

Abschlussbericht

Projekttitle: Realisierung eines mikrostrukturierten Reformersystems zur Wasserstofferzeugung aus Bioethanol

Zuwendungsgeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Aktenzeichen: 22420

Kurztitel: Bioethanolreformer

Projektlauzeit: 01.05.2005 – 30.06.2007



Projektkoordinator: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Außenstelle Berlin (LIKAT, ehemals ACA)

Partner: Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM)
BESTEC GmbH (bestec)
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

Verfasser: Dr. Heike Ehrich, Dr. Klaus Jähnisch
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Außenstelle Berlin
Berlin, 2007

Band 1: Hauptteil

Projekttitle: Realisierung eines mikrostrukturierten Reformersystems zur Wasserstoffherzeugung aus Bioethanol

Zuwendungsgeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Aktenzeichen: 22420

Kurztitel: Bioethanolreformer

Projektlauzeit: 01.05.2005 – 30.06.2007

Verfasser: Dr. Heike Ehrich, Dr. Klaus Jähnisch
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an
der Universität Rostock, Außenstelle
Berlin (LIKAT, ehemals ACA)



Partner: DI Martin Wichert, Dr. Gunther Kolb,
DI David Tiemann, Dr. Yong Men
Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
(IMM)



Dr. Tanja Gießel, Dr. Christian Rempel
BESTEC GmbH (bestec)



Dr. Ludwig Jörissen
Zentrum für Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung Baden-Würt-
temberg (ZSW)



Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	7
Erläuterungen zu den Abkürzungen	8
1 Zusammenfassung	9
2 Projektziel	11
3 Umweltrelevanz	12
3.1 Nachhaltige Technologien zur Energieerzeugung	12
3.2 Bioethanol als Brennstoff	12
3.3 Miniaturisierung	14
4 Stand der Forschung und Technik	14
4.1 Reformierung von Ethanol mit Wasserdampf	15
4.2 Katalysatoren für die Ethanolreformierung	16
4.3 Wasserstoffausbeute	17
5 Lösungskonzept	18
6 Definition eines Anforderungsprofils (AP 1)	22
6.1 Erstellung einer Studie zu Brennstoffzellen (AP 1.1, AP 1.2)	22
6.2 Experimentelle Untersuchungen zum Schadgaseinfluss (AP 1.3)	23
6.3 Kriterien zur Katalysatorstabilität unter Betriebsbedingungen (AP 1.4)	24
7 Katalysatorentwicklung und Testung im Festbettreaktor (AP 2)	24
7.1 Katalysatorsynthese (AP 2.1)	24
7.2 Testapparatur	25
7.3 Analytik (AP 2.2)	26
7.4 Berechnungen	27
7.5 Screeninguntersuchungen (AP 2.3)	27
8 Entwicklung und Herstellung des Testreaktors (AP 3)	28
9 Beschichten von Mikrostrukturen mit dem Katalysator (AP 4.1)	29
9.1 Katalysatorherstellung am IMM	29
9.2 Methodik der Katalysatorenuntersuchungen am IMM	31
9.3 Stabilität der Katalysatorbeschichtungen	32
9.4 Herstellen von Katalysatorbeschichtungen am LIKAT	33
9.5 Standardtestbedingungen am LIKAT	34
10 Katalysortestung im mikrostrukturierten Reaktor (AP 4.2)	35
10.1 Katalysatorenuntersuchungen im Mikroreaktor am IMM	35
10.2 Diskussion der Ergebnisse (IMM)	39
10.3 Untersuchungen zum Katalysatoreinfluss auf die Reformierung von Ethanol	41
10.4 Einfluss von Trägermaterial und Präparationsmethode für Co/ZnO-Systeme	43
10.5 Einfluss der Betriebsparameter auf die Reformierung am Co/ZnO-Katalysator	45
10.5.1 Einfluss der Verweilzeit	45
10.5.2 Einfluss des Mischungsverhältnisses Wasser/Ethanol	45
10.5.3 Temperaturabhängigkeit	47
10.5.4 Stabilitätsuntersuchungen	48
10.6 Diskussion zur Katalysatorentwicklung (LIKAT)	49
10.7 Leistung der Wasserstofferzeugung	51
11 Prototypentwicklung für den Reformer (AP 5)	51
11.1 Wärmeverbundkonzept für den Prototypen	51
11.1.1 Spezifikationen der Anlage	51

11.1.2	Komponenten der Anlage (AP 5.2)	51
11.1.3	Verschaltung der Einzelkomponenten zur Anlage (AP 5.1)	52
11.2	Konstruktion des Prototyps (AP 5.3)	54
11.3	Fertigung des Prototyps mit Beschichtungen (AP 5.4, AP 5.5)	55
11.4	Funktionstest am Prototypen (AP 5.6)	57
11.4.1	Messaufbau und Parametereinstellungen	57
11.4.2	Temperaturverteilung im Prototyp	59
11.4.3	Ethanolumsatz und Selektivität im Prototyp	62
11.5	Langzeittests am Demonstrator (AP 5.8)	64
12	Marketingstrategie (AP 5.9)	65
13	Schlussfolgerungen	66
14	Erfüllung der Meilensteine	66
15	Öffentlichkeitsarbeit und Verwertung der Ergebnisse	67
	Anhang	67
	Literaturverzeichnis	67

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Energiepfad von der Biomasse zum Endnutzer mit Projektziel.....	11
Abbildung 2	Produktion von Bioethanol weltweit und in der EU (Quelle: N. Schmitz ²).....	13
Abbildung 3	Einfluss der Reaktionstemperatur auf Ethanolumsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung an einem Ni/La ₂ O ₃ -Katalysator, Wasser/Ethanol = 3,1 mol/mol (Quelle: Fatsikostas).....	16
Abbildung 4	Strukturierung des Projektes und Arbeitsteilung	19
Abbildung 5	Einzelzellversuch anodenseitiger Verunreinigung mit Acetaldehyd	24
Abbildung 6	Elektrisch beheizter Ofen zur Aufnahme eines Festbettreaktors (Konstruktion LIKAT).	25
Abbildung 7	Raumthermostat mit isoliertem Ofenblock, Drucksensoren, Regelventilen, Ausdehnungsgefäß und Rohrleitungen	25
Abbildung 8	Fließbild der Testapparatur zur Reformierung von Bioethanol.....	26
Abbildung 9	Massenspektrometer sowie Steuerungsmodule für Druck, Temperatur	26
Abbildung 10	H ₂ -Selektivität der Ethanolreformierung in Abhängigkeit vom Ethanolumsatz im Festbettreaktor (T = 400 °C, 38 Nml Ethanol min ⁻¹ , WHSV = 4,6 Ndm ³ h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5).....	27
Abbildung 11	Selektivitäten der Ethanolreformierung bzgl. C ₁ - und C ₂ - Produkte an verschiedenen Katalysatoren (T = 400 °C, 38 Nml Ethanol min ⁻¹ , WHSV = 4,6 Ndm ³ h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5).....	28
Abbildung 12	Ansicht der Komponenten des Testreaktors	29
Abbildung 13	Testreaktor mit Heizpatronen	29
Abbildung 14	Schematische Darstellung der Katalysatorpräparation wie am IMM durchgeführt	30
Abbildung 15	Einfache Testreaktoren des IMM; Links: Einzelplatten nach dem Wash- coating Prozess; Rechts: Verschweißter Reaktor	31
Abbildung 16	IMM-Versuchsstand zur Katalysatoruntersuchung.....	32
Abbildung 17	Aufbau für Falltests an Katalysatorbeschichtungen	33
Abbildung 18	Ein Paar mikrostrukturierter Platten mit Schlitzen zur Gasführung,44 Mikrokanäle mit 400 µm Breite, 250 µm Tiefe und 36 mm Länge, Konstruktion IMM.....	34
Abbildung 19	Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für die untersuchten Katalysatoren.....	35
Abbildung 20	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-MgO Katalysator.....	35
Abbildung 21	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-ZnO Katalysator.....	36
Abbildung 22	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-SiO ₂ Katalysator	36
Abbildung 23	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-Al ₂ O ₃ Katalysator	36
Abbildung 24	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Ni-MgO Katalysator	37
Abbildung 25	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Ni-Al ₂ O ₃ Katalysator	37
Abbildung 26	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Ru-Al ₂ O ₃ Katalysator	37
Abbildung 27	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Rh-MgO Katalysator.....	38
Abbildung 28	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den am IMM entwickelten Rh- Al ₂ O ₃ Katalysator	38
Abbildung 29	Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den kommerziellen Rh- Al ₂ O ₃ Katalysator	38

Abbildung 30	Produktzusammensetzung [Vol. %] gemessen an dem am IMM entwickelten Rh-Al ₂ O ₃ -Katalysator in Abhängigkeit von der Temperatur	40
Abbildung 31	Produktzusammensetzung [Vol. %] gemessen an dem kommerziellen Rh-Al ₂ O ₃ -Katalysator in Abhängigkeit von der Temperatur	40
Abbildung 32	H ₂ -Selektivität der Ethanolreformierung in Abhängigkeit vom Ethanolumsatz im mikrostrukturierten Reaktor (T = 600 °C, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 30 - 50 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	41
Abbildung 33	C ₁ - und C ₂ -Selektivitäten der Ethanolreformierung an verschiedenen Katalysatoren (T = 600 °C, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 30 - 50 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	42
Abbildung 34	Umsatz und H ₂ -Selektivität der Reaktion bei 400/ 500/600 °C an 1%Rh/ZrO ₂ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 30 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	42
Abbildung 35	Selektivität/ Umsatz-Diagramm der Ethanolreformierung an Co/ZnO-Katalysatoren (T 400-600 °C, 8 bzw. 38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 6 - 50 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	43
Abbildung 36	Wasserstoffausbeuten für Co/ZnO-Katalysatoren (T = 600°C, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , S/C = 6,5)	44
Abbildung 37	CO-Konzentration im Reformatgas für Co/ZnO-Katalysatoren (T = 600 °C, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , S/C = 6,5)	44
Abbildung 38	Abhängigkeit des Ethanolumsatzes bei verschiedenen Reaktionstemperaturen von der Verweilzeit (Katalysator: 10%Co/ ZnO, S/C = 6,5)	45
Abbildung 39	Abhängigkeit des Ethanolumsatzes bei verschiedenen Reaktionstemperaturen vom S/C-Verhältnis (Katalysator: 10%Co/ZnO, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV ca. 30 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹)	46
Abbildung 40	Abhängigkeit der Selektivität der Reaktion bei 600 °C (X = 98-100%) vom S/C-Verhältnis (Katalysator: 10%Co/ ZnO, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV ca. 30 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹)	46
Abbildung 41	Abhängigkeit des Ethanolumsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur (Katalysator: 10%Co/ZnO, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 30 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	47
Abbildung 42	Abhängigkeit der Selektivität von Ethanolumsatz (Katalysator: 10%Co/ ZnO, 38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 30 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	48
Abbildung 43	Umsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung bei 600 °C an 10%Co/ZnO über 7 h Reaktionsdauer (38 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 33 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	48
Abbildung 44	Umsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung bei 600 °C an 10%Co/ZnO über 10 h Reaktionsdauer (15 Nml EtOH min ⁻¹ , WHSV = 13 Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹ , S/C = 6,5)	49
Abbildung 45	Fliessbild des Bioethanol-Fuelprocessors im Normal-Betrieb	52
Abbildung 46	Fliessbild des Bioethanol-Fuelprocessors im Startup-Betrieb	54
Abbildung 47	Thermische Kopplung von Reformier und Brenner im Reformier-Prototyp	54
Abbildung 48	Modell des Prototyps des Bioethanol-Reformers	55
Abbildung 49	Auftragen der Katalysatorsuspension auf die mikrostrukturierte Reformierplatte des Prototypen	56
Abbildung 50	In eine Montagevorrichtung eingebauter Plattenstapel im Schweißlaser	56
Abbildung 51	Mikrostrukturierter Bioethanol-Reformier	57
Abbildung 52	Temperatur-Messplatte des Bioethanol-Reformers (die grün markierten Kanäle sind mit einem Thermolement bestückt und dienen der Temperaturmessung)	58
Abbildung 53	Temperaturprofil in Einstellung 4 (S/C = 2.0 und 25 % Last)	60
Abbildung 54	Temperaturprofil in Einstellung 5 (S/C = 2.0 und 50 % Last)	60
Abbildung 55	Temperaturprofil in Einstellung 6 (S/C = 2.0 und 75 % Last)	60
Abbildung 56	Temperaturprofil für Einstellung 8 (S/C = 3.0 und 25 % Last)	61
Abbildung 57	Temperaturprofil für Einstellung 9 (S/C = 3.0 und 50 % Last)	61

Abbildung 58	Temperaturprofil in Einstellung 10 (S/C = 3.0 und 75 % Last).....	61
Abbildung 59	Reformatzusammensetzung bei S/C = 2.0 und 50 % Last.....	62
Abbildung 60	Reformatzusammensetzung bei S/C = 3.0 und 50 % Last.....	62
Abbildung 61	Reformatzusammensetzung bei S/C=6.5 und 43% Last.....	62
Abbildung 62	Selektivität in Abhängigkeit von der eingangsseitigen Reaktionstemperatur bei S/C=2.0 und 50% Last.	63
Abbildung 63	Selektivität in Abhängigkeit von der Reformierlast bei S/C=2.0 und einem eingangsseitigen Temperaturbereich von 577 – 600°C.....	63
Abbildung 64	Selektivität in Abhängigkeit von der Reformierlast bei S/C=3.0 und einem eingangsseitigen Temperaturbereich von 579 – 603°C.....	63
Abbildung 65	Ethanolumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.....	64
Abbildung 66	Ethanolumsatz in Abhängigkeit von der Reformierlast bei zwei verschiedenen S/C-Verhältnissen.	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Kenndaten von Bioethanol (Quelle: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2006)	13
Tabelle 2	Vergleich von Literaturdaten	18
Tabelle 3	Erläuterungen zu den Berechnungen	18
Tabelle 4	Arbeitsprogramm des Projektes	20
Tabelle 5	Arbeitsablaufplan mit Verantwortlichkeiten der Partner	21
Tabelle 6	Wirkungen verschiedener Kontaminanten auf die Leistung von PEFC	23
Tabelle 7	Herstellung gekörnter Katalysatoren für Screening-Untersuchungen	25
Tabelle 8	Eduktfluss und Gaszusammensetzung für die Versuche im Festbettreaktor	27
Tabelle 9	Produktgaszusammensetzung der Ethanolreformierung im Festbettreaktor bei 400 °C	28
Tabelle 10	Überblick über die am IMM hergestellten Katalysatorformulierungen	30
Tabelle 11	Herstellung von Katalysatorbeschichtungen auf mikrostrukturierten Platten	33
Tabelle 12	Eduktfluss und Gaszusammensetzung für die Versuche im Mikrostrukturreaktor	34
Tabelle 13	Umsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung an Co/ZnO-Katalysatoren ($T = 600 \text{ °C}$, $38 \text{ Nml EtOH min}^{-1}$, $\text{WHSV} = 30 - 50 \text{ Ndm}^3 \text{ EtOH h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$, $\text{S/C} = 6,5$)	43
Tabelle 14	Eduktfluss und Gaszusammensetzung für die Versuche im Mikrostrukturreaktor	45
Tabelle 15	Ethanol/Wasser-Mischungen für die Ethanolreformierung an Co/ZnO-Katalysatoren	46
Tabelle 16	Ergebnisse der Ethanolreformierung am Co/ZnO-Katalysator (10 % Co, ZnO si, sl) bei konstantem S/C-Verhältnis	49
Tabelle 17	Ergebnisse der Ethanolreformierung am Co/ZnO-Katalysator (10 % Co, ZnO si, sl) bei konstanter Verweilzeit	50
Tabelle 18	Produktgaszusammensetzung der Ethanolreformierung im Mikroreaktor (600 °C, $38 \text{ Nml EtOH min}^{-1}$, $\text{WHSV} = 30 \text{ Ndm}^3 \text{ EtOH h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$, $\text{S/C} = 6,5$)	50
Tabelle 19	Leistung der Wasserstofferzeugung am Co/ZnO-Katalysator (38 Nml/min Ethanol, $Y_{\text{H}_2} = 5,2 \text{ mol/mol Ethanol}$)	51
Tabelle 20	Stoffströme und -zusammensetzungen auf der Reformatseite der Anlage	53
Tabelle 21	Prozessgastemperatur und -druck-Messstellen zum Funktionstest.	58
Tabelle 22	Mess-Programm am Prototyp des Bioethanol-Reformers.	59

Erläuterungen zu den Abkürzungen

Abkürzung	Einheit	Erläuterung
AP		Arbeitspaket
BET	m ² /g	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
ΔH^0	kJ/mol	Standardbildungsenthalpie
DEFC		Direct Ethanol Fuel Cell
DMFC		Direct Methanol Fuel Cell
F	Nml/min	Ethanolfluss (gas)
FID		Flammenionisationsdetektor
GHSV	h ⁻¹	Raumgeschwindigkeit (Gas hourly space velocity)
IMM		Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
LIKAT		Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
m	mg	Masse
n	mol	Stoffmenge
n_i		Stöchiometriefaktor zwischen Produkt und Ethanol
PEM-FC		Proton Exchange Membran Fuel Cell
PrOx		Preferential oxidation; Selektivoxidation von Kohlenmonoxid
PVA		Polyvinylalkohol
S	%	Selektivität
S/C	mol/mol	Molares Verhältnis Wasser/Kohlenstoff
Selox		Selektive Oxidation
τ	s	Hydrodynamische Verweilzeit (Raumzeit)
T	°C	Temperatur
TOS	min	Time on stream
X	%	Umsatz
WGS		Wassergas-Shift
WHSV	Ndm ³ (h * g _{Kat}) ⁻¹	Katalysatorbelastung, auf die Katalysatormasse bezogene Raumgeschwindigkeit (Weight hourly space velocity)
WLD		Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Y	mol/mol	Ausbeute (mol _{i prod} / mol _{feed EtOH})
ZSW		Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

1 Zusammenfassung

Brennstoffzellen sind die sauberen Energieerzeugungsquellen der Zukunft. Im Projekt „Bioethanolreformer“ wurde ein mikrostrukturierter portabler Reformer für die katalytische Wasserstoffbereitstellung zum Betrieb von PEM Brennstoffzellen mit einer elektrischen Leistung im Bereich von 500 W entwickelt. Als Brennstoff wird Bioethanol, ein Gemisch aus Ethanol und Wasser, eingesetzt, der zu Wasserstoff und Kohlendioxid reformiert wird. Kernstück des Reformers sind mikrostrukturierte Platten, die mit einem geeigneten Katalysatorsystem beschichtet sind. Der Einsatz regenerativer Energieträger wie Bioethanol zur Wasserstoffherzeugung birgt ein hohes Potential bzgl. nachhaltiger Energiegewinnung und dient dem Bestreben, eine saubere Umwelt zu erhalten.

Das kompakte und hoch leistungsfähige System nutzt die Vorteile eines flüssigen und ungefährlichen Brennstoffes und ist damit sicher handhabbar. Die Verfügbarkeit eines miniaturisierten Reformers auf Basis von Bioethanol wird die technische Einführung portabler Brennstoffzellensysteme deutlich voranbringen und kann als sauber arbeitende portable Energiequelle im Freizeitmarkt eine erste Marktnische finden.

Das ZSW stand den Arbeiten als Brennstoffzellenspezialist beratend zur Seite und gab entsprechende Spezifikationen zum Anforderungsprofil des Reformers vor. Es wurden Anforderungen an die Brennstoffqualität für eine Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle definiert, die bei der Auswahl des geeigneten Katalysatorsystems und der Auslegung des Reformer-Prototyps berücksichtigt werden mussten. Dabei ergab sich, dass bei einer Wasserstoffumsatzrate von ungefähr 70% in der Brennstoffzelle für eine elektrische Leistung von 500 W eine Wasserstoff-Flussrate von ungefähr 8 NL/min benötigt wird. Der Einfluss unterschiedlicher Kontaminanten wurde untersucht. CO führt zu reversibler Vergiftung des Anodenkatalysators und soll bei der angestrebten niedrigen Arbeitstemperatur nicht mehr als 10 ppm des Reformats ausmachen. Durch Zumischung geringer Mengen Luftsauerstoff zum Anodengas oder durch Einsatz von Legierungskatalysatoren (Pt/Ru, Pt/Sn) kann dieser Wert auf 20 bis 100 ppm erhöht werden. Die Anwesenheit von Acetaldehyd führt zu irreversibler Vergiftung der Brennstoffzelle. Methan ist unschädlich für Brennstoffzellen und über den Einfluss von Ethylen liegen keine Daten vor.

Nach erfolgreicher Definition der Brennstoffqualität für das Reformersystem durch den Projektpartner ZSW haben sowohl LIKAT als auch IMM mit Katalysatoruntersuchungen für den Bioethanol-Reformer begonnen. In einem konventionellen Festbettreaktor wurde am LIKAT ein Screening potentieller Katalysatorsysteme für die Reformierung von Bioethanol durchgeführt. Die erfolgreichsten Katalysatorsysteme waren 10 Gew.% Co/ZnO und 1 Gew.% Rh/ZrO₂, an denen Ethanol bei 400 °C vollständig mit hoher Wasserstoffselektivität reformiert und nur geringe Mengen Kohlenmonoxid (< 2 vol%) erzeugt wurden.

Am IMM wurde ein Testreaktor für Laboruntersuchungen ausgelegt und gefertigt. Die mikrostrukturierten Platten des Testreaktors wurden an beiden Forschungsinstituten mit den Katalysatoren beschichtet. Es konnten thermisch und mechanisch stabile Katalysatorbeschichtungen mit einer Schichtdicke von 20 – 30 µm erzeugt werden. Die Reformierung im Mikrostrukturreaktor erfolgte bei deutlich verringerter Verweilzeit gegenüber dem Festbettreaktor. Das LIKAT fokussierte seine Arbeiten im Folgenden auf das Co/ZnO-Katalysatorsystem und das IMM untersuchte verschiedene Katalysatoren als katalytische Beschichtung in Mikroreaktoren, um ein Benchmarking zu konventioneller Katalysatortechnik im Mikrokanal vornehmen zu können.

Am LIKAT wurden der Einfluss der Synthesemethode, des Trägermaterials und der Reaktionsbedingungen auf Umsatz und Selektivität der Reaktion am Co/ZnO-Katalysator untersucht. Es wurde gezeigt, dass bei 600°C Reaktionstemperatur und einem S/C-Verhältnis von 6,5 vollständiger Ethanol-Umsatz, 1,6 Vol % CO im Reformat und Abwesenheit von brennstoffzellentoxischen Nebenprodukten erzielt werden kann. Die höchsten Wasserstoff-Selektivitäten (> 95 %) wurden bei vollständigem Ethanolumsatz erhalten. Die Selektivitäten

zu CO₂ lagen bei 70 - 80 %, die zu CO bei 14 - 19 %. Restliche kohlenstoffhaltige Produkte waren Methan und in geringerem Maße Acetaldehyd. Die Reaktion verläuft über die Dehydrierung des Ethanol mit Acetaldehyd als Zwischenprodukt, dass bei vollständigem Ethanolumsatz zu CO₂ und H₂ umgesetzt wird. Der höchste Ethanolumsatz wurde bei einem S/C-Verhältnis von 5 erhalten. Der Katalysator zeigte nur eine geringe Desaktivierung. Die maximale Wasserstoffausbeute betrug 5,2 mol/mol Ethanol. Es gelang, auch Wasser/Ethanolgemische mit nur 13 vol% Ethanol bei 600 °C mit > 95 % Umsatz zu reformieren. Diese Konzentration entspricht dem Ethanolanteil im rohen Bioethanol, wie er aus der Fermentation der Biomasse gewonnen wird.

Das IMM identifizierte einen kommerziellen Rh/Al₂O₃ Katalysator als das beste System für die Wasserdampfreformierung von Ethanol. Vollständiger Ethanol-Umsatz war bereits bei 500°C und einem S/C-Verhältnis von 2,0 zu beobachten. Um nur eine minimale Selektivität zu Ethen zu erhalten, war allerdings ebenfalls eine Reaktionstemperatur von 600°C notwendig, bei der der Gehalt an CO im Reformat 8,8 Vol % betrug und brennstoffzellentoxische Nebenprodukte nicht nachgewiesen werden konnten.

Um die Markteinführung eines auf Bioethanol basierenden Reformersystems zu vereinfachen, wurde eine verfahrenstechnische Anlage entworfen, die aus Bioethanol ein wasserstoffhaltiges Reformat produziert, das in einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle 500 W elektrische Leistung liefert. Dabei konnte durch den Einsatz von mikrostrukturierten Reaktoren eine um den Faktor zwei bis drei höhere Systemeffizienz erzielt werden als bei konventionellen Systemen. Nach Abschluss der Katalysator-Untersuchungen wurde am IMM der Prototyp des Bioethanol-Reformers ausgelegt, konstruiert und gefertigt.

Die thermische und mechanische Stabilität der Katalysatorbeschichtungen wurde als geeignet nachgewiesen. Die mit dem Prototyp durchgeführten Funktionstests an dem im Testreaktor erfolgreichen Co/ZnO-Katalysatorsystem ergaben bei 600°C Reaktortemperatur und einem S/C-Verhältnis von 6,5 einen maximalen Ethanol-Umsatz von 98%. Allerdings konnten die hohen Anforderungen hinsichtlich Langzeitstabilität, Ethanol-Umsatz, niedrigem CO-Gehalt im Reformat und Fehlen von brennstoffzellentoxischen Nebenprodukten nicht vollständig erfüllt werden. Der Acetaldehyd-Gehalt im Reformat betrug 0,2 Vol %. Messungen mit niedrigeren S/C-Verhältnissen verschärften diese Tendenzen noch weiter. Die Hauptgründe dafür sind wohl die Empfindlichkeit des Katalysators auf oxidierende Bedingungen und die ungünstige Temperaturverteilung im Plattenstapel des Prototyps.

Die Fa. Bestec erarbeitet eine Marketingstrategie für den Bioethanolreformer. Es wurde ein Marktsegment im Freizeitbereich ausgemacht und Schritte für eine mögliche Vermarktung dargelegt. Erste Kontakte zu möglichen Nutzern wurden geknüpft.

2 Projektziel

Im Projekt wurde ein neuartiger, mikrostrukturierter Reformer für die Brennstoffzellenversorgung mit Wasserstoff entwickelt. Der Reformer wird mit einer wässrigen Ethanollösung als Brennstoff gespeist, die katalytisch zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird. Es ist möglich, sowohl Gemische aus biologisch erzeugtem Ethanol und Wasser, als auch den ca. 13 vol.-% igen Bioethanol aus dem Fermentationsprozess einzusetzen. In Abbildung 1 ist der im Projekt verfolgte Energiepfad von der Biomasse bis hin zum Endverbraucher dargestellt. Das Projektziel ist blau unterlegt.

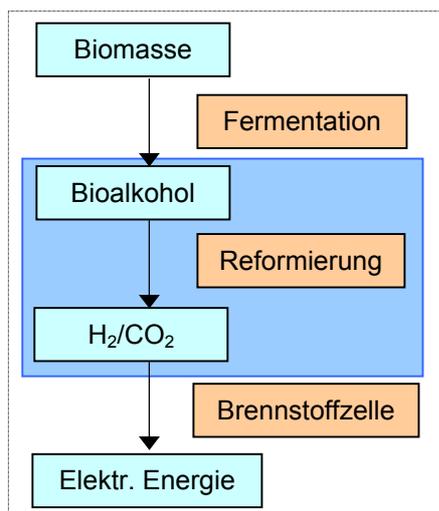


Abbildung 1 Energiepfad von der Biomasse zum Endnutzer mit Projektziel

Die Umsetzung der Brennstoffzellentechnologie als Energiewandler vom Stadium der Laborentwicklung in eine neu zu etablierende Technologie der Zukunft erfordert neben höherer Leistungsdichte auch deutliche Kostenreduktion der Systeme. Dies wird im Projekt durch hoch leistungsfähige und langzeitstabile Reformierkatalysatoren und durch ein integriertes Wärmeverbundsystem gelöst. Die Reformierung von Bioethanol wird durch einen Katalysator unterstützt, der geringe CO-Konzentrationen im Reformat gewährleistet. Dadurch können kostenaufwendige und großvolumige Nachreinigungsstufen eingespart werden. Der Reformer ist als Gegenstromwärmetauscher konzipiert, um die endotherme Wasserdampfreformierung mit Abwärme aus der katalytischen Oxidation von Wasserstoff aus dem Anodenabgas der Brennstoffzelle zu versorgen. Durch diese innovative Betriebsstrategie wird ein hochfunktionales und gleichzeitig sehr kompaktes Endgerät realisiert.

Der Reformer erzeugt Wasserstoff für transportable Brennstoffzellen. Im Leistungsbereich von mehreren hundert Watt werden eine Reihe von Marktnischen (z.B. Campingartikel, Bordsysteme in Yachten u.ä., strombetriebene Werkzeuge) abgedeckt, bei denen das Interesse der Verbraucher für neue Technologien wegen ihres Freizeit- und Luxuscharakters leichter geweckt werden kann. Die Nachfrage nach neuen Technologien für die mobile Stromversorgung wird weiter ansteigen und nach Etablierung in Nischenmärkten wird ein langfristiger Erfolg für portable Brennstoffzellen erwartet.

Wesentliche Vorteile eines Reformersystems auf Bioethanolbasis sind:

- flüssiger und gefahrloser Brennstoff einsetzbar
- Bioethanol bzw. Ethanol/Wasser-Gemische sind quasi überall verfügbar
- Reformat bei geringer CO-Entwicklung ohne aufwändige Nachreinigung einsetzbar

3 Umweltrelevanz

3.1 Nachhaltige Technologien zur Energieerzeugung

Der Weltenergieverbrauch steigt nach vorliegenden Prognosen bis 2030 um etwa 60 %¹. Dieser steigende globale Energiebedarf kann in Zukunft nicht allein durch höhere Ausbeutung fossiler Brennstoffvorräte oder steigende Effizienz bisher gebräuchlicher Energiewandler erreicht werden. Ein zentrales Element einer künftigen Energiewirtschaft wird Wasserstoff zusammen mit der Brennstoffzellentechnologie sein. Wasserstoff dient hierbei gleichzeitig als Energiespeicher und Transportmedium.

Im Konzept der nachhaltigen Energieversorgung ist Wasserstoff Grundlage für eine sichere, wirtschaftlich effiziente und gleichzeitig umweltfreundliche Energieerzeugung. Die Brennstoffzellentechnologie ist eine ideal geeignete Energiewandlungstechnologie in einer regenerativen Energiewirtschaft, da sie Wasserstoff direkt und emissionsfrei in Strom und Nutzwärme wandeln kann. Dieser kann neben der direkten Bereitstellung in Speichermodulen auch durch Reformierung fossiler oder regenerativer Brennstoffe gewonnen werden. Dadurch wird die hohe Effizienz der Wasserstoffbrennstoffzellen mit dem Vorteil flüssiger und damit gut handhabbarer Energieträger gekoppelt. Die Nutzung von regenerativen Energiequellen wie z. B. Biomasse wird angesichts der Endlichkeit fossiler Energieträger in den nächsten Jahren von zunehmender Bedeutung sein. Durch den geschlossenen CO₂-Kreislauf ist Biomasse ein klimafreundlicher Energieträger, der keine zusätzlichen Treibhausgase verursacht.

