb des Katalysatorbetts eine geringe Menge Quarzsand in den Reaktor eingebracht. Abschließend wurde die obere Öffnung mit einer weiteren Fritte und dem oberen Reduzierstück verschlossen. Um eine Kreuzkontamination unter den Katalysatoren zu vermeiden, wurde für jeden Katalysator ein neuer Reaktor verwendet.

Nach dem Verschweißen des Reaktors wurde die Dichtheit der Schweißnähte des Reaktors mittels eines Drucktests geprüft. Der geprüfte Reaktor wurde anschließend in den Teststand eingebaut, wo er mit Hilfe einer aus zwei Halbschalen bestehenden Keramikheizmanschette auf die gewünschte Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 700 °C und 1100 °C gebracht wurde. Der schematische Aufbau von Reaktor und Keramikheizmanschette ist Abb. 3 gezeigt.

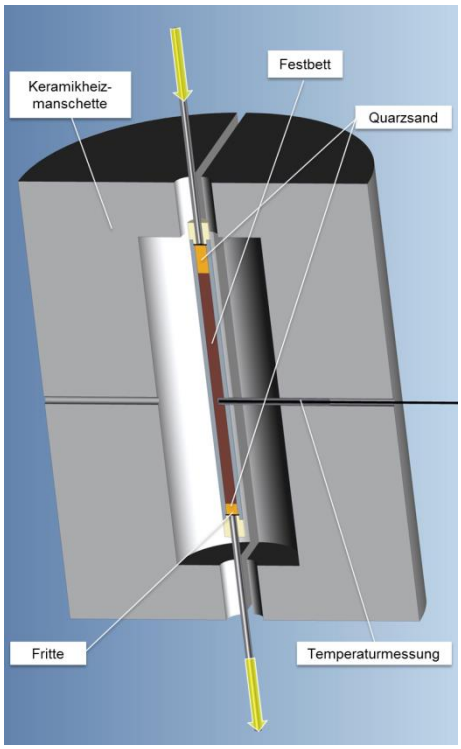

Abb. 3. Schematischer Aufbau des Minifestbettreaktors für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas.

c) Analytik

Die Analyse der in den Reaktor eingeleiteten Eduktgemische als auch die aus dem Reaktor austretenden Produktgemische erfolgte mittels eines Gaschromatographen. Das Gerät wurde für die Gaskomponenten Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Acetaldehyd und Wasser

kalibriert. Vor der Inbetriebnahme wurden die Versuchsanlagen einem Drucktest unterzogen, um Leckagen ausschließen zu können.

2.1.1.2 Ergebnisse der Katalysatorentwicklung für die Partialoxidation von Flüssiggas

Um die Auswirkungen unterschiedliche Betriebsbedingungen auf die Aktivität der Katalysatoren zu testen, wurden als Parameter das O/C-Verhältnis, das S/C-Verhältnis und die Reaktortemperatur variiert. Dazu wurden nach den Bypassmessungen zunächst auf dem niedrigsten Temperaturniveau von 750 °C zwei Betriebspunkte angefahren, die sich in ihrem O/C-Verhältnis und S/C-Verhältnis unterschieden. Anschließend wurde für die Temperaturniveaus von 800 °C und 850 °C die Einstellung dieser Parameter wiederholt.

Zunächst wurden die drei Edelmetall-basierten Katalysatoren #1, #2 und #3 getestet. Alle drei Katalysatoren enthalten den gleichen Gehalt des Edelmetalls unterscheiden sich aber im verwendeten Trägermaterial. Bei den Katalysatoren #1 (Abb. 4) und #2 (Abb. 5) wird das Propan mehr oder weniger vollständig umgesetzt. Die Propanumsätze lagen im Bereich von 99,9-100 %. Die Konzentration für Kohlenmonoxid bewegte sich abhängig von den eingestellten Bedingungen in einer relativ schmalen Spanne zwischen 6,4 und 7,9 %. Die Neigung zum Methanisieren war bei beiden Katalysatoren nur sehr gering ausgeprägt, was sich in den sehr niedrigen Methanwerten kleiner als 0,08 % wiederspiegelte.

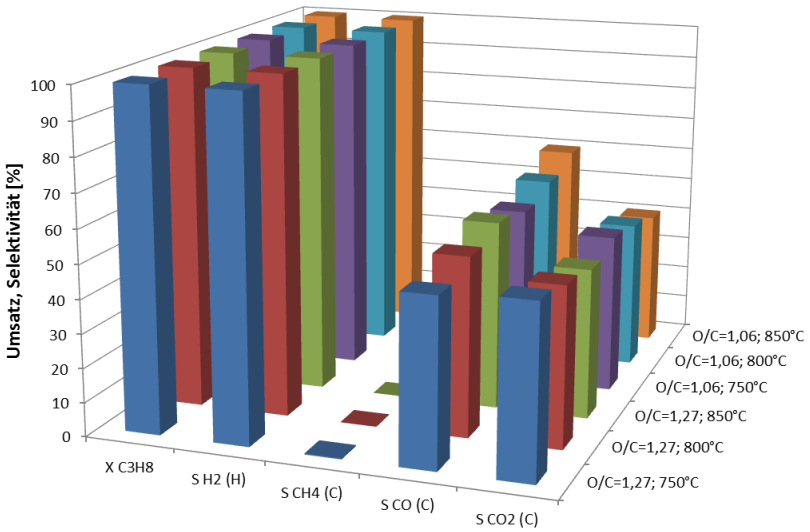

Abb. 4. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #1.

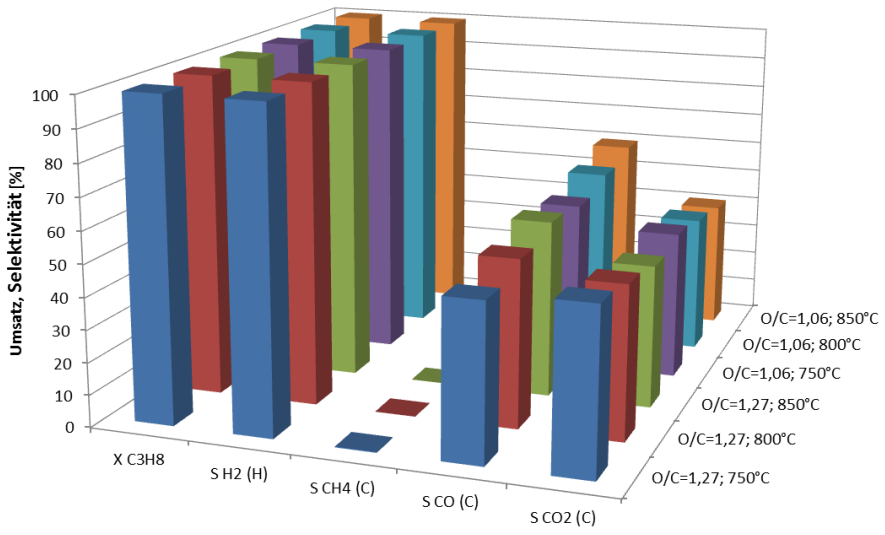

Abb. 5. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #2.

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Katalysatoren wurden mit dem Katalysator #3 (Abb. 6) geringere Propanumsätze erreicht, die sich allerdings immer noch über 99 % bewegten. Bezüglich der CO-Werte, zeigte der Katalysator insbesondere bei hohen Temperaturen eine etwas höhere Selektivität. Eine Methanisierung fand in einem schwächeren Ausmaß statt. Es wurden nur Methankonzentrationen unter 0,03 % gefunden.

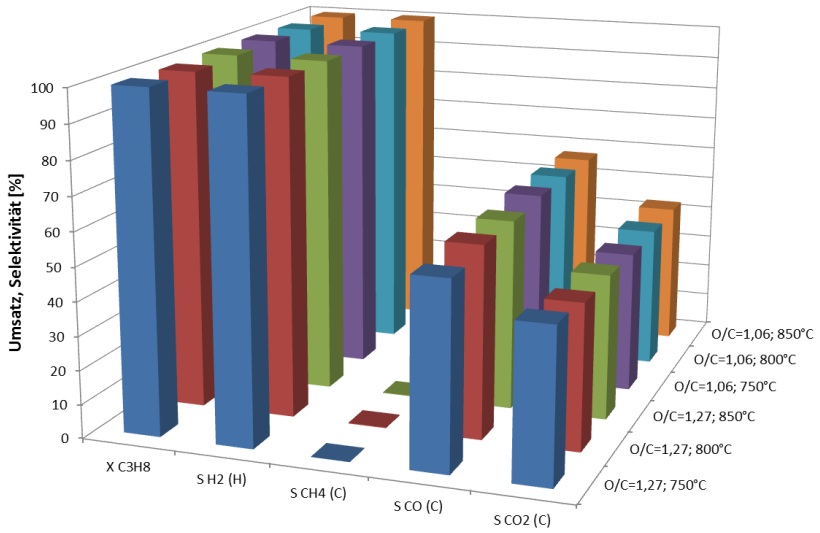

Abb. 6. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #3.

Ausgehend vom Katalysator #3 wurde beim Katalysator #4 die gesamte innere Oberfläche des Reaktors mit einem inerten Material beschichtet. Im Bereich der Kanalstruktur wurde auf diese Schicht dann der Katalysator bestehend aus dem Trägermaterial des Katalysators #3, einem zweiten Metalloxid und der Edelmetallspezies aufgetragen. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 7 zusammengefasst. Im Vergleich zu den Katalysatoren #1 und #2 hat sich der Propanumsatz dieses Katalysators weiter vervollständigt (X= 99,99-100 %). Nur in vereinzelten Analysen konnten vom Gaschromatographen geringste Propanmengen detektiert werden. Ebenfalls trat bei diesem Katalysator die Methanisierung weiter in den Hintergrund. Als Maximalwert konnte im Produktstrom nur eine Methankonzentration von kleiner als 0,01 % gefunden werden.

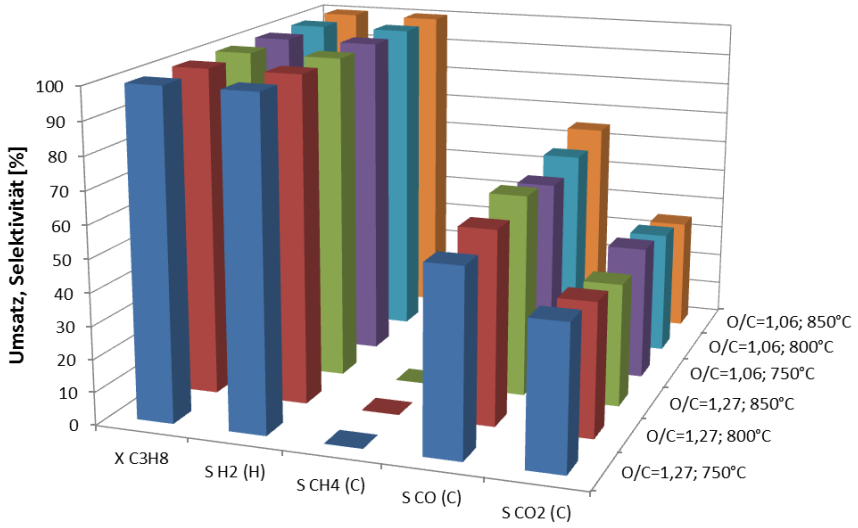

Abb. 7. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #4.

Darüber hinaus wurde mit zwei Katalysatoren ein 100 h andauernder Test durchgeführt, um einen ersten Eindruck von der Langzeitstabilität der Katalysatoren unter den gegebenen Betriebsbedingungen zu erhalten. Gleichzeitig sollte bei diesem Test die Auswirkungen einer Absenkung des Edelmetallgehaltes auf die Katalysatorperformance evaluiert werden. Während es in Vorversuchen bei der Partialoxidation nach ca. 20-30 h zu einem Druckanstieg kam, der die Verstopfung des Reaktors infolge einer ausgeprägten Koksbildung anzeigte, konnte über den Zeitraum von 100 h unter den hier verwendeten Betriebsbedingungen für beide Reaktoren kein solcher Druckanstieg beobachtet werden.

Hinsichtlich der Gaszusammensetzung gab es zwischen dem Katalysator mit dem gewöhnlichen Edelmetallgehalt und dem Katalysator mit einem um 80 % reduzierten Edelmetallgehalt einen signifikanten Unterschied. Bei letzterem verschob sich die CO/CO_2-Selektivität zu Gunsten des Kohlenmonoxids, d.h. es entstand etwa 3 % mehr Kohlenmonoxid und entsprechend weniger Kohlendioxid. Des Weiteren war eine geringfügige Absenkung des Wasserstoffgehaltes im Produktgasstrom erkennbar.

In weiterführenden Arbeiten wurde der Edelmetallgehalt der Katalysatoren abgesenkt. Die dazu hergestellten Katalysatoren #7 und #8 wurden nach unterschiedlichen Prozeduren hergestellt, die sich sowohl in der Vorbehandlung des Aluminiumoxids als auch in der Herstellungsprozedur unterscheiden. Die experimentellen Ergebnisse der Partialoxidation von Flüssiggas mit diesen Katalysatoren sind in Abb. 8 zusammengefasst.

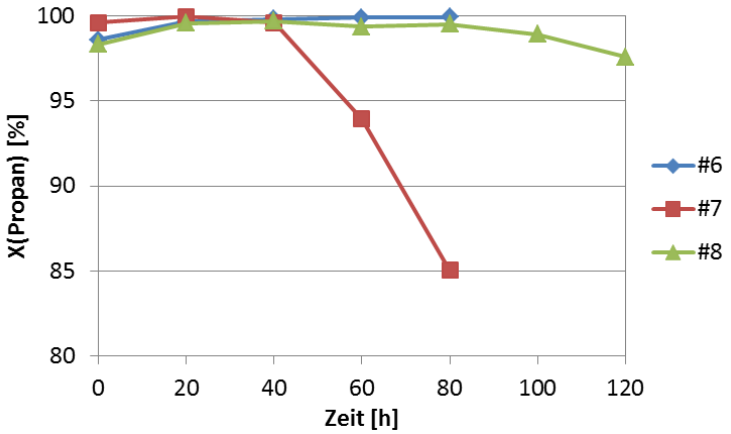

Abb. 8. Umsatz von Propan für die Katalysatoren #6, #7 und #8.

Es zeigte sich, dass der Propanumsatz bei den neuen Katalysatoren zunächst vollständig ist aber beim Katalysator #7 nach ca. 40 h deutlich abnahm. Beim Katalysator #8, bei dem das Katalysatorträgermaterial eine Vorbehandlung erfahren hat, war nach 40 h zunächst nur eine leichte Abnahme des Umsatzes festzustellen. Erst nach ca. 80 h ging der Umsatz dieses Katalysators sichtbar zurück.

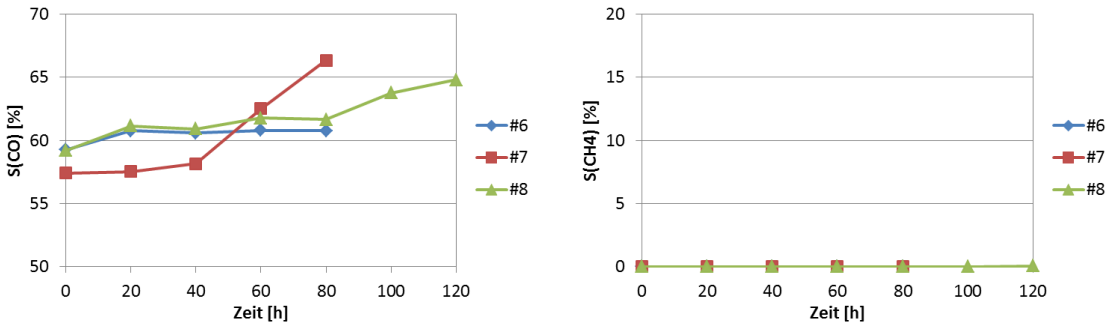

Abb. 9. Experimentelle Ergebnisse für die Katalysatoren #6, #7 und #8: Selektivitäten für Kohlenmonoxid (links) und Methan (rechts).

Im Gegensatz dazu zeigte der Katalysator #6 mit dem Standard-Edelmetallgehalt innerhalb der 80 h einen unverändert vollständigen Umsatz. Die Selektivitäten für

Kohlenmonoxid waren für alle diskutierten Katalysatoren sehr ähnlich und konstant so lange der Umsatz vollständig war (Abb. 9, links). Bei unvollständigem Umsatz nahm die Selektivität für Kohlenmonoxid zu. Dieses war für Katalysator #7 nach 40 h und für Katalysator #8 nach 80 h der Fall. Nennenswerte Mengen von Methan konnten nicht detektiert werden (Abb. 9, rechts).

Aufgrund des schnellen Aktivitätsverlustes der Katalysatoren mit reduziertem Edelmetallgehalt, wurden in der Folge binäre Edelmetallkatalysatoren hergestellt und getestet. Dazu wurden vier unterschiedliche Katalysatorträgermaterialien ausgewählt, die jeweils mit zwei Edelmetalllösungen imprägniert wurden. Beim Katalysator #9, der aus einem Gemisch zweier Katalysatorträgermaterialien bestand, war ein rapider Abfall des Umsatzes zu beobachten (Abb. 10). Dagegen deutete sich bei den Katalysatoren #10, #11 und #12 erst nach ca. 50 h eine Desaktivierung an.

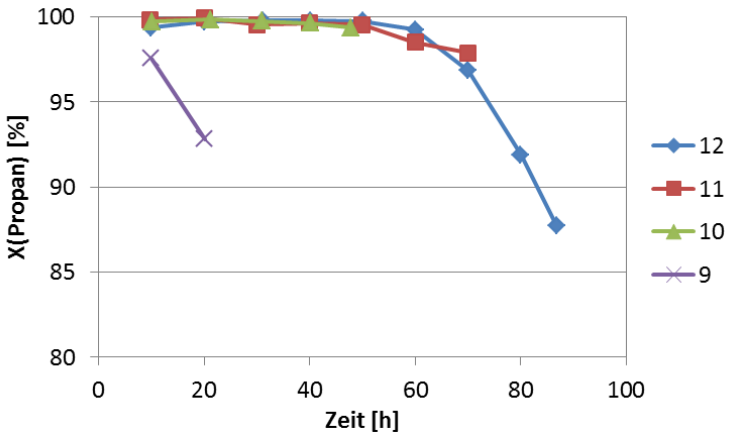

Abb. 10. Umsatz von Propan für die Katalysatoren #9, #10 und #11 und #12.

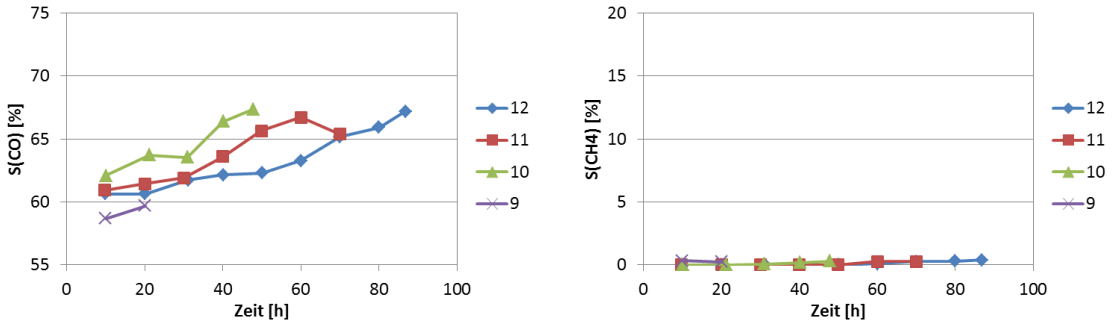

Abb. 11. Experimentelle Ergebnisse für die Katalysatoren #9, #10 und #11 und #12: Selektivitäten für Kohlenmonoxid (links) und Methan (rechts).

Analog zu den Katalysatoren mit einem reduzierten Edelmetallgehalt #7 und #8 wurde auch bei den binären Edelmetallkatalysatoren eine Erhöhung der CO-Selektivität mit abnehmendem Propanumsatz beobachtet (Abb. 11, links). Die Bildung von Methan

wurde bei diesen Katalysatoren erst bei einer fortgeschrittenen Desaktvierung festgestellt (Abb. 11, rechts).

Basierend auf diesen Untersuchungsergebnissen wurde der erste Langzeittest über 1000 h mit dem Katalysator #6 durchgeführt. Die Ergebnisse diese Langzeittests sind in Abb. 12 zusammengefasst. In einer ersten Phase des Langzeittests wurde ein O/C-Verhältnis von 1,27 eingestellt, welches nach ca. 90 h im zweiten Abschnitt auf 1,06 reduziert wurde. In beiden Abschnitten ist der Propanumsatz vollständig. Die Konzentrationen aller detektierten Spezies erwiesen sich für die jeweiligen O/C-Verhältnisse als konstant.

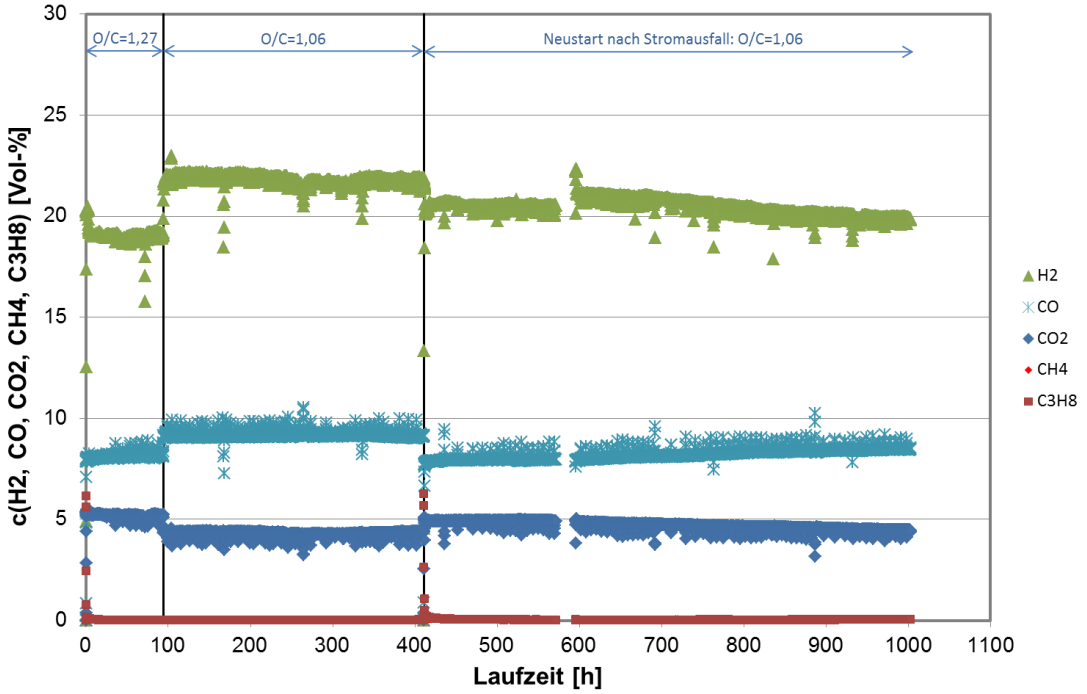

Abb. 12. Langzeittest mit dem Katalysator #6 für die partielle Oxidation von Propan bei 800 °C.

