

Ethanolreformierung zur Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Gerd Rabenstein

Durchgeführt am
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Christian-Doppler-Labor für Brennstoffzellensysteme
Technische Universität Graz

März 2010

Betreuer und Begutachter: Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker

Begutachter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

I. VORWORT

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter zwischen Oktober 2006 und März 2010 am Christian-Doppler-Labor für Brennstoffzellensysteme des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz.

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Doz. Dr.techn. Viktor Hacker, der die Einrichtung an der Technischen Universität aufgebaut hat und der mir die spannende Möglichkeit eröffnete, katalytische Prozesse zu untersuchen. Insbesondere bedanke ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen und den Freiraum eigene Ideen entwickeln und verwirklichen zu können.

Bei Herrn Univ.-Prof. Dr.techn. Harald Raupenstrauch von der Montan-Universität Leoben bedanke ich mich herzlich für die Übernahme der Begutachtung meiner Arbeit. Bei Herrn Univ.-Prof. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei meinen KollegInnen Astrid, Carmen, Eva, Daniel und Gernot bedanke ich mich für die fruchtbare und nette Zusammenarbeit.

Insbesondere bei meinem Bürokollegen Markus Thaler möchte ich mich für die freundschaftliche Zusammenarbeit über die Jahre hinweg besonders bedanken.

Am Ende gilt mein herzlicher Dank meinen Eltern, die mir diesen Weg eröffnet haben und besonders meiner lieben Frau Sandra, dass sie den Weg mit mir gemeinsam beschritten hat, mit mir viele Entbehrungen geteilt hat und für Ihr Verständnis und die große Unterstützung mit der Sie mir den oftmals den Rücken frei gehalten hat.

Gerd Rabenstein

Graz, März 2010

II. KURZFASSUNG

Die Arbeit behandelt die Grundlagen der Ethanolreformierung zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen auf theoretischer Ebene, in einem thermodynamischen Vergleich der Reformierbetriebsweisen hinsichtlich Energiebedarf und Produktgaszusammensetzung, und auf experimenteller Ebene, durch die Untersuchung von kostengünstigen Katalysatoren, dem Verstehen der zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen und der auftretenden Kohlenstoffbildung sowie der Untersuchung von mikrostrukturierten Reaktoren zur Ethanolreformierung.

Die Dampfreformierung stellt die beste Reformierungsvariante in Bezug auf den Energieeinsatz pro erzeugten Wasserstoff, als auch hinsichtlich des Kohlenmonoxidgehalts im Produktgas dar. Die autotherme Reformierung erlaubt die Kohlenstoffbildungsgrenze aufzuweiten. Nachteilig ist die Stickstoffverdünnung des Produktgases.

Co/CeO₂ und Ru/CeO₂ zeigten ein sehr ähnliches Verhalten hinsichtlich Ethanolumsatz und Wasserstoffausbeute, obgleich die Kohlenstoffbildung am Ru-Katalysator um den Faktor 100 kleiner ist. In weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Herstellungsmethode von Co/CeO₂ Katalysatoren, sowie die Dotierung mit Edelmetallen auf Aktivität, Selektivität und Kohlenstoffbildung untersucht. Es zeigte sich dabei ein starker Einfluss der Sauerstoffaustauschenschaften des CeO₂ auf die Kohlenstoffbildungsrate.