Die Vorteile der Nutzung von Wasserstoff und der Brennstoffzellentechnologie sind:

- Beim Einsatz von Wasserstoff zur Energieerzeugung entstehen keine lokalen Emissionen. Die Emission ist einzig vom eingesetzten Primärenergieträger abhängig.
- Wasserstoff ist ein sehr sauberer, ungiftiger und weltweit verfügbarer Energieträger.
- Wasserstoff auf Basis erneuerbarer Energien ist ein außerordentlich zukunftssträchtiger Energieträger.
- Die industrielle Infrastruktur zur Produktion, Lagerung und zum Transport ist vorhanden.
- Eine dezentrale Energieversorgung mit alternativen Rohstoffquellen ist möglich.
- Brennstoffzellen haben einen hohen Wirkungsgrad bei geringer Lärmemission.
- Auf Lastwechsel kann flexibel reagiert werden.

Nachteile der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger sind:

- Die aufwendige Speicherung unter hohem Druck bei geringer Energiedichte.
- Erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf zur Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit durch neue Technologien.

Die Nutzungsvorteile der Brennstoffzelle gegenüber konventionellen Energiewandlern wachsen in dem Maße, wie regenerativ erzeugter Wasserstoff in den Energiemarkt vordringt.

3.2 Bioethanol als Brennstoff

Bioethanol ist ein Alkohol, der aus nachwachsenden Rohstoffen (zucker-, stärke- und cellulosehaltige Pflanzen) und auch aus Abfällen hergestellt werden kann. Weltweit wird Bioethanol vorrangig aus Zuckerrohr (Brasilien) oder Mais (USA) produziert, in Deutschland werden für die Produktion vor allem Getreide und Zuckerrüben verwendet. Verfahren zur Herstellung von Bioethanol auf Basis von Lignocellulose befinden sich noch im Pilotstadium. Nach Fermentation des mit Wasserdampf vermischten Rohstoffes wird eine ca. 13 vol.-% ige wässrige Ethanolösung erhalten. Durch Destillation wird eine Aufkonzentration des Ethanols erreicht.

In 2006 wurden weltweit rund 50 Mio. m³ Ethanol produziert, vorwiegend in Nord- und Südamerika. Die EU hält mit rund 3,1 Mio. m³ nur einen Anteil von ca. 6 % (s. Abb. 2), wobei Frankreich hier der wichtigste Produzent ist².

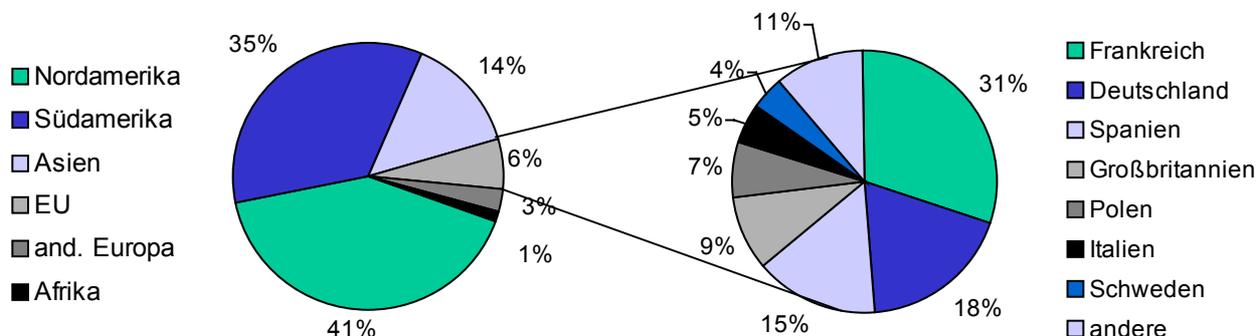


Abbildung 2 Produktion von Bioethanol weltweit und in der EU (Quelle: N. Schmitz²)

Die Produktionskapazität von Bioethanol wurde in Deutschland in den vergangenen Jahren drastisch erhöht. Die derzeit vier Großanlagen produzieren 620.000 m³/a Bioethanol³. Weitere Anlagen sind im Bau, andere geplant. Das Potential für eine weitere Erhöhung der Produktion ist groß. Nach Schätzung der Südzucker AG könnten allein in Deutschland aus den derzeitigen Getreide- und Zuckerüberschüssen ca. 6,1 Mio. m³ Bioethanol hergestellt werden, bei Nutzung der Stilllegungsflächen würde sich ein weiteres Potential von 1,8 Mio m³ ergeben⁴.

Bioethanol ist ein flüssiger, praktisch ungiftiger Brennstoff, und daher sehr attraktiv für Benutzer kleinerer Geräte. In Tab. 1 sind physikalische Daten und Kosten des Bioethanols zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Produktionskosten für Dieselmotorkraftstoff mit 8,9 €/GJ (0,32 €/l) bzw. für Benzin mit 8,3 €/GJ (0,27 €/l), basierend auf einem Ölpreis von 50 US-\$/Barrel, angegeben⁵. Die Produktionskosten für 1 GJ Energie aus brasilianischem Zuckerrohr liegen nur ca. 10 % über den Kosten für Energie aus fossilen Rohstoffen. Die Bilanz für Energie aus heimischen Energiepflanzen fällt jedoch deutlich ungünstiger aus.

Tabelle 1 Kenndaten von Bioethanol (Quelle: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2006⁵)

	Bioethanol aus Zuckerrohr	Bioethanol aus Zuckerrüben/Getreide
Spezifisches Gewicht	0,79 kg/l	
Heizwert	21,2 MJ/l	
Produktionskosten	0,20 €/l	0,47 - 0,51 €/l
Energiekosten	9,5 €/GJ	22 - 24 €/GJ

Die Energieeffizienz der Nutzung von Biomasse kann wesentlich erhöht werden, wenn die Kosten für die Destillation des Bioethanols entfallen. Etwa 67 % der zur Ethanolherzeugung benötigten Energie entfällt auf den Fermentations- und den Destillationsschritt, und hiervon ist mehr als die Hälfte nötig, um das Ethanol vom Wasser zu trennen⁶. Bioethanol kann zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen allerdings auch als wässrige Lösung eingesetzt werden, wie sie aus dem Fermentationsprozess der Biomasse erhalten wird. Dies erspart hohe energetische Aufwendungen für die Aufkonzentration des Ethanols.

Die Nutzung heimischer Energiequellen sichert Arbeitsplätze und eröffnet neue Perspektiven für die Landwirtschaft. Zudem wird die Abhängigkeit von Rohstoffimporten aus politisch instabilen Regionen verringert und damit die Sicherheit der Energieversorgung erhöht.

Die Reformierung von Bioethanol zu einem wasserstoffhaltigen Prozessgas birgt ein hohes Potential bezüglich nachhaltiger Energiegewinnung und Umweltschutz. Gegenüber fossilen Brennstoffen hat Bioethanol den Vorteil, dass seine Rohstoffe beständig nachwachsen und es quasi CO₂-neutral ist. Bioethanol ist Teil eines geschlossenen CO₂-Kreislaufes: Beim Verbrennen wird gerade soviel Kohlendioxid frei gesetzt, wie die Pflanze während des Wachstums durch Photosynthese gebunden hat. So kann die Verwendung von Bioethanol als Energielieferant dazu beitragen, die CO₂-Emission zu senken und den damit verbundenen Treibhauseffekt zu bremsen.

3.3 Miniaturisierung

Die Hemmschwelle der Einführung neuer Technologien ist entscheidend von der Effizienz und von Kostenfaktoren abhängig. Die Verfügbarkeit eines kompakten miniaturisierten Reformers auf Basis von Bioethanol wird die technische Einführung portabler Brennstoffzellensysteme deutlich voranbringen, denn gerade kleinste Energiewandler besitzen die größten Chancen, etablierten Technologien Konkurrenz zu machen.

Im Projekt wird eine hohe Leistungsdichte des Systems angestrebt. Mikrostrukturierte Reaktoren, wie sie im Projekt verwendet wurden, weisen gegenüber herkömmlichen Reaktoren verbesserte Oberflächen- zu Volumen- Verhältnisse auf, was ihre Leistungsdichte und die damit verbundenen Effizienz wesentlich erhöht^{7 8}. Die hohe Leistungsdichte wird zum einen durch neue katalytisch aktive Materialien, die eine nahezu CO-freie Reformierung des Brennstoffes erlauben, erreicht. Damit entfallen Nachreinigungsstufen des Reformatgases vor Einspeisung in die Brennstoffzelle, das System bleibt kleinvolumig und kostengünstig.

Mikroreaktoren zeichnen sich durch schnellen Stofftransport, kurze Verweilzeiten und ein effizientes Wärmemanagement aus. Durch eine Kopplung von Reformer und Brennstoffzelle wird die Nutzung der Abwärme der Brennstoffzelle zum Heizen des Reformers möglich. Dieser Wärmeverbundsystem zwischen Brennstoffzellenabgas und der Dampfreformierung ermöglicht die Einsparung von Peripherengeräten. Eine optimale Kombination von Kühl- und Heizprozessen, wie im Projekt realisiert, erhöht die Energieeffizienz und führt zu kompakteren Systemen.

4 Stand der Forschung und Technik

Eine Vielzahl von unterschiedlichen Brennstoffzellentypen befindet sich zur Zeit in der internationalen Forschungslandschaft auf dem Prüfstand. Für Anwendungen im unteren Leistungsbereich (10 bis mehrere 100 Watt) stehen die Proton Exchange Membrane (PEMFC) und die Direkt Methanol Fuel Cell (DMFC) in Konkurrenz.

Für die bereits industriell produzierten PEM Brennstoffzellen spricht die höhere Leistungsdichte. Der Hauptnachteil besteht in ihrer geringen Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid, das normalerweise bei der Wasserstofferzeugung aus Brennstoffen (Reformierung) entsteht, und die Katalysatoren der Brennstoffzelle angreift. Reformiert werden können praktisch alle Brennstoffe wie Erdgas, Flüssiggas, Benzin und Diesel, aber auch Alkohole wie Methanol oder Ethanol.

Auch DMFC sind kürzlich auf dem Markt erhältlich. Die Firma Smart Fuel Cell präsentierte 2006 mit den EFOY Produkten Brennstoffzellen mit Nennleistungen bis zu 65 Watt⁹. Die Entwicklung einer Direktethanolbrennstoffzelle (DEFC) steht dagegen noch ganz am Anfang¹⁰. Wie bei der DMFC treten jedoch auch hier Probleme mit der Protonen leitenden

Membran auf. Ein Teil des Methanols/Ethanols wandert durch die Membran auf die Kathodenseite. Diese Permeation führt zu Brennstoffverlust, Verunreinigung der Kathode und damit zum Leistungsverlust. Vorteil von Direktbrennstoffzellen gegenüber der PEMFC ist der Wegfall des Reformers, was die Brennstoffzelle leichter, kleiner und damit auch preiswerter macht.

Gegenüber Methanol hat Ethanol den Vorteil einer höheren Energiedichte, es ist ungiftig und dazu bereits heute im Handel weit verbreitet. Die Durchsetzung einer reformerbasierten Brennstoffzelle wird durch die Verwendung von Bioethanol entscheidend vorangetrieben, da hier die Hemmschwelle der von Druckwasserstoff oder Methanol als Brennstoff ausgehenden Gefährdung nicht gegeben ist.

4.1 Reformierung von Ethanol mit Wasserdampf

Die Wasserdampfreformierung von Ethanol ist weltweit Gegenstand aktueller Forschungen. Das Interesse begründet sich einerseits aus der leichten Zugänglichkeit des Ethanols aus erneuerbaren Ressourcen und zum anderen aus seinem hohen Wasserstoffanteil. Bei der Reaktion von Ethanol mit Wasser können bis zu 6 mol Wasserstoff pro mol Ethanol erhalten werden. Thermodynamisch ist die Reaktion bei Temperaturen oberhalb 350 °C mit nahezu 100 % Umsatz möglich^{11 12}. Der endotherme Prozess wird formal mit unten stehender Reaktionsgleichung wiedergegeben.

- Wasserdampfreformierung von Ethanol



Bei der Ethanolreformierung wird ein Gemisch aus Wasser und Ethanol im molaren Verhältnis > 3 verdampft und dem Reformer zugeführt. Die Reaktion läuft üblicherweise in einem Temperaturbereich zwischen 500°C und 600°C ab. Die Reformierung von Alkoholen verläuft nach einem komplexen Reaktionssystem, Hauptprodukte sind Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Anders als bei Kohlenwasserstoffen können neben Alkanen (hier Methan) und Alkenen (hier Ethen) auch Aceton und Acetaldehyd gebildet werden^{13 14 15 16}. Diese leicht endothermen Nebenreaktionen konkurrieren gerade bei niedrigen Reaktionstemperaturen mit der hoch endothermen Wasserdampfreformierung. Im Folgenden ist ein Überblick über das Reaktionssystem aufgeführt:

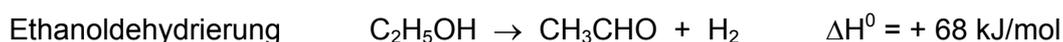
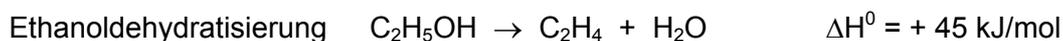
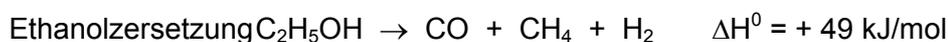
- Wasserdampfreformierung



- Wassergas-Shift Reaktion



- Nebenreaktionen:



Alle aufgeführten Nebenprodukte sind, abgesehen vom Methan, schädlich für den Katalysator der Brennstoffzellenanode. Sie adsorbieren am Katalysator (siehe auch Lastenheft des ZSW, Anlage 1) und daher ist ihre Entstehung im Reformer unbedingt zu vermeiden. Methanbildung schädigt die Brennstoffzelle zwar nicht, reduziert aber die Wasserstoffausbeute und ist daher ebenfalls zu vermeiden. Das Kohlenmonoxid muss in einem mehrstufigen Reinigungsprozess entfernt werden, bevor das wasserstoffreiche Gasgemisch der PEM Brennstoffzelle zur Energiegewinnung zugeführt werden kann. Die Gasreinigung geschieht nach dem Stand der Technik in nachgeschalteten katalytischen Konvertern. Auf diese Weise wird

der CO-Anteil des Reformats von üblicherweise 10 - 15 vol.-% auf 0,3 - 0,6 vol.-% verringert. Das restliche CO wird in einer Feinreinigung durch Partialoxidation entfernt.

- Hochtemperatur Wassergas-Shift (WGS) Reaktion bei 320-450 °C, CO-Konzentrationen von ca. 3 % werden erreicht

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
- Niedertemperatur WGS Reaktion bei ca. 200–250 °C, CO Konzentration ca. 0.5 %
- Selektive Oxidation (Selox) des restlichen CO bei Temperaturen unterhalb 200 °C auf Werte unter 50 ppm

$$2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$$

4.2 Katalysatoren für die Ethanolreformierung

Der Prozess der Ethanolreformierung ist im Vergleich zur Methanolreformierung in geringem Umfang untersucht worden. Der Mechanismus der Wasserdampfreformierung von Ethanol wird noch nicht ausreichend verstanden, dennoch erlauben die bisherigen Literaturangaben, erste Rückschlüsse auf die Katalysatorzusammensetzung für hohe Wasserstoffausbeuten zu ziehen. Die Wasserstoffausbeute wird entscheidend von zwei Parametern bestimmt: Dies sind der Katalysator (Aktivkomponente, Träger und Herstellungsmethode) und die Prozessvariablen (Temperatur, Druck, molares Verhältnis der Reaktanten, Verweilzeit).

Jeder Katalysator induziert einen individuellen Reaktionsweg. Welche Reaktionen neben der Reformierung ablaufen und welche Nebenprodukte gebildet werden, wird weitgehend von den Eigenschaften des verwendeten Katalysatorträgers bestimmt¹⁷. An Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren verläuft die Bildung von C₁-Molekülen über die Dehydratisierung von Ethanol an den sauren Zentren (Co/Al₂O₃¹⁸, Rh/Al₂O₃^{19 20}, Ni/Al₂O₃²¹). Das gebildete Ethen wird zersetzt und die Koksbildung und führt zur Katalysatorvergiftung. An eher basischen bzw. neutralen Trägern (MgO²², ZnO¹⁸, La₂O₃²¹) erfolgt die C₁-Bildung über eine Dehydrierung zu Acetaldehyd.

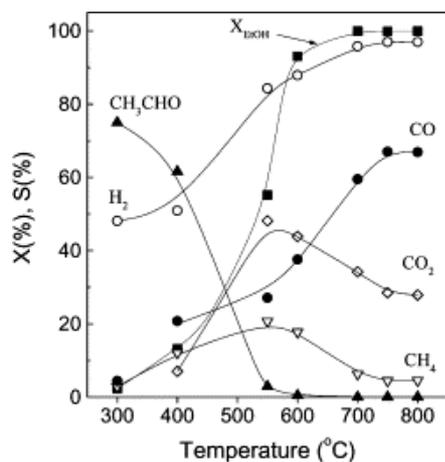


Abbildung 3 Einfluss der Reaktionstemperatur auf Ethanolumsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung an einem Ni/La₂O₃-Katalysator, Wasser/Ethanol = 3,1 mol/mol (Quelle: Fatsikostas²³)

Die Abbildung 3 zeigt den typischen Verlauf von Ethanolumsatz und Selektivitäten der Reaktion an basischen/neutralen Katalysatorträgern in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Reaktion beginnt bei 400-500 °C mit der Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd und Wasserstoff. Mit Temperaturerhöhung wird Acetaldehyd entweder mit Wasser zu Methan und Kohlendioxid oder trocken zu Methan und Kohlenmonoxid zersetzt. Infolgedessen sinkt mit steigender Reaktionstemperatur der Anteil Acetaldehyd und es werden Methan, CO und CO₂ gebildet. Bei Temperaturen über 600 °C nimmt der Einfluss der Wassergas-Shiftreaktion auf das Verhältnis von CO/CO₂ zu, das Gleichgewicht der Reaktion liegt nun deutlich auf der Seite des Kohlenmonoxids.

Die Aktivität der Promotoren wird in der Reihe $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt}$, Ru , Cu ¹⁵ angegeben. Zumeist werden Ni-Katalysatoren für die Ethanolreformierung verwendet, denen die Unterstützung der C-C-Bindungsspaltung zugeschrieben wird¹³. Unter den Edelmetallen gilt allgemein Rh als der aktivste Katalysator bezüglich Ethanolumsatz und Wasserstoffselektivität^{24 25 14 26}. In High-throughput Experimenten wurde unter 840 getesteten Materialien Pt/CeO₂- und Pt/TiO₂-Katalysatoren als aktivste Katalysatoren mit < 90 % Ethanolumsatz bei 300 °C mit jedoch geringer Wasserstoffausbeute²⁷ gefunden. In einem Review²⁸ wurden kürzlich die Leistungen von verschiedenen Edelmetall- und Nichtedelmetall-Katalysatoren für das Steamreforming von Bioethanol verglichen. Als besonders vorteilhaft gelten Katalysatoren, die sowohl die Ethanolreformierung als auch die Wassergas-Shiftreaktion unterstützen. So sind Cu-Ni^{29 30} Bimetallkatalysatoren untersucht worden, wobei Ni als Reformierkatalysator wirkt und Kupfer als Katalysator der Wassergas-Shiftreaktion. Durch die Zugabe von Cu konnte die starke Desaktivierung des Ni-Katalysators durch Koksbildung unterdrückt werden.

Hohe Verweilzeiten am Katalysator, d.h. geringe Fließgeschwindigkeiten des Eduktes, erhöhen den Umsatz. Ein höheres Wasser/Ethanol-Verhältnis als stöchiometrisch notwendig führt zwar zu Effizienzverlusten der Wasserstofferzeugung durch die höhere Verdampfungswärme, jedoch wird Literaturangaben zufolge das Verhältnis von erzeugten CO/CO₂ drastisch verringert durch die Verschiebung des Gleichgewichtes der WGS-Reaktion bei gleichzeitiger Erhöhung der Wasserstoffausbeute pro Mol Ethanol.

Eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme ist die Produktion von CO-freiem Wasserstoff aus der Ethanolreformierung. In 2003 wurde erstmals von einem Co/ZnO-Katalysatorsystem berichtet^{17 31 32}, das eine Ethanolreformierung bereits bei ca. 350 °C nahezu ausschließlich zu Wasserstoff und Kohlendioxid erlaubt. Bei Reaktionszeiten bis zu 50 h wurde kein CO gefunden, in einem Langzeitversuch über 240 h bei 400 °C lag die CO-Konzentrationen noch unter 0,6 %.

Durch die niedrigere Reformertemperatur und damit die günstige Lage des Gleichgewichtes der WGS-Reaktion, sowie den speziellen Katalysatortyp Co/ZnO erscheint es nach obiger Literaturstelle möglich, weitgehend kohlenmonoxidfreies Reformat zu erzeugen. Der Aufwand für die Gasnachreinigung würde sich damit von vier Shift- bzw. Selox-Reaktoren auf einen Selox-Reaktor verringern. Im Niedertemperaturbereich (300-400°C) gibt es für die Ethanolreformierung³³ keine speziellen Patente für das Katalysatorsystem Co/ZnO.

4.3 Wasserstoffausbeute

Aus der Literatur sind Angaben zur Wasserstoffausbeute der Reformierung von Ethanol/Wasser-Gemischen nur schwer zu erhalten. In der nachfolgenden Tabelle 2 werden Aktivitäten und Selektivitäten bzgl. H₂, CO₂ und CO aus Literaturangaben verglichen. Die Erläuterungen zur Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Wasserstoffselektivität wurde auf das umgesetzte Ethanol bezogen, während die Selektivität zu C-Produkten wie CO oder CO₂ auf die Summe der kohlenstoffhaltigen Produkte bezogen wurde. Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind beigefügt, um einen Vergleich der Ergebnisse hinsichtlich der pro Katalysatormasse erzielten Wasserstoffmenge zu ermöglichen.

Tabelle 2 Vergleich von Literaturdaten

Katalysator	Träger	H ₂ O/ EtOH mol/mol	T (°C)	X EtOH (%)	m _{Kat} (mg)	GHSV (h ⁻¹)	F _{EtOH} (Nml/ min)	S _{H₂} (%)	S _{CO₂} (%)	S _{CO} (%)	Y _{H₂} (mol/ mol)	Lit.
5% Ru	Al ₂ O ₃	3,0	780	100	100		30	95	30	65		[25]
7,4% Co	MgO	4,2	400	100	300		40	87*	92*	10*		[17]
5% Pt	CeO ₂	6,0	300	>90		60.000		28	37*	11*		[27]
5% Rh	Al ₂ O ₃	8,4	650	100	16	30.000*		62*	69	27	5,2	[20]
21% Ni	MgO	8,4	650	40-50	15	40.000	10	95	70	22		[26]
10% Co	ZnO	13	350	100	100	5.000	0,5	97*	93*	<4*	5,4	[31]

* Werte berechnet aus Angaben in Diagramm/Tabelle der Literaturstelle

Tabelle 3 Erläuterungen zu den Berechnungen

	Einheit	Berechnung
S _{H₂}	%	$(F_{H_2 \text{ prod}} / F_{H_2 \text{ consumed}}) * 100 = F_{H_2 \text{ prod}} * 100 / [3 (F_{EtOH \text{ in}} - F_{EtOH \text{ out}}) + (F_{H_2O \text{ in}} - F_{H_2O \text{ out}})]$
S _{CO}	%	$(F_{CO} / n_i (F_{EtOH \text{ in}} - F_{EtOH \text{ out}})) * 100$
S _{CO₂}	%	$(F_{CO_2} / n_i (F_{EtOH \text{ in}} - F_{EtOH \text{ out}})) * 100$
X _{EtOH}	%	$[(F_{EtOH \text{ in}} - F_{EtOH \text{ out}}) / F_{EtOH \text{ in}}] * 100$
Y _{H₂}	mol/mol	mol H ₂ prod / mol EtOH in

Die höchsten Selektivitäten zu den gewünschten Produkten Wasserstoff und Kohlendioxid wurden am Co/ZnO-Katalysator³¹ erhalten. Bereits bei 350 °C wurde Ethanol vollständig umgesetzt. Jedoch wurde hier ein sehr hoher Wasserüberschuss eingesetzt (13 mol Wasser auf 1 mol Ethanol, stöchiometrisch werden nur 3 mol benötigt), was die Effizienz der Wasserstoffherzeugung durch die hohe Verdampfungswärme schmälert. Ein weiterer Nachteil ist die vergleichsweise geringe Raumgeschwindigkeit, die nur ca. 1/10 derer anderer Literaturstellen beträgt. Das bedeutet, dass für die Herstellung einer definierten Menge Wasserstoff etwa das 10-fache Katalysatorvolumen eingesetzt werden muss.

5 Lösungskonzept

Ziel des Projektes war die Prototypentwicklung eines Reformers auf Bioethanolbasis für die Wasserstoffversorgung einer PEM-Brennstoffzelle. Die Projektstruktur mit Verantwortlichkeiten der Projektpartner ist in Abbildung 4 dargestellt.

In einem Anforderungsprofil an den zu entwickelnden Reformer wurden Spezifikationen hinsichtlich Qualität der Gasströme und Einfluss von Verunreinigungen festgelegt (AP 1). Hier wurde der Einfluss verschiedener Kontaminationen auf die Brennstoffe dargelegt und Toleranzgrenzen für Schadstoffe wie CO oder Acetaldehyd festgelegt.



Abbildung 4 Strukturierung des Projektes und Arbeitsteilung

Es wurde ein Katalysator entwickelt, der bei möglichst geringer Reaktionstemperatur vollen Umsatz bei der Reformierung von Bioethanol erbringt und nur geringe Mengen Kohlenmonoxid erzeugt. Der Einsatz des von Llorca et al.³¹ beschriebenen Katalysatorsystems auf Basis von Co/ZnO ließ eine deutlich tiefere Reformertemperatur als bei Nutzung der meisten anderen bisher beschriebenen Katalysatorsysteme erwarten. Neben anderen Katalysatoren wurde dieser im Projekt präpariert und zunächst in einem herkömmlichen Festbettreaktor getestet (AP 2). Die Ergebnisse dieser Screeningversuche wurden anschließend auf die Mikrostruktur übertragen.

Kernstück des zu entwickelnden Reformers sind metallische, mikrostrukturierte Platten. Die nach dem Screening ausgewählten Katalysatorsysteme wurden so weiterentwickelt, dass stabile Beschichtungen auf den mikrostrukturierten Platten erhalten wurden. Hierzu wurde ein Testreaktor entwickelt (AP 3), mit dem die Aktivität der Katalysatorbeschichtungen untersucht wurde. In einer Reihe von Testversuchen wurden sowohl die Katalysatorzusammensetzung, die Präparationsmethode als auch die Reaktionsbedingungen optimiert (AP 4). Bei Ausnutzung der Vorteile des mikrostrukturierten Reaktors von hohem Oberfläche/Volumen-Verhältnis ist eine deutliche Verringerung der für eine vollständige Ethanolumsetzung benötigten Katalysatormenge möglich. Dadurch ist die angestrebte Raumgeschwindigkeit deutlich höher als in der Literaturstelle³¹ angegeben.

Der Reformierreaktor wurde als integrierter Wärmetauscher konzipiert, der aus einem Ethanolreformer und einem katalytischen Brenner für den von der Brennstoffzelle zurückgeführten Restwasserstoff besteht (AP 5). Nach Fertigung des Prototypen und Anfertigung der katalytischen Beschichtungen wurde der Reformierreaktor einem umfangreichen Funktionstest unterzogen. Der Prototyp wurde unter Berücksichtigung der Anforderungen an ein marktfähiges Produkt entwickelt und eine entsprechende Fertigungstechnologie unter Verwendung kostenoptimierter Komponenten entwickelt.

In einer Marketingstrategie wurden erste Schritte für eine mögliche Vermarktung des Reformers auf Bioethanolbasis zur Verwendung in Brennstoffzellensystemen dargelegt und erste Kontakte zu möglichen Nutzern geknüpft.

Um die zuvor genannten Projektziele zu erreichen, wurde das Projekt in parallel laufende Arbeitspakete (AP) unter der jeweiligen Verantwortung eines Projektpartners untergliedert, s. Tab. 4. Tabelle 5 zeigt den geplanten zeitlichen Ablauf des Projektes mit Meilensteinterminen.