Nach einer Laufzeit von 411 h gab es einen nicht vorhersehbaren Stromausfall, der zu einem Ausfall des Gaschromatographen und des Massendurchflussreglers für den Luftstrom führte. Somit ist für einen kurzen Zeitraum ein undefiniertes Propan/Luftgemisch durch den Reaktor geflossen. Nach der Wiederherstellung des korrekten Betriebszustandes und Wiederaufnahme des Langzeittests ohne den Katalysator auszutauschen oder in besonderer Weise zu behandeln, benötigte der Katalysator mehr als 150 h um wieder ein Umsatzniveau für Propan größer als 99,7 % zu erreichen. Auch wenn sich die Konzentration von Wasserstoff und Kohlenmonoxid infolge dieses ungeplanten Zwischenfalls etwas reduziert und die des Kohlendioxids erhöht hat, zeigt sich am nahezu vollständigen Umsatz die Robustheit des hier eingesetzten Katalysators. Der Propanumsatz konnte bis zum Ende der Laufzeit von 1000 h auf ein Niveau über 99,4 % gehalten werden. Auf der Basis dieses Ergebnisses wurde der Katalysator #6 für die Herstellung des ersten Prototyps eingesetzt.

Mit Blick auf eine Absenkung der Herstellungskosten eines für die partielle Oxidation von Flüssiggas geeigneten Katalysators wurden auch Katalysatoren, die auf das kostengünstige Metall Nickel basierten sowie Katalysatoren auf der Basis relativ kostengünstiger Edelmetalle untersucht. Beim Katalysator #24 handelt es sich um einen ausschließlich mit Nickel beladenen Katalysator. Der Metallgehalt dieses Katalysators beläuft sich auf 10 Gew.%. Mit diesem Katalysator wurde bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C nur sehr kurzzeitig ein Umsatz von ca. 25 % erreicht, bevor eine zügige Desaktivierung beobachtet werden konnte (Abb. 13).

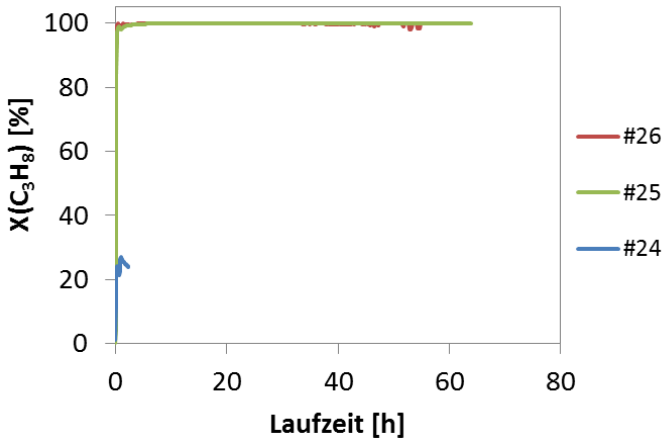

Abb. 13. Propanumsatz in der partiellen Oxidation von Flüssiggas für die auf Nickel basierenden Katalysatoren #24, #25 und #26.

Der Katalysator #25 enthält ebenfalls eine Beladung von 10 Gew.% Nickel, die zusätzlich mit einer geringen Menge eines Edelmetalls ergänzt wurden. Mit Hilfe dieses Katalysators wurde unter Reaktionsbedingungen für ca. 60 h ein vollständiger Propanumsatz erzielt, bevor geringe Mengen von Propan im Reformat detektiert werden konnten. Die Verwendung eines Mischoxids als Trägermaterials beim Katalysator (#26) führte zu keiner weiteren Verlängerung der Laufzeit.

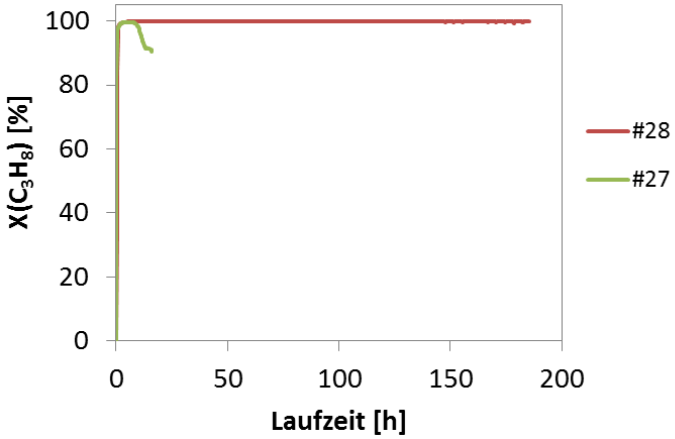

Abb. 14. Propanumsatz in der partiellen Oxidation von Flüssiggas für die monometallischen Katalysatoren #27 und #28.

Neben den auf Nickel basierenden Katalysatoren wurden mit den Katalysatoren #27 und #28 auch kostengünstigere Edelmetalle auf ihre Eignung hin geprüft. Die Metallbeladung belief sich bei beiden Katalysatoren auf 5 Gew.%. Der Katalysator #27 erwies sich als ungeeignet. Zu keinem Zeitpunkt wurde ein vollständiger Umsatz erreicht (Abb. 14). Darüber hinaus war nach einer Laufzeit von 9 h eine schnelle Desaktivierung zu beobachten.

Mit dem Katalysator #28 wurde das beste Ergebnis aller im Hinblick auf die Herstellungskosten optimierten Katalysatoren erzielt. Über eine Laufzeit von ca. 140 h konnte ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Nichtsdestotrotz ist die Laufzeit deutlich kürzer im Vergleich zu dem im ersten Prototyp eingesetzten Katalysator #6.

Basierend auf den Beobachtungen, dass beim Reaktor POx-I nach Abschluss der Versuchsserien kein vollständiger Umsatz des Flüssiggases mehr erzielt werden konnte (Abb. 60) und dass im Reaktor keine Kohlenstoffablagerungen vorgefunden werden konnten (Abb. 62), wurde die Vermutung angestellt, dass der geringfügige Umsatzrückgang möglicherweise mit der An- und Abfahrprozedur des Gesamtsystems zusammenhängt. Entsprechend wurden mit der Hilfe von Katalysatortestreaktoren weitere Langzeitversuche durchgeführt, die durch eine An- und Abfahrprozedur unterbrochen wurden. Der Ablauf der An- und Abfahrprozedur wurde an die Prozeduren zum Starten und Stoppen des Wasserstofferzeugungssystems angepasst. Wie aus Abb. 15 (links) zu entnehmen ist, wurde beim Anfahren des Testreaktors das Propan für eine kurze Zeitspanne von wenigen Minuten nicht vollständig umgesetzt. Mittels eines MikroGC können Propankonzentrationen von bis zu 800 ppm gemessen werden. Anfänglich wird nach diesen Startphasen ein vollständiger Propanumsatz erreicht. Nach ca. 190 h und sechs Start/Stopp-Zyklen nimmt der Umsatz des Katalysators #21 allerdings geringfügig ab. Die gemessenen Propankonzentrationen bewegen sich in der Spanne von 0 bis ca. 40 ppm.

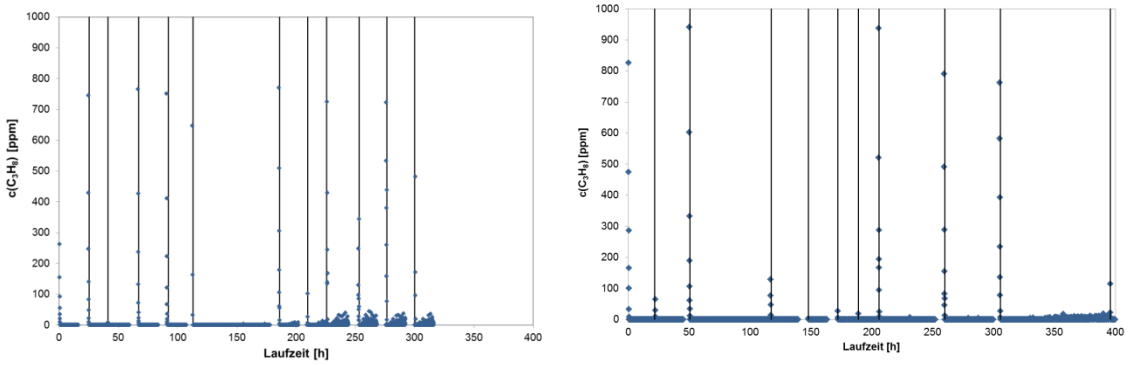

Abb. 15. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #21 (links) und für Katalysator #22 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet.

Beim Katalysator #22 wurde durch die Zugabe eines Additivs versucht, die Temperaturstabilität des Katalysatorträgermaterials zu verbessern. Durch diese Modifizierung gelang es den Zeitraum, in dem ein vollständiger Umsatz erreicht werden

konnte, zu verlängern. Gemäß Abb. 15 (rechts) wurde mit dem Katalysator #22 für nahezu 340 h und neun Start/Stopp-Zyklen das Propan vollständig umgesetzt. Nach diesem Zeitraum wurden Propankonzentrationen von bis zu 50 ppm gemessen.

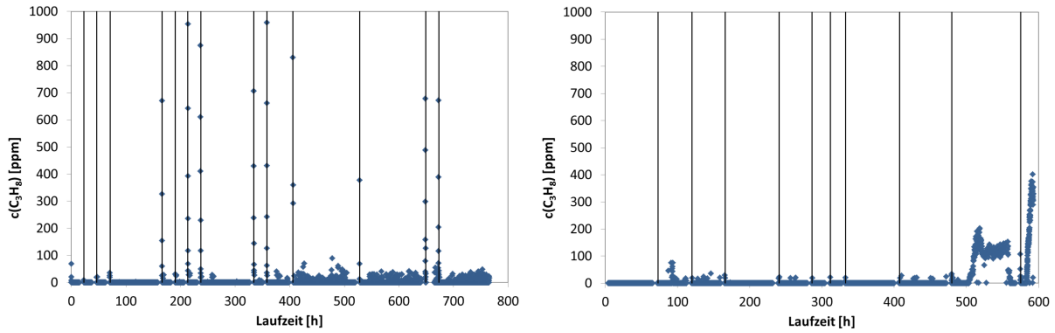

Abb. 16. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #23 (links) und für Katalysator #29 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet.

Analog zum vorherigen Katalysator #22 wurde beim Katalysator #23 das Trägermaterial durch die Zugabe eines alternativen Additivs stabilisiert. Die Ergebnisse mit dem Katalysator #23 im Hinblick auf die Entwicklung des Propanumsatzes sind in Abb. 16 (links) gezeigt. Mit Hilfe dieses Additivs konnten über einen Zeitraum von 400 h zehn Start/Stopp-Zyklen realisiert werden, ohne dass ein dauerhaft unvollständiger Propanumsatz beobachtet werden konnte. Anschließend wurden zwischen den Start/Stopp-Zyklen Propankonzentrationen von bis zu 50 ppm gemessen.

In der Folge wurde beim Katalysator #29 (Abb. 16, rechts) zunächst die Additivkonzentration erhöht, wodurch der Zeitraum des vollständigen Propanumsatzes auf etwa 500 h erhöht werden konnte. Anschließend wurden die Katalysatoren #30 bis #33 hergestellt, die auf einer Kombination zweier Additive in unterschiedlichen Massenverhältnissen beruhten.

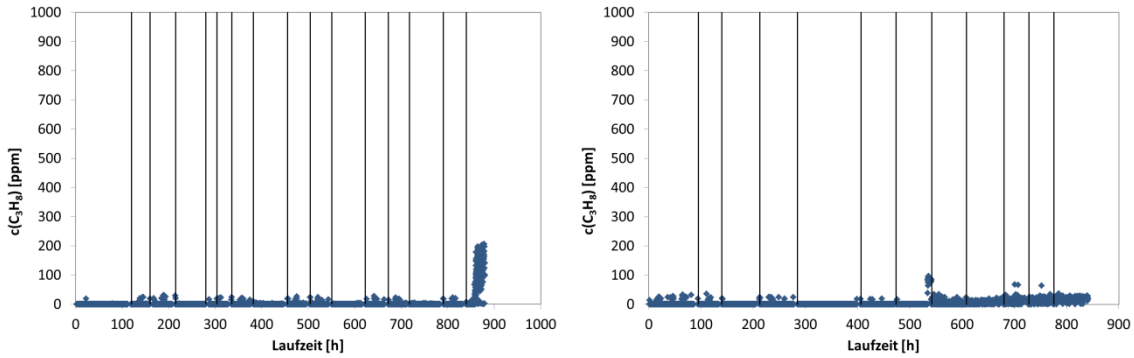

Abb. 17. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #30 (links) und für Katalysator #31 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet.

Die in Abb. 17 gezeigten Ergebnisse für die POx von Flüssiggas zeigen, dass der Zeitraum für einen vollständigen Propanumsatz bei den Katalysatoren #30 und #31 dadurch sukzessive auf 530 und 850 h verlängert werden konnte bis schließlich zwei Formulierungen #32 und #33 (Abb. 18) über die volle Laufzeit von 1000 h einen vollständigen Propanumsatz zeigten. In beiden Fällen wurde innerhalb der Versuchszeit 18 respektive 20 Start/Stopp-Zyklen durchgeführt, ohne dass die Katalysatoren im sich jeweils anschließenden Dauerbetrieb dauerhafte Umsatzeinbußen zeigten.

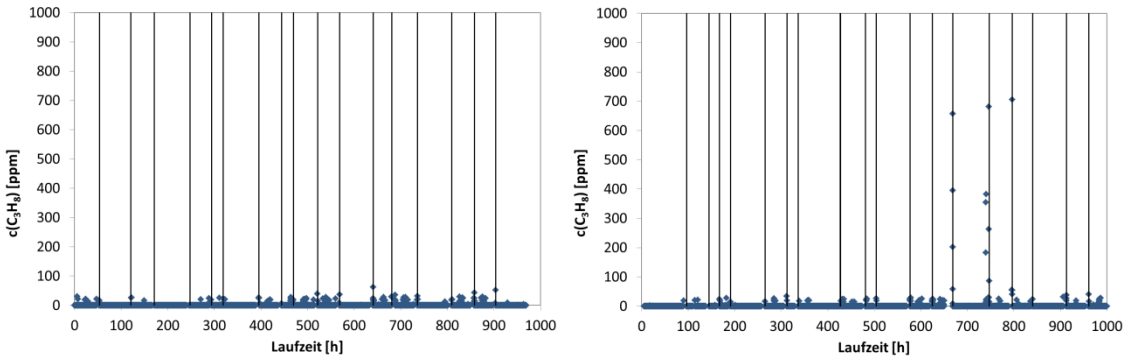

Abb. 18. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #32 (links) und für Katalysator #33 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet.

Ebenso konnte bei der letzten Gruppe von POx-Katalysatoren (#30-#33) das Startverhalten deutlich verbessert werden. Während bei den Katalysatoren #21 bis #23 (Abb. 15 und Abb. 16) in den ersten Minuten nach dem Wiederanfahren sehr hohe Propankonzentrationen bis fast 1000 ppm gefunden wurden, trat dieses Phänomen bei den POx-Katalysatoren (#30-#33) entweder gar nicht oder nur sehr selten auf. Darüber hinaus wurde für die beiden Katalysatoren #32 und #33 während der gesamten Laufzeit von 1000 h ein ausgesprochen konstanter Verlauf der Produktkonzentrationen festgestellt, der die Eignung dieser Formulierungen für das hier aufzubauende Wasserstofferzeugungssystem belegt.

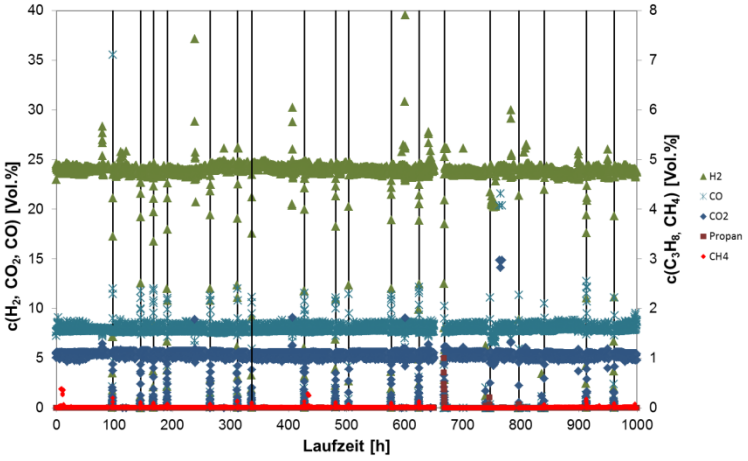

Abb. 19. Langzeittest mit dem Katalysator #33 für die partielle Oxidation von Propan bei 800 °C.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für den bislang verwendeten Katalysator zwar kein kostengünstigerer Ersatz gefunden wurde. Allerdings wurde mit dem Katalysator #33 (Abb. 19) eine Formulierung gefunden, die im Vergleich zu dem bisher verwendeten Katalysator #6 (Abb. 12) unter den gegeben Prozessbedingungen insbesondere im Hinblick auf die Start/Stopp-Zyklen deutlich robuster ist.

2.1.1.3 Ergebnisse der Katalysatorentwicklung für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas

Die Katalysatorpulver für die thermokatalytische Zersetzung wurden mit Hilfe einer Imprägnierungsprozedur hergestellt. Ausgangspunkt dieser Imprägnierungsprozedur ist ein aluminiumoxidhaltiges Trägermaterial, welches in einem Schritt oder in mehreren Schritten zuerst mit geeigneten Katalysatorprecursorlösungen imprägniert und dann calciniert wird. Die Partikelgrößenverteilung der so hergestellten Katalysatorpulver ist für gewöhnlich eher breit. Um den Druckverlust über das Minifestbett möglichst gering zu halten, wurde daher eine bestimmte Größenfraktion aus diesem Pulver mittels Sieben abgetrennt. Dazu wurde das Pulver zunächst mit einem Presswerkzeug verdichtet und nach dem Verdichten mit einem Pistill grob gemörsert, um dann mit Hilfe von Analysensieben eine definierte Größenfraktion auszusieben.

Der Katalysator #13 wurde als Pulver mit einer von 150 µm bis 250 µm reichenden Partikelgrößenverteilung eingesetzt. Der mit dem Katalysator gefüllte Reaktor wurde anschließend auf die gewünschten Reaktionstemperaturen von 700 °C, 800 °C, 900 °C und 1000 °C gebracht, um die Eignung des Katalysators für die thermokatalytische Zersetzung zu testen. Nach jedem Temperaturniveau erfolgte eine Regenerationsphase, während der die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche mit Luft abgebrannt wurden. Die Ergebnisse der thermokatalytische Zersetzung von Propan für den Katalysator #13 sind in Abb. 20 zusammengefasst.

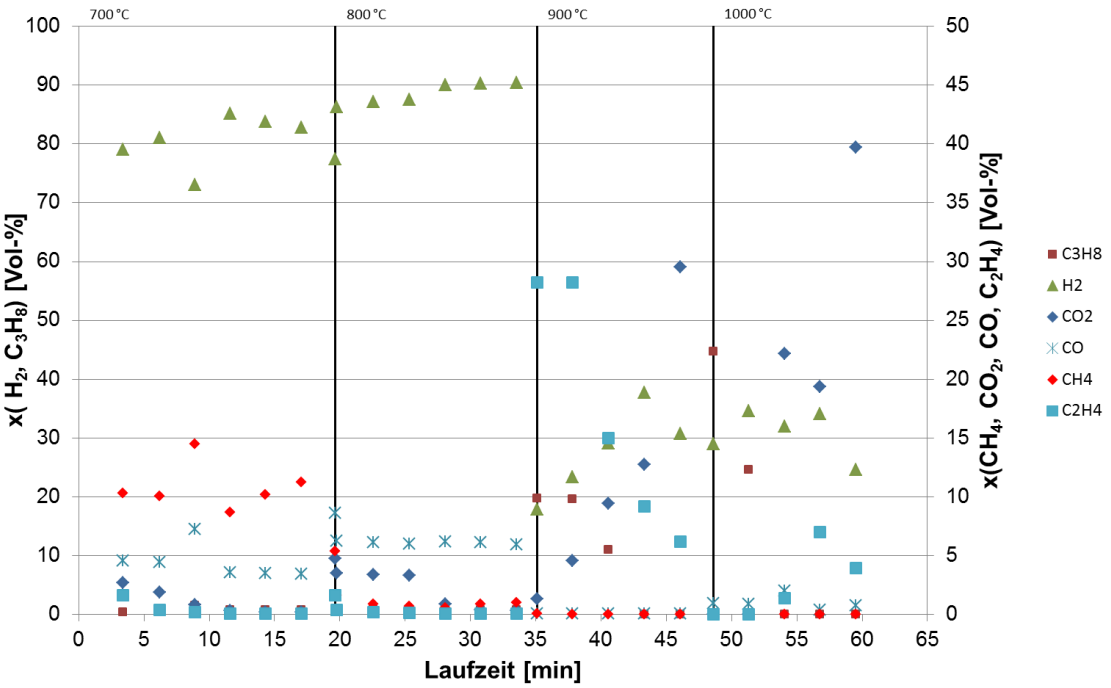

Abb. 20. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #13.

Der Propanumsatz erweist sich bereits bei 700 °C als nahezu vollständig. Während die Methankonzentration bei 700 °C noch bei etwa 20 % liegt, wird sie bei 800 °C auf ein akzeptables Niveau von etwa 1 % reduziert. Auffällig ist jedoch, dass bereits bei 700 °C ein geringe Menge Kohlenmonoxid in der Produktgaszusammensetzung enthalten ist. Diese nimmt bei einer Erhöhung der Temperatur auf 800 °C zu. Ab einer Reaktionstemperatur von 900 °C befinden sich dann auch größere Mengen Kohlendioxid im Produktgas. Da eine Leckage ausgeschlossen werden kann, wird angenommen, dass der Sauerstoff der Kohlenoxide aus dem Katalysator stammt. Dieser hat entweder während der Regeneration zusätzlichen Sauerstoff gebunden oder wird während der thermokatalytischen Zersetzung ausgehend von seiner ursprünglichen Zusammensetzung durch Kohlenmonoxid oder C-Ablagerungen reduziert. Für die signifikante Änderung des katalytischen Verhaltens bei 900 °C gibt es bislang noch keine schlüssige Erklärung. Allerdings liegt jedoch die Vermutung nahe, dass der Katalysator infolge der hohen Regenrationstemperatur irreversibel verändert wurde und somit seine katalytischen Eigenschaften für die thermokatalytische Methanzersetzung eingebüßt hat.

Vom Katalysator #14 wurde mittels Sieben eine Größenfraktion von 300 µm bis 355 µm abgetrennt. Mit diesem Katalysatorpulver wurde die thermokatalytische Zersetzung auf den Temperaturniveaus 700, 800 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 21-Abb. 23 zusammengefasst.