Der Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung über Co/CeO₂ und Ru/CeO₂ geht über die Dehydrierung zu Acetaldehyd und Spaltung der C-C-Bindung des Ethanol in ein CH₃- und CH_xO_y-Fragment. Das CH₃-Fragment stellt ein aktiviertes Methan dar, welches ähnlich der Methanreformierung unter Dehydrierung zu einem atomaren Kohlenstoff reagiert. Die Oxidation des Kohlenstoffs erfolgt über die Sauerstoffabgabe des CeO₂ und stellt damit den kritischen Schritt dar. Der Ru/CeO₂ Katalysator wurde in einem mikrostrukturierten Reaktor getestet. Dazu wurden verschiedene Beschichtungsmethoden verglichen und eine sehr gut haftende Washcoatingbeschichtung erarbeitet. Die Versuche im Mikroreaktor zeigten im Gegensatz zu den Versuchen mit dem Pulverkatalysator sehr starke Deaktivierung. Durch einfache Temperaturerhöhung konnte diese umgekehrt werden und somit stammt die Deaktivierung von einer Koksablagerung am Ru-Metall, welche den Sauerstoffaustausch mit CeO₂ blockiert.

III. ABSTRACT

The work covers the fundamentals of ethanol reforming for hydrogen production for fuel cells from a theoretical perspective, with a thermodynamic comparison of possible reforming options regarding energy demand and product gas composition and on an experimental level with the investigation of low-cost catalysts for an understanding of the reaction mechanism and carbon formation and the investigation of micro-structured reactors for ethanol reforming.

Steam reforming is the best reforming option in terms of energy use per hydrogen produced, and in terms of the carbon monoxide content in the product gas. Autothermal reforming allows to widen the carbon formation boundaries but a disadvantage is the nitrogen dilution of the product gas.

Co/CeO₂ and Ru/CeO₂ and showed a very similar behavior with regard to ethanol conversion and hydrogen yield, although the carbon formation on the Ru-catalyst is by a factor of 100 smaller. In further experiments, the influence of the manufacturing method of Co/CeO₂ catalysts and the doping with the precious metals on activity, selectivity and carbon formation was investigated. A strong influence of the oxygen exchange properties of CeO₂ on the carbon formation rate could be seen. The reaction mechanism of ethanol reforming over Co/CeO₂ and Ru/CeO₂ proceeds via dehydrogenation to acetaldehyde and cleavage of the C-C bond in a CH₃ and CH_xO_y fragment. The CH₃ fragment represents an activated methane, which reacts similarly to methane reforming under dehydrogenation to nuclear carbon. The oxidation of carbon via the oxygen release of CeO₂ represents the critical step. The Ru/CeO₂ catalyst was tested in a microstructured reactor. Therefore, different coating methods were compared and a washcoating-method gave very good adhesion. The experiments in the microreactor showed a very strong deactivation, in contrast to experiments with the powder catalyst, which could be reversed by simply increasing the temperature. The deactivation is due to the blocking of oxygen exchange with CeO₂ because of coke on the Ru metal.

IV. INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung und Struktur der Dissertation	4
3	Stand der Technik	6
3.1	<i>Brennstoffzellen</i>	<i>6</i>
3.1.1	Brennstoffzellentypen	7
3.1.2	Aufbau der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC).....	8
3.2	<i>Brennstoffzellensysteme</i>	<i>10</i>
3.2.1	Eduktaufbereitung.....	12
3.2.2	Gaserzeugungssystem	12
3.2.3	Reformergasaufbereitung.....	15
3.3	<i>Vergleich der Energieeffizienz einer Ethanol-Reformer-Brennstoffzelle mit Ethanol-Verbrennungskraftmaschine</i>	<i>17</i>
3.4	<i>Reformertechnologien.....</i>	<i>19</i>
3.4.1	Konventionelle Methan-Dampfreformer.....	19
3.4.2	Kompakte Reformertechnologien	20
3.4.3	Zusammenfassung	26
3.5	<i>Mikroreaktionstechnik in der Wasserstoffherzeugung</i>	<i>27</i>
3.6	<i>Grundlagen heterogene Katalyse</i>	<i>31</i>
3.7	<i>Katalysatoren für die Ethanolreformierung.....</i>	<i>35</i>
3.7.1	Reaktionen der Ethanol-Dampfreformierung.....	35
3.7.2	Katalysatoren für die Dampfreformierung von Ethanol.....	37
3.8	<i>Katalysatordeaktivierung</i>	<i>44</i>
3.8.1	Kohlenstoffbildung bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen.....	45
3.9	<i>Katalysatorherstellungsmethoden.....</i>	<i>47</i>
3.9.1	Imprägnationsmethode – „Incipient Wetness Impregnation“.....	48
3.9.2	Co-Fällungsmethode.....	48
3.9.3	Solution-Combustion-Methode.....	50
4	Thermodynamische Grundlagen der Wasserstoff-herzeugung aus Ethanol	52
4.1	<i>Modellierungsmethodik</i>	<i>53</i>
4.2	<i>Thermodynamisch wahrscheinliche Produkte der Ethanolreformierung.....</i>	<i>54</i>
4.3	<i>Kohlenstoffbildung.....</i>	<i>55</i>
4.4	<i>Ethanol-Dampfreformierung</i>	<i>56</i>
4.5	<i>Partielle Oxidation von Ethanol</i>	<i>59</i>
4.6	<i>Autotherme Reformierung von Ethanol</i>	<i>60</i>
4.7	<i>Energiebedarf der unterschiedlichen Reformierungsvarianten</i>	<i>64</i>

