

# Schlussbericht

der Forschungsstellen

Nr. 1, 2, 4

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, Duisburg

Aachener Verfahrenstechnik - RWTH Aachen

Institut für Mikroverfahrenstechnik - KIT Karlsruhe

zu dem über die



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

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

geförderten Vorhaben **300 ZN**

***Entwicklung eines BtL-Dampfreformers mit Metallmembran in Kombination mit  
einer PEM-Brennstoffzelle für den APU-Einsatz in Nutzfahrzeugen***

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2008 - 30.09.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

Dechema

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Inhalt

<b>1 Zusammenfassung der Forschungsarbeiten</b>	<b>3</b>
<b>2 Verwendung der Zuwendung</b>	<b>5</b>
2.1 Ergebnisse und Zielsetzungen	5
2.2 Einsatz von wissenschaftlichem Personal	7
2.3 Geräte mit einem Beschaffungswert über 2.500 Euro	7
2.4 Leistungen Dritter	7
2.5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	7
2.6 Bewilligungszeitraum	7
<b>3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse</b>	<b>8</b>
3.1 Kraftstoff	8
3.2 Aufbau des Membranreformers	10
3.2.1 Reformer-Brenner-Einheit	11
3.2.2 Katalysatoren	13
3.3 Untersuchung der vorhandenen Reformer-Brenner-Einheit R1-00	13
3.4 Optimierung der Konstruktion und der Katalysatorbeschichtung	16
3.5 Untersuchungen der Reformer-Brenner-Einheiten	20
3.5.1 Gleichgewichtsberechnungen	20
3.5.2 Teststand und Analytik	22
3.5.3 Versuchsdurchführung	24
3.5.4 Auswertung	26
3.6 Entwicklung, Integration und Untersuchung der Eduktkonditionierung	40
3.7 Herstellung der Membran	44
3.7.1 Herstellung der Trägerrohre	45
3.7.2 Aufbringen einer porösen keramischen Zwischenschicht	46
3.7.3 Beschichtung mit Palladium	48

---

3.7.4	Untersuchung der thermozyklischen Belastbarkeit der Membranen	53
3.7.5	Strukturelle Charakterisierung der Kompositmembranen	54
3.8	Verfahrenstechnische Simulation	58
3.8.1	Benchmark Simulation mit HT-, NT-Shift und SelOx und PEM-BZ	59
3.8.2	Membran-Reformer-Einheit	63
3.8.3	Simulationsergebnisse	65
3.9	Untersuchung des Permeationsverhaltens der Membranen	70
3.9.1	Testmodul und Versuchsapparatur	70
3.9.2	Versuchsdurchführung	72
3.9.3	Reinstoffexperimente	73
3.9.4	Experimente mit Gasgemischen	78
3.9.5	Thermische Belastbarkeit - Temperatur	85
3.9.6	Thermische Belastbarkeit - Aufheizrate	87
3.10	Kopplung der Reformer-Brenner-Einheit mit der Membran	89
3.10.1	Integration des Membranrohres in das Membranreformergehäuse	89
3.10.2	Integration des Sweepgas- und Retentatrückführungssystems	95
3.10.3	Versuchsdurchführung	97
3.10.4	Ergebnisse der Membranreformeruntersuchungen	99
3.10.5	Validierung der Untersuchungen anhand von Simulationen	103
<b>4</b>	<b>Entwicklungen auf dem Gebiet der Membranreformer</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft</b>	<b>108</b>
<b>7</b>	<b>Durchführende Forschungsstellen</b>	<b>110</b>
<b>8</b>	<b>Förderhinweis</b>	<b>111</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>115</b>

# 1 Zusammenfassung der Forschungsarbeiten

Im Rahmen des Vorhabens 300 ZN wurde die katalytische Dampfreformierung von GtL-Kraftstoff (Gas to Liquid) zu einem wasserstoffreichen Reformatgas erfolgreich durchgeführt. Dieser Kraftstoff wurde eingesetzt, da der im bewilligten Forschungsantrag vorgesehene Kraftstoff BtL (Biomass to Liquid) bis heute nicht kommerziell erhältlich ist. Die beiden Kraftstoffe unterscheiden sich nach Herstellerangaben nur durch den Ursprungsrohstoff, sind in der Zusammensetzung aber identisch. Es wurden sowohl die Reformer-Brenner-Einheit des Vorgängerprojektes 218 ZN als auch vier weitere Reformer-Brenner-Einheiten, die mit Katalysatoren verschiedener Hersteller beschichtet wurden, betrieben und experimentell untersucht. Anhand des Vergleichs von Umsatzraten und Kohlenstoffabscheidungen wurde eine Reformer-Brenner-Einheit mit Katalysatorbeschichtung der Süd-Chemie AG für den Aufbau des Membranreformers ausgewählt.

Die Palladiummembranen (Pd-Membranen) wurden mit zwei unterschiedlichen Membranstrukturen und zwei verschiedenen keramischen Zwischenschichten (Yttrium stabilisiertes  $ZrO_2$ , kurz: YSZ und Titandioxid, kurz:  $TiO_2$ ) hergestellt. Die Zwischenschichten wurden im Hinblick auf hohe Stickstoffpermeanzen und kleine maximale Porendurchmesser optimiert. Insgesamt konnten im Projektverlauf zehn Palladiummembranen durch ein optimiertes und der Rohrgeometrie angepasstes electroless plating Verfahren gefertigt und getestet werden. Die Oxidationsbeständigkeit der metallischen Stützstruktur und die Stabilität der keramischen Zwischenschicht sind auch zu Projektabschluss noch als problematisch anzusehen. Die thermozyklische Belastbarkeit der keramischen Zwischenschicht wurde durch Zyklen mit langsamer und schneller Aufheizgeschwindigkeit bis 700 °C getestet. Die YSZ-Zwischenschicht ist thermisch stabil und zeigt Abweichungen der  $N_2$ -Permeanzen von weniger als 10 %. Die  $TiO_2$ -Zwischenschicht ist thermisch instabil, da mit jedem thermischen Zyklus die  $N_2$ -Permeanz abnimmt. Die Pd-Membranen wurden erfolgreich bis zu einem Druck von 8 bar und Temperaturen bis 800 °C getestet.

Auf beiden Zwischenschichten konnten zusammenhängende dichte Pd-Schichten erzeugt werden. Auf der porösen YSZ-Schicht bildete sich eine sehr raue Pd-Schicht. Auf der glatten  $TiO_2$ -Schicht wurde die Bildung einer weniger porösen Pd-Schicht beobachtet. Die in diesem Vorhaben hergestellten Membranen weisen gegenüber den Membranen des Vorgängerprojektes deutlich verbesserte Eigenschaften auf. So konnte die  $H_2/N_2$ -Permselektivität von Werten zwischen 20 und 40 auf Werte zwischen 100 und 400 verbessert werden. In einem Fall wurden Permselektivitäten bis 1600 erreicht.

Für den Membranreformer wurde in diesem Vorhaben ein neues Konstruktionskonzept erstellt und umgesetzt, welches während der Projektlaufzeit experimentell untersucht und iterativ weiterentwickelt wurde. Zudem wurden die für ein Membranreformersystem notwendigen peripheren Komponenten entwickelt. Für die Eduktkonditionierung wurden drei rauchgasbetriebene Verdampfer, ein

Überhitzer-Mischer-System und eine Verdampfer-Überhitzer-Mischer-Kombination integriert und untersucht. Des Weiteren wurde ein Retentatrückführungssystem realisiert, wofür drei Hochtemperatur-Drosseln entwickelt und untersucht wurden. Darüber hinaus erfolgte die thermische Integration eines Sweepgassystems, das mit dem Membranreformer betrieben wurde.

Simulationen von Membranreformersystemen mit PEM-Brennstoffzelle wurden für unterschiedliche Szenarien durchgeführt und zeigen ein hohes Potential für den elektrischen Wirkungsgrad.

Im Projektverlauf wurden zwei baugleiche Refomer-Brenner-Einheiten mit Katalysatorbeschichtung der Süd-Chemie AG mit zwei unterschiedlichen Membranen jeweils zu einem Membranreformer gekoppelt und mit GtL-Kraftstoff betrieben. Das Permeat erfüllt wegen der unzureichenden Selektivität der Membranschicht nicht die Reinheitsanforderungen einer NT-PEM-Brennstoffzelle, die Integration mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle ist jedoch möglich. Die Wasserstoffausbeute war aufgrund der noch zu dicken Pd-Schicht geringer als angestrebt. Da weitere Optimierungen des Membranreformers und der Betriebsbedingungen notwendig sind, wird sich die Kommerzialisierung des avisierten Membranreformersystems mit PEM-Brennstoffzelle verzögern. Die wesentlichen Ziele des Vorhabens wurden jedoch erreicht.

## 2 Verwendung der Zuwendung

### 2.1 Ergebnisse und Zielsetzungen

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrags erfolgt in Tabelle 2.1. Die ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse ist Inhalt des Kapitels 3.

**Tabelle 2.1: Gegenüberstellung der Zielsetzungen und Ergebnisse**

<b>Zielsetzungen aus Antrag</b>	<b>Ergebnisse des Vorhabens</b>
AP 1: BtL-Untersuchungen an der vorhandenen Reformier-Brenner-Einheit	Die vorhandene Reformier-Brenner-Einheit wurde mit GtL als Ersatz für BtL betrieben.
AP 2: Fertigung und Untersuchung einer Reformier-Brenner-Einheit zu Vergleichszwecken	Ein weitere Reformier-Brenner-Einheit wurde nach dem vorhandenen Konzept gefertigt und betrieben.  Ein neues Konstruktionskonzept wurde iterativ erstellt und vier neue Reformier-Brenner-Einheiten gefertigt und untersucht.
AP 3: Entwicklung, Integration und Untersuchung der Eduktkonditionierung	Drei rauchgasbetriebene Verdampfer, ein Überhitzer-Mischer-System und eine Verdampfer-Überhitzer-Mischer-Kombination wurden entwickelt, integriert und untersucht.
AP 4: Kopplung der Reformier-Brenner-Einheit mit der Membran	Zwei baugleiche Reformier-Brenner-Einheiten wurden mit zwei unterschiedlichen Membranen jeweils zu einem Membranreformier gekoppelt und mit GtL betrieben.
AP 5: Entwicklung, Integration und Untersuchung des Sweepgas- und Retentatrückführungssystems	Ein Retentatrückführungssystem mit Hochtemperatur-drossel wurde entwickelt, integriert und untersucht. Es erfolgte die Entwicklung, Teilintegration und Untersuchung eines Sweepgassystems.
AP 6: Herstellung der Trägerrohre	Die Trägerrohre wurden aus 1.4841 in der Rohrform 80 x 150 x 3 mm mit beidseitig angeschweißten dichten Rohrstücken gefertigt.
AP 7: Aufbringen einer porösen keramischen Zwischenschicht	Die Kompositmembran mit Sintermetallschicht und TiO <sub>2</sub> -Schicht wurde optimiert, allerdings ist das Problem der Abplatzungen der keramischen Schicht nicht endgültig gelöst.  Die Dicke der ZrO <sub>2</sub> -Schicht wurde optimiert, so dass die Kompositmembran aus diesem Material eine günstige-maximale Porengröße und Durchlässigkeit aufweist.

<b>Zielsetzungen laut Antrag</b>	<b>Ergebnisse des Vorhabens</b>
<p>AP 8: Beschichtung mit Palladium</p>	<p>Eine neue Aktivierungsmethode mit Palladiumacetat wurde optimiert und angewendet.</p> <p>Eine Apparatur für Außenbeschichtung der Kompositmembranen wurde konzipiert, aufgebaut und bei der Beschichtung angewendet.</p> <p>10 Membranrohre (5 mit TiO<sub>2</sub>-Schicht und 5 mit ZrO<sub>2</sub>-Schicht) wurden dicht mit Palladium beschichtet und bei Raumtemperatur geprüft.</p>
<p>AP 9: Charakterisierung der verschiedenen Membranen unter idealen Bedingungen</p>	<p>Die Wasserstoff- und Stickstoffpermeationsraten im Temperaturbereich von 350 bis 600 °C und im Druckbereich von 1,5 bis 3 bar wurden für alle Membranen ermittelt.</p>
<p>AP 9: Aussagen über den Einfluss der porösen Stützschiicht</p>	<p>Die Sweepführung auf der Stützschiichtseite erscheint nicht sinnvoll. Stützschiicht und Diffusionssperrschicht sollten noch genauer untersucht werden.</p>
<p>AP 9: Bestimmung der H<sub>2</sub>-Permeationsraten unter realen Betriebsbedingungen</p>	<p>Permeationsraten im Betrieb des Membranreformers wurden bestimmt und gegenübergestellt.</p>
<p>AP 9: Randbedingungen für das Start- und Stoppverhalten einer Membran-Reformereinheit in Voruntersuchungen ermitteln</p>	<p>Mögliche Auf- und Abkühlraten wurden bis 7 K/min bestimmt.</p>
<p>AP 10: Untersuchung der thermozyklischen Belastbarkeit der Membranen</p>	<p>Membranproben (ohne Pd-Schicht) wurden jeweils mit 10 thermischen Zyklen in Luftatmosphäre getestet.</p>
<p>AP 11: Strukturelle Charakterisierung der Kompositmembranen</p>	<p>Die Kompositmembranen wurden mittels Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop vor und nach der Palladiumbeschichtung untersucht.</p>
<p>AP 12: Potentialabschätzung der Prozesse durch Verfahrenstechnische Simulation</p>	<p>Die Verfahrenstechnische Simulation der Systeme wurde auf den elektrischen Wirkungsgrad erweitert, um einfache Vergleichbarkeit herzustellen. Hohes Potential des BtL-Membranreformers gezeigt.</p>
<p>AP 12: Einpflegen der realen Randbedingungen in die Simulationsrechnung</p>	<p>Messergebnisse fließen in die Entwicklung der Bauteilsimulation. Große Abweichungen zwischen Vorhersagen der Simulation und experimentellen Ergebnissen erfordern weitere Modellentwicklung</p>

## 2.2 Einsatz von wissenschaftlichem Personal

Der für die Forschungsstelle 1 bewilligte wissenschaftliche Mitarbeiter wurde im Berichtszeitraum planmäßig zu 100 % für das Vorhaben eingesetzt und führte folgende Tätigkeiten in Zusammenhang mit den o.a. Arbeitspaketen aus: Teststandplanung, Entwicklungsarbeiten, Berechnungen, Konstruktion, Bestellungen, Fertigungsüberwachung, Inbetriebnahme, Detailauswertung, Dokumentationen, PA-Vorbereitungen, Außenkontakte, Koordination der Forschungsstellen. Der für dieses IGF-Vorhaben an der Forschungsstelle 2 bewilligte wissenschaftliche Mitarbeiter wurde im Berichtszeitraum planmäßig zu 100 % für das Vorhaben eingesetzt und führte folgende Tätigkeiten in Zusammenhang mit den o.a. Arbeitspaketen aus: Modellentwicklung und Simulation, Beschaffung, Inbetriebnahme, Versuchsdurchführung, Detailauswertung, Dokumentationen, PA-Vorbereitungen. Ab August 2009 wurde eine wissenschaftliche Mitarbeiterin des IMVT (Forschungsstelle 4) zu 100 % für das Vorhaben eingesetzt und führte folgende Tätigkeiten in Zusammenhang mit den o.a. Arbeitspaketen aus: Beschichtungen, Beschaffung, Inbetriebnahme, Versuchsdurchführung, Detailauswertung, Dokumentationen, PA-Vorbereitungen.

## 2.3 Geräte mit einem Beschaffungswert über 2.500 Euro

An der Forschungsstelle 2 wurde die Analytik des Teststandes um einen fest mit der Anlage verbundenen Gaschromatographen erweitert, der im Rahmen der beantragten und bewilligten Gerätebeschaffung im Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle 2 ausgewiesen ist.

## 2.4 Leistungen Dritter

Im Rahmen von beantragten und für Forschungsstelle 4 bewilligten Dienstleistungen Dritter *Beschichtung von Rohrabschnitten* wurden Zwischenschichten aus YSZ auf Rohrproben durch Plasmaspritzen am *ATZ Entwicklungszentrum* aufgebracht.

## 2.5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit entspricht in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

## 2.6 Bewilligungszeitraum

Der Projektleiter der Forschungsstelle 3 Prof. R. Dittmeyer ist im Juli 2009 einem Ruf der *Uni / FZ Karlsruhe (KIT)* gefolgt und konnte das IGF-Vorhaben 300 ZN auf die neue Forschungsstelle 4 übertragen. Die durch administrative und organisatorische Erfordernisse bedingte Verzögerung führte zu einer viermonatigen kostenneutralen Verlängerung der Laufzeit des Vorhabens bis zum 30.09.2011.



### 3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse

#### 3.1 Kraftstoff

Die Gruppe der synthetischen Kraftstoffe, die insbesondere nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt werden, werden als XtL-Kraftstoffe bezeichnet. X ist der Platzhalter für den ursprünglichen Energieträger, tL steht für das englische *to Liquid*. Diese Kraftstoffe unterscheiden sich nur durch die verwendeten Rohstoffe, die in Synthesegas umgewandelt werden. Während bei GtL (*Gas-to-Liquid*) der Rohstoff Erdgas für die Synthesegasherstellung bereits gasförmig vorliegt, muss bei CtL (*Coal-to-Liquid*) zusätzlich der Downstream-Prozess der Kohlevergasung durchlaufen werden. Als Rohstoff für BtL (*Biomass-to-Liquid*) werden Stroh, Restholz, Energiepflanzen und Bioabfälle genutzt [21], die nach der Zerkleinerung zunächst einem zweistufigen Vergasungsprozess unterzogen werden (Abbildung 3-1).

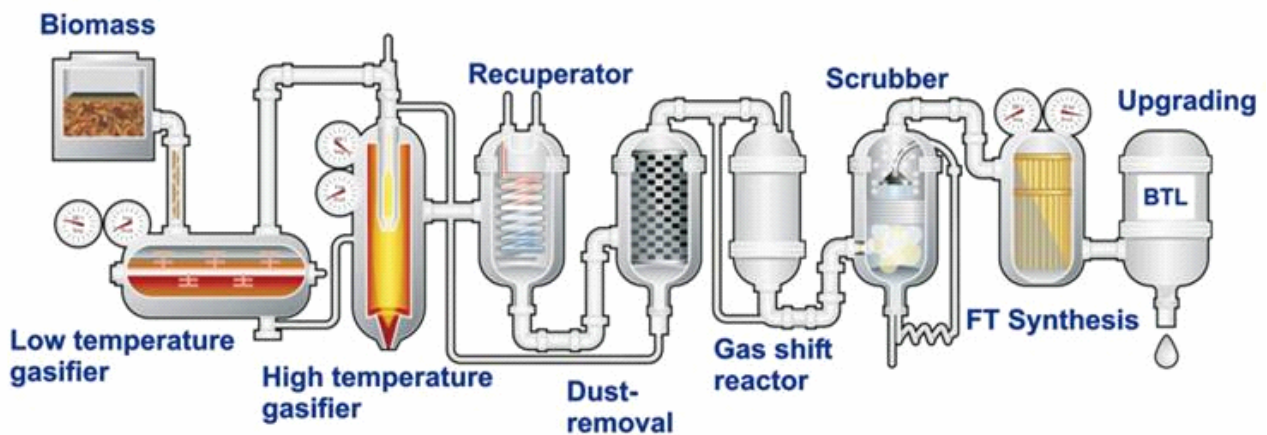


Abbildung 3-1: BtL-Herstellungsprozess [23]

In der anschließenden Gasreinigung werden Staub sowie Komponenten, wie z.B. Schwefelverbindungen oder Kohlenmonoxid herausgefiltert bzw. katalytisch behandelt. Auf die Gasreinigung folgt die Fischer-Tropsch-Synthese, in der das Gas zu komplexeren Kohlenwasserstoffen umgewandelt wird. Im letzten Prozessschritt werden die Kohlenwasserstoffe zu einem flüssigen Kraftstoff aufbereitet.

Im Rahmen des Arbeitspaketes 1 war zunächst vorgesehen, die vorhandene Reformer-Brenner-Einheit des Vorgängerprojektes mit dem Kraftstoff BtL zu betreiben und zu untersuchen. BtL-Kraftstoff gehört zu den Biokraftstoffen der 2. Generation. Vorteile von BtL-Kraftstoff gegenüber Biokraftstoffen der 1. Generation wie Biodiesel oder Bioethanol sind insbesondere sein hohes CO<sub>2</sub>-Minderungspotential (bis 95%), hohe Hektarerträge (BtL bis 4000 l/ha) und sein hohes Potenzial für die Reformierung (schwefel- und aromatenarm) [22], [24]. Durch die Nutzung von Reststoffen wie Stroh oder Waldabfällen entsteht im Gegensatz zu den Biokraftstoffen der 1. Generati-

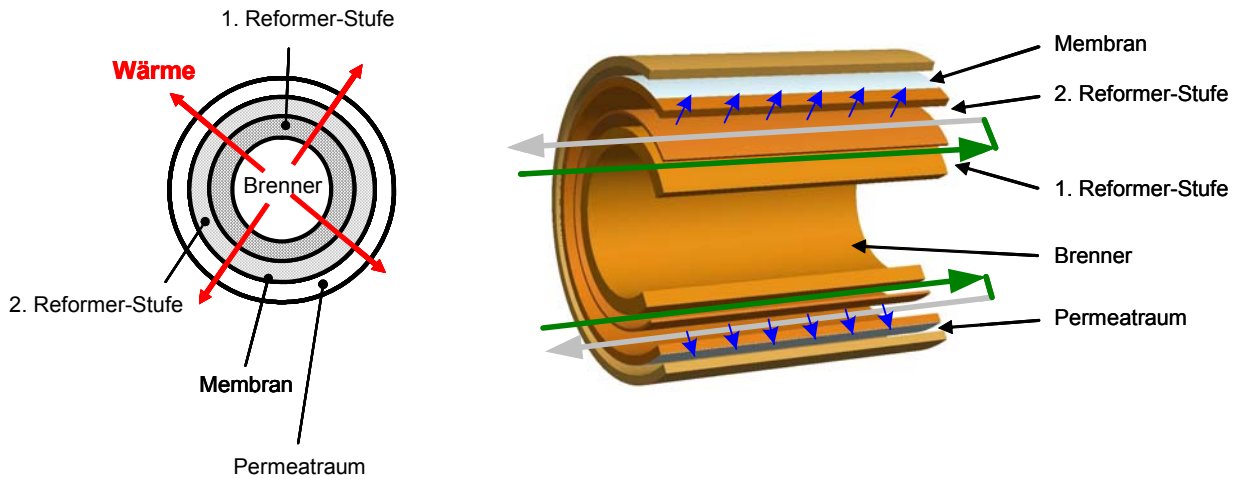
on keine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion auf den Anbauflächen und eine weltweite Verteuerung von Lebensmitteln kann verhindert werden [25]. Die Kraftstoffqualität kann im Herstellungsprozess auf die Anforderungen der Anwendung zugeschnitten werden.

Der weltweit erste Betrieb einer kommerziellen Anlage zur Produktion von 15 000 t/a BtL durch die CHOREN Industries GmbH in Freiberg wurde für Mitte 2008 avisiert. Die Shell Global Solutions GmbH als Anteilseigner dieser Anlage hatte der Forschungsstelle 1 schriftlich zugesichert, bis zu 50 l dieses BtL-Kraftstoffes zur Verfügung zu stellen. Aufgrund der Tatsache, dass BtL-Kraftstoff entgegen den Erwartungen des Herstellers während der Projektlaufzeit nicht zur Verfügung stand, wurden die Versuche der Forschungsstelle 1 entsprechend Arbeitspaket 1 mit dem Kraftstoff GtL (Gas to Liquid) durchgeführt, der sich nach Herstellerangaben nur durch den Ursprungsrohstoff unterscheidet, in der Zusammensetzung aber identisch ist. Die GtL-Lieferung durch die Shell Global Solutions GmbH erfolgte mit erheblichen Auflagen, die die Untersuchung des Kraftstoffes und die Veröffentlichung der Versuchsergebnisse in den Sachberichten und im PA stark einschränkten. Ende 2009 veräußerte die Shell Deutschland Oil GmbH ihre CHOREN-Anteile, sodass eine Lieferung von BtL durch Shell endgültig nicht mehr möglich war. GtL wurde aber weiterhin mit den bekannten Auflagen geliefert. Bis heute ist keine kommerzielle Produktion von BtL erfolgt. Nach Informationen des Fachverbandes Nachwachsende Rohstoffe (FNR) war auch ein Bezug von BtL aus dem Forschungs- und Entwicklungsbereich bis zum Abschluss des Projektes nicht möglich. Seit Anfang 2010 wird der Kraftstoff vom schwedischen Hersteller EcoPar bezogen, der im Gegensatz zu Shell keine Vertraulichkeitsbedingungen stellt, sodass eine Analyse des Kraftstoffes zulässig ist. Da der Kraftstoff nur in Schweden kommerziell erhältlich ist, erfolgte der Import von 200 l GtL über das PA-Mitgliedsunternehmen John Engineering & Consulting.

Somit erfolgte der Betrieb aller Reformer-Brenner-Einheiten und Membranreformer innerhalb dieses Projektes ausschließlich mit GtL-Kraftstoff. Eine von der Forschungsstelle 2 in Auftrag gegebene Analyse ergab u. a. die im Anhang in Tabelle 10.1 dargestellten Ergebnisse [13]. Die Analyseergebnisse liegen innerhalb der im Sicherheits- und Materialdatenblatt der EcoPar AB angegebenen Grenzen [14]. Die PetroLab GmbH schildert im Analysebericht folgendes: *Der Siedeverlauf mit 230 bis ca. 360°C ist sehr eng bei sehr niedriger Dichte, welches die Aromatenfreiheit wiedergibt. Es handelt sich bei dem Produkt um einen typischen GTL Siedeschnitt. Da solche Produkte aus entschwefeltem Erdgas (Katalysator ist schwefelempfindlich!) hergestellt werden, ist auch das Endprodukt frei von Schwefel. GTL ist "frei" von Aromaten, welches die HPLC-Analyse bestätigt und frei von Olefinen (FIA und Bromzahl unter 1), da die Herstellung in hydrierender Atmosphäre erfolgt. Das Produkt besteht zum überwiegenden Teil aus iso-Paraffinen und einem geringen Anteil an n-Paraffinen (SimDist) im Bereich C<sub>12</sub> bis C<sub>20</sub>. Der Gehalt an Kohlenstoff in Naphthenen liegt bei 25 bis 30 %.*

### 3.2 Aufbau des Membranreformers

Zum Verständnis der Konstruktion und der Funktionsweise wird der prinzipielle Aufbau des Membranreformers erläutert. In Abbildung 3-2 ist der Aufbau schematisch dargestellt.



**Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des Membranreformers**

In einer Rohr-in-Rohr-Anordnung befinden sich die Reaktionsräume koaxial zueinander. Im Zentrum befindet sich der Brenner, der durch ein Rohr getrennt von der 1. Reformerstufe umgeben ist. Die 1. Reformerstufe wird durch ein Rohr getrennt von der 2. Reformerstufe eingefasst, die von einem porösen Rohr mit außenliegender Membranbeschichtung begrenzt wird. Zwischen Membran und Außengehäuse ist ein ringspaltförmiger Permeatraum ausgebildet.

Um die erforderliche Wärmeübertragung von der exothermen Oxidationsreaktion im Brenner zur endothermen Reformierungsreaktion im Reformer zu gewährleisten, wurde der Brennraum in unmittelbarer Nähe des Katalysatorbereiches koaxial angeordnet. Die größte Temperatur- und Druckbelastung wird an der Wand des Brenners erreicht. Demzufolge verspricht die zentrale Anordnung des Brenners am kleinstmöglichen Durchmesser die geringsten thermischen und mechanischen Materialbelastungen. Aus dieser Anordnung ergibt sich ein radial nach außen fallendes Temperaturprofil, was den angestrebten Betriebstemperaturen der Reformerstufen und der Membran entspricht.

Zur prozesstechnischen Erläuterung der Medienströme wird auf folgende Abbildung 3-3 Bezug genommen, in der der Axialschnitt über den Radius des Membranreformers in einer Skizze dargestellt ist.

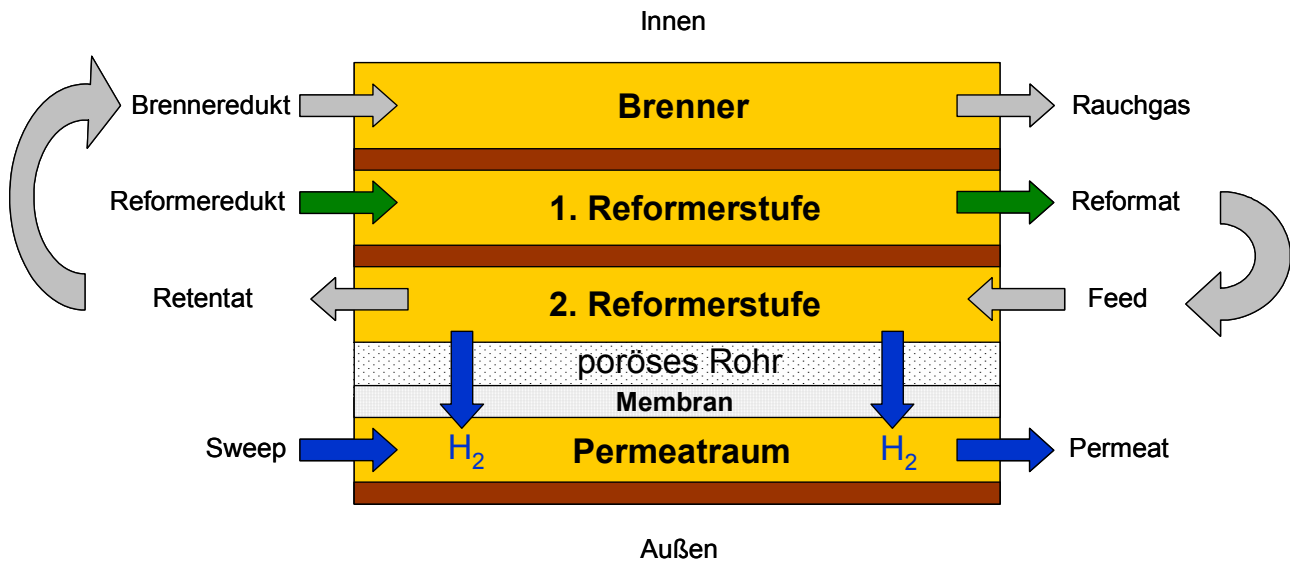
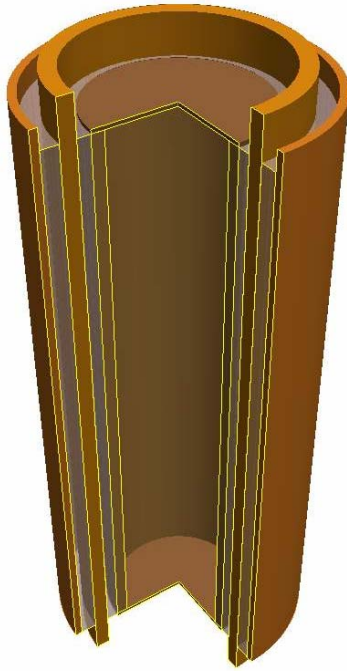


Abbildung 3-3: Skizze zu Axialschnitt über den Radius des Membranreformers

In der 1. Reformerstufe findet bei der GtL-Dampfreformierung die Dissoziation der langkettigen Kohlenwasserstoffe und die Reaktion bis zur Annäherung der Gaszusammensetzung an das thermodynamische Gleichgewicht statt. In der 2. Reformerstufe wird die Gleichgewichtslage des Produktgasgemischs bei der Permeation des Wasserstoffs durch die Membran wiederhergestellt. Die Vorteile der Ausgestaltung der 2-stufigen Reformierung sind die bereits im Einströmbereich der Membran hohen  $H_2$ -Partialdrücke und die damit verbundene effiziente Membranausnutzung. Des Weiteren sollen membrankritische Reaktionen bereits überwiegend in der 1. Reformerstufe abgeschlossen sein, sodass die Bildung von z.B. Ruß oder Aromaten in Membrannähe vermieden wird. Der erzeugte Wasserstoff permeiert aus der 2. Reformerstufe durch die Membran in den Permeatraum und wird durch die Sweepströmung von der Membran weg befördert. Für eine hohe Wasserstoffausbeute wird eine Gegenstromführung des Feed-Retentat-Stroms und Sweep-Permeat-Stroms vorgesehen. Das Retentat wird dem Brenner zugeführt und soll im stationären Betrieb die gesamte Reaktionsenthalpie für die Reformierungsreaktion zur Verfügung stellen. Erfahrungen aus anderen Entwicklungen von Reformier-Brennersystemen des ZBT zeigen, dass eine Gleichstromführung von Rauchgas und Reformat erforderlich ist, um die Temperaturbelastung und thermomechanische Spannungen in der Trennwand zwischen Reformier und Brenner zu verringern.

### 3.2.1 Reformier-Brenner-Einheit

Die Reformier-Brenner-Einheit besteht aus drei Reaktorrohren und zwei Trägerstrukturen für die Katalysatoren von Brenner und 1. Reformerstufe (Abbildung 3-4) und stellt den inneren Aufbau des Membranreformers dar. Die Trägerstrukturen wurden als metallische Waben gefertigt, deren Metallfolie als Katalysatorträger und auch als Wärmeleiter dient.



**Abbildung 3-4: Reformer-Brenner-Einheit als Doppelringspalt**

Diese Konstruktion verbindet eine sehr kompakte Bauweise mit einer effektiven thermischen Kopplung der exothermen Oxidationsreaktion im Brennerbereich mit der endothermen Dampfreformierungsreaktion im Reformerbereich [15]. Im Rahmen vorhabenbezogener Dienstleistungen der Wirtschaft wurden die metallischen Trägerstrukturen beim Hersteller Emitec in die Reaktorrohre eingebracht. Die Verbindung der Metallfolien sowie von Metallfolie und Reaktorrohren erfolgte über ein Lötverfahren.

Das Brennerrohr, welches zwischen Brennraum und 1. Reformerstufe angeordnet ist, muss einer Druckbelastung von  $4,2 \text{ bar}_{\text{ü}}$  standhalten. Die Wandstärkenberechnung des Brennerrohres nach AD 2000 ergibt bei einer Temperaturbelastung von  $900 \text{ °C}$  und einem Druck von  $4,2 \text{ bar}_{\text{ü}}$ , der von außen auf das Rohr wirkt, für den Werkstoff 1.4841 eine erforderliche Wandstärke von  $2,8 \text{ mm}$  [17]. Da die Temperaturen im Brenner ggf. lokal höher sein können, wird die Wandstärke auf  $4 \text{ mm}$  festgelegt. Das entspricht bei den angegebenen Bedingungen und der Berechnung gegen plastisches Verformen einer Sicherheit von  $2,53$  ( $S_{\text{erf}} = 1,6$ ).

Um geeignete Katalysatoren für die katalytische Verbrennung und Dampfreformierung von GtL zu identifizieren, sind sukzessive sechs weitere Reformer-Brenner-Einheiten mit Beschichtungen fünf verschiedener Katalysatorhersteller aufgebaut worden.

### 3.2.2 Katalysatoren

Im Rahmen dieses IGF-Vorhabens wurden Katalysatorbeschichtungen von fünf verschiedenen Herstellern bezogen. Nach der Herstellung der Reformer-Brenner-Einheiten wurden diese zur Beschichtung an die Katalysatorhersteller weitergeleitet. Um die sehr langen Lieferzeiten zu begrenzen, wurde die Katalysatorbeschichtung von 1. Reformerstufe und Brenner bei demselben Hersteller bezogen. Die Katalysatorbeschichtungen der Süd-Chemie AG erfolgten als vorhabenbezogene Sachleistungen der Wirtschaft. Eine Reformer-Brenner-Einheit wurde von der Forschungsstelle 4 beschichtet, was aus Projektmitteln finanziert wurde. Drei weitere Katalysatorhersteller wollen vertraulich behandelt werden, so dass diese Hersteller mit A, B und C bezeichnet werden. In Tabelle 3.1 sind alle Kombinationen aus Reformer-Brenner-Einheiten und Katalysatorherstellern dargestellt.

### 3.3 Untersuchung der vorhandenen Reformer-Brenner-Einheit R1-00

Gemäß Arbeitspaket 1 wurde zunächst die Reformer-Brenner-Einheit R1-00 aus dem Vorgängerprojekt 218 ZN mit dem Kraftstoff GtL betrieben. Für die Untersuchungen der Reformer-Brenner-Einheit wurde das Gehäuse bereits für die Aufnahme des Membranrohres vorbereitet, d.h. die äußere Geometrie entspricht dem im Vorhaben 218 ZN geplanten Endzustand des Membranreformers (Abbildung 3-5).



**Abbildung 3-5: 3D-Modell des Membranreformers aus Vorgängerprojekt 218 ZN**

In den gezeigten 3D-Modellen sind anstelle der Schweißnähte nur die Fasen der zu fügenden Bauteile dargestellt. In Abbildung 3-6 ist der Kopf des Membranreformers im Schnitt und in einer Perspektive dargestellt.



**Abbildung 3-6: Detail des Membranreformerkopfs**

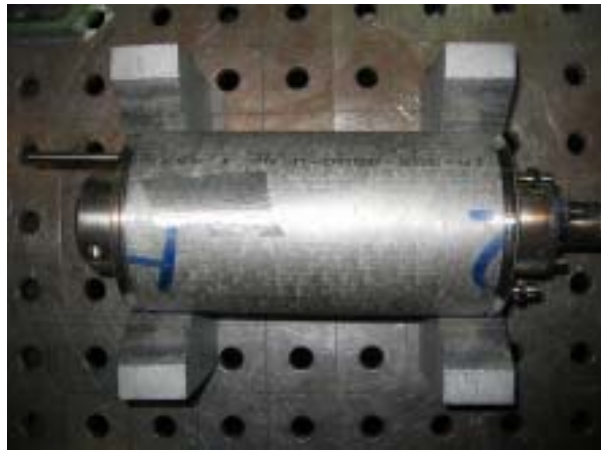
Durch das zentrale Rohr wird das verdampfte Eduktgemisch durch den Brennerbereich zum Membranreformerfuß geleitet. Das waagrechte Rohr ermöglicht den Austritt des Brennerrauchgases. Darüber hinaus sind die Verschraubungen und Führungen der Thermoelemente für Brenner und 1. Reformerstufe auf zwei verschiedenen Radien dargestellt. Abbildung 3-7 zeigt den Membranreformerfuß.



**Abbildung 3-7: Detail des Membranreformerfußes**

Das Retentat wird von unten zentral als Brenneredukt zugeführt und vermischt sich mit der tangential zugeführten Brennerluft in einer Drallströmung. Diese beiden Gasströme werden separat zugeführt, so dass ein zündfähiges Gemisch erst kurz vor dem Eintritt in den Brenner zustande kommt. Eine Keramikscheibe im Brennerrohr fördert die Vermischung und Gleichverteilung der beiden Ströme, minimiert die Wärmestrahlung aus dem Brennerkatalysator und dient zugleich als Flamm Sperre. Das zentral von oben einströmende Reformeredukt wird radial in den Reformerringspalt geleitet. Auch hier befindet sich ein Einbau zur Förderung der Gleichverteilung der Gase in Form eines Lochblechringes.

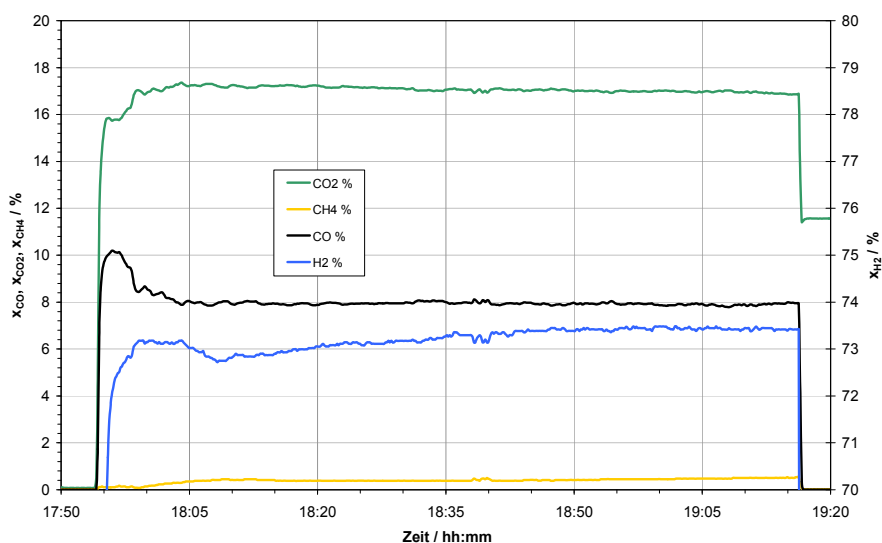
Abbildung 3-8 zeigt den Membranreformer ohne Membran während der Schweißarbeiten. Links sind die Verschraubungen der Thermoelemente am Kopf des Reformers deutlich zu erkennen. Rechts wird die äußere Gestalt des Membranreformers deutlich, die mit einem Durchmesser von 106 mm bereits das Bauvolumen der Membraneinheit vorhält.



**Abbildung 3-8: Fertigung des Membranreformers ohne Membran zur Untersuchung der Reformer-Brenner-Einheit**

Bei den Untersuchungen der Reformer-Brenner-Einheit sollte die Eignung der Katalysatorkombination des Herstellers B zur Dampfreformierung von GtL nachgewiesen werden und die Performance mit den später verwendeten Katalysatoren verglichen werden. Dazu wurde die Reformer-Brenner-Einheit mit einem Reformeredukt entsprechend eines S/C-Verhältnisses von 4 und einer Last von etwa 60 % beaufschlagt. Grundsätzlich stellt der Lastpunkt 100 % den Auslegungspunkt des Membranreformers mit einem GtL-Massenstrom von 247 g/h dar, was in der Simulation des Membranreformers einer Wasserstoffleistung des Permeats von 2 kW entspricht. In allen Experimenten beziehen sich die Lastangaben ausschließlich auf den Massenstrom des Kraftstoffs GtL.

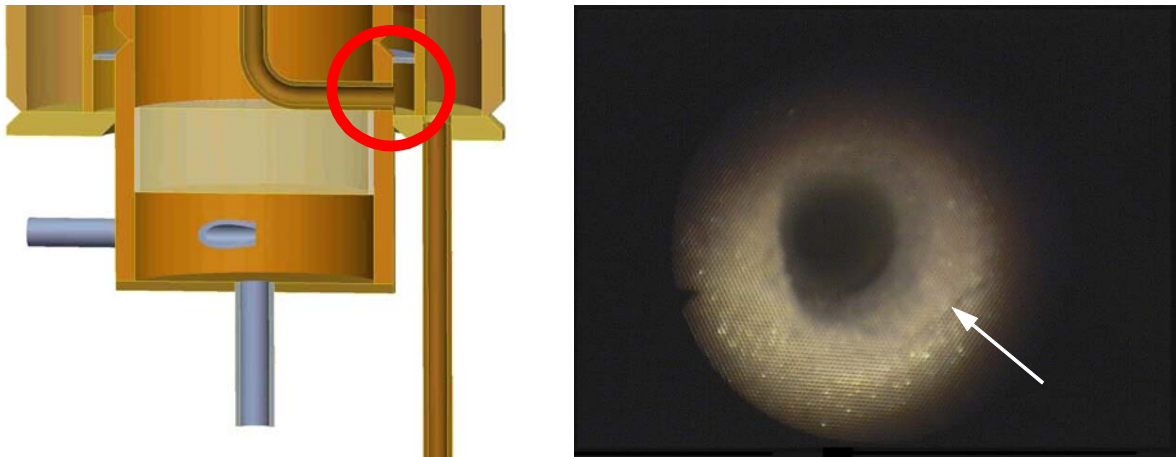
In Abbildung 3-1 sind die Reformerproduktkonzentrationen des genannten Betriebs über der Zeit dargestellt.



**Abbildung 3-9: GtL-Reformierung mit Reformer-Brenner-Einheit R1-00 bei 670 °C, S/C=4 und 60 % Last**



Der  $H_2$ -Anteil erreicht etwa 73,5 % und der  $CH_4$ -Anteil bleibt unter 0,5 % im trockenen Produktgas. Die Reformeraustrittstemperatur betrug etwa 670 °C. Nach der ersten erfolgreichen GtL-Reformierung verringerten sich alle gemessenen Konzentrationen. Bei einer Variation der Brennerluft wurde eine deutliche Änderung in der Volumenstrommessung des Reformierproduktes beobachtet, die auf eine Undichtigkeit zwischen Reformer und Brenner zurückgeführt werden konnte. Die wahrscheinlichste Fügestelle, die für einen derartigen Defekt in Frage kam, war die Schweißnaht des gewinkelten 6 mm-Rohres der Reformereduktzuführung (Abbildung 3-10 links).



**Abbildung 3-10: Undichtigkeit in Reformer-Brenner-Einheit (links: Position im CAD-Modell, rechts: Endoskopaufnahme)**

Eine Endoskop-Aufnahme durch eine eingebrachte Radialbohrung zeigte einen Riss (Abbildung 3-10 rechts). Eine mögliche Ursache ist eine unzureichende Schweißnahtqualität bei der Verschweißung von Halbzeugen mit sehr unterschiedlichen Wandstärken (1 und 4 mm) in Verbindung mit mechanischen Thermospannungen bedingt durch hohe Brennertemperaturen und niedrige Reformeredukttemperaturen. Ein Zusammenhang mit dem verwendeten Kraftstoff kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Da die undichte Stelle zum Schweißen nicht mehr erreichbar war, wurde der Neubau einer weiteren Reformer-Brenner-Einheit R2-00 erforderlich.

### 3.4 Optimierung der Konstruktion und der Katalysatorbeschichtung

Bei der Fertigung der 2. Reformer-Brenner-Einheit R2-00 entsprechend der Konstruktion des Vorgängerprojekts stellte sich heraus, dass die konstruktionsbedingten Schweißarbeiten sehr problematisch sind. Daraufhin wurde die Konstruktion grundlegend hinsichtlich der Fertigungsoptimierung überarbeitet. Im Verlauf des Projektes wurden sukzessiv weitere Verbesserungen an der konstruktiven Gestaltung umgesetzt.

Tabelle 3.1 zeigt die Historie und einen Überblick der gefertigten Reformer-Brenner-Einheiten und Membranreformer mit Bezeichnungen, wesentlichen Konstruktionsoptimierungen und Versagens-

gründen, die zu Konstruktionsänderungen geführt haben. Des Weiteren werden die Katalysatorhersteller genannt. Bei den Membranreformern werden die Katalysatoren für Brenner und 1. Reformerstufe von Süd-Chemie und für die 2. Reformerstufe von Hersteller C (R8-00) und B (R8-01) eingesetzt. Im Folgenden werden sowohl Reformer-Brenner-Einheiten als auch Membranreformer auch als Reaktor (R1-00 bis R8-01) bezeichnet.