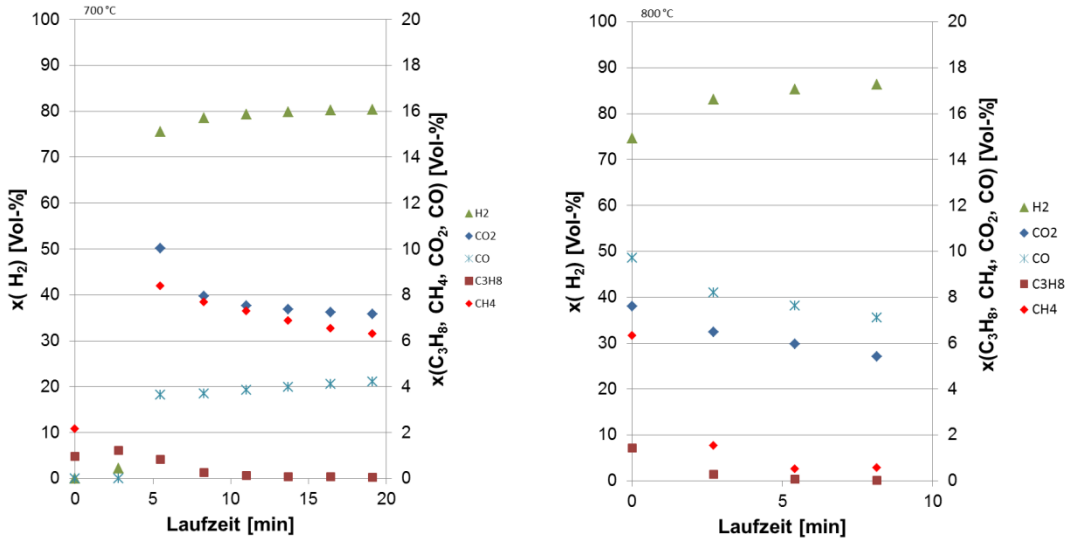

Abb. 21. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #14 bei 700 °C (links) und 800 °C (rechts).

Wie aus Abb. 21-Abb. 22 hervorgeht, ist der Propanumsatz nahezu vollständig. Methan entsteht nur bei 700 °C und 800°C in nennenswerten Mengen. Allerdings befindet sich zu Beginn jeder Phase der thermokatalytischen Zersetzung Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Produktgas. Die Konzentration der Kohlenoxide geht mit zunehmender Versuchslaufzeit zurück. Gleichzeitig nimmt die Wasserstoffkonzentration im gleichen Zeitraum zu und erreicht bei 1000 °C eine Konzentration von etwa 91 %. Die Abnahme der Kohlenoxide deutet daraufhin, dass der Katalysator einen stationären Zustand anstrebt, diesen aber während des zur Verfügung stehenden Zeitraums nicht erreicht. Als Quelle für den Sauerstoff in den Kohlenoxiden steht auch hier der Katalysator im Verdacht. Bestätigt wird dies durch die Beobachtung, dass gegen Ende der Regeneration zwar die Konzentration der Kohlenoxide sinkt aber die Sauerstoffkonzentration nicht im gleichen Maße steigt.

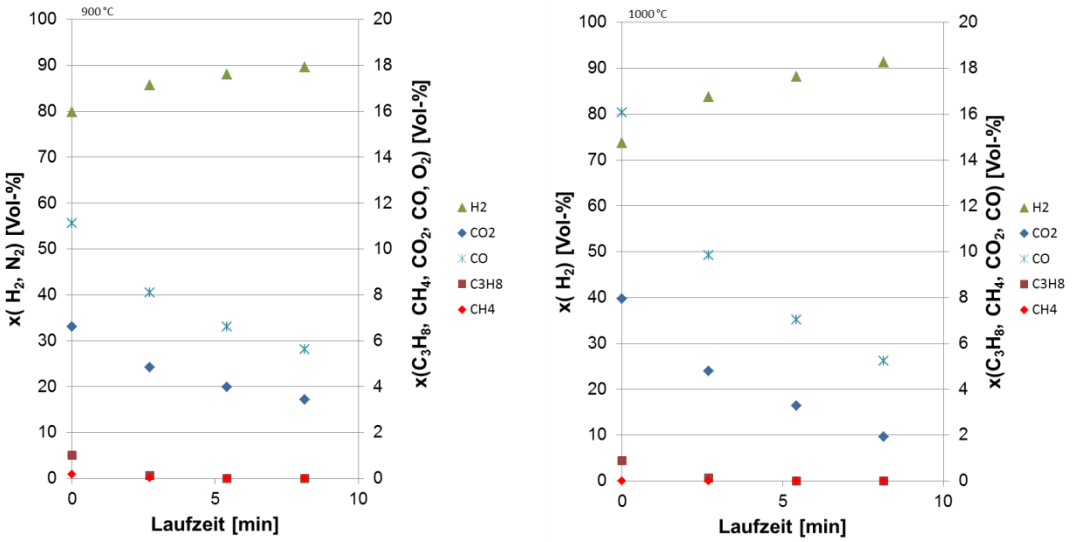

Abb. 22. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #14 bei 900 °C (links) und 1000 °C (rechts).

Bei einer Versuchstemperatur von 1100 °C nimmt die Wasserstoffkonzentration nochmals zu (Abb. 23). Bereits mit dem 2. Messpunkt wird eine Wasserstoffkonzentration von fast 95 % detektiert. Im Gegensatz zu den vorherigen Temperaturniveaus kann der Reaktor unter diesen Temperaturbedingungen aber keine zehn Minuten betrieben werden, da bereits mit dem dritten Messpunkt, d.h. nach ca. fünf Minuten, eine Verstopfung des Reaktors infolge der Kohlenstoffablagerungen festzustellen ist.

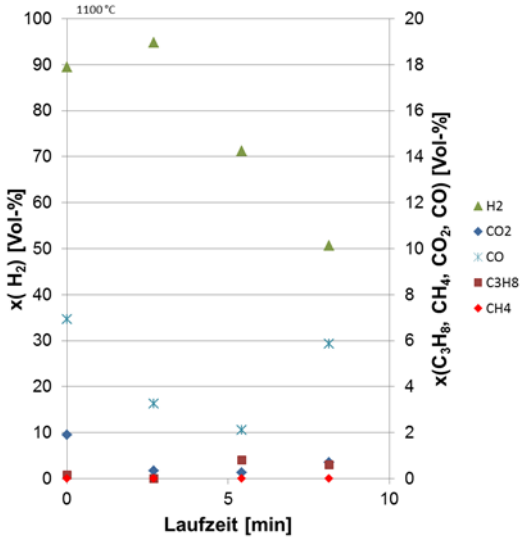

Abb. 23. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #14 bei 1100 °C.

Im Hinblick auf die Langzeitstabilität des Katalysators #14 wurden sechs unmittelbar aufeinander folgende Reaktions- und Abbrennzyklen realisiert. Die mittleren Wasserstoffkonzentrationen der etwa zehn Minuten andauernden Reaktionsphasen sind in Abb. 24 dargestellt. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Wasserstoffkonzentration über die Laufzeit abnimmt. Während in der ersten Phase noch 92 % erreicht wurde, hat die Wasserstoffkonzentration in der sechsten Reaktionsphase bereits um 16 % abgenommen. Unabhängig davon liegt die Konzentration von Methan im Produktgas deutlich unter 0,5 %.

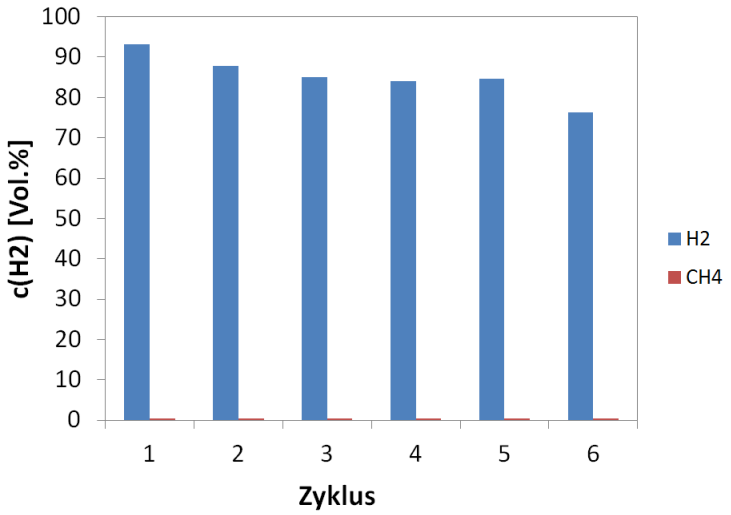

Abb. 24. Wasserstoff- und Methankonzentration im Produktgas während der thermokatalytischen Zersetzung mit dem Katalysator #14 bei 900 °C in aufeinander folgenden Reaktions- und Abbrennzyklen.

Der Katalysator #15 wurde als Pulver mit einer von 300 µm bis 400 µm reichenden Partikelgrößenverteilung eingesetzt. Die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas mit diesem Katalysator erfolgte bei Temperaturen von 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C.

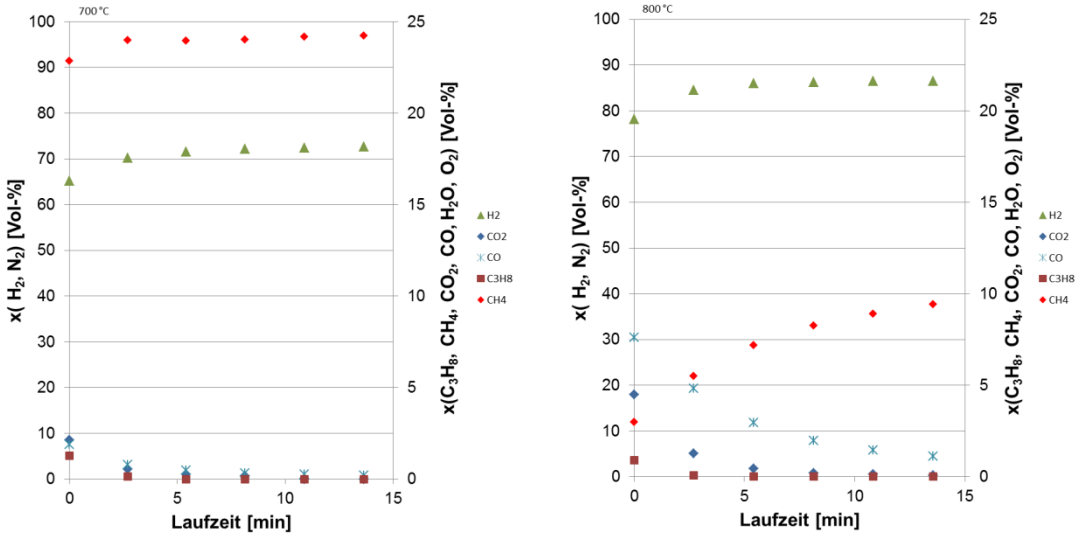

Abb. 25. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #15 bei 700 °C (links) und 800 °C (rechts).

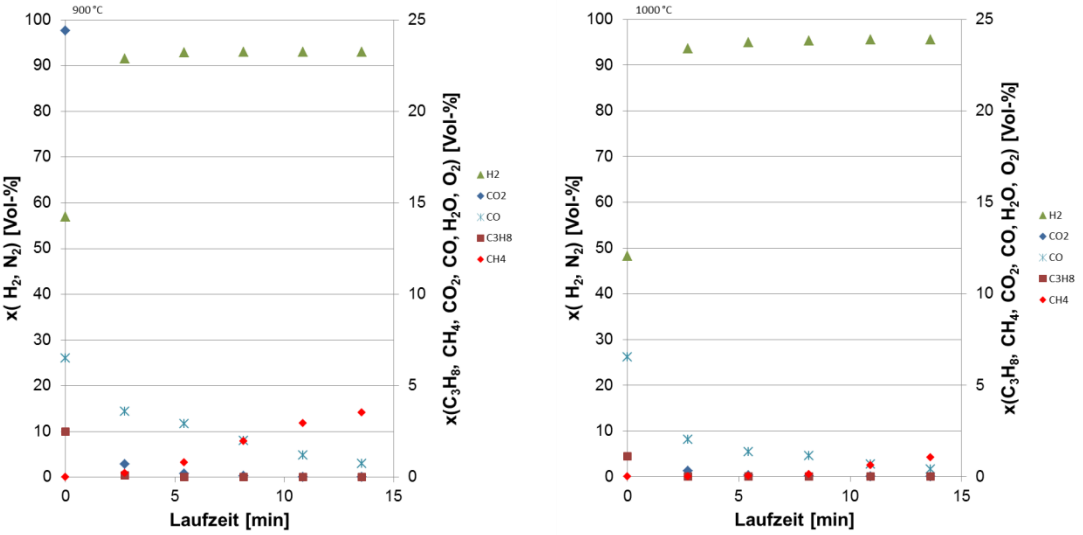

Abb. 26. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #15 bei 900 °C (links) und 1000 °C (rechts).

Wie aus Abb. 25 hervorgeht, wird das Propan bereits bei 700 °C nahezu vollständig umgesetzt. Allerdings entstehen bei dieser Temperatur relativ große Mengen Methan (>24 %). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 800 °C führt zu einem Rückgang der Methanbildung. Dieser Trend setzt sich bei einer Erhöhung der Temperatur auf 900 °C und 1000 °C (Abb. 26) fort. Entsprechend können bei diesen Temperaturen Wasserstoffkonzentrationen von 93 % respektive 95 % erreicht werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um weitere 100 °C (Abb. 27) führt nur noch zu einer geringfügigen Verbesserung des Ergebnisses.

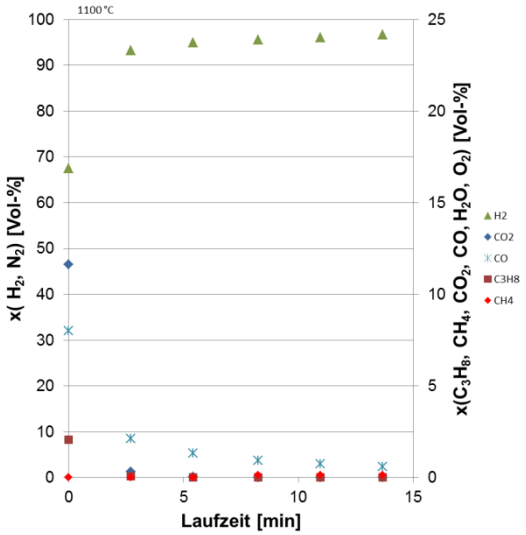

Abb. 27. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #15 bei 1100 °C.

Im Vergleich zu den vorherigen Katalysatoren #13 und #14 ist beim Katalysator #15 die Neigung Methan zu bilden etwas stärker ausgeprägt. Allerdings lässt sich diese Neigung durch eine Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C oder besser noch 1100 °C auf das gewünschte Maß begrenzen.

Des Weiteren zeigt der Katalysator #15 das vorteilhafte Verhalten, dass die nach einer Abbrennphase im Produktgas enthaltenen Kohlenoxide in deutlich geringerer Konzentration vorliegen. Das Kohlendioxid wird nur in der ersten Messung detektiert. In den nachfolgenden Messungen liegt die Konzentration insbesondere bei den höheren Temperaturen unter 1 %. Gleichzeitig sinkt die Kohlenmonoxidkonzentration bei 1000 °C und 1100 °C mit dem zweiten Messwert auf 2 % und nimmt in der Folge weiter ab.

Um einen ersten Hinweis auf die Stabilität des Katalysators #14 zu erhalten, wurden mit dem Katalysator #15 Reaktions- und Abbrennzyklen durchgeführt. Vorversuche haben gezeigt, dass sich die Dauer einer Reaktionsphase auf etwa 20 min verlängern lässt und dass die Regeneration des Katalysators einen ähnlichen Zeitraum beansprucht. Diese Konstellation ist für die später angedachte Kopplung beider Zyklen vorteilhaft. Im

Vergleich zum Katalysator #14 wurde die Reaktionstemperatur um 100 °C auf 1000 °C erhöht. Die Ergebnisse der Reaktionsphasen sind in Abb. 28 zusammengefasst.

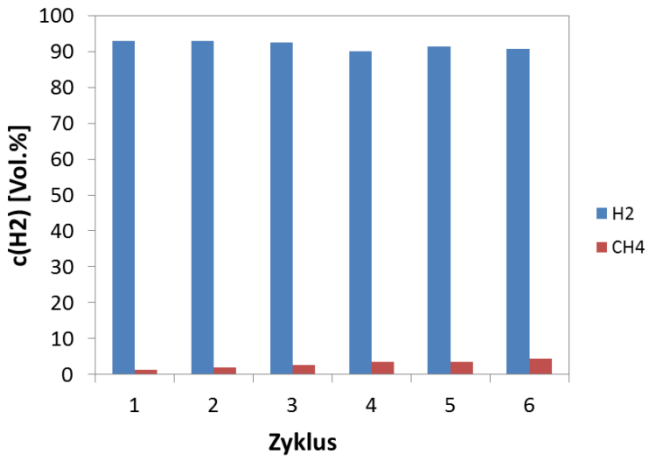

Abb. 28. Wasserstoff- und Methankonzentration im Produktgas während der thermo-katalytischen Zersetzung mit dem Katalysator #15 bei 1000 °C in aufeinander folgenden Reaktions- und Abbrennzyklen.

Im Gegensatz zu Katalysator #14 ist beim Katalysator #15 eine nahezu konstant bleibende Wasserstoffkonzentration zu beobachten. Dagegen nimmt die Methankonzentration nach jeder Regeneration des Katalysators zu und erreicht im sechsten Zyklus bereits einen Durchschnittswert von über 4 %.

Mit Hilfe weiterer Versuche konnte bestätigt werden, dass ein bislang durchgeführter Spülschritt zwischen der jeweiligen Reaktions- und der Abbrennphasen redundant ist und keine Auswirkungen auf die Wasserstoffkonzentration im Produktgas hat (Abb. 29, links). Des Weiteren zeigt eine Erhöhung der Propanflussrate um Faktor 3, dass die Wasserstoffkonzentration sichtbar abnimmt und die Methankonzentration entsprechend zunimmt (Abb. 29, rechts).

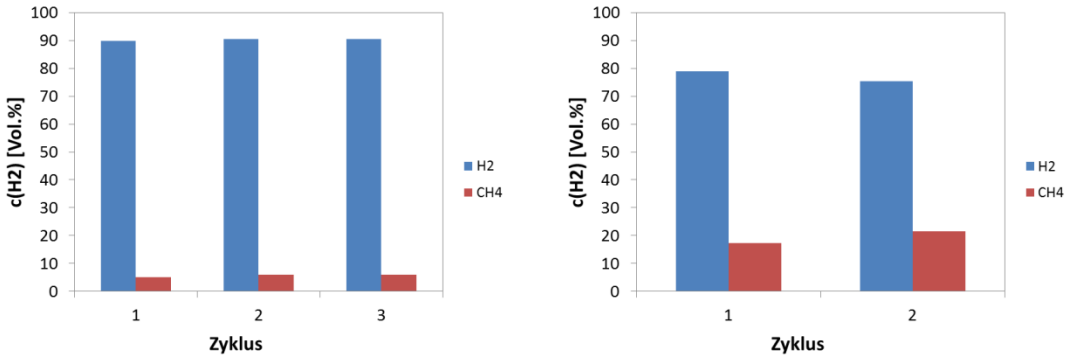

Abb. 29. Wasserstoff- und Methankonzentration im Produktgas während der thermo-katalytischen Zersetzung mit dem Katalysator #15 bei 1000 °C: ohne Spülschritt zwischen den Phasen (links) und mit einer um Faktor 3 erhöhten Propanfließrate (rechts).

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen wurden Katalysatorpulver mit einem unterschiedlichen Metallgehalt von 10, 20, 30 und 40 Gew.% hergestellt. Als Metallkomponente wurde Nickel verwendet. Für das Katalysatorpulver mit einem Metallgehalt von 10 Gew.% sind die Ergebnisse für eine Zersetzungsphase in Abb. 30 dargestellt. Zu Beginn der Zersetzungsphase steigt die Wasserstoffkonzentration zunächst an und erreicht bereits nach dem zweiten bzw. dritten Messpunkt einen nahezu konstanten Wert. Letzterer liegt für die niedrigeren Reaktionstemperaturen von 700 °C und 800 °C bei ca. 73 % bzw. 83 %. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur auf 1100 °C steigt die Wasserstoffkonzentration auf bis zu 97 % an.

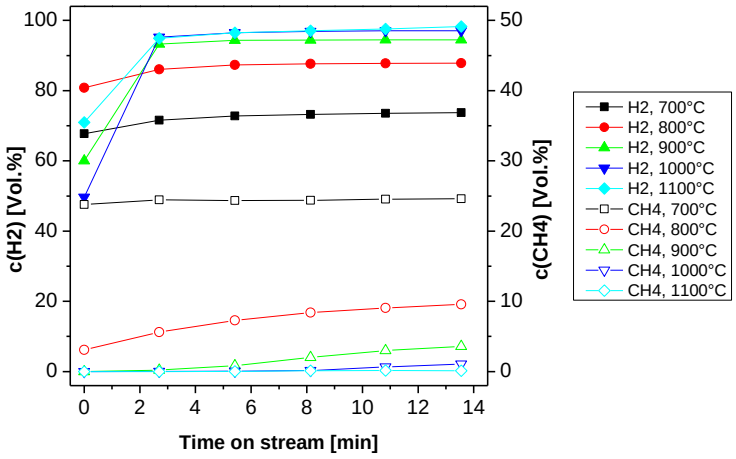

Abb. 30. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #15 mit einem Metallgehalt von 10 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.

Die Methankonzentration dagegen wird durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur reduziert. Während bei 700 °C noch sehr hohe Methankonzentrationen von etwa 24 % gefunden werden, sinken diese auf weit unter 1 % bei einer Reaktionstemperatur von 1100 °C. Aus Abb. 30 ist auch ersichtlich, dass die Methanbildung im Verlauf der Zersetzungsphase zunimmt. Während bei hohen Reaktionstemperaturen von 1000 °C und 1100 °C zu Beginn der Zersetzungsphase kein Methan im Produktgas gefunden wird, können am Ende der Zersetzungsphase Methankonzentrationen von 1,1 % für bei 1000 °C und 0,1 % bei 1100 °C detektiert werden.

Infolge der Erhöhung des Metallgehaltes von 10 Gew.% auf 20 Gew.% (Abb. 31), 30 Gew.% (Abb. 32) und 40 Gew.% (Abb. 33), lässt sich die Methanbildung mehr und mehr zurückdrängen, so dass bei einem Metallgehalt von 40 Gew.% nur noch Methankonzentrationen im zweistelligen ppm-Bereich gefunden werden (Abb. 33).

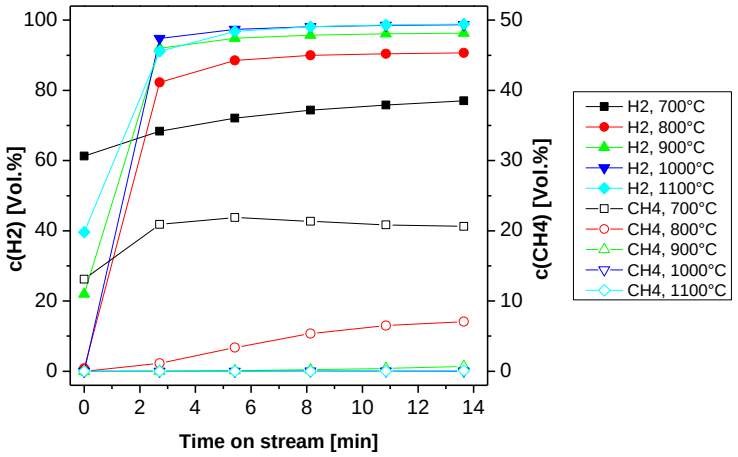

Abb. 31. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #16 mit einem Metallgehalt von 20 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.