Tabelle 4 Arbeitsprogramm des Projektes

AP	Aufgabe	verantw.
1	Definition eines Anforderungsprofils für einen Bioethanol-Reformer	ZSW
1.1	Erstellung eines Lastenhefts für ein 300 W BZ-System für Ethanolreformat	ZSW
1.2	Spezifikation der Gasqualitäten und Gasströme	ZSW
1.3	Experimentell unterstützte Studie zum Einfluss typischer, bei der Ethanolreformierung entstehender Verunreinigungen	ZSW
1.4	Stellungnahme zur erwarteten Stabilität des Katalysators unter Betriebsbedingungen und Ableitung von Kriterien	LIKAT
2	Katalysatorherstellung und Austestung im Rohrreaktor	LIKAT
2.1	Synthese des Katalysatorsystems auf Basis Co/ZnO im Labormaßstab gemäß Literaturvorschrift	LIKAT
2.2	Erstellung einer Analysenmethode zur Trennung und Identifizierung gasförmiger organischer Verbindungen und der Permanentgase mit Hilfe von on-line Gaschromatographie und on-line Massenspektrometrie	LIKAT
2.3	Austestung des Katalysatorsystems bei der Wasserdampfreformierung von Ethanol in einem herkömmlichen Rohrreaktor. Ziel der Batchversuche ist eine nahezu 100 %-ige Ethanolreformierung bei ca. 350°C. Meilenstein M2	LIKAT
2.4	Optimierung von Randbedingungen wie Precursoren, pH-Wert, Lösungsmittel, Temperatur, Trocknung, Calcinierung sowie ggf. der Katalysatorzusammensetzung, abhängig von den Ergebnissen in AP 2.3 sowie 4.2	LIKAT
3	Konstruktion und Bau eines Testreaktors. Meilenstein M1	IMM
4	Katalytische Tests zur Reformierung von Ethanol im mikrostrukturierten Testreaktor	LIKAT
4.1	Optimierung der Katalysatorbeschichtungen zusammen mit dem ACA bezüglich ihrer thermischen und mechanischen Stabilität	IMM
4.2	Testung der mit dem aktiven Katalysator imprägnierten mikrostrukturierten Platten in einem Versuchsstand mit on-line Analytik, Versuchsreihen zur Optimierung der Prozessparameter (z.B. Temperatur, Ethanolkonzentration, molares Verhältnis Wasser/Ethanol, Raumgeschwindigkeit), Untersuchungen zur Stabilität des Katalysators	LIKAT
4.3	Die unter AP 2.4 optimierten Katalysatorsysteme werden auf die Platten aufgebracht und im Versuchsstand getestet.	LIKAT
5	Entwicklung eines Prototyps für einen Bioethanol-Reformer	Bestec
5.1	Entwicklung des Wärmeverbundkonzeptes für den Prototyp	IMM
5.2	Designvorschlag des Prototypen, der bereits serienmäßig nutzbare Komponenten enthält und in den Abmaßen minimiert ist	Bestec
5.3	Konstruktion des Prototypen	IMM
5.4	Fertigung des Prototypen. Meilenstein M3	IMM
5.5	Anfertigung der katalytischen Beschichtungen für die Brennerseite des Prototypen	IMM
5.6	Funktionstest am Prototypen	IMM
5.7	Erarbeitung der Fertigungstechnologie für die spätere serielle Herstellung des Reformersystems mit minimierter Überwachungselektronik unter Verwendung allgemein kostenoptimierter Komponenten	Bestec
5.8	Langzeittests am Demonstrator. Meilenstein M4	IMM
5.9	Erarbeitung einer Marketingstrategie	Bestec
6	Berichterstattung und Publikationen	alle

Tabelle 5 Arbeitsablaufplan mit Verantwortlichkeiten der Partner

AP	Titel	verantw.	1. Jahr				2. Jahr			
			I	II	III	IV	I	II	III	IV
AP 1	Anforderungsprofil	ZSW								
AP 1.1	Lastenheft	ZSW	x							
AP 1.2	Spezifikationen	ZSW		x						
AP 1.3	Einfluss Verunreinigungen	ZSW							x	
AP 1.4	Stellungnahme Stabilität	LIKAT	x							
AP 2.1	Katalysatorsynthese	LIKAT	x							
AP 2.2	Analytik	LIKAT	x							
AP 2.3	Versuche Rohrreaktor	LIKAT		x	x					
AP 2.4	Syntheseoptimierung	LIKAT			x	x				
AP 3	Testreaktor	IMM	x							
AP 4.1	Beschichtung	LIKAT, IMM		x	x					
AP 4.2	Austattung im Testreaktor	LIKAT		x	x	x				
AP 4.3	Test optimierter Systeme	LIKAT					x	x		
AP 5.1	Wärmeverbundkonzept	IMM			x					
AP 5.2	Design des Prototypen	Bestec		x	x					
AP 5.3	Konstruktion Prototyp	IMM			x	x				
AP 5.4	Fertigung des Prototypen	IMM					x			
AP 5.5	Beschichtung	IMM					x			
AP 5.6	Funktionstest	IMM						x		
AP 5.7	Fertigungsverfahren	Bestec				x	x			
AP 5.8	Langzeittest	Bestec							x	x
AP 5.9	Marketingstrategie	Bestec							x	
AP 6	Berichterstattung	alle								x

Der Fortschritt der Arbeiten wurde durch folgende Meilensteine untersetzt:

Meilenstein 1: Meilenstein 1 des Projektes war das Vorliegen eines mikrostrukturierten Testreaktors zu Beginn des 4. Projektmonats.

Meilenstein 2: Meilenstein 2 des Projektes war das Vorliegen eines funktionsfähigen und stabilen Katalysators zu Beginn des 13. Projektmonats, der bei der Ethanolreformierung im Festbettreaktor CO-Konzentrationen unter 1 % liefert. Die Funktionstüchtigkeit und Stabilität des Katalysators nach den im Punkt 1.4 festgelegten Kriterien ist Voraussetzung für die Fortführung der Arbeiten.

Meilenstein 3: Meilenstein 3 des Projektes war das Vorliegen des Reformierprototypen im 15. Projektmonat.

Meilenstein 4: Meilenstein 4 des Projektes war ein erfolgreich abgeschlossener Langzeittest des Ethanolreformers im 24. Projektmonat.

6 Definition eines Anforderungsprofils (AP 1)

Die Aufgabe des ZSW in diesem Vorhaben bestand in der Analyse der Anforderungen an die Brennstoffqualität für Brennstoffzellen sowie die exemplarische Untersuchung der Auswirkung von Leitsubstanzen, die bei der Dampfreformierung von Ethanol als Spurensubstanzen auch nach der Gasfeinreinigung präsent sind.

6.1 Erstellung einer Studie zu Brennstoffzellen (AP 1.1, AP 1.2)

Im Projekt wurde ein Lastenheft erstellt (AP 1.1), das auch Angaben zum Aufbau und Betrieb von Brennstoffzellen sowie zu Anforderungen an Gasmenge und Gasqualität enthält, s. Anlage 1. Besonderer Schwerpunkt wurde auf die Polymer-Elektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEFC) gelegt, wofür ein Stack-Lastenheft erstellt wurde. Im Folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

Der Elektrolyt in dieser Brennstoffzelle besteht aus einer dünnen, sauren Ionenaustauschermembran, die als Protonenleiter wirkt. Üblicherweise werden fluoridierte Basispolymere verwendet, die durch den Einbau von Sulfonsäuregruppen Ionen leitend gemacht wurden. Es wurden jedoch auch nicht fluoridierte Ionenaustauschermembranen typischerweise auf der Basis von Polyarylenen hergestellt und erprobt. Die funktionellen Gruppen der Elektrolytmembran sind chemisch an das Polymergerüst gebunden. Daher befindet sich in der Regel keine freie Säure in der Brennstoffzelle.

Die Arbeitstemperatur der PEFC beträgt abhängig vom Betriebsdruck ca. 50 – 90 °C, da die Ionenleitfähigkeit dieser Polymere entscheidend vom Wassergehalt abhängig ist. Wassermanagement ist daher eines der Schlüsselprobleme der PEFC. Das Austrocknen der Membran kann zu irreversiblen Schäden, bis hin zur Zerstörung der Zelle führen.

Als Katalysator wird in der Regel Kohle geträgertes Platin verwendet. In den letzten Jahren ist es gelungen, die notwendigen Edelmetallgehalte auf deutlich unter 1 mg/cm² zu senken. Infolge des sauren Elektrolyten ist die PEFC CO₂-abweisend. Sie kann wegen der niedrigen Arbeitstemperatur nur geringe Mengen an CO tolerieren (<10 ppm). Der Einsatz von Legierungskatalysatoren (Pt/Ru, Pt/Sn etc.) bzw. die Dosierung geringer Mengen von Luft oder H₂O₂ zum Anodengas steigert die CO-Toleranz der Brennstoffzelle auf CO-Gehalte von ca. 20 bis 100 ppm. Bei Verwendung reiner Pt-Katalysatoren wird an der Anode auch die in-situ-Bildung von CO aus CO₂ beobachtet, die bei Legierungskatalysatoren nicht auftritt. Die weitere Optimierung der Katalysatoren muss zu einer weiteren Erhöhung der CO-Toleranz führen. Die Belegung der Katalysatoren mit CO führt in der Regel nicht zu einer dauerhaften Schädigung, da CO sowohl oxidativ als auch durch Verdrängung von der Katalysatoroberfläche entfernt werden kann. Generell wird jedoch eine stärkere Degradation der Elektroden im Reformat beobachtet.

Es ist bekannt, dass polare und polarisierbare organische Verbindungen stark an Pt-Katalysatoren adsorbiert werden und so die zur Wasserstoffoxidation benötigten Katalysatorplätze blockieren. Ferner ist bekannt, dass sulfidische Verbindungen Oberflächenplätze an Pt-Katalysatoren irreversibel blockieren. Oxidierte Schwefelverbindungen reduzieren ebenfalls die Zahl der verfügbaren Katalysatorplätze, jedoch nicht in dem Maße wie sulfidische Verunreinigungen. Tabelle 6 zeigt eine kurze Übersicht der Auswirkungen verschiedener Kontaminanten.

Tabelle 6 Wirkungen verschiedener Kontaminanten auf die Leistung von PEFC

Stoff	Wirkung
CO	Anodenseitig starke, reversible Verringerung der Zelleistung. Kathodenseitig geringe, reversible Verringerung der Zelleistung, da CO bei typischen Kathodenpotenzialen elektrochemisch zu CO ₂ oxidiert wird.
H ₂ S	Anodenseitig sind Effekte bereits bei Gehalten von wenigen ppb spürbar. Sulfidischer Schwefel scheint sich quantitativ auf der Katalysatoroberfläche zu sammeln. Air-bleed führt nicht zu einer erhöhten Toleranz in Bezug auf sulfidischen Schwefel. Eine Teilregeneration durch Spülen mit sauerstoffhaltigen Gasen ist möglich. Kathodenseitig werden ebenfalls Beeinträchtigungen beobachtet. Die Oxidation von sulfidischem (S ²⁻) Schwefel führt zu Sulfiten (S ⁴⁺) bzw. Sulfaten (S ⁶⁺), die ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden und dadurch die katalytische Aktivität beeinträchtigen.
HCN	Kathodenseitig wurde eine irreversible Verringerung der Zelleistung beobachtet.
SO ₂	Kurzfristige kathodenseitige Exposition bis 500 ppb ergab keine Beeinträchtigung der Zelleistung. Eine Beaufschlagung mit 5 ppm SO ₂ ergab eine irreversible Verringerung der Zelleistung.
NO _x	Keine oder schnell reversible Effekt beobachtet.
NH ₃	Langsam reversible Verringerung der Zelleistung bei anoden- und kathodenseitiger Exposition.
CH ₄	Keine Beeinträchtigung bei anoden- und kathodenseitiger Exposition. Höhere, gasförmige aliphatische KW zeigen ebenfalls keine Beeinträchtigungen.
Ethylen	Bei kathodenseitiger Exposition vollständig reversible Verringerung der Zelleistung beobachtet.
Benzol	Bei kathodenseitiger Exposition fast vollständig reversible Verringerung der Zelleistung beobachtet. Die Erholung wurde erst nach Belassen der Zelle ohne Last beobachtet.
Toluol	Bei kathodenseitiger Exposition fast vollständig reversible Verringerung der Zelleistung beobachtet.
Methanol	Wie CO. Anodenseitig erhebliche, aber reversible Verringerung der Zelleistung. Kathodenseitig: spürbare, reversible Verringerung der Zelleistung.
Aldehyde / Ketone	Entstehen als Zwischenprodukte der Alkoholoxidation. Es wurde eine spürbare Verringerung der Zelleistung beobachtet, quantitative Daten fehlen.

Neben Substanzen, die die Katalysatoren beeinträchtigen, müssen auch Substanzen, die die Membran schädigen, berücksichtigt werden. Hierfür kommen vor allem basische Verunreinigungen wie NH₃ oder Amine in Frage. Ferner sind kationische Verunreinigungen, die durch Aerosole in die Brennstoffzelle eingetragen werden, zu berücksichtigen.

6.2 Experimentelle Untersuchungen zum Schadgaseinfluss (AP 1.3)

Für die experimentellen Untersuchungen zum Schadgaseinfluss bei PEMFC wurde ein entsprechender Prüfstand aufgebaut und ist funktionsfähig. Aus der Reformierung von Ethanol sind primär keine schwefelhaltigen oder stickstoffhaltigen oder metallischen Verunreinigungen außer Katalysatorabrieb zu erwarten. Als Leitverunreinigungen wurden daher neben Kohlenmonoxid Ethylen und Acetaldehyd festgelegt.

Abbildung 5 zeigt einen Versuch über 24 Stunden, bei dem die Anode mit verschiedenen Konzentrationen an Acetaldehyd verunreinigt wurde. Man erkennt nach der anfänglichen Formierung nach einer CO-Vergiftung eine zunehmende Vergiftung durch Acetaldehyd. Ins-

gesamt tritt ein Spannungsverlust von 15 mV auf. Die Vergiftung ist unter Betriebsbedingungen irreversibel, da eine Entfernung der Kontamination keine Erholung der Spannung zeigte.

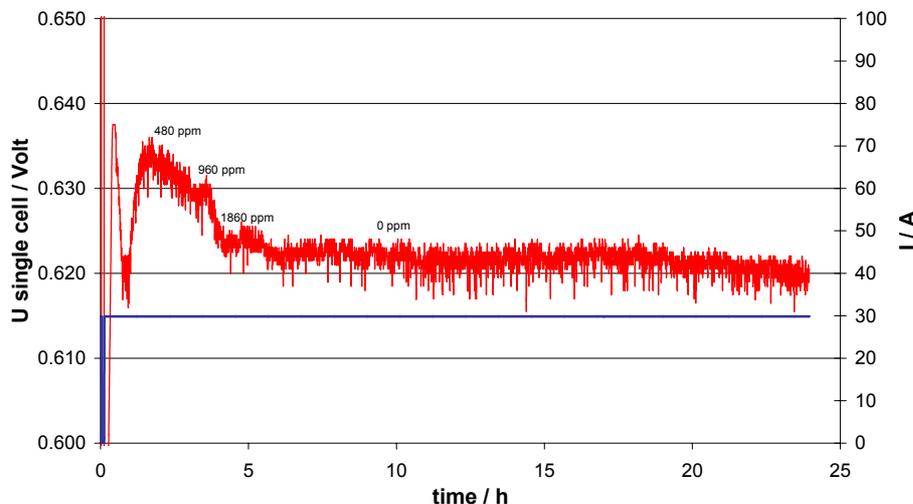


Abbildung 5 Einzelzellversuch anodenseitiger Verunreinigung mit Acetaldehyd

6.3 Kriterien zur Katalysatorstabilität unter Betriebsbedingungen (AP 1.4)

Für die Stabilität des Katalysators unter Betriebsbedingungen wurde folgende Zielsetzung für den zu entwickelnden Reformer zur Wasserstoffgewinnung aus Bioethanol abgeleitet:

- Vollständiger Ethanolumsatz (>97 %)
- Umsetzung zu Wasserstoff und Kohlendioxid
- Spuren von Methan (<4 %) und Kohlenmonoxid (1 - 2 %) dürfen enthalten sein, möglichst frei von Ethen und Acetaldehyd (<2 %)
- Langzeitstabilität über 300 h mit <10 % Aktivitätsverlust

7 Katalysatorentwicklung und Testung im Festbettreaktor (AP 2)

7.1 Katalysatorsynthese (AP 2.1)

Die Screening-Versuche zur Wasserdampfreformierung von Ethanol wurden am LIKAT an verschiedenen gekörnten Übergangs- oder Edelmetall/Trägerkatalysatoren durchgeführt. Als Carrier dienten sowohl kommerzielle als auch selbst präparierte oxidische Stoffe (Tab. 7). Die Katalysatoren wurden durch Imprägnieren der Carrier mit wässrigen Lösungen der Salze nach der Incipient-Wetness-Methode hergestellt und nach dem Trocknen bei 120 °C 4 h im Luftstrom bei 400 °C (ZnO, Pt/Al₂O₃) bzw. bei 550 °C (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) calciniert. Es kamen Siebfraktionen der Korngröße 315 - 800 µm zum Einsatz.

Tabelle 7 Herstellung gekörnter Katalysatoren für Screening-Untersuchungen

Carrier	BET-Oberfläche (m ² /g)	Porenradius (Å)	Imprägnierung	Katalysatorbezeichnung
ZnO, präp. aus 2 Zn(OH) ₂ * 3 ZnCO ₃ unter N ₂ bei 300 °C	34,5	243	Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	10%Co/ZnO (e)
ZnO, 99,5% Acros	11,7	74,5	Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	10%Co/ZnO (ac)
SiO ₂ , Degussa Aerosil 300	308	61,1	Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	10%Co/SiO ₂
γ-Al ₂ O ₃ , Fluka 06400	121	52,8	Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	10%Co/Al ₂ O ₃
γ-Al ₂ O ₃ , Fluka 06400	121	52,8	Ni(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	10%Ni/Al ₂ O ₃
γ-Al ₂ O ₃ , Fluka 06400	121	52,8	H ₂ PtCl ₆ * 6 H ₂ O	1%Pt/Al ₂ O ₃
γ-Al ₂ O ₃ , Fluka 06400	121	52,8	RhCl ₃ * 3 H ₂ O	1%Rh/Al ₂ O ₃
ZrO ₂ , MEL 2, MEL Chemical ECO 140 EI/8	87	44,5	RhCl ₃ * 3 H ₂ O	1%Rh/ZrO ₂

7.2 Testapparatur

Die Aktivität der Katalysatoren wurde in einem Testreaktorsystem untersucht. Die Apparatur kann wahlweise mit einem konventionellen Festbettreaktor mit Festbetschüttung des Katalysators oder mit einem mikrostrukturierten Testreaktor mit Katalysatorbeschichtungen bestückt werden. Die Reaktoren wurden in speziell angepassten, elektrisch beheizten Öfen mit integrierten Thermoelementen eingesetzt. Die Konstruktion des Ofens für die Testungen im Festbettreaktor (Abb. 6) erfolgte im LIKAT, die des Ofens für die mikrostrukturierten Platten im IMM. Reaktoröfen, Rohrleitungen und weitere Messgeräte befinden sich in einem bei 150 °C betriebenen Raumthermostat (Abb. 7).



Abbildung 6 Elektrisch beheizter Ofen zur Aufnahme eines Festbettreaktors (Konstruktion LIKAT).



Abbildung 7 Raumthermostat mit isoliertem Ofenblock, Drucksensoren, Regelventilen, Ausdehnungsgefäß und Rohrleitungen

Ethanol und Wasser wurden getrennt über HPLC-Pumpen gefördert, mit Helium als Inertgas gemischt und dem Verdampfer zugeführt. Die Verdampfung erfolgte über einen konventionellen Laborverdampfer mit Helium als Trägergas (Fa. Bronkhorst). Die Gasströme wurden

über Massendurchflussregler gesteuert (Abb. 9). Das Fließschema der Testapparatur ist in Abbildung 8 dargestellt.

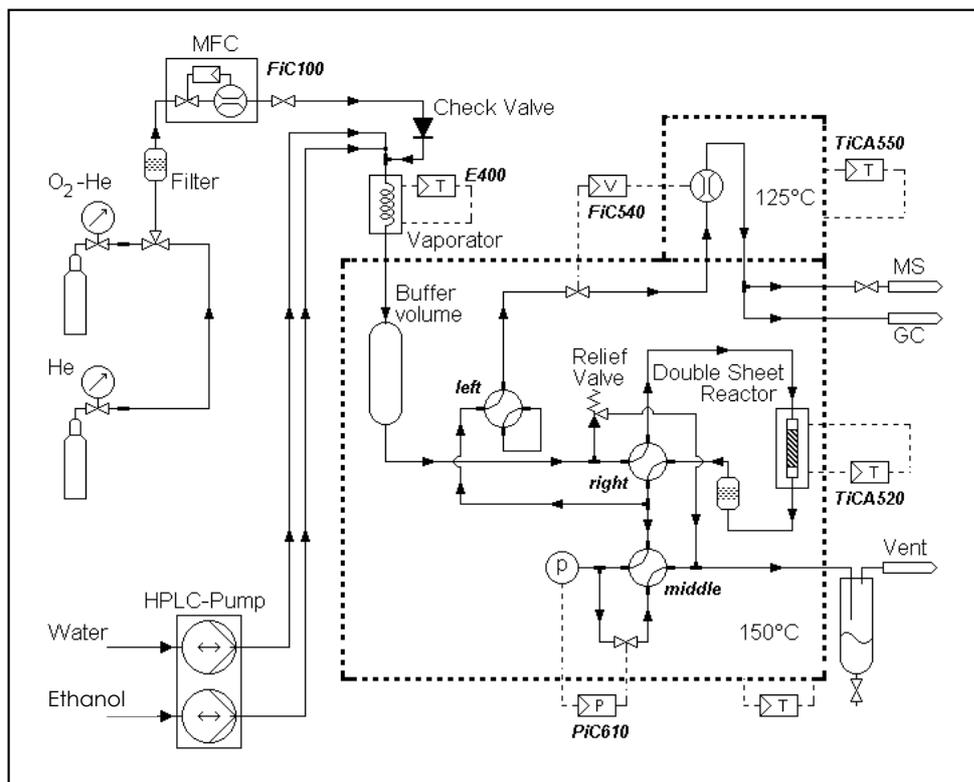


Abbildung 8 Fließbild der Testapparatur zur Reformierung von Bioethanol

7.3 Analytik (AP 2.2)

Die Produktanalyse erfolgte mittels on-line Gaschromatographie und on-line Massenspektrometrie. Mit Hilfe des Gaschromatographen HP 5890 mit FID und integriertem Methanizer wurden Ethanol, CO₂, CO, Kohlenwasserstoffe und andere Nebenprodukte im Produktgasgemisch bestimmt. Ein Baltzers Quadrupol Massenspektrometer QMS 200 (Abb. 9) lieferte die Daten zur Bestimmung von H₂, He und Wasser.



Abbildung 9 Massenspektrometer sowie Steuerungsmodul für Druck, Temperatur

7.4 Berechnungen

Die Katalysatoren wurden vor der Testung 1 h bei 400 °C im H₂-Strom reduziert. Die Ethanolreformierung im Festbettreaktor erfolgte mit einem konstanten Wasser/Ethanol-Verhältnis von 80 : 20 vol/vol. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von 13 : 1 und einem Wasser/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) von 6,5. Die Stoffmengen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck am Reaktorausgang von 2 bar über einen Zeitraum von 3 h durchgeführt. Der Ethanolfluss betrug konstant 38 Nml/min. Bei einer Katalysatormenge von 500 mg betrug die Katalysatorbelastung 4,6 Ndm³ h⁻¹ g_{Kat}⁻¹ bezogen auf den Ethanolfluss, bzw. 65 Ndm³ h⁻¹ g_{Kat}⁻¹ bezogen auf den Gesamteduktfluss.

Tabelle 8 Eduktfluss und Gaszusammensetzung für die Versuche im Festbettreaktor

Feed	ratio (mol/mol)	F (Nml/min)	n (mol/h)	WHSV (Ndm ³ h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹)
Ethanol	1	38	0,103	4,6
H ₂ O	13	497	1,33	60
He		192	1,54	

7.5 Screeninguntersuchungen (AP 2.3)

Ethanol und Wasser wurden an verschiedenen Metall-Trägerkatalysatoren umgesetzt. In Abbildung 10 sind die erzielten Ethanolumsätze in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Selektivität dargestellt. **Ethanolumsätze von >90 %** wurden an 1%Pt/Al₂O₃, 1%Rh/Al₂O₃, 1%Rh/ZrO₂ und 10%Co/ZnO (ac) Katalysatoren erhalten. Die Katalysatoren wiesen über 6 h Reaktionszeit eine stabile Aktivität auf. Geringere Aktivität zeigte der 10%Co/SiO₂-Katalysator. An den Katalysatoren 10%Co/ZnO (e), 10%Ni/Al₂O₃ und 10%Co/Al₂O₃ wurde Ethanol bei 400 °C lediglich zu <40 % umgesetzt. Die höchsten **Wasserstoffselektivitäten** wurden an **10%Co/ZnO (ac)** (S = 94 %) und an **1%Rh/ZrO₂** (S = 93 %) erhalten.

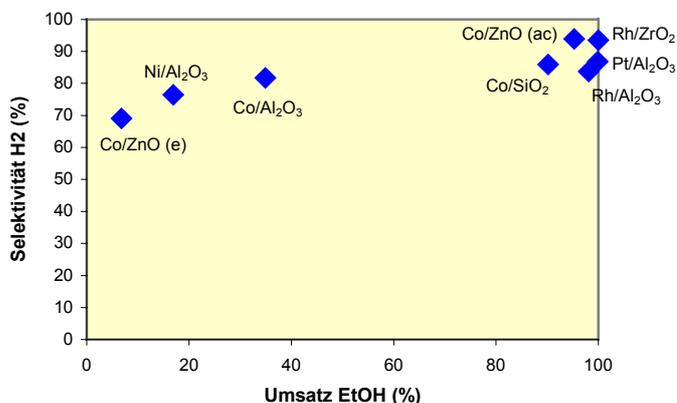


Abbildung 10 H₂-Selektivität der Ethanolreformierung in Abhängigkeit vom Ethanolumsatz im Festbettreaktor (T = 400 °C, 38 Nml Ethanol min⁻¹, WHSV = 4,6 Ndm³ h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

Die Selektivitäten der Katalysatoren mit >90 % Ethanolumsatz zu C₁- und C₂-Produkten bei 400 °C sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Katalysatoren mit den höchsten Wasserstoffselektivitäten (**10%Co/ZnO (ac)** und **1%Rh/ZrO₂**) zeigten auch die höchsten Selektivitäten zu CO₂ (62 % bzw. 66 %). Bei der Reaktion am 10%Co/ZnO-Katalysator (ac) wurden CO (S = 18 %), Methan (S = 15 %) und Acetaldehyd (S = 5 %) als Nebenprodukte identifiziert, am 1%Rh/ZrO₂-Katalysatoren wurden Methan (S = 32 %) und CO (S = 3 %) bestimmt. An **1%Rh/Al₂O₃**- und **1%Pt/Al₂O₃**-Katalysatoren wurden geringere Anteile der gewünschten Produkte H₂ und CO₂ neben vergleichsweise hohen Mengen an CO (S = 47 % im Falle des Rh-Katalysators) und Methan (S = 42 % am Rh/Al₂O₃ bzw. 48 % am Pt/Al₂O₃-Katalysator) gebildet.

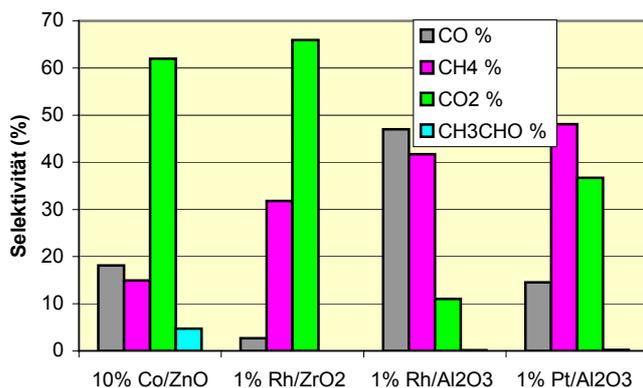


Abbildung 11 Selektivitäten der Ethanolreformierung bzgl. C₁- und C₂-Produkte an verschiedenen Katalysatoren ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ Nml Ethanol min}^{-1}$, $\text{WHSV} = 4,6 \text{ Ndm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$, $\text{S/C} = 6,5$)

Die Produktgaszusammensetzung für die Ethanolreformierung an den Katalysatoren Co/ZnO (ac), Rh/ZrO₂, Rh/Al₂O₃ und Pt/Al₂O₃ ist in Tabelle 9 dargestellt. Die geringste CO-Konzentration wurde mit 0,4 vol% am 1%Rh/ZrO₂-Katalysator erhalten, am 10%Co/ZnO-Katalysator betrug sie 2,1 vol%. Hauptbestandteil des Off-Gases ist mit > 50 vol% nicht umgesetztes Wasser, bedingt durch den hohen Wasserüberschuss bei einem Steam/Carbon-Verhältnis von 6,5.

Tabelle 9 Produktgaszusammensetzung der Ethanolreformierung im Festbettreaktor bei 400 °C

Katalysator	H ₂ (vol%)	CO ₂ (vol%)	CO (vol%)	CH ₄ (vol%)
10%Co/ZnO (ac)	25	7,0	2,0	1,6
1%Rh/ZrO ₂	28	7,8	0,4	3,8
1%Rh/Al ₂ O ₃	24	1,6	6,9	6,2
1%Pt/Al ₂ O ₃	26	5,1	2,0	6,7

Der **Meilenstein 2** wurde mit termingerecht zum Ende des 12. Projektmonates erfüllt. Mit den Katalysatoren Co/ZnO sowie Rh/Al₂O₃ liegen zwei potentielle Reformierkatalysatoren vor, die hohen Ethanolumsatz liefern und geringe CO-Konzentrationen erwarten lassen. Die Voraussetzung für die Fortführung der Arbeiten im zweiten Projektjahr waren damit gegeben.

8 Entwicklung und Herstellung des Testreaktors (AP 3)

Um die Untersuchung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität beim Projektpartner LIKAT zu ermöglichen, ist am IMM ein Testreaktor entwickelt worden. Das Design ist so gewählt worden, dass mehrere beschichtete Platten desselben Typs untersucht werden können.

Wie in Abbildung 12 zu sehen ist, besteht der Testreaktor für die Katalysatoruntersuchungen aus einem zweiteiligen Gehäuse, in das die Katalysatorplättchen eingelegt werden können. Der Reaktor wird mit Schrauben und Graphitdichtungen verschlossen, die bis zu einer Temperatur von 600°C ausreichende thermische Stabilität aufweisen. Das Reaktorgehäuse selbst ist aus Edelstahl 1.4301 gefertigt, der bis zu einer Temperatur von 600°C eingesetzt werden kann.

Zur Beheizung des Reaktors ist das Gehäuse mit vier elektrischen Heizpatronen mit je 300 W Leistung ausgestattet, die zwecks Temperaturkontrolle interne Thermoelemente aufweisen (Abb. 13). Darüber hinaus befinden sich an der Oberseite des Reaktors parallel zu den Reaktionsplättchen neun weitere Temperaturmessstellen.