**Tabelle 3.1: Übersicht aller gefertigten Reformer-Brenner-Einheiten (R1-00 bis R6-00) und Membranreformer (R8-00 und R8-01)**

Projekt	Reaktor	Katalysator-Hersteller	Bemerkungen	Konstruktionsoptimierung	Versagensgrund
218 ZN	R1-00	B	elektrische Eduktkonditionierung		Schweißnahttriss Edukteinlass
300 ZN	R2-00	A	elektrische Eduktkonditionierung	Verstärkung Schweißnaht	Heißriss bereits beim Schweißen Edukteinlass / Rauchgas
	R3-00	B	elektrische Eduktkonditionierung	neues Konzept	Brenner Rückzündung
	R3-01	Süd-Chemie	Eduktkonditionierung durch Rauchgas	Modifikation Einströmung durch Verdrängungskörper	Spannungsris in der Schweißnaht Edukteinlass
	R4-00	-	Fertigung vor Katalysatorintegration abgebrochen		Heißriss bereits beim Schweißen Brennereduktbohrung
	R5-00	IMVT / KIT	reduzierte Katalysatorbeschichtung	konstrukt. Verlegung Schweißnähte, Kopf u. Verdrängungskörper aus einem Stück gedreht	Spannungsris Kopf
	R6-00	Süd-Chemie	-	Kompensator Edukteinlass	-
	R7-00	Süd-Chemie	wurde nicht gefertigt, R-B-Einheit und Halbzeuge für Reaktor 8-01	-	-
	R8-00	Süd-Chemie / C	Integration Membran, Integration HT-Ventil	Ringkompensator Gehäuse	-
	R8-01	Süd-Chemie / B	Integration Membran, Integration HT-Ventil	Querschnitt Sweepgas out vergrößert	Membranschädigung

Ziel der grundlegenden Konstruktionsänderung war es, die Anzahl der Schweißnähte erheblich zu reduzieren und den Zugang zu den Schweißnähten zu verbessern sowie die Lage der zu verschweißenden Bauteile durch Absätze festzulegen, was die exakte Positionierung der Rohrhalbzeuge erheblich vereinfacht. Realisiert wurde das Konzept im Reaktor R3-00 durch zwei Drehteile

als Stirnflächenelemente, die für eine Zentrierung aller Rohre sorgen und alle Zu- und Abführungen sowie eine symmetrische Eduktzuführung ermöglichen (Abbildung 3-11, Abbildung 3-12) [16].

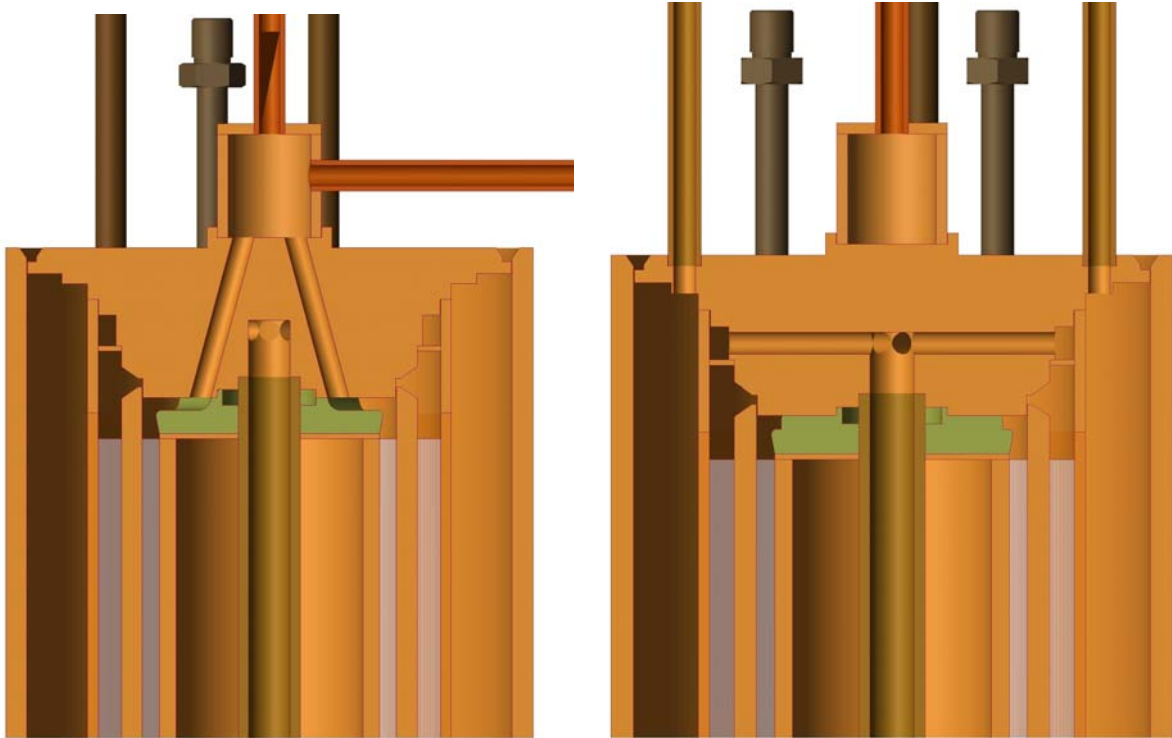


Abbildung 3-11: R3-00, Brennereduktseite

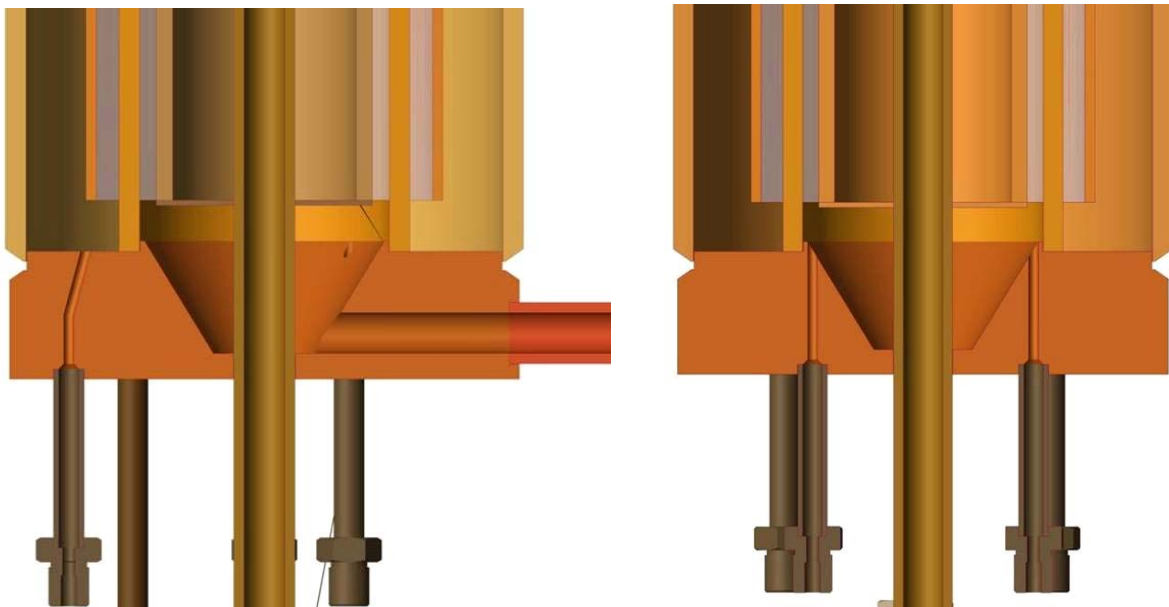
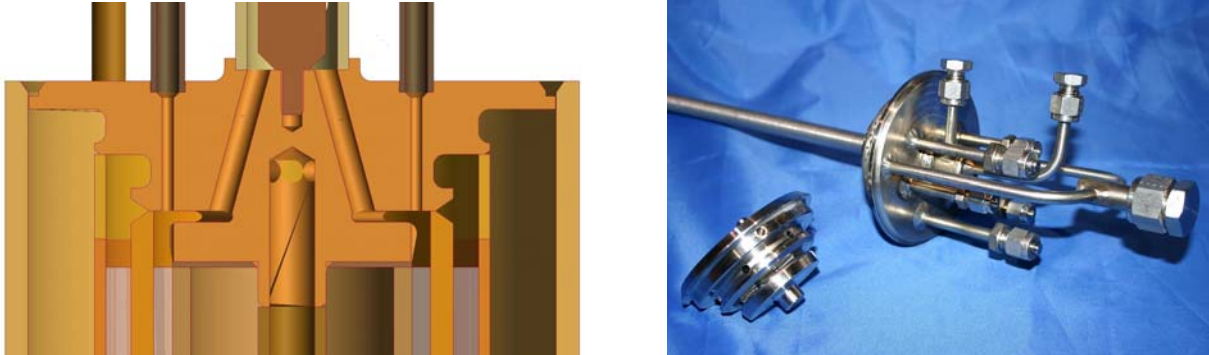


Abbildung 3-12: R3-00 Rauchgasseite

Auch konnten die Zuführungen der Thermoelemente (TC) vereinfacht, deren Anzahl erhöht, spezielle TC-Dichtungen für den Hochtemperatureinsatz entwickelt und die TC-Verschraubungen nach außen in den kälteren Bereich verlegt werden. Reservezugänge für Endoskop-Untersuchungen

oder zusätzliche Thermoelemente wurden geschaffen. Darüber hinaus wurde ein Verdrängungskörper (Abbildung 3-11, grünes Bauteil) entwickelt, der eine Rückzündung im Zuströmungsbereich des Brenners zuverlässig verhindert. Dieser Verdrängungskörper konnte in einem weiteren Schritt zusammen mit dem Stirnflächenelement der Eduktseite aus einem Stück gedreht werden, was den Zusammenbau weiter vereinfachte (Abbildung 3-13).



**Abbildung 3-13: R5-00 Verdrängungskörper am Brenneintritt**

Entsprechend der Ergebnisse einer Literaturrecherche und in Absprache mit dem Günter-Köhler-Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung in Jena wurden konstruktive Veränderungen für den Reaktor R5-00 durchgeführt, die den Anforderungen der thermisch und mechanisch hoch belasteten Schweißverbindungen gerecht werden [18], [19]. Dazu wurden die Schweißnähte aus den kritischen Bereichen entfernt sowie eine Kompensation der thermomechanischen Spannungen im Zentral angeordneten Reformereduktrohr vorgesehen. Ein weiterer Kompensator für das äußere Gehäuse wurde beim Zusammenbau des gesamten Membranreformers eingebaut und ist in Kapitel 3.10.1 beschrieben. Bei der Lagerung und Bearbeitung der Edelstahl Halbzeuge wurde größter Wert auf Sauberkeit und Trennung des Edelstahls und des Werkzeugs von Schwarzstahl und Nichteisenmetalle gelegt. Die Schweißnähte, die nicht nachbearbeitet werden konnten, wurden auf der der Schweißspitze abgewandten Seite mit Formiergas beaufschlagt. Bei Materialstärken über 2 mm wurden Wurzelnähte mit Schweißspalt konstruktiv berücksichtigt und in mehreren Lagen geschweißt. Die Anfertigung der 3D-CAD-Modelle, die Ableitung der technischen Zeichnungen sowie die Erstellung der Fertigungsablaufpläne (FAP) erfolgten mit Hilfe der Software Pro/ENGINEER® WILDFIRE.

Neben den Konstruktionsänderungen wurden Verbesserungen der Katalysatorbeschichtung erzielt. Die Reformer-Brenner-Einheit R5-00 ist von der Forschungsstelle 4 mit einem Rhodium-Katalysator beschichtet worden. Dabei erfolgte eine reduzierte Beschichtung im Eintrittsbereich des Brenners, um die dort auftretenden Temperaturspitzen zu verringern (Abbildung 3-14).

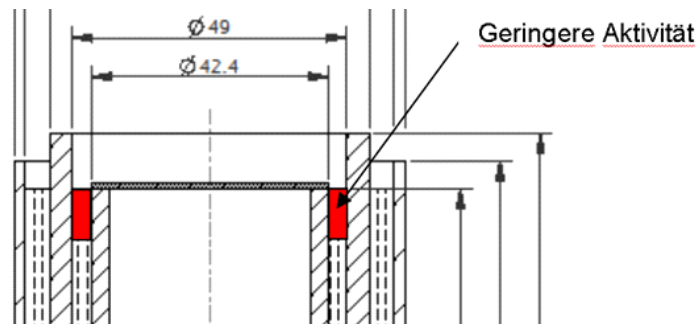


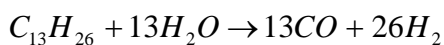
Abbildung 3-14: Reduzierte Katalysatorbeschichtung im Eintrittsbereich des katalytischen Brenners

### 3.5 Untersuchungen der Reformer-Brenner-Einheiten

In der Projektlaufzeit konnten die Reformer-Brenner-Einheiten R2-00, R3-00, R3-01, R5-00 und R6-00 experimentell untersucht werden. Die Versuchsergebnisse der Reformer-Brenner-Einheiten wurden ausgewertet und verglichen. Das System mit dem höchsten Umsatz und der geringsten Kohlenstoffabscheidung wurde ausgewählt, um die weiteren Arbeitsschritte durchzuführen.

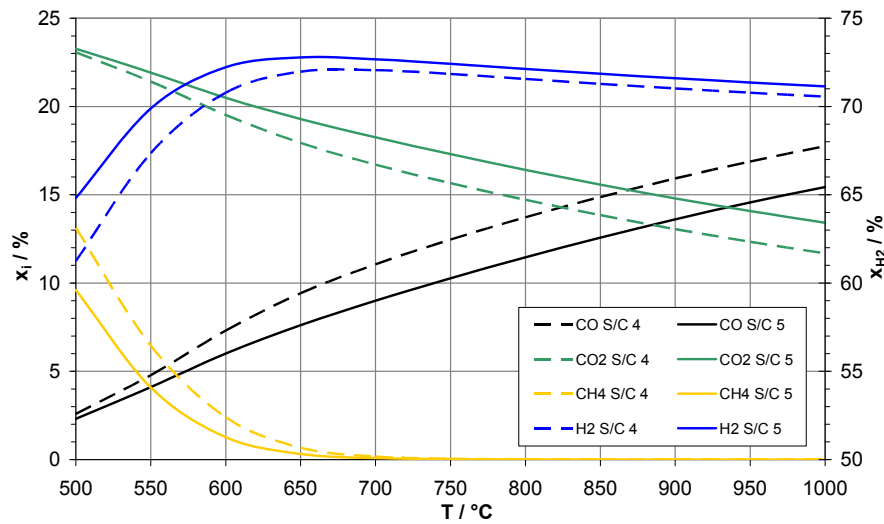
#### 3.5.1 Gleichgewichtsberechnungen

Zur Beurteilung der eingesetzten Reaktoren wurden zunächst Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt, die Hinweise auf die optimalen Betriebsbedingungen und die Qualität der eingesetzten Katalysatoren geben. Die Angaben der Stoffmengenanteile beziehen sich sowohl bei den Berechnungen als auch bei den Untersuchungsergebnissen auf ein trockenes Gasgemisch. Die Gleichgewichtsberechnungen werden zunächst separat dargestellt, um die grundsätzliche Abhängigkeit von den Betriebsparametern zu verdeutlichen. Diese Simulationen erfolgten mit der Software *aspenONE*<sup>®</sup> v7.1 der *Aspen Technology, Inc.* Als Ersatzstoff für GtL wurde  $C_{13}H_{26}$  gemäß Tabelle 10.1 gewählt. Für die Dampfreformierung des Ersatzstoffs gilt folgende Summenformel.



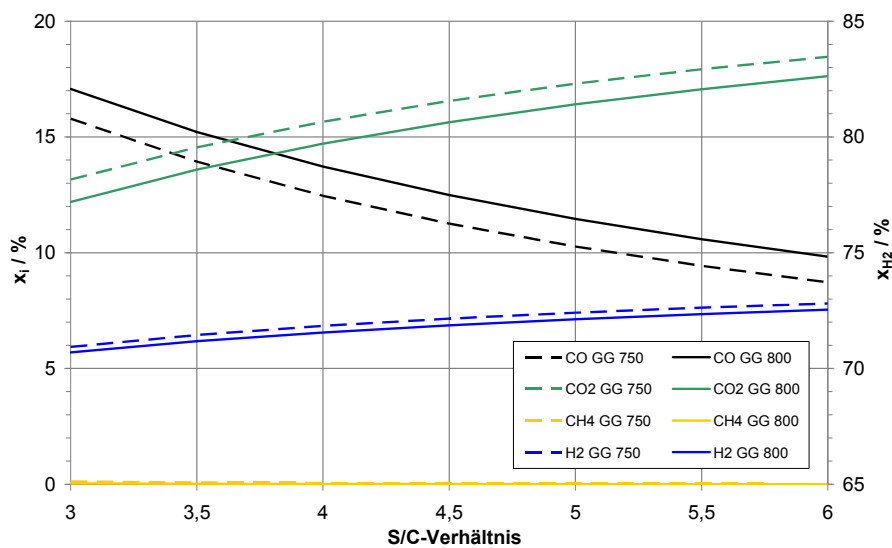
Formel 3-1

In Abbildung 3-15 ist der Verlauf des berechneten Gleichgewichtes bei Umgebungsdruck für die S/C-Verhältnisse vier und fünf über der Temperatur dargestellt. Die folgenden Diagramme zeigen die Stoffmengenanteile der zu erwartenden Produktgaskomponenten über dem variierten Parameter. Dabei ist Wasserstoff auf der rechten Ordinate und Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan auf der linken Ordinate dargestellt.



**Abbildung 3-15: Temperaturvariation der Gleichgewichts-Simulationen bei Umgebungsdruck**

Nach Abbildung 3-15 ist das Maximum des Wasserstoffanteils von 73 % im Reformat für ein S/C-Verhältnis von fünf bei 650 °C Reformierungstemperatur zu erwarten. Bei S/C = 4 befindet sich das Maximum von 72 % bei 680 °C. In Abbildung 3-16 sind Gleichgewichtskurven für die Temperaturen 750 und 800 °C über dem S/C-Verhältnis aufgetragen.



**Abbildung 3-16: S/C-Variationen der Gleichgewichts-Simulationen bei Umgebungsdruck**

Bei den betrachteten Temperaturen steigen der H<sub>2</sub>-Anteil und der CO<sub>2</sub>-Anteil mit steigendem S/C-Verhältnis an, während der Verlauf des CO-Anteils fällt. Der CH<sub>4</sub>-Anteil bleibt im betrachteten Bereich unter 0,02 %.

Bei Variation des Reaktionsdrucks bei einer Reformierungstemperatur von 700 °C für ein S/C von vier und fünf erhält man das in Abbildung 3-17 gezeigte Ergebnis.

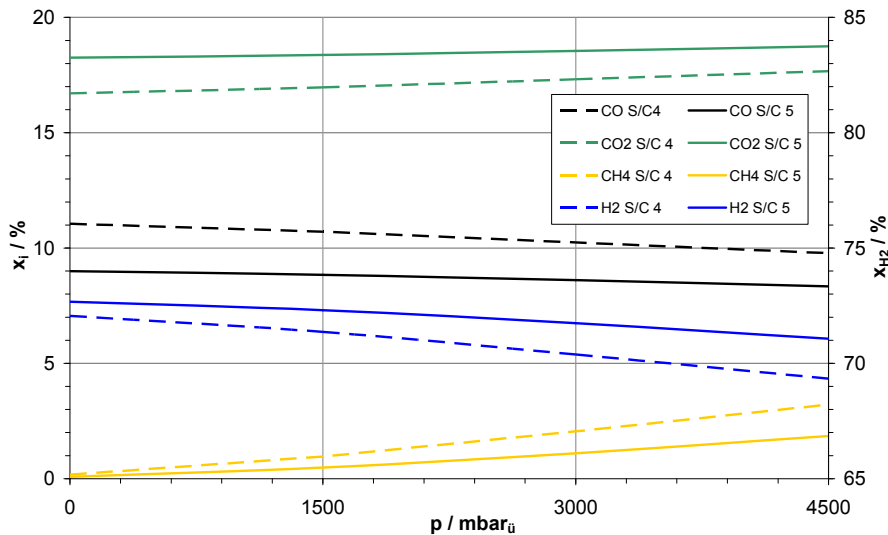


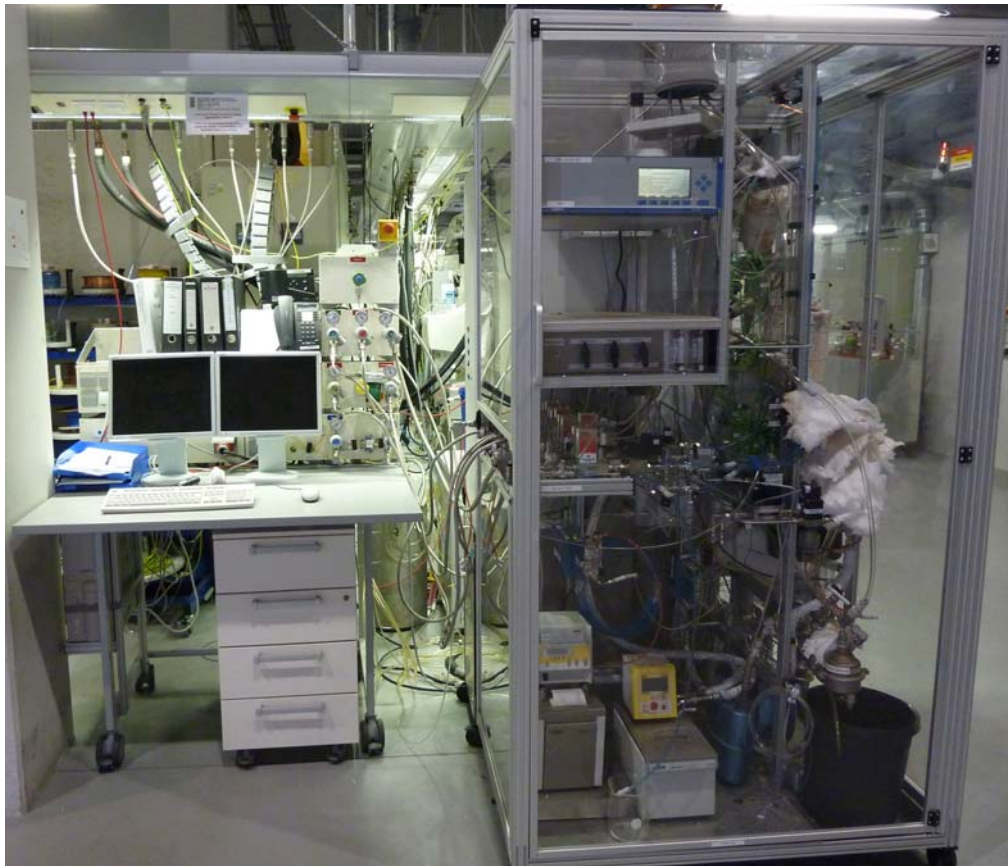
Abbildung 3-17: Druckvariationen der Gleichgewichts-Simulationen bei 700 °C

Das Diagramm zeigt abnehmende H<sub>2</sub>-Werte und zunehmende CH<sub>4</sub>-Werte mit steigendem Druck, was einer Abnahme des Umsatzes gleich kommt. Diese Drucksensitivität erhöht sich zu kleineren S/C-Verhältnissen.

Die Ergebnisse der Gleichgewichts-Berechnungen werden mit den Untersuchungsergebnissen der Reformer-Brenner-Einheiten verglichen.

### 3.5.2 Teststand und Analytik

In der Projektlaufzeit ist der vorhandene Teststand grundlegend erneuert und erweitert worden. Der R&I-Plan des Teststandes ist im Anhang dargestellt (Abbildung 10-1). Zunächst wurde das Teststands rack erheblich vergrößert. Im Rahmen der Erneuerung des Schaltschranks erfolgten eine Verdopplung der Signalkanäle, die Erweiterung der Gasdosierung für den Membranreformerbetrieb und der weitgehende Ersatz manueller Bedienelemente durch elektrische Bauteile, z.B. Magnetventile, elektronischer Druckregler oder elektrischer Kugelhahntrieb. Um z.B. unbemannte Nachtversuche zu ermöglichen, wurde der Automatisierungsgrad wesentlich erhöht und die Sicherheitstechnik angepasst. Zur Durchführung von Zyklentests und für die Realisierung kleiner Temperaturtransienten in der Aufheizphase ist die Programmierbarkeit deutlich verbessert worden. In Abbildung 3-18 ist der Teststand sowie der Abzug, der Medienflügel mit Medienstation und der PC für Steuerung und Datenlogging dargestellt.



**Abbildung 3-18: Erweiterter Teststand**

Um die Gase und Flüssigkeiten in gewünschten Massenströmen dosieren zu können, werden thermische Massendurchflussregler (MFC, Mass Flow Controller) der *Bronkhorst HIGH-TECH B.V.* eingesetzt. Die für das Reformer-Edukt benötigte Wasser- und GtL-Menge wird jeweils über Massendurchflussregler der Baureihe *Liqui-Flow*<sup>®</sup> und Zahnringpumpen *mzr-4605* der *HNP Mikrosystem GmbH* dosiert, mit der sich geringe Durchflussmengen pulsationsfrei fördern lassen.

Das Rauchgas aus dem Brenner wird nach Durchströmen der Wärmeübertrager zur Vorheizung von Brenner-Edukt *WÜ02* und Brenner-Luft *WÜ01* durch einen Wasserkühler *WÜ05* geleitet. Der Kühler ist an den Laborkühlwasserkreislauf des Labors angeschlossen, der Wasser mit einer Temperatur von ca. 20 °C bereitstellt. Das durch die Abkühlung auskondensierte Wasser wird in einem nachgeschalteten Kondensatabscheider vom Rauchgas getrennt und in einem Gefäß gesammelt. Das getrocknete Rauchgas wird in das Ansaugrohr der Abluftanlage geleitet.

Das Reformer-Produktgas wird ebenfalls durch einen vom Laborkühlwasser gekühlten Wärmeübertrager *WÜ03* geführt. Anschließend wird zur weiteren Trocknung ein zweiter Wärmeübertrager *WÜ04* durchströmt, der über ein separates Kühlwassersystem gekühlt wird. Die Wassertemperatur von 0,5 °C wird durch den Umlaufkühler *WK 2400* der *LAUDA DR. R. WOBSE & CO. KG* erreicht.



Das Produktgas wird vor der Analyse in der Probenaufbereitungsstrecke abgekühlt und von flüssigem Wasser befreit. Zur Online-Analyse von H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> wird ein MLT-Gasanalysator der *Emerson Process Management GmbH & Co. OHG* eingesetzt.

Um den Betrieb des Teststands zu steuern, zu überwachen und die erfassten Daten zu speichern, wird das Programm *LabVIEW 8.5* der *National Instruments Corporation* verwendet. Die erfassten Größen sind u.a. Druck, Temperatur, Volumenstrom, Füllstand, Ventilstellung und Gaszusammensetzung.

### 3.5.3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn jeder experimentellen Untersuchung wird der Reaktor zunächst mit einer definierten Aufheizrate auf die gewünschte Temperatur gebracht. Da die Membran an dieser Stelle noch nicht in das System integriert ist, finden die Untersuchungen der Reformer-Brenner-Einheit mit einem synthetischen Retentatgemisch als Brenner-Edukt in Anlehnung an die Simulationsrechnungen statt. Ist der Teststand seit der letzten Inbetriebnahme vollständig abgekühlt, wird die folgende Anfahrprozedur ausgeführt:

Beim Start des Brenners wird die  $\lambda$ -Automatik der Brenner-Luft aktiviert und ein Wert für das Luftverhältnis  $\lambda$  eingegeben. Um den Temperaturtransienten beim Anfahren gering zu halten, wird die H<sub>2</sub>-Dosierung zu Beginn maximal auf 2 l<sub>n</sub>/min eingestellt und sukzessive entsprechend der erforderlichen Aufheizgeschwindigkeit erhöht. Sobald der gesamte Reformer auf über 120 °C aufgeheizt ist und das vom Umlaufkühler bereitgestellte Kühlwasser eine Temperatur unter 5 °C erreicht hat, kann durch Beaufschlagung des Eduktwassers entsprechend dem angestrebten S/C-Verhältnis und der Last die Aufheizung beschleunigt werden. Wärmetransport unterstützt werden. Alternativ zum manuellen Anfahren, kann über den programmierten Set-Ablauf die Anfahrautomatik gestartet werden. Mit Hilfe dieser Automatik kann der Teststand auch nachts, über einen mehrstündigen Zeitraum schonend aufgeheizt werden, ohne dass ein Betreuer den Ablauf überwachen muss. Hat der Reformer eine ausreichend hohe Reformertemperatur von 700 °C bis 850 °C erreicht, wird der Kraftstoff zugeschaltet. Durch Überwachen und gegebenenfalls Variation der Überhitzereinstellung ist die Mischtemperatur auf einem Wert um 360 °C einzustellen, die der Verdampfungsendtemperatur des GtL-Kraftstoffes entspricht. Während der Reformierung wird die Reformertemperatur über die Variation der Brennerleistung auf dem gewünschten Niveau gehalten. Bei auftretenden Druckschwankungen im Reformerbereich wird die Verdampfungstemperatur kontrolliert und bei Bedarf durch Änderung der Verdampferleistung auf den Wert des errechneten Taupunkts gebracht. Anschließend ist die Überhitzereinstellung zu kontrollieren, da sich eine geänderte Wasserdampf Temperatur auf die Mischtemperatur auswirkt. Für die Temperaturvariation wird die Brennerleistung über die Einstellung des H<sub>2</sub>-MFC geändert, bis die gewünschte Reformertemperatur erreicht ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Reaktion des Reformers auf die Änderung der Brennerleistung, durch die große thermische Masse des Reaktors erst verzögert erfolgt. Bei

der S/C-Variation wird die Wassermenge über den H<sub>2</sub>O-MFC verändert. Die Leistungen des Verdampfers und des Überhitzers müssen entsprechend angepasst werden. Die Änderung des Energiebedarfs des Reformers bei der S/C-Variation wird über die Anpassung der Brennerleistung kompensiert. Die Lastvariation erfolgt über die Einstellung der Fördermenge des GtL-MFC. Um eine temporäre Verringerung des S/C-Verhältnisses zu vermeiden wird vor der Treibstoffzufuhr die entsprechende Wassermenge eingestellt. Auch hier muss die Brennerleistung angepasst werden. Für die Variation des Reformerdrucks wird über die Einstellung des Druckreglers der gewünschte Absolutdruck eingegeben. Da sich die Druckänderung auf den gesamten Reformer-Eduktstrang auswirkt, müssen die Einstellungen für den Verdampfer und den Überhitzer überprüft und gegebenenfalls angepasst werden.

Zum Beenden eines Messdurchgangs ist zuerst die GtL-Fördermenge auf Null zu reduzieren und die Brennerleistung durch Einstellen des H<sub>2</sub>-MFC dem reduzierten Energiebedarf anzupassen. Die Wasserzufuhr ist unbedingt für einige Minuten aufrecht zu erhalten. Um den in der Kraftstoff-Kapillare des Überhitzers verbliebenen Treibstoff auszuspülen, wird die Kapillare mit N<sub>2</sub> beaufschlagt. Um den gesamten Reformerstrang zu spülen, wird dem Reformereingang N<sub>2</sub> zugeführt, bis die Summe der von der Gasanalyse angezeigten Konzentrationen weniger als 0,1 % beträgt. Danach wird die N<sub>2</sub>-Spülung abgeschaltet und zum „Abbrennen“ durch Luft ersetzt, um mögliche Kohlenstoffablagerung im Reformer zu oxidieren. Nachdem die gegebenenfalls gemessenen CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen jeweils unter 0,1 % gesunken sind, kann die Luftzufuhr beendet werden. Sollten keine weiteren Messungen mehr durchgeführt werden, kann der Brenner bereits mit Beginn des Abbrennens, durch Abschalten der MFCs heruntergefahren werden. Der Brenner wird noch eine Minute nach seiner Abschaltung mit Stickstoff gespült. Bei einem definierten Abbrennen zur Ermittlung der Kohlenstoffablagerung im Reformer nach einer Messung, wird auf das Spülen der Kraftstoff-Kapillare verzichtet.

### 3.5.4 Auswertung

In den Untersuchungen der Reformer-Brenner-Einheiten zur GtL-Dampfreformierung erfolgte die Variation der Reformertemperatur, der Reformierleistung zwischen 20 und 100 %, des Reformierdrucks zwischen atmosphärisch und 4,5 bar<sub>ü</sub> sowie des S/C-Verhältnisses zwischen drei und sechs. Dabei wurden der Wasserstoffanteil im Reformat, die thermische Wasserstoffleistung und die Kohlenstoffbeladung der Reformerkatalysatoren betrachtet.

Bei den Untersuchungen der Reformer-Brenner-Einheiten R3-00 und R3-01 sind trotz der Gleichstromführung von Reformer und Brenner sehr starke Temperaturspitzen im Brennereintrittsbereich beobachtet worden, die sich insbesondere bei hoher Last nachteilig auf die Werkstoffe, Katalysatoren und thermomechanischen Belastung auswirkten. Zunächst wurde daher überprüft, inwiefern sich die differenzierte Beschichtung des Brennerkatalysators auf den Temperaturverlauf in der Reformer-Brenner-Einheit R5-00 im Vergleich zu R6-00 auswirkt. Da die Reaktoren R5-00 und R6-00 durch die erfolgten konstruktiven Verbesserungen den Reaktoren früherer Generationen deutlich überlegen waren, werden im Folgenden die wichtigsten Untersuchungsergebnisse ausschließlich für diese beiden Reaktoren gegenübergestellt.

### Temperaturprofil im Brenner- und Reformerkatalysator

Die Katalysatorwabe des Brenners wurde in den Abständen von 0, 2, 4, 12, 30, 75 und 150 mm vom Brenneintritt mit Temperaturmessstellen ausgestattet, was eine hohe örtliche Auflösung des Temperaturverlaufs im temperaturkritischen Eintrittsbereich erlaubt. Abbildung 3-19 zeigt den Vergleich der Temperaturverläufe im Reformier- und Brennerbereich der Reformier-Brenner-Einheiten R5-00 (links) und R6-00 (rechts). Beide Reaktoren wurden in verschiedenen Lastpunkten mit einem S/C-Verhältnis von fünf in ihrem optimalen Temperaturbereich betrieben. Die angegebenen Lastpunkte beziehen sich ausschließlich auf den Kraftstoffmassenstrom im Reformeredukt.

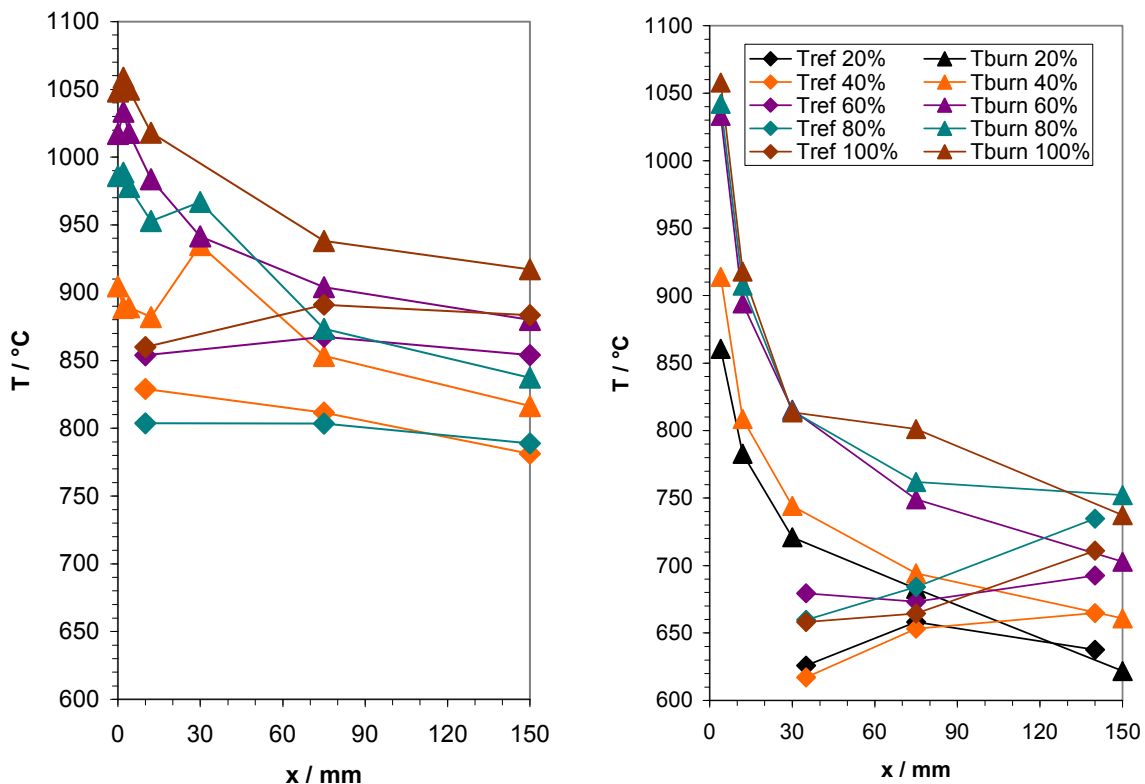


Abbildung 3-19: Temperaturverlauf über der Reaktorlänge für verschiedene Lastzustände: links mit reduzierter Beschichtung im Eintrittsbereich R5-00, rechts mit gleichmäßiger Katalysatorbeschichtung R6-00

Die mit Dreiecken gekennzeichneten Brenner Temperaturen bei Reaktor R5-00 zeigen einen deutlich flacheren Verlauf als bei Reaktor R6-00. Obwohl die mit Rauten gekennzeichneten Reformertemperaturen bei Reaktor R5-00 bereits zwischen 800 und 900 °C betragen, erreicht die maximale Brenner Temperatur nur etwa 1050 °C. In Reaktor R6-00 wird diese Temperatur bereits erreicht, wenn der Reformier bei Temperaturen zwischen 650 und 750 °C betrieben wird. Die reduzierte Aktivität im Eintrittsbereich zeigt somit die erwartete Wirkung.

## Temperaturvariation

Bei der Variation der Reformertemperatur wird das S/C-Verhältnis von fünf, der Lastzustand von 60 % und der atmosphärische Reformierdruck annähernd konstant gehalten. Das Ergebnis der Temperaturvariation ist in Abbildung 3-20 dargestellt.

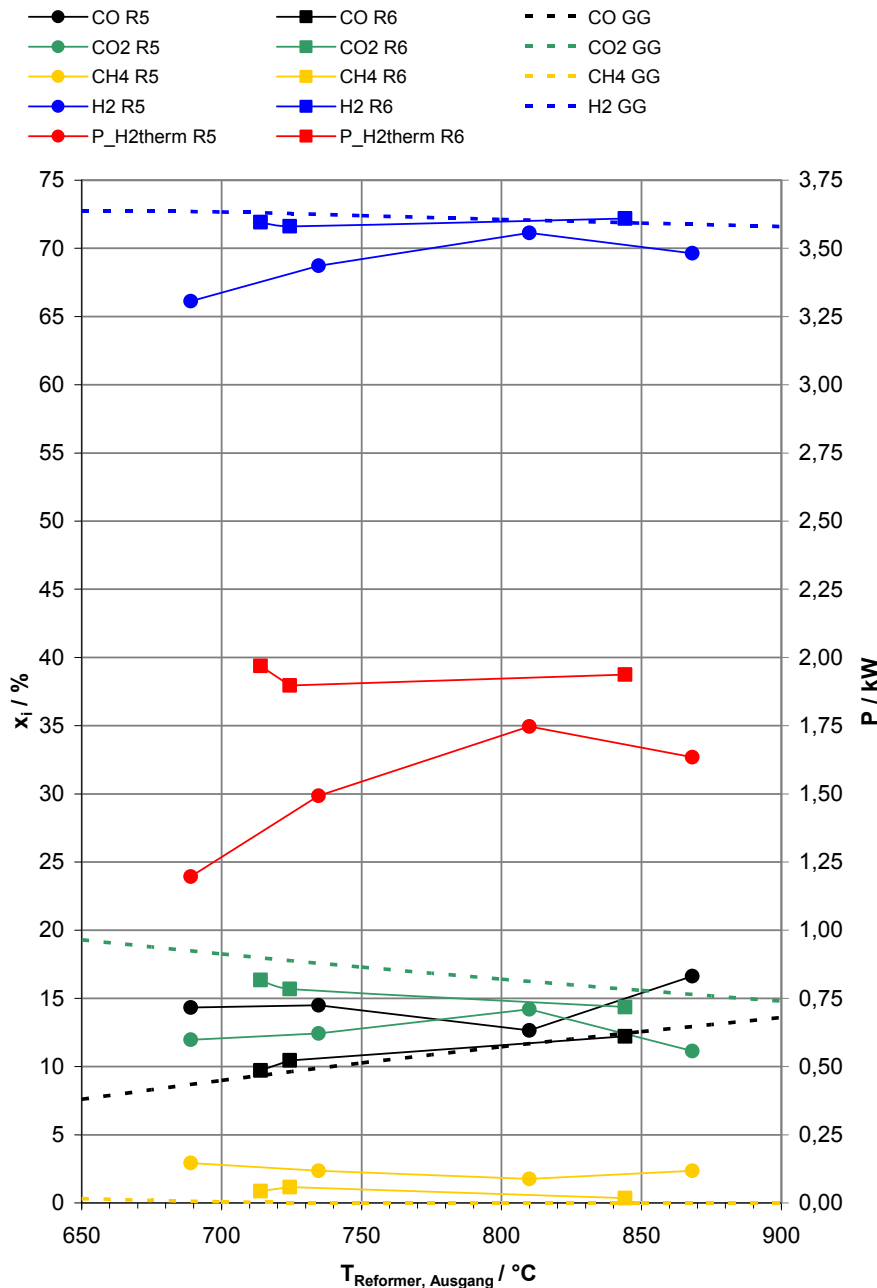


Abbildung 3-20: Temperaturvariation Reaktor R5-00 und R6-00

Auf der linken Ordinate sind die Produktgaskonzentrationen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan angegeben. Die thermische Wasserstoffleistung, die aus der Wasserstoffkonzentration und dem Reformatgasvolumenstrom berechnet wird, befindet sich auf der rechten Ordinate. Die Werte wurden über der Reformeraustrittstemperatur aufgetragen. Die Messpunkte sind reaktorspezifisch markiert und der Übersichtlichkeit halber mit Linien verbunden. Für die

Bewertung ist die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration (GG) als gestrichelte Linie im Diagramm abgebildet.

Die als Kreise dargestellten Betriebspunkte des Reaktors R5-00 zeigen den höchsten H<sub>2</sub>-Anteil im Reformat bei einer Temperatur von etwa 800 °C und nähern sich bis auf weniger als 1 %-Punkt der Gleichgewichtslage an. Ober- und unterhalb dieser Temperatur sinken der H<sub>2</sub>-Anteil und die H<sub>2</sub>-Leistung deutlich ab. Die Kurven für CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> haben dort ebenfalls die stärkste Annäherung an die jeweilige Gleichgewichtskurve. Die maximale H<sub>2</sub>-Leistung beträgt etwa 1,75 kW.

Reaktor R6-00 erreicht in allen Messpunkten annähernd Gleichgewichtswerte mit Ausnahme des CO<sub>2</sub>-Anteils. Mit etwa 1,9 kW fällt die H<sub>2</sub>-Leistung deutlich höher aus als bei Reaktor R5-00. Durch die geringere Temperatursensitivität ist der Betrieb des Reaktors R6-00 bei niedrigeren Temperaturen möglich als Reaktor R5-00. Daraus ergeben sich weitere Vorteile bezüglich des Energieaufwands im Brenner sowie der Materialbeanspruchung des Reaktors und der nachfolgenden Bauteile.

### S/C-Variation

Eine weitere Untersuchung erfolgt durch die Variation des S/C-Verhältnisses. In Abbildung 3-21 ist das Ergebnis der S/C-Variation für Reaktor R5-00 und R6-00 vergleichend dargestellt. Da der Reaktor R5-00 die maximale H<sub>2</sub>-Leistung bei etwa 800 °C erreicht, erfolgten die folgenden Variationen bei dieser Temperatur. Die Gleichgewichtsdaten von 800 °C werden zusätzlich im Diagramm dargestellt.

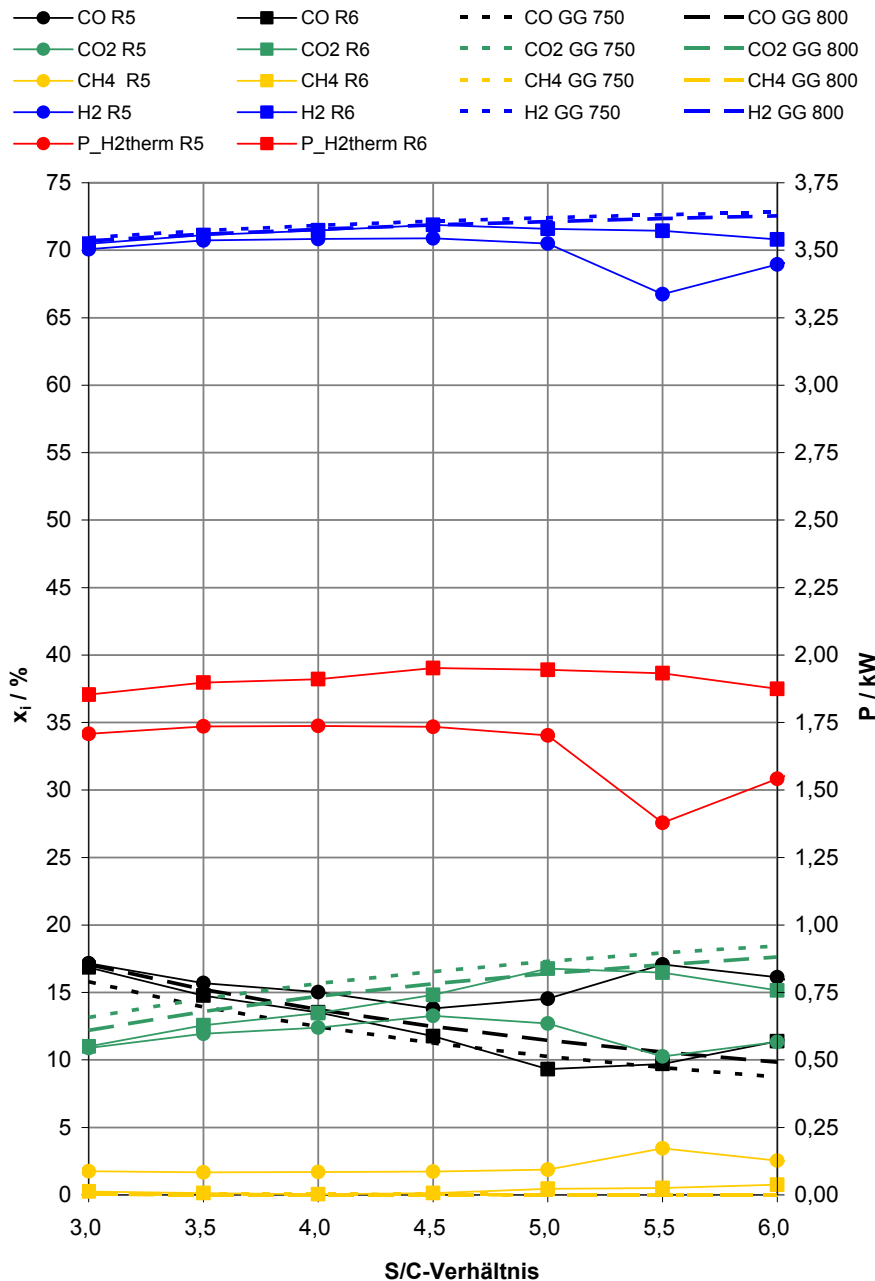


Abbildung 3-21: S/C-Variation für Reaktor R5-00 bei 800 °C und R6-00 bei 750 °C

Trotz der niedrigeren Reformertemperaturen sind bei Reaktor R6-00 insgesamt höhere H<sub>2</sub>-Leistungen zu beobachten als bei R5-00. Bei einem S/C-Verhältnis von 4,5 zeigt der Reaktor R6-00 ein Maximum von etwa 1,9 kW während das Maximum von 1,75 kW des Reaktors R5-00 bei

S/C = 4 liegt. Die Konzentrationen von H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> verlaufen bei R6-00 nahezu auf der Gleichgewichtskurve und weisen ein weiteres Mal auf einen höheren Umsatz als bei R5-00 hin. Erst bei S/C > 5 ist eine beachtenswerte Abweichung vom Gleichgewicht bei R6-00 erkennbar.