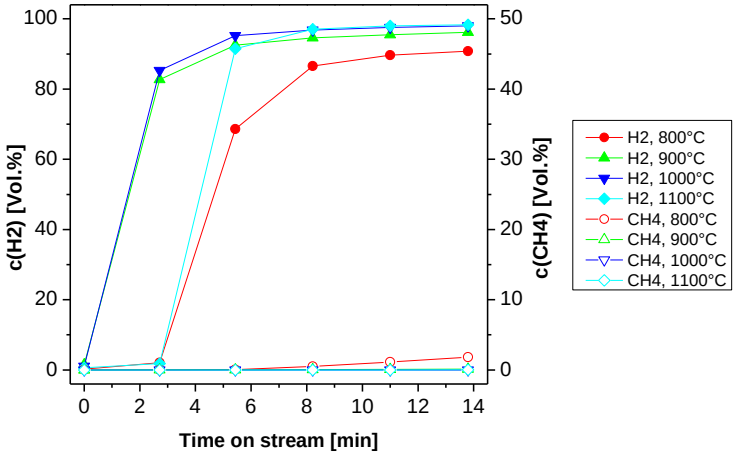

Abb. 32. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #17 mit einem Metallgehalt von 30 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.

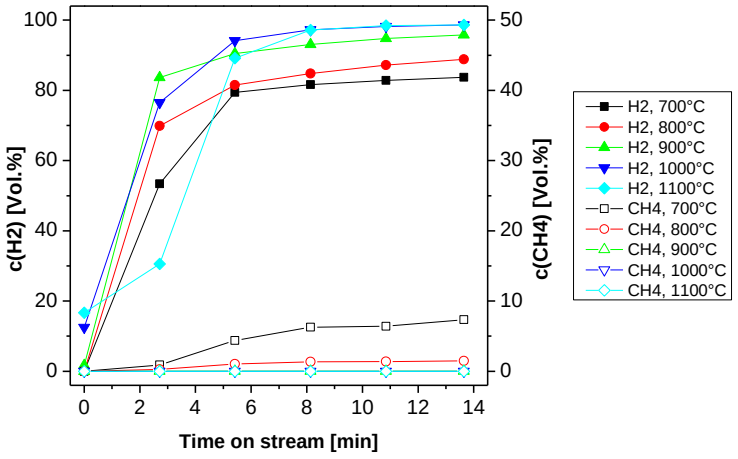

Abb. 33. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #18 mit einem Metallgehalt von 40 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.

Gemäß Abb. 34 werden für die Katalysatoren #15 bis #18 bei niedrigen Temperaturen vergleichsweise niedrige Wasserstoff- und hohe Methanselektivitäten gefunden. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Selektivität zu Gunsten des Wasserstoffs. Dieses stimmt mit dem Erwartungswert aus einer thermodynamischen Betrachtung der thermokatalytischen Zersetzung überein. Gleichzeitig nimmt die Wasserstoffselektivität auch mit steigendem Metallgehalt zu. Für höhere Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C werden mit den Katalysatoren #17 und #18 Selektivitäten für Wasserstoff größer als 99,9 % erreicht.

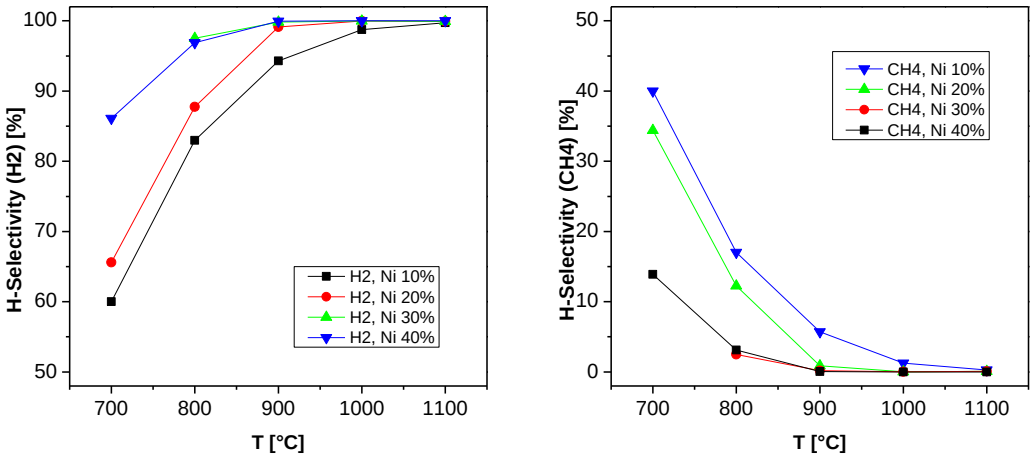

Abb. 34. Vergleich der Wasserstoff- (links) und Methanselektivitäten (rechts) für die Katalysatoren #15 (10 Gew.% Nickel), #17 (20 Gew.% Nickel), #18 (30 Gew.% Nickel) und #19 (40 Gew.% Nickel).

Der sich an die thermokatalytische Zersetzung anschließende Abbrennvorgang erfolgt bei der Temperatur, bei der zuvor die Zersetzung durchgeführt wurde. Dazu wird der Propanfeed ohne eine Zwischenspülung durch einen Luftfeed ersetzt. Die GC-Analysen (Abb. 35 und Abb. 36) zeigen, dass zu Beginn der Abbrennphase der Sauerstoff vollständig verbraucht wird. Als Hauptprodukt wird bei allen Temperaturen zunächst Kohlenmonoxid gefunden. Das Ende der Abbrennphase deutet sich durch eine Abnahme der Kohlenmonoxidkonzentration und durch einen kurzzeitigen Anstieg der Kohlendioxidkonzentration an. Anschließend sinken die Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentrationen gegen Null und es werden Stickstoffkonzentrationen deutlich über 80 % gemessen. Letzteres deutet auf eine Oxidation der Metallspezies des Katalysators unter den jeweiligen Regenerationsbedingungen hin.

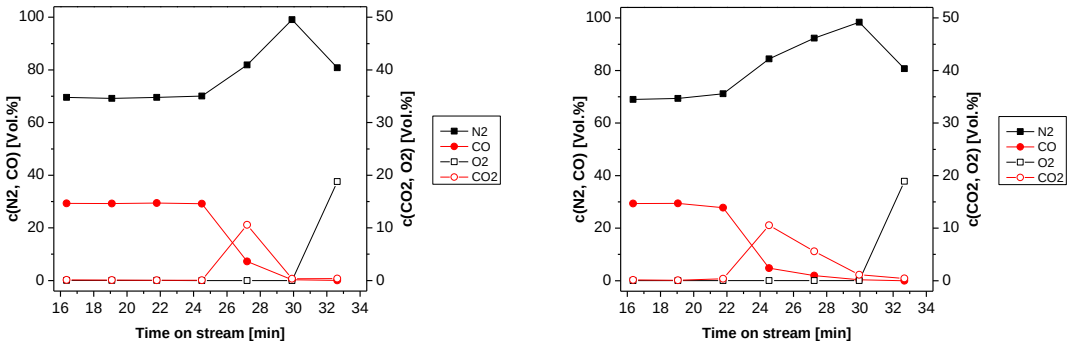

Abb. 35. Vergleich des Abbrennvorgangs bei 1100 °C für die Katalysatoren #15 (links) und #16 (rechts).

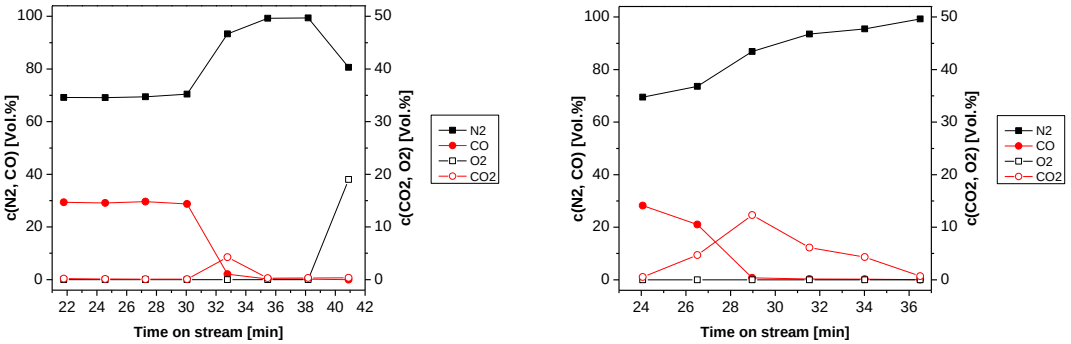

Abb. 36. Vergleich des Abbrennvorgangs bei 1100 °C für die Katalysatoren #17 (links) und #18 (rechts).

Von allen bislang untersuchten Katalysatoren lassen sich mit dem Katalysator #18 mit einer Nickelkonzentration von 40 Gew.% die bislang höchsten Selektivitäten für Wasserstoff erreichen. Davon ausgehend wurden zwei Modifikationen dieses Katalysators hergestellt, bei denen ein Teil des Nickels durch Cobalt bzw. Eisen ersetzt wurde. Entsprechend handelt es sich beim Katalysator #19 um ein Pulver mit 35 Gew.% Nickel und 5 Gew.% Cobalt und beim Katalysator #20 um ein Pulver mit

35 Gew.% Nickel und 5 Gew.% Eisen. Die Wasserstoff- und Methankonzentrationen, die mit diesen Katalysatoren für die thermokatalytische Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen erzielt wurden, sind in Abb. 37 und Abb. 38 dargestellt.

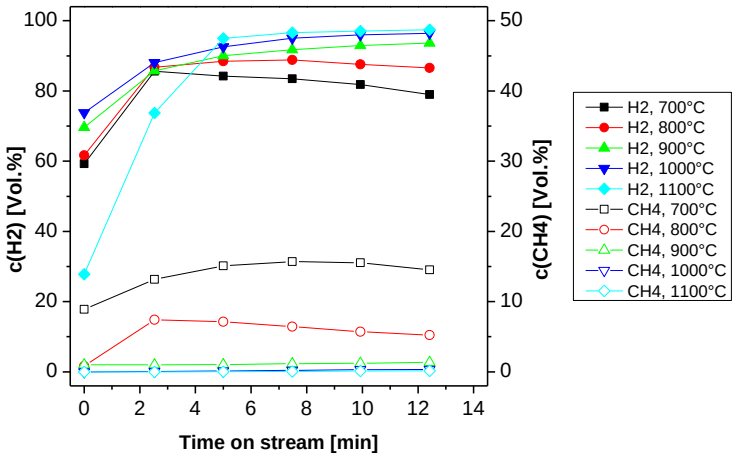

Abb. 37. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #19 (35 Gew.% Nickel und 5 Gew.% Cobalt) bei verschiedenen Temperaturen.

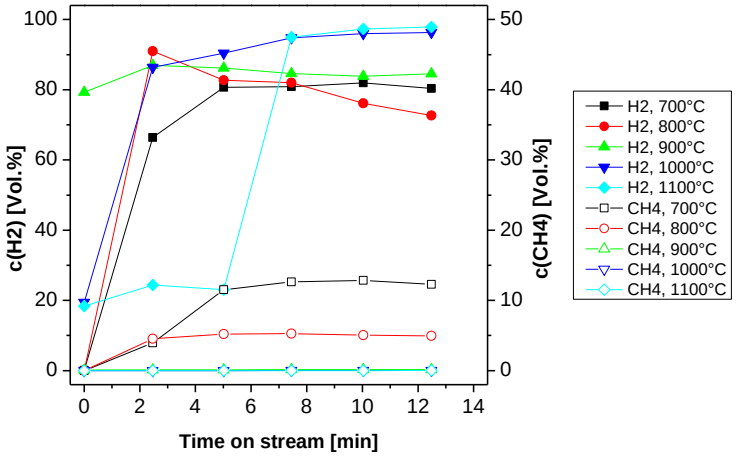

Abb. 38. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #20 (35 Gew.% Nickel und 5 Gew.% Eisen) bei verschiedenen Temperaturen.

Im Vergleich zum reinen Nickelkatalysator #18 (Abb. 33) lassen sich insbesondere bei niedrigen Temperaturen höhere Methankonzentrationen feststellen. Des Weiteren setzt die Methanbildung bereits zu einem früheren Zeitpunkt in der thermokatalytischen Zersetzungsphase ein. Während für den Katalysator #20 mit 5 Gew.% Eisen bereits beim zweiten Messpunkt nach etwa 2,5 Minuten Methan detektiert wird (Abb. 38), lässt sich für den Katalysator #19 mit 5 Gew.% Cobalt bereits zu Beginn der thermokatalytischen Zersetzungsphase Methan im Produktgas nachweisen (Abb. 37).

Da die Selektivität für Wasserstoff des reinen Nickelkatalysators #18 durch den Zusatz anderer Metalle nicht gesteigert werden konnte, richtete sich das Hautaugenmerk der Untersuchungen in der Folge auf die Langezeitstabilität der Katalysatoren. Zu diesem Zweck wurden sechs unmittelbar aufeinander folgende Reaktions- und Abbrennzyklen realisiert. Für die nickelhaltigen Katalysatoren #15 bis #18 sind die Selektivitäten für Wasserstoff und Methan in Abb. 39 und Abb. 40 zusammen gefasst.

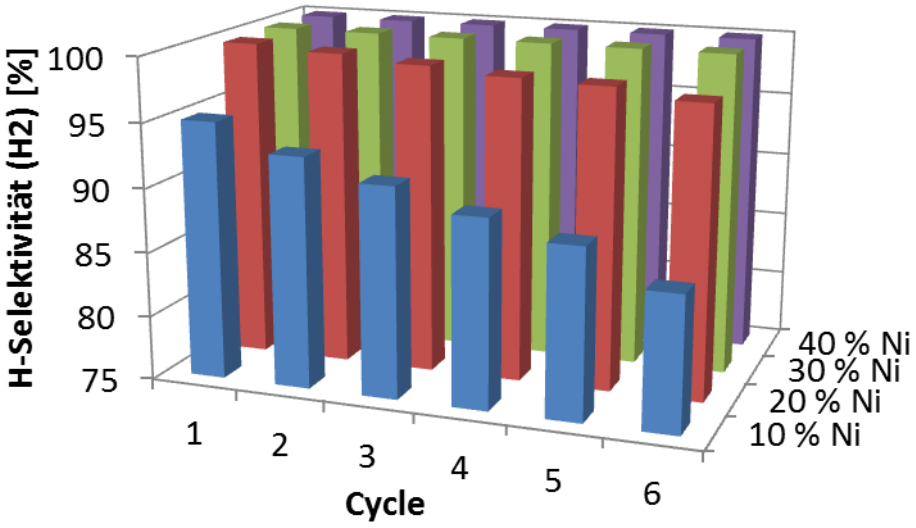

Abb. 39. Entwicklung der Wasserstoffselektivität für die Katalysatoren #15 (10 Gew.% Nickel), #16 (20 Gew.% Nickel), #17 (30 Gew.% Nickel) und #18 (40 Gew.% Nickel) in sechs aufeinanderfolgenden Reaktions- und Abbrennzyklen.

Für den Katalysator mit 10 Gew.% Nickel nimmt die Selektivität für Wasserstoff mit jedem Reaktions- und Abbrennzyklus ab wobei der Selektivitätsverlust über die sechs Zyklen nahezu linear ist (Abb. 39). In gleicher Weise nimmt die Selektivität für Methan zu (Abb. 40). Gemäß Abb. 39 lässt sich der Selektivitätsverlust für Wasserstoff durch eine höhere Beladung des Katalysators mit Nickel reduzieren. Entsprechend beläuft sich die Selektivität für Wasserstoff für den Katalysator #18 mit einem Nickelgehalt von 40 Gew.% auf größer 99,9 %. Im Rahmen dieses Versuches konnte aufgrund der relativ kurzen Laufzeit von knapp drei Stunden kein eindeutiger Hinweis auf eine Desaktivierung des Katalysators #18 gefunden werden. Entsprechend wurde in Folgeversuchen die Laufzeit erhöht. In einem ersten Langzeittest wurden bei einer Propanflussrate von 9 ml/min 50 Reaktions- und Abbrennzyklen in ca. 25 Stunden realisiert (Abb. 41).

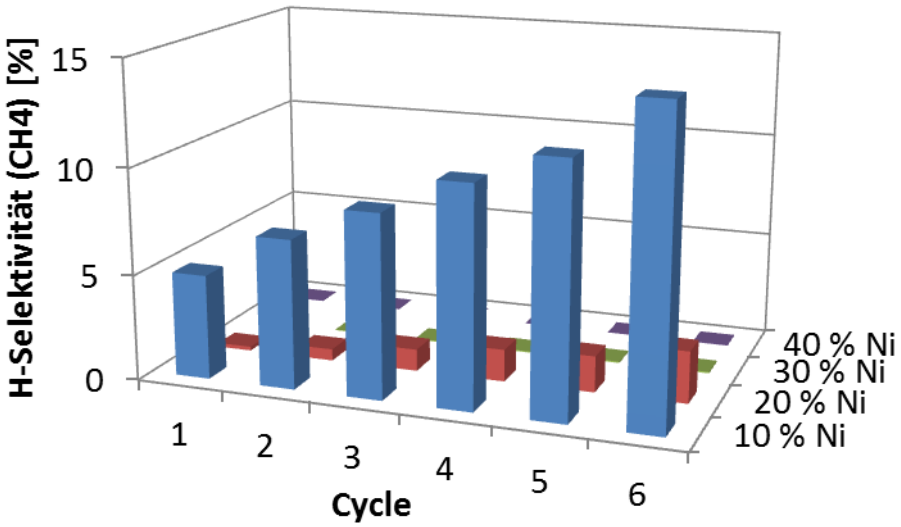

Abb. 40. Entwicklung der Methanselektivitäten für die Katalysatoren #15 (10 Gew.% Nickel), #16 (20 Gew.% Nickel), #17 (30 Gew.% Nickel) und #18 (40 Gew.% Nickel) in sechs aufeinanderfolgenden Reaktions- und Abbrennzyklen.

Gemäß Abb. 41 erweist sich die Selektivität für Wasserstoff von Beginn an als nicht stabil. Während in den ersten 40 Zyklen noch ein geringfügiger Rückgang der Wasserstoffselektivität zu beobachten ist, musste für den sich anschließenden Abschnitt eine beschleunigte Desaktivierung festgestellt werden.

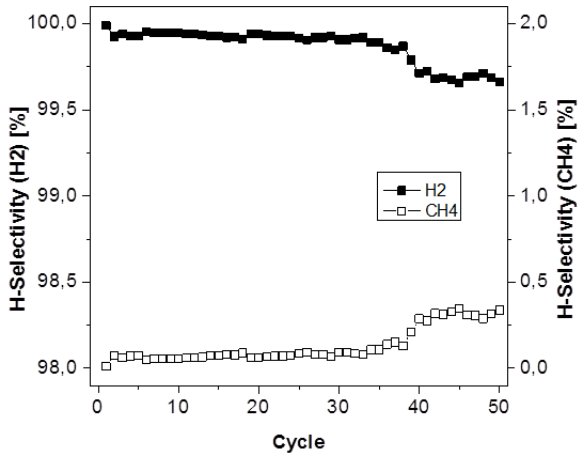

Abb. 41. Entwicklung der Selektivitäten für Wasserstoff und Methan für Katalysator #18 (40 Gew.% Nickel) im Langzeittest mit einer Propanflussrate von 9 ml/min.

In einem zweiten Langzeittest wurde daher die Propanflussrate von 9 ml auf 6,7 ml/min reduziert und in etwa 65 h 130 Reaktions- und Abbrennzyklen realisiert (Abb. 42). Im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch (Abb. 41) wurde bei diesem zweiten

Langzeittest über einen Zeitraum von 31 Zyklen eine konstante Selektivität für Wasserstoff gefunden. In der Folge wurde jedoch auch hier ein Rückgang der Wasserstoffselektivität beobachtet, welcher sich mit der zunehmenden Anzahl von Zyklen mehr und mehr beschleunigte.

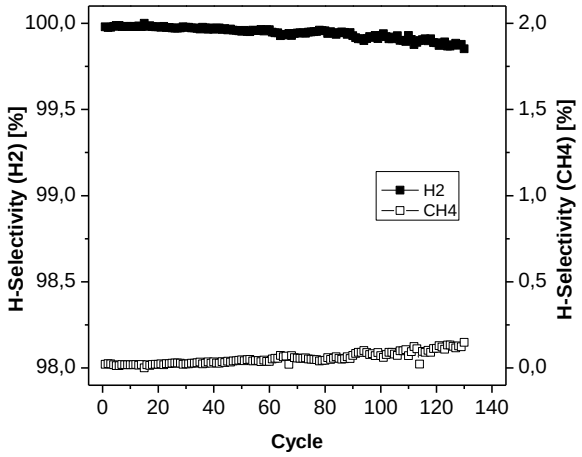

Abb. 42. Entwicklung der Selektivitäten für Wasserstoff und Methan für Katalysator #18 (40 Gew.% Nickel) im Langzeittest mit einer Propanflussrate von 6,7 ml/min.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Rahmen des Katalysatorscreenings für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas mit dem Katalysator #18 eine Formulierung gefunden wurde, die eine ausreichende Aktivität aufwies und zu Laufzeitbeginn eine sehr gute Wasserstoffselektivität lieferte. Allerdings war die Langzeitstabilität dieses Katalysators unzureichend, da nach bereits 31 Zyklen (d.h. nach ca. 15 h Laufzeit) eine beginnende Degradierung des Katalysators beobachtet werden konnte, was im Hinblick auf die Systementwicklung nicht akzeptabel war. Aufgrund dieses Umstandes musste die weitere Entwicklung eines Prototyps für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas aufgegeben werden.

2.1.2 Arbeitspaket 2: Entwicklung von Wasserstofferzeugungssystemen für die beiden Reaktionspfade POx und TKS

2.1.2.1 Auslegung des Gesamtsystems für die Partialoxidation

Basierend auf den neuen Erkenntnissen über die Aktivität der Brennstoffzelle und den Ergebnissen der Katalysatoruntersuchungen wurde das Gesamtsystem für die Wasserstofferzeugung mittels der Partialoxidation von Flüssiggas ausgelegt. Die Auslegung erfolgte mit Hilfe des Flowsheet-Simulators Aspen Plus. Die elektrische Leistung des Gesamtsystems beläuft sich auf 140 W.

2.1.2.2 Fertigung der Reaktoren und Wärmetauscher für die partielle Oxidation zur Verwendung im ersten Protoyp (POx-I)

Ausgehend von den berechneten Stoffströmen wird der Reaktor für die Partialoxidation als mikrostrukturierter Plattenwärmetauscher ausgeführt und basiert auf einem Stapel beidseitig strukturierter Stahlplatten (Abb. 43). Die Auslegung des Reaktors stützt sich auf die vorab durchgeführten Katalysatortests. Das Design wird so gewählt, dass sich der Druckverlust im Reaktor im unteren zweistelligen mbar-Bereich bewegt.