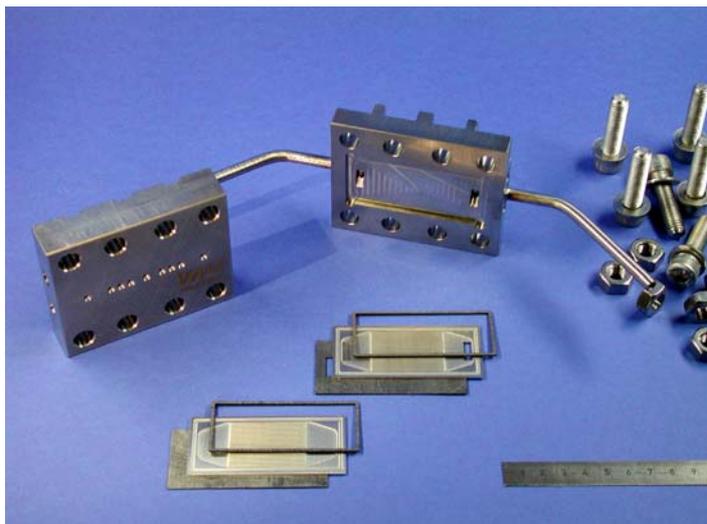


Abbildung 12 Ansicht der Komponenten des Testreaktors

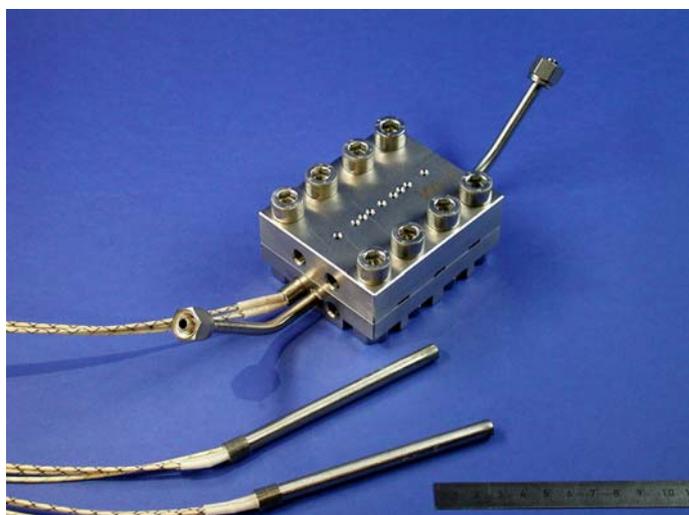


Abbildung 13 Testreaktor mit Heizpatronen

Die Mikrokanalstruktur der Reaktionsplättchen wurde über ein nasschemisches Ätzverfahren hergestellt. Insgesamt befinden sich auf jedem Plättchen 44 Kanäle mit einem abgerundeten Querschnittsprofil. Die Mikrokanäle weisen eine Breite von 400 μm , eine Tiefe von 250 μm und eine Länge von 36 mm auf. Für die Dichtigkeitsprüfung wurde der Testreaktor mit einem Druck von sechs bar beaufschlagt.

Insgesamt wurden im Rahmen des Arbeitspaketes zwei Testreaktoren gebaut (**Meilenstein 1**), von denen einer an das LIKAT ausgeliefert wurde. Der zweite Reaktor ist für Katalysortests, die eine größere Masse der Katalysatorbeschichtung erfordern, am IMM verblieben. Im Anschluss an die Fertigstellung wurde einer der Testreaktoren am LIKAT in den dortigen Teststand integriert.

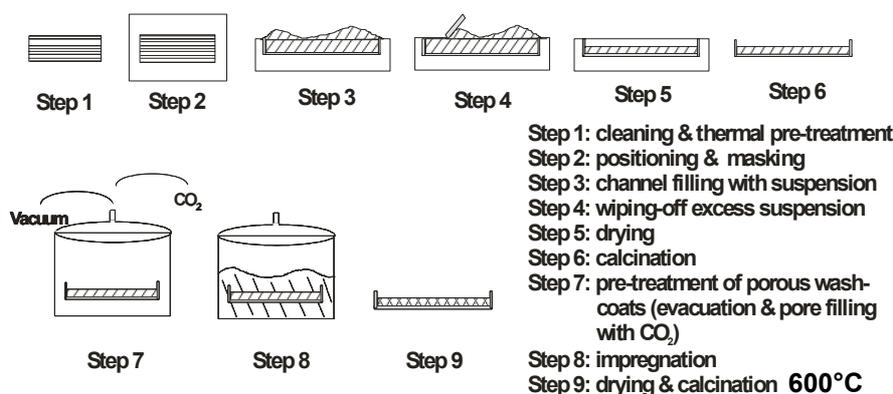
9 Beschichten von Mikrostrukturen mit dem Katalysator (AP 4.1)

9.1 Katalysatorherstellung am IMM

Die wesentlichen Schritte der Katalysatorherstellung werden in Abbildung 14 gezeigt. Die mikrostrukturierte Platte wird zunächst mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und danach thermisch behandelt, um eine bessere Haftung der Katalysatorschichten in den Mikrokanälen zu erreichen. Für die Katalysatorherstellung mittels Imprägnierung wird zunächst ein Trägeroxid (Böhmit- Al_2O_3 (Puralox[®]), MgO , ZnO , SiO_2) in einem in Wasser gelösten Binder

(PVA Mowiol 40-88 FLUKA) suspendiert. Hierzu wird das Gemisch 2 Stunden bei 65°C und danach noch mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Maskierung der nicht zu beschichtenden Bereiche der Katalysatorplatte wird die Suspension auf die mikrostrukturierte Katalysatorplatte gebracht und der überstehende Anteil abgezogen. Anschließend werden die Katalysatorplättchen 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet und dann 6 Stunden bei 450°C bzw. 2 Stunden bei 600 °C calziniert (siehe Calzinierungstemperatur 1 in Tab. 9). Nach Auswiegen der aufgetragenen Menge an Washcoat werden 5 Gew.-% bzw. 10 Gew.-% der aktiven Komponente in Form einer wässrigen Lösung (Edukte: RuCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) mit einer Pipette aufgebracht. Die imprägnierten Plättchen werden 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet und dann nochmals 6 Stunden bei 450 °C calziniert.

Process A: washcoating/wet impregnation



Process B: washcoating of commercially available catalyst powders (step 1 - 6)

e.g. $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DEGUSSA G 213 KR/D)

Abbildung 14 Schematische Darstellung der Katalysatorpräparation wie am IMM durchgeführt

Tabelle 10 Überblick über die am IMM hergestellten Katalysatorformulierungen

Catalyst	Carrier	Cat. mass [mg]	Act. Comp. [wt%]	Calc. 1 [°C]	Calc. 2 [°C]	SA [m ² /g]
Home-made Co Catalyst	MgO	7.0	10.0	450	450	60
Home-made Co Catalyst	SiO_2	7.4	10.0	450	450	165
Home-made Co Catalyst	Al_2O_3	23.0	10.0	600	450	161
Home-made Co Catalyst	ZnO	7.1	10.0	450	450	12
Home-made Ni Catalyst	MgO	7.1	10.0	450	450	70
Home-made Ni Catalyst	Al_2O_3	23.0	10.0	600	450	156
Home-made Ru Catalyst	Al_2O_3	22.1	5.0	600	450	149
Home-made Rh Catalyst	MgO	7.1	5.0	450	450	58
Home-made Rh Catalyst	Al_2O_3	21.9	5.0	600	450	149
Comm. Rh Catalyst (G-213 KR/D from DEGUSSA)	Al_2O_3	23.1	5.0	600	-	116

Tabelle 10 zeigt einen Überblick über die synthetisierten Katalysatoren und den kommerziellen Rh-Katalysator, der ebenfalls als Beschichtung in einen der Testreaktoren eingebracht wurde. Die spezifischen Oberflächen der Katalysatorproben sind der Tabelle zu entnehmen. Bezüglich der verschiedenen Trägermaterialien zeigt sich, dass die BET-Oberflächen im erheblichen Maße vom Trägermaterial abhängen. Die größte Oberfläche lässt sich erwartungsgemäß mit Aluminiumoxid und Siliziumoxid erreichen.

9.2 Methodik der Katalysatorenuntersuchungen am IMM

Die physikalische Charakterisierung der am IMM hergestellten Katalysatoren erfolgte mittels Stickstoffadsorption, um nach der BET-Methode die spezifische Oberfläche des Katalysators zu bestimmen.

Für die Aktivitätstests am IMM wurden einfache Standardtestreaktoren verwendet, die aus zwei mikrostrukturierten Platten bestehen, die nach der Beschichtung zusammen mit den Kapillaren für die Gasversorgung mittels Laserschweißen unmittelbar am IMM abgedichtet werden können (siehe Abb. 15). Diese Methode würde in Zusammenarbeit mit einem externen Partner wie LIKAT sehr zeitaufwendiges Versenden der Reaktoren erfordern, hat sich jedoch innerhalb des Instituts bewährt. Jede der Platten trägt 14 Halbkanäle, die 41 mm lang sind und eine Breite von 500 μm aufweisen. Die Tiefe von jeweils 250 μm ergibt dann eine Gesamtkanaltiefe von 500 μm . Die Reaktoren wurden in Heizblöcken eingebettet, die mittels Heizpatronen elektrisch beheizt wurden. Durch Thermoelemente und Temperaturregelung wurde die Temperatur eingestellt.

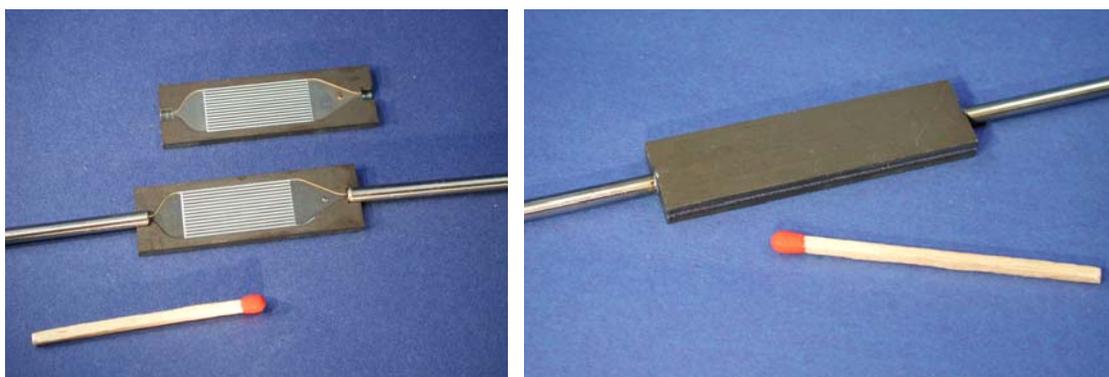


Abbildung 15 Einfache Testreaktoren des IMM; Links: Einzelplatten nach dem Wash-coating Prozess; Rechts: Verschweißter Reaktor

Es kam die in Abbildung 16 gezeigte Versuchsanlage zum Einsatz. Die Dosierung der Gase (für den Reduktionsschritt) und der Flüssigkeiten erfolgte durch thermische Massendurchflussregler. Die Verdampfung wurde durch einen vom IMM entwickelten Verdampfer erreicht. Vor Versuchsbeginn wurde die korrekte Feedzusammensetzung stets durch Messungen im Bypass um den Reaktor verifiziert. Die Analytik erfolgte schließlich mittels on-line Gaschromatographen. Hierbei handelte es sich um ein zweikanaliges Gerät der Firma THERMO FINNIGAN, das in einem Kanal Wasserstoff und Methan detektieren kann, im anderen alle anderen Komponenten inklusive des Wassers.

Die Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität unter folgenden Standardbedingungen untersucht:

- Vorbehandlung der Proben in situ bei 500°C für 2 Stunden mit 20% Wasserstoff in Stickstoff
- Dreistufige Temperaturrampen von 400°C über 500°C bis 600°C; jede dieser Rampen wurde für einen Zeitraum von 90 Minuten beibehalten.

- Feedstrom: 30 Nml/min; dies entspricht je nach eingesetzter Katalysatormasse) einer WHSV 78-225 Ndm³/(h g_{katalysator}) bzw. einer GHSV von 24000 h⁻¹, bezogen auf den Gesamtfeed Ethanol + Wasser.
- Das gasförmige Feed bestand aus 25 Vol.% Ethanol, Rest Wasser. Dies entspricht einem Wasser/Kohlenstoffverhältnis (S/C) von 1,5.



Abbildung 16 IMM-Versuchsstand zur Katalysatoruntersuchung

9.3 Stabilität der Katalysatorbeschichtungen

Um die mechanische Stabilität der Katalysatorbeschichtungen quantitativ und reproduzierbar messen zu können, wurden beschichtete Katalysatorträger einem Falltest unterzogen. Der Testaufbau dazu wurde am IMM entwickelt (siehe Abb.17) und besteht aus einem geführten Metallblock (Gewicht 664.4 g) und einer massiven Führungsstange, die auf einer Stahlplatte befestigt ist. Der beschichtete Katalysatorträger wird an dem Metallblock befestigt und fällt aus einer Höhe von 0.5 m auf die Stahlplatte. Die Geschwindigkeit von Metallblock und Katalysatorträger beträgt am Auftreffpunkt ungefähr 3 m/s. Der Gewichtsverlust der Katalysatorträger wird verwendet, um die mechanische Stabilität zu bestimmen.

Für weiterführende Untersuchungen wurde im Rahmen eines Industrieprojekts eine Materialprüfmaschine der Fa. Zwick (Typ BDO – FB 0.5 TS) angeschafft, die in Zukunft für die Vermessung der mechanischen Stabilität von Katalysatorbeschichtungen am IMM zum Einsatz kommen kann.

Die thermische Stabilität der Katalysatorbeschichtungen wird durch Abfahren von Temperaturrampen getestet. Die beschichteten Katalysatorträger werden mit einer Aufheizrate von bis zu 350 °C/h auf bis zu 750 °C aufgeheizt, dann zwei Stunden auf der Endtemperatur gehalten und über einen Zeitraum von sieben Stunden wieder abgekühlt. Dieser Prüfprozess wird 5-, 10- und 20-mal wiederholt und nach 5, 10 und 20 Prüfprozessen jeweils ein Katalysatorträger für weitere Untersuchungen aus dem Prozess entnommen. Der Gewichtsverlust der Katalysatorträger wird wiederum verwendet, um die thermische Stabilität zu bestimmen.



Abbildung 17 Aufbau für Falltests an Katalysatorbeschichtungen

Sowohl in den Falltests als auch beim Abfahren der Temperatur-Rampen konnte eine gute Haftung der Katalysatorbeschichtungen in den Mikrokanälen nachgewiesen werden. Der Hauptgrund für die gute Haftung ist in der thermischen Vorbehandlung der mikrostrukturierten Edelstahlfolien zu suchen (Step 1 in Prozess A/B gemäß Abb.14) bei der in den Kanälen eine dünne Oxidschicht entsteht, die als Haftvermittler zwischen Edelstahl und dem Al_2O_3 -washcoat fungiert. Weiterführende Informationen zu Testverfahren und Ergebnissen sind im Rahmen des EU-Projekts TOPCOMBI in einer wissenschaftlichen Publikation vom IMM veröffentlicht worden³⁴.

9.4 Herstellen von Katalysatorbeschichtungen am LIKAT

Für die Testungen der Katalysatoren auf den mikrostrukturierten Platten wurden am LIKAT Beschichtungen sowohl durch Imprägnieren von Washcoats als auch durch Aufbringen der fertigen Katalysator-Slurry hergestellt (Tab. 11).

Tabelle 11 Herstellung von Katalysatorbeschichtungen auf mikrostrukturierten Platten

Katalysator	Carrier	Dotierung	Verfahren
10%Co/ZnO (ac) sl	ZnO, 99,5 % Acros	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	slurry
10%Co/ZnO (ac) im	ZnO, 99,5 % Acros	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
7,5%Co/ZnO (ac) im	ZnO, 99,5 % Acros	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
10%Co/ZnO (si) im	ZnO, 99,99 % Sigma-Aldrich	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
5%Co/ Al_2O_3 im	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, FLUKA; 06400	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
10%Co/ Al_2O_3 sl	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, FLUKA; 06400	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	slurry
5%Ni/ Al_2O_3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, FLUKA; 06400	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
1%Rh/ZnO	ZnO, 99,99 % Sigma-Aldrich	$\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
1%Rh/ Al_2O_3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, FLUKA; 06400	$\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
1%Rh/ ZrO_2	ZrO_2 , MEL 2, MEL Chemical	$\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert
2%Rh/ ZrO_2	ZrO_2 , MEL 2, MEL Chemical	$\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	imprägniert

Die Katalysatorpräparation mittels Imprägnieren erfolgte nach dem in 9.1 beschriebenen Verfahren des IMM. Beim Slurry-Verfahren hingegen wurde der mit der Aktivkomponente imprägnierte oxidische Träger zum Binder gegeben, gerührt und als Suspension auf die mikrostrukturierte Platte aufgebracht. Für die Testungen wurden jeweils zwei beschichtete Platten (Abb. 18) als Sandwich gepackt.



Abbildung 18 Ein Paar mikrostrukturierter Platten mit Schlitzen zur Gasführung, 44 Mikrokanäle mit 400 μm Breite, 250 μm Tiefe und 36 mm Länge, Konstruktion IMM

9.5 Standardtestbedingungen am LIKAT

Durch die guten Wärme- und Stofftransporteigenschaften in mikrostrukturierten Reaktoren werden üblicherweise sehr viel geringere Katalysatormengen benötigt. Auf die vom IMM entwickelten Testreaktorplatten wurde am LIKAT nur ca. 1/10 der im Festbettreaktor verwendeten Katalysatormenge auf ein Plattenpaar aufgetragen. Bei gleichem Eduktfluss bedeutet dies gegenüber den Versuchen im Festbettreaktor eine um den Faktor 10 verringerte Verweilzeit. Um Ethanol vollständig umzusetzen jedoch höhere Reaktionstemperaturen notwendig. Die Versuche wurden in dem vom IMM bereitgestellten beheizten Testblock mit mikrostrukturierten Platten durchgeführt (Abb. 13).

Es wurden folgende Standardreaktionsbedingungen für die Aktivitätsuntersuchungen der Wasserdampfreformierung von Ethanol im Mikrostrukturreaktor eingestellt:

- Reduktion des Katalysators vor der Testung in situ bei 400 °C im H₂-Strom für 1 h (10 % H₂ in He)
- Feedzusammensetzung 20 vol% Ethanol (flüssig) in Wasser, entsprechend 7,2 vol% gasförmig, Wasser/Kohlenstoff (S/C) = 6,5
- Katalysatormasse 40 – 70 mg je Plattenpaar
- drei- bzw. vierstufigen Temperaturrampe von 400, 500, (550) und 600 °C über jeweils 90 min Reaktionsdauer
- Druck am Reaktorausgang von 3 bar
- Feedstrom (bezogen auf Ethanol) 38 Nml/min, Katalysatorbelastung (WHSV) und Raumgeschwindigkeit (GHSV) siehe Tabelle 12
- Hydrodynamische Verweilzeit 0,5 s bei einem Eduktfluss von 38 Nml EtOH/min
- Die Katalysatoren sind mehrfach im Sauerstoffstrom (20 vol% O₂ in He) bei 500 °C regenerierbar.

Tabelle 12 Eduktfluss und Gaszusammensetzung für die Versuche im Mikrostrukturreaktor

Feed	Eduktverhältnis (mol/mol)	F (Nml/min)	n (mol/h)	WHSV (Ndm ³ EtOH h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹)	GHSV (h ⁻¹)	τ (s)
Ethanol	1	38	0,103	30 - 60	7.300	0,5
H ₂ O	13	497	1,33	400 - 700	118.000	

10 Katalysatorrestung im mikrostrukturierten Reaktor (AP 4.2)

10.1 Katalysatorenuntersuchungen im Mikroreaktor am IMM

Die am IMM hergestellten und in Tabelle 10 aufgeführten Katalysatorformulierungen wurden hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität untersucht. Abbildung 19 gibt einen Überblick über den Ethanolumsatz, der an den untersuchten Katalysatoren bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen erzielt wurde.

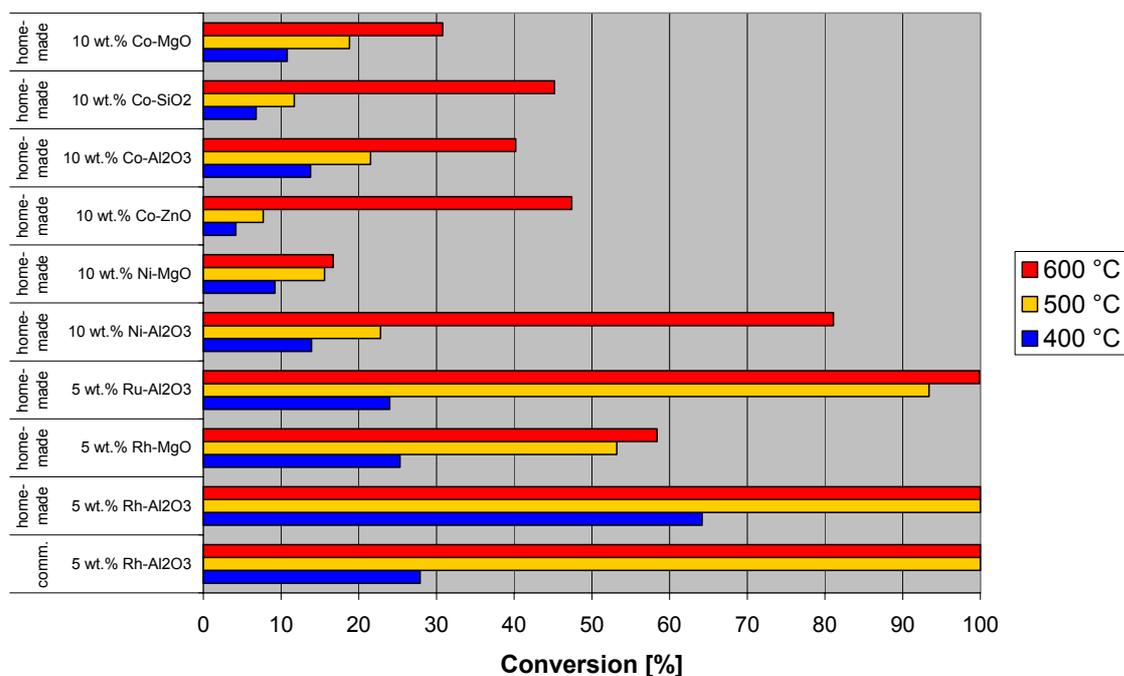


Abbildung 19 Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für die untersuchten Katalysatoren

In den Abbildungen 20 bis 29 werden die Selektivitäten dargestellt, die an den einzelnen Katalysatoren gemessen wurden.

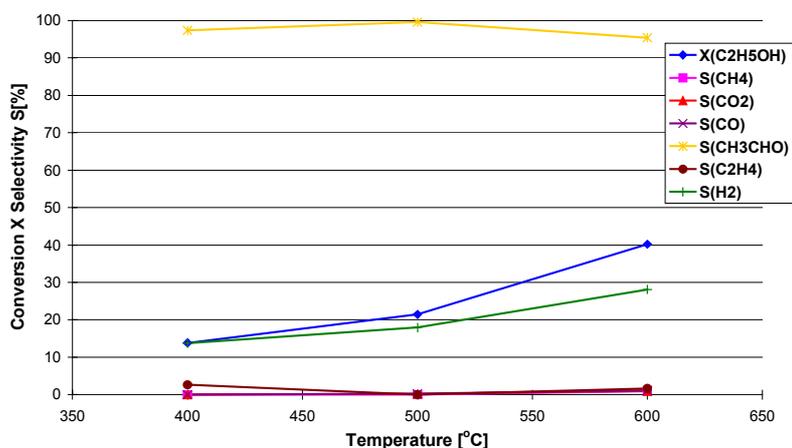


Abbildung 20 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-MgO Katalysator

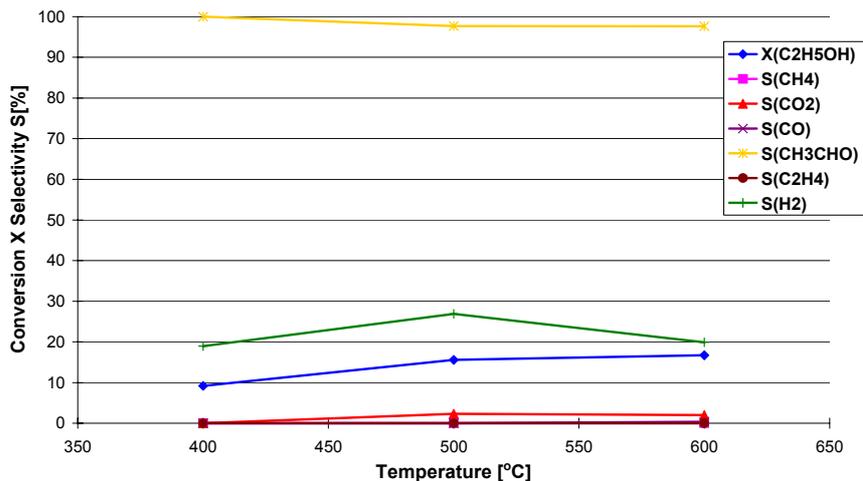


Abbildung 21 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-ZnO Katalysator

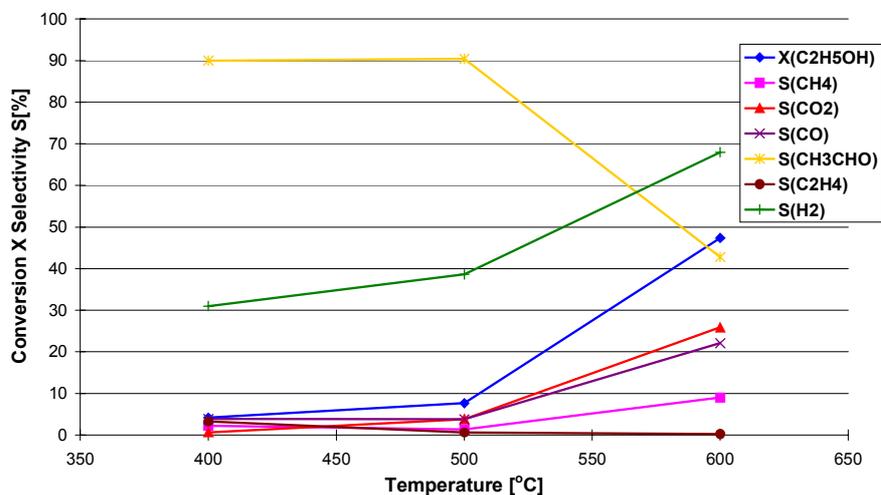


Abbildung 22 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-SiO₂ Katalysator

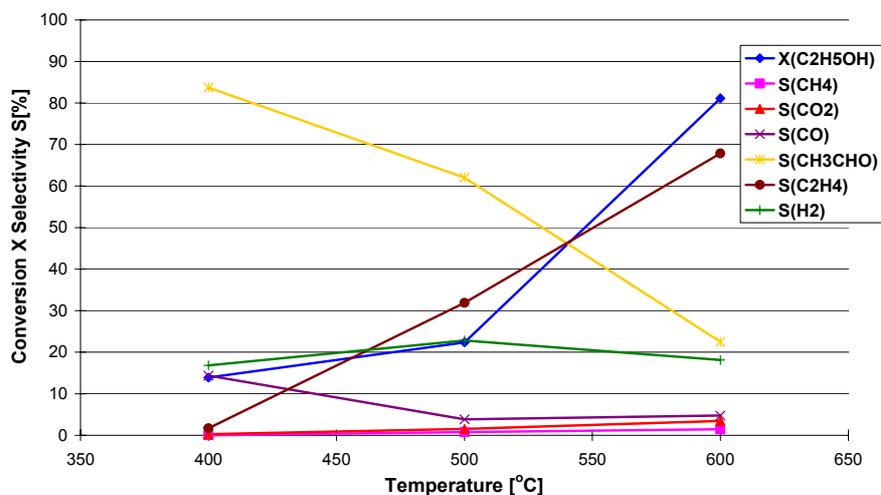


Abbildung 23 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Co-Al₂O₃ Katalysator

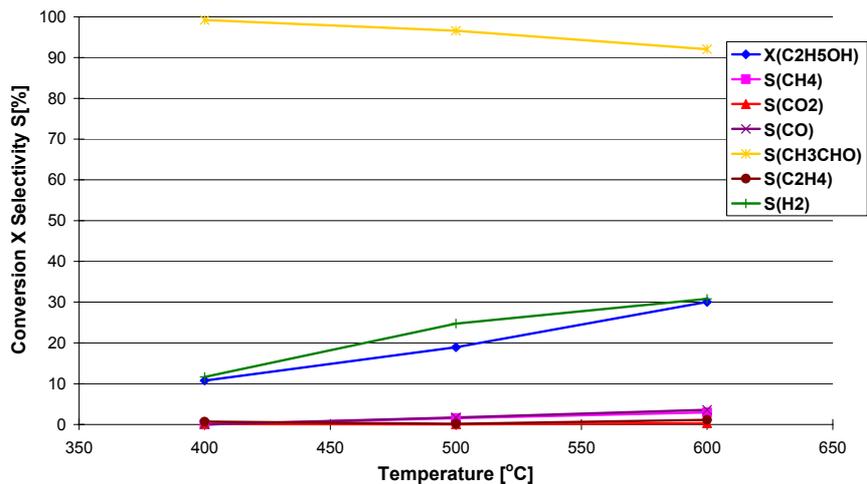


Abbildung 24 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Ni-MgO Katalysator

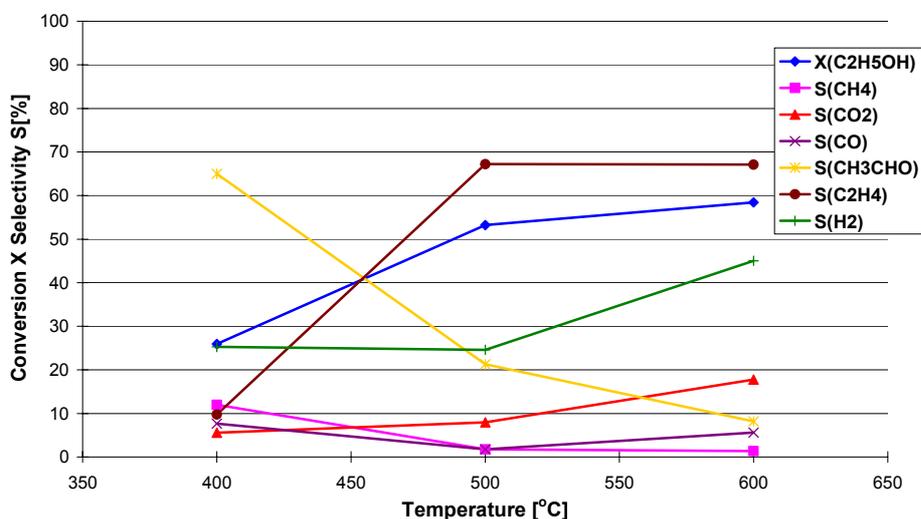


Abbildung 25 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Ni-Al₂O₃ Katalysator

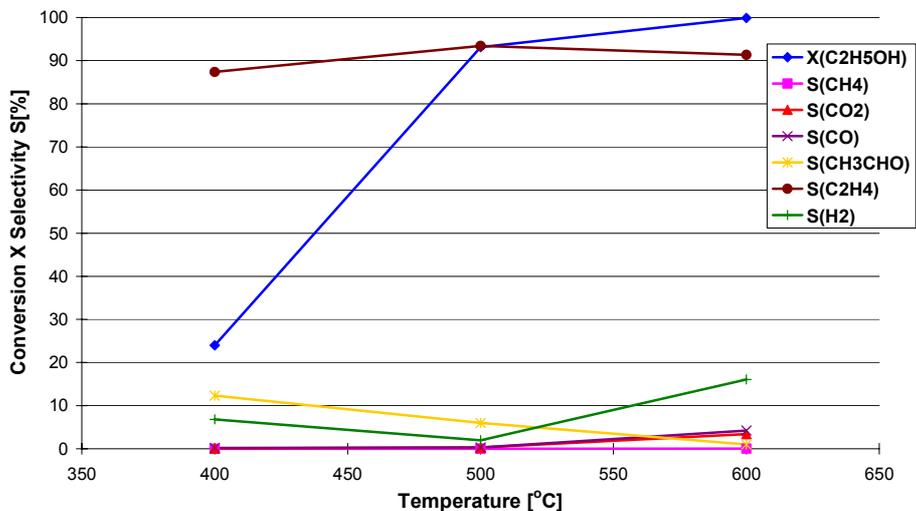


Abbildung 26 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Ru-Al₂O₃ Katalysator