Da das gewählte S/C-Verhältnis einen starken Einfluss auf die Kohlenstoffabscheidung im Reformer hat, wurden alle Messungen zur S/C-Variation 30 Minuten lang durchgeführt. Danach wurden der Reformer und die nachfolgenden Leitungen inklusive der Gasanalyse mit Stickstoff gespült. Nachdem keine nennenswerten CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen mehr gemessen wurden, ist Luft mit 10 l<sub>n</sub>/min in den Reformer geleitet worden. Der Luftsauerstoff oxidiert den abgelagerten Kohlenstoff und kann als CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration im Reformerproduktgas gemessen werden. Der Oxidationsvorgang wird solange durchgeführt bis die angezeigten CO- und CO<sub>2</sub>-Anteile der Gasanalyse unter einen Wert von 0,1 % abgefallen sind unter der Annahme, dass dann keine nennenswerten Kohlenstoffabscheidungen mehr auf dem Katalysator zurückbleiben. Die gemessenen CO- und CO<sub>2</sub>-Kurven werden durch Multiplikation mit dem Gesamtproduktstrom und Integration über der Zeit in die Masse des oxidierten Kohlenstoffs umgerechnet und auf den Heizwert des austretenden Wasserstoffs während der Reformierung normiert. Für die Berechnung wurde folgende Gleichung verwendet:

$$m_C = \frac{\int_{t_{0,ox}}^{t_{1,ox}} x_{CO_2}(t) \frac{\dot{V}_{prod}(t)}{V_{n,m,CO_2}} \cdot M_C dt + \int_{t_{0,ox}}^{t_{1,ox}} x_{CO}(t) \frac{\dot{V}_{prod}(t)}{V_{n,m,CO}} \cdot M_C dt}{\int_{t_{0,ref}}^{t_{1,ref}} \dot{m}_{H_2,out}(t) \cdot LHV_{H_2} dt} \quad \text{Formel 5.2}$$

$m_C$	=	Masse des abgelagerten Kohlenstoffs
$H_{H_2,out}$	=	Heizwert des austretenden Wasserstoffs
$x_{CO_2}(t)$	=	Stoffmengenanteil von CO <sub>2</sub> am Oxidationsprodukt
$x_{CO}(t)$	=	Stoffmengenanteil von CO am Oxidationsprodukt
$\dot{V}_{prod}(t)$	=	Volumenstrom des Oxidationsprodukts = const.
$V_{n,m,CO_2}$	=	molares Volumen von CO <sub>2</sub>
$V_{n,m,CO}$	=	molares Volumen von CO
$M_C$	=	molare Masse von C
$\dot{m}_{H_2,out}(t)$	=	Massenstrom des austretenden Wasserstoffs = const.
$LHV_{H_2}$	=	unterer Heizwert von Wasserstoff
$t_{0,ox}$	=	Zeitpunkt beim Start der Oxidation
$t_{1,ox}$	=	Zeitpunkt beim Ende der Oxidation
$t_{0,ref}$	=	Zeitpunkt beim Start der Reformierung
$t_{1,ref}$	=	Zeitpunkt beim Ende der Reformierung

In Tabelle 3.2 ist das Ergebnis dieser Berechnungen für den Reaktor R5-00 dargestellt. Wegen der großen thermischen Masse des Reaktors waren die Reaktortemperaturen während des Versuchs



nur schwer zu korrigieren, sodass nicht bei jeder Messung exakt gleiche Bedingungen vorlagen. Die Messung mit dem niedrigsten S/C-Verhältnis zeigt die höchste Kohlenstoffabscheidung von 0,294 g/kWh. Im S/C-Bereich von 3,5 bis 5,5 werden Werte zwischen 0,06 bis 0,09 g/kWh erreicht.

**Tabelle 3.2: Kohlenstoffabscheidung in Reaktor R5-00 bei S/C-Variation**

S/C	T <sub>mittel</sub> / °C	T <sub>min</sub> / °C	T <sub>max</sub> / °C	Masse C / mg/kWh
3,0	777	767	801	294
3,5	798	782	814	62
4,0	802	782	825	93
4,5	810	786	838	88
5,0	815	788	847	83
5,5	828	804	858	86
6,0	786	768	816	130

Tabelle 3.3 zeigt die ermittelte Kohlenstoffabscheidung bei einer S/C-Variation im Reaktor R6-00. Mit steigendem S/C-Verhältnis sinkt die Kohlenstoffabscheidung von 0,162 g/kWh bis auf 0,07 g/kWh bei einem S/C von sechs. Die mittlere Reformertemperatur der einzelnen Messungen konnte mit Ausnahme der Messung bei S/C = 5 annähernd reproduziert werden.

**Tabelle 3.3: Kohlenstoffabscheidung in Reaktor R6-00 bei S/C-Variation**

S/C	T <sub>mittel</sub> / °C	T <sub>min</sub> / °C	T <sub>max</sub> / °C	Masse C / mg/kWh
3,0	765	738	854	162
3,5	767	754	802	138
4,0	761	747	800	116
4,5	779	761	805	104
5,0	706	697	737	90
5,5	765	703	808	85
6,0	773	740	843	70

Die ermittelten Kohlenstoffabscheidungsraten liegen in Bereichen, die bei der Dampfreformierung von Diesel bzw. Heizöl [26] auftreten, obwohl durch die Kraftstoffeigenschaften geringere Abscheidungsraten erwartet wurden. Der Grund wird in der relativ langen Eduktzuführung gesehen, an dessen Rohrwandung bei Temperaturen bis etwa 750 °C bereits C-Abscheidung stattfinden kann, wie z.B. in Boon et. Al. beschrieben [27]. In den Untersuchungen kann nicht unterschieden werden, ob die C-Abscheidungen vom Katalysator oder von den vorgelagerten Rohrwandungen entfernt wurden.

Um die Performance des Reformerkatalysators aufrecht zu erhalten, erfolgt nach jedem GtL-Betrieb eine Luftspülung bei Betriebstemperatur, die den Kohlenstoff aus dem gesamten Reformerbereich zuverlässig entfernt.

## Lastvariation

Bei der Lastvariation wurde die zu reformierende Kraftstoffmenge variiert. Die Versuche wurden bei den Lastpunkten 40 % ( $RG \approx 4000 \text{ h}^{-1}$  bei  $S/C = 4$ ), 60 % ( $RG \approx 6000 \text{ h}^{-1}$ ) und 80 % ( $RG \approx 8000 \text{ h}^{-1}$ ) durchgeführt (Abbildung 3-22). Die Reformertemperaturen der dargestellten Variation sind bei Reaktor R5-00 und Reaktor R6-00 annähernd gleich. Sie sinken nahezu linear von ca. 780 °C bei einer Last von 40 % bis auf ca. 730 °C bei einer Last von 80 %. Da die Versuchsreihe mit Reaktor R5-00 bei einem S/C-Verhältnis von fünf und die Versuchsreihe mit Reaktor R6-00 bei einem S/C-Verhältnis von vier durchgeführt wurden, sind die entsprechenden Gleichgewichtswerte im Diagramm dargestellt.

Die in Abbildung 3-22 dargestellten  $H_2$ -Anteile beider Reaktoren weichen bei 40 % Last mit  $H_{2R5} = 71,19 \%$  und  $H_{2R6} = 71,53 \%$  weniger als einen halben Prozentpunkt voneinander ab. Während die  $H_2$ -Anteile im Reaktor R6-00 bei steigender Last nahezu gleich bleiben, sinken die  $H_2$ -Anteile von Reaktor R5-00 auf 68,45 % bei 60 % Last und 68,80 % bei 80 % Last. Die  $H_2$ -Leistung von R6-00 verläuft annähernd linear von 1,32 kW bei 40 % Last bis 2,55 kW bei 80 % Last. Entsprechend des geringeren  $H_2$ -Anteils im Reformat verläuft die  $H_2$ -Leistung von R5-00 deutlich darunter. Während der  $CH_4$ -Anteil für Reaktor R5-00 Werte zwischen 1,6 und 2,39 % annimmt, sind die  $CH_4$ -Ergebnisse von R6-00 im Rahmen der Messgenauigkeit der Gasanalyse mit dem berechneten Gleichgewichtsanteil von 0,02 % identisch. Damit zeigt R5-00 im gesamten dargestellten Lastbereich einen geringeren Umsatz als R6-00. Die  $H_2$ -Leistung bei 80 % Last ist bei R5-00 mit 2,06 kW etwa 500 W niedriger als bei R6-00. Auch diese Ergebnisse sprechen für den Einsatz des Reaktors R6-00 im Membranreformer.

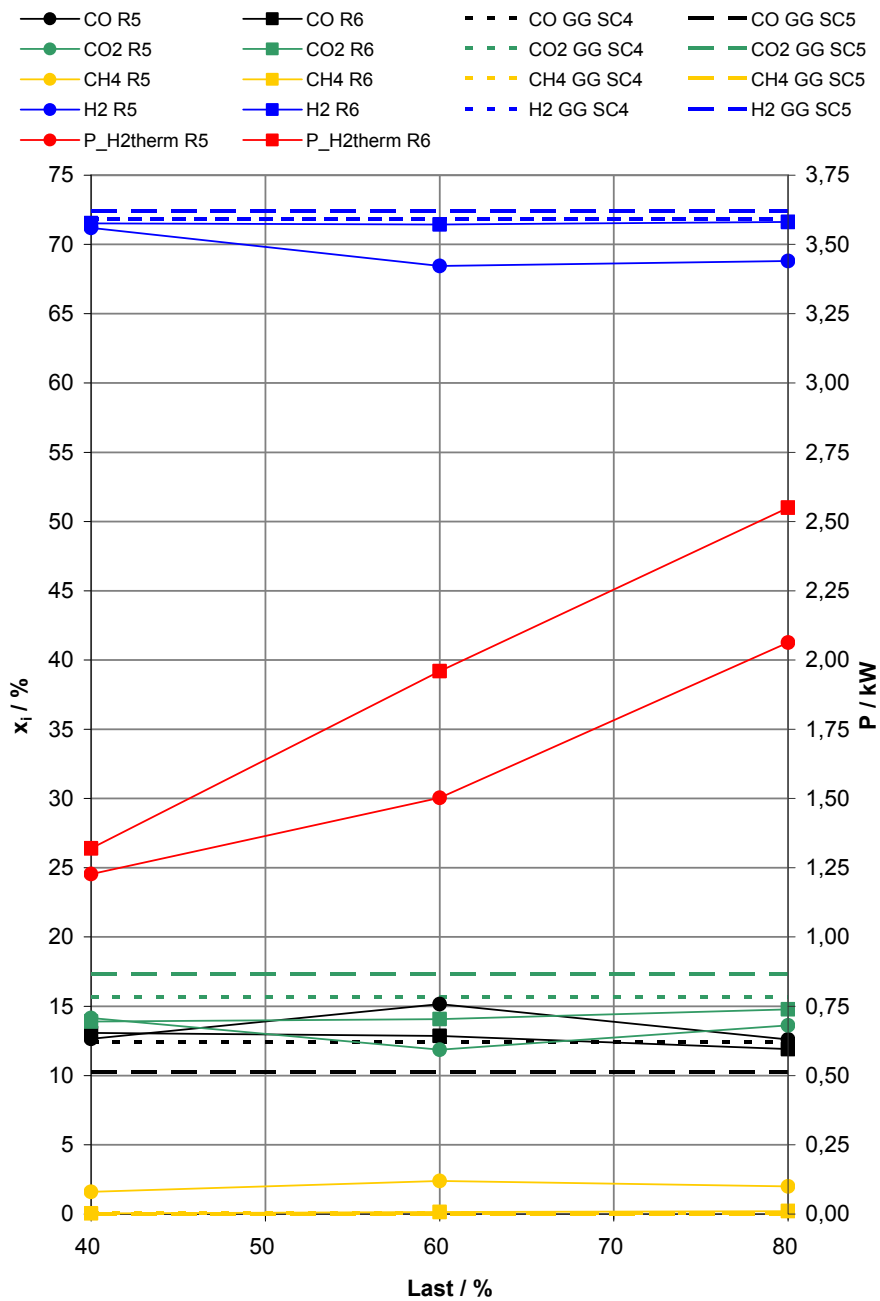


Abbildung 3-22: Lastvariation

## Druckvariation

Bei der Druckvariation werden Betriebszustände abgebildet, die für den Einsatz der Membran von Interesse sind. Die Triebkraft für die Permeation ist abhängig von der Partialdruckdifferenz des Wasserstoffs zwischen der Feed- und der Permeatseite der Membran. Der Druckbetrieb des Reformers ist wesentlich, um die H<sub>2</sub>-Flussdichte zu erhöhen. Entsprechend der Simulationsergebnisse aus dem Vorgängerprojekt können im Reformer Drücke von bis zu 4500 mbar<sub>ü</sub> erforderlich sein, um einen autothermen Betrieb des Membranreformers zu gewährleisten.

Das gewünschte Druckniveau im Teststand wird über einen elektronischen Druckregler eingestellt. Der Reformerausgangsdruck wird während des Versuchs gemessen und ist im Diagramm dargestellt (Abbildung 3-23). Im Lastpunkt von 60 % variierte die Reformertemperatur bei den Untersuchungen zwischen 715 und 786 °C.

**Tabelle 3.4: Reformeraustrittstemperaturen bei der Druckvariation**

$p_{\text{ref,out}} / \text{bar}_{\text{ü}}$	$T_{\text{ref,out R5}} / \text{°C}$	$T_{\text{ref,out R6}} / \text{°C}$
0,0	752	786
1,5	759	715
3,0	767	730
4,5	770	737

Der Reaktor R5-00 ist mit einem S/C-Verhältnis von fünf betrieben worden. Die entsprechende Gleichgewichtszusammensetzung bei 750 °C wurde im Diagramm dargestellt. Bei Umgebungsdruck ( $p_{\text{ü}}$ ) konnten die Messung der S/C-Variation unter gleichen Bedingungen reproduziert werden. Die Produktgaszusammensetzung, die beim Betrieb des Reaktors R6-00 mit einem S/C-Verhältnis von vier gemessen wurde, entspricht bei Umgebungsdruck der Gleichgewichtslage.

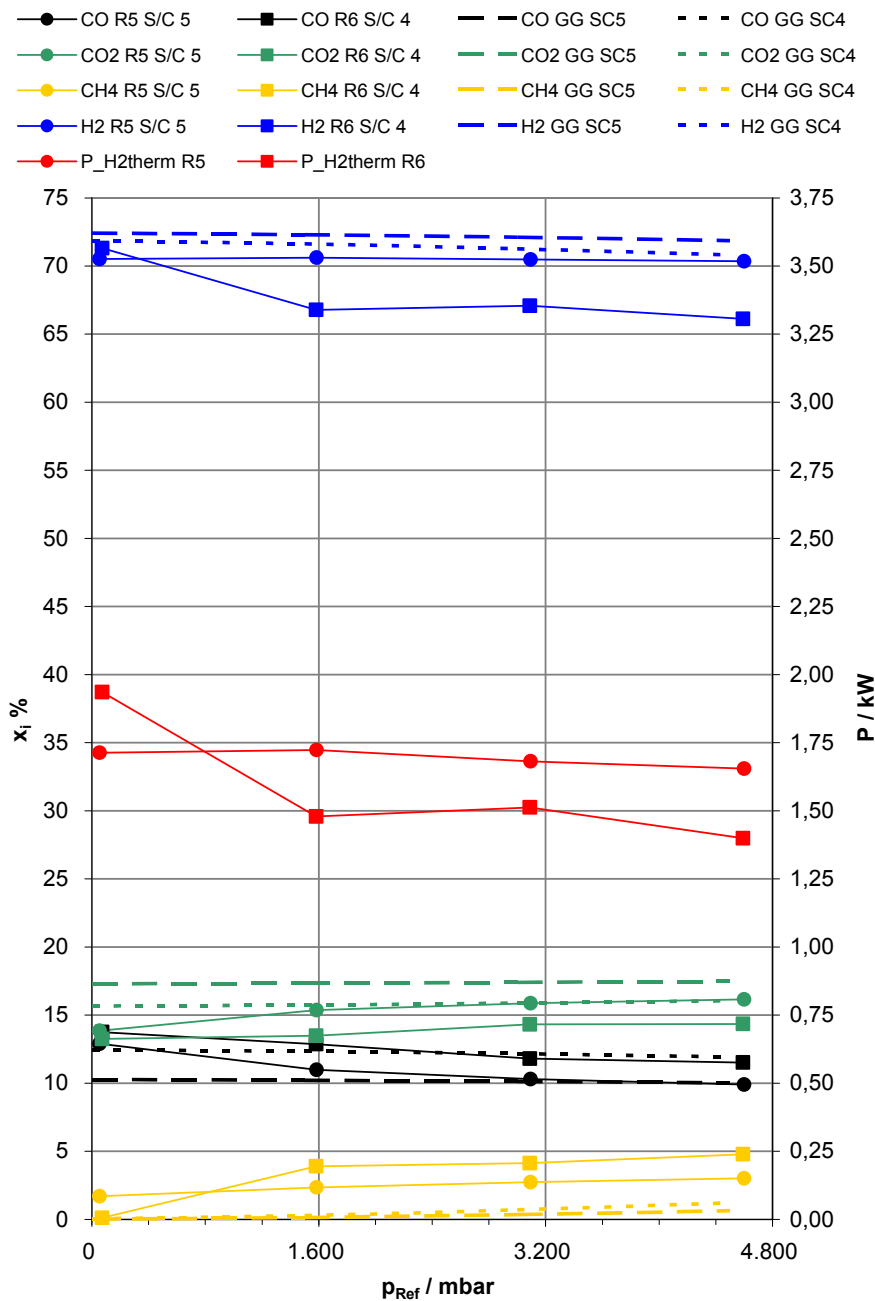


Abbildung 3-23: Druckvariation bei 60 % Last

Der Reaktor R6-00 zeigt hier eine Drucksensitivität, die möglicherweise aus dem niedrigeren S/C-Verhältnis resultiert. Um einen zufriedenstellenden Umsatz zu erzielen, sind im Druckbetrieb höhere Reformertemperaturen zu wählen. Der Umsatzabfall von R6-00 wird neben der Druckerhöhung von der niedrigen Reformertemperatur bei den Untersuchungen bei höheren Drücke hervorgerufen.

## Degradations-Untersuchungen

Zur Abschätzung der Langzeitstabilität der Reformerkatalysatoren wurden mit den Reaktoren R5-00 und R6-00 Degradationsuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden alle zu Beginn der Messungen eingegebenen Größen bis zum Ende der jeweiligen Messung beibehalten. In Abbildung 3-24 ist das Ergebnis der Degradationsuntersuchung mit Reaktor R5-00 bei einer Last von 60 % und einem S/C-Verhältnis von fünf dargestellt.

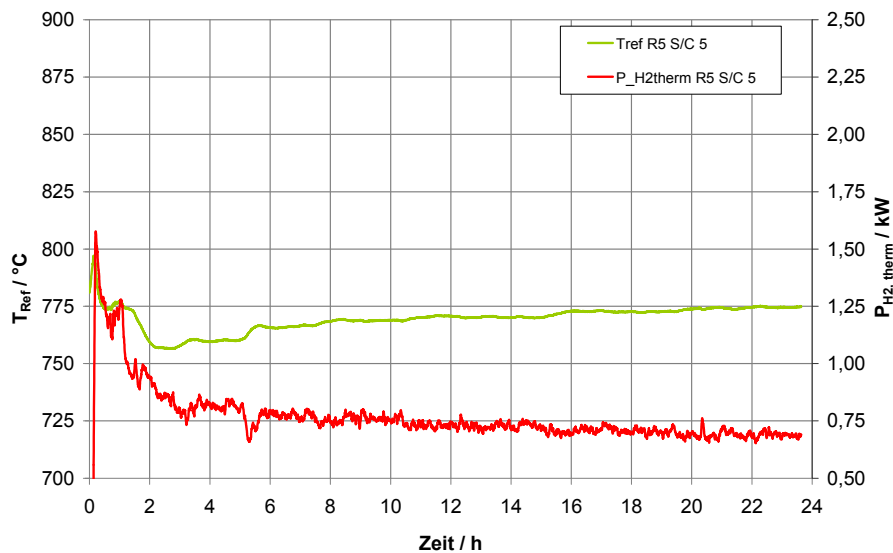
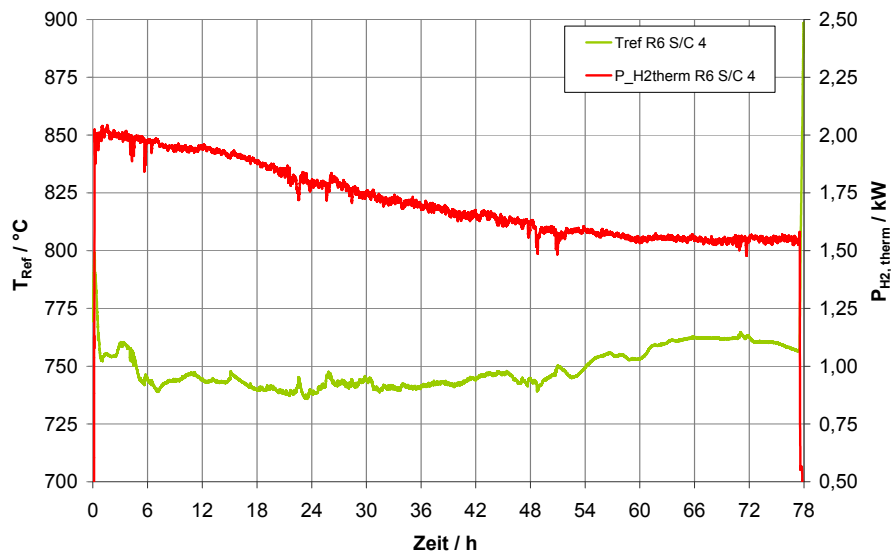


Abbildung 3-24: Degradationsuntersuchung mit Reaktor R5

Das Diagramm zeigt die Werte der thermischen Wasserstoffleistung und der Reformeraustritts-temperatur über einen Zeitraum von 23 Stunden. Der Wert der Wasserstoffleistung sinkt innerhalb der ersten sechs Betriebsstunden um etwa 750 W ab. Im weiteren Verlauf ist eine Abnahme der Wasserstoffleistung über einen Zeitraum von 17 Stunden um nur noch 100 W zu beobachten. Der Anstieg der Temperatur am Reformerausgang resultiert aus der Abnahme des Umsatzes der endothermen Reaktion.

Abbildung 3-25 zeigt das Ergebnis der Degradationsuntersuchungen mit Reaktor R6-00.



**Abbildung 3-25: Degradationsuntersuchung mit Reaktor R6**

Dabei wurden die Einstellungen für eine Last von 60 % und ein S/C-Verhältnis von vier für die Dauer von 77,5 Stunden verwendet. Die Wasserstoffleistung nimmt stetig ab, bis sie sich nach 60 Stunden auf einem Wert von ca. 1,55 kW stabilisiert. Der Wert bleibt bis zum Ende der Messung annähernd konstant. Ein Grund für die Degradation ist vermutlich die Kohlenstoffabscheidung. Da bei beiden Katalysatoren die Degradationsgeschwindigkeit mit fortschreitender Versuchsdauer abnimmt und bei R6-00 in den letzten 18 Stunden keine weitere Degradation zu beobachten ist, wird ein Sättigungseffekt bei der Kohlenstoffabscheidung vermutet.

## Rauchgasqualität

Um die Qualität der Verbrennung zu beurteilen, wurde für beide Reformer-Brennereinheiten neben dem CO-Anteil der Anteil an  $\text{NO}_x$  im Brenner-Abgas untersucht. Die Messungen erfolgten mit einem Abgasmessgerät *T350 XL* der Testo AG bei einem Luftverhältnis von 1,5 bei stationärem Betrieb. Das Brenneredukt bestand dabei aus einem synthetischem Retentat, welches im Membranbetrieb gemäß den Simulationsrechnungen zu erwarten ist. Der Reformer wurde bei Reaktor R5-00 bei 100% Last mit einem S/C-Verhältnis von 4,5 und bei Reaktor R6-00 bei 60 % Last und einem S/C-Verhältnis von vier betrieben. Tabelle 3.5 zeigt die Messergebnisse im Vergleich zu relevanten Grenzwerten.

**Tabelle 3.5: Messwerte zur Rauchgasqualität**

	CO / mg/m <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> / mg/m <sup>3</sup>
BlmSchV	80	100-150
TA Luft	50	100-150
R5 T <sub>Br</sub> = 820 °C	12	23
R6 T <sub>Br</sub> = 765 °C	9	9

Die Grenzwerte von CO und  $\text{NO}_x$  werden deutlich unterschritten, sodass beide Brennerkatalysatoren als geeignet bezeichnet werden können. In einer späteren Anwendung sind die Brennerkatalysatoren bezüglich ihrer Eignung zur Verbrennung des Kraftstoffes GtL zu untersuchen, der ggf. zum Anfahren des Reaktors in einem APU-System herangezogen werden muss.

## Fazit der Untersuchungen von Reaktor R5-00 und R6-00

Der Umsatz des Rhodium-Katalysators in Reaktor R5-00 ist im Vergleich zum Gleichgewicht in weiten Bereichen noch relativ gering, was eine höhere Katalysatorbeladung erforderlich macht. Die differenzierte Beschichtung im Brenner war erfolgreich, so dass eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Brenner ermöglicht wurde. Demgegenüber zeigte der Reaktor R6-00 ein deutlich besseres Umsatzverhalten im Reformer bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und eine geringere Kohlenstoffabscheidung bei höheren S/C-Verhältnissen. Da darüber hinaus die Degradation bei konstantem Betrieb geringer ausfiel, wurde die Katalysatorkombination der Süd-Chemie AG zur Kopplung mit der Membran ausgewählt.



### 3.6 Entwicklung, Integration und Untersuchung der Eduktkonditionierung

Bei Auslegung, Simulation und Betrieb des Membranreformers wird davon ausgegangen, dass der Druck im Reformer so eingestellt wird, dass der Heizwert des Retentats ausreicht, um durch die Reaktion mit Luft im katalytischen Brenner die Dampfreformierungsreaktion im Reformer aufrecht zu erhalten. Die im Rauchgas verbleibende Restwärme soll zur Verdampfung und Erhitzung der Reformeredukte eingesetzt werden (Abbildung 3-26).

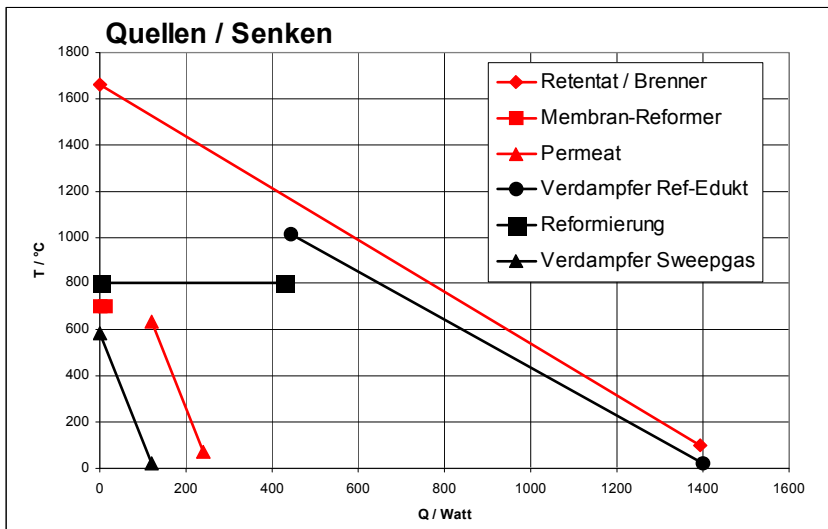
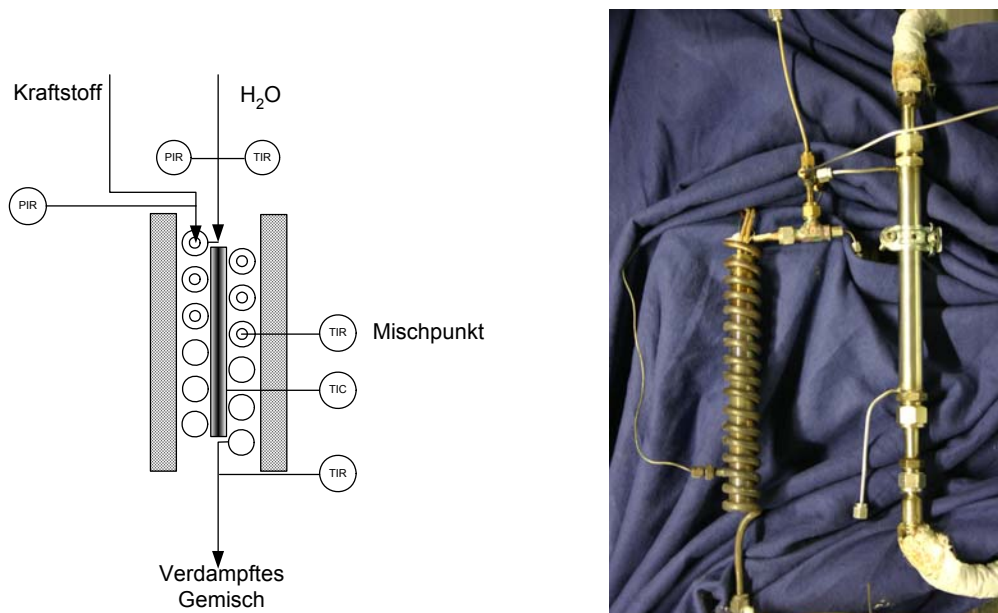


Abbildung 3-26: Simulation der Wärmequellen und -senken mit Aspen Plus®

Neben einem optimalen Wärmetransfer ist dabei eine vollständige Verdampfung und Mischung der Edukte anzustreben und Druckschwankungen so gering wie möglich zu halten. Die hohen Temperaturen in Verdampfern können zum thermischen Zerfall (thermisches Cracken) der zu verdampfenden Kohlenwasserstoffe führen. Dieser unerwünschte Prozess kann von der katalytischen Wirkung des Wandmaterials begünstigt werden. Entstehender Kohlenstoff kann sich auf dem Katalysator ablagern und die Aktivität reduzieren. Die Verdampfung von flüssigen Kohlenwasserstoffen kann in Strömungsrohren mit kleinen Durchmessern erfolgen. Kurze Verweilzeiten an Wandungen, hohe Fluidgeschwindigkeiten und Turbulenz verhindern die Abscheidung höhersiedender Komponenten. Die sanfte Erhitzung mit geringen Temperaturgradienten zwischen Kraftstoff und Verdampferwand sorgt für gleichmäßige Verdampfung. Große Wärmeübertragerflächen für die Übertragung der Verdampfungsenthalpie können durch eine Anpassung der Rohrlänge in Form einer Rohrwendel platzsparend erfolgen.

Im Vorgängerprojekt ist ein Verdampfungs- und Mischungskonzept erstellt und dieses mit einer Verdampfung im Thermoölbetrieb und einem elektrischen Überhitzer umgesetzt worden. Im Rahmen des vorliegenden Projektes ist dieses Konzept auf einen Rauchgasbetrieb übertragen worden.

Bei der Verdampfung des Kraftstoffes wird GtL in einer Kapillare geführt, die sich koaxial innerhalb eines mit dem Wasserdampf durchströmten Rohres befindet (Abbildung 3-27). Aus dem Verdampfer wird Sattdampf auf den Ringspalt geleitet und dort überhitzt.



**Abbildung 3-27: Laborsystem Verdampfer, Überhitzer und Mischer**

Der Dampf überträgt Wärme von der Wärmequelle auf den Kraftstoff in der innen liegenden Kapillare. An der Mischstelle von überhitztem Wasserdampf und dem verdampften Brennstoff wird die Mischtemperatur mit einem Thermoelement überwacht. Dieser Rohr-in-Rohr-Wärmeübertrager wurde im Laborsystem um eine Heizpatrone geführt, sodass eine Rohrwendel entsteht. Im integrierten System wurde die Rohrwendel von Rauchgas aus dem Brenner umströmt (Abbildung 3-29). Die Wasserverdampfung für den Reformer erfolgt zunächst separat durch rauchgasdurchströmte Kapillarverdampfer, die in drei verschiedenen Längen bzw. Wärmeübertragungsflächen getestet wurden (Abbildung 3-28). Im integrierten System erfolgt die Temperaturregelung über die Rauchgasmenge durch Ventile im kalten Bereich. Optional wurde eine Vorwärmung des Kraftstoffes mit einer Kapillarrohrwendel am äußeren Gehäuse des Verdampfers realisiert. Eine zufriedenstellende Verdampfung und Überhitzung der Edukte mit geringen Druckschwankungen konnte am System mit Reaktor R3-00 realisiert werden. Darüber hinaus wurde ein Wärmeübertrager konstruiert und getestet, der die Verdampfung und Überhitzung in einem Gehäuse kombiniert (Abbildung 3-30). In der ersten Version traten zunächst hohe Druckverluste auf, die aus einem thermischen Verzug resultierten, aber durch das Einbringen von Abstandshaltern beseitigt werden konnten.

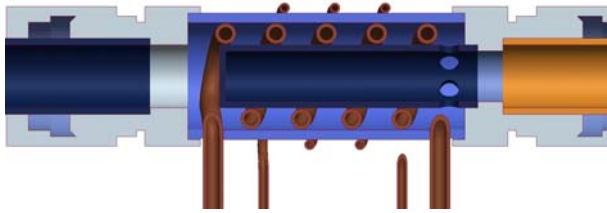


Abbildung 3-28: Rauchgas-Verdampfer

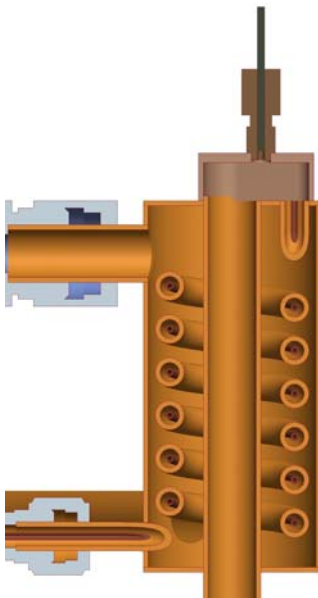


Abbildung 3-29: Rauchgas-Überhitzer

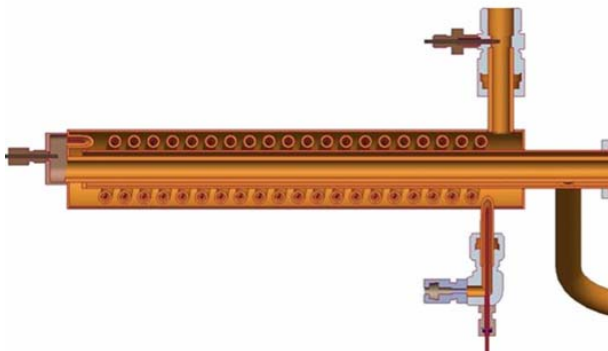
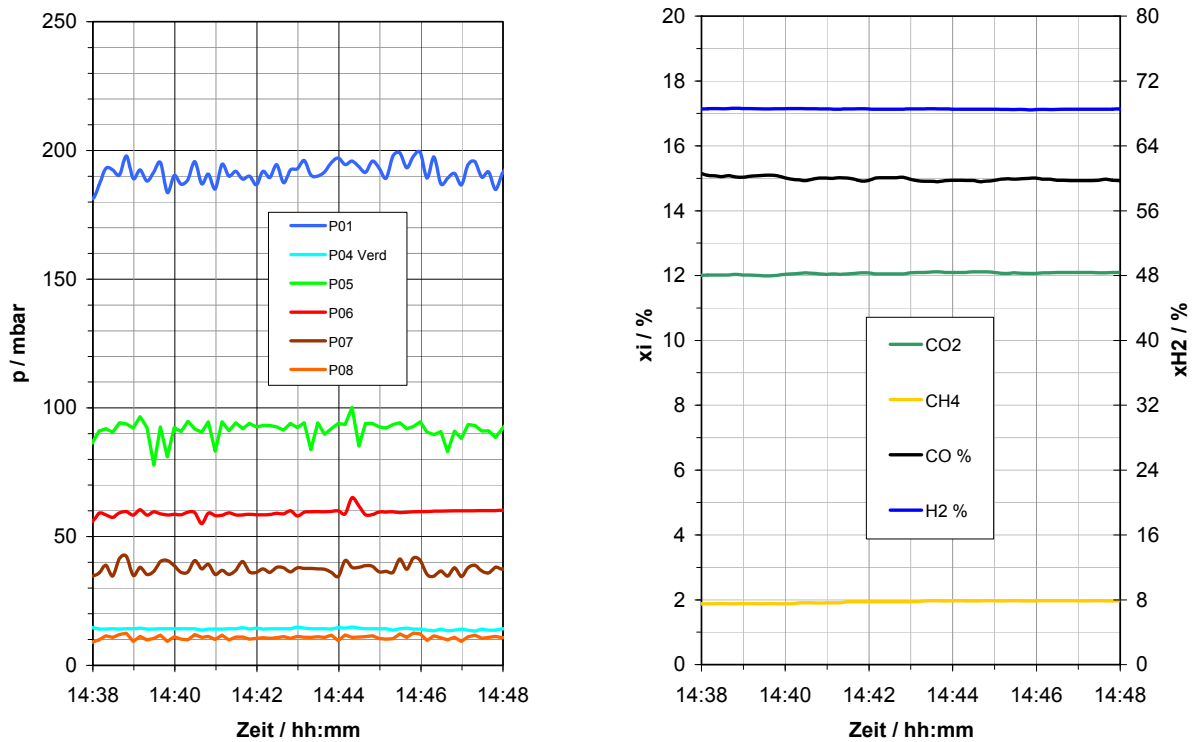


Abbildung 3-30: Kombinierte Verdampfung und Überhitzung mit Rauchgas

Auch hier wurden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Die Konditionierungssysteme wurden mit dem Reaktor R3-00 kombiniert und vermessen (Abbildung 3-31).



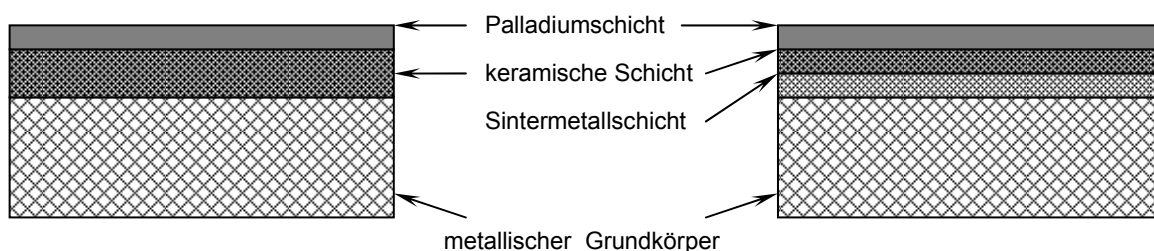
**Abbildung 3-31: Druck und Konzentrationsverlauf beim Einsatz des kombinierten Wärmeübertragers**

Die in den Untersuchungen auftretenden Druckschwankungen sind als unkritisch zu werten und die konstanten Konzentrationsverläufe weisen auf eine vollständige Mischung der verdampften Edukte und ausreichende Wärmeübertragungseigenschaften hin. Die Restwärme der Rauchgase wird im Anschluss an die Eduktkonditionierung zur Vorwärmung der Brennerluft genutzt.

### 3.7 Herstellung der Membran

Zum Abtrennen des Wasserstoffs aus den Reformatgasprodukten im kompakten Reformer-Brenner-System wurden für das Projekt die Möglichkeiten der Herstellung einer Palladium-Kompositmembran untersucht. Das Komposit muss hinsichtlich der Trenneigenschaften und verwendeten Stoffe thermisch stabil sein, d.h. den Bedingungen wie schneller Aufheizgeschwindigkeit und hoher Betriebstemperatur widerstehen. Auf Basis der Forschungsarbeiten zur Membranherstellung des Antragstellers in der Forschungsstelle KIT [1]-[3], wurde ein poröses metallisches Trägermaterial für die Herstellung des Komposits ausgewählt. Da die Membran bei hohen Temperaturen (über 500°C) im Reformer-Brenner-System betrieben wird, ist zusätzlich eine intermetallische Diffusionssperrschicht zwischen dem metallischen Träger und der Palladiummembran erforderlich. Diese Schicht soll die Bildung einer metallischen Mischphase an der Kontaktfläche zwischen dem Trägermetall und Palladium hemmen, so dass für den Wasserstofffluss durch die Membran kein erhöhter Transportwiderstand entsteht.

Als Membranaufbau wurde deshalb ein poröser metallischer Träger mit einer intermetallischen Diffusionssperrschicht aus porösem keramischem Material und einer dünnen, aber dichten trennaktiven Palladiumschicht konzipiert. Abbildung 3.1 zeigt die zwei verwendeten unterschiedlichen Konzepte zum Aufbau, welche sich bezüglich der Dicke der keramischen Schicht und des verwendeten Metallträgers unterscheiden. Besteht der metallische Träger nur aus einem metallischem Grundkörper, sind die Poren sehr groß und müssen ggf. über eine dickere feinporöse Keramikschicht als Grundlage für die Palladiumschicht ausgeglichen werden (Abbildung 3-32 links). Im zweiten Ansatz befindet sich zwischen dem porösen Grundkörper und der keramischen Schicht noch eine Sintermetallschicht aus feinem Pulver. Dadurch kann die Oberfläche geglättet werden, so dass hier eine dünnere keramische Schicht ausreichend sein kann.



**Abbildung 3-32: Die zwei verwendeten Konzepte zum Aufbau der Membrankomposite**

Als Membrangeometrie wurde ein Rohr gewählt, da sich diese Baumform am Besten in die Reformergeometrie integrieren lässt. Die intermetallische Diffusionssperre und die Palladiumschicht wurden außen auf das Trägerrohr aufgebracht, so dass die aktive Pd-Schicht vor Übertemperaturen und Abrieb geschützt werden kann. Palladium wird direkt mit dem Spülgas Wasserdampf ge-

kühlt (Schutz vor Wärmestrahlung aus dem Brenner in der Reaktormitte) und ist nicht in Kontakt zum Reformerkatalysator, der als Schaum anliegend an die Innenseite des Membranträgermaterials eingebracht ist.

Die Membranpräparation erfolgt prinzipiell in drei Schritten:

- 1) Herstellung der Träger aus Sintermetall in Rohrgeometrie, ggf. mit der optionalen feinporösen Schicht auf der Rohraußenseite.
- 2) Aufbringen einer möglichst gut haftenden, porösen keramischen Diffusionssperrschicht auf der Außenseite des Trägerrohrs.
- 3) Beschichtung der Diffusionssperrschicht mit einer möglichst dünnen defektfreien Palladiumschicht.

### 3.7.1 Herstellung der Trägerrohre

Die Trägerrohre wurden von der Fa. *GKN Sinter Metals* aus den Werkstoffpulver 1,4841 (310L) mit 100-200 µm Partikelgrößenverteilung isostatisch in Rohrform mit 80 mm Durchmesser, ca. 3 mm Wandstärke und 150 mm Länge gepresst. Nach dem Pressen wurden die Trägerrohre mit einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Grundwerkstoffs gesintert.

Optional wurde eine Schicht aus metallischem Pulver mit feineren Partikeln (Partikelgrößenverteilung: 68 Gew.-% unterhalb 5 µm Partikeldurchmesser) mittels Nasspulversprühen aufgetragen. Anschließend wurden die Trägerrohre erneut gesintert. Bei der Sinterung ist darauf zu achten, dass die Partikel an den Sinterhälsen nicht zu stark an Chrom verarmen, was zu einer stark reduzierten Korrosionsbeständigkeit führen kann.

Im Anschluss wurden dichte Rohrstücke beidseitig an das Sintermetallrohr angeschweißt, um zu einem späteren Zeitpunkt eine Abdichtung im Reaktorsystem zu ermöglichen. Sowohl die keramische Schicht als auch die Palladiumschicht müssen sich folglich nicht nur auf dem porösen Trägermaterial befinden, sondern auch geringfügig über die Anschweißstellen hinaus gezogen werden.

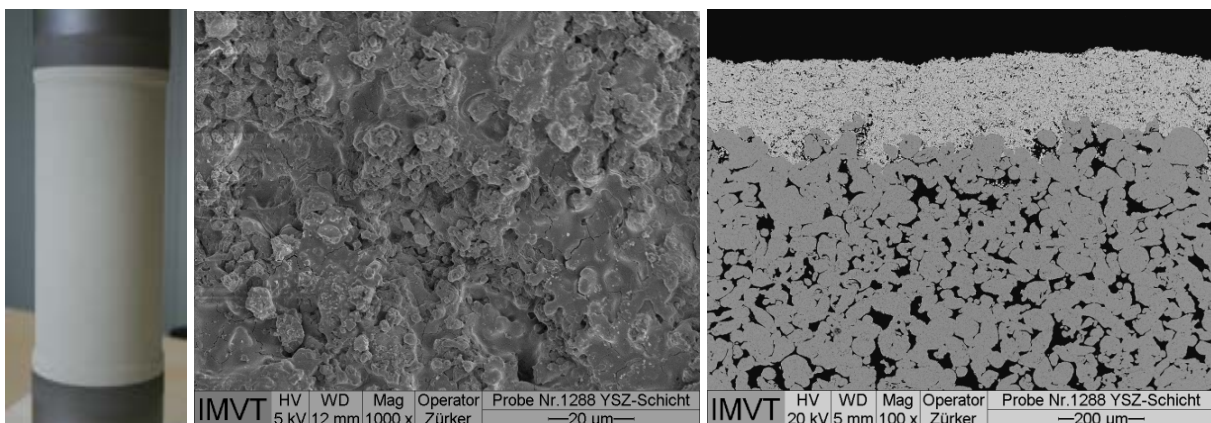
Im Projektzeitraum lieferte die Firma *GKN Sinter Metals* Rohrstücke für Testuntersuchungen ohne angeschweißte Rohrstücke sowie Rohre mit Anschweißenden als vorhabenbezogene Sachleistung der Wirtschaft. Die Rohrproben trugen entsprechend der Materialkörnung die Bezeichnung R0.5, R0.1 und R3 (Zahlenwert in Mikrometer). Beschichtet wurden nur die Rohre aus feinerem Material (R0.5 bzw. R0.1), da bei den Proben aus groben Edelstahlpartikeln Rostflecken aufgetreten waren.

### 3.7.2 Aufbringen einer porösen keramischen Zwischenschicht

Für die Erzeugung der porösen Diffusionssperrschichten wurden zwei verschiedene Verfahren erprobt: atmosphärische Plasmaspritzen (APS) und Naßpulverspritzen (Wet Powder Spraying, WPS). Ziel ist das Aufbringen einer gut haftenden und deckenden keramischen Schicht, welche eine Porengröße kleiner als 3 µm aufweist und gleichzeitig ausreichend gasdurchlässig ist bzw. eine große Porosität besitzt.

Für die APS Beschichtung wurde Yttrium-Stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> (YSZ) verwendet. Das Grundmaterial ZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für den Spritzprozess wurde geschmolzen und aufgemahlen. Das YSZ als Zwischenschicht wurde im Rahmen des Projekts am *ATZ Entwicklungszentrum* als beantragte und bewilligte Dienstleistungen Dritter gefertigt.