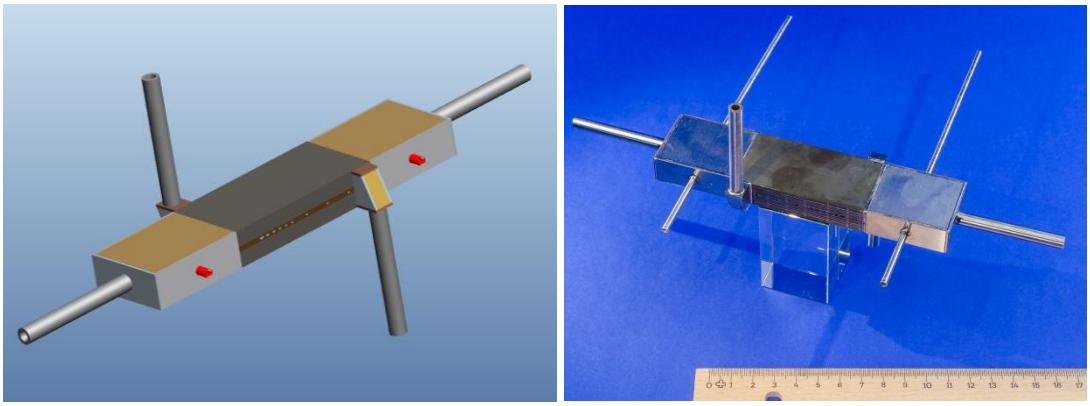

Abb. 43. Entwurf des POx-Reaktors (links) und POx-Reaktor nach Fertigstellung (rechts).

Die Strukturierung der Platten erfolgt mit Hilfe eines nasschemischen Ätzverfahrens. Anschließend wird auf beide Seiten jeder Platte mit Hilfe eines Washcoating-Verfahrens eine Katalysatorschicht aufgebracht. Dazu wird zunächst das jeweilige Katalysatorpulver in einem wässrigen Medium suspendiert und dann diese Suspension in die Mikrokanalstruktur überführt. Nach der Trocknung und der Durchführung einer Temperaturbehandlung verbleibt auf der Oberfläche der Mikrokanäle eine dünne Katalysatorschicht. Während die eine Seite der strukturierten Stahlplatten mit dem im Rahmen dieses Förderprojektes entwickelten POx-Katalysator beschichtet wird, befindet sich auf der anderen Seite ein bereits in einem früheren Fördervorhaben entwickelter Katalysator für die Totaloxidation von Flüssiggas.

Die Stapelung der Platten erfolgt derart, dass die POx- und Brennerebenen im resultierenden Plattenwärmetauscherreaktor alternierend angeordnet sind. In der Mitte des Plattenstapels befindet sich überdies eine Ebene mit insgesamt 20 Messstellen, welche mit Thermoelementen bestückt werden können.

Die Abdichtung der einzelnen Reaktorebenen erfolgt mittels eines Laserschweißprozesses. Für die Zu- und Abführung der Reaktanden in den POx-Reaktor werden stirnseitig Gasverteiler angebracht. Beide sind mit je einer Druckmessstelle und einer Temperaturmessstelle ausgestattet. Die zwei kleineren Gasverteiler an zwei diagonal gegenüber liegenden Ecken des Plattenstapels gehören zum internen Brenner des POx-Reaktors.

Nach dem Verlassen des POx-Reaktors wird das Reformat mit Hilfe eines Plattenwärmetauschers (Abb. 44) auf 180 °C gekühlt. Analog zum vorher beschriebenen POx-Reaktor besteht auch der Wärmetauscher aus beidseitig strukturierten Stahlplatten, die im Gegensatz zum Reaktor aber nicht mit einem Katalysator beschichtet werden.

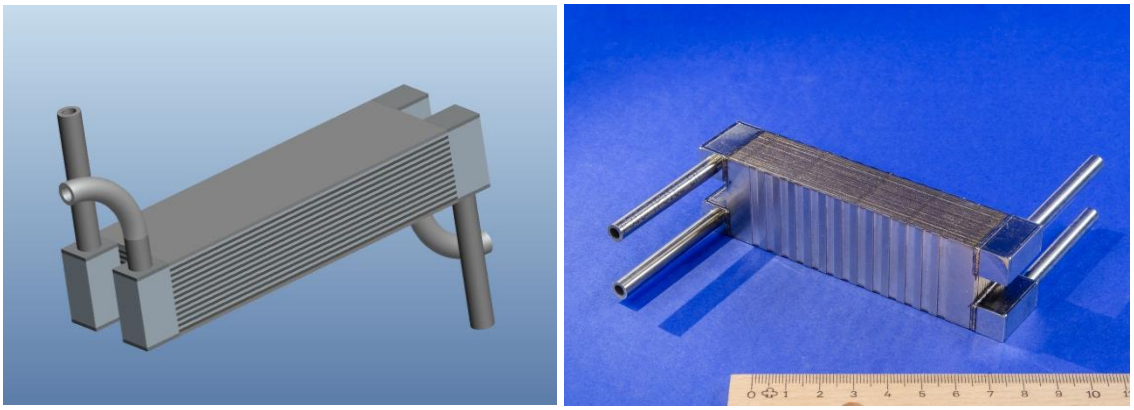

Abb. 44. Entwurf des Wärmetauschers (links) und Wärmetauscher nach Fertigstellung (rechts).

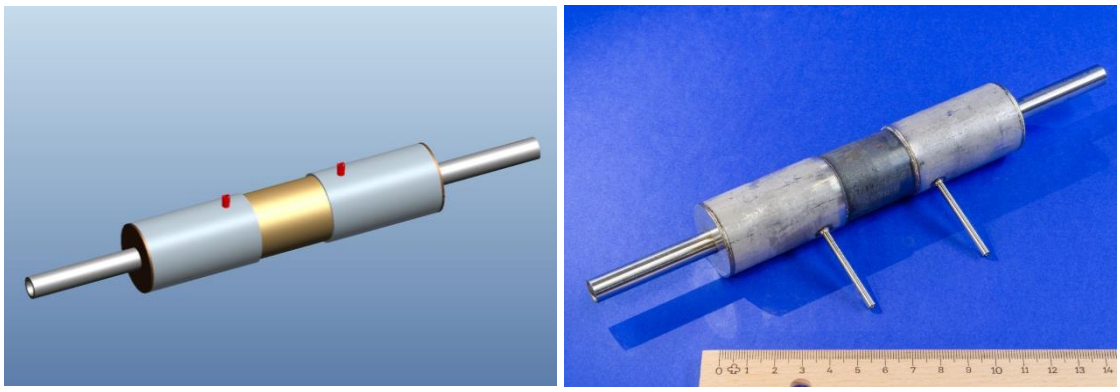

Abb. 45. Entwurf des Abgasbrenners (links) und Abgasbrenner nach Fertigstellung (rechts).

Für die kontrollierte Verbrennung des von der Brennstoffzelle nicht genutzten Restwasserstoffs sowie des Kohlenmonoxids, wird das Anodenabgases mit der aufgeheizten Kühlluft des Wärmetauschers vermischt und im Abgasbrenner vollständig zu Wasser und Kohlendioxid verbrannt. Der Abgasbrenner wird als monolithischer Reaktor ausgeführt (Abb. 45). Die Temperaturkontrolle erfolgt über die Luftzufuhr. Die Messung der Temperatur erfolgt im Gasverteiler vor und nach der eigentlichen Reaktionszone.

2.1.2.3 Aufbau eines Wasserstofferzeugungssystems basierend auf der partiellen Oxidation von Propan in Kooperation mit TRUMA

Für den Aufbau des Wasserstofferzeugungssystems war ursprünglich vorgesehen, zunächst nur den POx-Reaktor in Kombination mit einem monolithischen Heizer zu testen. Anschließend hätten die übrigen Komponenten sukzessive hinzugefügt werden sollen, um so dass Wasserstofferzeugungssystem Schritt für Schritt aufbauen und testen zu können. Nach gemeinsamen Überlegungen mit TRUMA wurde dieser Plan jedoch aufgegeben und für das erste Wasserstofferzeugungssystem eine weiterreichende Integration ins Auge gefasst. Der neue Ansatz beruht auf der Verwendung einiger bereits vorhandener Komponenten, wie zum Beispiel den Startbrenner und den Kühllüfter für die Brennstoffzelle. Mit Hilfe dieser Komponenten lässt sich das Wasserstofferzeugungssystem in einem Schritt aufbauen und gleichzeitig zusammen mit der Brennstoffzelle in ein gemeinsames Gehäuse integrieren. Dieser Ansatz ist auch im Hinblick auf einen zweiten Prototyp zielführender, da bereits mit Hilfe dieses Gesamtsystems erste Erfahrungswerte hinsichtlich des Aufheizens der Einzelkomponenten während des Startvorgangs und der wärmetechnischen Kopplung während des Betriebs bei verschiedenen Lastpunkten gesammelt werden können.

Diesem Ansatz folgend wurden die am ICT-IMM gefertigten Reaktoren von TRUMA in das Gesamtsystem integriert. Die gemeinsam abgestimmte Konfiguration erlaubt das Testen des Gesamtsystems in drei Schritten. Im ersten Schritt wird ein synthetisch hergestelltes Kathodenabgas in den POx-Reaktor hineingefahren, um die einwandfreie Funktionsweise des Reaktors bestätigen sowie die Zusammensetzung des Reformates mittels gaschromatografischer Analyse bestimmen zu können. Im zweiten Schritt wird dann das mit Hilfe des synthetischen Kathodenabgases hergestellte Reformat in die Brennstoffzelle eingeleitet, um bei verschiedenen Lastpunkten die Betriebsparameter der Brennstoffzelle ermitteln zu können. Für die Vervollständigung der Integration wird im dritten Schritt das synthetisch hergestellte Kathodenabgas durch das reale Kathodenabgas der Brennstoffzelle ersetzt.

Für weitere Details zum Aufbau des Gesamtsystems sei an dieser Stelle auf den Bericht des Projektpartners TRUMA verwiesen.

2.1.2.4 Fertigung von zwei neuen Reaktoren für die partielle Oxidation

Auf den Ergebnissen mit den ersten Prototyp POx-I, wurden zwei modifizierte Plattenwärmetauscherreaktoren für die partielle Oxidation (POx-II und POx-III)

gefertigt. Der Reaktor POx-II ist äußerlich baugleich mit der ersten Variante des Reaktors (POx-I). Er besteht aus beidseitig strukturierten Platten, die mit Hilfe eines nasschemischen Ätzverfahrens hergestellte wurden.

Die Plattenseiten, welche für die Verbrennung von Flüssiggas vorgesehen sind, wurden in gleicher Weise wie bei der ersten Variante des POx-Reaktors mit dem Brennerkatalysator beschichtet. Dagegen wurden die Kanalstrukturen auf den Plattenseiten für die partielle Oxidation nur in definierten Bereichen mit dem POx-Katalysator beschichtet. Insbesondere der Eingangsbereich der Kanalstruktur bleibt unbeschichtet, damit der in den Reaktor eintretende Eduktgasstrom aufgeheizt werden kann, bevor dieser mit der Katalysatorschicht in Kontakt kommt.

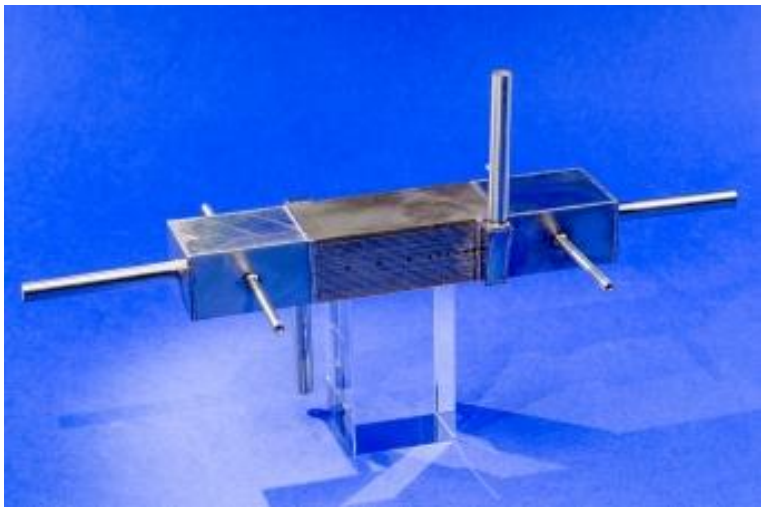

Abb. 46. Dritte Variante des POx-Reaktors (POx-III) mit größerer Plattenanzahl.

Die dritte Variante des POx-Reaktors (Abb. 46) wurde analog der zweiten Variante beschichtet. Darüber hinaus wurde auch die Anzahl der Reaktionsplatten für die partielle Oxidation im Plattenstapel erhöht. Mit dieser Erhöhung wird die bei den bisherigen Tests eingestellte Last von 120 % ausgeglichen, um bei der späteren Inbetriebnahme der noch aufzubauenden Gesamtsysteme eine Überlastung der POx-Reaktoren zu vermeiden. Des Weiteren soll mit der Erhöhung der Plattenzahl auch eine weitere Reduzierung des Druckverlustes des POx-Reaktors erreicht werden.

2.1.2.5 Einbau der neuen Reaktoren POx-II und POx-III in das Wasserstofferzeugungssystem

Um die beiden neuen Varianten der POx-Reaktoren mit der ersten vergleichen zu können wurde für die experimentelle Charakterisierung das bereits vorhandene, gemeinsam mit der TRUMA aufgebaute Gesamtsystem herangezogen. Die Schale dieses System wurde geöffnet und die Isolationsschichten so weit wie erforderlich abgetragen (Abb. 47).

Abb. 47. Geöffnetes Gesamtsystem für den Einbau des Reaktors POx-II.

Im nächsten Schritt wurden die Thermoelemente und der Differenzdrucksensor entfernt und die vorhandene Verrohrung aufgetrennt. Der Anschluss der neuen Reaktoren an die Gasversorgung des Gesamtsystems erfolgte mit herkömmlichen Rohrverbindern. Abschließend wurden die Thermoelemente wieder positioniert, der Differenzdrucksensor angeschlossen und die Isolierung des Gesamtsystems wieder hergestellt.

2.1.2.6 Auslegung des Gesamtsystems für die thermokatalytische Zersetzung

Das Reaktorkonzept für die thermokatalytische Zersetzung geht von zwei Reaktoren aus, die alternierend betrieben werden. Während in dem ersten Reaktor die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas durchgeführt wird, werden im zweiten Reaktor die Kohlenstoffablagerungen abgebrannt und die dabei freiwerdende Energie dem ersten Reaktor zugeführt.

2.1.3 Arbeitspaket 3: Separate Tests an den Wasserstofferzeugungssystemen

2.1.3.1 Einbau des Gesamtsystems in den Teststand am ICT-IMM

Für die Validierung des Gesamtsystems wurde am IMM ein Teststand vorbereitet. Dieser sieht die Bereitstellung folgender Gase vor: Propan für den POx-Reaktor sowie den internen Brenner dieses Reaktors, Luft für den internen Brenner, den Wärmetauscher und die Kathode der Brennstoffzelle und Stickstoff zum Spülen der Brennstoffzelle. Des Weiteren wurde für den ersten Schritt der Inbetriebnahme die Peripherie für die Herstellung des synthetischen Kathodenabgases aus Luft, Stickstoff und Wasserdampf aufgebaut und über eine entsprechende Zuleitung an das Gesamtsystem angeschlossen (Abb. 48). Für die Analyse des Reformates wurde ein Micro-GC an den entsprechenden Ausgang des Wärmetauschers angeschlossen.

Der Wasserstofferzeugungsteil des Gesamtsystems verfügt insgesamt über 38 Temperaturmessstellen, wobei allein der POx-Reaktor mit 22 Thermoelementen bestückt ist. Weiteren 16 Messstellen befinden sich im Brennstoffzellenteil des Systems. Alle Temperaturen werden mit Hilfe zweier Datenlogger während der gesamten Versuchszeit aufgezeichnet.

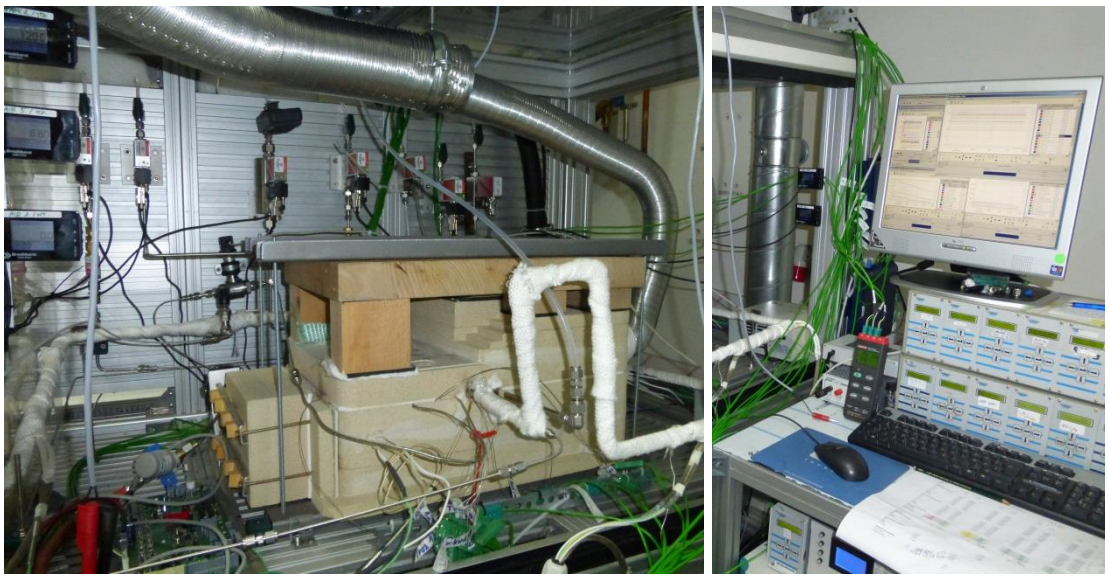

Abb. 48. Im Teststand eingebautes Gesamtsystems (links) und Steuerung für Massendurchflussregler sowie Datenerfassung (rechts).

Für den zweiten und dritten Schritt der Integration, bei denen zunächst die Brennstoffzelle einbezogen wird und dann das reale Kathodenabgas zum Einsatz kommt, steht noch ein FTIR-Gerät für die Gasanalyse des Kathodenabgases bereit.

2.1.3.2 Test des Gesamtsystems am IMM in Kooperation mit TRUMA

1. Schritt: Aufheiztest und Funktionsprüfung des POx-Reaktors mit Hilfe eines synthetischen Kathodenabgases

Für die Funktionsprüfung wird das System zunächst mit Hilfe des Startbrenners auf über 500 °C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird der interne Brenner des POx-Reaktors zunächst dazu geschaltet und übernimmt nach einigen Minuten das alleinige hochheizen des POx-Reaktors auf 800 °C. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 49 zusammengefasst.

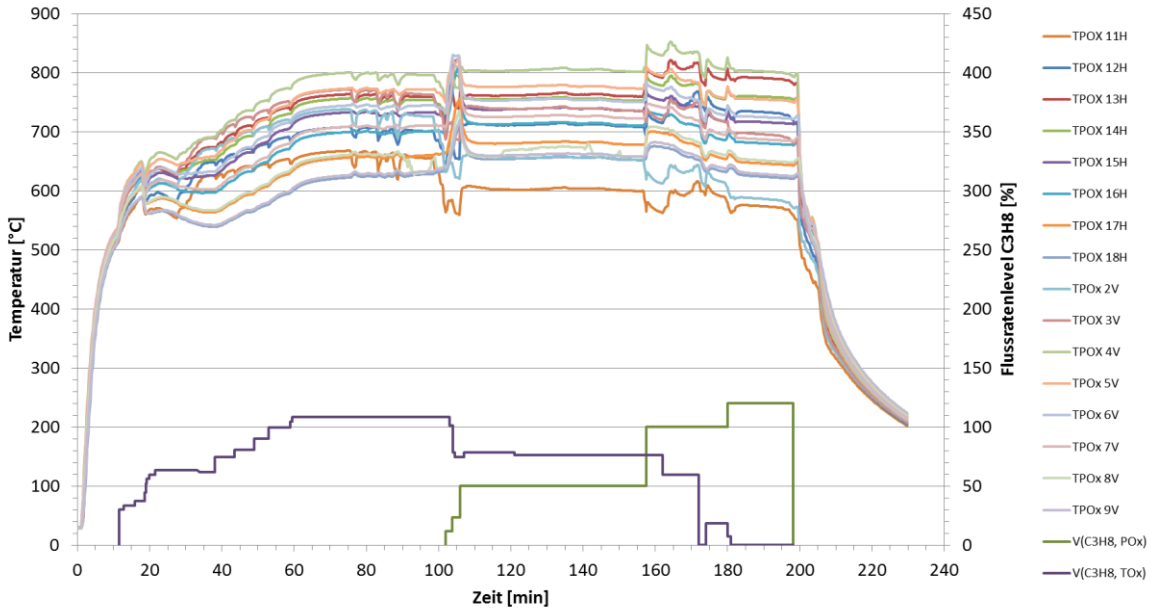

Abb. 49. Temperaturverlauf während des Aufheizvorgangs und des Funktionstests des POx-Reaktors.

Ab etwas mehr als 100 Minuten wird der POx-Reaktor schrittweise in Betrieb genommen und auf 50 % Last eingeregelt. Anschließend wird die Last erst auf 100 % und dann auf 120 % erhöht. Während der interne Brenner bei 100 % Last des POx-Reaktors noch geringfügig heizen muss, kann dieser bei 120 % Last abgeschaltet werden (ab ca. 180 Minuten). Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der POx-Reaktor auf jedem Lastlevel in einen stationären Zustand eingeregelt werden konnte.

Eine Analyse des Temperaturverlaufs zu verschiedenen Zeitpunkten des Tests zeigt, dass die Temperaturen im Reaktor in einem erheblichen Ausmaß auseinanderlaufen. Während vor dem Ausschalten des Startbrenners die Temperaturen im POx-Reaktor nicht mehr als 60 °C auseinander liegen, spreizen sich die Temperaturen infolge des alleinigen Betriebs des internen POx-Brenners auf über 170 °C auf (Abb. 50).

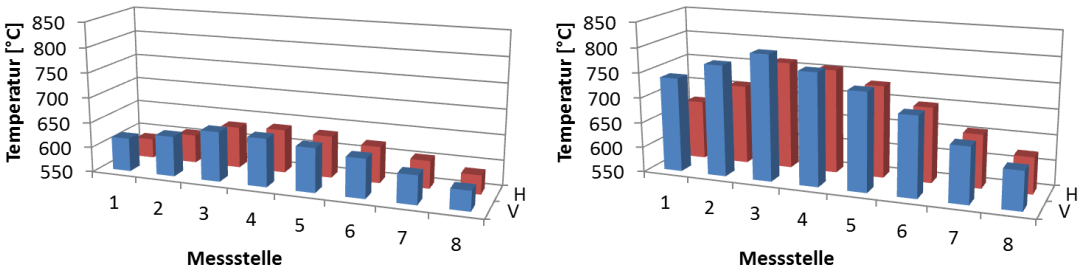

Abb. 50. Temperaturverteilung im Reaktor vor dem Abschalten des Startbrenners nach 18 min (links) und nach dem Aufheizen des POx-Reaktors durch den internen Brenner nach 75 min (rechts).

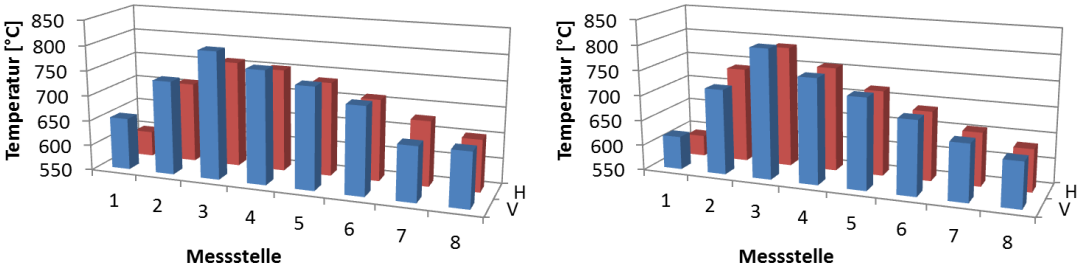

Abb. 51. Temperaturverteilung im Reaktor bei 50 % Last nach 153 min (links) und bei 100% Last nach 178 min (rechts).