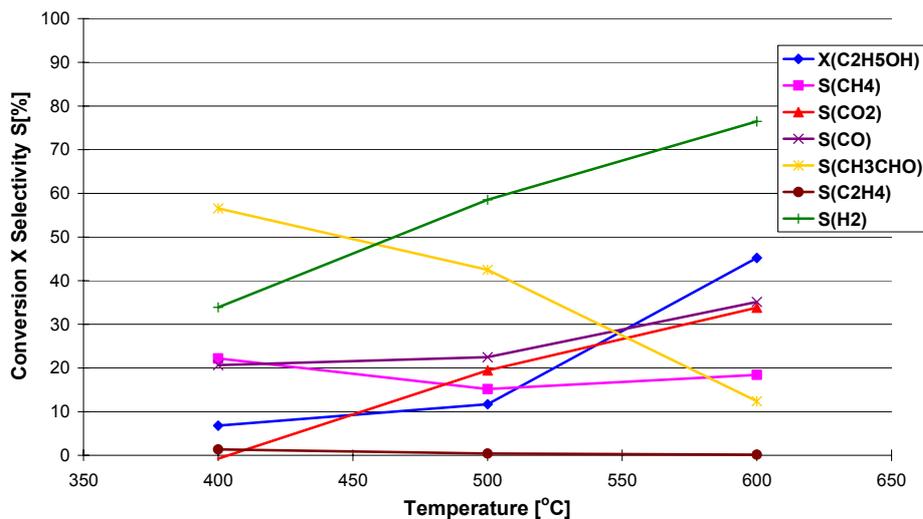


Abbildung 27 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Rh-MgO Katalysator

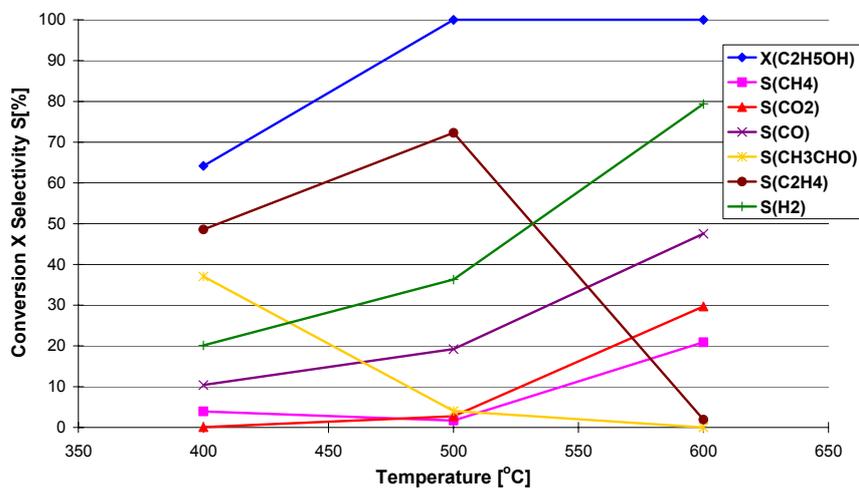


Abbildung 28 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den am IMM entwickelten Rh- Al₂O₃ Katalysator

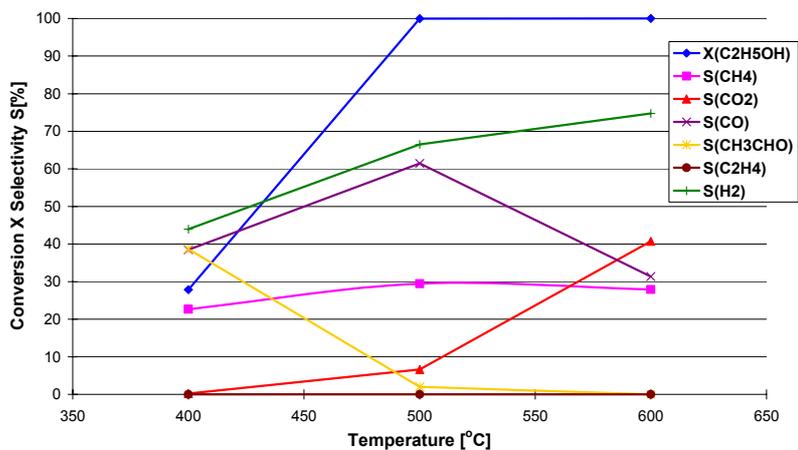


Abbildung 29 Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den kommerziellen Rh- Al₂O₃ Katalysator

10.2 Diskussion der Ergebnisse (IMM)

Die Katalysatoren, die mit Kobalt als aktive Komponente hergestellt wurden, zeichnen sich durch eine geringe Aktivität aus (s. Abb. 19). Während die Co/ZnO- und Co/MgO-Katalysatoren fast ausschließlich Acetaldehyd produzieren (s. Abbn. 20 und 21), entstehen am Co/SiO₂-Katalysator auch geringe Mengen Kohlenstoffoxide (s. Abb. 22). Am Co-Al₂O₃-Katalysator nimmt die Selektivität zum Acetaldehyd zwar mit zunehmender Temperatur ab, es entsteht jedoch stattdessen in zunehmenden Mengen ebenfalls unerwünschtes Ethen (s. Abb. 23).

Die Selektivitäten des Ni/MgO-Katalysators unterscheiden sich kaum von denen des Co/MgO-Katalysators, so dass die hohe Selektivität zu Acetaldehyd wohl auch durch den eingesetzten Katalysatorträger verursacht wird (s. Abb. 24). Dies liegt unter anderem vermutlich auch an der geringeren spezifischen Oberfläche des MgO-Trägermaterials (ca. 60 m²/g im Vergleich zu ca. 160 m²/g für Al₂O₃). Auch für den Ni-Al₂O₃-Katalysator liegen ähnliche Selektivitäten wie für den Co-Al₂O₃-Katalysator vor (s. Abb. 25), so dass sich für die hier getesteten Katalysatoren kaum Unterschiede zwischen Nickel und Kobalt gezeigt haben. Immerhin wurde am Ni-Al₂O₃-Katalysator bei einer Temperatur von 600°C 80% Umsatz des Ethanols erzielt.

Die Edelmetallkatalysatoren verhalten sich anders als die oben diskutierten Systeme. Der Ru-Al₂O₃-Katalysator setzt zwar bei 600°C nahezu das gesamte Ethanol um, erzeugt aber über den gesamten Temperaturbereich fast ausschließlich Ethen (s. Abb. 26). Der Rh/MgO-Katalysator ist – unter anderem wegen der oben erwähnten geringeren spezifischen Oberfläche des MgO, aber auch wegen der geringeren Katalysatormasse im Reaktor, im Vergleich zum Al₂O₃ – wesentlich weniger aktiv (s. Abb. 27). Die Selektivität zu Acetaldehyd ist zwar bei 400°C noch recht hoch (57% bei 400°C), nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur stark ab (12% bei 600°C).

Am besten geeignet zum Wasserdampfreformieren von Ethanol erwiesen sich die Rh-Al₂O₃-Katalysatoren. Sowohl der am IMM hergestellte Katalysator als auch ein kommerzieller Rh-Al₂O₃-Katalysator mit gleichem Gehalt des Edelmetalls setzten das Ethanol bei einer Temperatur von 500°C bereits vollständig um. Der am IMM entwickelte Katalysator hat zwar bei Temperaturen unterhalb 600°C eine gewisse Selektivität zu Ethen, diese verschwindet jedoch bei 600°C Reaktionstemperatur fast vollständig (s. Abb. 28). Die Selektivität zu Methan ist bei diesem Katalysator niedriger als beim kommerziellen Pendant, das allerdings weniger Kohlenmonoxid erzeugt (s. Abb. 29).

Die Abbildungen 30 und 31 zeigen die Produktzusammensetzung, die an den Rh-Al₂O₃-Katalysatoren erzielt wurden, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Für die IMM Eigenentwicklung ergibt sich bei einer Reaktionstemperatur von 600°C ein Methananteil von 5,6 vol.%. Bedingt durch die hohe erforderliche Reaktionstemperatur ist jedoch der Anteil des Kohlenmonoxids sehr hoch (12,8 vol.%). Dies zeigt, dass im Mikrokanal die im Projekt angestrebte Vereinfachung der CO-Gasreinigung bislang nicht erreicht wurde, eine Wasser-gas-Shift-Stufe wäre für die beiden Rh-Al₂O₃-Katalysatoren erforderlich.

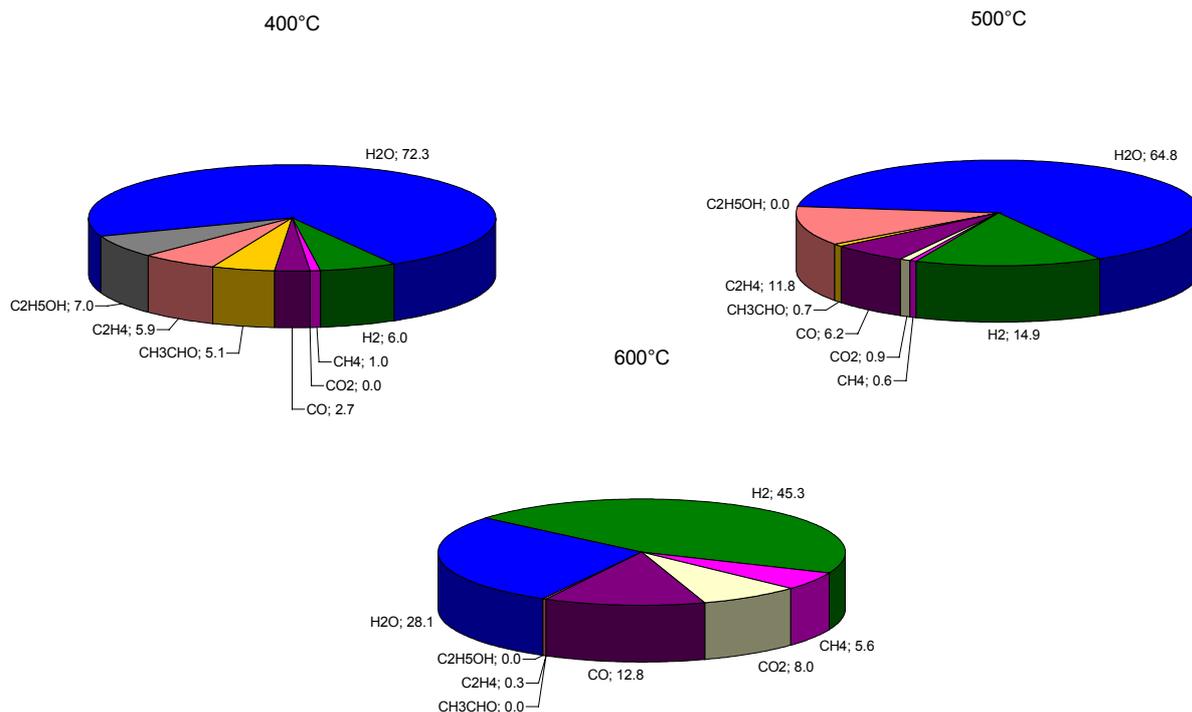


Abbildung 30 Produktzusammensetzung [Vol.-%] gemessen an dem am IMM entwickelten Rh-Al₂O₃-Katalysator in Abhängigkeit von der Temperatur

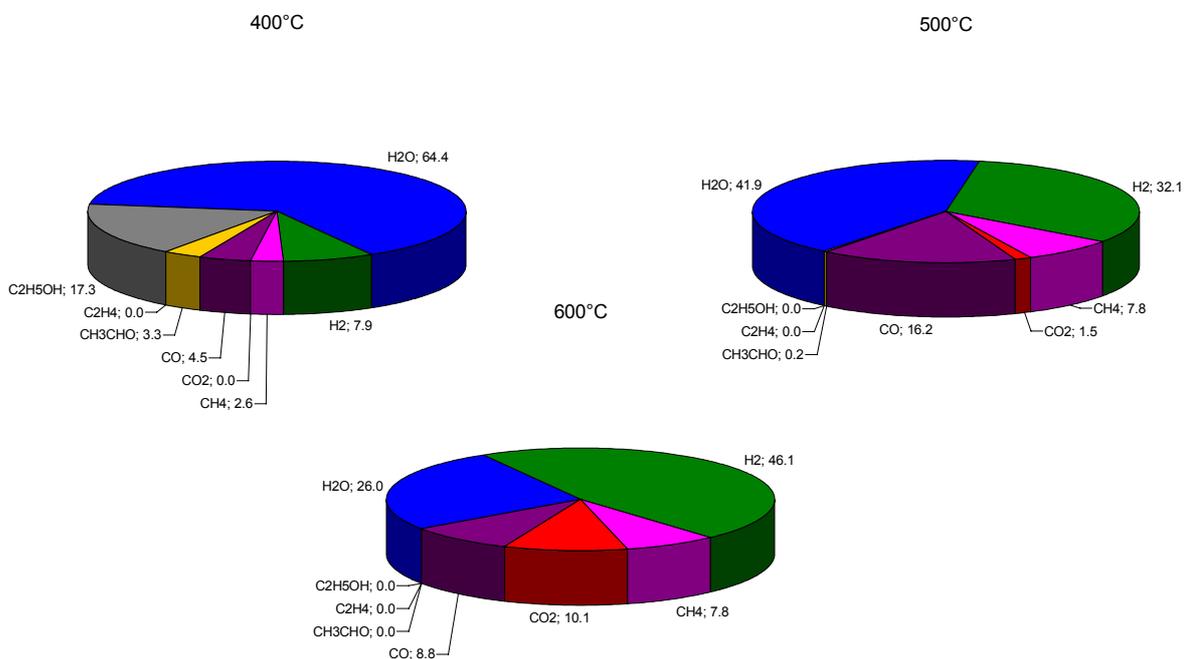


Abbildung 31 Produktzusammensetzung [Vol.-%] gemessen an dem kommerziellen Rh-Al₂O₃-Katalysator in Abhängigkeit von der Temperatur

10.3 Untersuchungen zum Katalysatoreinfluss auf die Reformierung von Ethanol

Parallel zu den Untersuchungen zur Ethanolreformierung am IMM wurden am LIKAT Katalysatoren präpariert, auf die Mikrostrukturen aufgetragen und umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatorzusammensetzung, des Trägermaterials und der Präparationsmethode am Co/ZnO-Katalysator sowie von Betriebsparametern auf den Umsatz und die Selektivität der Reaktion durchgeführt. Es wurden die am LIKAT präparierten und in Tabelle 11 aufgeführten Metall/Trägerkatalysatoren getestet.

Die Aktivität der katalysatorbeschichteten mikrostrukturierten Platten wurde unter Standardbedingungen (s. Tab. 12) untersucht. Die Ethanolumsätze bei 600 °C sind in Abbildung 32 in Abhängigkeit von der H₂-Selektivität der Reaktion dargestellt. Lediglich der **Co/ZnO**-Katalysator lieferte bei vollständigen Ethanolumsatz auch eine hohe Wasserstoffselektivität (> 90 %). Am **Rh/Al₂O₃**- sowie am **Ni/Al₂O₃**-Katalysator wurde Ethanol zwar vollständig umgesetzt, jedoch vermindern unerwünschte Nebenprodukte (Ethen) vor allem im Falle des Ni-Katalysators die Selektivität zu H₂ erheblich. An **Rh/ZrO₂**- sowie an **Rh/ZnO**-Katalysatoren wurde bei 600 °C kein vollständiger Ethanolumsatz erhalten. Der **Co/Al₂O₃**-Katalysator ergab bei hohem Ethanolumsatz nur sehr geringe Wasserstoffbildung.

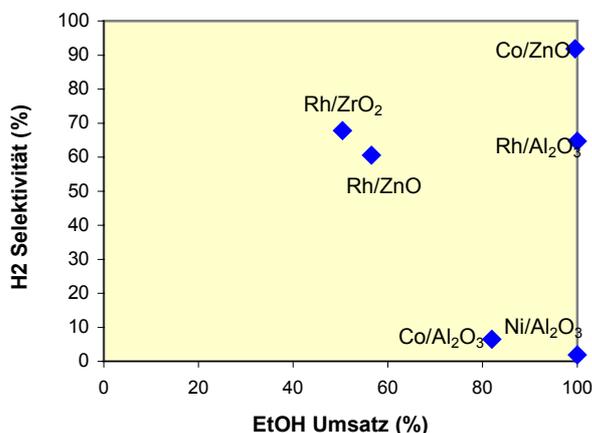


Abbildung 32 H₂-Selektivität der Ethanolreformierung in Abhängigkeit vom Ethanolumsatz im mikrostrukturierten Reaktor (T = 600 °C, 38 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 30 - 50 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

Die Abbildung 33 zeigt die Selektivitäten bzgl. C-haltiger Produkte der Ethanolreformierung bei 600 °C an Beschichtungen mit Co/ZnO-, Co/Al₂O₃-, Ni/Al₂O₃-, Rh/ZrO₂-, Rh/ZnO- und Rh/Al₂O₃-Katalysatoren. Die Produktverteilung war stark von verwendeten Katalysator abhängig. An **Co/ZnO**-Katalysatoren wurde Ethanol vollständig umgesetzt, die Wasserstoff-Selektivität betrug > 90 %, s. Abb. 32. Das gewünschte **CO₂** wurde mit einer Selektivität bzgl. der kohlenstoffhaltigen Produkte von **80 %** gebildet. Die Selektivitäten zu den Nebenprodukten CO (15 %) und Methan (5,1 %) waren gering, die gebildeten Mengen Ethen und Acetaldehyd vernachlässigbar. Die Zielprodukte **H₂ und CO₂** machten **95 % des Produktgases** (ohne überschüssiges Wasser) aus.

An Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren wurde eine geringe H₂-Selektivität festgestellt. An **Co/Al₂O₃**- und **Ni/Al₂O₃**-Katalysatoren erfolgte **starke Ethenbildung** (S > 80 %), am **Rh/Al₂O₃**-Katalysator wurden vorrangig CO (S = 47 %) und Ethen (S = 32 %) gebildet. Die Bildung von Ethen ist auf den Einfluss stark acider Zentren im Al₂O₃-Trägermaterial zurückzuführen (vgl. Kap. 4.2) und hat eine rasche Verkokung des Katalysators zur Folge. In geringerem Maße wurden auch Acetaldehyd und Essigsäure gebildet, deren Anteil mit steigendem Umsatz bei Erhöhung der Reaktionstemperatur zurückgingen. Bei 600 °C war die Selektivität zu Essigsäure vernachlässigbar.

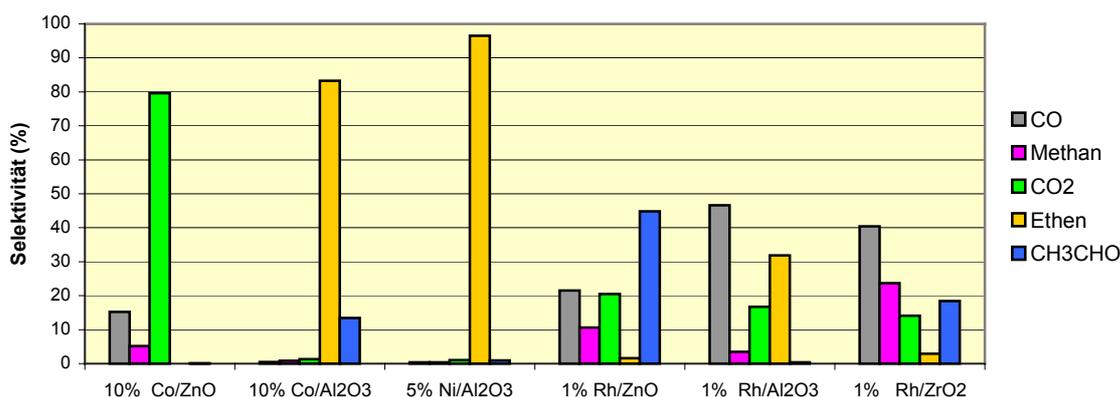


Abbildung 33 C_1 - und C_2 -Selektivitäten der Ethanolreformierung an verschiedenen Katalysatoren ($T = 600\text{ °C}$, $38\text{ Nml EtOH min}^{-1}$, $\text{WHSV} = 30 - 50\text{ Ndm}^3\text{ EtOH h}^{-1}\text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$, $S/C = 6,5$)

Am **Rh/ZnO**-Katalysator war die Bildung von Ethen weniger stark ausgeprägt. Es wurden CO und CO₂ in etwa gleichen Mengen produziert. Die Wasserstoffausbeute pro Mol Ethanol lag bei stärkerer CO-Bildung wegen der ungünstigeren Stöchiometrie der Reaktionen zu CO jedoch deutlich unterhalb der an Co/ZnO-Katalysatoren erhaltenen. Die hohe Acetaldehyd-Selektivität (45 %) ist auf den unvollständigen Ethanolumsatz und der damit verbundenen hohen Konzentration des Zwischenproduktes Acetaldehyd, der an basischen Katalysatorträgern gebildet wird (s. Kap. 4.2), zurückzuführen.

Am **Rh/ZrO₂**-Katalysator zeigte das Reformatgas bei 600 °C bei unvollständigem Ethanolumsatz eine sehr breiten Produktpalette mit einer Selektivität zu CO von 40 %, 24 % Methan, 18 % Acetaldehyd und 14 % CO₂. Zudem erfolgte eine **starke Desaktivierung** des Rh/ZrO₂-Katalysators, s. Abb. 34. Der Ethanolumsatz betrug bei 400 °C ca. 34 %, stieg bei Temperaturerhöhung auf 500 °C auf 85 % an und fiel über 80 min Reaktionsdauer bei 500 °C auf 35 %. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 600 °C stieg der Ethanolumsatz auf nur noch 70 %, und fiel über 80 min Reaktionsdauer auf 35 % ab. Der Katalysator zeigte nach der Reaktion starke Koksablagerungen.

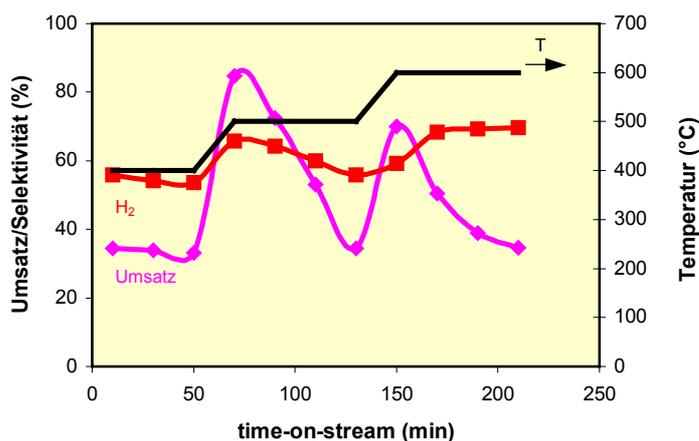


Abbildung 34 Umsatz und H₂-Selektivität der Reaktion bei 400/500/600 °C an 1%Rh/ZrO₂ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ($38\text{ Nml EtOH min}^{-1}$, $\text{WHSV} = 30\text{ Ndm}^3\text{ EtOH h}^{-1}\text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$, $S/C = 6,5$)

Die nachfolgenden Untersuchungen zum Einfluss der Qualität des Träger-materials und der Reaktionsbedingungen wurden am **Katalysatorsystem Co/ZnO** durchgeführt. Dieser Katalysator hatte sich als der aktivste erwiesen bei gleichzeitig hoher Stabilität und hoher Wasserstoffselektivität. Die Bildung von Kohlenmonoxid, das den Brennstoffzellenkatalysator vergiftet, war im Vergleich zum gebildeten Kohlendioxid gering.

10.4 Einfluss von Trägermaterial und Präparationsmethode für Co/ZnO-Systeme

Für die Präparation der Co/ZnO-Katalysatorbeschichtungen wurden verschiedene kommerzielle ZnO-Materialien als Precursoren sowie zwei Beschichtungsverfahren getestet. Es wurden ZnO 99,5 % der Firma Acros (ZnO ac), ZnO 99,99 % der Firma Sigma-Aldrich (ZnO si) und ZnO 99,9 % der Firma Alpha Aeser (ZnO ae) verwendet. Die Beschichtungen wurden nach dem Slurry-Verfahren, bei dem 10 % Co auf ZnO als Suspension auf die mikrostrukturieren Platten aufgetragen wurde (slurry), sowie durch Imprägnieren von ZnO-Washcoats mit 10 % der Co-Salzlösung (impr.) hergestellt.

Die Ergebnisse der Messungen an diesen Katalysatorbeschichtungen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Ethanolflüssen sind als H₂-Selektivitäten in Abhängigkeit vom Ethanolumsatz in Abbildung 35 dargestellt. Je nach Temperatur und Ethanolfluss wurden Umsätze zwischen 2 % und 100 % erhalten. Eine signifikante Abhängigkeit vom Precursor und dem Beschichtungsverfahren war auf den ersten Blick nicht auszumachen. Jedoch konnten unter definierten Reaktionsbedingungen Aktivitätsunterschiede auf die Präparationsmethode zurückgeführt werden.

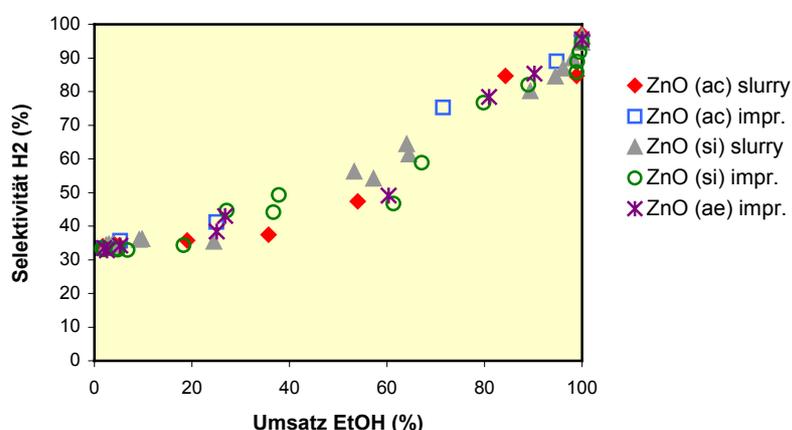


Abbildung 35 Selektivität/Umsatz-Diagramm der Ethanolreformierung an Co/ZnO-Katalysatoren (T 400-600 °C, 8 bzw. 38 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 6 - 50 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

Ein Vergleich der Ethanolumsätze an Co/ZnO-Katalysatoren auf Basis verschiedener ZnO-Precursoren bei einheitlicher Reaktionstemperatur (600 °C) und gleichem Ethanolfluss (38 Nml/min) zeigte hohe Umsätze zwischen 90 und 100 %, s. Tabelle 13.

Tabelle 13 Umsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung an Co/ZnO-Katalysatoren (T = 600 °C, 38 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 30 - 50 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

Katalysator	Umsatz Ethanol (%)	Selektivität				
		H ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CH ₃ CHO (%)
Co/ZnO (ac) sl	100	97	80	15	5,1	0,1
Co/ZnO (ac) impr	95	89	70	14	5,2	10
Co/ZnO (si) sl	100	96	80	14	5,6	0,1
Co/ZnO (si) impr	99	92	64	24	5,2	6,2
Co/ZnO (ae) impr	90	85	53	24	6,7	14

Die aktivsten Katalysatoren waren die beiden nach dem **Slurry-Verfahren** hergestellten Katalysatorbeschichtungen, sie zeigten vollständigen Ethanolumsatz, während die Aktivitäten der **imprägnierten Washcoats** zwischen 90 und 99 % lagen. Bei nicht vollständigem Ethanolumsatz wurde die Bildung von Acetaldehyd als Zwischenprodukt der Ethanolreformierung beobachtet. Die **Wasserstoffselektivität** war an den durch das Slurry-Verfahren präparierten Katalysatoren mit **97 %** deutlich höher die an den imprägnierten Katalysatoren erhaltenen (85 - 92 %). Auch war der Anteil unerwünschter Nebenprodukte, wie Kohlenmonoxid als

Gift des Brennstoffzellenkatalysators oder Acetaldehyd und Methan, die die Wasserstoffausbeute vermindern, geringer ($S_{CO} = 15\%$, $S_{CH_4} = 5\%$).

Die Wasserstoffausbeuten der Ethanolreformierung an Co/ZnO-Katalysatoren sind in Abbildung 36 dargestellt. Die Ausbeute wurde in mol Wasserstoff pro mol umgesetztes Ethanol berechnet, wobei lt. Stöchiometrie maximal 6 mol H_2 pro mol Ethanol gebildet werden. Die höchsten Ausbeuten wurden an den durch das Slurry-Verfahren hergestellten Katalysatoren *10%Co/ZnO (ac) slurry* sowie *10%Co/ZnO (si) slurry* mit **5,2 mol H_2 /mol Ethanol** erhalten. Bei Einsatz der imprägnierten Katalysatoren wurden 4,4 mol H_2 (*10%Co/ZnO (ac) impr* sowie *10%Co/ZnO (si) impr*) bzw. 3,7 mol H_2 (für *10%Co/ZnO (ae) impr*) je mol Ethanol erhalten.

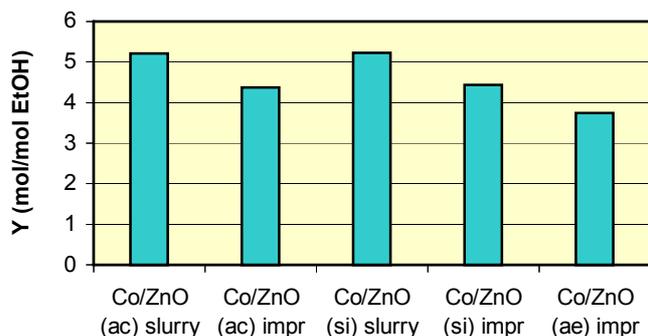


Abbildung 36 Wasserstoffausbeuten für Co/ZnO-Katalysatoren ($T = 600^\circ\text{C}$, $38 \text{ Nml EtOH min}^{-1}$, $S/C = 6,5$)

Für die Abschätzung der benötigten Reinigungsstufen des wasserstoffreichen Brenngases ist die Kohlenmonoxid-Konzentration des wasserstoffreichen Brenngases von Bedeutung. Abb. 37 zeigt die CO-Konzentration des Reformatgases, bezogen auf das feuchte Gas mit überschüssigem Wasser, in vol%. Die **CO-Konzentration** des Reformats betrug bei Verwendung der Katalysatoren *Co/ZnO (si) slurry* sowie *Co/ZnO (ac) slurry* lediglich **1,6** bzw. **1,7 vol%**, während sie an den durch Imprägnierung der Washcoats hergestellten Katalysatoren 2 bis 3 vol% betrug.