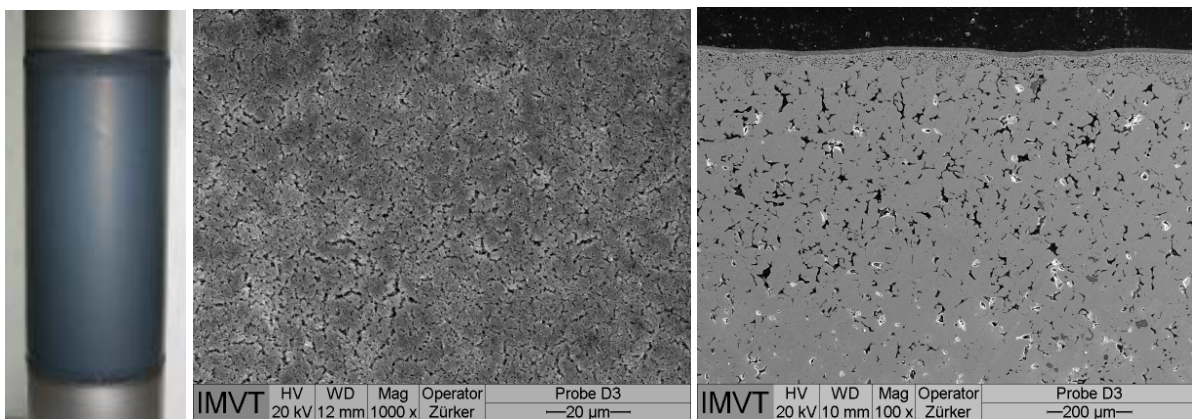
Die Gasdurchlässigkeit sowie die maximale Porengröße der porösen Schicht aus YSZ sind von der Schichtdicke abhängig. Insofern lieferte *ATZ* zuerst kleine Rohrabschnitte (80 mm Durchmesser, 70 mm Länge) mit verschiedenen YSZ Schichtdicken. Die Rohrabschnitte wurden am KIT hinsichtlich der N<sub>2</sub>-Permeanz und der maximalen Porendurchmesser untersucht. Rasterelektronenmikroskopie (REM) diente als zusätzliche Informationsquelle für den Zustand der Proben (Querschliff und Oberfläche). Aus der Vielzahl der Proben wurde für die weitere Beschichtung mit Palladium eine YSZ-Schichtdicke von 80-100 µm ausgewählt, die einen maximalen Porendurchmesser von etwa 3,5 µm aufweist und dabei noch eine ausreichend hohe N<sub>2</sub>-Permeanz von  $3,2 \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>sPa besitzt. Um eine möglichst glatte Oberfläche für die weitere Palladiumbeschichtung erzeugen zu können, wurde im Laufe des Projektes noch eine Nachbehandlung der YSZ-Schicht eingeführt. Die Glättung erfolgte dabei mechanisch. Abbildung 3-33 zeigt die geschliffenen Trägerrohre mit angeschweißten Rohrenden inklusive der YSZ-Schicht sowie die REM-Aufnahme der Oberfläche und des Querschliffs.



**Abbildung 3-33:** Plasmagespritzte (APS) YSZ-Zwischenschicht auf einem porösem Trägerrohr aus 1.4841. Von links: Bild der angelieferten Probe, REM-Aufnahme von der Oberfläche der YSZ-Schicht, Querschliff durch die YSZ-Schicht und das feinporige Sintermetall.

Für die WPS Beschichtung wurde  $\text{TiO}_2$  als Basismaterial eingesetzt. Dieses Verfahren wurde im Projektverlauf nur noch in Verbindung mit Trägerrohren mit einer zusätzlichen Sinterschicht aus feinem metallischem Pulver verwendet, da die  $\text{TiO}_2$ -Schicht bei den erforderlichen Schichtdicken ohne metallische Zwischenschicht nicht gut haftete. Im Verfahren werden die Trägerrohre erst mit  $\text{TiO}_2$ -Schlicker bespritzt und anschließend gesintert. Die WPS Beschichtung sowie Sinterung wurde bei *GKN Sinter Metals* im Rahmen der vorhabenbezogenen Dienstleistungen durchgeführt.

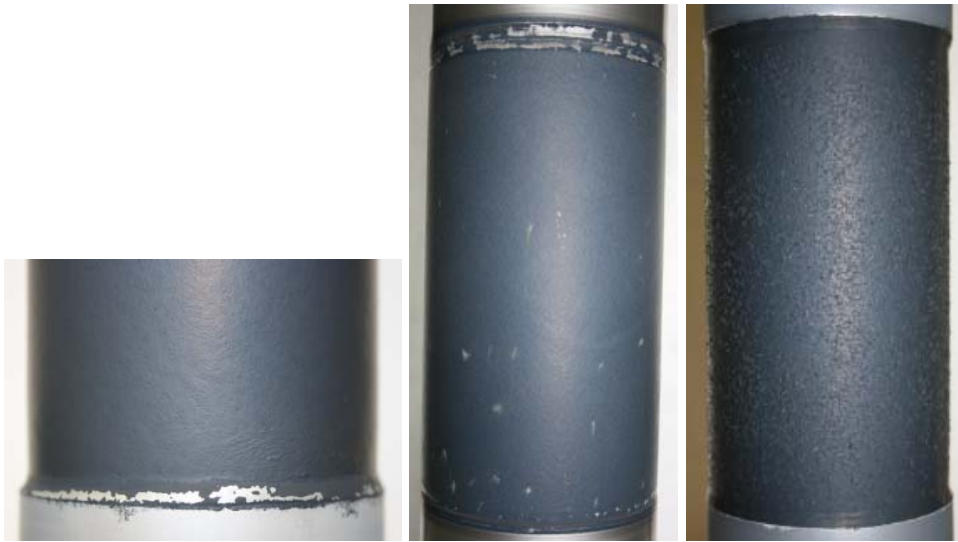
Die Proben mit Titandioxidschicht wiesen alle eine höhere Porosität bei deutlich kleineren Poren (nicht größer als  $3\ \mu\text{m}$ ) und eine glattere Oberfläche auf, was die Erzeugung einer möglichst dünnen Palladiumschicht befördert. Außerdem ist die  $\text{N}_2$ -Permeanz mit  $1,58 \pm 0,16 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/m}^2\text{sPa}$  kaum geringer als beim unbeschichteten Träger. Abbildung 3-34 zeigt ein mit  $\text{TiO}_2$  beschichtetes Trägerrohr inklusive angeschweißter Rohrenden sowie eine Rastelektronenmikroskop-Aufnahme der porösen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und einen Querschliff durch die Trägerschichten.



**Abbildung 3-34: Naßpulvergespritzte (WPS)  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht auf porösem Trägerrohr aus 1,4841. Von links: Bild der angelieferten Probe, REM-Aufnahme von der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Schicht, Querschliff durch  $\text{TiO}_2$ -Schicht, Sintermetallpulver und das feinporigen Sintermetall.**

Trotz dieser Vorteile konnten nicht alle derart hergestellte Trägerrohre mit Palladium beschichtet werden. Besonders kritisch war in diesem Zusammenhang die bereits erwähnte schlechte Haftung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Die keramische Schicht platzte häufig an den Schweißnähten zwischen den porösen Trägerrohr und den Rohrstützen ab, denn dort ist der Untergrund sehr glatt. In einigen Fällen wurde auch ein Abplatzen der Schicht auf dem porösen Trägerrohr bei der Reinigung der angelieferten Proben im Ultraschallbad beobachtet. Die Reinigung wurde im Vorfeld der Palladiumbeschichtung als notwendig eingestuft. Eine  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke über  $10\ \mu\text{m}$  führte generell zu Abplatzungen der  $\text{TiO}_2$ -Keramik. Diese trat dann schon bei geringer thermischer Belastung auf. In der Abbildung 3-35 sind die durch Abplatzung der keramischen Schicht entstehenden Defekte dargestellt.





**Abbildung 3-35:** Oberflächendefekte auf dem Trägerrohr mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht. Von links: Abplatzung der keramischen Schicht an der Schweißnaht, Abplatzung der TiO<sub>2</sub>-Schicht nach der Reinigung im Ultraschallbad, Abplatzung nach dem Trocknungsvorgang bei 150°C.

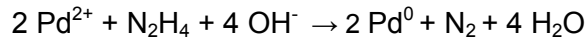
### 3.7.3 Beschichtung mit Palladium

Die Herstellung der Palladiumschicht auf dem Trägerrohr wurde auf Basis der stromlosen Abscheidung (Electroless Plating - ELP) von Palladium durchgeführt. Für dieses Verfahren gibt es mehrere Literaturstellen [1]-[7] als Anhaltspunkt. Die dort angegebenen Bedingungen wurden im Projektverlauf im Hinblick auf die zu beschichtenden keramischen Barrierschichten optimiert.

Nach den Permeanzmessungen und der Bestimmung der maximalen Porengröße (nach dem „bubble-point“-Verfahren) wurden die Proben in drei Schritten gereinigt. Erst wurde aus den Proben oberflächlich vorhandene Fettspuren mit Aceton ausgespült. Dann wurden die Acetonreste in den Poren durch Nachspülen mit destilliertem Wasser entfernt. Schließlich wurden die Proben mit Ethanol von Wasserrückständen befreit. Nach der Reinigung wurden die Proben aktiviert. Um eine gute Haftung der Pd-Metallschicht nach dem ELP-Verfahren auf dem porösen Träger zu ermöglichen, werden Palladiumkeime auf der Substratoberfläche abgeschieden. Die Trägerrohre wurden dazu gleichmäßig mit einer Lösung von Palladiumacetat in Aceton (1 mg Pd-Acetat/1 cm<sup>2</sup> Membran) beträufelt. Während des Auftrags auf die Oberfläche verdunstet das Aceton und auf den Proben bleiben Pd-Acetat Keime zurück. Nach der thermischen Behandlung bei 250 °C wird das Pd-Acetat vollständig in metallisches Palladium umgesetzt und bildet die notwendigen Pd-Keime. Diese Aktivierungsmethode erzeugte feinere Palladiumkeime und führte anschließend zu einer besser haftenden Pd-Schicht als die in der Literatur [1]-[4] beschriebene Aktivierung mittels Zinnchlorid und Palladiumchlorid. Ferner verblieben keine Zinnreste in der Pd-Schicht.

Die durchgeführte stromlose Abscheidung von Palladium basiert auf einer autokatalytischen Redoxreaktion. Die verwendete ammoniakalische Lösung von Palladiumchlorid enthält aktive Kom-

plexe von Tetra-amin-palladium(II)-chlorid, welche mit Hydrazin zu metallischem Palladium reduziert werden können. Dabei wird das Hydrazin zu Stickstoff oxidiert:



Die benötigte Pd-Lösung setzte sich wie folgt zusammen (für 1 L Lösung):

4 g PdCl<sub>2</sub> + 267 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (25%ig) + 40 g Na<sub>2</sub>-EDTA + destilliertes H<sub>2</sub>O (Rest).

Abbildung 3-36 zeigt die am KIT konzipierte und hergestellte Apparatur zur stromlosen Abscheidung (ELP) von Palladium auf der Außenseite des Trägerrohrs.



**Abbildung 3-36:** Apparatur aus Teflon zur Außenbeschichtung der Trägerrohre durch ELP und eine Trägermembran mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht montiert an einem Motor mit Exzenter.

Die Beschichtung der Trägerrohre wurde in einem hohen zylindrischen Behälter aus Teflon bzw. aus Plexiglas durchgeführt. Das Membranrohr wurde zwischen zwei runde dicke Scheiben aus Teflon gespannt und an einen Motor mit Exzenter gehängt. Danach wurde die Probe im Teflonreaktor in ca. 1000 ml Palladium-Lösung getaucht. Das Trägerrohr wurde während des Beschichtungsvorgangs durch den Exzenter vertikal bewegt. Außerdem wurde die Beschichtungslösung durch von unten in den Reaktor eingedüsten Stickstoff durchgemischt. Eine gleichmäßige Mischung des Beschichtungsbades soll auch die sich durch die Reaktion bildenden Stickstoffblasen von Membranoberfläche entfernen und so Defektbildung in der Pd-Schicht verhindern.

Das Reduktionsmittel Hydrazin darf für gleichmäßiges Schichtwachstum nicht zu konzentriert vorliegen, weshalb jede halbe Stunde zu der Palladium-Lösung nur eine kleine Menge Hydrazin-Lösung (0,2 M) zugegeben wurde. Während eines Beschichtungszyklus wurde insgesamt achtmal

Hydrazin-Lösung zugegeben. Nach der letzten Hydrazin-Zugabe verblieb das Rohr für weitere 2 Stunden unter ständiger Bewegung im Beschichtungsbad. Abschließend wurde die Probe mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und über Nacht bei 150 °C im Ofen getrocknet.

Pro Beschichtungszyklus wurde eine ca. 2 µm dicke Palladiumschicht auf dem Trägermaterial abgeschieden. Die Beschichtungsprozedur wurde solange wiederholt, bis die Palladiumschicht gegenüber Stickstoff ausreichend dicht war. Es wurden Pd-Schichtdicken von ca. 10 bis ca. 30 µm realisiert. Die erzeugte Pd-Schicht besitzt unabhängig von Material der Diffusionssperrschichten eine graue Farbe (siehe Abbildung 3-37).



**Abbildung 3-37:** Die Trägerrohre mit Pd-Schicht: YSZ-Schicht (Probenbezeichnung 1603) links, TiO<sub>2</sub>-Schicht (Probenbezeichnung D1) rechts.

Im Projektzeitraum wurden fünf Membranrohre (Probenbezeichnungen 1319, 1320, 1538, 1603 und 1604) mit angeschweißten Rohrenden, YSZ-Zwischenschicht und einer Pd-Schicht von 24,8 bis 30 µm Dicke sowie fünf Membranrohre (Probenbezeichnungen B2, C1, C2, D1 und D2) mit angeschweißten Rohrenden, TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht und mit Palladium in einer Dicke von 8,3 – 14,9 µm beschichtet. Grundsätzlich lieferte die durch ELP erzeugte Palladiumschicht gute Schichtqualitäten. Die für eine dichte Pd-Schicht notwendige Dicke war stark von der Qualität der Substratoberfläche abhängig. Durch APS aufgetragene YSZ-Schichten wiesen sehr große Rauheit der Oberfläche auf, weshalb die Pd-Membran auf dieser Zwischenschicht fast doppelt so dick sein musste, als die Membran auf TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht.

Alle mit Palladium versehenen Trägerrohre wurden durch Messung des Bubble-Points in Ethanol und mittels eines Druckabfalltests geprüft. In Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Permeanzmessung an den Trägerrohren (Fertigung nur bis zur keramischen Zwischenschicht = „ohne Pd-Schicht“) und den mit Palladium beschichteten Trägerrohren dargestellt.

**Tabelle 3.6: N<sub>2</sub>-Permeanzen der Membranen mit unterschiedlichen Zwischenschichten und Palladiumschichtdicken im Vergleich.**

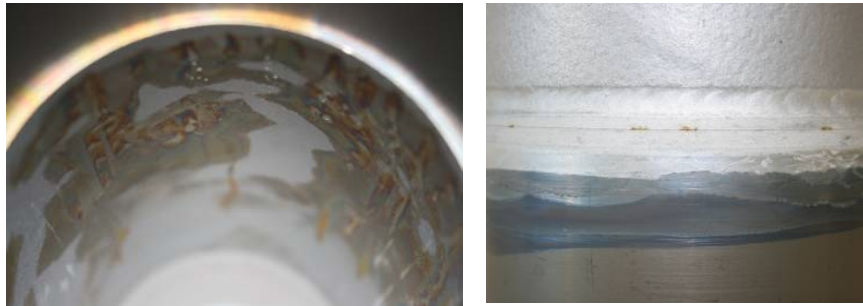
Membran	Pd-Schichtdicke [µm]	N <sub>2</sub> -Permeanz [mol/m <sup>2</sup> sPa]	
		ohne Pd-Schicht	mit Pd-Schicht
1319	29,0	3,10·10 <sup>-06</sup>	1,24·10 <sup>-08</sup>
1320	30,0	8,23·10 <sup>-06</sup>	2,00·10 <sup>-08</sup>
1538	24,8	3,23·10 <sup>-06</sup>	7,62·10 <sup>-10</sup>
1603	27,4	2,74·10 <sup>-06</sup>	1,29·10 <sup>-09</sup>
1604	25,3	2,42·10 <sup>-06</sup>	1,60·10 <sup>-09</sup>
B2	8,3	2,38·10 <sup>-05</sup>	1,61·10 <sup>-09</sup>
C1	14,8	1,85·10 <sup>-05</sup>	4,29·10 <sup>-09</sup>
C2	13,0	1,74·10 <sup>-05</sup>	2,17·10 <sup>-09</sup>
D1	14,4	1,47·10 <sup>-05</sup>	3,33·10 <sup>-09</sup>
D2	14,9	1,54·10 <sup>-05</sup>	2,39·10 <sup>-09</sup>

Von zehn hergestellten Palladiummembranen haben acht ausreichende Dichtigkeit gegen Stickstoff erreicht. Zwei Membranen mit YSZ-Zwischenschicht (1319, 1320) verblieben trotz Palladiumschichtdicken von 30 µm undicht gegen N<sub>2</sub>. Aufgrund der relativ hohen Pd-Membrandicken wurden diese beiden Membranrohre nicht weiter beschichtet, sondern wurden anderweitig nachbehandelt um die Stickstoffdurchlässigkeit zu verringern. Die Pd-Membran 1320 wurde zur Forschungsstelle RWTH Aachen geschickt, um sie dort im Ofen unter Wasserstoff bis 700°C aufzuheizen und danach wieder abzukühlen. Die Vermutung war, dass durch die Reduktion sich einige der Poren schließen würden. Bei dem Pd-Membranrohr 1319 wurde ein „sanftes“ Strahlen mit Glasperlen am *ATZ Entwicklungszentrum* durchgeführt. Hierdurch sollten ebenfalls Poren verschlossen und die Stickstoffpermeanz der Membran verringert werden. Leider haben beide Verfahren nicht die gewünschten Ergebnisse geliefert.

Anhand des Bubble-Point-Tests mit Ethanol wurde festgestellt, dass manche Pd-Membranen nicht defektfrei mit Palladium beschichtet werden konnten. Es gab immer diskrete Stellen, an denen Stickstoff durchtrat. Diese befanden sich vor allem auf der Schweißnaht, wo kleine Rostflecken zu sehen waren.

Die Rostflecken (unsichtbar auf dem Trägerrohr) bildeten sich erst nach der Beschichtung mit Palladium. Sie waren an der Pd-Membran sowie an der Oberfläche im Innenraum des Membranrohrs zu erkennen (Abbildung 3-38). Diese Rostflecken erzeugen Defekte in der Membranenschicht

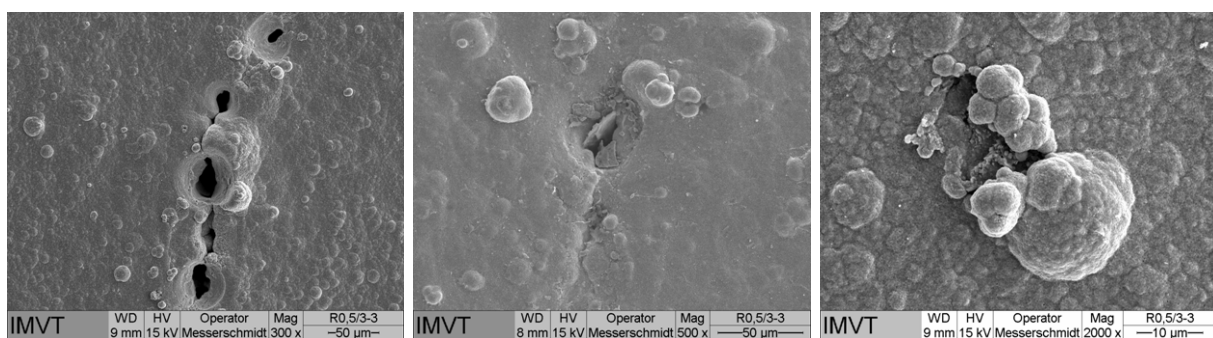
durch mechanische Spannungen (Volumenzunahme durch Rostbildung). Es besteht begründeter Verdacht, dass bei der Wolfram-Inert-Gas-Schweißung (WIG) die Inertisierung nicht ausgereicht hat um die Metallphasen zu stabilisieren. Die in der Wärmeeinflusszone (WEZ) auftretenden Rostflecke entstanden durch Korrosion in der Beschichtungslösung.



**Abbildung 3-38:** Links: Rostflecken im Innenraum des Membranrohrs (B2), Rechts: Rostdurchtritt an der Schweißnaht im Außenbereich der Palladiummembran (B2).

Ein Homogenisierungsglühen im Vakuum oberhalb von 1000°C könnte nach dem WIG-Schweißen hilfreich sein, konnte aber im Projektzeitraum aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

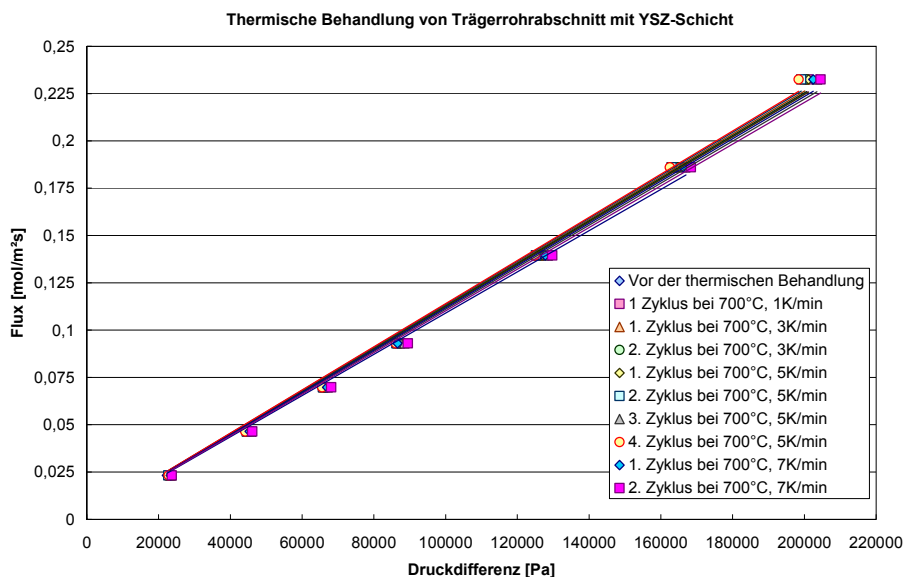
Weitere beobachtete Defekte der Palladiummembranen sind auf die Defekte in der keramischen Schicht zurückzuführen. Bei genauem Studium der Pd-Membranoberfläche im Rasterelektronenmikroskop wurden an den gegen Stickstoff undichten Stellen drei verschiedene Defektarten gefunden. Zur ersten Defektart gehören Brüche in der keramischen Schicht, welche sich auf der Oberfläche leicht finden lassen. Die Brüche wurden häufig in Zusammenhang mit der Sintermetallschicht beobachtet. Zur zweiten Defektart zählen Fremdkörper in der keramischen Schicht. Die dritte und am meisten beobachtete Fehlerart sind sehr grobe keramische Partikel aus den Nasspulverspritzern. Alle Defektarten sind in Abbildung 3-39 dargestellt.



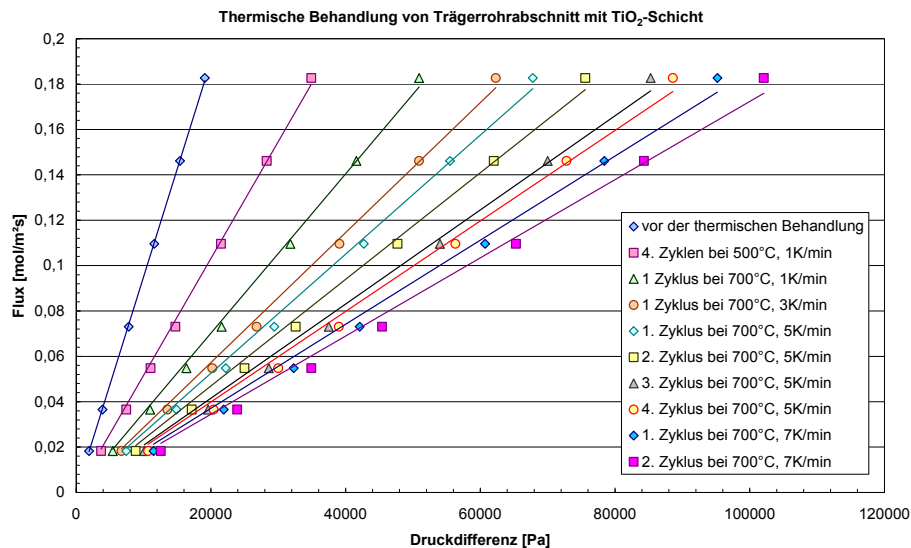
**Abbildung 3-39:** Die beobachteten Arten von Defektstellen an der Pd-Membranoberfläche. Von links nach rechts: Bruch in der keramischen Schicht, Fremdkörper in der Zwischenschicht, große keramische Partikel in der Zwischenschicht.

### 3.7.4 Untersuchung der thermozyklischen Belastbarkeit der Membranen

Thermozyklische Untersuchungen an den Membranen wurden anhand von Trägerrohrabschnitten aus feineren Edelstahlpulvern mit keramischer Schicht durchgeführt. Die Trägerrohrabschnitte mit YSZ-Zwischenschicht wurden insgesamt 9 Mal in Luft auf bis zu 700°C mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (1 bis 7 K/min) aufgeheizt und nach jeweils 10 Stunden wieder mit gleicher Geschwindigkeit abgekühlt. Die Trägerrohrabschnitte mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht wurden 4 Mal in Luft auf bis zu 500°C und 8 Mal auf bis zu 700°C mit verschiedener Geschwindigkeit (1 bis 7 K/min) aufgeheizt und nach 10 Stunden wieder mit gleicher Geschwindigkeit abgekühlt. Zwischen den einzelnen thermischen Zyklen wurde bei den Trägerrohren die maximale Porengröße durch den Ethanoltest bestimmt und die N<sub>2</sub>-Permeanz gemessen. Der Flux durch die Träger mit YSZ-Schicht bzw. TiO<sub>2</sub>-Schicht ist als Funktion der Druckdifferenz in Abbildung 3-40 bzw. Abbildung 3-41 dargestellt.



**Abbildung 3-40:** Stickstoffpermeanzen eines Trägerrohrabschnitts mit keramischer Zwischenschicht aus YSZ, vor und nach der jeweiligen thermozyklischen Behandlung.



**Abbildung 3-41: Stickstoffpermeanzen eines Trägerrohrabschnittes mit keramischer Zwischenschicht aus  $\text{TiO}_2$ , vor und nach der jeweiligen thermozyklischen Behandlung.**

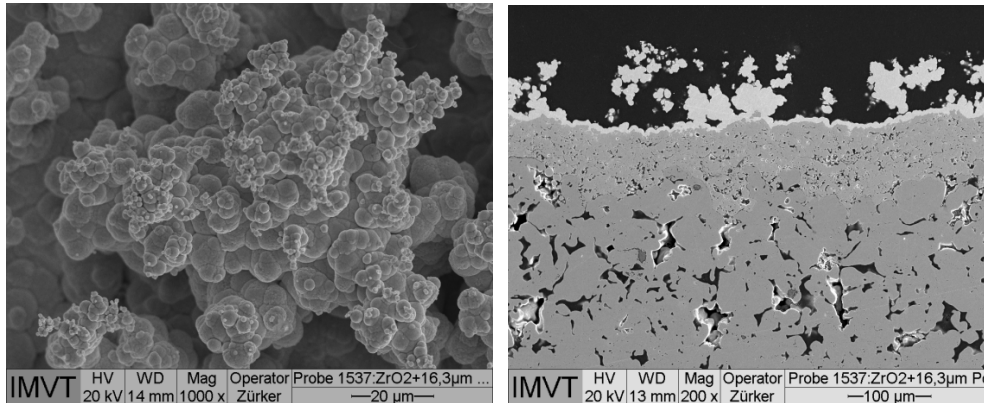
Beim Ethanoltest wurde festgestellt, dass die thermische Behandlung bei beiden getesteten Trägermaterialien die maximale Porengröße nicht beeinflusst. Die thermozyklische Belastung im Fall der Rohrabschnitte mit keramischer YSZ-Schicht hat fast keinen Einfluss auf die  $\text{N}_2$ -Permeanzen. Nach 9 Zyklen betrug die Abweichung nicht mehr als 10%. Im Gegensatz hierzu wurde bei den Rohrabschnitten mit  $\text{TiO}_2$ -Schicht beobachtet, dass mit jeder thermischen Behandlung in Luftatmosphäre die  $\text{N}_2$ -Permeanz kleiner wurde. Nach zwölf thermischen Zyklen sank sie sogar um den Faktor 10 ab. Ursache hierfür kann die Anfälligkeit von Titandioxid zur Bildung von Magneli-Phasen sein, was eine geringere thermische Stabilität der  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht und eine Abnahme der Durchlässigkeit bei hohen Temperaturen durch Verdichtung zur Folge hat. Am Ende der Zyklen wurden mit  $\text{TiO}_2$  nur noch Permeanzen in der Größenordnung wie bei den Rohren mit YSZ-Schicht erreicht. Die Rohrabschnitte mit  $\text{TiO}_2$ -Schicht änderten ihre Farbe nach der thermischen Behandlung von Dunkelblau zu Gelb. Es besteht somit zumindest in der Testatmosphäre Luft kein langfristiger Permeanzvorteil durch Verwendung von  $\text{TiO}_2$  als Diffusionsbarriere. Ein Test unter inerter bzw. Wasserstoffatmosphäre war aus Gründen der großen Proben in keinem der a IMV vorhandenen Öfen möglich.

### 3.7.5 Strukturelle Charakterisierung der Kompositmembranen

Die Charakterisierung der Kompositmembranen erfolgte in der Forschungsstelle KIT visuell, anhand von lichtmikroskopischen Untersuchungen, REM-Bildern und EDX-Messungen sowie durch Bubble-Point- und  $\text{N}_2$ -Permeanzmessungen. Letztere Verfahren wurden insbesondere auch in den vorangegangenen Kapiteln zur Optimierung der Diffusionssperrschicht und der Träger mit unterschiedlichen Materialien angewandt. Die Diffusionssperrschicht soll auf der einen Seite eine ausreichende Porosität für den Gastransport an die Membran gewährleisten und auf der anderen Sei-

te maximale Porendurchmesser von 3  $\mu\text{m}$  aufweisen, damit diese noch leicht von einer dünnen Palladiumschicht überdeckt werden kann.

Das Endprodukt, also die Palladiumkompositmembranen, wurden vorrangig im Lichtmikroskop und mittels Rastelektronenmikroskop untersucht und charakterisiert. Abbildung 3-42 zeigt die REM-Bilder einer Palladiummembran, die durch ELP auf ein Trägerrohr mit YSZ-Zwischenschicht aufgebracht wurde.

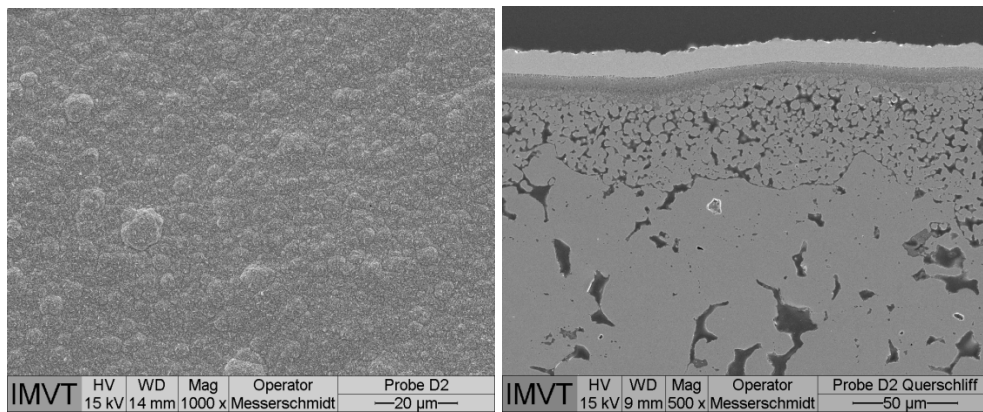


**Abbildung 3-42: Palladiummembran auf einer YSZ-Zwischenschicht mit porösem Trägerrohr aus 1.4841 beschichtet in der Teflon-Apparatur. Von links: REM-Aufnahme von der Palladiumoberfläche, Querschliff durch die Palladiumschicht, YSZ-Schicht und das Sintermetall.**

Anhand der REM-Aufnahme der Oberfläche sowie des Querschliffs ist deutlich zu erkennen, dass auf der porösen YSZ-Schicht eine sehr raue Pd-Schicht wächst. Die Bildung großer Pd-Körner nimmt mit zunehmendem Schichtwachstum zu. Die Rauigkeit der Pd-Oberfläche nimmt zwar mit zunehmender Palladiumschicht ab, die Schicht wächst jedoch in den folgenden Beschichtungsgängen nur noch inhomogen. So können in der Pd-Schicht prinzipiell eingeschlossene Poren entstehen, welche bei höheren Temperaturen die Langzeitstabilität negativ beeinflussen können. Trotz dieses inhomogenen Wachstums der Pd-Schicht haftet Palladium an diesem Trägermaterial sehr gut und deckt die keramische Schicht so ab, dass eine  $\text{H}_2$ -Abtrennung mit der Membran ermöglicht wird. Die beobachtete Rauigkeit der Pd-Schicht auf diesem Trägermaterial wurde in unseren vorherigen Arbeiten [1]-[3] nicht beobachtet. Alle fünf Membranen mit YSZ-Zwischenschicht wurden in der neuer Teflon-Apparatur beschichtet und bei allen Membranen wurde das hier beschriebene unerwünschte Pd-Schichtwachstum festgestellt.

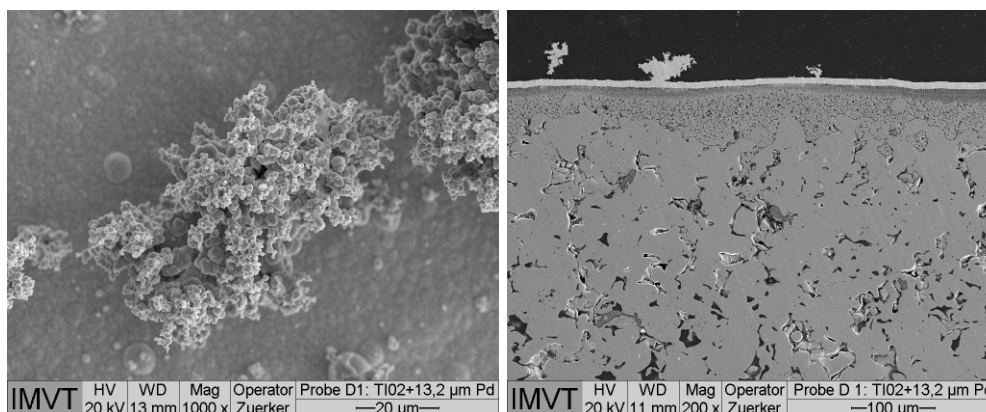
Eine Membran mit  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht wurde in einer Plexiglas-Apparatur beschichtet und vier weitere mit  $\text{TiO}_2$  wurden in der Teflon-Apparatur beschichtet. In Abbildung 3-43 sind die REM-Aufnahmen der in der Plexiglas-Apparatur beschichteten Palladiummembran auf dem Trägerrohr mit  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht dargestellt.





**Abbildung 3-43:** Palladiummembran auf einer  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht und porösem Trägerrohr aus 1.4841 beschichtet in der Plexiglas-Apparatur. Von links: REM-Aufnahme der Palladiumoberfläche, Querschliff durch die Palladiumschicht (11,9  $\mu\text{m}$ ),  $\text{TiO}_2$ -Schicht und das Sintermetall.

Beide REM-Bilder zeigen, dass sich auf der glatten  $\text{TiO}_2$ -Schicht eine ganz andere Palladiumschicht bildet. Hier sind polygonale Pd-Körnner zu erkennen, welche zu einer dichten Schicht zusammengewachsen sind. Die Palladiumoberfläche macht einen welligen Eindruck, ist aber glatt wie die keramische  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Die eingebaute Palladiumschicht haftet fest auf dem keramischen Träger und platzt ggf. nur mit der Keramik im Verbund ab. Derartige Schichtbildung auf der  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht wurde auch in unseren vorherigen Arbeiten beobachtet [1]-[3]. Eine andere Membran mit  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht, welche in der Teflon-Apparatur beschichtet wurde, zeigt jedoch ein vergleichsweise ähnliches Pd-Schichtwachstum wie die Membranen mit YSZ-Zwischenschicht aus Abbildung 3-42. Abbildung 3-44 zeigt die REM-Aufnahme dieser in der Teflon-Apparatur beschichteten Palladiummembran mit  $\text{TiO}_2$ -Schicht.



**Abbildung 3-44:** Palladiummembran auf einer  $\text{TiO}_2$ -Zwischenschicht und porösem Trägerrohr aus 1.4841 beschichtet in der Teflon-Apparatur. Von links: REM-Aufnahme der Palladiumoberfläche, Querschliff durch die Palladiumschicht,  $\text{TiO}_2$ -Schicht und das Sintermetall.

Die REM-Aufnahme der Oberfläche sowie des Querschliffs sind ungewöhnlich. Die hier gebildete Pd-Schicht weist ähnliche Eigenschaften auf, wie die auf der porösen YSZ-Schicht gewachsene Pd-Schicht. Erst bildet sich eine sehr dünne ( $\sim 6 \mu\text{m}$ ) und dichte Pd-Schicht und dann wächst auf den aufgetragenen Palladiumpartikeln eine sehr raue, dicke und unvollständig geschlossene Pd-Schicht.

Dieses untypische Wachstum der Palladiumschicht, sowohl auf YSZ als auch  $\text{TiO}_2$  lässt sich möglicherweise auf den Einfluss der Teflon-Apparatur zurückführen, weil nur bei der Beschichtung in dieser Apparatur ein so ungleichmäßiges Wachstum der Pd-Schicht beobachtet wurde. Teflon als Material weist eine hohe Elektronenaffinität und negative Ladung wegen des Fluoridgehalts auf. Das Plexiglas dagegen weist niedrige Elektronenaffinität und positive Ladung auf, was wiederum auf den Verlauf der Redoxreaktionen (sowie auf die Reduktion des Palladiums) Einfluss haben kann. Da die Reinigung der Plexiglas-Apparatur nur bedingt möglich ist und daher technisch nicht übertragbar erscheint, sowie Teflon aufgrund der Beobachtungen als Alternativwerkstoff für die Beschichtungsapparatur offenbar ausscheidet, muss für eine spätere industrielle Umsetzung an dieser Stelle noch ein geeignetes Material gefunden werden. Eine denkbare Variante wäre z.B. PEEK.

### 3.8 Verfahrenstechnische Simulation

Im Rahmen des Vorgängervorhabens 218 ZN wurden die Brennstoffzellensysteme Diesel-Membranreformer, Diesel-Dampfreformer mit Membran-Shift-Reaktor sowie die on-board H<sub>2</sub>-Erzeugung aus Biodiesel mit konventionellen chemischen Gasreinigungsstufen (HTS, LTS, SeIOx) verfahrenstechnisch simuliert. Als Simulationssoftware wurden Aspen Plus<sup>®</sup> und Fortran<sup>®</sup> verwendet. Die Apparate Membranreformer und Membran-Shift-Reaktor wurden durch „user defined“ Fortran-Routinen beschrieben, die in die Aspen Plus<sup>®</sup> Gesamtsimulationen eingebunden wurden.

Ziel der Arbeiten war die Potenzialabschätzung der verschiedenen Verfahrensketten zur H<sub>2</sub>-Erzeugung mit und ohne Einsatz der Membrantechnik. In der Tabelle 3.7 sind die Anzahl der Systemkomponenten, das R/B-Verhältnis und der Systemwirkungsgrad angegeben.

Tabelle 3.7: Vergleich der untersuchten APU-Reformersysteme

Verfahrenskonzept	Reaktoranzahl für H <sub>2</sub> -Erzeugung [-]	R/B-Verhältnis [-]	Systemwirkungsgrad [%]
<b>Benchmark System</b>	4	1,3 – 2,2	68 – 73
<b>Membran-Shift-Reaktor</b>	2	1,5 – 2,2	56 – 70
<b>Membran-Reformer</b>	1	1,6 – 2,1	56 – 73

Als Ergebnis der Arbeiten wird das Potential des Membranreformersystems ähnlich wie das des Referenzsystems mit chemischer Gasaufbereitung bewertet. Vorteile ergeben sich bezüglich der Kompaktheit eines Membranreformersystems gegenüber den beiden anderen Systemen. Ursache dafür ist nicht nur die Anzahl der Reaktoren, sondern auch die geringere Anzahl an Wärmeüberträgern, die für jede zusätzliche Reaktionsstufe vorzusehen sind. Aus diesen Ergebnissen wurden erwartbar höhere spezifische Leistungen, sowohl massen- als auch volumenbezogen, abgeleitet, die die Entwicklung einer Membran-Reformer-Einheit für mobile Anwendungen nahezu unumgänglich machen.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurde in diesen AIF-Vorhaben 300 ZN die Simulation zunächst an den Umstieg von konventionellem Biodiesel auf BtL-Kraftstoffe (Biokraftstoff der 2. Generation) bzw. den GtL-Kraftstoff EcoPar angepasst. Details zu den Kraftstoffen können Kapitel 3.1 entnommen werden. Die Kraftstoffe wurden in Aspen Plus<sup>®</sup> durch 1-Tridecen mit der Summenformel C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> vereinfachend beschrieben. Außerdem wurde die Simulation um die Umwandlung der im Wasserstoff gespeicherten chemischen Energie in elektrische Energie in einer Brennstoffzelle ergänzt. Dadurch ergibt sich eine Abschätzung des Potentials der Systeme auf Basis eines elektrischen Wirkungsgrades, die es einerseits ermöglicht, die Auswirkung von Pumpen- und Kompressorleistung auf das Potential zu untersuchen, andererseits auch eine Vergleichbarkeit mit alternati-

ven APU-Systemen wie Verbrennungskraftmaschinen mit Generator (internal combustion engine - ICE) herstellt.

Die Untersuchungen beschränken sich auf das Benchmark-System und das Membran-Reformer-System. Systeme mit Membran-Shift-Reaktor werden im AIF-Vorhaben 300 ZN nicht weiterverfolgt.

### 3.8.1 Benchmark Simulation mit HT-, NT-Shift und SelOx und PEM-BZ

Als Referenzsystem wird zunächst ein Brennstoffzellensystem ohne Membrantechnik mit konventionellen chemischen Gasreinigungsstufen simuliert. Die Abbildung 3-45 zeigt das unter Aspen Plus® erstellte Prozessfließbild.

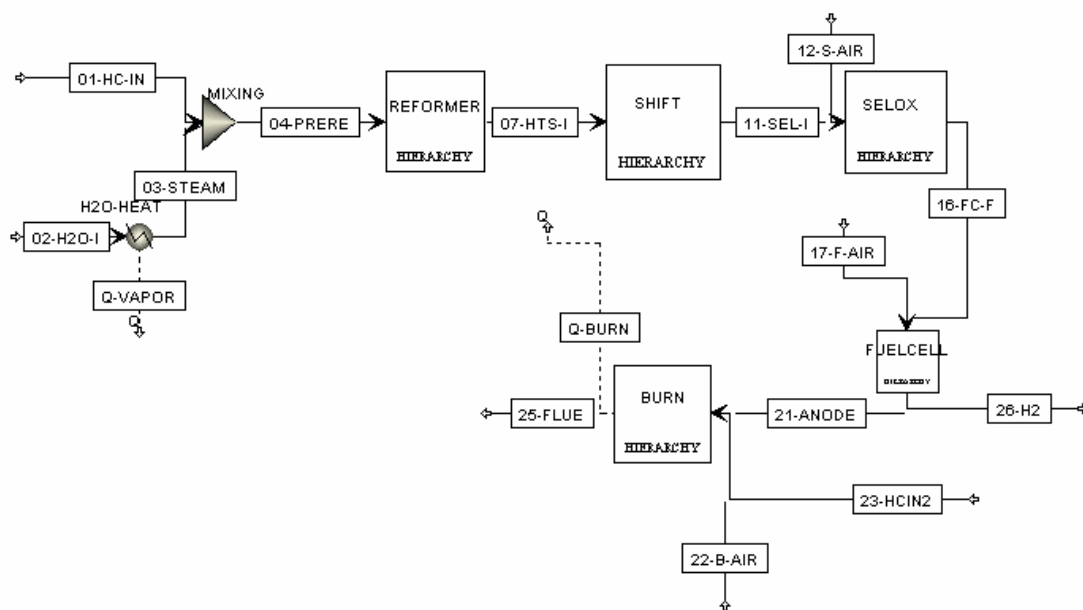


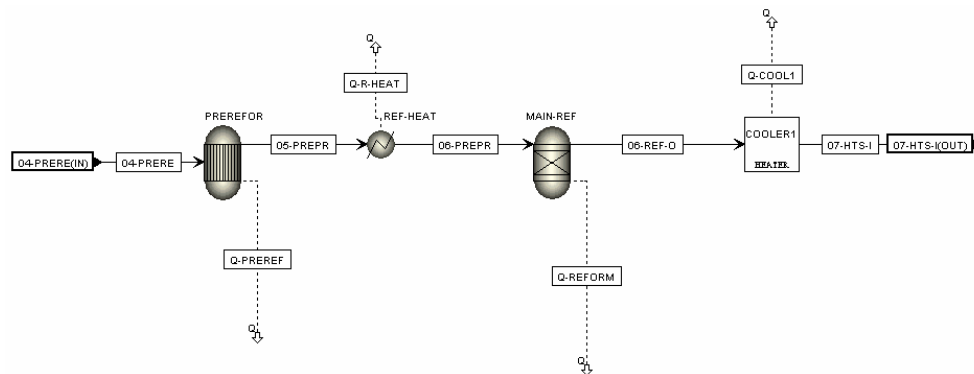
Abbildung 3-45: Gesamtsystem mit chemischer Gasreinigung

In dem Fließbild ist zunächst die simulative Gemischbildung und Verdampfung von BtL-Kraftstoff „01-HC-IN“ und Wasser „02-H2O-I“ dargestellt. Biodiesel wurde durch den Ersatzstoff  $C_{13}H_{26}$  vereinfachend beschrieben. Mit Hilfe eines Optimierungstools (DesignSpec) von Aspen Plus® kann die gewünschte Dampftemperatur des Gasstroms „04-PRERE“ exakt eingestellt und die aufzubringende Heizleistung „Q-Vapor“ berechnet werden. Durch weitere Aspen Plus® spezifische Werkzeuge, wie z.B. einer inline Fortranroutine, lässt sich die „Steam to Carbon Ratio“ (S/C-Ratio) für den Reformierbetrieb festlegen. Das so generierte Prozessgas bildete das Feedgas für die sich anschließende Reformierung.