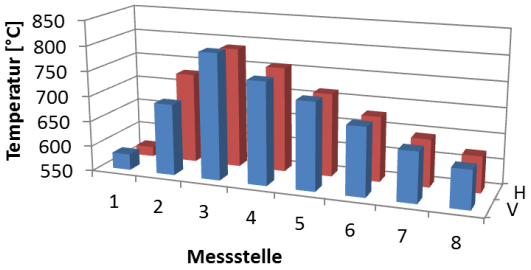

Abb. 52. Temperaturverteilung im Reaktor bei 120 % Last nach 195 min.

Nach dem Einstellen von 50 % Last reduziert sich die Temperaturspreizung geringfügig auf 160 °C (Abb. 51, links), um dann bei den höheren Lasten von 100 % (Abb. 51, rechts) und 120 % (Abb. 52) auf etwa 200 °C bzw. 220 °C anzusteigen.

In der Folge wurde die Zusammensetzung des Reformates bei einem konstanten O/C-Verhältnis von 1,37 aber unterschiedlichen Lastpunkten von 50 %, 75 %, 100 % und 120 % und unterschiedlichen S/C-Verhältnissen von 1,315 und 0,645 gaschromatografisch untersucht. Die Temperaturverteilungen im POx-Reaktor für die vorgenannten Einstellungen sind in Abb. 53 und Abb. 54 gezeigt. Im Vergleich zum in Abb. 49 gezeigten Temperaturverlauf, wurde hier mit Hilfe des internen Brenners eine

um ca. 35 °C höhere Maximaltemperatur eingestellt, was zur Folge hatte, dass die Temperaturspreizung geringfügig reduziert werden konnte.

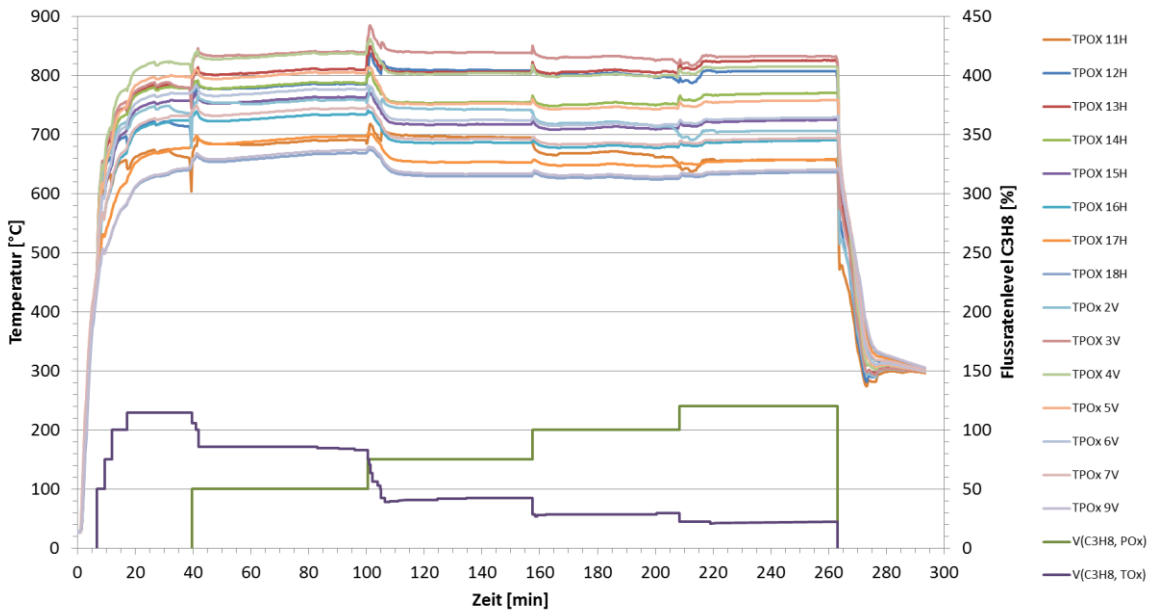

Abb. 53. Temperaturverlauf während der Analyse des Reformates (O/C 1,37 und S/C 1,315).

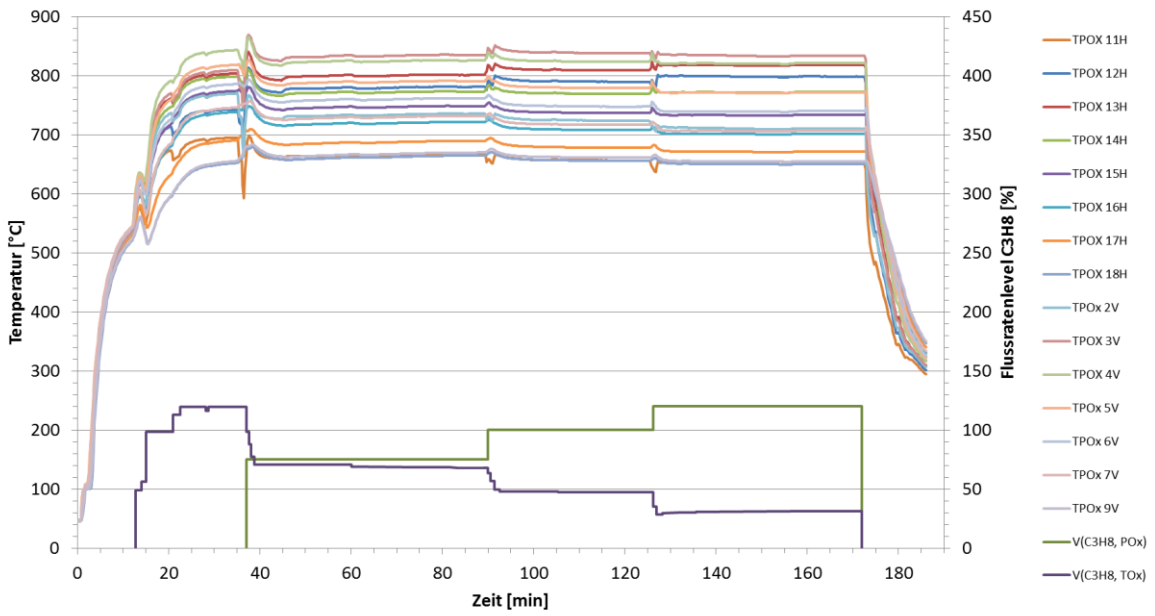

Abb. 54. Temperaturverlauf während der Analyse des Reformates bei einem (O/C 1,37 und S/C 0,645).

Die Ergebnisse der GC-Analysen für die Lastpunkte zwischen 50 % und 120 % und einem S/C von 1,315 sind in Abb. 55 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die

Wasserstoffkonzentration nahezu unabhängig vom Lastpunkt ist. Die experimentell gefundene Wasserstoffkonzentration bei 100 % Last fällt geringfügig niedriger aus als der durch die Simulation prognostizierte Wert von 19,3 Vol.% für das trockene Reformat.

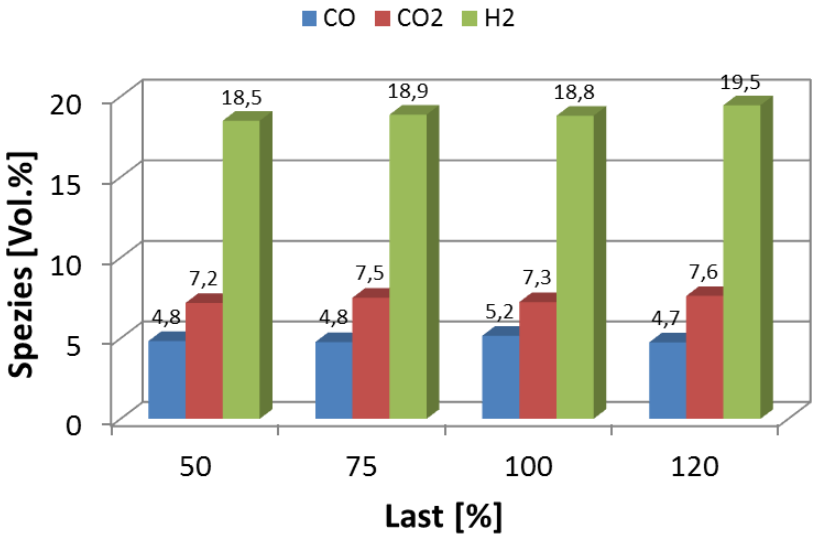

Abb. 55. Ergebnisse der GC-Analyse bei verschiedenen Lastpunkten und einem O/C 1,37 und S/C 1,315.

Eine Halbierung des S/C auf 0,645 führt zu einer Reduzierung der Wasserstoffkonzentration. Gleichzeitig verschiebt sich das Verhältnis von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu Gunsten des Kohlenmonoxids.

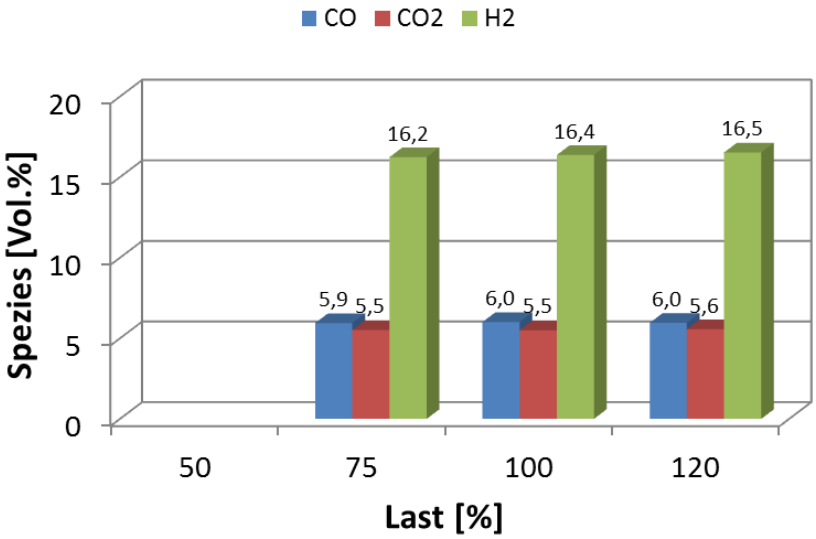

Abb. 56. Ergebnisse der GC-Analyse bei verschiedenen Lastpunkten und einem O/C 1,37 und S/C 0,645.

2. Schritt: Herstellung des Reformates mit Hilfe eines synthetischen Kathodenabgases und Einleitung des Reformates in die Brennstoffzelle.

Im Rahmen dieses Versuches wurde das System wie gewohnt aufgeheizt. Allerdings wurde der Startbrenner über die Startphase hinaus laufen gelassen, um sicher gehen zu können, dass die Brennstoffzelle, die für den Betrieb erforderliche Temperatur aufweist. Entsprechend erfolgte die Abschaltung des Startbrenners erst nach dem Erreichen der Volllast von 100 % (Abb. 57). Bei 120 % Last wurde dann die Leistung der Brennstoffzelle bei verschiedenen Kathodenluftflussraten untersucht. Für die Versuchsergebnisse hinsichtlich der Stromerzeugung mit der Brennstoffzelle sei an dieser Stelle auf den Bericht des Projektpartners TRUMA verwiesen.

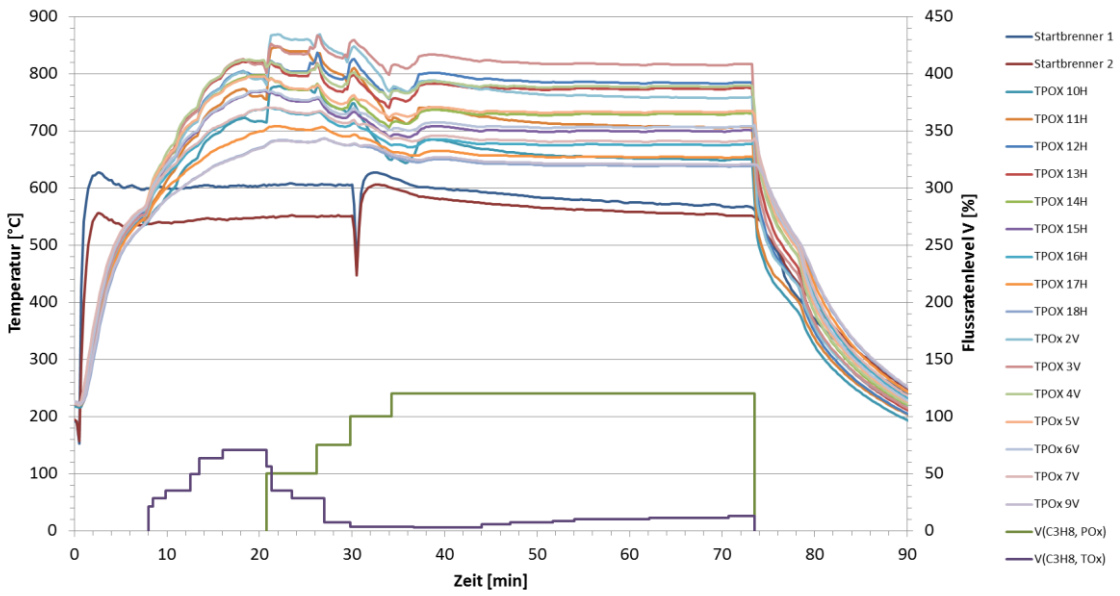

Abb. 57. Temperaturverlauf des Startbrenners und des POx-Reaktors.

In diesem Versuch kamen auch der dem POx-Reaktor nachgeschaltete Wärmetauscher sowie der Abgasbrenner erstmalig zum Einsatz. Wie aus Abb. 58 zu entnehmen ist, wurde der Kühlgasstrom bereits während der Aufheizphase (nach 6 Minuten) zugeschaltet, um ein übermäßiges Aufheizen des Wärmetauschers durch die Abluft des Startbrenners zu vermeiden. Gleichzeitig wird durch diese Maßnahme erreicht, dass der Abgasbrenner auf eine ausreichende Starttemperatur von über 300 °C gebracht wird (Abb. 59). Nach der Inbetriebnahme der Brennstoffzelle wurde der Kühlluftstrom "V(Air,WT)" so angepasst, dass die Eingangstemperatur des Reformates "TBZ Ref in" unterhalb von 180 °C blieb (Abb. 58). Nach dem Einschwingen aller Temperaturen konnte der Kühlluftstrom auf 50 % reduziert werden. Da diese Flussrate deutlich unter dem Erwartungswert liegt, kann für ein Folgesystem die Verwendung eines kleineren oder sogar eines konventionellen Wärmetauschers in Betracht gezogen werden.

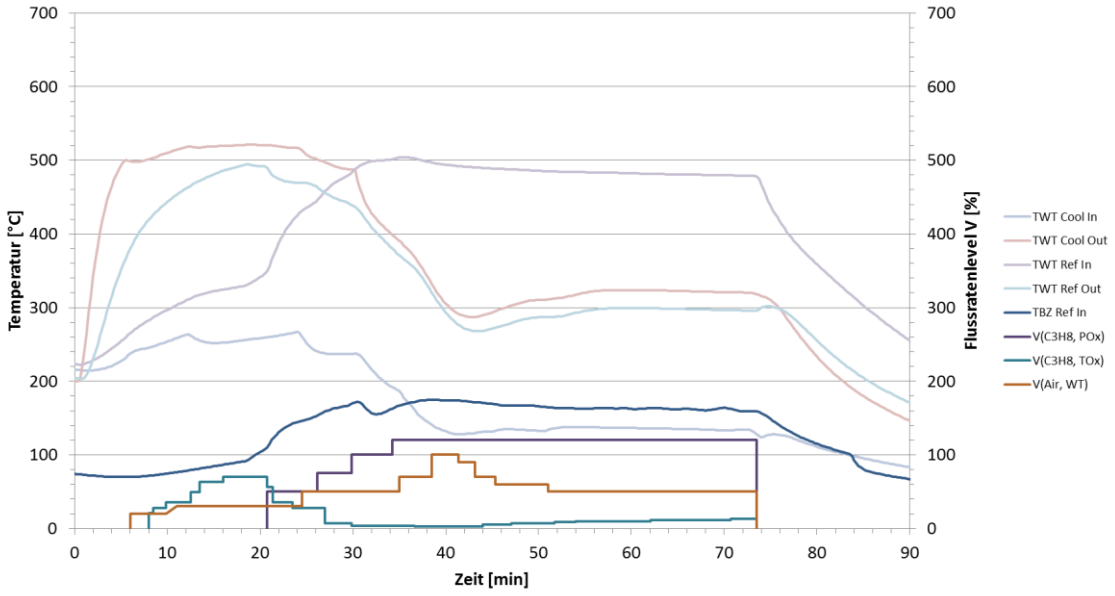

Abb. 58. Verlauf der Ein- und Ausgangstemperaturen im Wärmetauscher.

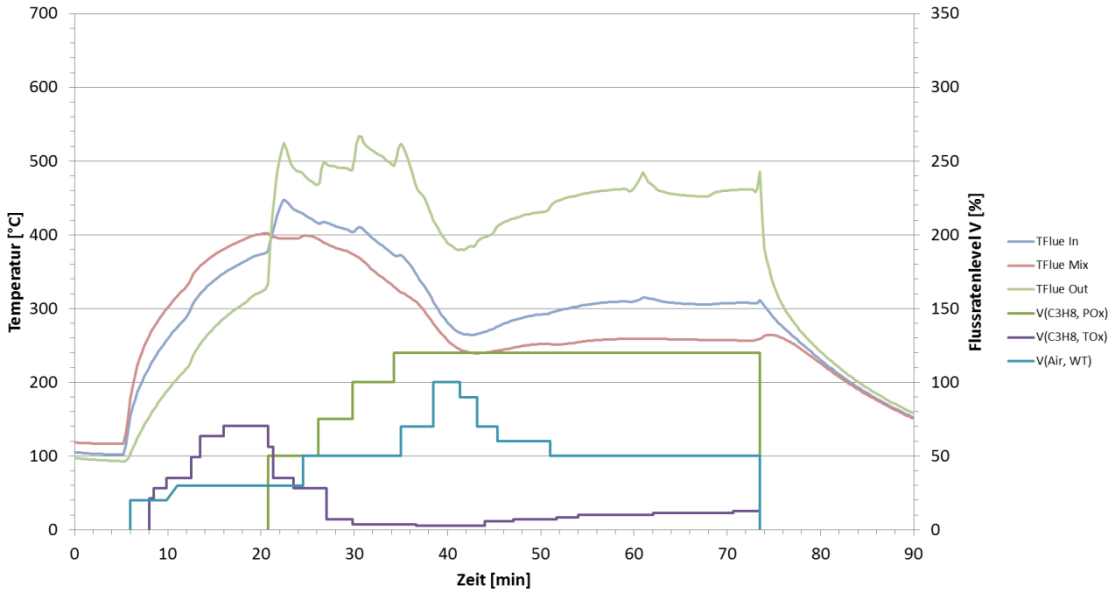

Abb. 59. Verlauf der Ein- und Ausgangstemperaturen im Abgasbrenner.

Aus dem in Abb. 59 gezeigten Temperaturverlauf des Abgasbrenners lässt sich entnehmen, dass die Temperaturen des Abgasbrenners auch von der Flussrate der aus dem Wärmetauscher kommenden Kühlluft beeinflusst werden. Für den Zeitraum, in dem die Kühlluft auf 100 % hochgeregelt wurde (ca. 39-41 min) sank die Temperatur der Kühlluft auf unter 300 °C und die des Abgases nach dem Abgasbrenner auf unter 400 °C. In der Folge wurde im Abgas eine geringe CO-Konzentration im unteren zweistelligen ppm-Bereich gemessen. Nach der Anpassung der Kühlluftflussrate und

dem Wiederanstieg der Abgastemperatur konnte das Kohlenmonoxid nicht mehr nachgewiesen werden.

3. Schritt: Vervollständigung der Integration durch Herstellung des Reformates mit Hilfe des realen Kathodenabgases und Einleitung des Reformates in die Brennstoffzelle.

Um die Integration zu vervollständigen wurde das Gesamtsystem zunächst mit Hilfe des synthetischen Kathodenabgases hochgefahren und der Lastpunkt 120 % eingestellt. Anschließend, d.h. nach 130 Minuten, wurde das synthetische Kathodenabgas durch das von der Brennstoffzelle kommende, reale Kathodenabgas ersetzt. Nach Anpassung der Betriebsparameter konnte das System in einen stationären Zustand überführt werden. In der Folge wurde für den POx-Reaktor ein Druckverlust von 18 mbar ermittelt.

Die im Rahmen dieses Versuches mit der Brennstoffzelle erhaltenen Versuchsergebnisse werden im Bericht des Projektpartners TRUMA diskutiert.

2.1.3.3 Systementscheidung für die bevorzugte Wasserstofferzeugungs-technologie

Gemäß der ursprünglichen Planung stand im 18. Monat der Projektlaufzeit eine Meilensteinentscheidung an, mit der eine der beiden im Rahmen dieses Fördervorhabens untersuchten Wasserstofferzeugungstechnologien für den Aufbau eines weiteren Prototyps ausgewählt werden sollte. Die für die Entscheidung relevanten Kriterien mit Blick auf den Katalysator sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Kriterien für die Systementscheidung mit Blick auf den Katalysator.

Kriterien	POx	TKZ
Katalysator mit geeigneter Selektivität und 100% Umsatz	ok	ok
Langzeittest mit einer Laufzeit von 1000 h	ok	-
Test des Katalysators in einem Gesamtsystem	ok	-

Für beide Reaktionen wurde eine Katalysatorformulierung gefunden, mit der sich zu Laufzeitbeginn sowohl vollständige Umsätze als auch geeignete Selektivtäten für Wasserstoff erzielen ließen. Im Langzeittest zeigte der beste Katalysator für die thermokatalytische Zersetzung bereits nach 31 Reaktions- und Abrennzyklen, was einer Laufzeit von ca. 15 h entspricht, erste Anzeichen für eine Degradierung. Dagegen zeigte der Katalysator für die partielle Oxidation auch nach einer Laufzeit von 1000 h bei vollem Umsatz eine kaum veränderte Selektivität. Entsprechend konnte in der Folge nur für die partielle Oxidation ein erstes Gesamtsystem aufgebaut werden. Tests mit diesem Gesamtsystem wurden erfolgreich abgeschlossen.

Darüber hinaus gibt es noch einen aus der Verschaltung der Reaktoren resultierenden technischen Grund, der gegen den Einsatz der thermokatalytischen Zersetzung spricht. Gemäß dem Fließschema werden bei der thermokatalytische Zersetzung zwei Reaktoren wechselweise auf die Brennstoffzelle geschaltet. Während der Regenerationsphase muss das entstehende heiße Abgas jedoch umgeleitet werden. Dies erfordert den Einsatz zweier Wärmetauscher und eines temperaturstabilen 4-Portventils oder alternativ zweier temperaturstabiler Dreiwegehähne. Im Vergleich zu einem System, in dem der Wasserstoff mit Hilfe der partiellen Oxidation erzeugt wird, werden dadurch zusätzliche Kosten verursacht, die für die Kommerzialisierung eines Systems basierend auf der thermokatalytischen Zersetzung nachteilig sind.