4.8	<i>Schlussfolgerungen</i>	67
5	Experimenteller Aufbau und Methoden zur Charakterisierung von Katalysatoren	68
5.1	<i>Konzeption der Versuchsanlage</i>	68
5.1.1	Anforderungen	69
5.1.2	Modifikationen der Versuchsanlage	71
5.2	<i>Analytik</i>	75
5.2.1	Analytikschema 1	75
5.2.2	Analytikschema 2	76
5.2.3	Mikrogaschromatograph	77
5.2.4	Massenspektrometer	79
5.3	<i>Verwendete Methoden zur Charakterisierung von Katalysatoren</i>	87
5.3.1	Temperaturprogrammierte Reaktionen (TPR)	87
5.3.2	Thermogravimetrie	89
5.3.3	BET-Oberflächenanalyse	90
5.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)	91
5.3.5	Pulverdiffraktometrie (XRD)	93
5.3.6	Raman-Analyse	95
5.4	<i>Katalytische Bezeichnungen</i>	96
5.5	<i>Voruntersuchungen zum Testen von Katalysatoren</i>	98
6	Katalysator-Screening	101
6.1	<i>Trägermaterialien</i>	101
6.1.1	Ausgewählte Katalysatorträger	104
6.2	<i>Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysatoren</i>	105
6.2.1	Herstellung der Katalysatoren	105
6.2.2	Charakterisierung der Ru/CeO ₂ - und Ru/MgAl ₂ O ₄ -Katalysatoren	106
6.2.3	Ethanol-Reformierungsaktivität der Ru/CeO ₂ - und Ru/MgAl ₂ O ₄ -Katalysatoren	108
6.2.4	Wassergas-Shift-Aktivität von Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄	110
6.2.5	Ethylenreformierungsaktivität von Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄	111
6.2.6	Langzeitverhalten der Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄ Katalysatoren in der Ethanolreformierung	112
6.3	<i>Co/CeO₂ und Co/ZnO Katalysatoren</i>	114
6.3.1	Herstellung der Katalysatoren	114
6.3.2	Charakterisierung der Katalysatoren	114
6.3.3	Ethanol-Reformierungsaktivität der Co/CeO ₂ - und Co/ZnO-Katalysatoren	114
6.3.4	Wassergas-Shift-Aktivität von Co/CeO ₂ und Co/ZnO	116
6.3.5	Ethylen-Reformierungsaktivität von Co/CeO ₂ und Co/ZnO	117
6.3.6	Langzeitverhalten der Co/CeO ₂ und Co/ZnO Katalysatoren in der Ethanolreformierung	117
6.4	<i>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus dem Katalysator-Screening</i>	119
7	Co/CeO₂-Katalysatoren: Einfluss der Katalysator-herstellungsmethode auf die Aktivität, Selektivität und Kohlenstoffbildung	121
7.1	<i>Katalysatorherstellungsmethoden</i>	121