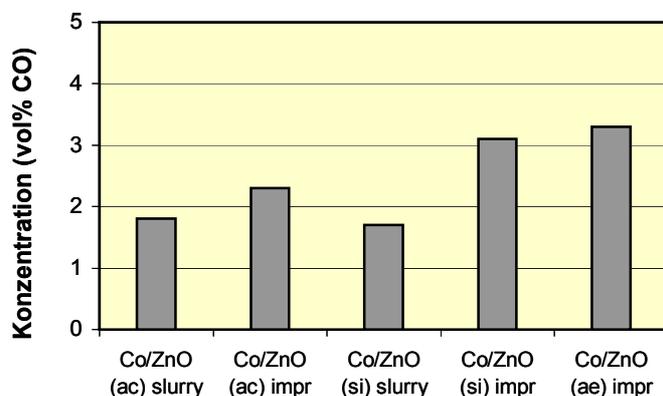


Abbildung 37 CO-Konzentration im Reformatgas für Co/ZnO-Katalysatoren ($T = 600^\circ\text{C}$, $38 \text{ Nml EtOH min}^{-1}$, $S/C = 6,5$)

Die durch das Slurry-Verfahren hergestellte Co/ZnO-Beschichtung auf Basis des ZnO vom Hersteller Acros und des Herstellers Sigma-Aldrich erwiesen sich als die aktivsten Katalysatoren in der Reformierung von Ethanol. Für die folgenden Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Aktivität und Selektivität der Reaktion wurde der Katalysator *10% Co/ZnO (si) slurry* verwendet.

10.5 Einfluss der Betriebsparameter auf die Reformierung am Co/ZnO-Katalysator

Für Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Aktivität und die Selektivität der Reaktion wurden folgende Parameter variiert:

- Fließgeschwindigkeit der Edukte
- Molares Verhältnis Wasser/Ethanol
- Reaktionstemperatur
- Reaktionsdauer

10.5.1 Einfluss der Verweilzeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit wurden Versuche mit Ethanolfließgeschwindigkeiten von 7,7 Nml/min (0,02 ml Liq./min) bis 38 ml/min (0,1 ml Liq./min) durchgeführt. Dies entspricht Verweilzeiten zwischen 2,5 s und 0,5 s. Die Katalysatorbelastungen bezogen auf den Ethanolfluss betragen bei einer Katalysatormasse von 70 mg 6,6 bis 33 $\text{Ndm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$, s. Tabelle 14. Die Ergebnisse sind in Abb. 38 dargestellt.

Tabelle 14 Eduktfluss und Gaszusammensetzung für die Versuche im Mikrostrukturreaktor

Ethanolfluss Liq. (ml/min)	Ethanolfluss Gas (Nml/min)	Ethanolfluss (mol/h)	τ (s)	WHSV ($\text{Ndm}^3 \text{ EtOH h}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$)	Steam/Carbon-Verhältnis S/C
0,02	7,7	0,021	2,5	6,6	6,5
0,04	15	0,041	1,2	13	6,5
0,06	23	0,062	0,83	20	6,5
0,10	38	0,103	0,50	33	6,5

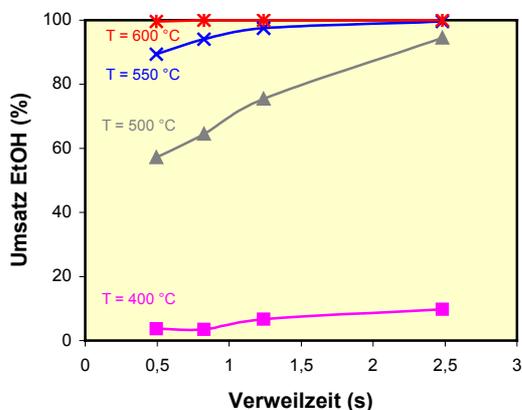


Abbildung 38 Abhängigkeit des Ethanolumsatzes bei verschiedenen Reaktionstemperaturen von der Verweilzeit (Katalysator: 10%Co/ ZnO, S/C = 6,5)

Die Ethanolumsätze stiegen mit zunehmender Verweilzeit. Dies war bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C, wo Umsätze von 50 % < X < 100 % erhalten wurden, am deutlichsten zu erkennen. Hier betrug der Ethanolumsatz bei 0,5 s Verweilzeit (38 Nml/min Ethanolfluss) nur 57 %, während bei einer Verweilzeit von 2,5 s (7,7 Nml/min) 95 % Ethanol umgesetzt wurden. Vollständiger Ethanolumsatz bei 600 °C wurde bei Verweilzeiten ab 0,5 s erhalten.

10.5.2 Einfluss des Mischungsverhältnisses Wasser/Ethanol

Das Wasser/Ethanol-Verhältnis hat grundsätzlich zwei entgegen gesetzte Einflüsse auf die Ethanolreformierung: Ein Überschuss an Wasser verändert die Gleichgewichtslage der Reformierung in der Weise, dass der Ethanolumsatz ansteigt und dadurch die Wasserstoffpro-

duktion erhöht wird. Auch das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion wird mit zunehmendem Wasseranteil auf die Seite des H_2 und CO_2 verschoben. Andererseits steigt durch den zunehmenden Wassergehalt die zu verdampfende Flüssigkeitsmenge und damit sinkt die Energieausbeute des Systems.

Das Mischungsverhältnis wurde im Bereich zwischen 12 vol% und 45 vol% flüssiges Ethanol (Wasser/Kohlenstoff = S/C = 2 - 11) variiert, s. Tab. 15. Das Gemisch mit 12,5 vol% Ethanol (S/C = 11) entspricht den Konzentrationsverhältnissen im Bioethanol. Die Untersuchungen zum Einfluss der Ethanolkonzentration im Eduktgemisch wurden bei gleich bleibendem Ethanolfluss von 38 Nml/min durchgeführt.

Tabelle 15 Ethanol/Wasser-Mischungen für die Ethanolreformierung an Co/ZnO-Katalysatoren

Ethanol		Wasser		S/C
(vol %)	(mol%)	(vol %)	(mol%)	(mol/atom)
44,7	20,0	55,3	80,0	2,0
30,0	11,7	70,0	88,3	3,8
25,0	9,3	75,0	90,7	4,9
20,0	7,2	80,0	92,8	6,5
12,5	4,2	87,5	95,8	11,3

Abbildung 39 zeigt die Abhängigkeit des Ethanolumsatzes am Co/ZnO-Katalysator vom S/C-Verhältnis bei konstantem Ethanolfluss. In Abbildung 40 sind die Selektivitäten bei 600 °C in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis dargestellt.

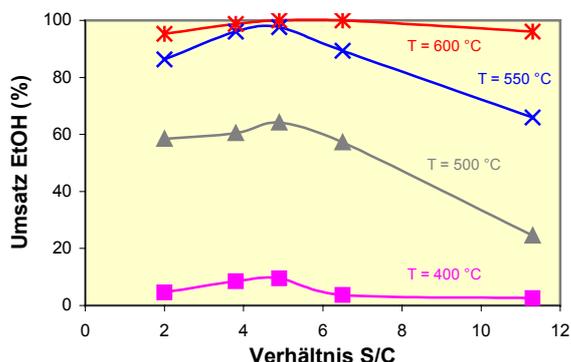


Abbildung 39 Abhängigkeit des Ethanolumsatzes bei verschiedenen Reaktionstemperaturen vom S/C-Verhältnis (Katalysator: 10%Co/ZnO, 38 Nml EtOH min^{-1} , WHSV ca. 30 $Ndm^3 EtOH h^{-1} g_{Kat}^{-1}$)

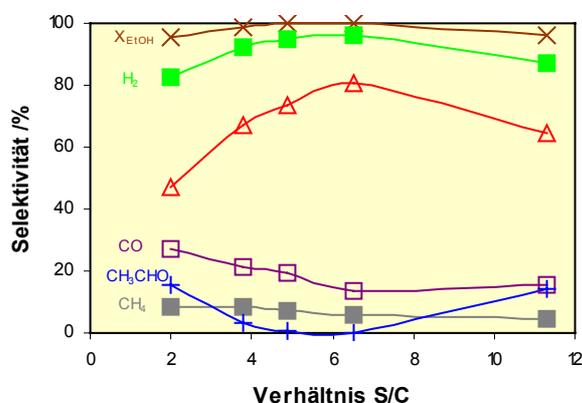


Abbildung 40 Abhängigkeit der Selektivität der Reaktion bei 600 °C ($X = 98-100\%$) vom S/C-Verhältnis (Katalysator: 10%Co/ZnO, 38 Nml EtOH min^{-1} , WHSV ca. 30 $Ndm^3 EtOH h^{-1} g_{Kat}^{-1}$)

Alle verwendeten Wasser-Ethanolgemische (mit 12 - 45 vol % Ethanol) wurden am Co/ZnO-Katalysator bei 600 °C mit **> 98 % Umsatz** reformiert. Der höchste Umsatz wurde bei einem **S/C-Verhältnis um 5** erhalten. Überraschenderweise konnte auch das den Konzentrationsverhältnissen im Rohbioethanol entsprechende Gemisch mit nur 12 vol% Ethanol bei 600 °C nahezu vollständig (96 %) umgesetzt werden. Im Mischungsbereich $4 < S/C < 5$ wurden bereits bei Reaktionstemperaturen ab 550 °C Ethanolumsätzen von **> 95 %** erhalten. Die Umsätze nahmen sowohl bei zu hohem Wasseranteil im Gemisch ($S/C > 5$) als auch bei zu geringem Wasserüberschuss ($S/C < 4$) ab.

Die **Wasserstoff-Selektivität** der Reaktion zeigte ein Maximum im Bereich von **S/C ca. 6**. Bei geringerem Wasseranteil nahm durch die veränderte Gleichgewichtslage der Wassergas-Shiftreaktion die Wasserstoff-Selektivität ab und der CO-Anteil deutlich zu. Auch Acetaldehyd wurde verstärkt gebildet.

10.5.3 Temperaturabhängigkeit

Die Wasserdampfreformierung von Ethanol wurde in einem Temperaturbereich von 350 °C bis 600 °C untersucht. Umsatz und Selektivität sind in Abbildung 41 für einen Ethanolfluss von 38 Nml/min in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt.

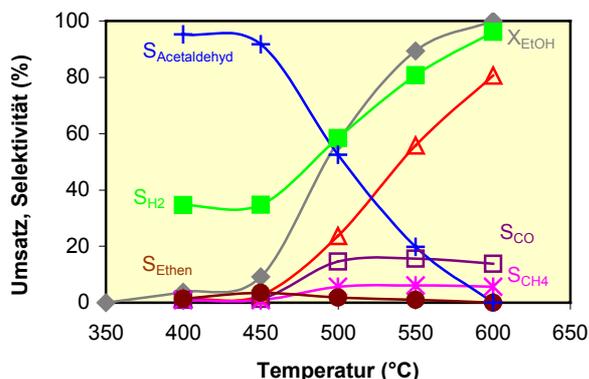


Abbildung 41 Abhängigkeit des Ethanolumsatzes und der Selektivitäten von der Reaktionstemperatur (Katalysator: 10%Co/ZnO, 38 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 30 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

Der Ethanolumsatz betrug am Co/ZnO-Katalysator bei 400 °C nur 2 % und erreichte bei einer Temperatur von 600 °C 100 %. Mit dem Anstieg des Umsatzes bei Temperaturerhöhung veränderte sich die Produktzusammensetzung ganz erheblich. Die **höchste H₂-Selektivität** wurde **bei vollständigem Ethanolumsatz** erreicht.

Die Abbildung 42 zeigt die Abhängigkeit der Selektivität vom Ethanolumsatz. Zu Beginn der Reaktion an Co/ZnO-Katalysatoren überwog die **Dehydrierung des Ethanols zu Acetaldehyd**. Dies wurde bei niedrigen Umsätzen und Reaktionstemperaturen bis 500 °C beobachtet. Erst in weiteren Schritten der Reaktion wurden C₁-Produkte gebildet. Mit zunehmendem Umsatz bei Erhöhung der Reaktionstemperatur stieg der Anteil an **CO**, **CO₂** und **CH₄** im Produktgas an, gleichzeitig sank der Acetaldehyd-Gehalt drastisch. Die Selektivität dieses Zwischenproduktes ging bei kompletten Ethanolumsatz gegen Null. Auch andere Zwischenprodukte wie **Aceton** und **Ethen**, die bei geringen Umsätzen mit Selektivitäten bis zu 2 % gebildet werden können, traten bei vollständigem Ethanolumsatz nicht mehr auf.

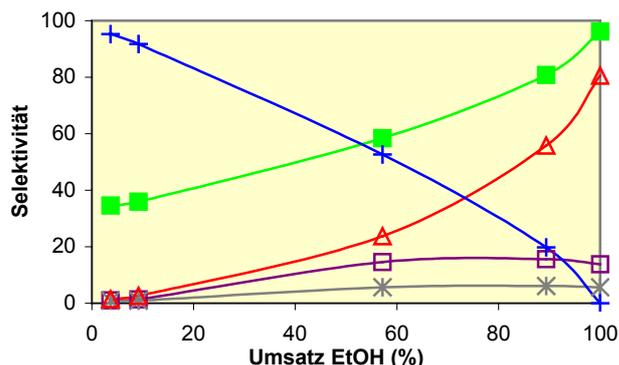


Abbildung 42 Abhängigkeit der Selektivität von Ethanolumsatz (Katalysator: 10%Co/ZnO, 38 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 30 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

10.5.4 Stabilitätsuntersuchungen

Die Langzeitstabilität des 10 wt.% Co/ZnO-Katalysators wurde unter Standardbedingungen bei 600 °C untersucht (Abb. 43). Es zeigte sich eine leichte Desaktivierung des Katalysators. Der Ethanolumsatz nahm von 98 % zu Beginn der Reaktion auf 94 % (TOS = 430 min) ab. Dies entspricht einem **Aktivitätsverlust von ca. 4 %** über eine **Reaktionsdauer von 7 h**. Die Selektivitäten zu Wasserstoff und zu CO₂ wurden nur gering beeinflusst und nahmen von 90 % auf 89 % bzw. von 65 % auf 63 % ab. Die Selektivitäten zu den nicht erwünschten Nebenprodukten stiegen mit Abnahme des Ethanolumsatzes, wie in den Abschnitten zuvor gezeigt, auch hier an: CO von 19 % auf 21 %, CH₄ von 6,8 % auf 7,1 % und Acetaldehyd von 7,6 % auf 8,9 %.

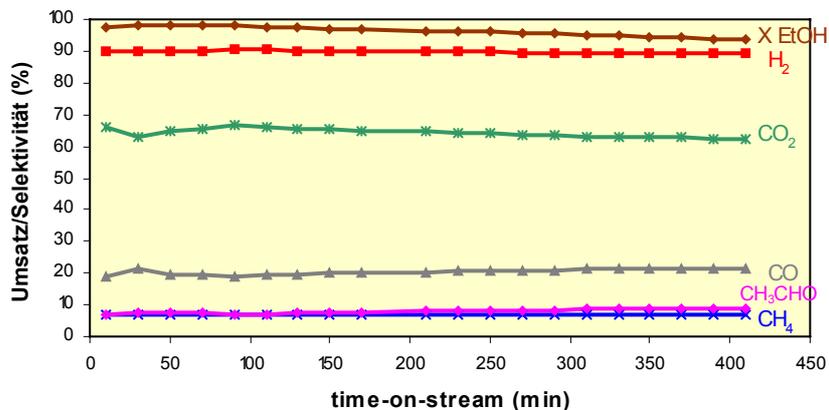


Abbildung 43 Umsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung bei 600 °C an 10%Co/ZnO über 7 h Reaktionsdauer (38 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 33 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

In einem weiteren Versuch wurde die Stabilität mit einem geringeren Ethanolfluss (15 Nml/min) getestet. Die Erhöhung der Verweilzeit soll über einen längeren Reaktionszeitraum vollständigen Ethanolumsatz gewährleisten. Abbildung 44 zeigt den Ethanolumsatz und die Selektivitäten zu Wasserstoff und zu den C-Produkten über eine Reaktionsdauer von 10 h. Ethanol wurde bereits nach 15 min time-on-stream bei 600 °C vollständig umgesetzt. Über die gesamte Reaktionsdauer von ca. 10 h blieb der Ethanolumsatz stabil bei 100%. Die H₂-Selektivität nahm geringfügig ab von 96,4 % auf 95,4 %, die Selektivität zu CO₂ von 79 % auf 76 % nach 10 h. Die Selektivitäten zu CO und zu Methanol stiegen im Reaktionszeitraum geringfügig an. Diese Selektivitätsverschiebung deutet auf eine leichte Desaktivierung hin, die jedoch unter den gewählten Bedingungen nicht zu einem Umsatzverlust führte.

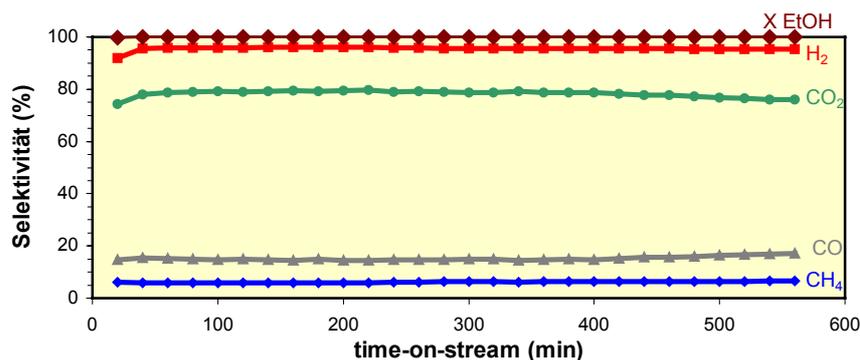


Abbildung 44 Umsatz und Selektivitäten der Ethanolreformierung bei 600 °C an 10%Co/ZnO über 10 h Reaktionsdauer (15 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 13 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

Weiterhin wurde die Regenerierbarkeit des Cu/ZnO-Katalysators untersucht. Der Katalysator wurde nach einer ca. 10-stündigen Versuchsreihe mit Temperaturrampe im Sauerstoffstrom (20 vol% O₂ in He) bei 400 °C oxidiert. Nach Reduktion mit Wasserstoff (10 vol% H₂ in He) wurde der Katalysator erneut getestet. Dieser Zyklus wurde mehrfach wiederholt. Die Aktivität blieb über 4 Zyklen konstant, erst danach wurde eine Desaktivierung festgestellt. Der Katalysator verlor innerhalb von 8 Aufarbeitungszyklen mit insgesamt ca. 80 h Reaktionsdauer 8 % seiner Aktivität.

10.6 Diskussion zur Katalysatorentwicklung (LIKAT)

Der **Co/ZnO-Katalysator** erwies sich, wie bereits in den Vorversuchen im Festbettreaktor gezeigt wurde, auch im mikrostrukturierten Reaktor als das **aktivste und selektivste** aller untersuchten Katalysatorsysteme.

Katalysatorprecursor ist ZnO der Fa. Sigma-Aldrich. Der Katalysator wurde nach der Incipient-Wetness-Methode mit einer Co-Salzlösung hergestellt. Aus dem calcinierten Katalysatormaterial wurde die Suspension gerührt. Als bevorzugte **Präparationsmethode** wurde die Beschichtung der mikrostrukturierten Bleche mit einer fertigen Katalysatorsuspension ausgewählt (**Slurry-Verfahren**). Diese Methode erwies sich im Vergleich zum Imprägnieren von Beschichtungen des Katalysatorträgers mit der Aktivkomponente als vorteilhaft zur Erreichung hoher Umsätze und Selektivitäten.

Tabelle 16 Ergebnisse der Ethanolreformierung am Co/ZnO-Katalysator (10 % Co, ZnO si, sl) bei konstantem S/C-Verhältnis

V _{EtOH} (Nml/min)	τ (s)	S/C (mol/mol)	T (°C)	X _{EtOH} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	Y _{H₂} (mol/mol)
7,7	2,5	6,5	500	95	85	10	67	3,9
7,7	2,5	6,5	550	99	88	18	70	4,5
7,7	2,5	6,5	600	100	96	15	80	5,2
15	1,2	6,5	550	98	90	20	65	4,2
15	1,2	6,5	600	100	96	15	79	5,1
23	0,83	6,5	550	95	88	19	71	4,2
23	0,83	6,5	600	99	94	16	76	4,9
38	0,50	6,5	550	90	81	16	56	3,5
38	0,50	6,5	600	100	96	14	80	5,2

In den Tabellen 16 und 17 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet, unter denen Ethanolumsätze > 90 % erhalten wurden. Es wurden die Verweilzeit τ (bzw. Ethanolfluss) und die Reaktionstemperatur (Tab. 16), bzw. das Verhältnis Steam/Carbon (S/C) und die Reaktionstemperatur (Tab. 17) variiert. Fett hervorgehoben wurden Bedingungen mit 100 % Umsatz.

Tabelle 17 Ergebnisse der Ethanolreformierung am Co/ZnO-Katalysator (10 % Co, ZnO si, sl) bei konstanter Verweilzeit

V_{EtOH} (Nml/min)	τ (s)	S/C (mol/mol)	T (°C)	X_{EtOH} (%)	S_{H_2} (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	Y_{H_2} (mol/mol)
38	0,50	2,0	600	95	83	27	47	3,5
38	0,50	3,8	550	96	86	20	59	4,0
38	0,50	3,8	600	99	92	21	67	4,6
38	0,50	4,9	550	98	87	16	66	4,1
38	0,50	4,9	600	100	95	19	73	5,0
38	0,50	6,5	600	100	96	14	80	5,2
38	0,50	11,3	600	96	87	16	65	4,1

Die höchsten Umsätze wurden erwartungsgemäß bei hoher Verweilzeit sowie hoher Reaktionstemperatur erhalten. Vollständiger Ethanolumsatz wurde am Co/ZnO-Katalysator bei einer Verweilzeit von 2,5 s bereits bei 550 °C erhalten, während bei einer Verweilzeit von 0,5 s Ethanol erst bei 600 °C zu > 95 % umgesetzt wurde. Der Ethanolumsatz und auch die Wasserstoffselektivität haben ein Maximum bei einem **Wasser/Kohlenstoff-Verhältnis von ca. 5**. Jedoch lassen sich auch Wasser-Ethanol-Gemische mit Ethanolkonzentrationen von 13 vol% (entspricht dem Rohbioethanol aus dem Fermentationsprozess) bei 600 °C und 0,5 s Verweilzeit am Co/ZnO-Katalysator vollständig reformieren.

Die höchsten **Wasserstoff-Selektivitäten (> 95 %)** wurden bei vollständigem Ethanolumsatz erhalten. Die Selektivitäten zu CO₂ lagen bei 70 - 80 %, die zu CO bei 14 - 19 %. Restliche kohlenstoffhaltige Produkte waren Methan und in geringerem Maße Acetaldehyd. Die geringsten CO-Selektivitäten ($S = 14 \%$) wurden bei hohem Wasserüberschuss ($S/C = 6,5$) erhalten. Es wurde eine **Wasserstoffausbeute von max. 5,2 mol/mol** eingesetztes Ethanol erhalten.

Der Co/ZnO-Katalysator zeigte eine **ausreichend hohe Stabilität**. Der Ethanolumsatz nahm über eine Reaktionsdauer von ca. 7 h um 4 % von 98% auf 94 % ab. Die Wasserstoff-Selektivität wurde dadurch jedoch nur gering beeinflusst und nahm um 1 % von 90 % auf 89 % ab. Der Katalysator war über 4 Zyklen ohne Aktivitätsverlust regenerierbar.

Die Produktgaszusammensetzung für die Ethanolreformierung am 10 wt.% Co/ZnO-Katalysator ist in Tabelle 18 dargestellt. Die **CO-Konzentration** im feuchten Produktgas betrug unter Standardtestbedingungen **1,6 vol%**. Hauptbestandteil ist nicht umgesetztes Wasser, bedingt durch das hohe Wasser/Kohlenstoff-Verhältnis von 6,5.

Tabelle 18 Produktgaszusammensetzung der Ethanolreformierung im Mikroreaktor (600 °C, 38 Nml EtOH min⁻¹, WHSV = 30 Ndm³ EtOH h⁻¹ g_{Kat}⁻¹, S/C = 6,5)

Katalysator	H ₂ (vol%)	CO ₂ (vol%)	CO (vol%)	CH ₄ (vol%)
10%Co/ZnO	32	9,4	1,6	0,8

Die unter Standardtestbedingungen bei 600 °C erhaltenen CO-Konzentration des wasserstoffreichen Produktgases liegt mit 1,6 vol% deutlich unter den in der Technik erhaltenen Konzentrationen von 10 – 15 vol%. Die im Projekt angestrebte **Einsparung an Nachreinigungsstufen** des Reformatgases vor Einspeisung in die Brennstoffzelle wird damit ermöglicht.

10.7 Leistung der Wasserstofferzeugung

Die Leistung der Wasserstofferzeugung im mikrostrukturierten Reaktor wurde für einen Ethanolfluss von 38 Nml/min berechnet. Durch die Wasserdampfpreformierung können theoretisch pro mol Ethanol 6 mol Wasserstoff erhalten werden. Am Co/ZnO-Katalysator wurden maximal 5,2 mol H₂/mol Ethanol erhalten. Die Berechnung erfolgte nach den Daten in Tabelle 19 unter Berücksichtigung einer Energiedichte für Wasserstoff von 33,3 kWh/kg.

Tabelle 19 Leistung der Wasserstofferzeugung am Co/ZnO-Katalysator (38 Nml/min Ethanol, $Y_{H_2} = 5,2 \text{ mol/mol Ethanol}$)

Durchfluss Ethanol			Wasserstoffproduktion		
(Nml/min)	(NI/h)	(mol/h)	(mol/h)	(g/h)	(W/h)
38,4	0,006	0,103	0,54	1,1	36

Die maximal erhaltenen elektrische Leistung der Wasserstofferzeugung durch Wasserdampfpreformierung von Ethanol im mikrostrukturierten Reaktor beträgt unter Standardbedingungen 36 W/h.

11 Prototypentwicklung für den Reformer (AP 5)

11.1 Wärmeverbundkonzept für den Prototypen

Im Arbeitspaket 5.1 wurde der Gesamtwärmeverbund eines Komplettsystems auf der Basis eines Bioethanol-Reformers berechnet, dass aus wasserstoffhaltigem Reformat in einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle eine elektrische Leistung von 500 W produziert. Die energetische Bilanzierung der Einzelkomponenten wurde unter Anwendung der mikrotechnisch spezifischen thermodynamischen Eckdaten durchgeführt. Für einen energieeffizienten Betrieb der Anlage sind zusätzliche Wärmeüberträger notwendig, um die Abwärme möglichst gering zu halten. Ferner werden Gasreinigungsreaktoren benötigt, um den CO-Gehalt des Reformats so weit abzusenken, dass eine Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle ohne Gefahr einer CO-Vergiftung betrieben werden kann.

Eine detaillierte Auslegung der Einzelkomponenten erfolgt nicht. Die Konstruktion und Auslegung des Bioethanol-Reformers wird im Arbeitspaket 5.3 des Projekts durchgeführt.

11.1.1 Spezifikationen der Anlage

- Systemdruck: atmosphärisch
- Feedzusammensetzung: 44,72 Vol % C₂H₅OH, 55,28 Vol % H₂O (S/C=2,0)
- Gasreinigung des Reformats durch WGS- und CO PrOx-Reaktoren
- Brennstoffzelle: Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle mit 70% Wasserstoff-Ausnutzung und 50% elektrischem Wirkungsgrad (gemäß Angaben des ZSW)
- Verwertung des Anodenabgases und der Reaktionswärmen vom WGS- und CO PrOx-Reaktor
- Betriebstemperatur des Reformers: 600°C bei S/C=2.0
- Anschlüsse: Feed, Luft und Abgasanschluß

11.1.2 Komponenten der Anlage (AP 5.2)

Für den Prototypen werden aus Kostengründen serienmäßig nutzbare Komponenten, die in ihren Abmaßen bereits minimiert sind, vorgeschlagen. Das Komplet-Reformer-System

(Fuelprocessor) zur Wasserstoffproduktion aus Bioethanol besteht aus den folgenden tabellarisch aufgeführten Komponenten:

- Miniaturisierter und integrierter Verdampfer / Wärmetauscher (EVA/EVA-HX) zur Verdampfung von Bioethanol-Wasser-Gemisch unter Verwendung der Wärme des Abgasstromes vom Wärmetauscher Reformerbrenner (HX-RB).
- Integrierter Reformierreaktor zur Bioethanol-Wasserdampfreformierung gekoppelt mit einem katalytischen Brenner für ein Gemisch aus Anodenabgas und Bioethanol-Wasser (STR/BURN).
- Integrierter WGS-Reaktor / Wärmetauscher (WGS/WGS-HX) zur Umsetzung des beim Reformierprozess entstehenden Kohlenmonoxids bis auf Restwerte im Bereich unter einem Prozent.
- Integrierter PrOx-Reaktor zur CO-Feinreinigung des Reformats auf Restwerte um 10 ppm gekoppelt mit einem Verdampfer zur Verdampfung von Bioethanol-Wasser-Gemisch (PrOx/PrOx-EVA).
- Hochtemperatur-Wärmetauscher (HX-RB) für die Vorheizung des Reformierbrennerfeeds mit den heißen Abgasen des Brenners.
- Hochtemperatur-Wärmetauscher (HX-2) für die Abkühlung der Produktgase des Reformierreaktors mit dem Kathodenabgas der Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle.
- Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (LT-PEM-FC) zur Produktion von elektrischer Energie aus dem wasserstoffhaltigen Reformat des Reformierreaktors (in Verantwortung des ZSW).

11.1.3 Verschaltung der Einzelkomponenten zur Anlage (AP 5.1)

Die folgende Abbildung 45 zeigt die Verschaltung der Einzelkomponenten zur Anlage für die Gewinnung von Wasserstoff aus Bioethanol. Die Vernetzung der Komponenten wurde so gestaltet, dass möglichst alle Wärmeströme effizient genutzt werden können.