Ausgehend von diesen Ergebnissen und Erkenntnissen erfolgte im Rahmen dieses Fördervorhabens eine Fokussierung auf die Wasserstofferzeugung mittels der partiellen Oxidation von Flüssiggas.

2.1.3.4 Robustheit des Katalysators im Wasserstofferzeugungssystem mit dem Reaktor POx-I

Mit dem Wasserstofferzeugungssystem, welches auf dem Reaktor POx-I beruht, wurden eine Reihe verschiedener Versuche durchgeführt. Darunter die anfänglichen Versuche, mit denen gezeigt werden konnte, dass sich das System mit Hilfe eines Startbrenners aufheizen lässt. Nachfolgend wurde in einer ersten Versuchsserie die Leistung des Wasserstofferzeugungssystems bei einer Last von 50%, 75%, 100% und 120% wiederholt untersucht. In einer zweiten Versuchsserie wurde dann die Brennstoffzelle in Betrieb genommen und der per Simulation ermittelte Eduktgasstrom durch das von der Brennstoffzelle erzeugte Kathodenabgas ersetzt. Nach diesen Tests wurde das System zurückgebaut, um weitere Start/Stopp-Zyklen mit dem per Simulation ermittelten Eduktgasstrom realisieren zu können. Mit Hilfe der Gesamtheit dieser Versuche sollte die Robustheit des eingesetzten Katalysators unter realen Betriebsbedingungen ermittelt werden.

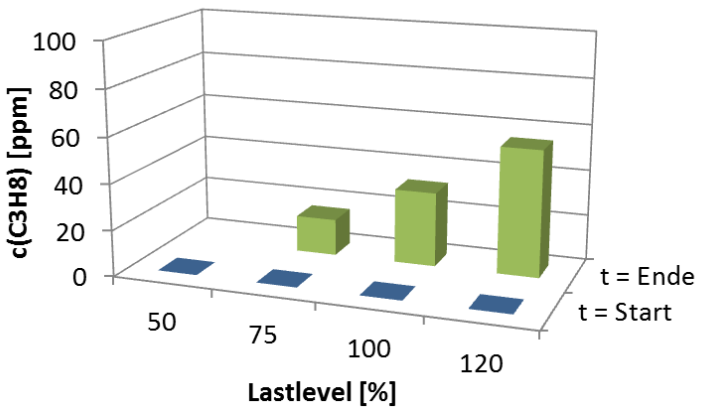

Abb. 60. Propankonzentration des Gesamtsystems mit dem Reaktor POx-I im Produktgas zu Beginn und am Ende der Tests.

Das Ergebnis hinsichtlich des Propanumsatzes bzw. des nicht umgesetzten Propans ist in Abb. 60 gezeigt. Während in den anfänglichen Versuchen das Flüssiggas unabhängig von der eingestellten Last vollständig umgesetzt wurde, konnten nach der Beendigung aller Versuchsserien sehr geringe Propanmengen festgestellt werden. Die mittels Gaschromatografie ermittelte Propankonzentration belief sich bei einer Last von 75% auf 16 ppm und erhöhte sich auf 55 ppm bei einer Erhöhung der Last auf 120%.

Die Konzentrationen für CO, CO_2, und H_2 wurden von der beginnenden Desaktivierung des Katalysators nur geringfügig beeinflusst (Abb. 61). Unabhängig von der Last verschiebt sich die C-Selektivität mit zunehmender Laufzeit zu Lasten des Kohlendioxids und zu Gunsten des Kohlenmonoxids.

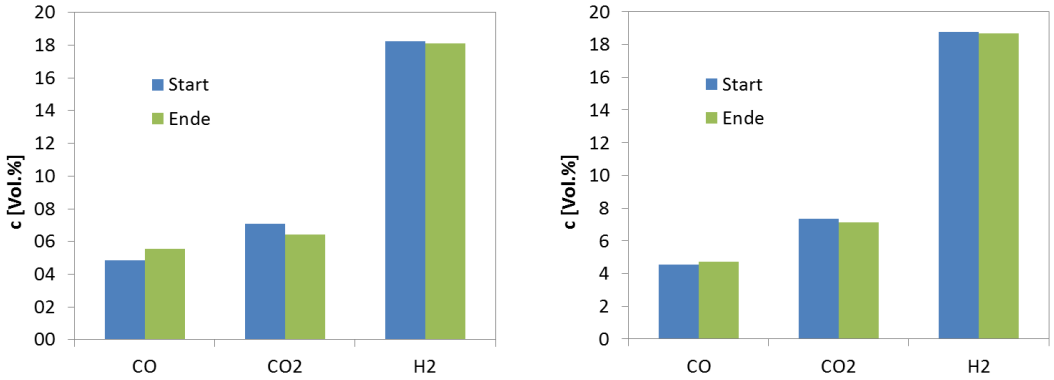

Abb. 61. Vergleich der CO-, CO_2- und H_2-Konzentration bei einer Last von 100 % (links) und 120 % (rechts) zu Beginn und am Ende der Tests mit dem Reaktor POx-I.

Nach Abschluss aller experimentellen Untersuchungen wurde der Gasverteiler vom Reaktor abgetrennt, der Reaktor geöffnet und die gesamte Stahloberfläche auf Ablagerungen hin untersucht. Die Stahloberfläche des Gasverteilers und die des Eingangsbereiches des Plattenstapels (Abb. 62) sowie die Oberfläche der Reaktionskanäle auf den Reaktionsplatten erwiesen sich frei von Kohlenstoffablagerungen.

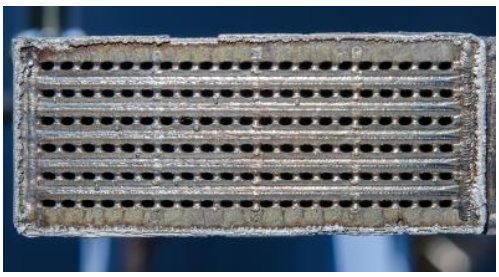

Abb. 62. Eingangsbereich des Plattenstapels von POx-I nach Beendigung der Versuche.

2.1.3.5 Einbau der modifizierten Wasserstofferzeugungssysteme mit den Reaktoren POx-II und POx-III in den Teststand

Für die Evaluierung der neuen Reaktoren POx-II und POx-III wurden die im Rahmen des Arbeitspaketes 2 hergestellten Wasserstofferzeugungssysteme nacheinander in den vorhandenen Teststand eingebaut (Abb. 63). Dort erfolgte der Anschluss an die vorhandene Gasversorgung, die das Flüssiggas und das Kathodenabgas zur Verfügung stellt. Des Weiteren wurden die Thermoelemente und der Differenzdrucksensor an die jeweiligen Auswertegeräte und Datenlogger angeschlossen. Nach Prüfung der Leckagefreiheit wurde für die Probennahme eine Verbindung zwischen dem MikroGC und dem Reformatausgang des Gesamtsystems hergestellt und das Abgasrohr des Wasserstofferzeugungssystems an die Absaugung angeschlossen.

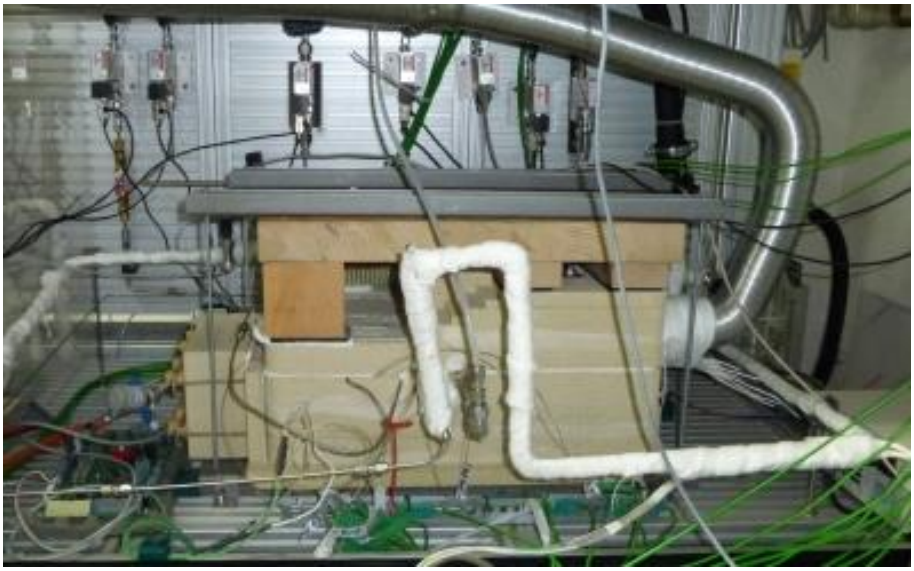

Abb. 63. Modifiziertes Wasserstofferzeugungssystem nach dem Einbau in den Teststand.

2.1.3.6 Test der modifizierten Gesamtsysteme mit dem Reaktoren POx-II und POx-III am Fraunhofer ICT-IMM

Die Inbetriebnahme des Gesamtsystems mit dem neuen Reaktor POx-II erfolgte mittels der bisherigen Startroutine. Dazu wurde das System mit Hilfe des Startbrenners auf etwa 500 °C aufgeheizt und dann mit dem internen Brenner des POx-Reaktors auf das gewünschte Temperaturniveau von über 800 °C gebracht (Abb. 64). Nach der Stabilisierung der Temperaturen erfolgte nach ca. 30 Minuten das Anfahren des POx-Reaktors mit einer Last von 50 %. Nach etwa 60, 95 und 130 Minuten wurde die Last stufenweise auf 75 %, 100 % und schließlich auf 120 % erhöht. Gleichzeitig wurde mit jeder Erhöhung der Last die Leistung des internen Brenners des neuen POx-Reaktors

zurückgenommen. Gemäß Abb. 64 wurde der Plattenwärmetauscherreaktor bei jeder Last in einen stationären Zustand eingeregelt.

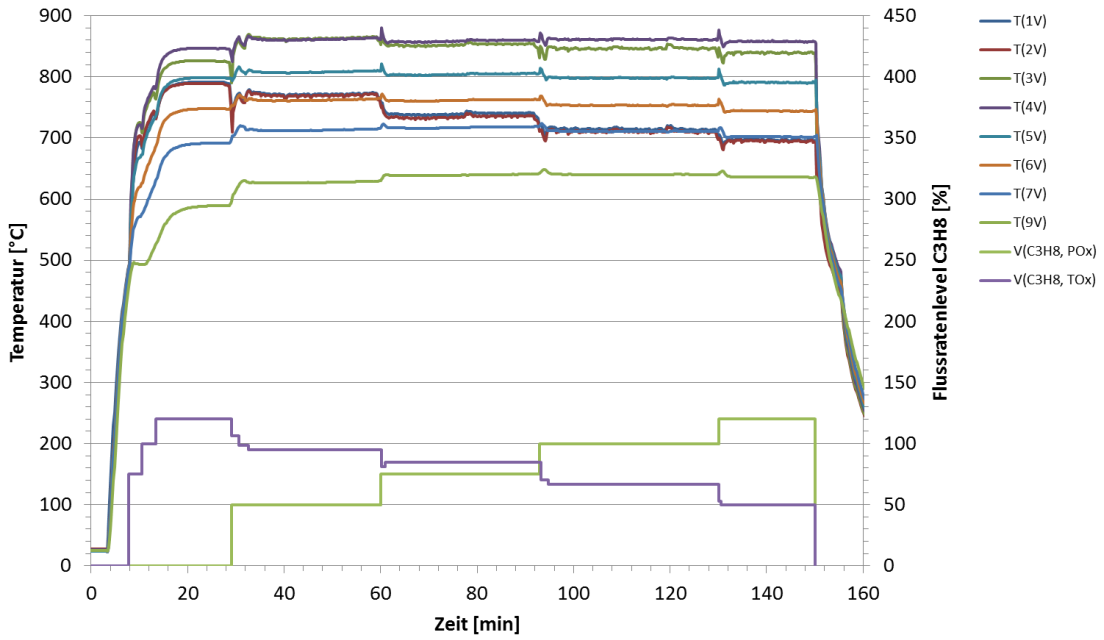

Abb. 64. Temperaturverlauf während des Aufheizvorgangs und des Betriebs des Gesamtsystems mit dem modifizierten Reaktor POx-II.

Die Temperaturen der Messstellen 1 bis 9, die sich in Strömungsrichtung an verschiedenen Positionen im Reaktor befinden, zeigen auch beim Reaktor POx-II eine typische Auffächerung. Die Abhängigkeit dieser Auffächerung von der angefahrenen Last ist in Abb. 65 gezeigt. Die Messstelle 1 befindet sich nahe am Reaktoreingang. Entsprechend lässt sich das Absinken der Temperatur bei einer Erhöhung der Last mit dem steigenden Wärmebedarf zum Aufheizen des Eduktstroms erklären.

Das Temperaturmaximum wird an den Messstellen 2 und 3 gefunden. Der gesamte Prozess wird so eingeregelt, dass sich die Temperatur an einer dieser Messstellen bei ungefähr 850 °C einpendelt. Der Temperaturanstieg resultiert sowohl aus der Wärmetönung der partiellen Oxidation von Propan als auch aus der Totalverbrennung von Propan im Plattenwärmetauscherreaktor. An den sich anschließenden Messstellen führen die in der Folge ablaufenden endothermen Reformierungsreaktionen zu einem Absinken der Temperaturen.

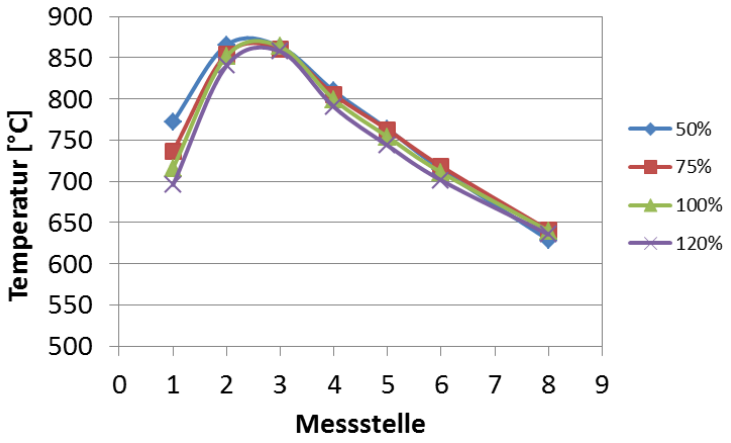

Abb. 65. Temperaturverteilung im Reaktor POx-II bei verschiedenen Lasten.

Im Vergleich zum Reaktor POx-II wurde beim Reaktor POx-III die Anzahl der Kanalebenen für die partielle Oxidation als auch für den internen Brenner erhöht. Aus dieser Erhöhung resultiert eine Reduzierung der Fließgeschwindigkeiten in den Kanälen für beiden Reaktionsseiten, was wiederum den Umsatz und damit auch die Wärmetönung im ersten Abschnitt des Plattenwärmetauscherreaktors erhöht. Entsprechend wurden für den Reaktor POx-III an der ersten Messstelle höhere Temperaturen gemessen (Abb. 66). Analog zum Reaktor POx-II wurde auch bei diesem Reaktor ein Absinken der Eingangstemperaturen bei zunehmender Last festgestellt.

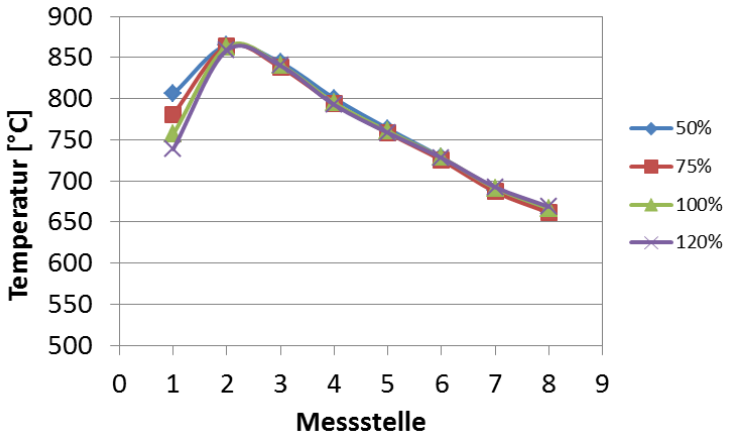

Abb. 66. Temperaturverteilung im Reaktor POx-III bei verschiedenen Lasten.

Wird die Temperaturverteilung des neuen Reaktors POx-II mit der des vorherigen Reaktors POx-I verglichen, lässt sich feststellen, dass die Temperaturen der ersten Messstelle bei einer Last von 50% nahezu gleich sind (Abb. 67). Mit zunehmender Last (Abb. 68 & Abb. 69) machen sich die Änderungen an der Katalysatorbeschichtung bemerkbar und die Temperaturen der Messstelle 1 des neuen Reaktors POx-II bleiben hinter denen des vorherigen Reaktors POx-I zurück. Gleichzeitig verschiebt sich beim

Reaktor POx-II das Temperaturmaximum in Fließrichtung in den Reaktor hinein. Diese Verschiebung wird unabhängig von der eingestellten Last beobachtet.

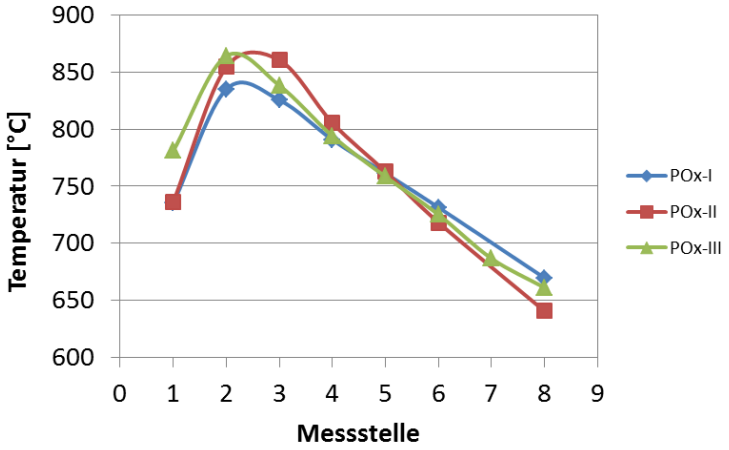

Abb. 67. Vergleich der Temperaturverteilung in den Reaktoren POx-I, POx-II und POx-III bei einer Last von 75 %.

Beim Reaktor POx-III ist das Gegenteil zu beobachten. Durch die höhere Anzahl von Kanallagen für die partielle Oxidation als auch für den Brenner und den daraus resultierenden niedrigeren Fließgeschwindigkeiten verschiebt sich das Temperaturmaximum trotz der Änderungen an der Katalysatorbeschichtung in Richtung Reaktoreingang. Die höchste Temperatur wird analog zum Reaktor POx-I an der zweiten Messstelle gemessen. Gleichzeitig ist die Eingangstemperatur (Messstelle 1) des Reaktors POx-III unabhängig von der jeweils gewählten Last deutlich höher als die der übrigen Reaktoren (Abb. 67 - Abb. 69).

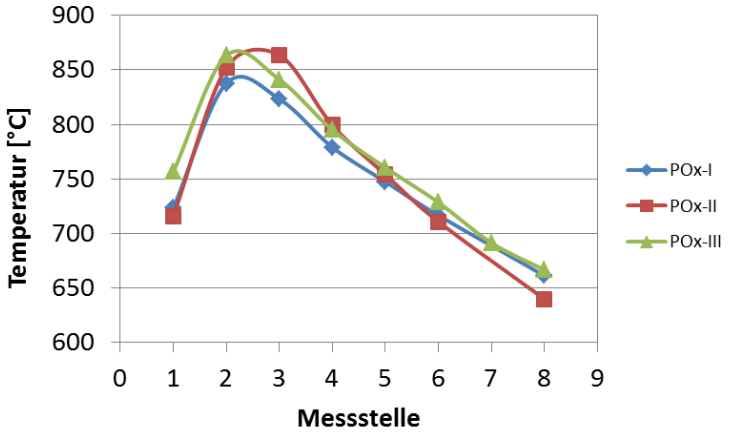

Abb. 68. Vergleich der Temperaturverteilung in den Reaktoren POx-I, POx-II und POx-III bei einer Last von 100 %.

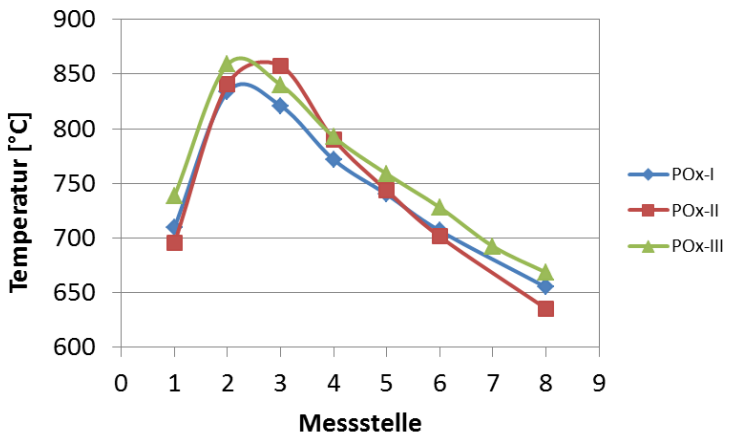

Abb. 69. Vergleich der Temperaturverteilung in den Reaktoren POx-I, POx-II und POx-III bei einer Last von 120 %.

Wie den Abbildungen Abb. 67 bis Abb. 69 zu entnehmen ist, sind auch die Temperaturen am Reaktorausgang, d.h. für die Messstelle 9, beim Reaktor POx-III etwas höher als beim Reaktor POx-II.

Diese höheren Ausgangstemperaturen wirken sich auch auf die experimentell bestimmten CO- und CO_2-Selektivitäten aus, welche für die jeweilige Last in Abb. 70 zusammengefasst sind. Infolge der höheren Ausgangstemperaturen werden für den Reaktor POx-III geringfügig höhere CO-Selektivitäten und entsprechend niedrigere CO_2-Selektivitäten gefunden. Diese experimentelle Beobachtung wird auch durch thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen bestätigt, nach der die CO-Selektivität mit zunehmender Temperatur steigt (Abb. 71).

Des Weiteren folgt aus Abb. 70, dass sich die CO-Selektivität mit einer zunehmenden Last geringfügig erhöht. Dieser Anstieg erfolgt beim Reaktor POx-III etwas ausgeprägter als beim Reaktor POx-II.

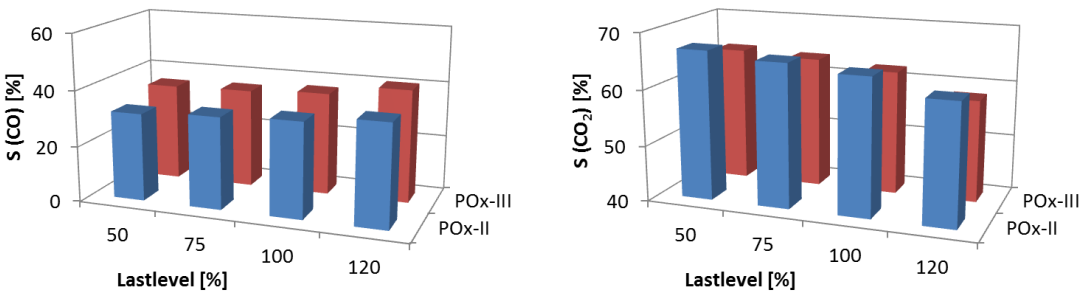

Abb. 70. Vergleich der CO- und CO_2-Selektivitäten für die partielle Oxidation mit den Reaktoren POx-II und POx-III bei einer Last von 50 bis 120 %.