7.1.1	Imprägnationsmethode.....	121
7.1.2	Kofällungsmethode.....	121
7.1.3	Solution-Combustion-Synthese.....	121
7.2	<i>Katalysatorcharakterisierung</i>	122
7.3	<i>Temperaturprogrammierte Reduktion</i>	123
7.4	<i>Aktivitätsuntersuchungen</i>	125
7.4.1	Ethanolreformierungsaktivität	125
7.4.2	Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivität.....	127
7.4.3	Wassergas-Shift-Reaktion und Ethylen-Dampfreformierung	128
7.4.4	Stabilität der Katalysatoren.....	129
7.4.5	Kohlenstoffbildung und –Analyse	130
7.4.6	Kohlenstoffentfernung.....	133
7.4.7	Reaktionsmechanismus der Ethanol-Reformierung über Co/CeO ₂ -Katalysatoren.....	134
7.5	<i>Zusammenfassung und Schlussfolgerung</i>	139
8	Kohlenstoffbildung auf Ru/CeO₂, Co/CeO₂ und bimetallicen Co/M/CeO₂ Katalysatoren (M = Ru und Pt)	140
8.1	<i>Reduktionsverhalten</i>	140
8.2	<i>Aktivitätsuntersuchung</i>	141
8.3	<i>Temperaturprogrammierte Oxidation</i>	144
8.4	<i>Langzeitverhalten</i>	144
8.5	<i>Kohlenstoffbildung</i>	153
8.6	<i>Zusammenfassung</i>	155
9	Ethanolreformierung auf katalytisch beschichteten Mikrostrukturen	157
9.1	<i>Versuchsreaktor:</i>	157
9.2	<i>Versuchsaufbau</i>	158
9.3	<i>Beschichtung der Katalysatorplättchen</i>	159
9.3.1	Vorbehandlung.....	159
9.3.2	Aufbringung der Beschichtung	159
9.3.3	Adhäsionstest.....	159
9.3.4	In-situ-Harnstoff-Synthese-Beschichtung	161
9.3.5	Sol-Gel-Beschichtung	162
9.3.6	Washcoatbeschichtung.....	162
9.3.7	Ruthenium-Imprägnation	164
9.3.8	Zusammenfassung der Beschichtungs-versuche	165
9.4	<i>Charakterisierung des Mikroreaktors</i>	167
9.4.1	Isothermie des Mikroreaktors	167
9.4.2	Mikroreaktordichtung	168
9.4.3	Strömungsverhalten des Mikroreaktors	168
9.5	<i>Mikroreaktorversuche</i>	171
9.5.1	Leerrohrversuch.....	171

9.5.2	Ethanolumsetzung im mikrostrukturiertem Reaktor	172
9.5.3	Ethanolumsetzung.....	173
9.5.4	Deaktivierung des 10% RuCeO ₂ -Schichtkatalysators	175
9.5.5	Langzeitverhalten.....	177
9.5.6	Deaktivierung-Reaktivierungsprozess	179
9.5.7	Einfluss der Verweilzeit auf den Ethanolumsatz.....	183
9.5.8	Reaktionsmechanismus und Deaktivierungsmechanismus	184
9.5.9	Untersuchung des Mikroreaktors nach den Ethanolreformierungsversuchen	185
9.6	<i>Zusammenfassung der Ethanolreformierung mit mikrostrukturierten Katalysatoren.....</i>	<i>186</i>
10	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	188
11	Anhang	192
11.1	<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	<i>192</i>
11.2	<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>193</i>
11.3	<i>Tabellenverzeichnis</i>	<i>203</i>
11.4	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	<i>205</i>