Nach der Reformereinheit sind Shift-Einheiten (HTS und LTS) und eine CO-Feinreinigungseinheit (selektive Oxidation, SelOx) in die Simulation implementiert. Es gelingt dadurch, ein PEM-Brennstoffzellen-taugliches Gas „16-FC-F“ zu generieren. Durch den zusätzlichen Luftstrom („17-

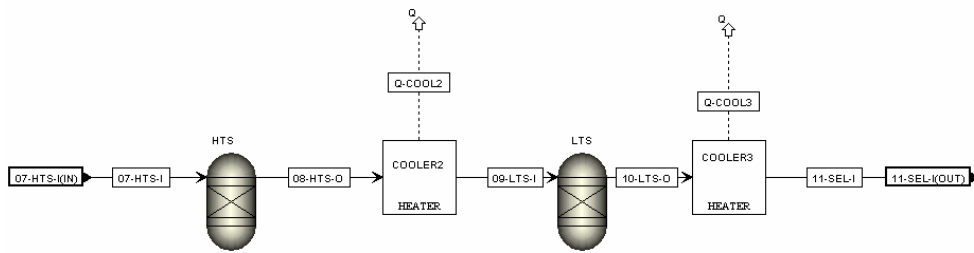
F-Air“) wird die Umsetzung des Rest-CO-Gehalts in der Brennstoffzelle zu  $\text{CO}_2$  mittels "Airbleed" berücksichtigt. In der Brennstoffzelle selbst wird ein Großteil des erzeugten Wasserstoffes in Wärme und elektrische Energie umgesetzt („26- $\text{H}_2$ “) und das Anodenoffgas „21-ANODE“ wird zur thermischen Nutzung dem Reformierungsprozess zurückgeführt. Durch die gezielte Zugabe von Kraftstoff zum Reformierungsprozess und zum katalytischen Brenner („23-HCIN2“), konnte das Gesamtsystem auf eine Leistung von  $2 \text{ kW}_{\text{H}_2, \text{therm}}$  mit autarkem Wärmehaushalt ausgelegt werden.

Die Reformierung von BtL-Kraftstoff ist in eine Vor- und Hauptreformierung unterteilt. Die Vorreformierung (siehe Abbildung 3-46) wurde durch einen Gleichgewichtsreaktor „PREREFOR“ simuliert und diente dem Aufspalten langer Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Methan. Am Ausgang der Vorreformierung wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$  bei entsprechenden Prozessbedingungen Temperatur und Druck berechnet. Im Anschluss wurde das Prozessgas auf die Reformierungstemperatur des Hauptreformers „MAIN-REF“ erhitzt und dann erneut die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet. Durch Ausgabe der benötigten Wärmemengen für die Vor- und Hauptreformierung sowie der Zwischenerhitzung konnte die Reaktionsenthalpie für die endotherme Dampfreformierung bestimmt werden. Nach diesen Prozessschritten, die in Realität die Reaktionsabläufe in einem Reformer wiedergeben, wurde das Reformatgas mittels eines Kühlers auf die Prozesstemperatur der sich anschließenden Shiftstufen abgekühlt.



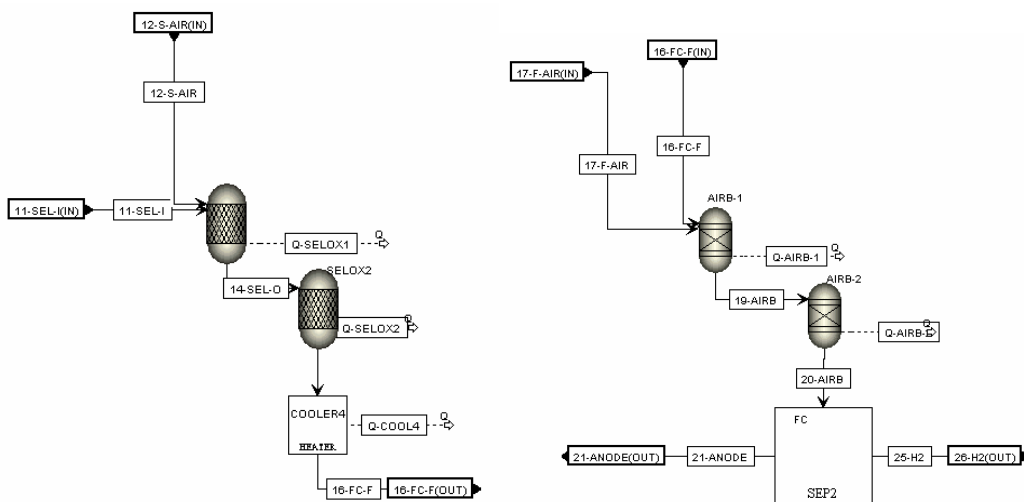
**Abbildung 3-46: Simulation eines Biodieselreformers mit Vor- und Hauptreformierung**

Zur Absenkung der CO-Konzentrationen im Prozessgas wurden nach der Reformereinheit ein Hochtemperatur- und ein Niedertemperatur-Shift-Reaktor in die Simulation eingebunden (vgl. Abbildung 3-47). Bei den Reaktoren handelte es sich um Gleichgewichtsreaktoren mit der Restriktion, dass kein weiteres Methan gebildet wird. Durch Ausgabe der entsprechenden Wärmeströme konnten die Reaktionsenthalpien der exothermen Wassergasshiftreaktionen auf unterschiedlichen Temperaturniveaus ermittelt werden. Die Eintrittstemperatur der einzelnen Prozessstufen wurde durch Verwendung von Kühleraggregaten eingestellt.



**Abbildung 3-47: Brenngasaufbereitung mit Hoch- und Niedertemperatur-Shift-Reaktoren**

Nach den Shift-Stufen kommt zur weiteren CO-Absenkung die selektive CO-Oxidation zum Einsatz (siehe Abbildung 3-48, links). Diese wurde durch Verwendung von zwei stöchiometrischen Reaktoren simuliert, wobei im ersten Reaktor die CO-Oxidation und im zweiten Reaktor die Umsetzung des Sauerstoffüberschusses mit Wasserstoff berücksichtigt wurden. Es konnte damit der Wasserstoffverlust eines SelOx-Reaktors berechnet werden. Das nun Brennstoffzellen-taugliche Prozessgas kann einer Brennstoffzelle zugeführt werden (siehe Abbildung 3-48, rechts). Ein Brennstoffzellenbetrieb mit Reformatgas im Open-End-Betrieb wurde zum einen durch die Verwendung eines AirBleeds zur Regeneration des Anodenkatalysators und zum anderen durch einen Wasserstoffumsatz von 75 % in der Brennstoffzelle berücksichtigt. Der restliche Wasserstoff wurde zusammen mit dem Reformatgas des Anodenabgases dem katalytischen Brenner zugeführt.



**Abbildung 3-48: Selektive Oxidation (links) und AirBleed (rechts)**

Im katalytischen Brenner wird das Anodenabgas zusammen mit Luft und zusätzlichem Dieselkraftstoff umgesetzt. Durch Berechnung der freiwerdenden Heizenergie des Brenners und durch Schließen der Energiebilanz des Gesamtsystems werden die Bedingungen für einen wärmeautarken Betrieb ermittelt. Da in der Simulation nur die übertragenen Energiemengen, jedoch nicht das Temperaturniveau berücksichtigt wird, muss in einem zweiten Schritt überprüft werden, dass in den Wärmetauschern keine Übertragung von hohen zu niedrigen Temperaturen stattfindet. In Abbildung 3-49 ist das Ergebnis einer Pinch-Point-Analyse für das Referenzsystem dargestellt. Der

Auslegungspunkt liegt für diese Diagramm bei einer Wasserstoffleistung von  $2 \text{ kW}_{\text{thermisch}}$ , einem Luftverhältnis in der Brennstoffzelle von  $\lambda = 2,1$  und einem S/C-Verhältnis von 3. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass eine weitgehende Wärmeintegration des Systems möglich und der Kühlbedarf bzw. die abgegebene Wärmemenge relativ gering ist.

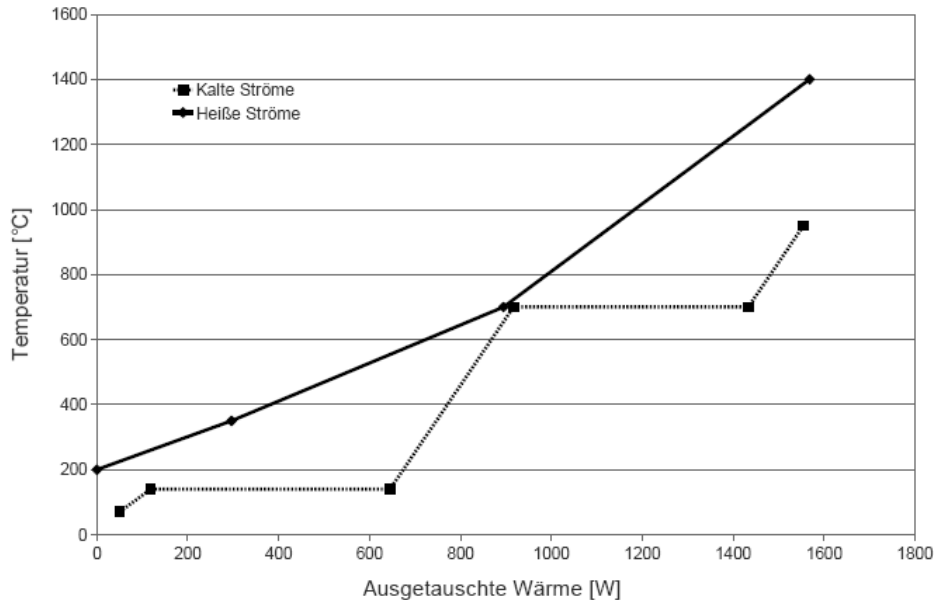


Abbildung 3-49: Wärmeintegrationsschaubild nach Hohmann - Referenzsystem

Die Tabelle 3.8 gibt zusammenfassend einen Überblick über die Prozessbedingungen (Temperatur und Druck) der einzelnen Unit Operations sowie weiterer Kennzahlen und Regelgrößen, wie z.B. die Luftzahlen für den SelOx-Reaktor, den AirBleed und für die katalytische Brenneinheit.

Tabelle 3.8: Prozessbedingungen für das Gesamtsystem ohne Membrantechnik

Systemkomponente	Temperatur [°C]	Druck [mbar <sub>abs</sub> ]	Kennzahlen / Regelgrößen
Gemischbildung	500	1200	S/C-Ratio = 3 – 5
Vorreformer	500	1175	keine langkettigen KW mehr
Hauptreformer	600-800	1175	Berechnung der GG-Konzentrationen
Brennereinheit	~ 1175	1030	Luftzahl $\lambda = 1,1$
HT-Shiftstufe	350	1150	Berechnung der GG-Konzentrationen
LT-Shiftstufe	200	1100	Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen
Selektive Oxidation	120	1075	Luftzahl $\lambda_{\text{CO}} = 3$
AirBleed	70	1030	1 mol.-% des Anodengases
Brennstoffzelle	70	1030	H <sub>2</sub> Umsatzgrad = 75 %, P <sub>H<sub>2</sub>,th</sub> = 2 kW, Anoden-Offgas-Betrieb

### 3.8.2 Membran-Reformer-Einheit

Als alternative Verfahrensvariante wurde ein Brennstoffzellensystem mit Membran-Reformer-Einheit untersucht. In der Abbildung 3-50 ist das in Aspen Plus® erstellte Fließbild zu sehen.

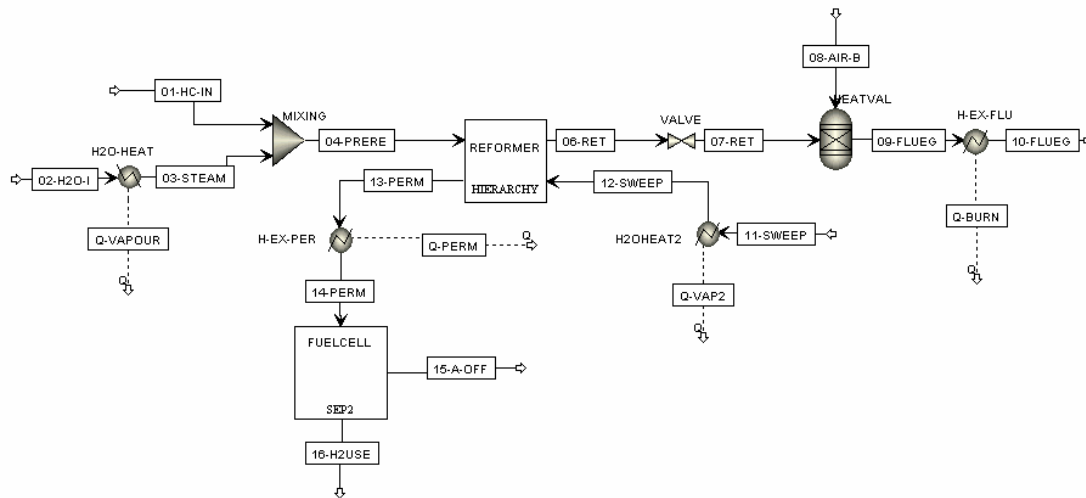


Abbildung 3-50: Gesamtsystem mit Membran-Reformer-Einheit

Die Gemischbildung von Biodiesel und Wasser erfolgte analog zu der Benchmark-Simulation (vgl. Abschnitt 3.8.1). Der Membranreformer wurde anschließend zunächst mit einem Vorreformer (Gleichgewichtsreaktor) beschrieben, in dem Biodiesel zu Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt wird. Im Anschluss wurde das Prozessgas der eigentlichen Membranreformereinheit „USER-MMR“ (MMR steht für Metallmembranreformer) zugeführt (Abbildung 3-51).

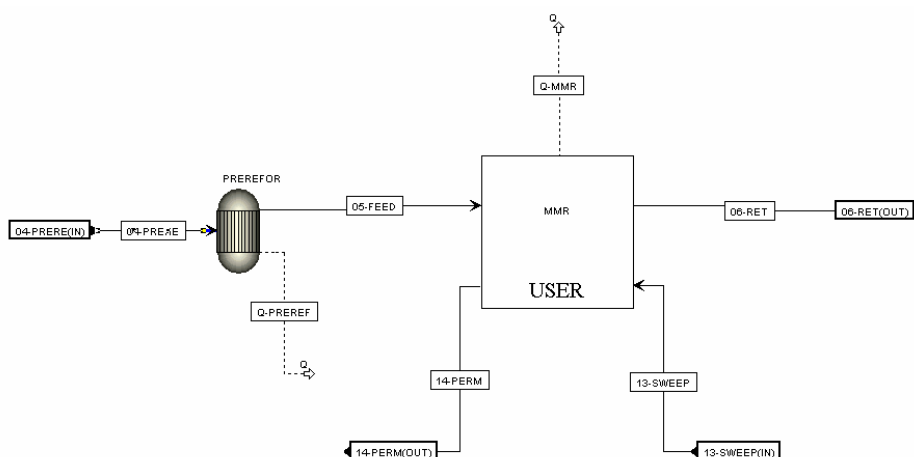


Abbildung 3-51: Membran-Reformer-Einheit

Der Membranreformer berücksichtigt die endotherme Methan-Dampfreformierung sowie die exotherme Wassergasshiftreaktion bei gleichzeitigem Abzug von Wasserstoff aus dem Reaktionsraum. Als Sweepgas wurde Wasserdampf im Gegenstrom verwendet. Es wurde längs der Membran stets von einem Gleichgewichtszustand der beteiligten Reaktionspartner  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  ausgegangen. Dazu wurden die Gleichgewichtskonstanten mit Aspen Plus® für verschiedene



Temperaturen und Drücke berechnet und für die Reaktionen je ein Kurvenfit durchgeführt. Die daraus abgeleiteten Formeln (Formel 3-2, Formel 3-3) wurden in die Fortranroutine des Membranreformers eingebunden.

$$\ln K(\text{Ref}) = a + b \cdot \frac{T}{\ln T} + c \cdot \ln T + d \cdot \ln p \quad \text{Formel 3-2}$$

mit  $a = -164,15$ ;  $b = -0,102$ ;  $c = 29,22$ ;  $d = -2$

$$\ln K(\text{Shift}) = a + b \cdot T^{-1,5} + c \cdot \frac{\ln T}{T^2} + d \cdot T^{-2} \quad \text{Formel 3-3}$$

mit  $a = -2,824$ ;  $b = 201926,19$ ;  $c = -960107,28$ ;  $d = 2567072,8$  und  $T$  in °C,  $p$  in mbar .

In die Simulation können zusätzlich geometrische Auslegungsgrößen, wie z.B. Membranlänge, Innendurchmesser des Brenners, Ringspaltbreite im Feed- und Permeatraum sowie die Dicke der porösen Membranstützsicht und der aktiven Membranschicht einbezogen werden. Die H<sub>2</sub>-Permeation wird nach Sieverts berechnet [8]. Als Wasserstoffpermeanz wurde hier die der Membran 1320 bei 600°C verwendet. Diese beträgt 43,3 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*h\*bar<sup>0,5</sup>).

Das Retentatgas des Membranreformers wurde entspannt und einer katalytischen Brenneinheit zugeführt (vgl. Abbildung 3-50). Das Permeatgas konnte ohne weitere Gasreinigungsstufen der Brennstoffzelle direkt zugeführt werden. Shiftreaktoren, eine selektive Oxidation sowie eine AirB-leed-Regelung entfallen. Zusätzlich konnte die Anodenseite der Brennstoffzelle im Dead-End betrieben werden, was in der Simulation durch hohe H<sub>2</sub>-Umsätze von 99,99% berücksichtigt wurde. Auf eine Rückführung des Anodenabgases auf die Brenneinheit konnte verzichtet werden. Die Brennstoffzelleneinheit wurde somit von der Brenneinheit und damit vom Reformierungsprozess regelungstechnisch entkoppelt.

Regelungsgrößen für das Membranreformersystem sind der Druck auf der Feedseite der Membran und die Menge an Kraftstoff. Mit diesen Regelungsgrößen konnte ein „wärmeneutraler Betrieb“ des Gesamtsystems erzielt werden. Der Druck wurde so eingestellt, dass die Umsetzung des Retentatgases in der Brenneinheit die notwendige Heizleistung für die Reformierung und für die Verdampfung des Feed- und Sweepgases gewährleistete. Der Sweepgasstrom wurde hinsichtlich einer optimalen externen Befeuchtung des Anodenwasserstoffes ausgelegt (relative Feuchte von 90% am Anodeneintritt bei 70°C und 1030 mbar<sub>abs</sub>).

Auch hier muss wieder überprüft werden, dass bei den zu übertragenden Wärmemengen auch eine ausreichende Temperaturdifferenz gegeben ist. In Abbildung 3-52 ist das Ergebnis einer Pinch-Point-Analyse für das Membranreformersystem dargestellt. Der Auslegungspunkt liegt für diese Diagramm ebenfalls bei einer Wasserstoffleistung von 2 kW<sub>thermisch</sub>, einem Luftverhältnis in der Brennstoffzelle von  $\lambda = 2,1$  und einem S/C-Verhältnis von 3. Erkennbar ist, dass die heißen

Stoffströme in höheres Temperaturniveau haben. Der Pinch-Point ist weniger eng als beim Referenzsystem und es wird weniger Kühlleistung benötigt. Insgesamt müssen im Membranreformersystem jedoch größere Wärmemengen übertragen werden.

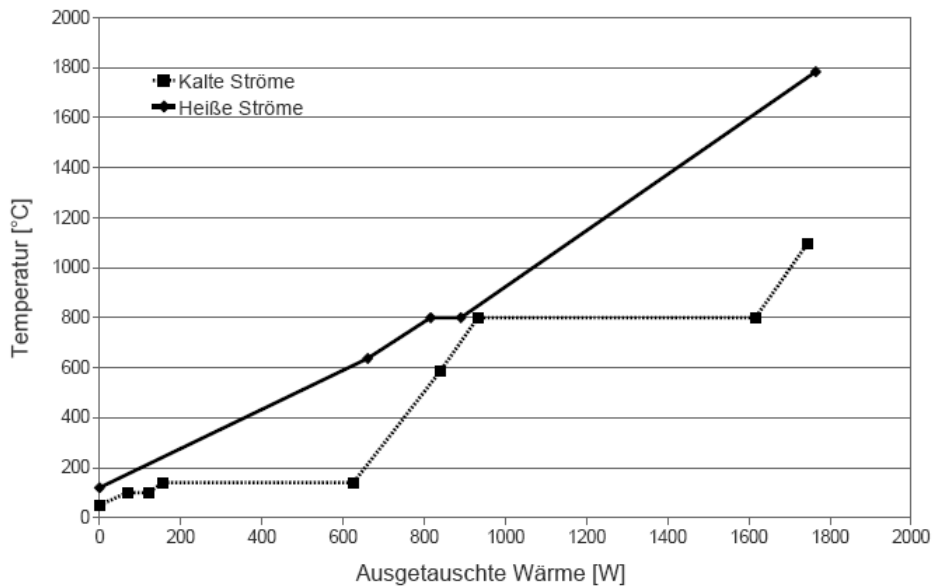


Abbildung 3-52: Wärmeintegrationsschaubild nach Hohmann - Membranreformersystem

Die Tabelle 3.9 gibt einen Überblick über die Prozessbedingungen Temperatur und Druck der einzelnen Prozessschritte sowie weiterer Kennzahlen und Regelgrößen.

Tabelle 3.9: Prozessbedingungen für das Gesamtsystem mit Membran-Reformer-Einheit

Systemkomponenten	Temperatur [°C]	Druck [mbar <sub>abs</sub> ]	Kennzahlen / Regelgrößen
Gemischbildung	500	4000 - 6000	S/C-Ratio = 3 – 5
Vorreformer	600 - 800	4000 - 6000	keine langkettigen KW mehr
Membran-Reformer	600	4000 - 6000	Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen bei simultaner H <sub>2</sub> -Abtrennung
Brennereinheit	~ 1175	1030	Luftzahl $\lambda = 1,1$
Brennstoffzelle	70	1030	H <sub>2</sub> Umsatzgrad = 99,99 %, kein AirBleed, DeadEnd-Betrieb, externe Befeuchtung durch Sweepgas im Membranreformer, P <sub>H<sub>2</sub>,th</sub> = 2 kW

### 3.8.3 Simulationsergebnisse

Zur Bewertung der Effizienz der beiden Brennstoffzellensysteme ist in Abbildung 3-53 der jeweilige elektrische Gesamtwirkungsgrad über dem S/C-Verhältnis dargestellt. Der Gesamtwirkungsgrad

berechnet sich nach der Formel 3-4. Unter den Annahmen der Simulation liegt der Wirkungsgrad des Benchmark-Systems (mit selektiver Oxidation - SelOx) leicht oberhalb des Wirkungsgrades der Membranreformersystems (MMR). Auffallend ist die große Abhängigkeit der elektrischen Wirkungsgrade von dem Verhältnis an Wasserdampf zu dem im Kraftstoff gebunden Kohlenstoff (S/C-Verhältnis). Mit einer Verdopplung des S/C-Verhältnisses von 3 auf 6 sinkt der Wirkungsgrad um fast 10 Prozentpunkte. Ein möglichst niedriges S/C-Verhältnis ist für den Betrieb der Reformersysteme unter dem Gesichtpunkt eines möglichst hohen Wirkungsgrades wünschenswert. Dem ist jedoch eine Grenze dadurch gesetzt, dass es bei niedrigen S/C-Verhältnissen zu einer Verkokung des Kraftstoffs im Reformier und damit zu einer Inaktivierung des Refomerkatalysators durch Kohlenstoffablagerungen kommt (vgl. 3.5.4). Ein S/C-Verhältnis zwischen 3,5 und 4 scheint hier der beste Kompromiss zu sein.

$$\eta_{ges} = \frac{P_{elektrisch.}}{H_{u,Kraftstoff} \cdot \dot{m}_{Kraftstoff}} \quad \text{Formel 3-4}$$

Das Steam to Carbon Ratio (S/C-Verhältnis) berechnete sich für BtL-Kraftstoffe (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>) mit Formel 3-5:

$$\frac{S}{C}\text{-Ratio} = \frac{\dot{n}_{H_2O,in}}{13 \cdot \dot{n}_{Kraftstoff,in}} \quad \text{Formel 3-5}$$

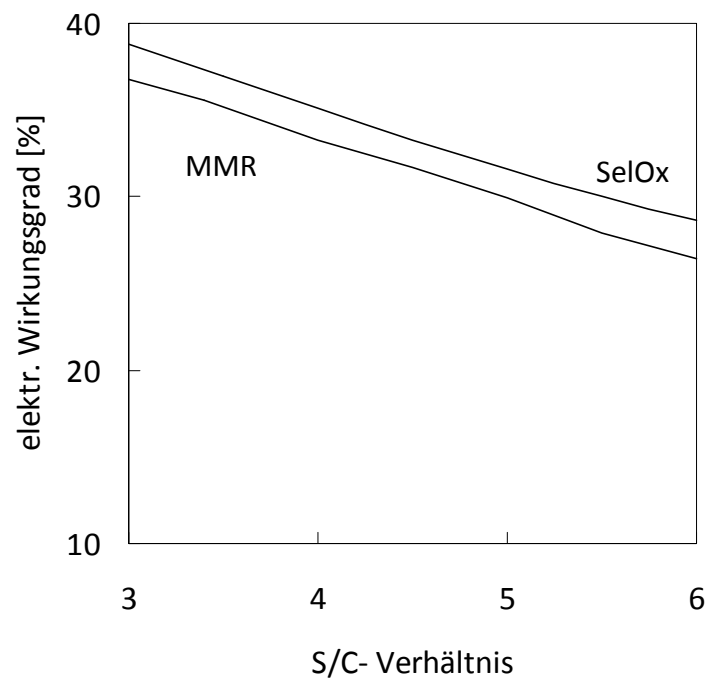
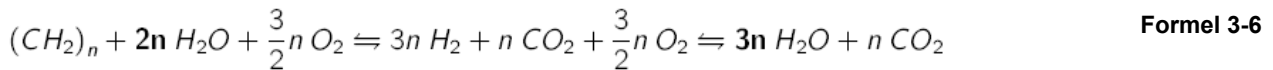


Abbildung 3-53: elektrischer Wirkungsgrad

Für die Anwendung eines mobilen Brennstoffzellensystems mit Dampfreformierung spielt die Wasserbilanz eine entscheidende Rolle. Wasser wird vor allem für die Dampfreformierung, aber auch für die Befeuchtung des Eduktgases der Brennstoffzelle benötigt. Für mobile Systeme ist die Deckung des Wasserbedarfs aus einem separaten Wassertank zu vermeiden. Bei der Umwandlung von  $H_2$  in der Brennstoffzelle entsteht Wasser, das abgeführt werden muss. Aus Formel 3-6 wird deutlich, dass die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen und die anschließende Verstromung von Wasserstoff insgesamt mehr Wasser frei setzt als zur Dampfreformierung verbraucht wird. Somit ist die Rückgewinnung von Wasser aus den Prozessströmen im Prinzip möglich.



Durch Abkühlen des Brennerabgases und des Brennstoffzellenabgases kann eine ausreichende Menge Wasser zurückgewonnen werden. Die Systemsimulationen in Aspen Plus® wurde um eine zusätzliche Optimierungsaufgabe erweitert, die die Abgastemperatur berechnet, so dass die Eingangswasserströme dem Kondensat aus den Abgasen entsprechen. Abbildung 3-54 zeigt die Temperatur, auf die die Abgasströme abgekühlt werden müssen um eine ausreichende Menge Wasser auszukondensieren. Hier ist das Membranreformersystem etwas vorteilhafter, da die Kondensationstemperatur etwas höher als beim Referenzsystem (SeIOx) liegt. Höhere S/C-Verhältnisse wirken sich ebenfalls vorteilhaft aus. Das Schließen der Wasserbilanz kann schon bei höheren Temperaturen erreicht werden. Insgesamt sind auch hier die Unterschiede nicht sehr groß, so dass sich für beide Systeme ein vergleichbares Potential ergibt.

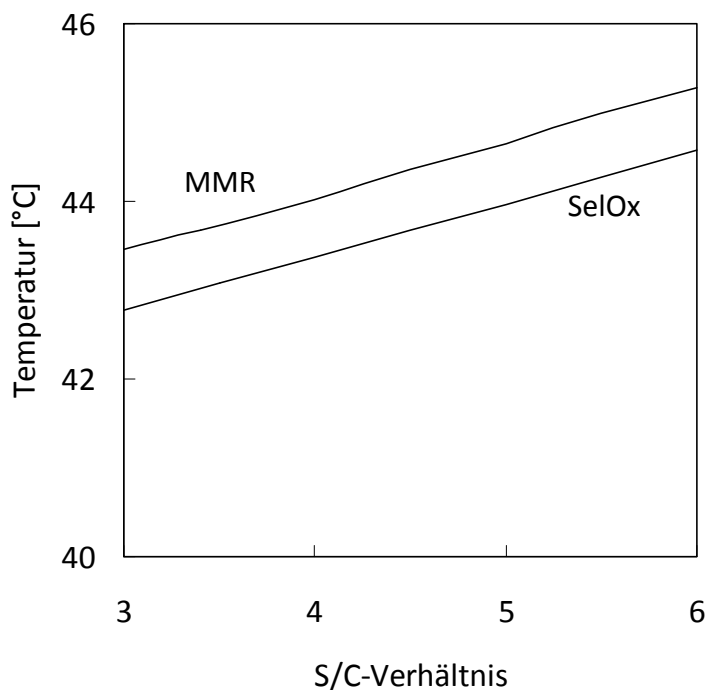


Abbildung 3-54: Kondensationstemperatur

Für mobile Anwendungen sind diese Temperaturen insgesamt eher niedrig, da sie im Fahrzeug unter allen Umweltbedingungen erreicht werden müssen, also insbesondere auch bei direkter Sonneneinstrahlung, im Sommer oder in wärmeren Klimazonen. In Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor stellt der Kühler Kühlwasser mit einer Temperatur von etwa  $60^{\circ}\text{C}$  zur Verfügung. Bei einer notwendigen Temperaturdifferenz für einen adäquaten Wärmeübergang von 10 K können die Gasströme damit etwa auf Temperaturen von  $70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt werden. Insbesondere im Bereich des Brennstoffzellenabgases wird damit eine Wasserrückgewinnung schwierig, da der Unterschied zur Brennstoffzellentemperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  nur sehr gering ist. Prinzipiell ist es möglich, auch bei höheren Temperaturen aus den Abgasen auszuscheiden, wenn die Kondensation unter Druck geschieht. Dafür müssen jedoch alle Bauteile des Brennstoffzellensystems unter Druck betrieben werden: Reformer, Brennstoffzelle und Brenner. Für die Brennstoffzelle bedeutet dies, dass die Kathodenluft komprimiert werden muss, da andernfalls die Membran reißen würde.

Abbildung 3-55 stellt die entsprechenden Drücke dar, auf die das Referenzsystem bzw. das Membranreformersystem aufgeladen werden müssen um bei einer Kühlung der Abgase auf  $70^{\circ}\text{C}$  die Schließung der Wasserbilanz durch das Auskondensieren von Wasser aus den Prozessströmen zu gewährleisten. Die Brennstoffzelle müsste in beiden Fällen bei etwa 4 bar betrieben werden. Dieser Druck ist quasi unabhängig vom S/C-Verhältnis. Der Druck im Membranreformer müsste deutlich höher gewählt werden als bei dem in diesem AIF-Vorhaben entwickelten Membranreformer. Insbesondere die Membran wäre dadurch erhöhten mechanischen Belastungen ausgesetzt. Die Haltbarkeit der Membranen in diesem Bereich wurde im Projektverlauf nicht untersucht.

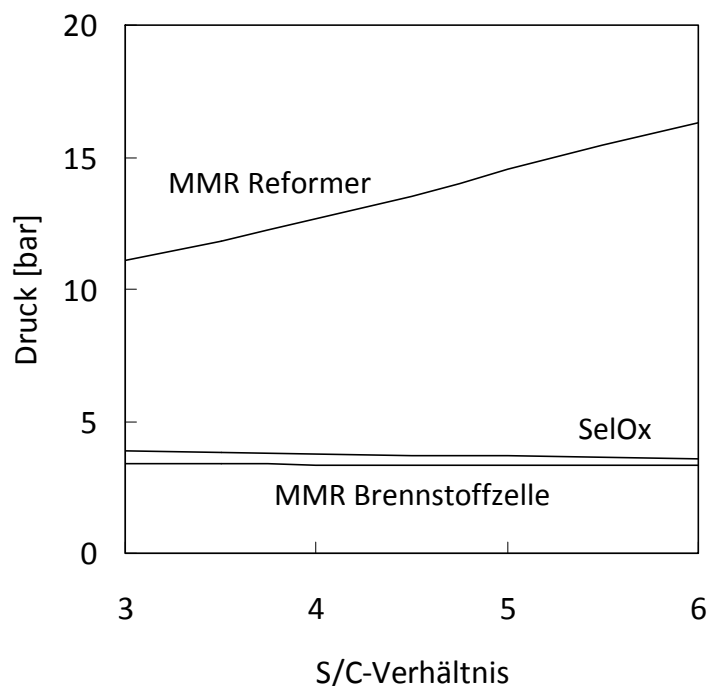
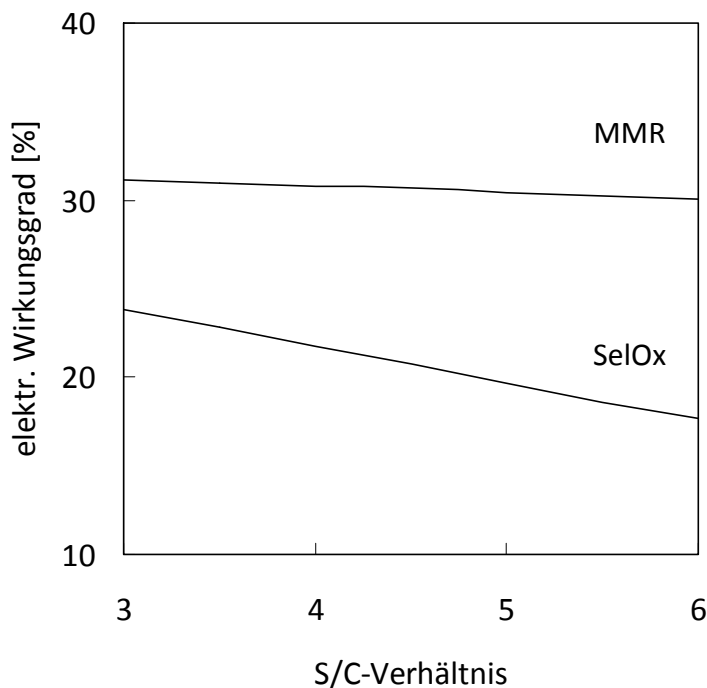


Abbildung 3-55: Systemdruck

Sollen die Systeme unter Druck betrieben werden um einen Betrieb ohne zusätzliche Zuführung von Wasser zu ermöglichen, werden zusätzliche Pumpen- und Kompressorleistung nötig. Dadurch verringert sich der elektrische Wirkungsgrad der Systeme entsprechend. In Abbildung 3-56 ist der elektrische Wirkungsgrad der Systeme unter Druck dargestellt. Auffällig ist, dass der Membranreformer deutlich weniger Einbußen des Wirkungsgrades zu verzeichnen hat als das Referenzsystem. Zudem ist die Abhängigkeit des Wirkungsgrades vom S/C-Verhältnis geringer. Unter diesen Bedingungen zeigt das Membranreformersystem ein deutlich höheres Potential als das Referenzsystem. Zusätzlich zu Vorteilen wie Kompaktheit käme hier als weiterer Vorteil ein Betrieb mit höherem S/C-Verhältnis und damit einer geringeren Verkokung des Reformerkatalysators hinzu. Allerdings würde ein solches System deutlich höhere Anforderungen an die mechanische Stabilität der Membran stellen. Diese Simulationen wurden auf Grundlage der in diesem AiF-Vorhaben zugrunde gelegten Reformergeometrie, insbesondere der Membranabmessungen, durchgeführt. Die hohen Drücke im Membranreformer könnten durch das Einbringen einer größeren Membranfläche in den Reformer verringert werden. Dadurch würden die Anforderungen an die Membran geringer ausfallen.



**Abbildung 3-56: elektrischer Wirkungsgrad der Systeme unter Druck**

Zusammenfassend zeigen die verfahrenstechnischen Simulationen, dass das Membranreformersystem nicht nur einen ähnlich großen Reformereffizienzgrad, sondern auch ein ähnlich großes Potential im Bereich des elektrischen Wirkungsgrades aufweist, wie das Referenzsystem mit chemischer Gasaufbereitung. Bezüglich der Kompaktheit wird die Konstruktion eines Membranreformers deutlich überlegen sein. Ursache dafür ist nicht nur die Anzahl der Reaktoren, sondern auch

die geringere Anzahl an Wärmeüberträgern, die für jede zusätzliche Reaktionsstufe vorzusehen sind. Für den Betrieb ohne zusätzliches Wasserreservoir im Fahrzeug sind bei beiden Systemen erhebliche Herausforderungen zu bewältigen. Hierbei könnte sich das Membranreformersystem dem Referenzsystem als deutlich überlegen erweisen.

### 3.9 Untersuchung des Permeationsverhaltens der Membranen

#### 3.9.1 Testmodul und Versuchsapparatur

Die Rohrmembranen wurden beschichtet vom KIT an die AVT geliefert. Zur Charakterisierung wurden die Rohrmembranen zunächst in entsprechende Testmodule eingeschweißt. In der Abbildung 3-57 ist ein Testmodul mit angeschweißten Swagelokanschlüssen und einer Aufnahme für ein Thermoelement zur Messung der Gasphasentemperatur im Modulinneren zu sehen.



Abbildung 3-57: Testmodul (links); Seitenansicht mit Anschlüssen (rechts)

Die Testmodule wurden in einer Gaspermeationsanlage der AVT vermessen. Dazu wurden sie in einen Wärmeschrank der Firma Memmert eingebaut. Da der Wärmeschrank UFE 600 der Versuchsanlage eine maximale Betriebstemperatur von  $T = 300^{\circ}\text{C}$  hat, werden die Testmodule zusammen mit Rohrwendeln zur Vorheizung des Feedgases in zwei zusätzlichen Keramikheizschalen der Firma Vicent mit einer Zusatzleistung von  $3 \text{ kW}_{\text{elektr}}$  installiert und die gesamte Apparatur im Wärmeschrank gut isoliert (s. Abbildung 3-58).

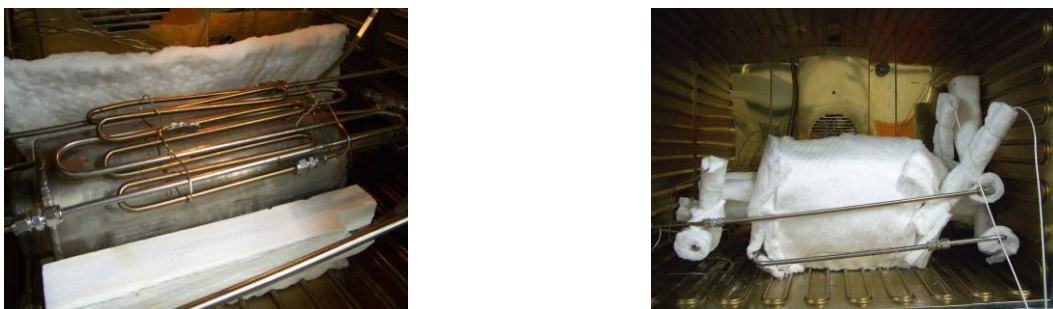


Abbildung 3-58: Testmodul mit Feed- sowie Sweepgasvorheizung in unterer Keramikheizschale (links) und Installation im Wärmeschrank mit Isolierung (rechts)

Die Temperatur der Membran wird mit einem elektronischen Regler der Firma Siemens geregelt. Der Temperaturnehmender für die Erfassung der Membrantemperatur befindet sich im äußeren

Ringspalt des Membrantestmoduls (vgl. Abbildung 3-57) und ragt 50 mm in den Ringspalt hinein. Eine direkte Regelung der Membrantemperatur über diesen Temperaturenfnehmer hat sich durch die große thermische Masse des Moduls nicht bewährt. Die gewünschte Membrantemperatur wurde indirekt über die Temperatur der Heizschalen eingestellt. Dazu wurde ein zweiter Temperaturenfnehmer direkt an den Heizschalen angebracht, über den die Heizschaltemperatur geregelt werden konnte.

Die Versuchsanlage ist mit verschiedenen Massendurchflussreglern (MFC) der Firma Bronkhorst sowie mit mehreren Thermoelementen und Drucksensoren ausgestattet. Die Anlage wird über Labview von National Instruments mit dem Computer verbunden, über den die Anlage gesteuert wird und alle Messdaten aufgenommen und gespeichert werden. An die Anlage ist ein Gaschromatograph der Firma Agilent zur Gasanalytik angeschlossen (s. Abbildung 3-59).



**Abbildung 3-59: Gaspermeationsanlage des Instituts für Verfahrenstechnik**

Der Feedstrom und die Zusammensetzung werden über thermische MFC geregelt. Zur Messung des Permeatstroms steht ein Seifenblasendurchflussmesser zur Verfügung. Die Permeat- und Retentatstrom werden bei Gasgemischen indirekt über den Gaschromatographen bestimmt. Das genaue Verfahren wird im Abschnitt 3.9.2. vorgestellt.

Die Temperaturen sind direkt am Feed- und Sweepgaseingang am Modul nach der Vorheizung sowie im Modulinneren in der Nähe der Pd-Membranoberfläche gemessen worden. Die Druckaufnehmer protokollierten die Betriebsdrücke am Ausgang des Moduls im Retentat und Permeat. Der Druck wird über elektrische Druckregelventile geregelt. Abbildung 3-60 zeigt die Anlagensteuerung der Versuchsanlage.



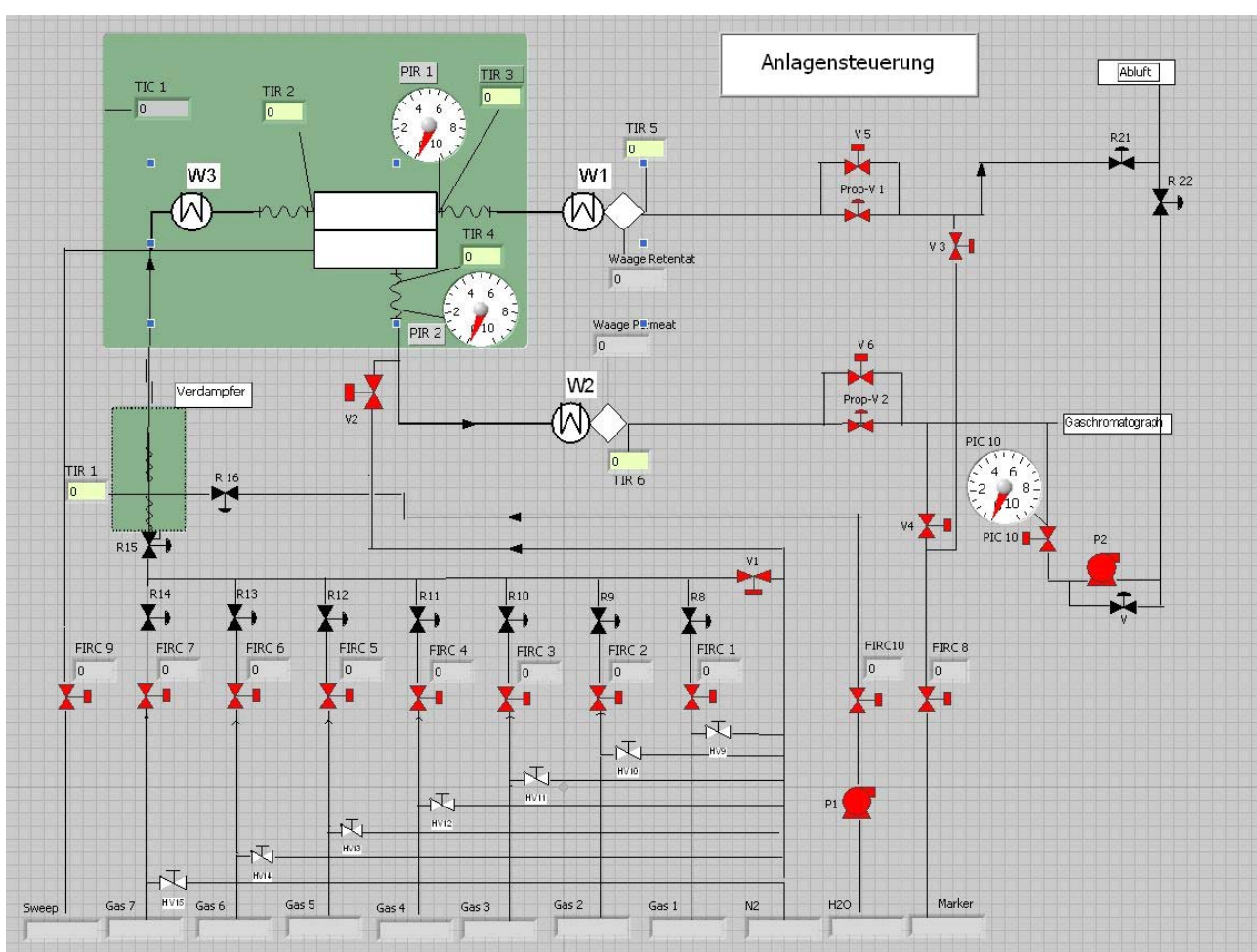


Abbildung 3-60: Anlagensteuerung der Versuchsanlage

### 3.9.2 Versuchsdurchführung

In den Versuchen werden Gase der Qualität 5.0 verwendet. Nach dem Einbau der Membran in das Modul und dem Einbau eines Moduls in den Permeationsteststand wird der Teststand mit Stickstoff auf 4 bar<sub>abs</sub> unter Druck gesetzt und die Dichtigkeit von Modul und Testaufbau überprüft. Vor einem Experiment wurde mit den keramischen Heizschalen die Temperatur in der Gasphase im Testmodul eingestellt. Die Aufheizrate betrug ca. 1,5 K/min. Dabei wurde von den niedrigen Temperaturen zu den hohen gemessen. Da es beim Aufheizvorgang oder unter höheren Temperaturen zu irreversiblen Veränderungen der Membran zum Beispiel durch Rissbildung kommen kann, sind die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen nur eingeschränkt untereinander vergleichbar.

Bei Reinstoffexperimenten wurden zunächst die N<sub>2</sub>-Flüsse bei unterschiedlichen Feeddrücken auf einem Temperaturniveau bestimmt. Anschließend wurden die H<sub>2</sub>-Flüsse bei unterschiedlichen Feeddrücken bei derselben Membrantemperatur bestimmt. Zunächst wurde das Modul 10 Minuten bei 5 l/min mit dem entsprechenden Gas gespült um Rückstände im Feedraum zu entfernen. Anschließend wurde das Retentatventil geschlossen und mittels eines MFCs im Feed soviel Gas zugeführt, dass sich bei jeder untersuchten Betriebstemperatur die gewünschten Feeddrücke einstellen. Auf der Permeatseite konnte das Gas bei Umgebungsdruck von ca. 1 bar<sub>abs</sub> in das Anla-

genabgas frei abfließen. Die automatische Systemsteuerung wird verwendet, um den Bereich einzugrenzen, in dem dieser Volumenstrom liegt. Das Regelsystem läuft hierbei ca. 5 Minuten für jede untersuchte Druckstufe. Die Membran wird hierbei vor den eigentlichen Versuchen mindestens 30 Minuten unter Druck mit Wasserstoff beaufschlagt. Anschließend werden die Drücke auf jedem Druckniveau manuell durch die Veränderung des Feedvolumenstroms eingeregelt. Die zugeführte Gasmenge entspricht bei diesen Versuchen dem Permeatfluss über die Membran. Bei den Versuchen mit Stickstoff wurden die Permeatflüsse durch einen Seifenblasendurchflussmesser im Permeat bestimmt.