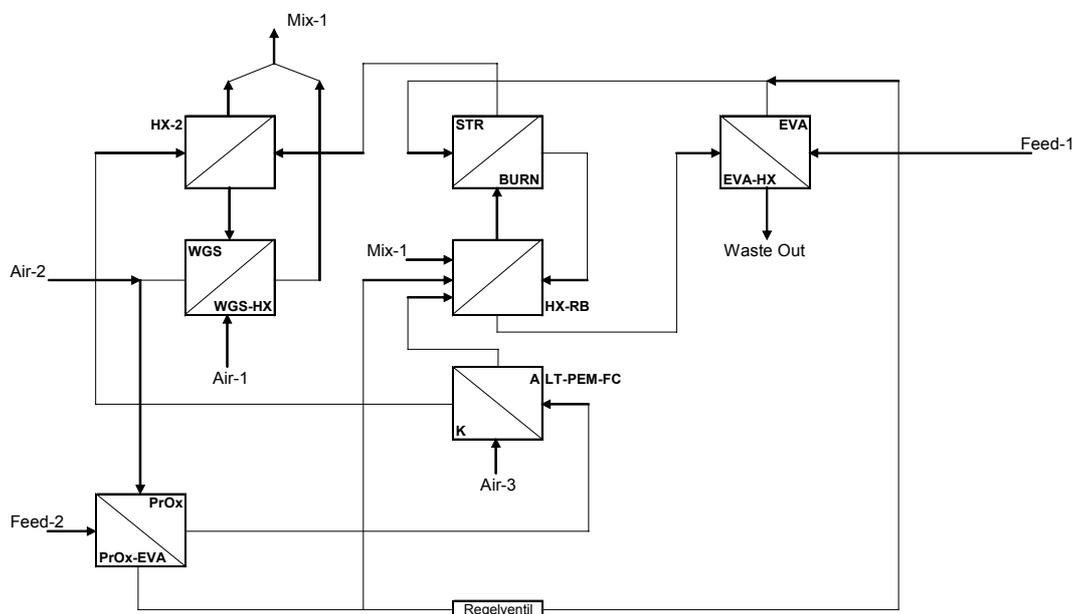


Abbildung 45 Fließbild des Bioethanol-Fuelprocessors im Normal-Betrieb.

Flüssiges Bioethanol-Wasser-Gemisch wird im EVA/EVA-HX und dem PrOx-EVA in den gasförmigen Zustand überführt und dem Reformierreaktor zugeleitet. Die Energie für die Verdampfung wird dem Abgasstrom des HX-RB entnommen beziehungsweise durch die Selektivoxidation von Kohlenmonoxid produziert. Im Reformierreaktor erfolgt die Wasserdampfreformierung von Bioethanol bei 600°C und einem S/C=2,0. Das Reformierfeed rea-

giert dabei zu 46,2 Vol % Wasserstoff, 29,4 Vol % Wasserdampf, 12,2 Vol % Kohlendioxid, 7,3 Vol % Kohlenmonoxid und 4,9 Vol % Methan. Die Energie für die endotherme Reformierungsreaktion wird in dem angekoppelten Brenner aus der Totaloxidation eines Anodenabgas-Bioethanol-Wasser Gemisches gewonnen.

Im weiteren Weg der Reformatgewinnung erfolgt die Gasreinigung durch einen WGS- und einen PrOx-Reaktor bis auf Werte um 10 ppm Kohlenmonoxid. Der WGS-Reaktor wird dabei im Gegenstrom mit Luft gekühlt, wobei sich ein abfallendes Temperaturprofil einstellt und ein CO-Umsatz von 93,1% erzielt wird. Der PrOx-Reaktor wird mit einem O/CO-Verhältnis von 3,0 betrieben. Mit einer Flussrate von 5,89 mmol Wasserstoff pro Sekunde wird in der Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle bei 80°C eine elektrische Leistung von 500 W gewonnen. Das Kathodenabgas der Brennstoffzelle, das aus mit Sauerstoff angereicherter Luft und Wasserdampf besteht, wird mit der Kühlluft des WGS-Reaktors gemischt (Mix-1) und im Reformerbrenner zur Totaloxidation des Brennerfeeds benutzt. Das in Abbildung 45 schematisch dargestellte Regelventil verteilt das im PrOx-EVA produzierte gasförmige Bioethanol-Wasser-Gemisch auf den Reformer und den Reformerbrenner. Das Ventil wird direkt mit der Reformerbrenner-Temperatur geregelt.

Die folgende Tabelle 20 gibt einen Überblick über die Stoffströme und Stoffzusammensetzungen auf dem Weg der Reformatgewinnung und Gasreinigung.

Tabelle 20 Stoffströme und –zusammensetzungen auf der Reformatseite der Anlage

	Einheit	C ₂ H ₅ OH	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	Summe
Reformer Feed-Gase									
Molenstrom	mmol/s	1,31	0,00	5,26	0,00	0,00	0,00	0,00	6,57
Massenstrom	g/s	0,06	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
Volumen-Flussrate	NL/min	1,77	0,00	7,07	0,00	0,00	0,00	0,00	8,84
Massen Anteil	Wt %	39,00	0,00	61,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
Volumen Anteil	Vol %	20,00	0,00	80,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
Reformer Produkt-Gase									
Molenstrom	mmol/s	0,00	0,56	3,33	5,24	1,38	0,83	0,00	11,34
Massenstrom	g/s	0,00	0,01	0,06	0,01	0,06	0,02	0,00	0,16
Volumen-Flussrate	NL/min	0,00	0,75	4,48	7,04	1,86	1,11	0,00	15,25
Massen Anteil	Wt %	0,00	5,49	36,69	6,45	37,19	14,18	0,00	100,00
Volumen Anteil	Vol %	0,00	4,94	29,39	46,18	12,19	7,31	0,00	100,00
WGS Produkt-Gase									
Molenstrom	mmol/s	0,00	0,56	2,56	6,01	2,15	0,06	0,00	11,34
Massenstrom	g/s	0,00	0,01	0,05	0,01	0,09	0,00	0,00	0,16
Volumen-Flussrate	NL/min	0,00	0,75	3,44	8,08	2,90	0,08	0,00	15,25
Massen Anteil	Wt %	0,00	5,49	28,19	7,40	57,94	0,98	0,00	100,00
Volumen Anteil	Vol %	0,00	4,94	22,58	52,98	19,00	0,50	0,00	100,00
CO-PrOx Produkt-Gase									
Molenstrom	mmol/s	0,00	0,56	2,68	5,89	2,21	0,00	0,32	11,66
Massenstrom	g/s	0,00	0,01	0,05	0,01	0,10	0,00	0,01	0,18
Volumen-Flussrate	NL/min	0,00	0,75	3,60	7,93	2,97	0,00	0,43	15,69
Massen Anteil	Wt %	0,00	5,12	27,48	6,77	55,48	0,00	5,14	100,00
Volumen Anteil	Vol %	0,00	4,80	22,94	50,54	18,96	0,00	2,76	100,00

Der einzige Stoffstrom, der die Anlage als Abgas verlässt, besteht aus 7,4 Vol % Kohlendioxid, 27,9 Vol % Wasserdampf, 58,1 Vol % Stickstoff, 5,2 Vol % Sauerstoff und 1,5 Vol % Methan bei einer Temperatur von ungefähr 62 °C. Der Methan-Gehalt des Abgases erklärt sich aus der Tatsache, dass dieses bei der Temperatur des Reformerbrenners katalytisch nicht vollständig umgesetzt werden wird, was aber unkritisch ist, da der Methan-Gehalt unterhalb der Explosionsgrenze liegt.

Um die Anlage aus dem kalten Zustand heraus starten zu können, müssen alle Komponenten bis auf die Brennstoffzelle vorgeheizt werden. Für den Betriebszustand „Startup“ wird deshalb ein separater Startup-Brenner eingebaut, der entweder mit Wasserstoff aus einer Druckgasflasche oder bei der Möglichkeit zur elektrischen Vorheizung auch mit dem Bioethanol-Wasser-Gemisch betrieben wird. Die folgende Abbildung 46 zeigt den Bioethanol-Fuelprocessor im Startup-Betrieb, wobei die dicken roten Pfeile den Fluss des Startup-Gases durch die Komponenten symbolisieren.

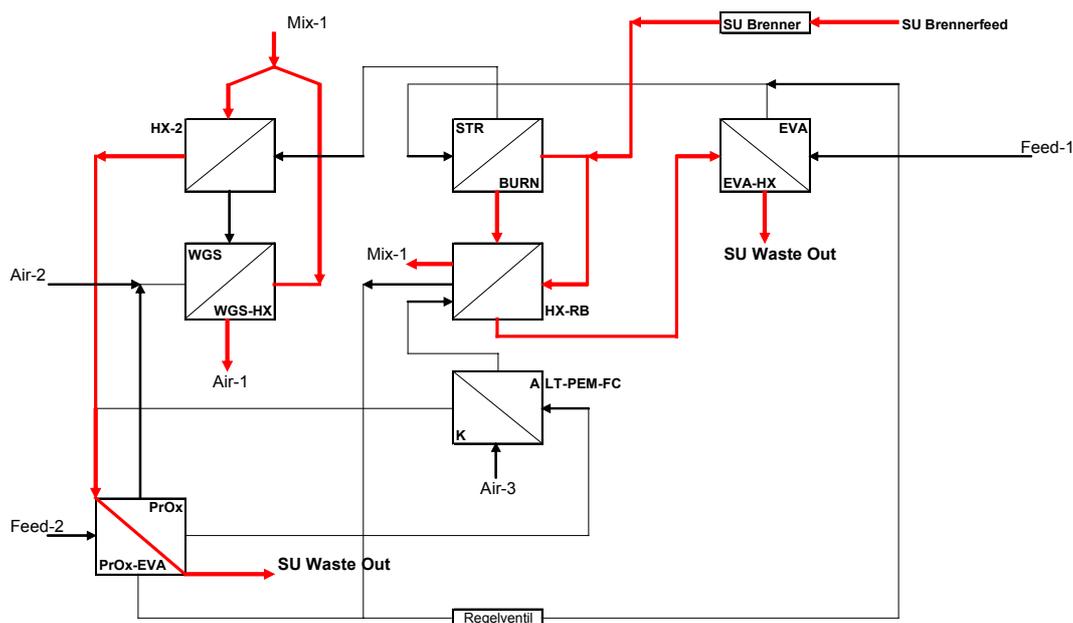


Abbildung 46 Fließbild des Bioethanol-Fuelprocessors im Startup-Betrieb.

11.2 Konstruktion des Prototyps (AP 5.3)

Während der Aktivitätsuntersuchungen am LIKAT und am IMM stellte sich das Co/ZnO-Katalysatorsystem als das für die Wasserdampfreformierung von Ethanol am besten geeignete heraus. Im Gegensatz zu dem mikrostrukturierten Testreaktor wird in einem energieeffizienten Komplettsystem der Bioethanol-Reformer nicht elektrisch, sondern chemisch durch einen katalytischen Brenner mit Energie versorgt, in dem das Anodenabgas verbrannt wird. Die thermische Kopplung von Reformer und Brenner erfolgt in Plattenwärmetauscher-Technik und ist in Abbildung 47 schematisch dargestellt.

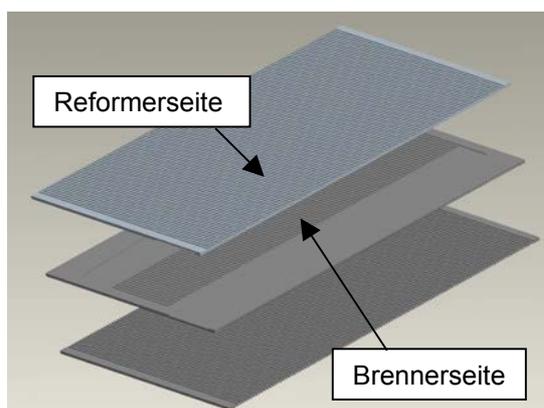


Abbildung 47 Thermische Kopplung von Reformer und Brenner im Reformer-Prototyp.

Durch die katalytische Heizung des Reaktors stellt sich eine andere Temperatur-Verteilung als im elektrisch geheizten Testreaktor ein, was Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Reformats haben kann. Um das Co/ZnO-Katalysatorsystem unter Betriebsbedingungen testen zu können, wie sie auch in einem Komplettsystem vorliegen, wurde im Rahmen des Arbeitspakets 5.3 ein mikrostrukturierter Reformer entwickelt und konstruiert, der in Plattenwärmetauschertechnik mit einem katalytischen Brenner gekoppelt ist und genügend Wasserstoff produziert, um in einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle eine elektrische Leistung von 500 W gewinnen zu können.

Basierend auf den Auslegungsrechnungen am IMM wurde ein Bioethanol-Reformer konstruiert, der einen niedrigen Druckverlust besitzt und gut gleichverteilt ist. In die Mikrokanäle wurde genügend Katalysator zur Erzeugung der elektrischen Leistung von 500 W beschichtet. Für den Startup-Vorgang wurde eine elektrische Heizung in Form von Heizpatronen integriert.

Zur Erarbeitung der Konstruktionszeichnungen wird die 3D-Konstruktions-Software ProEngineer eingesetzt. Die folgende Abbildung 48 zeigt den Prototyp des Bioethanol-Reformers als virtuelles Modell.

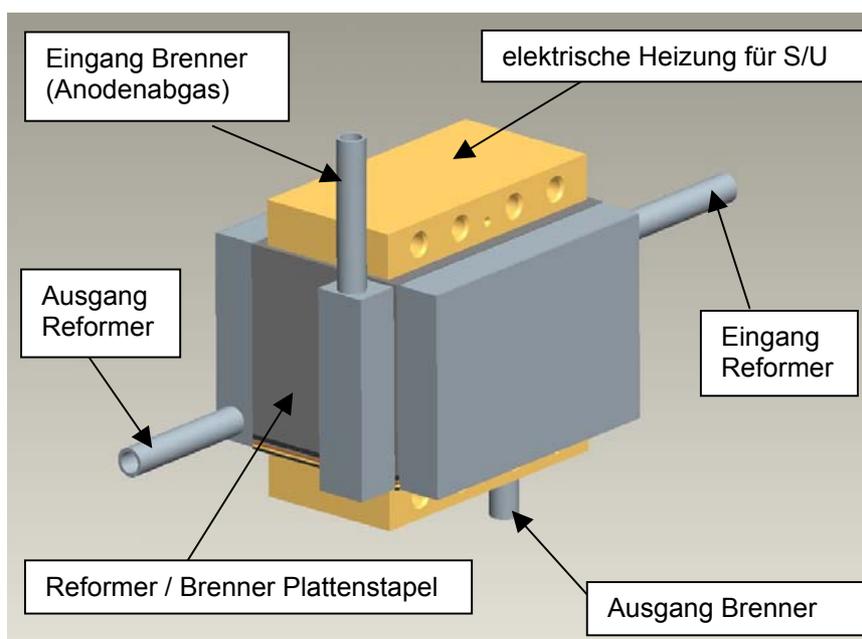


Abbildung 48 Modell des Prototyps des Bioethanol-Reformers.

Die wärme- und reaktionstechnische Auslegung des Bioethanol-Reformers ergibt einen Plattenstapel, der aus 50 Edelstahlfolien auf der Reformer- und 25 Edelstahlfolien auf der Brennerseite in Gleichstromanordnung besteht. Insgesamt befinden sich auf jedem Reformer- und Brenner-Plättchen 100 Kanäle mit einem abgerundeten Querschnittsprofil. Die Mikrokanäle weisen auf beiden Seiten eine Breite von 600 μm auf, wobei diese auf der Reformerseite 600 μm tief und 60 mm lang beziehungsweise auf der Brennerseite 250 μm tief und 20 mm lang sind.

Die gelb eingefärbten Heizbacken dienen zum Vorheizen des Reaktors mit insgesamt acht elektrischen Heizpatronen zu je 100 W Leistung. Die Gasanschlüsse sind als 3/8"-Edelstahlkapillaren ausgeführt. Zur internen Temperaturmessung können bis zu 24 Thermoelemente direkt in den Plattenstapel eingebracht werden. Die maximale Betriebstemperatur beträgt ungefähr 600°C.

11.3 Fertigung des Prototyps mit Beschichtungen (AP 5.4, AP 5.5)

Der Plattenstapel des Bioethanol-Reformers besteht aus Edelstahlfolien mit mikrostrukturierten Reaktionskanälen und drei Temperatur-Messplatten. Die Mikrokanalstrukturen wurden bei einem externen Dienstleistungsunternehmen durch einen nasschemischen Ätzprozess aus den Edelstahlfolien herausgearbeitet.

Die Beschichtung der 50 benötigten strukturierten Edelstahlfolien für den Reformer mit dem Co/ZnO-Katalysatorsystem erfolgte am LIKAT durch manuelles Auftragen der fertigen Kata-

lysatorsuspension auf das mikrostrukturierte Blech (Abb. 49). Der Katalysator wurde am LIKAT durch die Incipient-Wetness-Methode hergestellt, wie zuvor im Kap. 9.1 angeführt.

Im Anschluss daran wurden die Platten am IMM mit einem kommerziellen Pt/Al₂O₃-Brennerkatalysator versehen. Der dafür angewendete Prozess entspricht dabei dem Prozess B der Abbildung 14 des vorliegenden Berichts. Der genaue Prozessablauf und die verwendeten Chemikalien sind im Kapitel 9.1 des vorliegenden Berichts detailliert beschrieben.

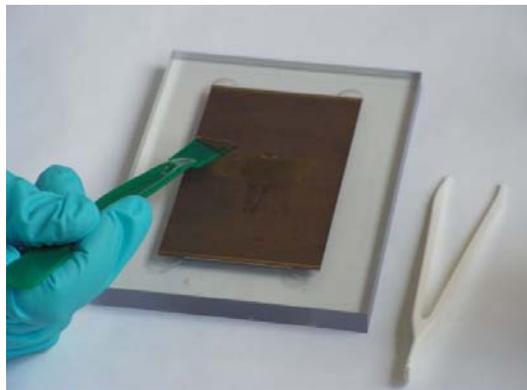


Abbildung 49 Auftragen der Katalysatorsuspension auf die mikrostrukturierte Reformerplatte des Prototypen

Um aus den mikrostrukturierten und beschichteten Edelstahlfolien einen gasdichten Plattenstapel herzustellen, werden diese brenner- und reformerseitig alternierend übereinander gestapelt und in einer Montagevorrichtung zusammengepresst. Der auf diese Art und Weise fixierte Plattenstapel wird mit einem Nd:YAG-Laser der Fa. Rofin (Typ Starweld Universal) über Umfang verschweißt. Die Abbildung 50 zeigt einen ähnlichen Plattenstapel, der in einer Montagevorrichtung fixiert ist und sich im Schweißlaser befindet.

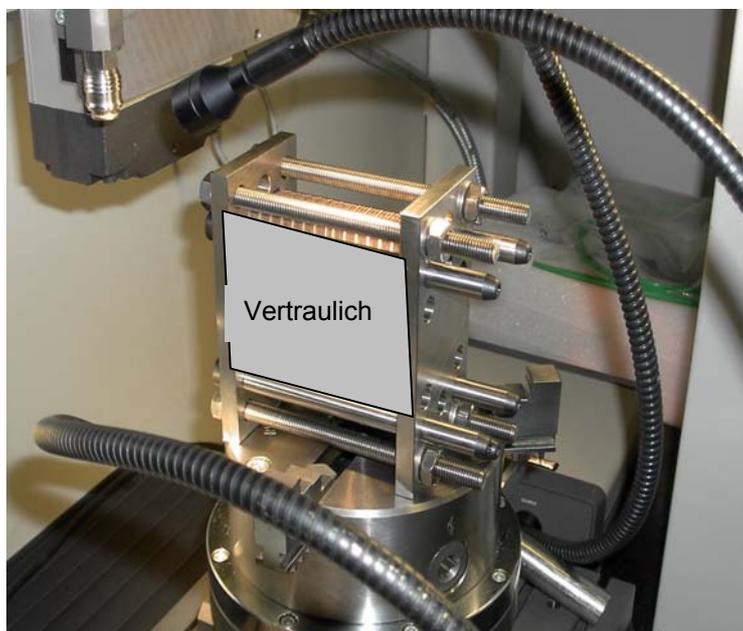


Abbildung 50 In eine Montagevorrichtung eingebauter Plattenstapel im Schweißlaser.

Die Gasverteiler, Edelstahlkapillaren und Heizbacken für die elektrische Vorheizung des Reaktors werden in Einzelteilen gefertigt und unter Verwendung von Zusatzmaterial durch einen Nd:YAG-Laser der Fa. Rofin (Typ Tool Integral) mit dem Plattenstapel verschweißt. Den komplett gefertigten Bioethanol-Reformer zeigt die Abbildung 51.

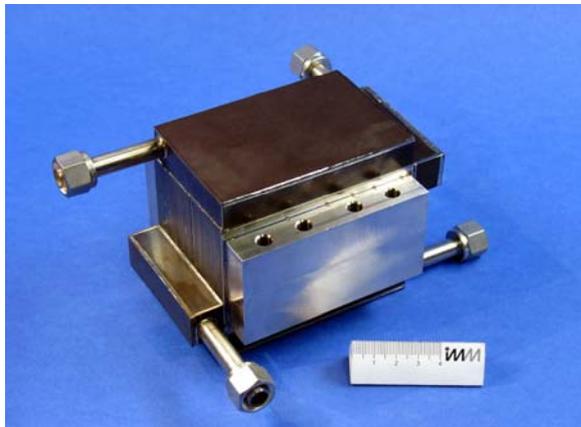


Abbildung 51 Mikrostrukturierter Bioethanol-Reformer.

Zum Ende der Fertigungsschritte wurde der Prototyp für die Dichtigkeitsprüfung mit einem Druck von zwei bar beaufschlagt. Nach Abschluss der Fertigung des Reaktors wird dieser nach erfolgreichem Abschluss der Dichtigkeitsprüfung in einen Versuchsstand des IMM eingebaut. Der **Meilenstein 3** (Vorliegen des Reformerprototyps im 15. Projektmonat) ist damit erreicht.

11.4 Funktionstest am Prototypen (AP 5.6)

11.4.1 Messaufbau und Parametereinstellungen

Der Funktionstest am Prototyp wird an einem Versuchsstand des IMM durchgeführt, der speziell für den Test von Reformern und Reformersystem im Leistungsbereich bis 1000 W ausgelegt ist. Die Dosierung der Gase für den Reduktionsschritt und den angekoppelten katalytischen Brenner sowie der Flüssigkeiten erfolgt durch thermische Massendurchflussregler. Die Verdampfung wird durch einen konventionellen Laborverdampfer der Fa. IAS erreicht. Vor Versuchsbeginn wird die korrekte Feedzusammensetzung durch Messungen im Bypass um den Reaktor verifiziert. Die Analytik erfolgt schließlich mittels on-line Gaschromatographen. Hierbei handelt es sich um ein dreikanaliges Gerät der Firma THERMO ELECTRON, das in zwei WLD-Kanälen alle Permanentgase und Wasser detektieren kann und in einem dritten FID-Kanal die Analyse von Kohlendioxid, Methan und Kohlenmonoxid im unteren ppm-Bereich gestattet. Die Temperaturen im Inneren des Plattenstapels werden insgesamt über sieben Typ K-Thermoelemente gemessen und über ein Echtzeit-Datenerfassungssystem aufgezeichnet.

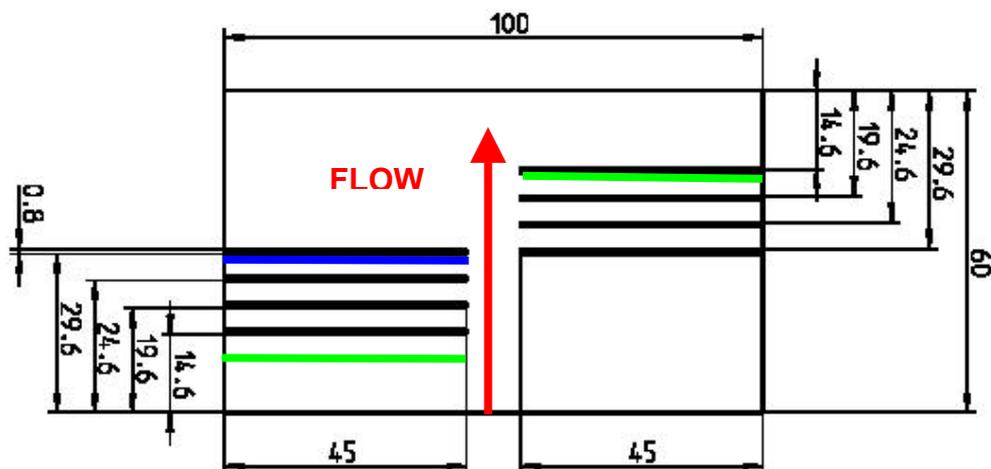


Abbildung 52 Temperatur-Messplatte des Bioethanol-Reformers (die grün markierten Kanäle sind mit einem Thermoelement bestückt und dienen der Temperaturmessung).

Die Abbildung 52 zeigt eine bemaßte Zeichnung einer Temperatur-Messplatte, über die die Thermoelemente in den Plattenstapel eingeführt werden. Über der Höhe des Plattenstapels befinden sich gleichmäßig verteilt insgesamt drei solcher Temperatur-Messplatten. Sechs Thermoelemente befinden sich 45 mm tief in den Thermoelement-Führungskanälen und ein weiterer Sensor 15 mm tief unter der Oberfläche, um auch eine Temperatur weiter außen im Plattenstapel erfassen zu können (blau markierter Kanal auf der Abbildung 52). Neben den Temperaturen im Plattenstapel werden sechs Prozessgastemperaturen sowie der Systemdruck der Anlage über das Echtzeit-Datenerfassungssystem (Tab. 21) aufgezeichnet.

Tabelle 21 Prozessgastemperatur und -druck-Messstellen zum Funktionstest.

Messstelle #	Größe	Art der Messstelle	Bezeichnung	Anordnung
1	Temperatur	Prozessgas	Ref Out(°C)	Im Reformat Ausgang
2	Temperatur	Prozessgas	Ref Out Valve(°C)	Im Reformat Ausgang vor einem Bypass-Ventil
3	Temperatur	Prozessgas	GH Feef Out(°C)	Im Brennerfeed nach einem Gaserhitzer (nicht in Benutzung)
4	Temperatur	Prozessgas	Burn Out(°C)	Im Brenner Ausgang
5	Temperatur	Prozessgas	AFB In(°C)	Im Brenner Eingang
6	Temperatur	Prozessgas	E/St(°C)	Im Reformfeed Eingang
7	Druck	Prozessgas	pSys(barÜ)	Hinter dem Reformat Ausgang

Vor der ersten Inbetriebnahme und bei Auftreten von nennenswerten Ethylen-Mengen im Reformat wird der Co/ZnO-Katalysator auf der Reformersseite des Reaktors unter den folgenden Bedingungen reduziert:

- Reaktortemperatur: 500 – 550°C
- Feedzusammensetzung: 75 Vol % Wasserstoff, Rest Stickstoff
- Gesamt-Flussrate: 2 NL/min
- Dauer: 1 h

Im Rahmen der Funktionstests werden folgende Betriebszustände (Tab. 22) eingestellt und abgewartet, bis sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befindet. Zur Bewertung der Funktionsfähigkeit des Bioethanol-Reformers wird die Reformat-Zusammensetzung und die Temperaturverteilung herangezogen.

Tabelle 22 Mess-Programm am Prototyp des Bioethanol-Reformers.

Einstellung	S/C [-]	Last [%]	T _{in} Min...Max [°C]
1	2,0	50	584 ... 605
2	2,0	50	604 ... 626
3	2,0	50	564 ... 585
4	2,0	25	577 ... 600
5	2,0	50	577 ... 600
6	2,0	75	577 ... 600
7	6,5	43	595 ... 620
8	3,0	25	579 ... 603
9	3,0	50	579 ... 603
10	3,0	75	579 ... 603

Für jede Einstellung in Tabelle 22 wird der Reaktor mit der elektrischen Vorheizung bis auf ungefähr 450°C aufgeheizt und danach mit dem katalytischen Brenner bis auf die Starttemperatur des Reformerkatalysators gebracht. Im Katalytbrenner wird ein synthetisches Anodenabgas mit den folgenden Spezifikationen verbrannt:

- Luftüberschuss: 2.0
- Adiabatische Temperaturerhöhung: ca. 900 K
- Gaszusammensetzung:

H ₂	13.2 Vol %
O ₂	13.2 Vol %
N ₂	49.8 Vol %
CO ₂	23.8 Vol %
- Energieerzeugung bei 100% Last: ca. 420 W

Aus Sicherheitsgründen werden diese Spezifikationen für alle Einstellungen beibehalten und nur die gesamte Flussrate des synthetischen Anodenabgases herauf- oder heruntergesetzt. Nach Einstellen der Flussrate auf der Reformerseite des Reaktors gemäß der Tabelle 22 wird der Katalytbrenner derart nachgeregelt, dass sich im Plattenstapel der in Tabelle 22 angegebene Temperaturbereich einstellt und während der Messdauer des Gaschromatographen konstant bleibt.

11.4.2 Temperaturverteilung im Prototyp

Im Abschnitt 10.5 wurde gezeigt, dass der Ethanol-Umsatz stark von der Reaktortemperatur abhängt. Maximale Wasserstoffselektivität wurde bei vollständigem Ethanolumsatz erhalten. Daher ist die Temperaturverteilung im Plattenstapel von entscheidender Bedeutung für die Reformatzusammensetzung. Von einem nahezu isothermen Verhalten, wie es im Testreaktor vorliegt, kann beim endgültigen Prototyp nicht mehr ausgegangen werden. In den Abbildungen 53 bis 58 sind die Temperaturprofile des Bioethanol-Reformers für die Einstellungen gemäß Tabelle 22 dargestellt.