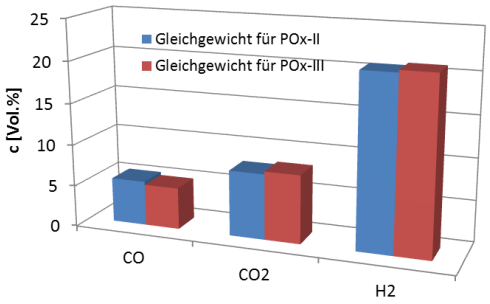

Abb. 71. Thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtung basierend auf den experimentellen Temperaturen bei einer Last von 100 % für die Reaktoren POx-II und POx-III.

Bei den bisherigen Tests wurde der im Rahmen dieses Fördervorhabens entwickelte Plattenwärmetauscherreaktor auf der Seite der partiellen Oxidation bis zu einer Last von 120 % betrieben, um im aufgebauten Gesamtsystem die für die Brennstoffzelle des Projektpartners TRUMA erforderliche Menge Wasserstoff zur Verfügung stellen zu können. Für die nun aufzubauenden Gesamtsysteme muss die ursprüngliche Reaktorgröße angepasst werden. Diese Anpassung dient dazu, einer möglichen Überlastung der POx-Reaktoren bei der später folgenden Inbetriebnahme vorzubeugen.

Aufgrund der hier beschriebenen Ergebnisse erfolgt die Anpassung auf Basis des Reaktors POx-III. In den experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei diesem Reaktor die höchste Temperatur am Reaktoreingang erreicht werden konnte. Des Weiteren ist der Kanalabschnitt, in dem Temperaturen von über 750 °C erreicht werden konnten, länger als der von den Reaktoren POx-I und POx-II. Hinsichtlich der Produktgaszusammensetzung wurden ebenfalls niedrigere CO- und höhere CO2- und H2-Selektivitäten erreicht als beim Reaktor POx-I.

2.1.3.7 Fertigung der Reaktoren für die partielle Oxidation von Flüssiggas zur Verwendung in den optimierten Gesamtsystemen

Ausgehend von den Versuchsergebnissen mit den Reaktoren POx-I, POx-II und POx-III erfolgte die Auslegung der Reaktoren für die optimierten Gesamtsysteme auf der Basis von Reaktor POx-III (Kapitel 2.1.2.4). Bei diesem Design wurde die Anzahl der mit Katalysator beschichteten Reaktionsplatten erhöht, um das in den bisherigen Versuchen genutzte Lastniveau von 120 % zu kompensieren. Des Weiteren wurde gleichzeitig der Druckverlust über den Reaktor reduziert. Um den Einbau in das vom Projektpartner TRUMA aufzubauende Gesamtsystem zu vereinfachen, wurden die von TRUMA entwickelten Konnektoren sowohl auf der POx-Seite als auch auf der Brennerseite genutzt (Abb. 72). In Absprache mit TRUMA wurde auf Druck- und Temperaturmessstellen vor und nach der Reaktionszone aus Platzgründen verzichtet. Die Anzahl und Positionen der Temperaturmessstellen entlang des Reaktors blieben jedoch unverändert.

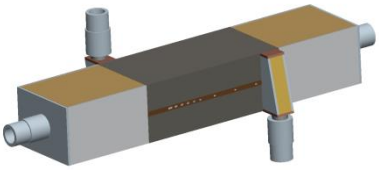

Abb. 72. Konstruiertes Reaktormodell des Reaktors POx-IV zur Verwendung in einem optimierten Gesamtsystem mit TRUMA-Konnektoren.

Der im ersten Prototyp nach dem Reaktor verbaute Plattenwärmetauscher wurde im optimierten Gesamtsystem durch einen Rohr-in-Rohr-Wärmetauscher ersetzt. Im Gegensatz dazu blieb das Design des Abgasbrenners unverändert. Insgesamt wurden für den Aufbau der Gesamtsysteme durch TRUMA drei POx-Reaktoren und drei katalytische Abgasbrenner gefertigt (Abb. 73). Die Reaktoren wurden im September 2014 an TRUMA übergeben.

Abb. 73. Für die optimierten Gesamtsysteme gefertigte Reaktoren: drei POx-Reaktoren (links) und drei katalytische Abgasbrenner (rechts).

2.2 Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

2.2.1 Darstellung der wichtigsten Materialkosten

Die Positionen des zahlenmäßigen Nachweises für Materialkosten, die den Wert von 1000 € überschreiten sind in Tabelle 2 aufgelistet. Bei Position 2 handelt es sich um Material für die Reaktorfertigung. Die Positionen mit den laufenden Nummern 3, 7, 11, 13, 16, 24 und 25 betreffen Bestellungen von Rohrverbinder, wie zum Beispiel gerade Fittinge, Winkel- und T-Stücke, Filter, Ventile, Kugelhähne und Kapillarrohr. Die vorgenannten Teile wurden zum Aufbau der Teststände benötigt und zum Fertigen der Anschlüsse für Reaktoren verwendet, in denen die Katalysatoraktivität getestet wurde.

Tabelle 2. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises für Materialkosten, die den Wert von 1000 € überschreiten.

laufende Nummer	Vorgangs-Nummer	Belegdatum
1	20130952	08.03.2013
2	20131617	24.04.2013
3	20131313	09.04.2013
4	20131483	17.04.2013
5	20131953	23.05.2013
6	20131954	23.05.2013
7	20132062	28.05.2013
8	20132083	03.06.2013
9	20132111	29.05.2013
10	20132253	13.06.2013
11	20132320	17.06.2013
12	20132381	18.06.2013
13	20132347	19.06.2013
14	20132499	27.06.2013
15	20132739	10.07.2013
16	20132934	30.07.2013
17	20133739	31.07.2013
18	20133040	06.08.2013
19	20133211	14.08.2013
20	20133501	23.08.2013
21	20133490	06:09:2013
22	00706	16.01.2014
23	04412	20.11.2014
24	04560	25.11.2014
25	04544	28.11.2014

Die Positionen 4, 15, 17 und 23 wurden für die Herstellung von Katalysatoren verwendet. Bei den Positionen mit den laufenden Nummern 1, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 18 und 21 handelt es sich um Materialien, die zum Betreiben der Teststände erforderlich waren. Mit Position 1 wurde ein Durchflussregelventil angepasst. Die Heizschnüre wurden zum Beheizen der Rohrleitungen des Teststands benötigt und mit den Thermoelementen wurden die Temperaturen des Reaktors und der Zuleitungen überwacht. Mit Position 9 wurde eine Pumpe für die Dosierung flüssiger Medien instand gesetzt. Positionen 10 und 14 wurden für die Druckmessung und Position 12 wurde für die Gasdosierung benötigt. Position 21 wurde im Teststand verbaut um das aus dem Teststand kommende Abgas auf Raumtemperatur abzukühlen und ggf. flüssige Bestandteile auszukondensieren. Bei den Positionen 19 und 20 handelt es sich um Prüfgase, mit denen die eingesetzten Analysengeräte kalibriert wurden. Position 22 war für die Herstellung der katalytischen Abgasbrenner erforderlich.

2.2.2 Darstellung der wichtigsten sonstige unmittelbare Vorhabenkosten

Die Positionen des zahlenmäßigen Nachweises für sonstige unmittelbare Vorhabenkosten, die den Wert von 500 € überschreiten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Beide Positionen wurden für die Herstellung von nasschemisch geätzten Reaktionsplatten benötigt, die in der Folge für den Aufbau von Reaktoren verwendet wurden.

Tabelle 3. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises für sonstige unmittelbare Vorhabenkosten, die den Wert von 500 € überschreiten.

laufende Nummer	Beleg-Nummer	Belegdatum
1	20133289	22.08.2013
2	4733	15.12.2014

2.3 Darstellung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Bei dem im Rahmen dieses Fördervorhabens entwickelten Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Abgabeleistung von 80 W auf Basis einer wasserdampffreien Konvertierung von Flüssiggas handelt es sich um eine Neuentwicklung, die mit hohen technischen und wirtschaftlichen Risiken verbunden ist. Zur Sicherung der eigenen Markposition im Bereich autarker Bordstromversorger war diese Neuentwicklung unerlässlich, weil sich in den letzten Jahren insbesondere auch vor dem Hintergrund einen niedrigeren Verkaufspreis erreichen zu können, eine Fokussierung auf eher kleinere Brennstoffzellensysteme abgezeichnet hat. Entsprechend zielte dieses Fördervorhaben durch die Wahl der Wasserstofferzeugungstechnologien von vornherein auf die Entwicklung eines Brennstoffzellensystems ab, bei dem im Vergleich

zu dem 2013 auf den Markt eingeführten VeGA-System die Komplexität geringer und die Anzahl der erforderlichen Reaktoren kleiner ist.

Das Konsortium Truma/ICT-IMM besaß die für eine fokussierte Projektdurchführung erforderliche interdisziplinäre und komplementäre Struktur. Jeder Partner leistete einen unverzichtbaren Beitrag zum Erreichen der Projektziele. Keiner der Partner wäre in der Lage gewesen, eine solche Entwicklung im eigenen Haus mit den eigenen inhaltlichen und finanziellen Möglichkeiten durchzuführen. Des Weiteren bestand beim geförderten Vorhaben durch den wissenschaftlich-technischen Innovationsgrad ein erhebliches Risiko, was letztendlich mit der Bindung erheblicher Ressourcen einhergeht. Um dieses Risiko zu reduzieren war eine öffentliche Co-Finanzierung erforderlich. Außer auf der Grundlage der bewilligten Förderung und unter Berücksichtigung der verfügbaren Eigenmittel der Partner hätten kurz- bis mittelfristig keine Möglichkeiten bestanden, dieses Vorhaben umzusetzen.

2.4 Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die im Rahmen dieses Fördervorhabens erarbeiteten Ergebnisse und Erkenntnisse in den Bereichen der Katalysator- und Reaktorentwicklung haben die Grundlage für ein im Vergleich zur VeGA deutlich vereinfachtes Brennstoffzellensystem geschaffen.

Als Ergebnis der Katalysatorentwicklung wurde eine Formulierung identifiziert, die allen Anforderungen der Anwendungsreaktion wie zum Beispiel vollständigen Umsatz, Langzeitstabilität, Start-Stopp-Zyklen ohne Degradierungserscheinungen genügt. Somit erfüllt der hier entwickelte Katalysator bereits alle Voraussetzungen, um im nächsten Schritt aufwändigere Langzeittests in Gesamtsystemen zu durchlaufen. Darüber hinaus ist es denkbar, dass der Katalysator auch für andere katalytische Partialoxidationen eingesetzt werden kann. Insbesondere aber wird die hier gefundene Kombination verschiedener Additive, mit der die Ablagerung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche unter den hier eingesetzten Reaktionsbedingungen verhindert werden konnte, als Ausgangsbasis für neue Katalysatoren dienen können.

Hinsichtlich der Reaktor- und der Systementwicklung, wurde im Rahmen dieses Fördervorhabens ein Stand erreicht, der die Tragfähigkeit des hier verfolgten Ansatzes belegt und den Aufbau erster Prototypen für Langzeittests ermöglicht.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Auf dem Gebiet der mobilen Stromerzeugung mit Hilfe von Brennstoffzellen sind verschiede Unternehmen und Institute aktiv. Eine Übersicht über die eingesetzte Technologie und den Stand der Entwicklung ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4. Übersicht über den Stand der Entwicklung bei den mobilen Stromerzeugern.

Unternehmen	Zelle	Brennstoff	Größe [W]	Stand
Enysystems GmbH	HT-PEM	Flüssiggas	200	Neugründung 2013 nach Insolvenz
New Enerday GmbH	SOFC	Flüssiggas	500	Übernahme durch ElringKlinger 2014
Fraunhofer IKTS	SOFC	Flüssiggas	100	Feldtests in 2014
eZelleron	SOFC	Flüssiggas	50-100	Feldtests in 2015
Serenergy	HT-PEM	Methanol	350-5000	verkaufsfähiges Gerät
Worgas		Metallpulver	100	unbekannt
Smart Fuel Cell AG	DMFC	Methanol	25-90	verkaufsfähiges Gerät

2.6 Darstellung der erfolgten und geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

Vortrag:
Gunther Kolb, BMWi Statusseminar Brennstoffzelle, Stuttgart 2013

Poster:
Ralf Zapf, Gunther Kolb, Stefan Neuberg, Helmut Pennemann, Raphael Thiermann, Athanassios Ziogas, Screening of rhodium based catalysts for the partial oxidation of propane, Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (D), 2014.

Publikation:
Stefan Neuberg, Helmut Pennemann, Ole Wiborg, Martin Wichert, Ralf Zapf, Athanassios Ziogas, Gunther Kolb, Thermocatalytic decomposition of propane for pure hydrogen production and subsequent carbon gasification: Activity and long-term stability of Ni/Al2O3 based catalysts, Catalysis Today 242 (2015) 139-145.

3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1. Offener Testreaktor mit beschichteten Kanalstrukturen (links) und verschweißter Testreaktor (rechts). 9
Abb. 2. Minifestbettreaktor für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas. 10
Abb. 3. Schematischer Aufbau des Minifestbettreaktors für die thermokatalytische Zersetzung von Flüssiggas. 11
Abb. 4. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #1. 12
Abb. 5. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #2. 13
Abb. 6. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #3. 13
Abb. 7. Experimentelle Ergebnisse für den Katalysator #4. 14
Abb. 8. Umsatz von Propan für die Katalysatoren #6, #7 und #8. 15
Abb. 9. Experimentelle Ergebnisse für die Katalysatoren #6, #7 und #8: Selektivitäten für Kohlenmonoxid (links) und Methan (rechts). 15
Abb. 10. Umsatz von Propan für die Katalysatoren #9, #10 und #11 und #12. 16
Abb. 11. Experimentelle Ergebnisse für die Katalysatoren #9, #10 und #11 und #12: Selektivitäten für Kohlenmonoxid (links) und Methan (rechts). 16
Abb. 12. Langzeittest mit dem Katalysator #6 für die partielle Oxidation von Propan bei 800 °C. 17
Abb. 13. Propanumsatz in der partiellen Oxidation von Flüssiggas für die auf Nickel basierenden Katalysatoren #24, #25 und #26. 18
Abb. 14. Propanumsatz in der partiellen Oxidation von Flüssiggas für die monometallischen Katalysatoren #27 und #28. 18
Abb. 15. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #21 (links) und für Katalysator #22 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. 19
Abb. 16. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #23 (links) und für Katalysator #29 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. 20
Abb. 17. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #30 (links) und für Katalysator #31 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. 20
Abb. 18. Propankonzentration im Produktgas während eines Langzeittests mit häufigen Start/Stopp-Zyklen für Katalysator #32 (links) und für Katalysator #33 (rechts). Jeder Versuchsstart ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. 21
Abb. 19. Langzeittest mit dem Katalysator #33 für die partielle Oxidation von Propan bei 800 °C. 22
Abb. 20. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #13. 23
Abb. 21. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #14 bei 700 °C (links) und 800 °C (rechts). 24

Abb. 22. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #14 bei 900 °C (links) und 1000 °C (rechts).....25
Abb. 23. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #14 bei 1100 °C.....26
Abb. 24. Wasserstoff- und Methankonzentration im Produktgas während der thermokatalytischen Zersetzung mit dem Katalysator #14 bei 900 °C in aufeinander folgenden Reaktions- und Abbrennzyklen. 26
Abb. 25. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #15 bei 700 °C (links) und 800 °C (rechts).....27
Abb. 26. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #15 bei 900 °C (links) und 1000 °C (rechts).....27
Abb. 27. Ergebnis der thermokatalytischen Zersetzung mit Katalysator #15 bei 1100 °C.....28
Abb. 28. Wasserstoff- und Methankonzentration im Produktgas während der thermokatalytischen Zersetzung mit dem Katalysator #15 bei 1000 °C in aufeinander folgenden Reaktions- und Abbrennzyklen. 29
Abb. 29. Wasserstoff- und Methankonzentration im Produktgas während der thermokatalytischen Zersetzung mit dem Katalysator #15 bei 1000 °C: ohne Spülschritt zwischen den Phasen (links) und mit einer um Faktor 3 erhöhten Propanfließrate (rechts).....29
Abb. 30. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #15 mit einem Metallgehalt von 10 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.....30
Abb. 31. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #16 mit einem Metallgehalt von 20 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.....31
Abb. 32. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #17 mit einem Metallgehalt von 30 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.....31
Abb. 33. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #18 mit einem Metallgehalt von 40 Gew.% bei verschiedenen Temperaturen.....32
Abb. 34. Vergleich der Wasserstoff- (links) und Methanselektivitäten (rechts) für die Katalysatoren #15 (10 Gew.% Nickel), #17 (20 Gew.% Nickel), #18 (30 Gew.% Nickel) und #19 (40 Gew.% Nickel).....32
Abb. 35. Vergleich des Abbrennvorgangs bei 1100 °C für die Katalysatoren #15 (links) und #16 (rechts).....33
Abb. 36. Vergleich des Abbrennvorgangs bei 1100 °C für die Katalysatoren #17 (links) und #18 (rechts).....33
Abb. 37. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #19 (35 Gew.% Nickel und 5 Gew.% Cobalt) bei verschiedenen Temperaturen.....34

Abb. 38. Wasserstoff- und Methankonzentrationen für die thermokatalytische Zersetzung mit dem Katalysator #20 (35 Gew.% Nickel und 5 Gew.% Eisen) bei verschiedenen Temperaturen. 34
Abb. 39. Entwicklung der Wasserstoffselektivität für die Katalysatoren #15 (10 Gew.% Nickel), #16 (20 Gew.% Nickel), #17 (30 Gew.% Nickel) und #18 (40 Gew.% Nickel) in sechs aufeinanderfolgenden Reaktions- und Abbrennzyklen. 35
Abb. 40. Entwicklung der Methanselektivitäten für die Katalysatoren #15 (10 Gew.% Nickel), #16 (20 Gew.% Nickel), #17 (30 Gew.% Nickel) und #18 (40 Gew.% Nickel) in sechs aufeinanderfolgenden Reaktions- und Abbrennzyklen. 36
Abb. 41. Entwicklung der Selektivitäten für Wasserstoff und Methan für Katalysator #18 (40 Gew.% Nickel) im Langzeittest mit einer Propanflussrate von 9 ml/min. 36
Abb. 42. Entwicklung der Selektivitäten für Wasserstoff und Methan für Katalysator #18 (40 Gew.% Nickel) im Langzeittest mit einer Propanflussrate von 6,7 ml/min. 37
Abb. 43. Entwurf des POx-Reaktors (links) und POx-Reaktor nach Fertigstellung (rechts). 38
Abb. 44. Entwurf des Wärmetauschers (links) und Wärmetauscher nach Fertigstellung (rechts). 39
Abb. 45. Entwurf des Abgasbrenners (links) und Abgasbrenner nach Fertigstellung (rechts). 39
Abb. 46. Dritte Variante des POx-Reaktors (POx-III) mit größerer Plattenanzahl. 41
Abb. 47. Geöffnetes Gesamtsystem für den Einbau des Reaktors POx-II. 42
Abb. 48. Im Teststand eingebautes Gesamtsystems (links) und Steuerung für Massendurchflussregler sowie Datenerfassung (rechts). 43
Abb. 49. Temperaturverlauf während des Aufheizvorgangs und des Funktionstests des POx-Reaktors. 44
Abb. 50. Temperaturverteilung im Reaktor vor dem Abschalten des Startbrenners nach 18 min (links) und nach dem Aufheizen des POx-Reaktors durch den internen Brenner nach 75 min (rechts). 45
Abb. 51. Temperaturverteilung im Reaktor bei 50 % Last nach 153 min (links) und bei 100% Last nach 178 min (rechts). 45
Abb. 52. Temperaturverteilung im Reaktor bei 120 % Last nach 195 min. 45
Abb. 53. Temperaturverlauf während der Analyse des Reformates (O/C 1,37 und S/C 1,315). 46
Abb. 54. Temperaturverlauf während der Analyse des Reformates bei einem (O/C 1,37 und S/C 0,645). 46
Abb. 55. Ergebnisse der GC-Analyse bei verschiedenen Lastpunkten und einem O/C 1,37 und S/C 1,315. 47
Abb. 56. Ergebnisse der GC-Analyse bei verschiedenen Lastpunkten und einem O/C 1,37 und S/C 0,645. 47
Abb. 57. Temperaturverlauf des Startbrenners und des POx-Reaktors. 48
Abb. 58. Verlauf der Ein- und Ausgangstemperaturen im Wärmetauscher. 49
Abb. 59. Verlauf der Ein- und Ausgangstemperaturen im Abgasbrenner. 49

Abb. 60. Propankonzentration des Gesamtsystems mit dem Reaktor POx-I im Produktgas zu Beginn und am Ende der Tests. 51
Abb. 61. Vergleich der CO-, CO_2- und H_2-Konzentration bei einer Last von 100 % (links) und 120 % (rechts) zu Beginn und am Ende der Tests mit dem Reaktor POx-I. 52
Abb. 62. Eingangsbereich des Plattenstapels von POx-I nach Beendigung der Versuche.....52
Abb. 63. Modifiziertes Wasserstofferzeugungssystem nach dem Einbau in den Teststand. 53
Abb. 64. Temperaturverlauf während des Aufheizvorgangs und des Betriebs des Gesamtsystems mit dem modifizierten Reaktor POx-II. 54
Abb. 65. Temperaturverteilung im Reaktor POx-II bei verschiedenen Lasten. 55
Abb. 66. Temperaturverteilung im Reaktor POx-III bei verschiedenen Lasten. 55
Abb. 67. Vergleich der Temperaturverteilung in den Reaktoren POx-I, POx-II und POx-III bei einer Last von 75 %. 56
Abb. 68. Vergleich der Temperaturverteilung in den Reaktoren POx-I, POx-II und POx-III bei einer Last von 100 %. 56
Abb. 69. Vergleich der Temperaturverteilung in den Reaktoren POx-I, POx-II und POx-III bei einer Last von 120 %. 57
Abb. 70. Vergleich der CO- und CO_2-Selektivitäten für die partielle Oxidation mit den Reaktoren POx-II und POx-III bei einer Last von 50 bis 120 %. 57
Abb. 71. Thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtung basierend auf den experimentellen Temperaturen bei einer Last von 100 % für die Reaktoren POx-II und POx-III. 58
Abb. 72. Konstruiertes Reaktormodell des Reaktors POx-IV zur Verwendung in einem optimierten Gesamtsystem mit TRUMA-Konnektoren. 59
Abb. 73. Für die optimierten Gesamtsysteme gefertigte Reaktoren: drei POx-Reaktoren (links) und drei katalytische Abgasbrenner (rechts). 59

4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Kriterien für die Systementscheidung mit Blick auf den Katalysator. 50
Tabelle 2. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises für Materialkosten, die den Wert von 1000 € überschreiten. 60
Tabelle 3. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises für sonstige unmittelbare Vorhabenkosten, die den Wert von 500 € überschreiten. 61
Tabelle 4. Übersicht über den Stand der Entwicklung bei den mobilen Stromerzeugern. 63