### 3.9.3 Reinstoffexperimente

Für die unterschiedlichen im Projekt verwendeten Membranen wurde der Stickstofffluss bei verschiedenen Betriebstemperaturen und Drücken gemessen. In Abbildung 3-61 sind die N<sub>2</sub>-Permeanzen für alle untersuchten Membranen bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die Permeanzen sind hier als unabhängig von dem Versuchsdruck angenommen. Insgesamt zeigen die Membranen mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht B2, C1, C2, D1 und D2 eine größere Abhängigkeit der Stickstoffpermeanzen von der Temperatur als die Membranen mit YSZ-Zwischenschicht 1320 und 1604.

Werden kleine Defekte in der Pd-Schicht angenommen, kann der N<sub>2</sub>-Fluss durch Knudsen-Diffusion (Formel 3-7) beschrieben werden. Die Flussdichte nimmt mit steigender Triebkraft linear zu und mit steigender Temperatur nach der Wurzelabhängigkeit ab. Bei größeren Defekten dominiert viskoser Fluss (Formel 3-8) durch die Fehlstellen und die Flussdichte nimmt mit steigendem Druck quadratisch zu- und mit steigender Temperatur umgekehrt proportional ab.

$$\dot{n}_i'' = \frac{4 \cdot \varepsilon \cdot d_{Pore}}{3 \cdot \tau \cdot \sqrt{2\pi \cdot \mathfrak{R} \cdot T \cdot M_i}} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad \text{Formel 3-7}$$

$$\dot{n}_i'' = \frac{\varepsilon}{32 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{d_{Pore}^2 \cdot p_m}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad \text{Formel 3-8}$$

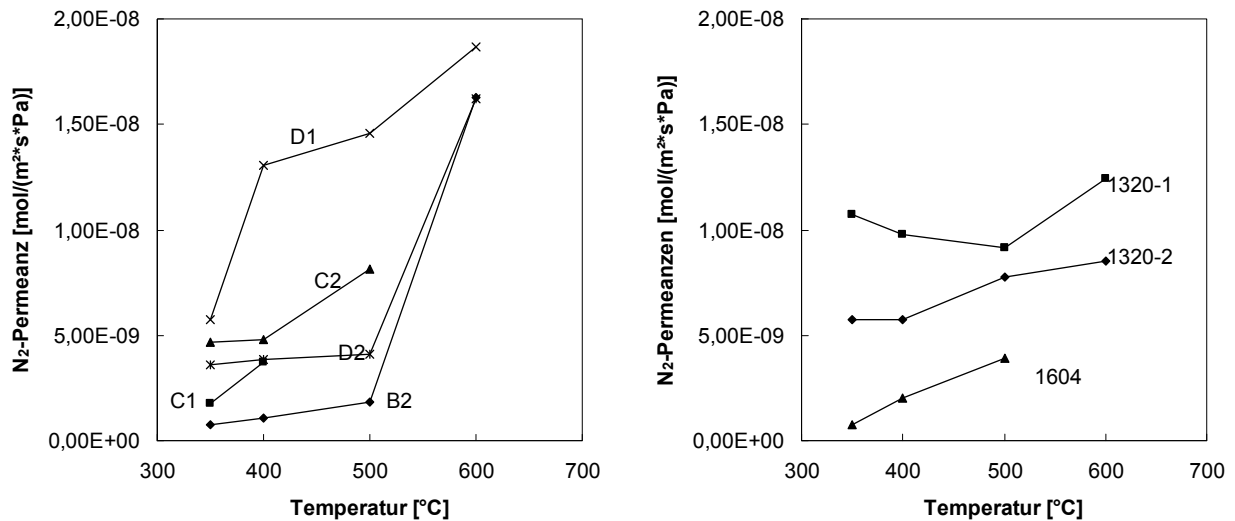


Abbildung 3-61: N<sub>2</sub>-Permeanzen - Membranen mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht (links) und YSZ-Zwischenschicht (rechts)

Der Abbildung 3-61 ist zu entnehmen, dass der Stickstofffluss anders als in der Formel 3-7 oder Formel 3-8 beschrieben mit steigender Temperatur zunimmt. Hier wird angenommen, dass die Fehlstellen bei der Erwärmung vergrößert werden, bzw. dass sich neue Fehlstellen in der Membran bilden. Die Membranen mit YSZ-Zwischenschicht stabiler als Membranen mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht. Laut Abbildung 3-41 kann dies direkt auf die Stabilität der Zwischenschichten selber zurückgeführt werden.

Nach der Bestimmung der Stickstoffflüsse erfolgte bei jeder Temperaturstufe die Bestimmung der Wasserstoffflüsse. In Abbildung 3-62 sind die Wasserstoffpermeanzen der einzelnen Membranen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der Wasserstoffflüsse in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für die jeweiligen Membranen findet sich im Anhang. Die Umrechnung in Wasserstoffpermeanzen erfolgte unter Annahme der Gültigkeit des Sieverts'schen Gesetzes. Die Triebkraft berechnet sich dabei aus der Differenz der Wurzel der H<sub>2</sub>-Partialdrücke zu beiden Seiten der Membran (vgl. Formel 3-9).

$$\dot{V}_{H_2} = Q_{H_2}(T) \cdot A_{Mem.} \cdot \left( \sqrt{p_{H_2,F}} - \sqrt{p_{H_2,P}} \right) \quad \text{Formel 3-9}$$

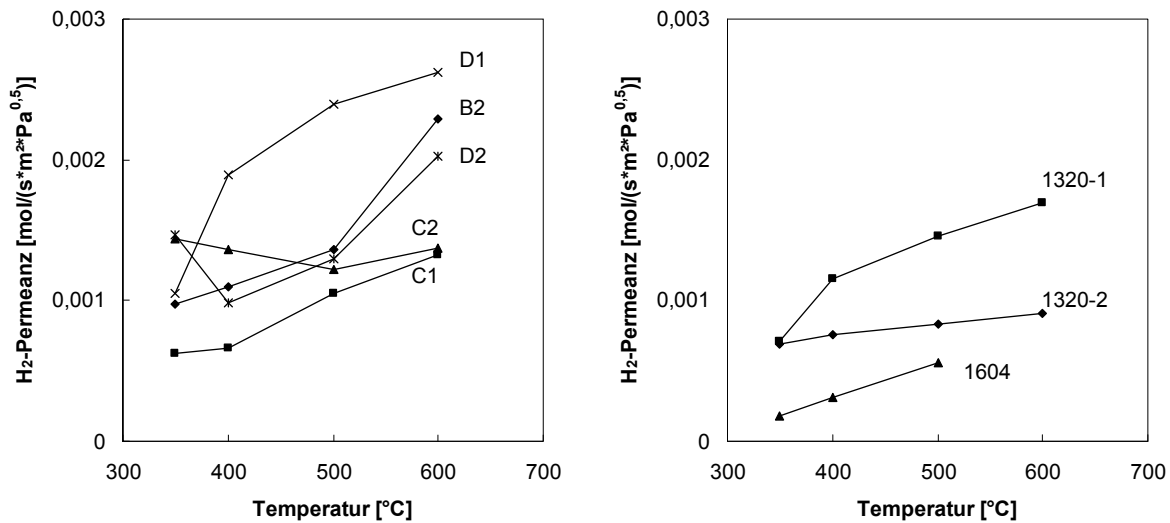


Abbildung 3-62: H<sub>2</sub>-Permeanzen - Membranen mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht (links) und YSZ-Zwischenschicht (rechts)

Die Temperaturabhängigkeit der Permeanz von Palladiummembranen wird üblicherweise über einen Arrheniusansatz (Formel 3-10) modelliert. Zur Bestimmung der Permeanz  $\Pi_0$  und der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  werden die experimentellen Daten in einem Arrheniusplot aufgetragen und Gradengleichung der Ausgleichsgeraden bestimmt.

$$\Pi = \Pi_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Formel 3-10}$$

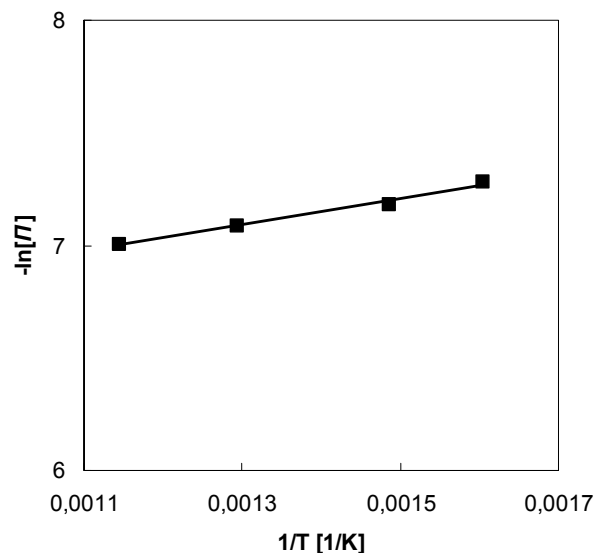


Abbildung 3-63: Arrheniusplot Membran 1320-2

Tabelle 3.10 gibt die Ermittelten Parameter für den Arrheniusgleichung der verschiedenen Membranen wieder. Bis auf die Membran C2 zeigen alle Membranen eine positive Aktivierungsenergie

$E_A$  und somit eine mit der Temperatur steigende Permeanz. Literaturwerte für die Aktivierungsenergie von Palladiummembranen liegen im Bereich 9 kJ/mol [36] bis 21,3 kJ/mol [31].

Dem Bestimmtheitsmaß für die Gradengleichung im Arrheniusplot  $R^2$  zufolge, folgen die Membranen C1, 1320-2 und 1604 dem Arrheniusansatz relativ gut. Wie auch in Abbildung 3-62 zu sehen, weichen insbesondere die Membranen C2 und D2 deutlich ab. Eine schlüssige Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.

**Tabelle 3.10: Parameter der Arrheniusgleichung**

Membran	$\Pi_0$ [mol/(s*m <sup>2</sup> *Pa <sup>0,5</sup> )]	$E_A$ [kJ/mol]	$R^2$
B2	1,54E-02	14,63	0,906
C1	9,67E-03	14,47	0,969
C2	1,07E-03	-1,38	0,230
D1	2,41E-02	15,37	0,832
D2	4,55E-03	7,12	0,343
1320-1	1,36E-02	14,65	0,899
1320-2	1,78E-03	4,85	0,990
1604	5,33E-02	29,15	0,987

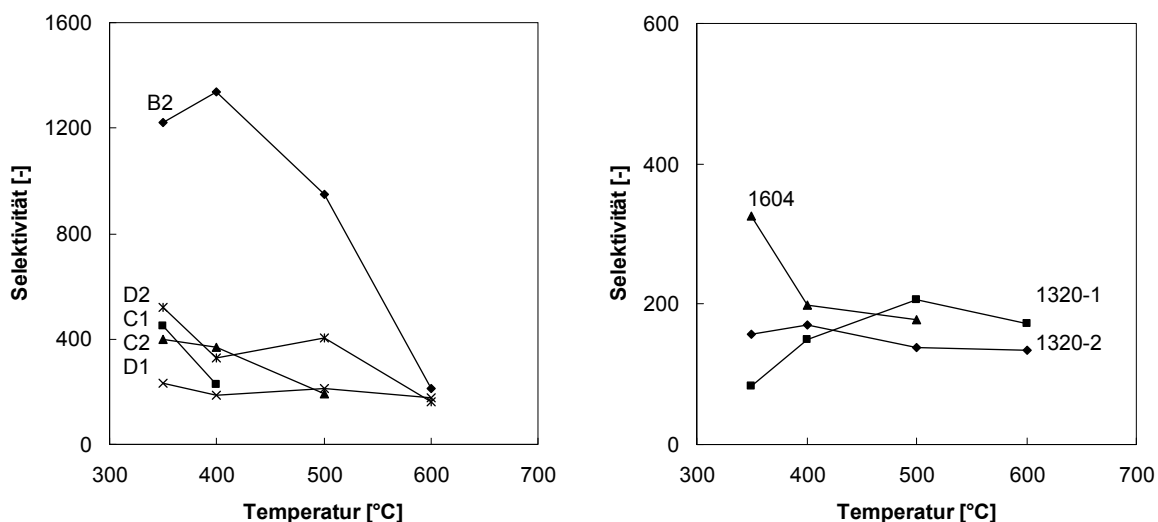
Tabelle 3.11 zeigt Literaturwerte für die Permeanzen von Palladium-Komposit-Membranen. Die in diesem Projekt vermessenen Membranen zeigen Permeanzen, wie sie in Abbildung 3-62 dargestellt sind, liegen zwischen 0,0001 und 0,0026 mol/(s\*m<sup>2</sup>\*Pa<sup>0,5</sup>) und damit sehr genau in dem Bereich, der von den Literaturwerten aufgespannt wird.

**Tabelle 3.11: Permeanzen von Palladium-Komposit-Membranen in der Literatur und im Vorgängervorhaben**

Membran	Dicke [μm]	Temperatur [K]	Permeanz $\Pi_0$ [mol/(s*m <sup>2</sup> *Pa <sup>0,5</sup> )]	$E_A$ [kJ/mol]	Quelle
Pd/PSS	10	753	0,0007	-	[28]
Pd/PSS	20	623	0,0003	16,38	[29]
Pd/PSS	0,8	573	0,0023	-	[30]
Pd/HF	5	673	0,0016	21,3	[31]
Pd/HF	5	873	0,0035	21,3	[31]
Pd	20	875	0,0009	9	[20]

Besonders interessant für den Vergleich der verschiedenen Membranen ist das Verhältnis der Flusssichten. Dieses Verhältnis wird auch Permselectivität genannt und normiert den Wasserstofffluss über die Membran mit dem Stickstofffluss über die Membran bei gleicher Triebkraft und gleicher Temperatur. Geht eine hohe Wasserstoffpermeanz in Abbildung 3-62 mit einer hohen Stickstoffpermeanz in Abbildung 3-61 einher, ist das Potential der Membran zum Aufreinigen des wasserstoffreichen Reformats als gering einzuschätzen. In Abbildung 3-64 sind die Permselectivitäten als Verhältnis der Wasserstoff- zur Stickstoffflussdichte über die Membrantemperatur dargestellt. Aus den vorangegangenen Überlegungen zur Temperaturabhängigkeit des Stickstoff- und des Wasserstoffflusses ist mit zunehmender Temperatur ein Anstieg der Permselectivität zu erwarten. Wie in Abbildung 3-64 dargestellt zeigen die Membranen eine teilweise drastische Abnahme der Permselectivität mit steigender Temperatur. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei den Membranen mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht, was wieder auf die mangelnde thermische Stabilität der Zwischenschicht zurückgeführt werden kann. Die Membran D1 scheint hier ein relativ stabiles Verhalten zu zeigen. Nach Abbildung 3-61 ist dieses Verhalten eher darauf zurückzuführen, dass dem Anstieg des Stickstoffflusses durch Fehlstellen mit höherer Temperatur einen Anstieg des Wasserstoffflusses im gleichen Ausmaß gegenübersteht. Die Membranen mit YSZ-Zwischenschicht erweisen sich als stabiler.

Die meisten der vermessenen Permselectivitäten liegen im Bereich zwischen 100 und 500. Diese Werte liegen deutlich über denen der im Vorgängervorhaben 218 ZN erreichten Permselectivitäten von 20 - 40. Besonders hervorzuheben ist die Membran B2, mit der im Temperaturbereich von 350 bis 500°C sehr hohe Permselectivitäten zwischen 800 und 1600 vermessen werden konnten.



**Abbildung 3-64: Permselectivitäten -Membranen mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht (links) und YSZ-Zwischenschicht (rechts)**

Lin und Rei geben in [32] die H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Permselectivitäten von Palladiummembranen auf einem porösen Sintermetall mit Werten zwischen 200 und 1400 an. Li et al. ermitteln in [33] die H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-

Permselectivitäten für Palladiummembranen auf Titandioxid mit Werten zwischen 120 und 420. In [2] geben Huang und Dittmeyer die H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Permselectivitäten von Palladiumkompositmembranen mit unterschiedlichen keramischen Zwischenschichten mit Werten zwischen 180 und 800 an.

### 3.9.4 Experimente mit Gasgemischen

Untersucht wurden die Membranen mit YSZ-Zwischenschicht 1320 und 1604. Die Membranen wurden mit einem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemisch überströmt. Über die thermischen Massendurchflussmesser der Versuchsanlage wird die Überströmungsgeschwindigkeit eingestellt. Der Druck im Modul wird über ein Druckregelventil im Retentatstrom geregelt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 3.12 wiedergeben. Die Zusammensetzungen des Permeats und des Retentats werden durch einen mit der Anlage verbundenen Gaschromatographen bestimmt. Über ein Multipositionsventil können automatisch Proben aus dem Feed, dem Permeat und dem Retentat gezogen werden. Dabei können auch die Volumenströme bestimmt werden, in dem den Permeat bzw. Retentat vor der Probenahme eine bekannte Menge eines Tracergases zugegeben wird. In diesen Experimenten wurden Kohlendioxid als Tracersubstanz verwendet Die Berechnung des Permeat- bzw. Retentatvolumenstromes erfolgt nach Formel 3-11.

$$\dot{V} = \dot{V}_{tracer} \cdot \frac{1 - x_{tracer}}{x_{tracer}} \tag{Formel 3-11}$$

Tabelle 3.12: Experimentelle Bedingungen Membran 1320

Temperatur [°C]	Feeddruck [bar]	Volumenstrom Wasserstoff [nl/min]	Volumenstrom Stickstoff [nl/min]
400	2	6,4	1,6
400	3	5	5
400	3	8	2
500	2	8	2
500	3	10	10
500	3	16	4

Die Versuchsbedingungen sind so gewählt, dass der Wasserstoffpartialdruck dabei größer 1 bar ist, so dass treibende Kraft zum Permeat besteht. In Abbildung 3-65 ist die Wasserstoffflussdichte, die sich aus dem Gemischtgasversuchen für Membran 1320 ergibt, über der Triebkraft für die Wasserstoffpermeation dargestellt. In diesem Fall wird die Triebkraft mit den arithmetischen Mit-

telwerten des Wasserstoffpartialdrucks im Feed/Retentatbereich und mit dem Wasserstoffpartialdruck im Permeat gebildet.

$$H_2 - \text{Triebkraft} = \sqrt{P_{H_2, \text{Ret}, \text{ave}}} - \sqrt{P_{H_2, \text{Perm}}} \quad \text{Formel 3-12}$$

Für die Membran 1320 ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den in den Reingasversuchen gemessenen Wasserstoffflussdichten und den in den Gemischtgasversuchen ermittelten.

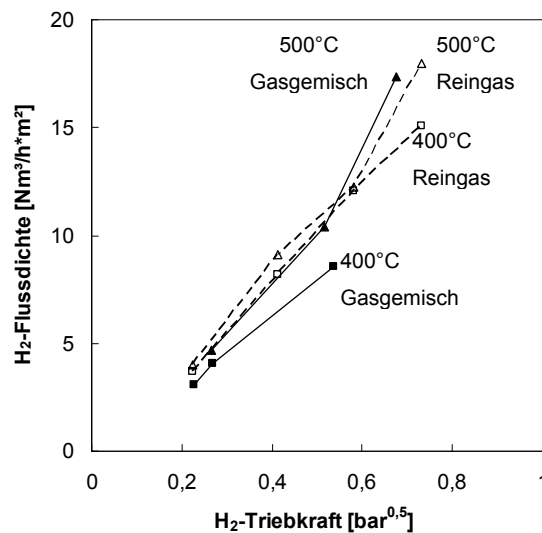


Abbildung 3-65: Wasserstoffflussdichte mit H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Feedgemisch - Membran 1320

Die Trennfaktor eines binären Gasgemisches ist definiert als das Verhältnis der Verhältnisse von der permeierenden Gaskomponente zur zurückgehaltenen Komponente im Permeat und im Feed (Formel 3-13) Hier bezeichnet y die jeweiligen Molanteile im Permeat und x die Konzentrationen im Feed.

$$\sigma_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad \text{Formel 3-13}$$

Die Trennfaktoren bei der Verwendung des H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Feedgemisches liegen zwischen 20 und 50 und damit deutlich niedriger als die Permselektivität, die für die Membran 1320 mit 100 bis 200 gemessen wurde.



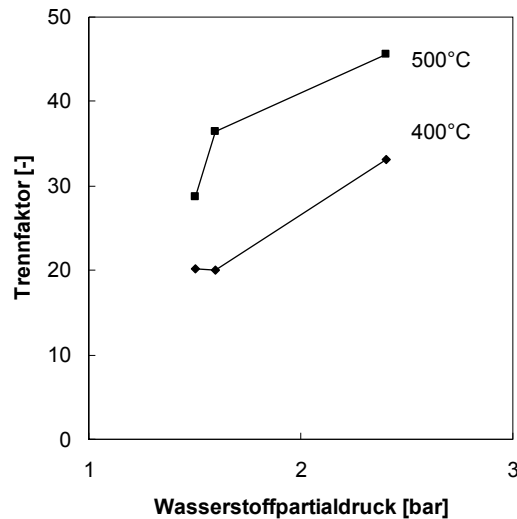


Abbildung 3-66: Trennfaktor mit H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Feedgemisch - Membran 1320

Das der Wert für den Trennfaktor für ein binäres Gemisch unterhalb des Wertes der Permselectivität für dieselben Gase liegt, ist ein aus der Gaspermeation mit dichten Polymermembranen bekanntes Phänomen [34]. Vernachlässigt man den Einfluss der Konzentrationspolarisation vor der Membran, den Druckverlust in der Stützschiicht und nimmt frei abfließendes Permeat an, kann ein Ausdruck für den maximalen, in einer einstufigen Membrantrennung erreichbaren Stoffmengenanteil der gewünschten Komponente im Permeat hergeleitet werden:

$$y^* = \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 + \phi \cdot \left( x + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] - \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 + \phi \cdot \left( x + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \right] \right]^2 - \frac{\alpha \phi x}{\alpha - 1}} = y(x, \alpha, \phi) \quad \text{Formel 3-14}$$

Aus Formel 3-14 wird ersichtlich, dass dieser Stoffmengenanteil sowohl von den Membraneigenschaften (Permselectivität  $\alpha$ ) als auch von den Betriebsbedingungen der Membran (Stoffmengenanteil der gewünschten Komponente  $x$ , Druckverhältnis  $\Phi = p_{\text{Feed}}/p_{\text{Permeat}}$ ) abhängt.

Für Palladiummembranen mit endlicher Permselectivität kann auf ähnliche Weise ein Ausdruck für den in einer einstufigen Membrantrennung maximal erreichbaren Stoffmengenanteil des Wasserstoffs im Permeat abgeleitet werden. Hier ist jedoch der Wasserstofffluss durch die Palladiumschicht proportional zur Differenz der Quadratwurzel der Partialdrücke auf der Feed- und Permeatseite der Membran. Der Fluss durch die Defekte und Fehlstellen ist jedoch proportional zur Differenz der Partialdrücke. Daher kann die für Palladiummembranen kein der Formel 3-14 vergleichbarer analytischer Ausdruck angegeben werden.

$$y_{H_2}^* = \frac{\left(\sqrt{x_{H_2} \cdot p_F} - \sqrt{y_{H_2} \cdot p_p}\right)}{\left(\sqrt{x_{H_2} \cdot p_F} - \sqrt{y_{H_2} \cdot p_p}\right) + \frac{Q_{N_2}(T)}{Q_{H_2}(T)} \cdot \left[(1-x_{H_2}) \cdot p_F - (1-y_{H_2}) \cdot p_p\right]}$$

**Formel 3-15**

In der impliziten Formel 3-15 ist der der Stoffmengenanteil des Wasserstoff im Permeat Funktion des Stoffmengenanteils des Wasserstoffs im Feed, der Permselectivität der Membran, des Feed- und des Permeatdrucks.

Für die Gemischtgasmessungen an der Membran kann mit einigen Annahmen aus Formel 3-13 eine Abschätzung für die Abhängigkeit des Trennfaktors von den Messbedingungen hergeleitet werden. Dazu ersetzt man in der Definition des Trennfaktors (Formel 3-13) die Moleanteile im Permeat durch das Verhältnis der Flüsse (Formel 3-16).

$$y_i = \frac{\dot{n}_i''}{\dot{n}_i'' + \dot{n}_j''}$$

**Formel 3-16**

Daraus folgt für den Trennfaktor zwischen Wasserstoff und Stickstoff:

$$\sigma_{H_2N_2} = \frac{Q_{H_2}(T) \cdot \left(\sqrt{x_{H_2} p_F} - \sqrt{y_{H_2} p_p}\right) \cdot x_{N_2}}{Q_{N_2}(T) \cdot \left(x_{N_2} p_F - y_{N_2} p_p\right) \cdot x_{H_2}}$$

**Formel 3-17**

Der Quotient  $Q_{H_2}(T)/Q_{N_2}(T)$  kann aus den Permselectivitäten ermittelt werden. Für den Membranreformer für Brennstoffzellen liegt einerseits der Druck im Permeat  $p_p$  bei ca. 1 bar fest. Durch die hohe Permselectivität der Membranen ist der Wasserstoffanteil im Permeat in den im Folgenden vorgestellten Versuchen bei über 90%. Vernachlässigt man daraufhin den Stickstoffanteil im Permeat, ergibt sich folgender Ausdruck für den Trennfaktor (Formel 3-18):

$$\sigma_{H_2N_2} = \frac{Q_{H_2}(T) \cdot \left(\sqrt{x_{H_2} p_F} - 1\right)}{Q_{N_2}(T) \cdot p_F \cdot x_{H_2}}$$

**Formel 3-18**

Der Trennfaktor hängt in dieser vereinfachenden Betrachtung also einerseits von der Permselectivität der verwendeten Palladiummembran, andererseits vom Wasserstoffpartialdruck im Feed ab. Bei Messungen des Trennfaktors mit Gemischtgas sollte Formel 3-18 eine Grenze für den zu erwartenden Trennfaktor darstellen.

Mit der Membran 1604 wurden Gemischtgasmessungen in einem erweiterten Druckbereich durchgeführt, um den gemessenen Trennfaktor mit dem Trennfaktor nach Formel 3-18 vergleichen zu können. Hierbei wurde die Membran bei einer Temperatur von 400°C bei Feeddrücken von 2, 4, und 5 bar und Feedzusammensetzungen zwischen 50 % und 90%  $H_2$  in 10%-Schritten untersucht.

Bei 500°C erfolgt die Untersuchung bei Drücken von 3, 5 und 8 bar. Die genauen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 3.13 zusammengestellt.

**Tabelle 3.13: Experimentelle Bedingungen Membran 1604**

Temperatur [°C]	Feeddruck [bar]	Volumenstrom Wasserstoff [nl/min]	Volumenstrom Stickstoff [nl/min]
400	2	10	10
400	2	12	8
400	2	14	6
400	2	16	4
400	2	18	2
400	4	20	20
400	4	10	10
400	4	12	8
400	4	14	6
400	4	16	4
400	4	18	2
400	5	10	10
400	5	12	8
400	5	14	6
400	5	16	4
400	5	18	2
400	5	20	20
500	8	18	2
500	8	18	2
500	8	16	4
500	8	14	6
500	8	12	8
500	8	10	10

525	5	20	20
525	5	18	2
500	5	16	4
500	5	14	6
500	5	12	8
500	5	10	10
500	3	18	2
500	3	16	4
500	3	14	6
500	3	12	8
500	3	10	10

Für die Membran 1604 liegen die im Gasgemisch gemessenen Wasserstoffflussdichten etwas unterhalb der der Flussdichten, die im Reingasversuch bestimmt wurden.

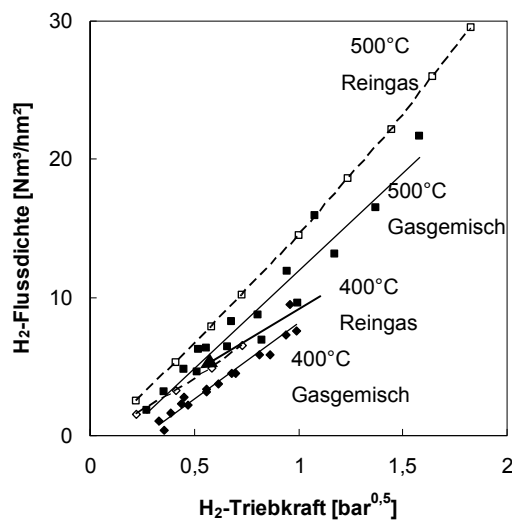


Abbildung 3-67: Wasserstoffflussdichte mit H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Feedgemisch - Membran 1604

Dargestellt sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von Wasserstoffpartialdruck im Feed (Abbildung 3-68). Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus Formel 3-18. Das Verhältnis  $Q_{H_2}(T)/Q_{N_2}(T)$  wurde aus den entsprechenden Reinstoffmessungen an der Membran 1604 ermittelt. Die Messwerte liegen unterhalb der Kurve für den Ausdruck des Trennfaktors. Diese wiederum liegt unterhalb der Werte für die Permselectivität, die für 400°C zu 196 bis 210 bzw. zu 120 bis 181 für 500°C bestimmt wurden. Die Abbildung zeigt, dass sich für den Trennfaktor ein Maximum bei einem

Wasserstoffpartialdruck von 4 ergibt. Unterhalb eines Wasserstoffpartialdrucks von ca. 2,5 bar im Feed fällt der Trennfaktor mit sinkendem Wasserstoffpartialdruck steil ab.

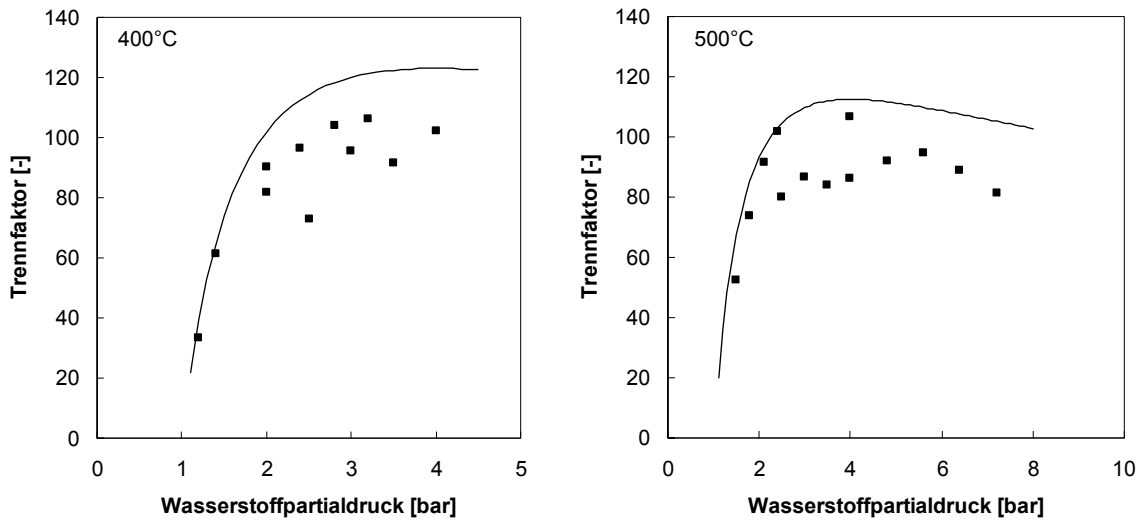


Abbildung 3-68: Trennfaktor mit H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Feedgemisch - Membran 1604 bei 400°C, Q<sub>H<sub>2</sub></sub>(T)/Q<sub>N<sub>2</sub></sub>(T) = 492 (links) und 500°C, Q<sub>H<sub>2</sub></sub>(T)/Q<sub>N<sub>2</sub></sub>(T) = 451 (rechts)

Bosko et al. [35] beschreiben einen ähnlichen Unterschied zwischen den berechneten Permselectivitäten von Palladium-Silber Membranen auf Sintermetall und den mit einer binären H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Feedmischung gemessenen Trennfaktoren. Der Wasserstoffanteil in der Feedmischung betrug 50%. Auch hier sind die Trennfaktoren niedriger als die Permselectivitäten. Als Erklärung werden in [35] die Bildung von Fehlstellen oder fehlerhafte Dichtungen angeführt.

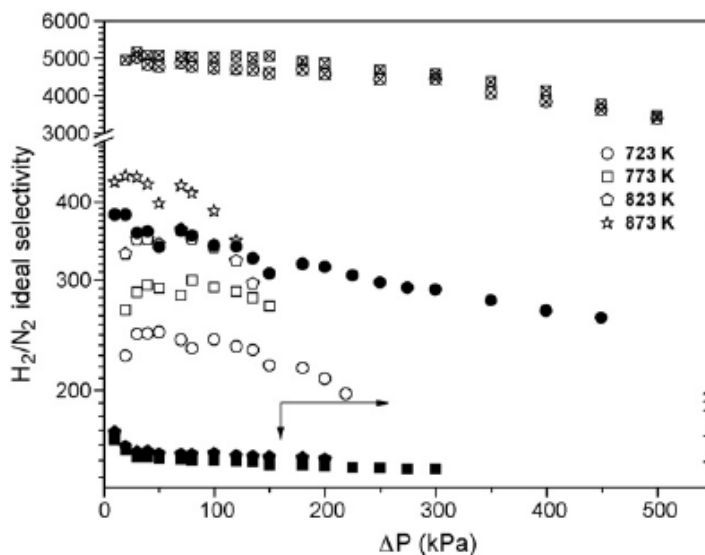


Abbildung 3-69: Permselectivität, leere Symbole: Pd-Ag/(Pd)γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSS, gefüllte Symbole: Pd-Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSS, Kreuzsymbole: Pd-Ag/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSS aus [35]

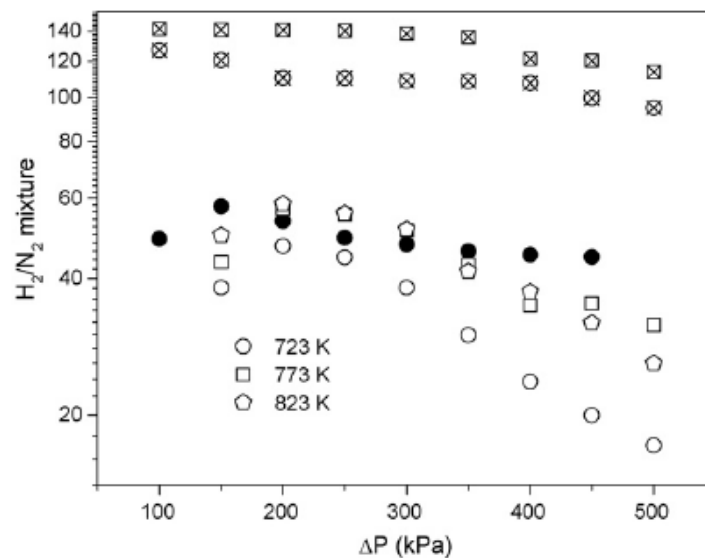


Abbildung 3-70: Trennfaktoren für 50% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Feedmischung, leere Symbole: Pd-Ag/(Pd)γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSS, gefüllte Symbole: Pd-Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSS, Kreuzsymbole: Pd-Ag/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSS aus [35]

### 3.9.5 Thermische Belastbarkeit - Temperatur

Im Reformer herrschen Temperaturen zwischen 700 und 800°C (vgl. Abbildung 3-91). Durch Anordnung der Membran in unmittelbarer Nähe zum Reformer ist es im Reformer/Brennersystem schwierig, die Membran im anvisierten Temperaturbereich zwischen 350°C und 600°C zu betreiben. Dazu wird zur Kühlung der Membran Wasserdampf als Sweepgas eingesetzt. Dieses muss einerseits mit einer Temperatur größer 350°C in den Reformer eingeleitet werden, andererseits darf es sich auf höchstens 600°C erwärmen. Um unter diesen Randbedingungen die notwendige Kühlleistung zu erzielen, sind sehr große Wasserdampfströme notwendig. Diese führen zu großen Druckverlusten in den Wärmetauschern und hohen Drücken im Sweep/Permeat-Bereich des Membranreformers. Zudem kam es bei der Membran 1538 unter Druck und hohen Temperaturen zu einer Bildung von Blasen in der Palladiumschicht, wodurch die Membran unbrauchbar wurde. Daraufhin wurde die Membran 1604 auf ihre Stabilität bei höheren Betriebstemperaturen bis 800°C getestet. Ausgehend von einer Temperatur von 600°C wurde die Temperatur in 50K-Schritten erhöht und auf jeder Stufe Reingasmessungen bei unterschiedlichen Drücken mit Wasserstoff bzw. Stickstoff durchgeführt. Die Drücke betragen 1,5, 2, 2,5, 3, 4 und 5 bar. Das Gas wurde bei diesen Untersuchungen auf der Seite der Palladiumschicht geführt. So ist sichergestellt, dass die Membran gut gegen die aufgeprägten Differenzdrücke abgestützt ist. Abnahmen in der Leistungsfähigkeit der Membran können somit auf den Einfluss der erhöhten Betriebstemperatur zurückgeführt werden. Abbildung 3-71: zeigt die Wasserstoffflussdichte der Membran, in Abbildung 3-73 ist die entsprechende Permselectivität dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass der Wasserstofffluss mit zunehmender Temperatur zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Permselectivität mit zunehmender Temperatur zu. In Abbildung 3-73 ist zu erkennen, dass die Permselectivität bis 700°C zunimmt. Eine weitere Temperaturerhöhung geht nur im Bereich niedriger transmembraner Drücke mit einer Erhöhung der Selektivität einher.

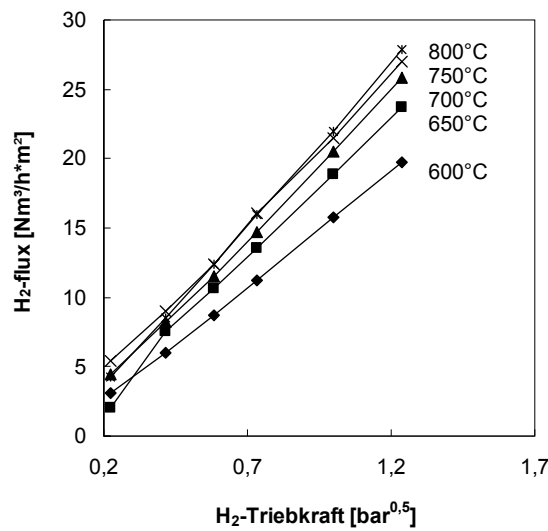


Abbildung 3-71: Wasserstofffluss Membran 1604 bei erhöhten Temperaturen

Die Darstellung im Arrhenius-Diagramm (Abbildung 3-72) gibt die Abhängigkeit der Wasserstoffpermeanz von der Temperatur wieder. Aus der Ausgleichsgrade im Arrheniusplot ergeben sich  $\Pi_0 = 4,02e-3$  [mol/(s·m<sup>2</sup>·Pa<sup>0,5</sup>)] und  $E_A = 13,43$  [kJ/mol]. Im Bereich 350°C bis 600°C wurden die Werte hingegen zu  $\Pi_0 = 5,33e-2$  [mol/(s·m<sup>2</sup>·Pa<sup>0,5</sup>)] und  $E_A = 29,15$  [kJ/mol] bestimmt (vgl. Tabelle 3.10).

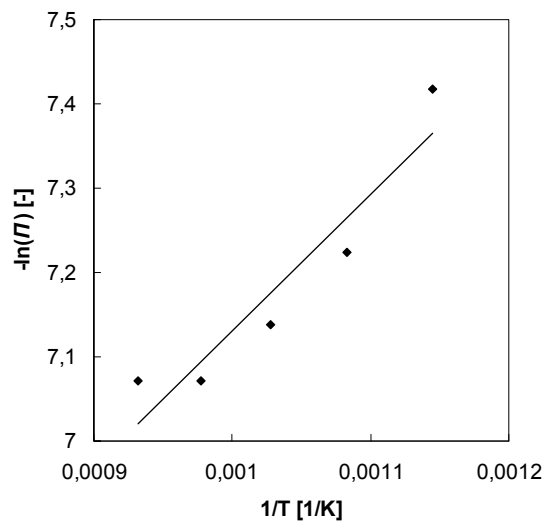


Abbildung 3-72: Arrhenius-Plot der Temperaturabhängigkeit der Permeanz

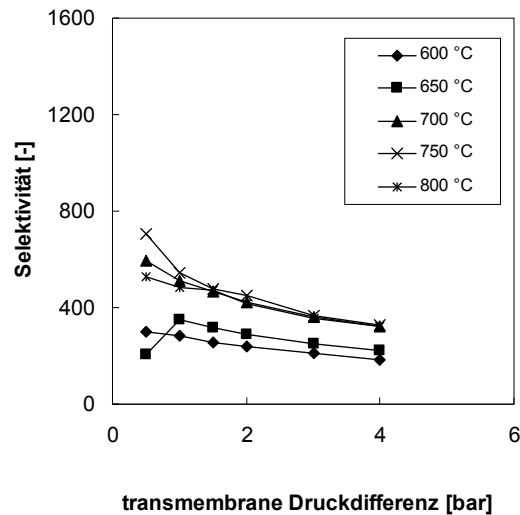


Abbildung 3-73: Permselectivität Membran 1604 bei erhöhten Temperaturen

Temperaturen über 600°C führen somit nicht zu einer sofortigen Schädigung der Membran. Bei Temperatur von 700°C scheint sich die Leistungsfähigkeit der Membran 1604 zu verbessern. Aussagen über die Langzeitstabilität der Membran bei erhöhten Temperaturen oder über das Verhalten der im Membranreformer verwendeten Membranen 1538 mit YSZ-Zwischenschicht und D1 mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht können aus diesen Versuchen nicht abgeleitet werden.

### 3.9.6 Thermische Belastbarkeit - Aufheizrate

In den in bisher vorgestellten Versuchen und bei den Versuchen mit dem Membranreformer (Kapitel 3.10) wurde die Aufheizrate der Membran auf ca. 2 K/min limitiert. Um mit dieser Heizrate die Membran auf 600°C zu erwärmen sind je nach Starttemperatur ca. 5 Stunden notwendig. Für den Einsatz in einem Fahrzeug sind solche Aufheizzeiten ungeeignet. Bei zwei Membranen mit unterschiedlicher keramischer Zwischenschicht wurde die Stabilität bei höheren Aufheizraten vermessen. Die Membran D1 verfügt über eine Zwischenschicht aus Titandioxid, die Membran 1604 über eine Zwischenschicht aus Zirkondioxid. Für diese Membranen wurde zunächst bei Raumtemperatur der Stickstofffluss bestimmt. Die Membranen wurden mit unterschiedlichen Heizraten auf 600°C erwärmt und diese Temperatur wurde für ca. 5h gehalten. Anschließend wurden sie wieder abgekühlt. Während des Aufheizens und Abkühlens wurden die Membranen nicht mit Gas durchströmt. Nach jedem Thermozyklus wurde bei Raumtemperatur der Stickstofffluss über die Membran erneut bestimmt. Die Membran D1 mit TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht zeigt mit jedem Versuch mit höherer Aufheizrate einen geringeren Stickstofffluss (Abbildung 3-74). Sie scheint im Verlaufe der Untersuchung immer dichter zu werden. Die Membran 1604 mit YSZ-Zwischenschicht konnte aufgrund von Schwierigkeiten mit der Temperatursteuerung der keramischen Heizschalen innerhalb des Projektes nur einmal mit einer Aufheizrate von ca. 5 K/min vermessen werden. Die Zunahme des Stickstoffflusses ist nur marginal (Abbildung 3-75). Diese Messungen deuten darauf hin, dass die Membran auch höhere Aufheizraten als die 2 K/min, die bei den in den vorherigen Kapiteln vorge-



stellten Untersuchung verwendet wurden, ohne sofortige größere Schäden überstehen könnte. Damit wären für den Membranreformer deutlich kürzere Aufheiz- und Abkühlphasen möglich. Für eine fundierte Aussage zur Langzeitstabilität sind jedoch Betrachtungen über die Langzeitstabilität

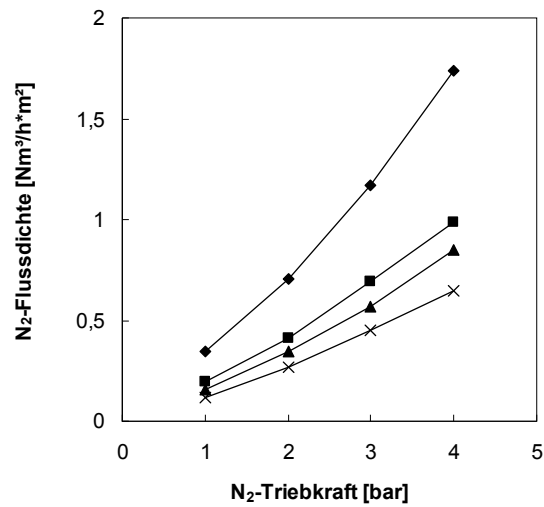


Abbildung 3-74: Belastbarkeit Aufheizrate Membran D1

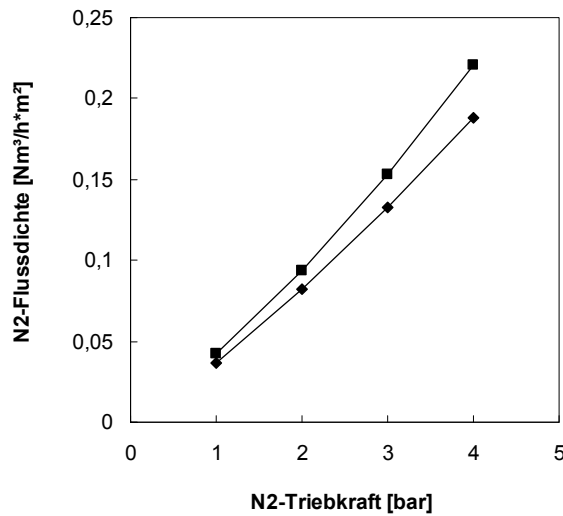


Abbildung 3-75: Belastbarkeit Aufheizrate Membran 1604

### 3.10 Kopplung der Reformer-Brenner-Einheit mit der Membran

Nachdem die geeigneten Katalysatoren der Reformer-Brenner-Einheiten ausgewählt wurden und die durch zwei verschiedene Verfahren hergestellten Membranbeschichtungen in Bezug auf thermozyklische Belastbarkeit und Permeationsverhalten charakterisiert worden sind, folgte die Kopplung der Reformer-Brenner-Einheit mit der Membran. Im Projektverlauf wurden zwei baugleiche Reformer-Brenner-Einheiten mit zwei Membraneinheiten jeweils zu einem Membranreformer gekoppelt und mit GtL-Kraftstoff betrieben. Die Retentatrückführung inklusive einer erforderlichen Hochtemperatur-Druckminderungseinrichtung wurde realisiert und somit eine aufwändige und verlustbehaftete Konditionierung des Retentats für eine Druckregelung bei niedrigen Temperaturen vermieden. Darüber hinaus ist ein System zur Verdampfung, Verteilung und Regelung des H<sub>2</sub>O-Sweepgases integriert worden. Die Untersuchungen des Membranreformers erfolgten mit realer Retentatrückführung, Wasser als Sweepgas und Wärmeintegration. Der gefertigte Membranreformer R8-01 ist in Abbildung 3-76 dargestellt.