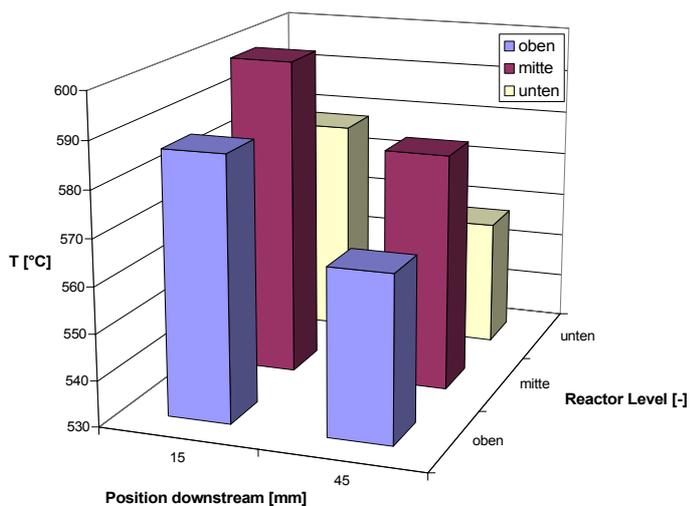


Abbildung 53 Temperaturprofil in Einstellung 4 ($S/C = 2.0$ und 25 % Last)

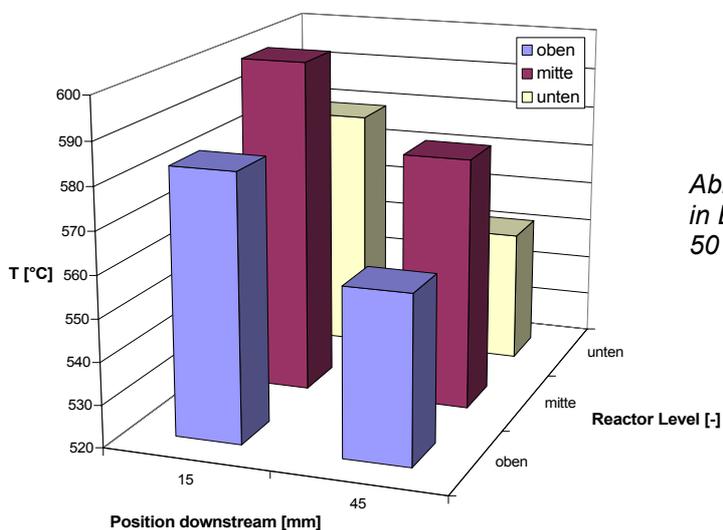


Abbildung 54 Temperaturprofil in Einstellung 5 ($S/C = 2.0$ und 50 % Last)

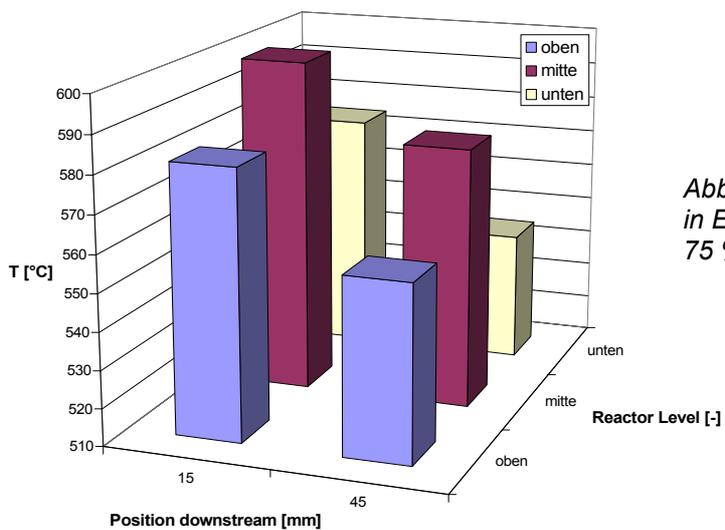


Abbildung 55 Temperaturprofil in Einstellung 6 ($S/C = 2.0$ und 75 % Last)

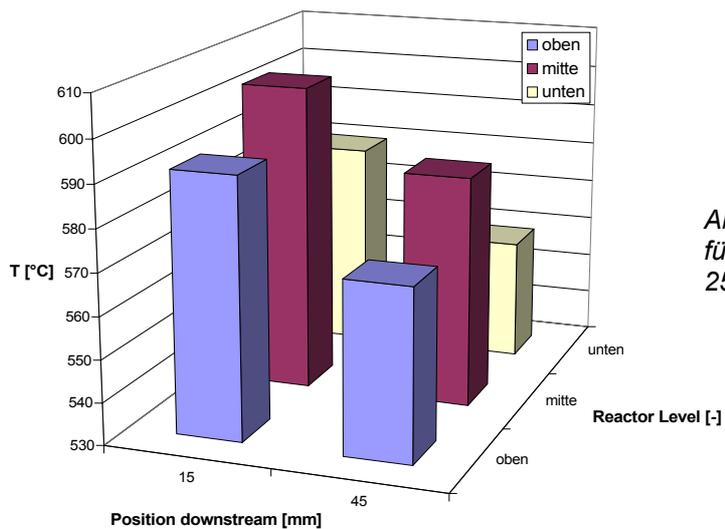


Abbildung 56 Temperaturprofil für Einstellung 8 (S/C = 3.0 und 25 % Last)

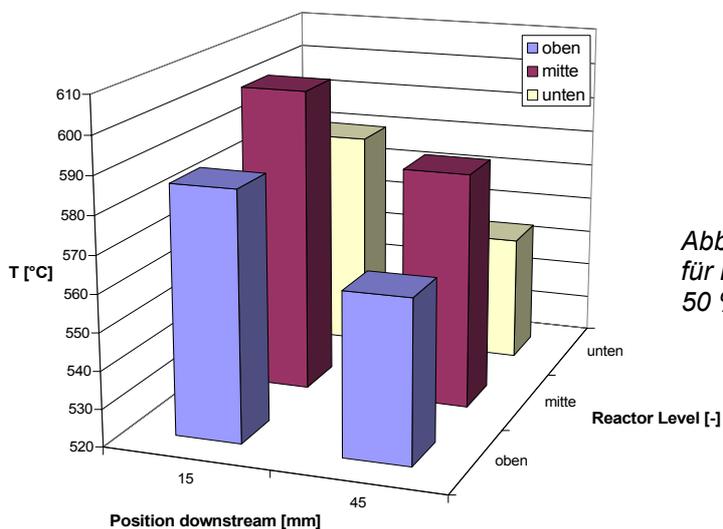


Abbildung 57 Temperaturprofil für Einstellung 9 (S/C = 3.0 und 50 % Last)

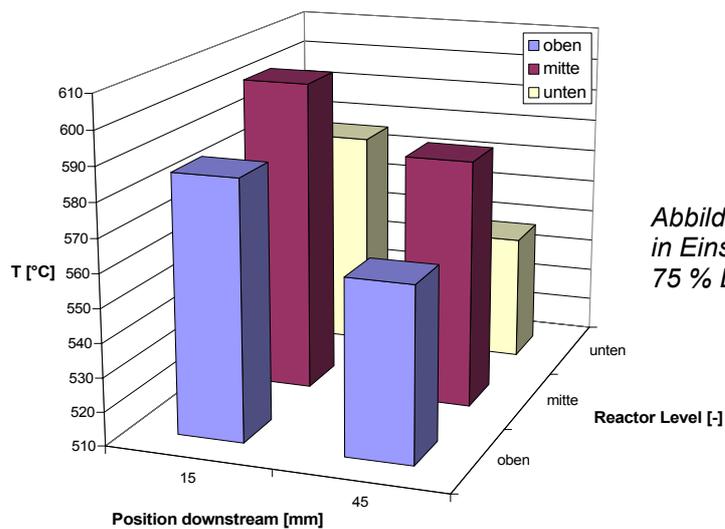


Abbildung 58 Temperaturprofil in Einstellung 10 (S/C = 3.0 und 75 % Last)

11.4.3 Ethanolumsatz und Selektivität im Prototyp

Die Abbildungen 59 bis 61 zeigen Reformatzusammensetzungen, die sich aufgrund der Temperaturverteilung im Reaktor einstellen. Die Gaszusammensetzung bei $S/C = 6.5$ wurde bei 43% Reformer-Last gemessen, um die mit dem Testreaktor am LIKAT im September 2006 gewonnenen Messwerte mit denen des Bioethanol-Reformer-Prototyps vergleichen zu können.

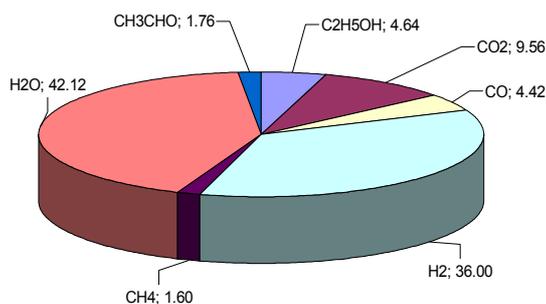


Abbildung 59 Reformatzusammensetzung bei $S/C = 2.0$ und 50 % Last.

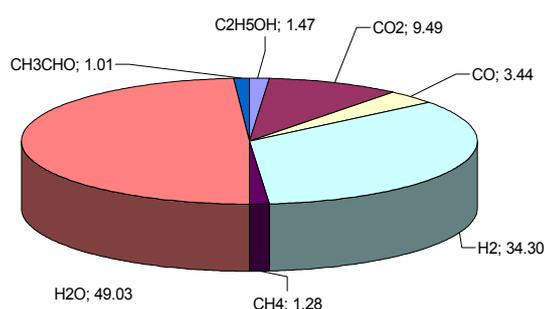


Abbildung 60 Reformatzusammensetzung bei $S/C = 3.0$ und 50 % Last.

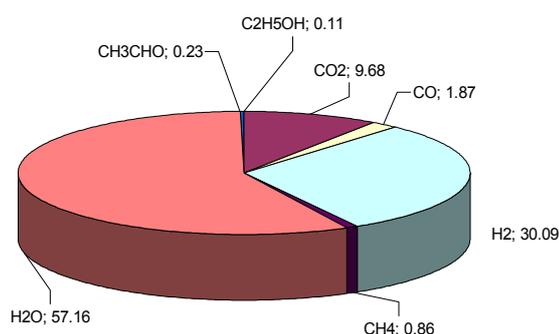


Abbildung 61 Reformatzusammensetzung bei $S/C=6.5$ und 43% Last.

In den Abbildungen 62 bis 64 werden die Selektivitäten in Abhängigkeit von der Last und der Temperatur dargestellt, die sich in den Einstellungen gemäß Tabelle 21 ergeben haben.

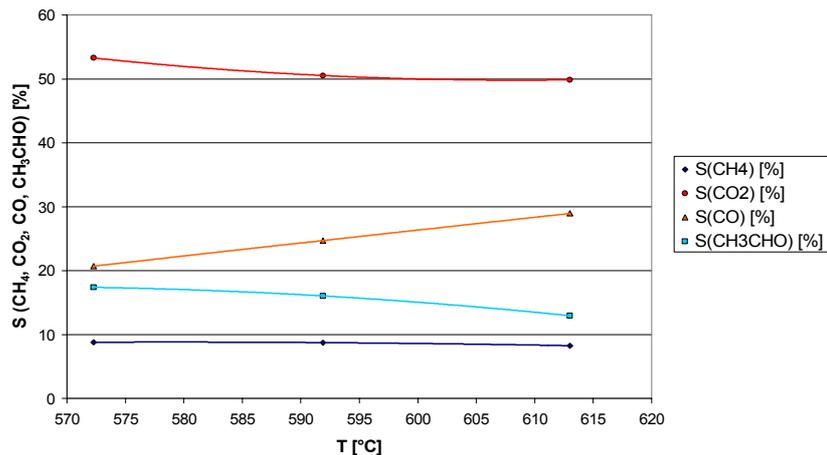


Abbildung 62 Selektivität in Abhängigkeit von der eingangsseitigen Reaktionstemperatur bei $S/C=2.0$ und 50% Last.

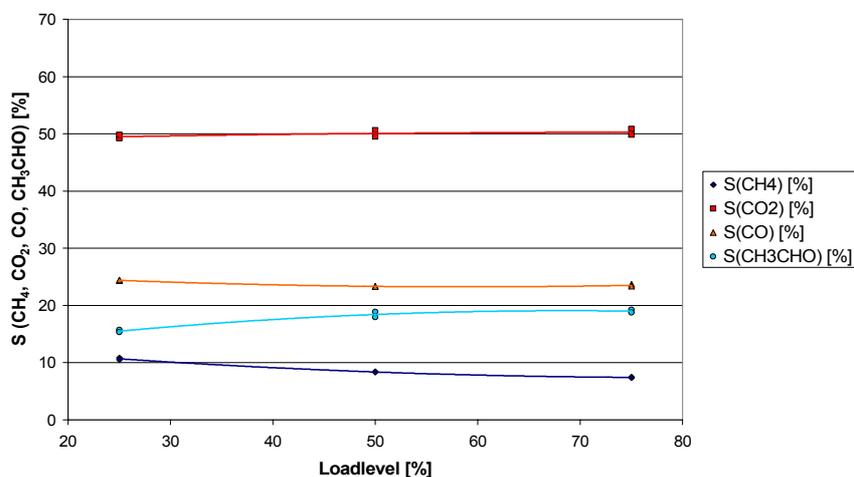


Abbildung 63 Selektivität in Abhängigkeit von der Reformerlast bei $S/C=2.0$ und einem eingangsseitigen Temperaturbereich von 577 – 600°C.

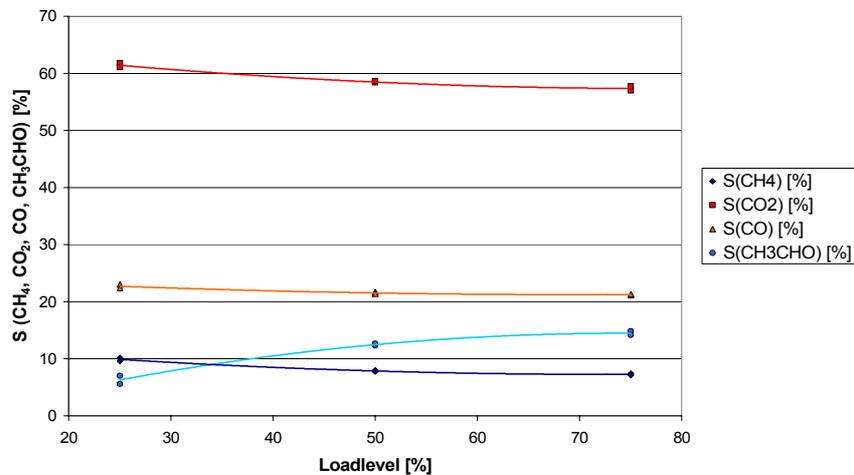


Abbildung 64 Selektivität in Abhängigkeit von der Reformerlast bei $S/C=3.0$ und einem eingangsseitigen Temperaturbereich von 579 – 603°C.

Während der Funktionstests am Prototyp konnte selbst bei einem $S/C = 6.5$ und einem eingangsseitigen Temperaturbereich von $595 - 620^\circ\text{C}$ kein vollständiger Ethanol-Umsatz erzielt werden. Die folgenden Abbildungen 65 und 66 zeigen den gaschromatographisch ermittelten Ethanol-Umsatz in Abhängigkeit von dem Mittelwert der eingangsseitigen Reaktionstemperatur und der Reformierlast.

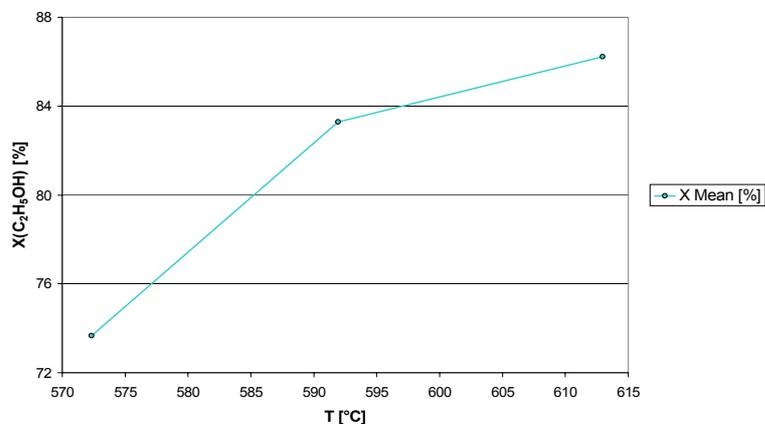


Abbildung 65 Ethanolumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

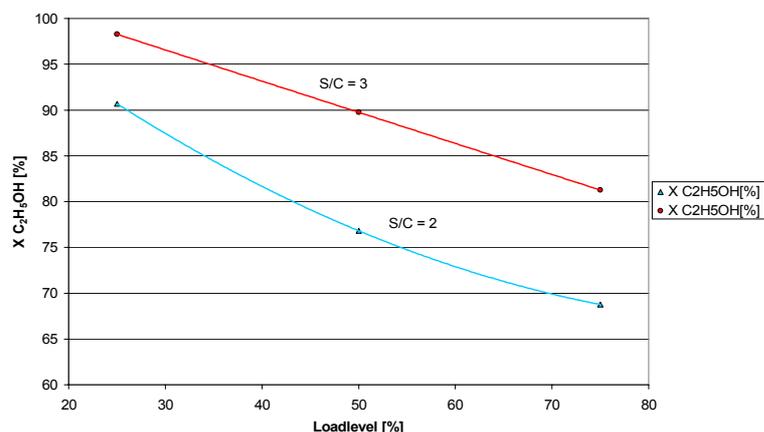


Abbildung 66 Ethanolumsatz in Abhängigkeit von der Reformierlast bei zwei verschiedenen S/C -Verhältnissen.

11.5 Langzeittests am Demonstrator (AP 5.8)

Bereits während der Funktionstests des Demonstrators war unter den gewählten Reaktionsbedingungen nach kurzer Zeit eine merkliche Desaktivierung des Co/ZnO -Katalysatorsystems zu beobachten. Dieses Verhalten wurde bereits in den Charakterisierungsmessungen am LIKAT beobachtet, wo über eine Reaktionsdauer von 7 h ein Aktivitätsverlust von 4 % verzeichnet wurde (s. Kap. 10.5.4 des vorliegenden Berichtes).

Ein ähnliches Verhalten des Demonstrators wurde am IMM bestätigt. Ein quantitativer Wert für die Abnahme des Ethanol-Umsatzes konnte nur bedingt ermittelt werden, da der Reformier in unterschiedlichen Betriebszuständen funktionsgetestet wurde. Eine zwischenzeitliche Reduzierung des Reformier-Katalysators führte nicht zu einer Erhöhung des Ethanol-Umsatzes, wohl aber zu einem Rückgang des Nebenproduktes Ethylen im Reformat. Daher wurden Stabilitätstest des Reformierprototypen über einen längeren Zeitraum als nicht sinnvoll erachtet.

Bedingt durch die relativ lange Analysendauer des on-line Gaschromatographen ist der Bioethanol-Reformier insgesamt ungefähr 30 h am IMM betrieben worden. Der **Meilenstein 4** (erfolgreich abgeschlossener Langzeittest des Ethanolreformers im 24. Projektmonat) wurde damit nur eingeschränkt erreicht.

12 Marketingstrategie (AP 5.9)

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein Marketingkonzept (siehe Anlage 2) erstellt, das die Wege aufzeigt, wie man die Forschungsergebnisse verwerten kann, wenn sie zur Serienreife entwickelt sind, einschließlich der Vorstufen, die sich bei dem jetzigen Stand abzeichnen. Es wurde auch ein Entwurf erstellt, wie diese Brennstoffzelle als fertiges Produkt einmal aussehen könnte.

Es erwies sich, dass eine Entscheidung notwendig ist, ob man mehr ein Wissenschaftsimage aufbaut, woraus folgen würde, dass man mehr Institutionen in den Vordergrund stellt, die über eine entsprechende Reputation verfügen und die auch federführend an diesem Projekt beteiligt waren, oder es als einen mittelfristigen Investmentbereich für die freie Wirtschaft ansieht. Dazu war es notwendig, das moderne Instrumentarium der Marketing-Wissenschaft heranzuziehen. Das Ziel dieses Instrumentariums besteht darin, die Prozesse übersichtlich zu gestalten und auch für Unternehmen oder Institutionen, die das Ganze mehr unter praktischen Gesichtspunkten sehen, nachvollziehbar und gestaltbar zu machen.

Weil eine Vermarktung noch nicht im Vordergrund stand, wo man noch nach den technischen Möglichkeiten sucht, war es notwendig, die Frage nach einer geeigneten Körperschaft aufzuwerfen (Entität), die sich dieser Aufgabe annehmen könnte. An diesem Entscheidungspunkt gabelt die Strategie in verschiedene mögliche Realisierungen und zwei Möglichkeiten wurden ausreichend dargestellt, wobei die Präferenz eindeutig auf einem Unternehmen liegt. Eine weitere Gabelung ergibt die Entscheidung, ob man als Finalproduzent eines kompletten Produktes auftreten will oder als Zulieferer (OEM Produzent). Daraus resultieren unterschiedliche Anforderungen, die in der Studie ausführlich dargestellt sind. Insbesondere ergeben sich daraus Unterschiede für den Wert des zu erbringenden Produktes, der Komplexität und das Preissegment.

Bei der Untersuchung des konkreten Anwendungsfalls ergab sich eine Konkurrenzsituation, die sowohl bez. der Gesamtlösung besteht (Methanoltechnologie, Solartechnik, Generatoren) als auch bei der Herstellung einer key-Komponente, wie es der Reformer darstellt. Alle genannten Konkurrenztechnologien sind bereits fest etabliert, der Markt ist begrenzt für spezielle Anwendungen und es ist ein Verdrängungswettbewerb zu erwarten, der wesentlich über den Preis läuft. Als Marktsegment konnte die Camping- und Bootsausstattung ermittelt werden, wo durchaus Innovationsfreudigkeit besteht, aber auch eine peinlich genaue Tendenz des Vergleichens und Rankings. Durchaus ausgabefreudige Bürger stehen hier im Wettbewerb des Wissens um die beste kaufbare Lösung ihres Energieproblems, aber es ist auch damit zu rechnen, dass eventuelle Gebrauchswerteinschränkungen sich ebenso schnell herumsprechen und bei Qualitätsmängeln zu einem Absturz des Projektes führen könnten.

Eine Befragung der auf dem Markt etablierten Distributoren und Hersteller innerhalb der erstellten Studie ergab, dass derzeit ein noch gering ausgeprägtes Interesse besteht, ein aufwändiges Entwicklungsprojekt zusätzlich anzugehen. Der Vorteil der Benutzung von Bioethanol in der Verfügbarkeit oder der gefahrlosen Handhabung im Vergleich zu Reinmethanol scheint nicht ausreichend, um die vorhandene Schwellensituation zu überwinden.

Wollte man eine Roadmap des Einsatzes alternativer Energiequellen im Leistungsbereich unter einem kW aufstellen, so wäre mit dem Einsatz der hier geförderten Technologie in drei bis fünf Jahren zu rechnen. Insofern durchaus ein lohnendes Unterfangen. Da es technisch anspruchsvoll ist, würden sich Komplettlösungen, die auch die Bioethanolerzeugung umfassen, anbieten, dann aber wohl im Leistungsbereich > 1 kW.

13 Schlussfolgerungen

Die Vorgehensweise bei der Katalysatorentwicklung, der Konstruktion und dem Aufbau sowohl des Mikro-Testreaktors als auch des Bioethanol-Reformer-Prototyps hat sich durch die bewährte Zusammenarbeit von IMM und LIKAT (ACA) reibungslos gestaltet. Grundlegende Screening-Versuche zur Wasserdampfreformierung von Ethanol auf der Basis von verschiedenen Edelmetall-Katalysatoren sind zum Ende des Projekts abgeschlossen. Für die Reformierung von Bioethanol steht ein geeigneter aktiver und sehr selektiver Katalysator zur Verfügung. Während der Funktionstests am Prototypen hat sich gezeigt, dass die Reaktorkonstruktion gut gelungen ist.

Die Auswahl des geeigneten Katalysators erfordert jedoch noch eine weitere Re-design Schleife des Prototypen, da der Katalysator nicht die erforderliche Langzeitstabilität aufweist. Um mit der Entwicklung marktfähiger Produkte im Bereich der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologie auf der Basis von Bioethanol beginnen zu können, müssen folgende Punkte verbessert werden:

- Erhöhung der Katalysatoraktivität, um die Reformierung von Ethanol bei tieferer Temperatur mit hoher Wasserstoffselektivität durchzuführen
- Erhöhung der Langzeitstabilität des Katalysators
- Re-Design des Reformerprototypen nach ersten Test mit dem Katalysator, um die Reformierung unter isothermen Bedingungen durchzuführen und damit die Selektivität zu erhöhen.

14 Erfüllung der Meilensteine

Die Meilensteine 1 – 4 wurden mit Blick auf die quantifizierten Ziele des Projektes definiert. Im Projekt konnten die Meilenstein M1 bis M3 erfüllt werden, wogegen der Meilenstein M4 nicht vollständig erreicht wurde.

Meilenstein M1: Im Rahmen dieses Projektes wurden zu Beginn zwei **Testreaktoren** für die Katalysatorentwicklung durch IMM entworfen und hergestellt. Einer der Testreaktoren wurde im 4. Projektmonat an das LIKAT ausgeliefert. Der zweite Testreaktor verblieb für Experimente, die größere Katalysatormasse erfordern, am IMM. Damit wurde der Meilenstein 1 erreicht.

Meilenstein M2: In den Screeningversuchen im Festbettreaktor am LIKAT wurde Bioethanol an den Katalysatorsystemen Co/ZnO sowie Rh/ZrO₂ bei 400 °C stabil über einen Zeitraum von 6 h vollständig umgesetzt. Der Meilenstein 2, eine CO-Konzentration im Reformat unter 1 % bei vollem Ethanolumsatz, wurde im 12. Projektmonat erfüllt.

Meilenstein M3: Der **Prototyp des Reformerreaktors** zur Wasserstoffherzeugung für eine Brennstoffzelle mit 500 W Leistung wurde am IMM ausgelegt, konstruiert und gefertigt. Der Funktionstest lief erfolgreich.

Der Meilenstein **M4**, der erfolgreich abgeschlossener **Langzeittest** des Ethanolreformers am IMM im 24. Projektmonat, wurde nur eingeschränkt erreicht. In den Versuchen am Demonstrator zeigte sich eine nicht tolerierbare Desaktivierung des Katalysators.

Im 22. Projektmonat wurde das Projekt auf Antrag kostenneutral um zwei Monate verlängert.

15 Öffentlichkeitsarbeit und Verwertung der Ergebnisse

Ergebnisse des Projektes wurden auf verschiedenen Tagungen/Konferenzen der Öffentlichkeit zugänglich gemacht:

- Gunther Kolb, „Reformieren von Ethanol und Methanol zur Wasserstoffbereitstellung für Brennstoffzellen in kompakten Kleinanlagen“, f-cell, Stuttgart, 26. September 2005.
- Heike Ehrich, Gunther Kolb, Klaus Jähnisch, „Hydrogen generation in micro-structured reactors by reformation of bioethanol“, IMRET 9, Potsdam, Germany, 6.-8. September 2006.
- Heike Ehrich, Gunther Kolb, Klaus Jähnisch, „Hydrogen production by catalytic steam reforming of bioethanol“, IUPAC ICGC-1, Dresden, Germany, 10.-15. September 2006.
- Heike Ehrich, „Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen durch Reformieren von Ethanol in Mikrostrukturreaktoren“, DECHEMA-Arbeitsausschuss „Mikroreaktionstechnik“, Frankfurt/M., 18. Januar 2007.
- Heike Ehrich, Gunther Kolb, Klaus Jähnisch, „Reformieren von Bioethanol in Mikrostrukturreaktoren“, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14.-16. März 2007.
- Heike Ehrich, Gunther Kolb, Klaus Jähnisch, „Hydrogen production by ethanol reforming in micro-structured reactors“, EUROPATCAT-VIII, Turku/Åbo, Finland, 26.-31.08.2007.

Folgende Publikationen sind erschienen:

- R. Zapf, G. Kolb, H. Pennemann, V. Hessel, *Chem. Eng. Technol.* **2006**, 29 (12) 1509.
- Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, *Trans IChemE, Part B*, **2007**, 85 (B5) 1.

Weitere Publikationen sind in Vorbereitung.

Anhang

Abschlussbericht, Band 2: Lastenheft

Abschlussbericht, Band 3: Marketingkonzept

Literaturverzeichnis

- ¹ EWI/Prognos-Studie: Die Entwicklung der Energiemärkte bis zum Jahr 2030, Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, Dokumentation Nr. 545, Mai 2005.
- ² N. Schmitz, Gültzower Fachgespräche, Band 25 (2006). „Wasserstoff aus Biomasse“, S. 50.
- ³ Informationsblätter der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.
- ⁴ N. Schmitz, Technikfolgenabschätzung Theorie und Praxis **15** (2006) 16.
- ⁵ N. Schmitz, J. Henke, G. Klepper „Biotreibstoffe – eine vergleichende Analyse“, Hg. Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe, 2006.
- ⁶ G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **308** (2005) 1446.
- ⁷ K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angew. Chem.* **116** (2004) 410.
- ⁸ G. Kolb, V. Hessel, *Chem. Eng. J.* **98** (2004) 1.

-
- ⁹ EFOY-Familie der Smart Fuel Cell AG: www.smartfuelcell.de
- ¹⁰ Fraunhofer Verbund Energie: www.defc.de, www.energie.fraunhofer.de
- ¹¹ E. Y. García, M. A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* **16** (1991) 307.
- ¹² I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy* **25** (2000) 31.
- ¹³ F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* **26** (2001) 665.
- ¹⁴ F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, *Catal. Commun.* **3** (2002) 263.
- ¹⁵ V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, *J. Power Sources* **105** (2002) 26.
- ¹⁶ J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo, *Chem. Eng. J.* **98** (2004) 61.
- ¹⁷ F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, *Catal. Letters* **48** (1997) 223.
- ¹⁸ J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* **209** (2002) 306.
- ¹⁹ S. Cavallaro, *Energy Fuels* **14** (2000) 1195.
- ²⁰ S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, *J. Power Sources* **123** (2003) 10.
- ²¹ A. N. Fatsikostas, X. E. Verykios, *J. Catal.* **225** (2004) 439.
- ²² F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro, *Appl. Catal. A: Gen.* **270** (2004) 1.
- ²³ A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Catal. Today* **75** (2002) 145.
- ²⁴ J. P. Breen, R. Burch, H. M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* **39** (2002) 65.
- ²⁵ D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* **43** (2003) 345.
- ²⁶ F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catal. Comm.* **5** (2004) 611.
- ²⁷ S. Duan, S. Senkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 6381.
- ²⁸ M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* (2007) in press.
- ²⁹ F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde, *Appl. Catal. A Gen.* **238** (2003) 41.
- ³⁰ A. Carrero, J. A. Calles, A. J. Vizcaíno, *Appl. Catal. A: Gen.* **327** (2007) 82.
- ³¹ J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J.-A. Dalmon, J. Sales, N. Homs, *Appl. Catal. B* **43** (2003) 355.
- ³² J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J. L. G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* **222** (2004) 470.
- ³³ EP 1 314 688, 2003-05-28; S. Wieland, F. Baumann, Anmelder: OMG AG & Co. KG (DE).
FR 2 795 339, 2000-12-29; C. Mirodatos et al., Anmelder: Peugeot Citroen Automobiles SA (FR).
JP 59 112 837, 1984-06-29; S. Yokoyama et al., Anmelder : Mitsubishi Jukkogyo KK.
JP 59 189 935, 1984-10-27; T. Imai et al., Anmelder : Mitsubishi Jukkogyo KK.
JP 63 182 034, 1988-07-27; T. Imai et al., Anmelder : Mitsubishi Heavy Ind LTD.
US 6 605 376, 2001-09-20; X. Verykios (GR).
US 6 387 554, 2002-05-14; X. Verykios, Anmelder: Kadmos S A Invest Initiatives (GR).
- ³⁴ R. Zapf, G. Kolb, H. Pennemann, *Chem. Eng. Technol.* **29** (2006) 1509.