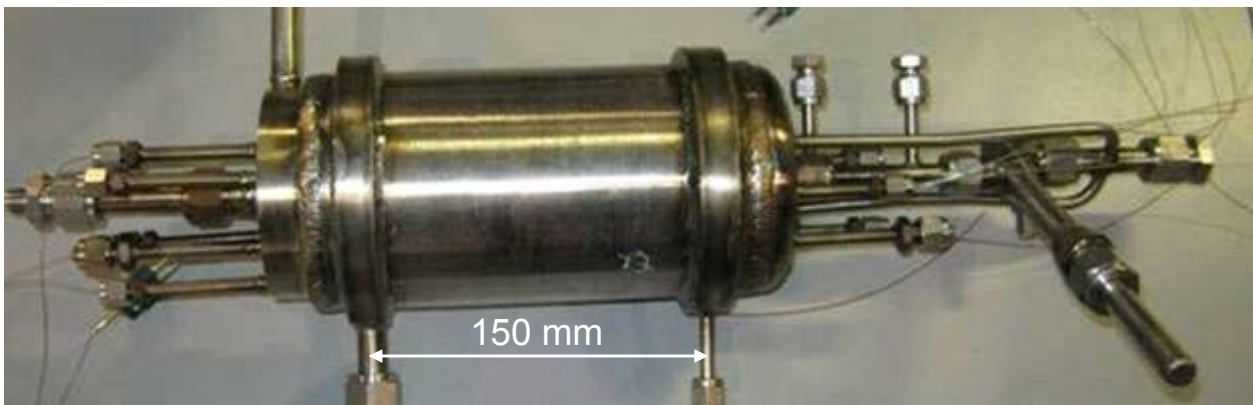


Abbildung 3-76: Membranreformer R8-01

#### 3.10.1 Integration des Membranrohres in das Membranreformergehäuse

Die Konstruktionen der Reformer-Brenner-Einheiten berücksichtigten bereits die Integration von Membranrohren, sodass die Stirnflächenelemente und Rohre unverändert übernommen werden konnten. Aufgrund der Erfahrungen mit auftretenden Spannungen durch Temperaturgradienten und -transienten kam die geplante Befestigung der Membranrohre an den Stirnflächenelementen nicht in Frage. Die Befestigung erfolgte über einen verschweißten Abstandsring am Rohr des Außengehäuses, um die empfindliche Membran vor mechanischen Spannungen durch die Wärmeausdehnung der inneren heißen Rohre zu schützen (Abbildung 3-78). In Abbildung 3-77 und Abbildung 3-78 sind die Schnitte des 3D-Modells des Membranreformers dargestellt.

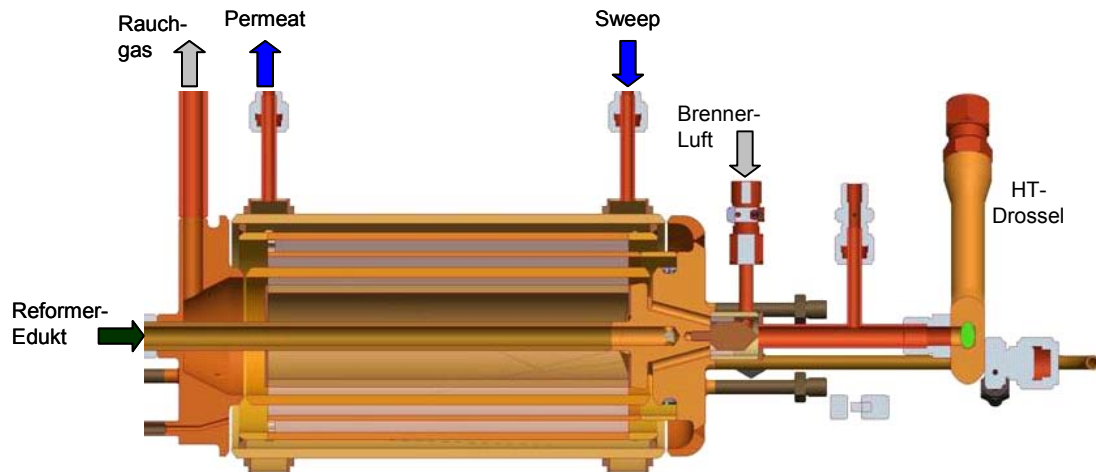


Abbildung 3-77: Schnitt der Gesamtkonstruktion durch die Bohrungen der Brenner-Edukt-Zuführung

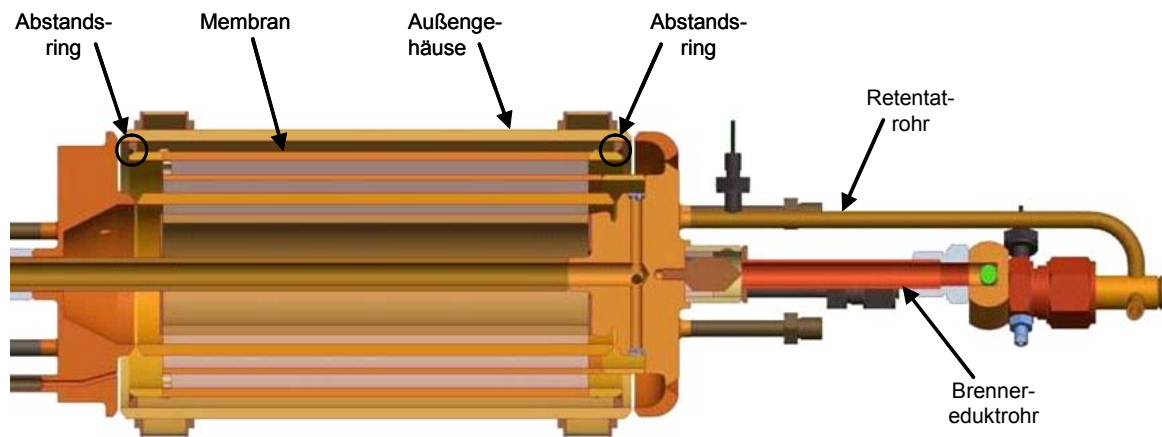


Abbildung 3-78: Schnitt der Gesamtkonstruktion durch die Bohrungen der Reformer-Edukt-Zuführung

Die beschichteten Membranrohre 1538 und D2 wurden zur Integration in das Reaktorgehäuse ausgewählt. In Abbildung 3-79 sind die Membranrohre dargestellt. Die Fotos zeigen jeweils das 150 mm lange poröse Trägerrohr, an dem oben und unten Anschweißstutzen angeschweißt wurden. Des Weiteren ist die Membranbeschichtung sichtbar, die vom Trägerrohr über die Schweißnähte hinaus auf den Anschweißstutzen reicht.



**Abbildung 3-79: Membranrohr 1538 (links) und D2 (rechts) vor dem Einschweißen in den Reaktor**

Die Membranrohre wurden durch Einkürzen der Anschweißstutzen auf das Einbaumaß gebracht und die Rohrenden für eine Y-Wurzelnah mit Fasen versehen (Abbildung 3-80).



**Abbildung 3-80: Gekürztes Membranrohr mit Fasen**

Zunächst wurden die Abstandsringe an die Membranrohre durch Schweißpunkte geheftet und im zweiten Schritt durchgeschweißt (Abbildung 3-81 links).



**Abbildung 3-81: Einschweißen des Abstandsrings an das Membranrohr**

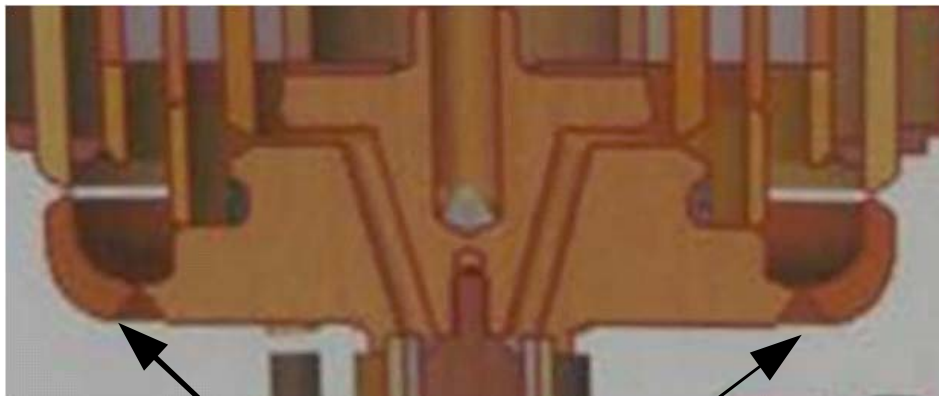
Dazu wurde das Membranrohr in einen mit VE-Wasser gefüllten Edelstahl-Behälter gestellt, so dass die wirksame Membranfläche vollständig mit VE-Wasser bedeckt ist, um die Membran vor hohen Temperaturen zu schützen. Dabei wurden Kreuzweise etwa 10 bis 15 mm lange Schweißnahtabschnitte geschweißt. Beim ersten Anzeichen von Verdampfung des VE-Wassers wurde der Schweißvorgang gestoppt und auf der gegenüber liegenden Seite fortgeführt. In Abbildung 3-81 rechts ist das Membranrohr mit fertig eingeschweißtem Abstandsring dargestellt. Die blauen Verfärbungen unter dem Ring weisen darauf hin, dass die Wärmeeindringzone nur bis wenige Millimeter unterhalb des Abstandsrings reicht. Die wirksame Membranfläche und insbesondere die Membranbeschichtung auf der Schweißverbindung zwischen Membranträgerrohr und Anschweißstutzen konnte von den hohen Schweißtemperaturen verschont werden.

Im nächsten Schritt erfolgte die Integration des Membranrohres in das Außengehäuse, in dem die angefügten Abstandsrings mit dem Rohr des Außengehäuses verschweißt wurden. Auch hier fand eine Kühlung der Membran durch VE-Wasser statt (Abbildung 3-82).



**Abbildung 3-82: Einschweißen des Membranrohres in das Außengehäuse**

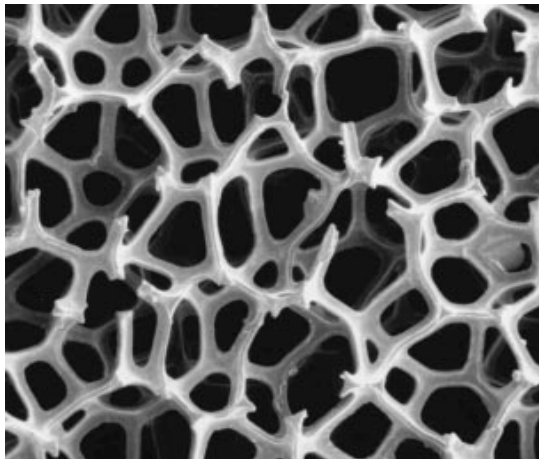
Zur Minimierung und Gleichverteilung von mechanischen Spannungen wurde ein Kompensator konstruiert, der zwischen dem Rohr des Außengehäuses und dem Stirnflächenelement eingesetzt wird (Abbildung 3-83).



## Kompensator

**Abbildung 3-83: Kompensator für das Gehäuse**

Bei der Kopplung von Reformier-Brenner-Einheit und Membran erfolgt die Montage des Trägersubstrates der zweiten Reformierstufe, das den Raum zwischen der Reformier-Brenner-Einheit und dem Membranrohr füllt. Für die zweite Reformierstufe, die sich im Einflussbereich der Membran befindet, kommen Wabenstrukturen nicht in Frage, da die radiale Permeation des Wasserstoffes gewährleistet sein muss. Gleichwohl ist eine gute Wärmeleitung des Substrates sinnvoll, um die Reaktionsenthalpie für die Gleichgewichtsreaktion zur Verfügung zu stellen. Daher wurde für diesen Bereich ein Metallschaum (Abbildung 3-84) ausgewählt, der nach Rücksprache mit Katalysatorherstellern für eine Katalysatorbeschichtung geeignet ist.



Typical Properties for INCOFOAM™		
<b>Sizes Available:</b>	<b>Typical:</b>	
Width - mm	100 - 1000	
Coil Length - m	250	
Thickness - mm (not calendered)	1.7 - 2.3	
<b>Physical Properties:</b>	<b>Typical:</b>	
Density - g/m <sup>2</sup>	400 - 800	
Cell Size - μm	550 - 700	
<b>Tensile Properties:</b>	<b>Transverse:</b>	<b>Longitudinal</b>
Typical at 0.3 g/cc		
Strength - mPa	>1.5	>1.5
Elongation - %	>4.0	>4.0
Ni purity >99.98 wt%		

Abbildung 3-84: Datenblattausschnitt des Metallschaums „Incofoam

Dabei handelt es sich um Metallschaum-Matten mit einer Stärke von ca. 1,7 mm, die entsprechend der Spaltbreite der zweiten Reformerstufe zu einer Stärke von etwa 5 mm (3 Wicklungen) aufzuwickeln sind. Die Beschichtung der Matten und die Untersuchung von beschichteten Schaumproben erfolgten im Vorgängerprojekt und werden hier nicht näher ausgeführt [20]. Bevor die Reformer-Brenner-Einheit und die Membran integriert werden konnten, musste der beschichtete Katalysatorträger der zweiten Reformerstufe durch Umwickeln des Außenrohres der ersten Reformerstufe positioniert werden.



Abbildung 3-85: Einbau des Metallschaums

Die Reformer-Brenner-Einheit wurde in die Membran-Gehäuse-Einheit eingeschoben. Die beiden Teile wurden im Anschluss zusammen mit dem Ringkompensator verschweißt (Abbildung 3-86).

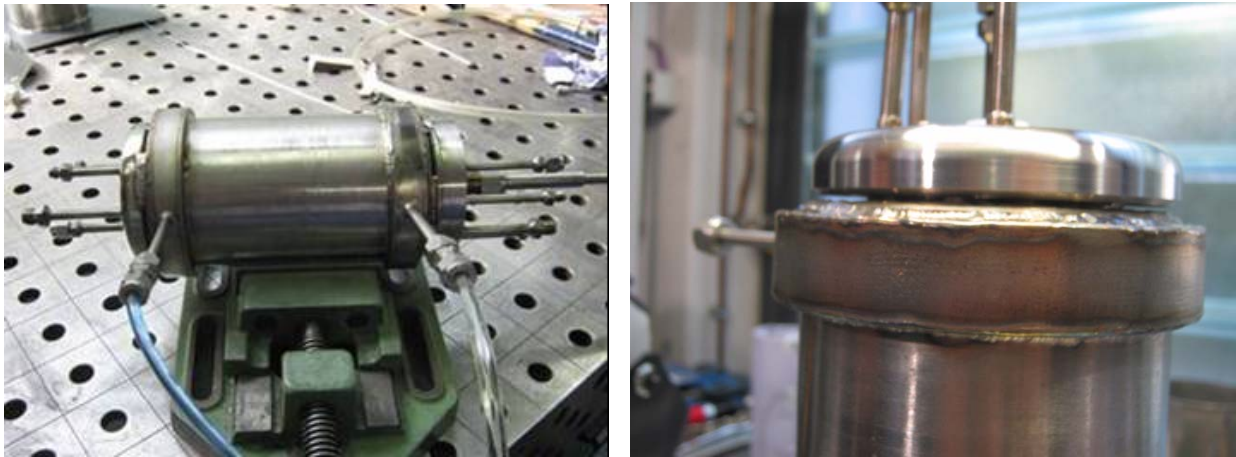


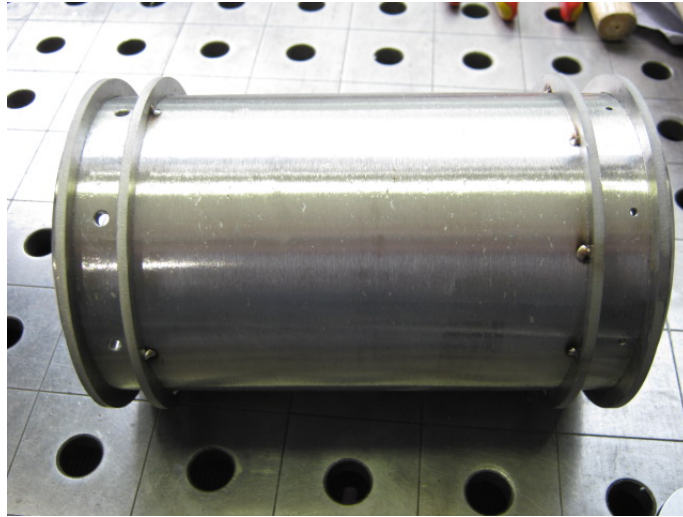
Abbildung 3-86: Kopplung der Reformer-Brenner-Einheit mit der Membran-Gehäuse-Einheit und Kompensator

### 3.10.2 Integration des Sweepgas- und Retentatrückführungsystems

Um die Triebkraft für die  $H_2$ -Permeation durch Absenkung des  $H_2$ -Partialdrucks auf der Permeatseite zu erhöhen und um den permeierten Wasserstoff von der Membran abzuführen, soll Wasserdampf als Sweepgas eingesetzt werden. Bei der Realisierung der Membran als Außenbeschichtung wird die Membran dadurch gleichzeitig gekühlt. Darüber hinaus wird der Wasserstoff mit einer für den Brennstoffzellenbetrieb erforderlichen Feuchte versehen.

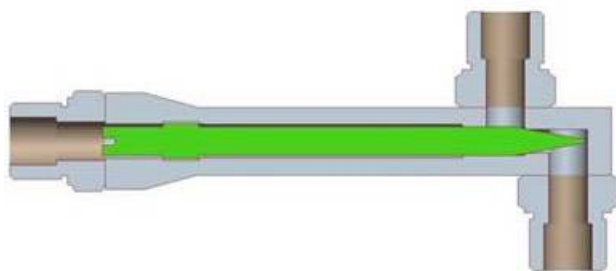
Für die Verdampfung von  $H_2O$  als Sweepgas wurde ein Verdampfer gefertigt und getestet. Bei der Abkühlung des Sweep-Permeatstromes auf Brennstoffzellentemperatur kann die Restwärme für die Erhitzung und Verdampfung des Sweepgases gemäß Abbildung 3-90 genutzt werden. Die Integration erfolgte mit Einbau der Membran. Der Eintritt der Sweepströmung und Austritt der Sweep-Permeat-Strömung erfolgt über das Rohr des Außengehäuses (Abbildung 3-77). Das Sweepgas wird von außen in einen Verteiler geleitet und über den Umfang verteilt und von dort radial in den Sweep-Permeatraum geleitet. Der Austritt der Sweep-Permeat-Strömung erfolgt in umgekehrter Richtung über die gleiche Vorrichtung am anderen Ende des Außengehäuses. Der Verteiler besteht aus einem 15 mm hohen und 5 mm breiten umlaufenden Ringspalt, der durch jeweils acht Radial-Bohrungen mit dem Sweep-Permeat-Raum verbunden ist. Die Bohrungen für den Austritt größer ausgelegt, da dort ein höherer Volumenstrom durch das Permeat zu verzeichnen ist (Abbildung 3-87).





**Abbildung 3-87: Außengehäuse in der Fertigung mit Verteilervorrichtung**

Um das Retentatrückführungssystem für die Brennstoffversorgung des Brenners erheblich zu vereinfachen, sollte eine aufwändige Retentatkonditionierung mit Kondensatabscheidung, entsprechenden Kühleinrichtungen, einer Druckregelung und einer Wiederaufheizung vermieden werden. Der Einbau eines kommerziellen Ventils kommt wegen der erreichten Temperaturen von bis zu über 700 °C nicht in Frage. Daher wurde ein Hochtemperatur-Drossel als Nadelventil konstruiert und gefertigt, welche die direkte Drosselung des heißen Retentats ermöglicht und somit ohne weitere Konditionierungseinrichtungen den erforderlichen Druck auf der Feedseite der Membran zur Verfügung stellen kann (Abbildung 3-88 links).



**Abbildung 3-88: Hochtemperatur-Nadelventil**

Kennlinien des Nadelventils wurden zunächst mit kaltem Gas, anschließend mit heißem Reformat am Reaktorausgang aufgenommen (Abbildung 3-89). Dabei ist das Ventil mit Volumenströmen entsprechend der Retentatströme der verschiedenen Lastpunkte beaufschlagt worden.

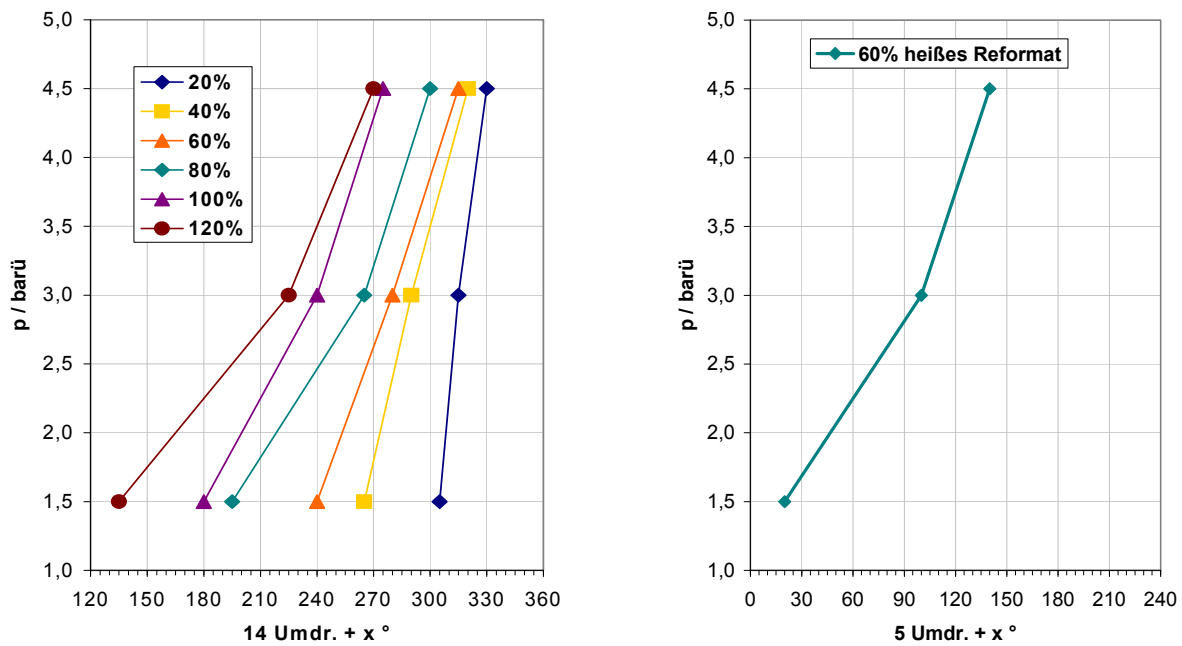
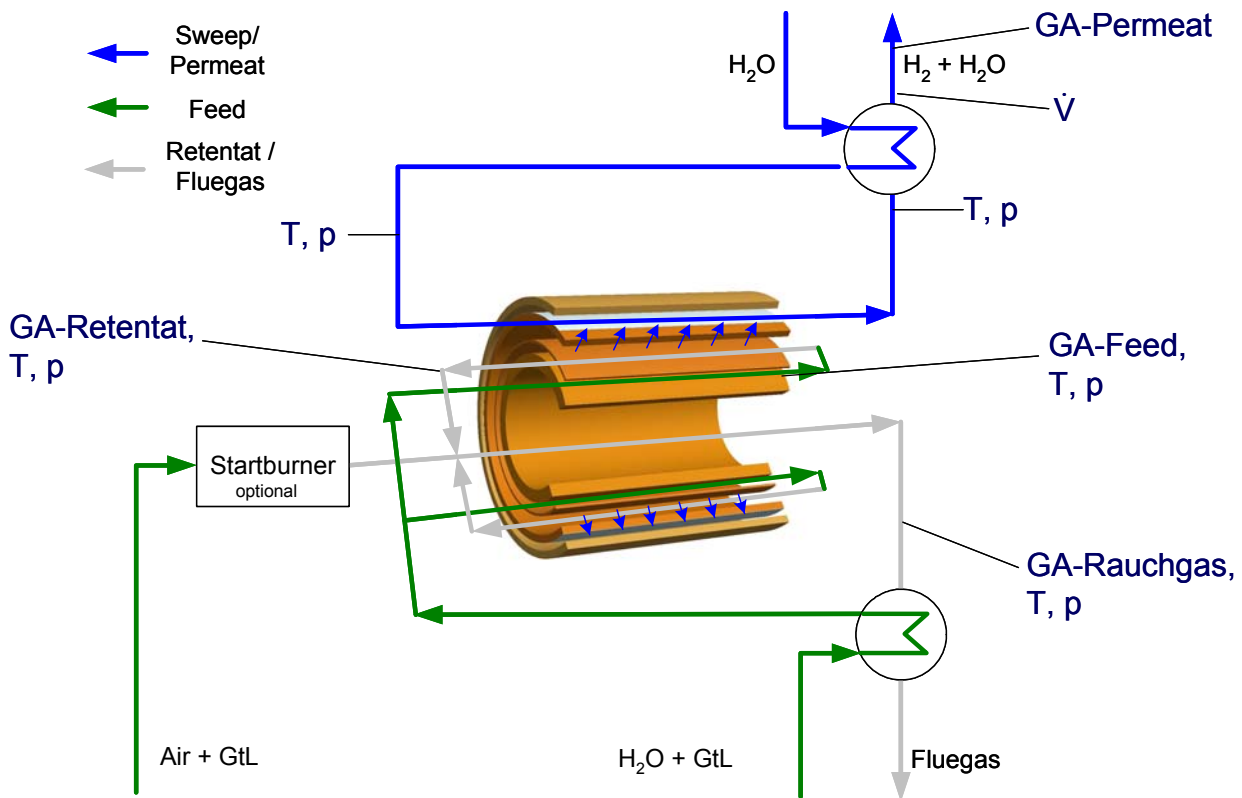


Abbildung 3-89: Kennlinien des HT-Nadelventils links mit kaltem, rechts mit heißem Reformat

Die Funktionsfähigkeit konnte vor dem Einbau nachgewiesen werden. In zwei Schritten wurde das Ventil überarbeitet, indem zunächst der Winkel der Nadelspitze verändert wurde, um die Einstellbarkeit zu verbessern und im Anschluss daran ein Sechskant zur Einstellung an der Ventalnadel vorgesehen wurde (Abbildung 3-88 rechts). Die Integration des Ventils in die vorhandene Konstruktion erfolgt mit geringem Aufwand an dem Stirnflächenelement, an dem sich Brennereingang und Reformerausgang befinden (Abbildung 3-77).

### 3.10.3 Versuchsdurchführung

Um die Temperaturtransienten und –gradienten beim Anfahren des Membranreformers möglichst gering zu halten, wurde der Brenner entweder per Programmautomatik bereits in der Nacht bei Raumtemperatur gezündet und sukzessive mit  $H_2$  und Luft beaufschlagt oder das System über Nacht auf Temperatur gehalten. Im ersten Fall wurde die Aufheizgeschwindigkeit auf 2 K/min begrenzt. Die höchsten dabei auftretenden Temperaturdifferenzen innerhalb der Reaktorräume betragen dabei 110 K. Die Membran wurde beim Aufheizvorgang auf der Feed- und Permeatseite kontinuierlich mit  $N_2$  gespült. Die ersten Anfahrversuche wurden dabei mit einem vergleichsweise hohen S/C-Verhältnis von 7,5 und mit vollständig geöffnetem HT-Nadelventil durchgeführt, sodass der Reformierdruck dem Druckverlust des Systems entspricht. Da nur eine Gasanalyse-Einheit zur Verfügung stand, sind die Probenentnahmestellen für die Bereiche Feed, Retentat, Permeat und Rauchgas durch Kugelhähne der Reihe nach mit der Gasanalyse verbunden worden.



**Abbildung 3-90: Schematischer Strömungsverlauf im Membranreformer und Lage der membranrelevanten Messstellen**

Die Probenentnahme beim Feed- und Retentatgas beeinflusste zwangsläufig den Reformierdruck und den rückführbaren Retentatvolumenstrom, da die Pumpe der Gasanalyse-Einheit der Messstelle ca. 0,5 l/min Gas entnimmt. Dies ist in der Auswertung entsprechend zu berücksichtigen. Beim Rauch- und Permeatgas findet keine Beeinflussung statt, da sich Probeentnahmestellen kurz vor der Ableitung in den Teststandsabzug befinden und die dort strömenden Gasmengen keine Relevanz mehr für das System besitzen. Nach Erreichen einer Reformertemperatur von 300 °C wird anstelle des Stickstoffes Wasserdampf als Sweepgas auf der Permeatseite der Membran zugeführt. Auch auf der Feedseite wird der Stickstoff durch Wasserdampf entsprechend dem angestrebten S/C-Verhältnis ersetzt. Bei Erreichen einer Reformertemperatur von etwa 700 °C wird der Kraftstoff GtL entsprechend dem angestrebten Betriebspunkt über die Eduktkonditionierung zugeführt. Die Variation des Feed-Retentat-Drucks erfolgt durch die Verstellung der Drossel zwischen der zweiten Reformierstufe und dem Brenner. Aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, dass die Beaufschlagung der Membran mit Wasserstoff bei unter 300 °C zu einer Versprödung führt. Daher wurde die Sweepgastemperatur nicht unter 300 °C abgesenkt. Die maximale Temperatur der Membran wurde auf 600 °C festgelegt, da bis zum Zeitpunkt der Versuche keine Daten über die Temperaturbeständigkeit der Membran oberhalb von 600 °C vorlagen. Durch Anpassung der Temperatur und des Volumenstromes des Sweepgases wurde die Sweep-Permeattemperatur auf 600°C begrenzt.

### 3.10.4 Ergebnisse der Membranreformeruntersuchungen

Zur Auswertung der Membranreformeruntersuchungen werden zunächst Berechnungsgrößen definiert, die eine Vergleichbarkeit mit anderen Membranen ermöglichen.

Die  $H_2$ -Flussdichte ist der Normvolumenstrom Wasserstoff bezogen auf die Membranfläche. Gemessen werden die Feed-, Permeat- und Retentatzusammensetzungen im trockenen Gas. Die Gasanalytik wird mittels eines Kugelhahns zwischen den zu analysierenden Gasströmen Feed, Retentat und Permeat und Brennerabgas umgeschaltet. Diese Umschaltung erfolgt pro Versuch jeweils ein Mal, so dass über einen gewissen Zeitraum (mehrere Minuten bis wenige Stunden) die Zusammensetzung im trockenen Gas aufgenommen wird. Aus diesen kontinuierlichen Messdaten werden deshalb im stationären Bereich Mittelwerte gebildet. Die Auswertung erfolgt dann auf Basis dieser Mittelwerte. Da die tatsächlichen Wasserstoffpartialdrücke an der Membran dadurch nicht bekannt sind, wird hier auf eine Abschätzung der Triebkraft der Permeation zurückgegriffen (Formel 3-19).

$$\text{Triebkraft} = \sqrt{p_{H_2}^{\text{Feed}}} - \sqrt{p_{H_2}^{\text{Permeat}}} \quad \text{Formel 3-19}$$

Diese ist die Differenz zwischen den Quadratwurzeln der Wasserstoffpartialdrücke im Feed und im Permeatstrom der Membran. Bekannt sind die Massenströme an GtL-Kraftstoff und an Wasser für die Dampfreformierung. Die Feedzusammensetzung wird daraus mittels Aspen Plus™ über das chemische Gleichgewicht bei dem Druck und der Temperatur, die am Austritt der ersten Reformierstufe vorliegen, abgeschätzt. Ebenso sind die Wassermenge im Sweepstrom und der Volumenstrom des trockenen Permeats bekannt. Aus der Zusammensetzung des trockenen Permeats wird damit der Wasserstoffpartialdruck im Permeat abgeschätzt.

Der Trennfaktor einer Membran ist definiert für binäre Gemische. Für das wasserstoffreiche Reformatgas wurde ein Wasserstofftrennfaktor  $\sigma_{H_2}$  definiert als das Verhältnis des Stoffmengenanteils Wasserstoff im trockenen Permeat zur Summe der Stoffmengenanteile aller anderen Gase im trockenen Permeat bezogen auf das Verhältnis des Stoffmengenanteils Wasserstoff im Reformat zur Summe der Stoffmengenanteile aller anderen Gase im Reformat (Formel 3-20). Der Bezug auf das trockene Reformat wurde zum einen gewählt, da die Permeatzusammensetzung im trockenen Gas bestimmt wurde. Zum anderen soll dadurch der Einfluss der im Experiment verwendeten großen Wasserdampfsweepströme herausgerechnet werden. Vor einer Verwendung des Gases in einer Brennstoffzelle müsste der Permeatstrom abgekühlt werden. Ein großer Teil des verwendeten Sweepgasstroms würde dabei auskondensieren.

$$\sigma_{H_2} = \frac{y_{H_2} / y_{Rest, tr}}{x_{H_2} / x_{Rest}}$$

Formel 3-20

Dieser Trennfaktor wird genutzt, um die Trennleistung der Membran im Membranreformer zu beurteilen. Sie ist ein Maß für die Anreicherung des Wasserstoffs im Permeat gegenüber der Wasserstoffkonzentration im Feed und kann theoretisch Werte bis Unendlich annehmen. In den Diagrammen wird der Trennfaktor als Selektivität bezeichnet.

In Abbildung 3-91 sind die Untersuchungsergebnisse der Reaktoren R8-00 (TiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht) und R8-01 (ZrO<sub>2</sub>-Zwischenschicht) im Betriebspunkt bei 60 % Last und einem S/C-Verhältnis von sechs bei verschiedenen Drücken gegenübergestellt. Beim Reaktor R8-01 trat eine erhebliche Undichtigkeit der Membran auf, sodass nur eine verwertbare Messung durchgeführt werden konnte.

Die H<sub>2</sub>-Leistung des Reaktors 8-00 steigt von ca. 170 W bei etwa 1,5 bar transmembraner Druckdifferenz auf 213 W bei einer Druckdifferenz von 3,0 bar an (Abbildung 3-91, b)). Die H<sub>2</sub>-Qualität nimmt dabei von ca 94 % auf etwa 91 % ab. Gleichzeitig steigen der CO<sub>2</sub>-Gehalt um ca. 2,5 %-Punkte und der CO-Gehalt sowie der CH<sub>4</sub>-Gehalt um jeweils 0,3 %-Punkte mit steigender Druckdifferenz. Durch die Erhöhung der Druckdifferenz wird zwar die Triebkraft der Permeation verstärkt, jedoch wird der konvektive Übergang der unerwünschten Komponenten durch die vorhandenen Fehlstellen erleichtert und führt so zu der Verunreinigung des Permeates. Die Flussdichte bei Reaktor R8-00 steigt von 1,39 auf 1,75 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h bei der betrachteten Druckerhöhung. Dabei nimmt die Triebkraft von 1,00 auf 1,62 bar<sup>0,5</sup> zu. Die höchste Selektivität ist bei Reaktor R8-00 mit etwa 39 bei einer Druckdifferenz von 1,2 bar.

Im Betrieb des Reaktors R8-01 wurde eine erheblich höhere H<sub>2</sub>-Leistung P<sub>H<sub>2</sub></sub> von 412 W bei einem H<sub>2</sub>-Anteil von 98,8 % gemessen, was auf in Größe und Anzahl deutlich geringere Defektstellen hinweist. Der CO-Anteil ist mit 0,2 % deutlich geringer als bei Reaktor R8-00, aber immer noch zu hoch für eine Anwendung mit NT-PEM-Brennstoffzelle. Reaktor R8-01 erzielt eine höhere Flussdichte von 3,37 bei einer geringeren Triebkraft von 0,84 bar<sup>0,5</sup> und eine höhere Selektivität mit etwa 165 bei einer Druckdifferenz von 2,8 bar zu beobachten.

Im Anhang (Abbildung 10-2 bis Abbildung 10-5) sind die Messergebnisse des Reaktors R8-00 in den Lastpunkten 40 und 60 % sowie mit den S/C-Verhältnissen 5 und 6 dargestellt.

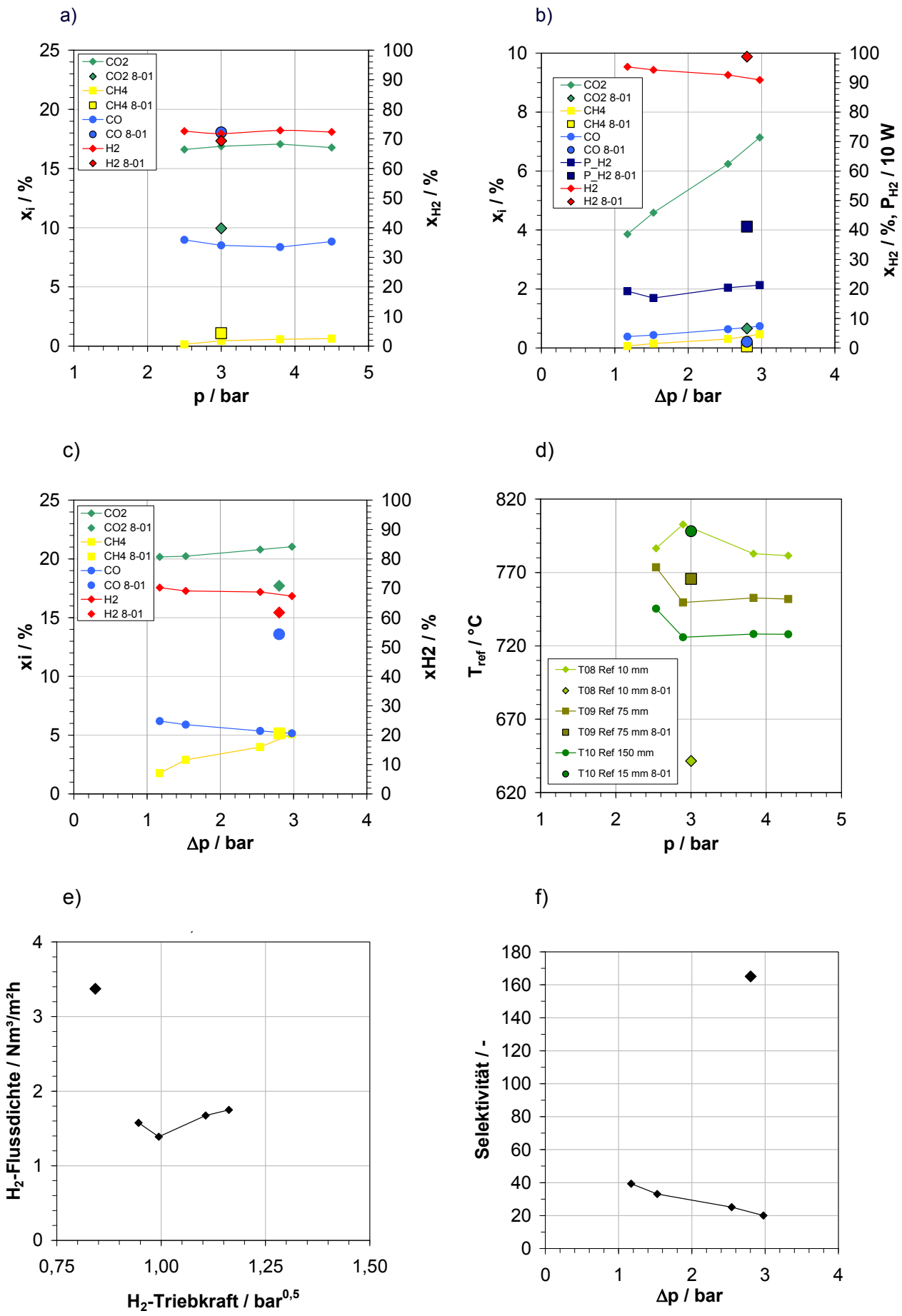


Abbildung 3-91: Vergleich Reaktor R8-00 mit Reaktor R8-01 im Betriebspunkt 6000 h-1, S/C = 6; a) Gasanalyse (GA) Feed, b) GA Permeat, c) GA Retentat, d) Reformertemperaturen, e) H<sub>2</sub>-Flussdichte, f) Membran-Selektivität

Die Auswertung der Ergebnisse am Membranreformer hat sehr geringe Flussdichten über die Membran im Vergleich zu den Reinstoffmessungen an der Membran D1 ergeben. (Abbildung 3-92).

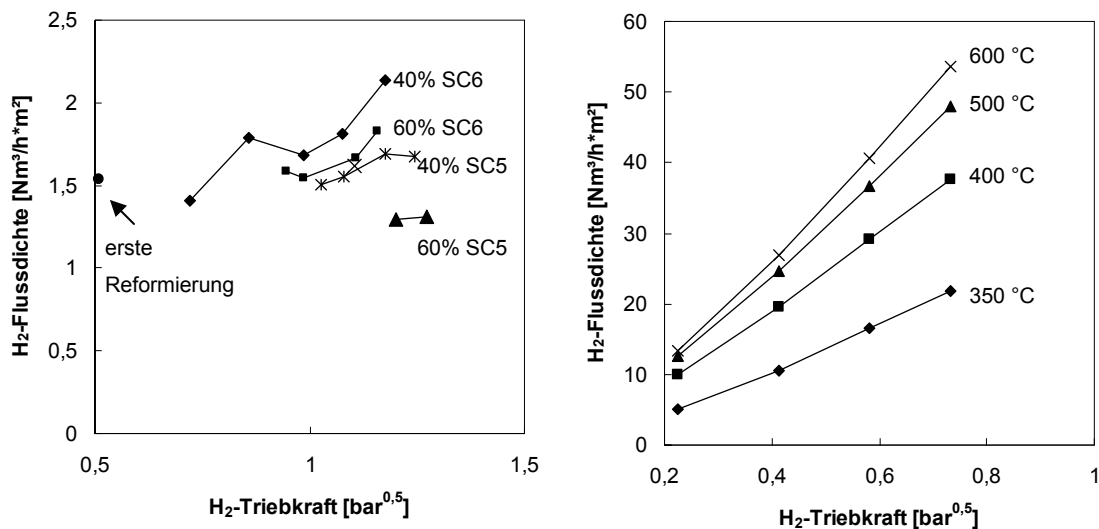


Abbildung 3-92: Wasserstofffluss im Membranreformer (links) und in den Reinstoffexperimenten (rechts)

In Abbildung 3-93 sind die Trennfaktoren der Membran im Membranreformer dargestellt. Die Trennfaktoren liegen im Wesentlichen unter 50. Die beiden Werte bei der negativen Druckdifferenz bzw. einer Differenz von nahe Null stellen einen Sonderfall dar. Der hohe Trennfaktor bei der negativen Druckdifferenz könnte dadurch zu erklären sein, dass Wasserdampf aus dem Sweep durch Fehlstellen in der Membran in den Feed-Bereich eindringt. Im Permeat unerwünschte Komponenten wie Methan, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid permeieren in den Fehlstellen gegen diesen Wasserdampfstrom in das Permeat. Der Anteil unerwünschter Gase im Permeat ist dadurch geringer. Dies setzt voraus, dass der Transportmechanismus des Wasserstoffs über die Palladiummembran von der negativen Druckdifferenz nicht beeinflusst wird. Eine solche Betriebsweise erscheint jedoch im mobilen Einsatz als APU-System eher ungeeignet.

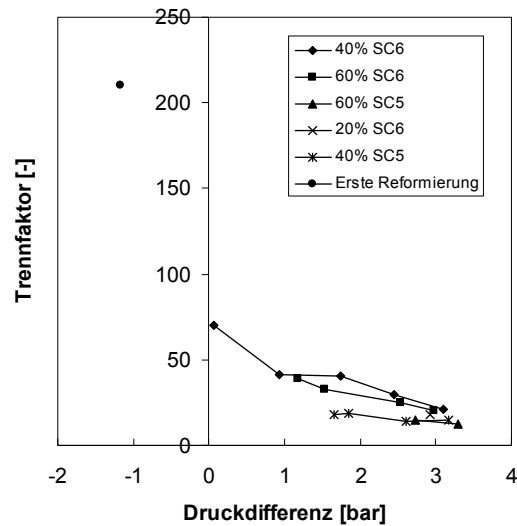


Abbildung 3-93: Trennfaktor im Membranreformer

Insgesamt bleibt das erzeugte Permeat bisher hinter den Reinheitsanforderungen für eine NT-PEM-Brennstoffzelle zurück. Ein Betrieb mit einer HT-PEM Brennstoffzelle ist denkbar. Die Wasserstoffausbeute ist geringer als erwartet. Der Membranreaktor R8-01 mit YSZ-Zwischenschicht zeigt deutlich bessere Messwerte als Reaktor R8-00, weist aber eine ungenügende Haltbarkeit auf.

### 3.10.5 Validierung der Untersuchungen anhand von Simulationen

In Abbildung 3-92 ist zu erkennen, dass der Wasserstofffluss im Membranreformer deutlich niedriger ist als in den Reinstoffexperimenten. Dadurch ist die Wasserstoffleistung des Membranreformers mit maximal  $0,4 \text{ kW}_{\text{thermisch}}$  deutlich niedriger als bei der Auslegung mittels der Systemsimulation in Aspen Plus™ (beschrieben in 3.8.3). Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass der Einfluss der Stützschrift der Membran in den Simulationen in Kapitel 3.8.2 und bei den Messungen mit Reingasen nicht berücksichtigt wurde. Diese Stützschrift stellt einen weiteren Stofftransportwiderstand dar. Zum einen wird der Wasserstoff durch die Stützschrift nicht konvektiv an die Palladiummembran herantransportiert sondern diffusiv. Zum anderen ist die Stützschrift ein poröses Medium, in dem für die Gasdiffusion weniger Raum zur Verfügung steht. Dadurch ist der effektive Diffusionskoeffizient in der Stützschrift deutlich niedriger.

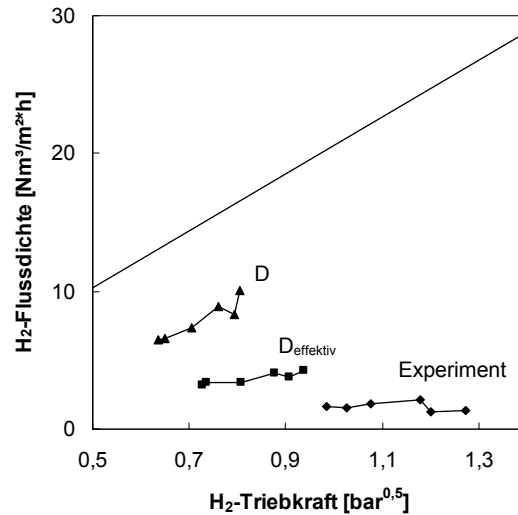
Für die Untersuchung des Stützschrifteneinfluss auf den Stofftransport wurde die COMSOL-Simulation erstellt, die den Einfluss der Stützschrift über effektive Diffusionskoeffizienten abbildet. Formel 3-21 stellt die Modifikation des Diffusionskoeffizienten zum effektiven Diffusionskoeffizienten in porösen Medien dar. Dabei ist  $\varepsilon$  die Porosität des Medium und  $\tau$  die Tortuosität oder der Umwegfaktor.

$$D_e = \frac{D \cdot \varepsilon}{\tau}$$

Formel 3-21



Für die Sintermetallschicht wurde angenommen, dass die Porosität 0,35 beträgt. Die Tortuosität wurde mit einem Wert von 2 angenommen. Dadurch ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient der 17,5% des Diffusionskoeffizienten beträgt. Die Ergebnisse der Simulation sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 3-94: Stofftransport über die Membran: Experiment, Simulation ohne Stützeinfluss, mit Stützeinfluss,**

Hier bezeichnen die mit D bezeichneten Werte die unter Vernachlässigung der Stützeinflüsse simulierten Flussdichten und die mit  $D_{\text{effektiv}}$  bezeichnete Kurve die unter Berücksichtigung des Einflusses der Stützeinflüsse durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten simulierten Flussdichten. Zum Vergleich sind die experimentellen Ergebnisse im Membranreformer und die sich aus der Membranpermeanz ergebenden Kurven dargestellt. Die unterschiedlichen Triebkräfte der Kurven sind eine direkte Folge der unterschiedlichen Wasserstoffflussdichten. Je höher die Flussdichte ist, desto geringer ist die Wasserstofftriebkraft, da der Wasserstoffanteil im Permeat höher wird. Der Unterschied zwischen den Reingasmessungen und den experimentell gefundenen Werten könnte zu einem Teil auf den Einfluss der Stützeinflüsse zurückgeführt werden. Die verwendete Porosität und Tortuosität stellen lediglich eine erste Abschätzung dar, um die Größenordnung des Stützeinflusses abschätzen zu können. Für eine genaue Berechnung sind die tatsächliche Porosität und Tortuosität der Stützeinflüsse zu ermitteln.

## 4 Entwicklungen auf dem Gebiet der Membranreformer

Die Kombination von Reformer- und Membrantechnologie zur Erzeugung von Wasserstoff ist Gegenstand weltweiter Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Die am häufigsten verwendete Bauform ist die koaxiale Bauform mit innen liegendem Membranrohr. Die Membran ist hierbei auf der Außenseite eines Trägerrohres mit etwa 8 bis 15 mm Durchmesser und 0,25 bis 0,5 mm Wandstärke aufgebracht. Der Reformierungskatalysator befindet sich außerhalb der Membran in einem koaxialen Rund- oder Vierkanthrohr. Ist der Katalysator als Schüttung ausgeführt, wird eine gasofene Struktur zum Schutz der Membran vor mechanischer Beschädigung durch die Katalysatorschüttung benötigt z.B. Gitterrohr, Lochrohr. Alternativ wird der Katalysator auf eine Struktur aufgebracht, die radiale Strömung zulässt, z.B. keramischer Schaum. Das Membranrohr ist zumeist etwas kürzer als der Reformer, so dass bereits eine Reformierung bis zum thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden kann bevor die Membran erreicht wird. Durch die anschließende Reformierung bei gleichzeitiger Permeation des Wasserstoffes wird das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben, wodurch sich der Wasserstoffumsatz erhöht. Die Länge typischer Module beträgt bis zu 2000 mm [37]. Die transmembrane Druckdifferenz beträgt typischerweise etwa 8 bis 10 bar. Als Sweepmedium wird vorwiegend Dampf eingesetzt, wobei der Wasserstoff meist in Gleichstromrichtung abgeleitet wird. Bei dieser Bauform wird der Brenner zumeist nicht direkt in das Reformer/Membran-Modul integriert, sondern es werden mehrere Reformer/Membran-Module zusammen vom Rauchgas eines einzelnen Brenners beheizt. Tokyo Gas hat ein Methan Dampfreformersystem mit Membrantechnik für Tankstellenanwendung mit einer Wasserstoffleistung von 40 Nm<sup>3</sup>/h betrieben [37]. Ein weiterer Membran-Dampfreformer für Methan wurde vom Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) in einem Demonstrationsreaktor mit 13 Membranen (Ø Membranrohre 14mm; Ø Reaktorrohre 27mm) und einem H<sub>2</sub>-Output von 5 Nm<sup>3</sup>/h vorgestellt. [38]. Das Israel Institute of Technology (IIT) verwendet in einem Demonstrationsaufbau die Autotherme Reformierung in Kombination mit einer Membran [40]. Eine keramische Membran wird in einem Versuchsaufbau eines Methan-Membran-Dampfreformers des Hydro Research Center (HRC) an der Universität Oslo eingesetzt [41]. Für die so genannte persönliche Energieerzeugung bei militärischen Anwendungen hat das TDA-Research einen portablen Dampfmembranreformer mit integriertem Brenner und einem Membranrohrdurchmesser von ¼“ entwickelt, der mit Methanol betrieben wird [42].

Bei der koaxialen Bauform liegt die Membran wie im vorliegenden Vorhaben außerhalb der Katalysatorschüttung oder -struktur. Wird der Brenner zentral angeordnet hat diese Bauform auch thermisch die höchste Integration und erlaubt somit sehr kompakte Aufbauten. Daher kommt diese Bauform typischerweise für Systeme zur Anwendung, bei denen es auf eine kompakte Baugröße bei geringeren Leistungen (MesoChannel-Reaktor ~50 W) ankommt [47]. Nachteilig ist, dass durch den größeren Durchmesser bei gleicher transmembraner Druckdifferenz größere Wandstärken für Reaktorgehäuse und Trägerrohre benötigt werden. Das Istituto per la Tecnologia delle Membrane

(ITM-CNR, Italien) zeigt einen elektrisch beheizten Versuchsreaktor mit einer Katalysatorfüllung im Membranrohr, einer Membranbeschichtung von außen und einem umliegendem Sweepbereich mit  $N_2$  als Sweepgas [43]. Die US-amerikanische MesoFuel, Inc entwickelte den Membranreaktor „MesoChannel™“ mit innen liegendem Retentatbrenner und außen liegender Membran zur Dampf-reformierung für verschieden Kraftstoffe wie Methan, Propan, Butan sowie Versuchsweise Dodekan ( $C_{12}H_{26}$ ) als Dieseleratzstoff. Die Leistung variiert in Abhängigkeit vom Kraftstoff zwischen 18 und 30 NI/h [47].

Bei einer weiteren Bauform befindet sich auf der Produktseite des Reaktors eine baumförmige Membranstruktur im Katalysator. Das Taeduk Institute of Technology (Süd-Korea) baut einen 3 kW Methanol-Membranreformer mit partieller Oxidation in dieser Bauform für Brennstoffzellenanwendung im Kfz-Bereich [44]. Im Gegensatz zu einem einzelnen Rohr wird hierdurch die Membranfläche deutlich größer, was bei Katalysator-/Feedkombinationen, die eine hohe Raumgeschwindigkeit zulassen, die Leistungsdichte des Reformersystems besonders bei Auslegung als partieller Oxidationsreaktor stark erhöht. Die durch die komplexe Bauform der Membran bedingte hohe Zahl an Fügstellen in der Membranstruktur ist allerdings nachteilig.

Die Verwendung eines oder mehrerer planarer Membranenmodule im Reaktor ist eine weitere Möglichkeit, um Reformierungsreaktoren und Membrantechnik zu kombinieren. Bedingt durch die größeren Reaktorabmessungen, die eine externe Beheizung sehr komplex macht, eignet sich für diese Bauform besonders die Partielle Oxidation und die Autotherme Reformierung. Die Universität British-Columbia hat zusammen mit Membrane Reactor Technologies (MRT) einen Versuchsmembranreaktor mit 6 planaren Membranen mit einer Gesamtmembranfläche von 300  $cm^2$  gebaut. Er kann im autothermen Betrieb oder als Dampfreaktor betrieben werden, muss aber in beiden Betriebsarten von vier unabhängigen elektrischen Heizmodulen temperiert werden [45].

Reformer mit externen Membranmodulen kombinieren Reformer- oder Shift-Reaktoren mit Membranen als einzelne unabhängige Module. Durch die Entkopplung ist es grundsätzlich möglich, die Membran bei beliebigen Temperaturen zu betreiben. Außerdem gibt es keine Einschränkungen bei der Auslegung des Reaktors oder Membranmodules, wodurch die Membranfläche deutlich größer ausfallen kann als bei einer Integration in den Reformer. Darüber hinaus können durch den niedrigen Integrationsgrad einzelne Elemente besser gewartet und im Schadensfall leichter erneuert oder instand gesetzt werden. Nachteilig ist einerseits die im Vergleich zu integrierten Systemen deutlich größere Baugröße. Andererseits können durch den seriellen Aufbau Reformierung und Permeation nicht gleichzeitig stattfinden, was den Umsatz gegenüber integrierten Systemen einschränkt. Die Universität Rom hat ein 20  $Nm^3/h$  Methanreformer-Demonstrationssystem mit externer Membran gebaut, in dem Membranen von Membrane Reformer Technologies (MRT), Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) und die Membran eines nicht genannten japanischen Herstellers getestet wurden, außerdem soll zukünftig eine Membran von Acktar getestet werden [46].

## 5 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen

Die Ergebnisse des Projektes können in den folgenden Fachgebieten genutzt werden:

- Werkstoffe, Materialien (hauptsächliche Nutzung),
- Chemie (hauptsächliche Nutzung),
- Verfahrenstechnik (hauptsächliche Nutzung),
- Umwelttechnik (Nutzung auch möglich)

sowie in den Wirtschaftszweigen

- Chemische Industrie (hauptsächliche Nutzung),
- Fahrzeugbau (hauptsächliche Nutzung),
- Energie und Wasserversorgung (hauptsächliche Nutzung) und
- Landverkehr/Transport (hauptsächliche Nutzung).

Die Arbeiten haben gezeigt, dass die XtL-Dampfreformierung in Kombination mit der Membrantechnik das Potential zur Substitution klassischer Brenngaserzeugungseinheiten besitzt. Die erzielten Ergebnisse können den deutschen Membranherstellern und deren Zulieferern, die in erster Linie kleine und mittelständischen Unternehmen sind, helfen, frühzeitig mit der Entwicklung und Optimierung entsprechender Membranen/Module zu beginnen und einen technologischen Vorsprung der Konkurrenz aus Übersee zu verhindern.

Neben dem Wettbewerbsvorteil für die membranherstellende Industrie kommen die Untersuchungen insbesondere auch der Zulieferindustrie auf dem Gebiet "Metallbeschichtung und Katalysatorentwicklung" zugute. Diese können die sich aus der XtL-Reformertechnik ergebenden Anforderungen analysieren und geeignete Produkte entwickeln.

Die Brennstoffzelle steht in Deutschland in der Markteinführungsphase und dessen Entwicklung sowie Kommerzialisierung wird hauptsächlich durch KMU's vorangetrieben. Die Etablierung von Brennstoffzellen im Markt kann aufgrund einer fehlenden Wasserstoffinfrastruktur durch die Entwicklung eines XtL-Reformers gestärkt werden. Dadurch wird ebenfalls die Leistungsfähigkeit und Wettbewerbsfähigkeit der angrenzenden Branchen gesteigert.

## 6 Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Reformierung von GtL konnte mit verschiedenen Katalysatoren in kompakten Reformier-Brennereinheiten gezeigt werden, sodass die Reformierung von BtL aufgrund der identischen Zusammensetzung voraussichtlich zuverlässig möglich ist. Die synthetischen Kraftstoffe sind offensichtlich gut geeignet zur Erzeugung wasserstoffreicher Gase für den Brennstoffzelleneinsatz in Nutzfahrzeug-APUs.

Die Arbeiten zur Entwicklung eines Membran-Reformersystems für den APU-Einsatz in Nutzfahrzeugen im Rahmen des laufenden Projektes wurden einem breiten Fachpublikum, bestehend aus Wissenschaftlern und Firmenvertretern aus Deutschland, vorgestellt. Beim 3. und 4. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz, einer vom ZBT organisierten Fachtagung vom 04. - 05.05.2010 und vom 03. - 04.05.2011, wurden die Ergebnisse bzgl. der Reformierentwicklung, Membranherstellung, Untersuchungen des Reformier-Systems und der Simulationen jeweils innerhalb einer Poster-Präsentation veröffentlicht. Die Präsentation ist über die Homepage des ZBT abrufbar. Darüber hinaus wurde eine Posterpräsentation im Rahmen der Veranstaltung „1st International Symposium on Chemistry of Energy Conversion and Storage“ vom 27.02. – 02.03.2011 in Berlin durchgeführt. Im Juli 2011 wurden ein Vortrag und eine Posterpräsentation im Rahmen der weltgrößten Konferenz über grundlegende und angewandte Membranwissenschaften „International Congress on Membranes and Membrane Processes“ ICOM 2011 in Amsterdam vorgestellt. Eine Aufstellung aller im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Veröffentlichungen ist der Tabelle 6.1 zu entnehmen. Des Weiteren unternimmt ein Nordrhein-Westfälisches KMU basierend auf den FuE-Aktivitäten dieses IGF-Vorhabens intensive Anstrengungen, eine BtL-Produktion zunächst im Technikumsmaßstab und mittelfristig im Produktionsmaßstab in NRW aufzubauen.

Tabelle 6.1: Erfolgte Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Publikationsort	Titel des Beitrags	Publikationsart	Datum	Hauptautor	Autoren und Ko-Autoren
ZBT-Fachtagung 2009, Duisburg	Reformierungstechnologie mit Membran-Reaktorkonzept für flüssige Biokraftstoffe	Vortrag	9.12.2009	H. Beyer*	H. Beyer*
COMSOL User Conference 2009, Mailand	Model Development and Implementation of a Membrane Shift Reactor	Vortrag	14. - 16.10.2009	J. Völler**	C. Bayer**, M. Follmann**, T. Melin**, J. Völler**
AiF-Workshop 2010, Duisburg	Entwicklung eines BtL-Membranreformers für APU-Anwendungen	Poster	04. - 05.05.2010	H. Beyer*, G. Straczewski***, J. Völler**	H. Beyer*, R. Dittmeyer***, A. Heinzel*, T. Melin**, M. Steffen*, G. Straczewski***, J. Thormann***, J. Völler**
AMK 2010, Aachen	Simulation Study of Overall Efficiencies of mobile fuel cell APU-Systems	Poster / Abstract	27.- 28.10.2010	J. Völler**	M. Follmann**, C. Matthias**, T. Melin**, T. Mittag**, J. Völler**; M. Wessling**,
ChemEner-Konferenz 2011, Berlin	Development of a BtL-Reformer with Metal Membrane for Truck PEMFC-APUs	Poster / Abstract	27.2.2011	H. Beyer*, G. Straczewski***, J. Völler**	H. Beyer*, R. Dittmeyer***, A. Heinzel*, T. Melin**, M. Steffen*, G. Straczewski***, J. Thormann***, J. Völler**
AiF-Workshop 2011, Duisburg	Entwicklung eines BtL-Dampfreformers mit Metallmembran in Kombination mit einer PEM-Brennstoffzelle für den APU-Einsatz in Nutzfahrzeugen	Poster	03. - 04.05.2011	H. Beyer*, G. Straczewski***, J. Völler**	H. Beyer*, R. Dittmeyer***, I. Felden*, A. Heinzel*, T. Melin**, M. Steffen*, G. Straczewski***, J. Thormann***, J. Völler**
ICOM 2011, Amsterdam	On board electricity generation through a membrane reformer fuel cell process	Vortrag	23. - 29.07.2011	J. Völler**	M. Follmann**, T. Melin**, T. Mittag**, J. Völler**; M. Wessling**,
ICOM 2011, Amsterdam	Application of a Metal Membrane in Developing of a BtL-Reformer for Truck PEMFC-APUs	Poster / Abstract	23. - 29.07.2011	H. Beyer*, G. Straczewski***, J. Völler**	H. Beyer*, R. Dittmeyer***, I. Felden*, A. Heinzel*, T. Melin**, M. Steffen*, G. Straczewski***, J. Thormann***, J. Völler**
DECHEMA e.V. Website	Projekt des Monats November 2011	Kurzinfo / Projektdaten	seit 11.2011	DECHEMA Redaktion	DECHEMA Redaktion

\* ZBT - Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, Duisburg

\*\*AVT - Chemical Process Engineering, RWTH Aachen

\*\*\* IMVT – Institut für Mikroverfahrenstechnik, KIT Karlsruhe

## 7 Durchführende Forschungsstellen

### 1. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik

Carl-Benz-Str. 201, 47057 Duisburg

Tel.: 0203 / 7598-0, Fax: 0203 / 7598-2222

E-Mail: [a.heinzel@zbt-duisburg.de](mailto:a.heinzel@zbt-duisburg.de)

Leitung: Prof. Dr. rer. nat. A. Heinzel

Projektleitung: Dipl.-Ing. H. Beyer

### 2. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

#### Institut für Verfahrenstechnik

Turmstraße 46, 52056 Aachen

Tel.: 0241 / 80-95470, Fax: 0241 / 80-92252

E-Mail: [melin@ivt.rwth-aachen.de](mailto:melin@ivt.rwth-aachen.de)

Leitung: Univ.-Prof. Dr.-Ing. T. Melin

Projektleitung: Dipl.-Ing. J. Völler

### 3. DECHEMA e.V.

#### Karl-Winnacker-Institut

Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

Tel.: 069 - 75 64 337, Fax: 069 - 75 64 388

Leitung: Prof. Michael Schütze

Projektleitung: Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer

### 4. Karlsruher Institut für Technologie

#### Institut für Mikroverfahrenstechnik

Campus Nord, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen,

Tel.: 0721 608-23114, Fax: 0721 608-23186

E-Mail: [roland.dittmeyer@kit.edu](mailto:roland.dittmeyer@kit.edu)

Leiter: Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer

## 8 Förderhinweis

Das in diesem Schlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 300 ZN wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert.“

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] R. Dittmeyer, Y. Huang: Schlussbericht zum BMBF-Vorhaben: *Membranreaktor für die heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan zu Propen auf der Basis von Sintermetall-Verbundmembranen*. Förderkennzeichen 03C0317, DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 21.04.2005.
- [2] Y. Huang, R. Dittmeyer: *Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion*, Journal of Membrane Science, 282 (2006), 296-310.
- [3] Y. Huang, R. Dittmeyer: *Preparation of palladium membranes on a porous support with rough surface*, Journal of Membrane Science, 302 (2007), 160-170.
- [4] A. Li, W. Liang, R. Hughes: *Fabrication of dense palladium composite membranes for hydrogen separation*, Catalysis Today 56 (2000) 45-51.
- [5] Y.S. Cheng, K. L. Yeung: *Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes*, Journal of Membrane Science, 182 (2001), 195-203.
- [6] Z. Shi, S. Wu, J. A. Szpunar, M. Roshd: *An observation of palladium membrane formation on a porous stainless steel substrate by electroless deposition*, Journal of Membrane Science, 280 (2006), 705-711.
- [7] A. Li, J. R. Grace, C.J. Lim: *Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate Part II. Preparation of membranes by electroless plating and characterization*, Journal of Membrane Science, 306 (2007), 159-165.
- [8] A. Sieverts: *Die Aufnahme von Gasen durch Metalle*, Z. Metallkunde 21, 37-46. (1929)
- [9] M. Sommer: *Entwicklung eines Benzinreformers für mobile Anwendungen*, Doktorarbeit, Universität Dortmund (2002)
- [10] K. Jarosch, T. El Solh, H.I. de Lasa: *Modeling the catalytic steam reforming of methane: discrimination between kinetic expressions using sequentially designed experiments*, Chemical Engineering Science, 57 (2002) 3439-3451



- [11] G.C. Chinchen, P.J. Denny: *Synthesis of Methanol: Part 1*, Applied Catalysis, 36 (1988) 1-65
- [12] R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew: *Fundamentals of industrial Catalytic Processes*, Chapman & Hall London; Weinheim; New York; Tokyo; Melbourne (1999)
- [13] Analysezertifikat der PETRO LAB GmbH, Speyer im Auftrag des AVT, RWTH Aachen
- [14] *Safety and Materials Data Sheet (SMDS) for EcoPar, a synthetic diesel fuel*, EcoPar AB, 2006
- [15] C. Spitta, M. Dokupil, J. Mathiak, Patentschrift DE 10 2006 019 409 B4, Deutsches Patent- und Markenamt, 2010
- [16] H. Beyer, J. Mathiak, Patentschrift DE 10 2006 019 406 B4 Deutsches Patent- und Markenamt, 2008
- [17] W. Wagner: *Festigkeitsberechnungen AD 2000 - Merkblatt B 6 / - 6. Aufl.* Vogel 2000
- [18] H. J. Fahrenwaldt, V. Schuler: *Praxiswissen Schweißtechnik*, 2. Auflage, Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 2006
- [19] U. Dilthey: *Schweißtechnische Fertigungsverfahren 1 und 2*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2005 und 2006
- [20] C. Matthias, H. Beyer: *Entwicklung eines Biodieselreformers mit Metallmembran für den APU-Einsatz in Nutzfahrzeugen in Kombination mit einer PEM-Brennstoffzelle*, Schlussbericht, IGF-Forschungsvorhaben 218 ZN, 2008
- [21] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) e.V.: *Herstellungsprozess BTL-Kraftstoff*, <http://www.btl-plattform.de/herstellung/>, Stand: Dezember 2011
- [22] N. Schmitz, J. Henke, G. Klepper: *Biokraftstoffe - Eine vergleichende Analyse*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2009
- [23] M. Rudloff: *Status BTL plant Freiberg and future projects*, 4th International BTL Conference, Berlin, 2010
- [24] D. Bernhardt: *Ökobilanz von Bioethanol – Eine Literaturstudie*, Germanwatch e.V., 2006
- [25] B. Geringer, W.K. Tober: *Auto und Umwelt*, Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik, 2010

- [26] BMWI Verbundvorhaben: *Entwicklung eines Dampfreformers auf Basis von Heizöl EL zur dezentralen Wasserstoffherzeugung und Systemerprobung an einem stationären PEM-Brennstoffzellensystem - MÖWE*, Schlussbericht, Oel-Wärme-Institut GmbH, 2009
- [27] J. Boon, E. van Dijk, S. de Munck, R. van den Brink: *Steam reforming of commercial ultra-low sulphur diesel*, Journal of Power Sources, 196 (2011), 5928–5935
- [28] A.W. Li, W.Q. Liang, R. Hughes, *Characterisation and permeation of palladium stainless steel composite membranes*, Journal of Membrane Science. 149 (1998), 259–268.
- [29] P.P. Mardilovich, Y. She, Y.H. Ma, M.H. Rei: *Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support*, AIChE J. 44 (1998), 310– 322.
- [30] H. Klette, R. Bredesen: *Sputtering of very thin palladium-alloy hydrogen separation membranes*, Membr. Technol. 5 (2005), 7–9.
- [31] J. Tong, L. Su, K. Haraya, H. Suda: *Thin Pd membran on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fiber substrate without any interlayer by electroless plating combined with embedding Pd catalyst in polymer template*, Journal of Membrane Science, 310 (2008), 93-101
- [32] Y. M. Lin, M. H. Rei: *Separation of hydrogen from the gas mixture out of catalytic reformer by using supported palladium membrane*, Separation and Purification Technology, 25 (2011), 87-95
- [33] X. Li, T. M. Liu, D. Huang, Y. Q. Fan, N. P. Xu: *Preparation and Characterization of Ultra-thin Palladium Membranes*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (2009), 2061-2065
- [34] T. Melin, R. Rautenbauch, *Membranverfahren*, 3. Auflage (2007) Springer Berlin
- [35] M. Bosko et. al.: *Characterization of Pd-Ag membranes after exposure to hydrogen flux at high temperatures*, Journal of Membrane Science, 306 (2007), 56-65
- [36] C. Matthias: *Membrantechnik im Peripheriebereich von Brennstoffzellenfahrzeugen*, Shaker Verlag (2009)( zugleich Dissertation RWTH Aachen 2009)
- [37] I. Yasuda, Y. Shirasaki: *Development and Demonstration of Membrane Reformer System for Highly-efficient Hydrogen Production from Natural Gas*, Materials Science Forum, Vols. 539-543 (2007), pp 1403-1408
- [38] Y.C. van Delft, M. Saric, D.F. Meyer, A. de Groot: *Membrane reformer for large scale production of hydrogen*, 9th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Lyon, France, June 28th – July 2nd 2009
- [39] Y. Shirasaki, T. Tsuneki, Y. Ota, I. Yasuda, S. Tachibana, H. Nakajima, K. Kobayashi: *Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 4482 – 4487
- [40] D.S.A. Simakov, M. Sheintuch: *Demonstration of a scaled-down autothermal membrane methane reformer for hydrogen generation*; International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009), 8866 – 8876

- 
- [41] K. Aasen, B. Vigeland, T. Norby, Y. Larring, T. Mejdell: *Development of a hydrogen membrane reformer based co2 emission free gas fired power plant*, Greenhouse Gas Control Technologies 7, Volume I, 2005, Pages 83-91
- [42] G. Alptekin, S. DeVoss, M. Bonnema, M. Schaefer: *A Compact Membrane Methanol Reformer*, Fuel Cell Seminar and Exposition, San Antonio, TX, 2010
- [43] A. Basile, S. Campanari, G. Manzolini, A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, M. De Falco, V. Piemonte: *Methane steam reforming in a PdeAg membrane reformer: An experimental study on reaction pressure influence at middle temperature*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), 1531 - 1539
- [44] J. Han, I. Kim, K. Choi: *Purifier-integrated methanol reformer for fuel cell vehicles*, Journal of Power Sources 86 (2000), 223–227
- [45] A. Mahecha-Botero, T. Boyd, A. Gulamhusein, N. Comyn, C. Jim Limb, J. R. Grace, Y. Shirasaki, I. Yasuda: *Pure hydrogen generation in a fluidized-bed membrane reactor: Experimental findings*, Chemical Engineering Science 63 (2008), 2752 – 2762
- [46] M. De Falco, G. Iaquaniello, A. Salladini: *Experimental tests on steam reforming of natural gas in a reformer and membrane modules (RMM) plant*, Journal of Membrane Science 368 (2011), 264–274
- [47] A. S. Chellappa, T. R. Vencill, D. C. LaMont: *Pure hydrogen from multiple fuels in membrane reformers*; Prepr. Pap., American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 2004, 49 (2), 846

## 10 Anhang

Tabelle 10.1: Auszug aus der GtL-Analyse [13]

<u>Analysenkriterium</u>	<u>Methode</u>	<u>Dimension</u>	<u>Ergebnis</u>
<b>Dichte bei 15°C</b>	EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	799,0
<b>Destillationsverlauf</b>	EN ISO 3405		
Destillationsbeginn		°C	227,2
5 Vol.-%		°C	232,7
10 Vol.-%		°C	234,0
20 Vol.-%		°C	236,7
30 Vol.-%		°C	240,4
40 Vol.-%		°C	244,8
50 Vol.-%		°C	250,8
60 Vol.-%		°C	259,0
70 Vol.-%		°C	270,6
80 Vol.-%		°C	287,0
90 Vol.-%		°C	313,3
95 Vol.-%		°C	338,4
Destillationsende		°C	363,7
insgesamt verdampfte Menge			
250 °C		Vol.-%	49,0
350 °C		Vol.-%	96,4
370 °C		Vol.-%	größer 99
Verlust/Rückstand		Vol.-%	0,5/0,6
<b>Fettsäure-Methylestergehalt</b> ausgedrückt als FAME	DIN 51627-1	Vol.-%	0,16
<b>Wassergehalt (K.F.)</b>	EN ISO 12937	mg/kg	40
<b>Schwefelgehalt</b> ausgedrückt als S	EN ISO 20884 (RFA-Methode)	mg/kg	unter 5 (MW 2,6)
<b>Heizwert</b>	berechnet		
Ho (oberer)		MJ/kg	46,39
Hu (unterer)		MJ/kg	43,39
<b>Molekulargewicht</b> (mittleres)		g/Mol	185
<b>C/H/O-Gewichtsverhältnis</b> (oder mittlere statistische Summenformel)			C <sub>13,2</sub> /H <sub>26,1</sub> /O <sub>unter 0,01</sub>
<b>Elementarzusammensetzung</b>			
Kohlenstoff		Gew.-%	85,75
Wasserstoff		Gew.-%	14,25
Sauerstoff		Gew.-%	0,02
Schwefel		Gew.-%	0,00026
<b>FIA</b>	EN 15553		
Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse			
Aromaten		Vol.-%	unter 0,5
Olefine		Vol.-%	unter 0,5
gesättigter Kohlenwasserstoff		Vol.-%	über 99,5
<b>Gruppenzusammensetzung</b>			
<b>Aromatengehalt</b>	EN 12916		
Monoaromaten		Gew.-%	unter 0,1
Diaromaten		Gew.-%	unter 0,1
Tri+-Aromaten		Gew.-%	unter 0,1
Polyaromaten		Gew.-%	unter 0,1
Gesamtaromaten		Gew.-%	unter 0,1
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Gesamtaromaten - Monoaromaten) nach EN 590 Definition		Gew.-%	unter 0,5
<b>Kinematische Viskosität</b> bei 40 °C	DIN 51562-1	mm <sup>2</sup> /s	2,83
<b>Gruppenzusammensetzung</b>	DIN 51378		
Anteil aromatisch gebundener Kohlenstoff		%	0,9
Anteil naphthenisch gebundener Kohlenstoff		%	26,3
Anteil paraffinisch gebundener Kohlenstoff		%	72,8

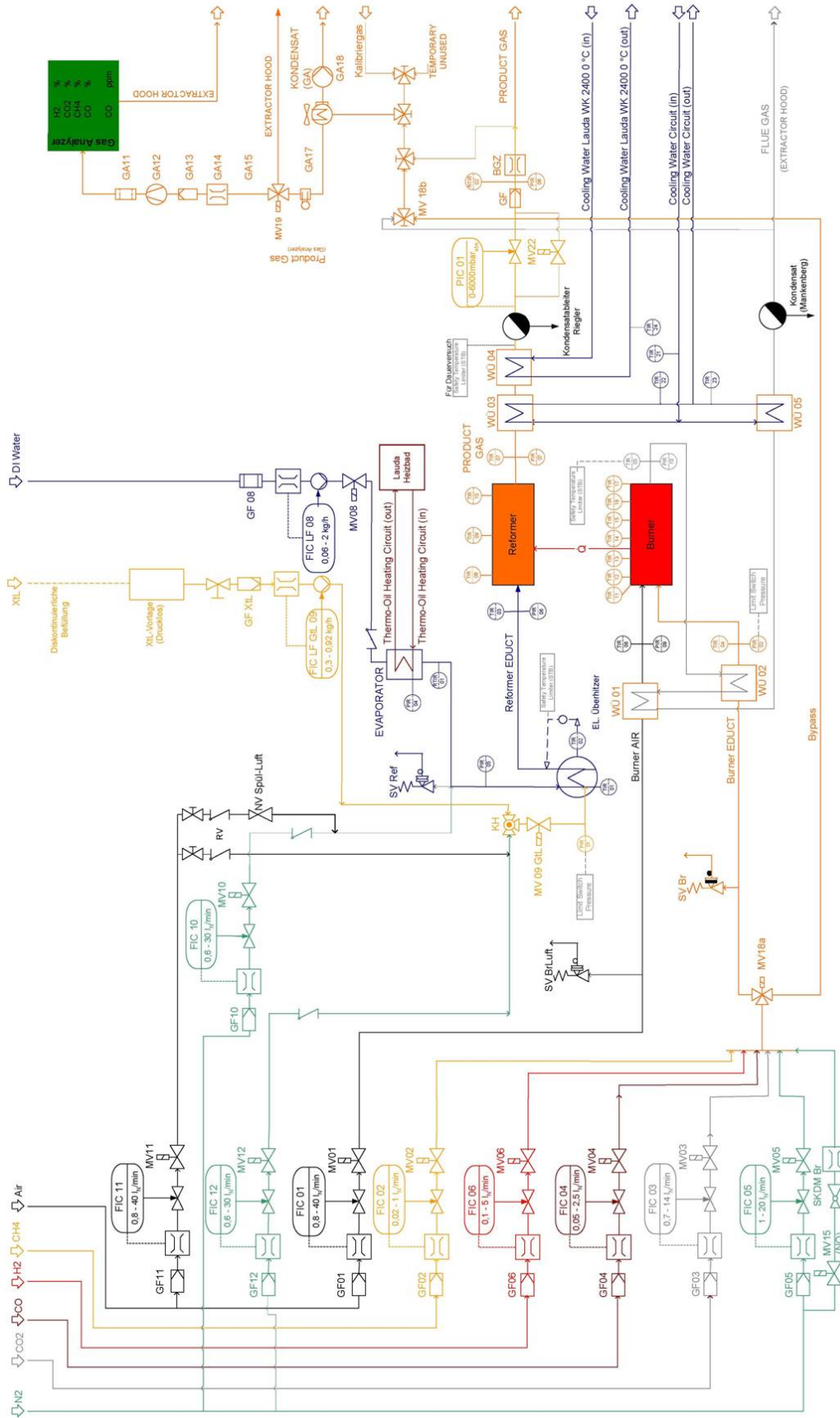


Abbildung 10-1: R&I-Plan des erweiterten Teststandes

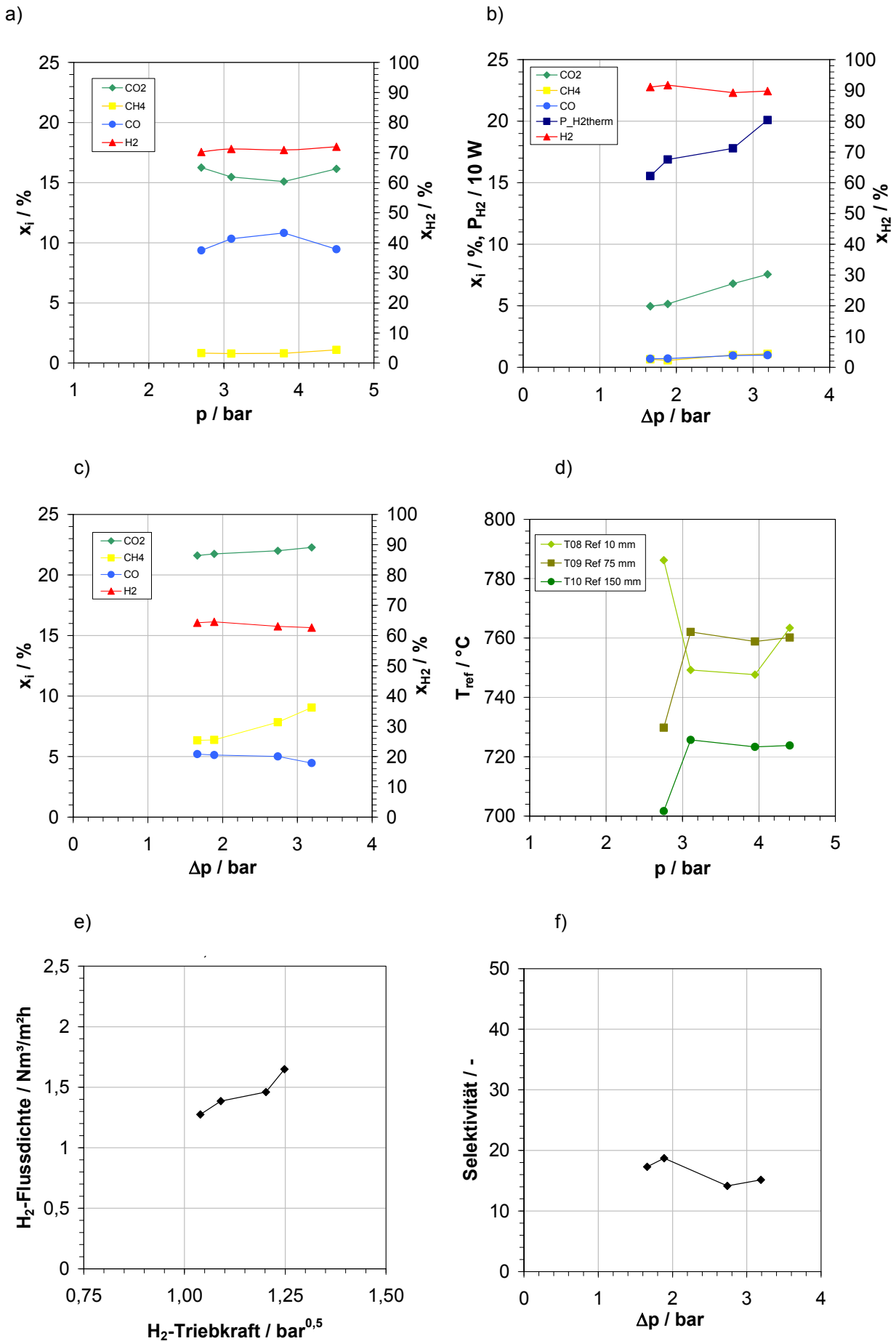


Abbildung 10-2: Reaktor R8-00 im Betriebspunkt 4000 h-1, S/C = 5; a) Gasanalyse (GA) Feed, b) GA Permeat, c) GA Retentat, d) Reformertemperaturen, e) H<sub>2</sub>-Flussdichte, f) Membran-Selektivität

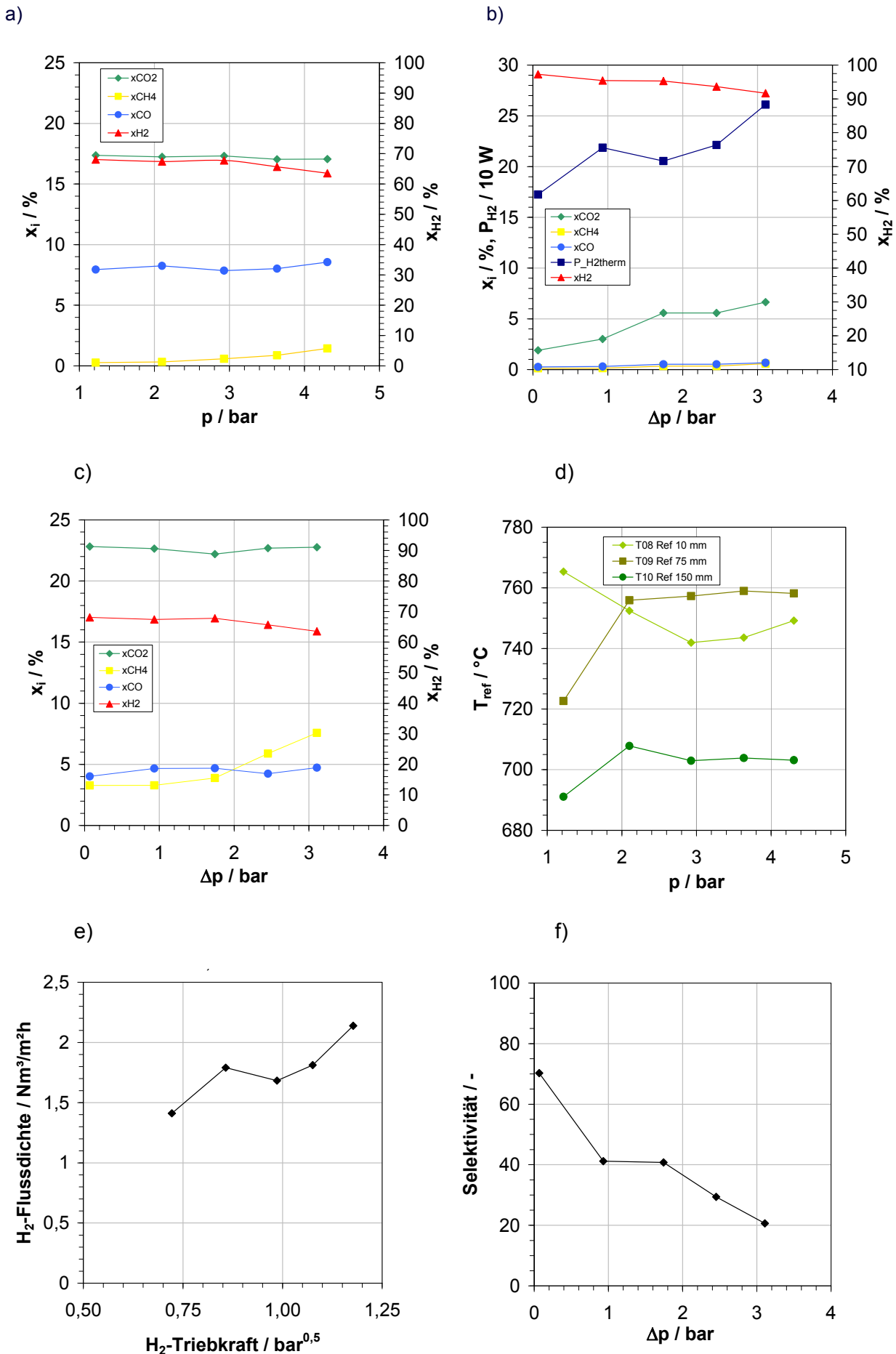


Abbildung 10-3: Reaktor R8-00 im Betriebspunkt 4000 h-1, S/C = 6; a) Gasanalyse (GA) Feed, b) GA Permeat, c) GA Retentat, d) Reformertemperaturen, e) H<sub>2</sub>-Flussdichte, f) Membran-Selektivität

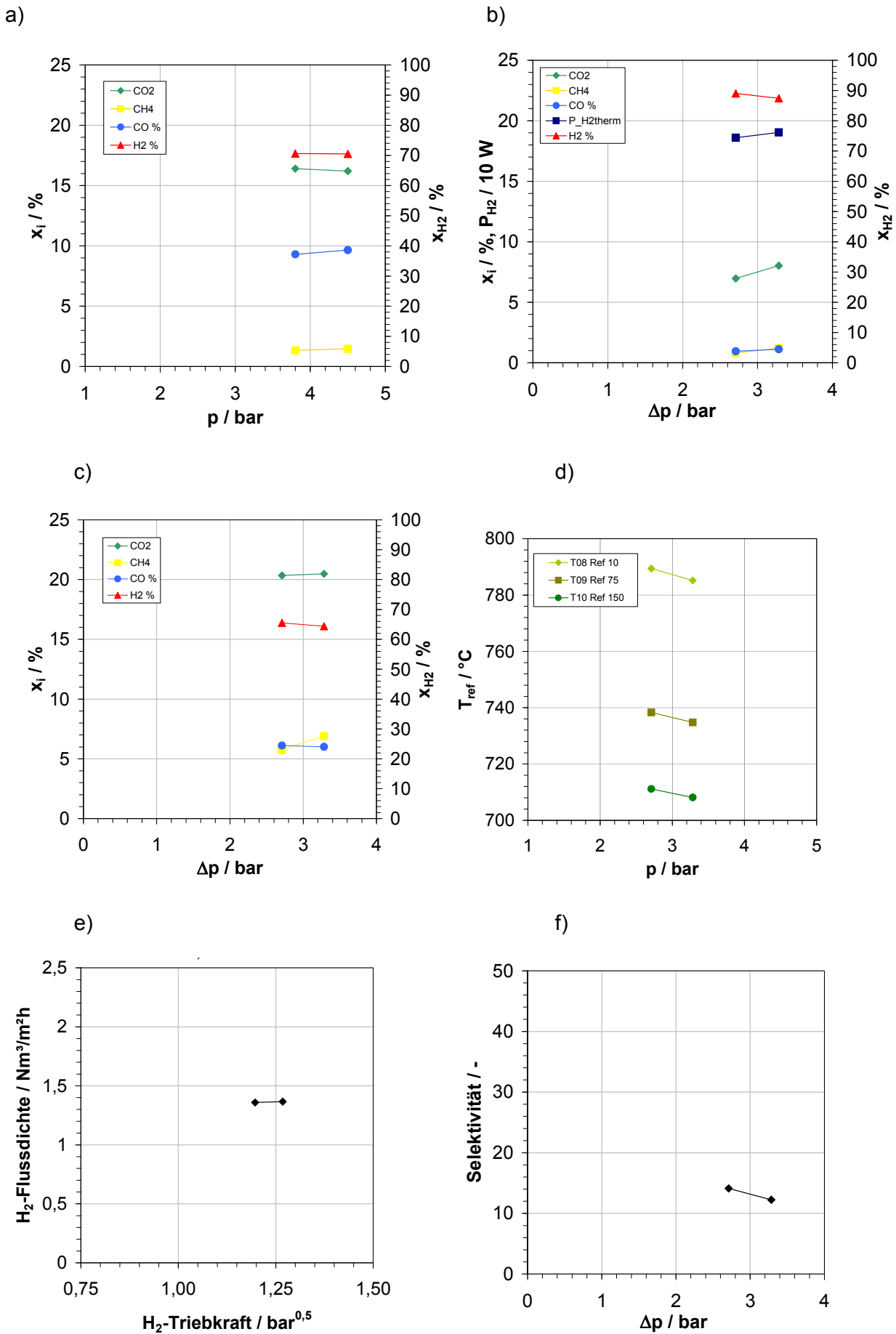


Abbildung 10-4: Reaktor R8-00 im Betriebspunkt 6000 h-1, S/C = 5; a) Gasanalyse (GA) Feed, b) GA Permeat, c) GA Retentat, d) Reformertemperaturen, e) H<sub>2</sub>-Flussdichte, f) Membran-Selektivität



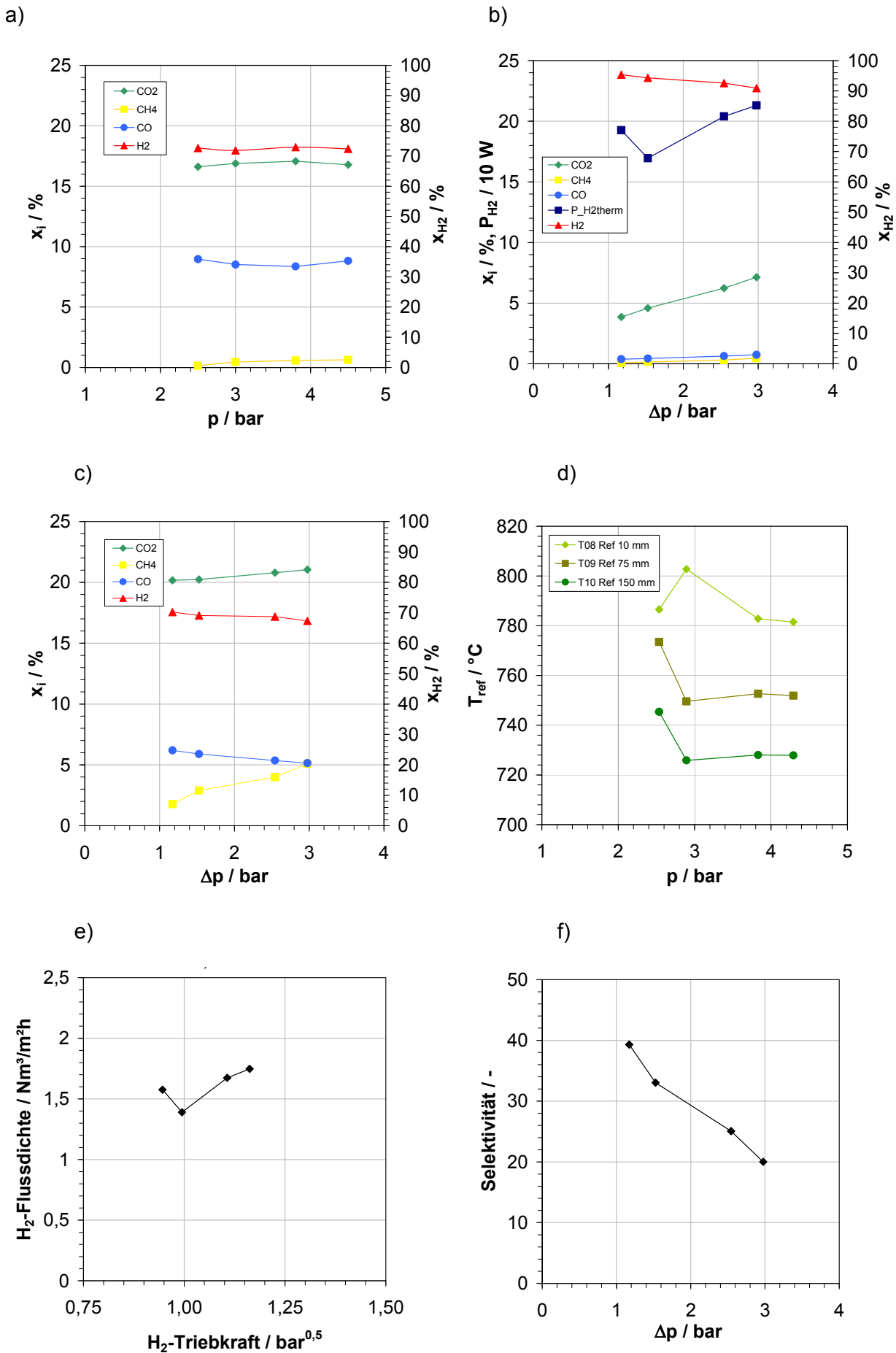


Abbildung 10-5: Reaktor R8-00 im Betriebspunkt 6000 h<sup>-1</sup>, S/C = 6; a) Gasanalyse (GA) Feed, b) GA Permeat, c) GA Retentat, d) Reformertemperaturen, e) H<sub>2</sub>-Flussdichte, f) Membran-Selektivität