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

1 EINLEITUNG

*Nicht wenige Experten sehen ihre Existenzberechtigung darin, einen relativ einfachen Sachverhalt unendlich zu komplizieren.
Pierre Elliott Trudeau, kanadischer Politiker*

Der weltweite Energiebedarf hat sich seit 1950 bis heute verdreifacht und auch in Zukunft wird der ständig steigende Lebensstandard in den westlichen Industrienationen und die industrielle Entwicklung von Ländern wie China und Indien, sowie die global zunehmende Motorisierung eine fortwährende Steigerung des weltweiten Energiebedarfs bedingen, siehe Abbildung 1 und Abbildung 2.

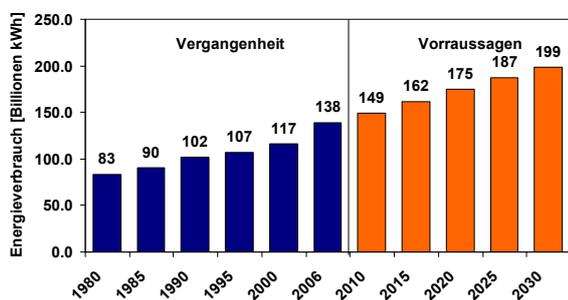


Abbildung 1: Weltweiter Energieverbrauch 1980-2030 (verkaufte Energieeinheiten) [1]

Zurzeit werden 76% des Weltenergiebedarfs und beinahe 100% der Energie, welche im Transportsektor verbraucht wird, aus fossilen Ressourcen bezogen [2].



Abbildung 2: Verkehrschaos: Der Gebrauch an Fahrzeugen in China und anderen Entwicklungsländern wird sich in den nächsten Jahrzehnten stark steigern. Ort: Shanghai, China [3].

Die Verwendung fossiler Energieträger hat einen wesentlichen Einfluss auf die CO₂-Konzentration der Atmosphäre. Seit die Menschheit fossile Brennstoffe in großem Umfang als Energieträger einsetzt hat sich der CO₂-Anteil in nur knapp 200 Jahren von 280 auf 385 ppm erhöht. Derzeit werden die höchsten CO₂- und Methan-Konzentrationen der Geschichte aufgezeichnet,

deutlich über den Konzentrationen, die in bis zu 400.000 Jahre alten Gaseinschlüssen in Eisbohrkernen gemessen werden können, siehe Abbildung 3.

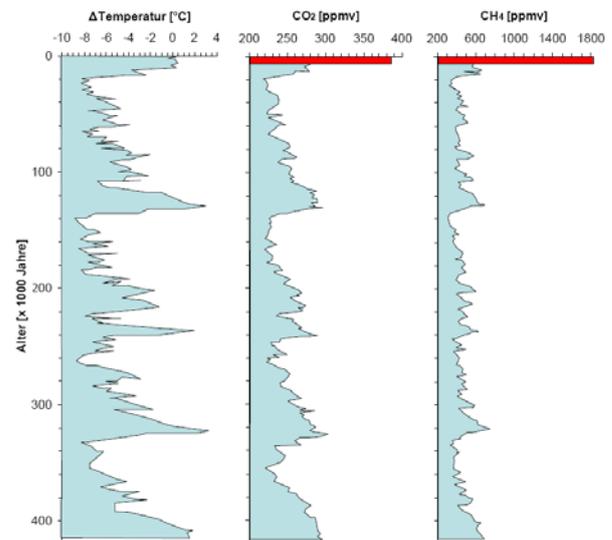


Abbildung 3: Temperaturprofil und Gaskonzentrationen in der Erdatmosphäre während der letzten 400.000 Jahre vor anthropogenen Einflüssen, gemessen an Antarktiseisbohrkernen der Vostok-Station (nach J.R. Petit et al. [4]). Aktuelle Werte – Stand 2009 – liegen bei 1810 ppbv für Methan und bei 385 ppmv für Kohlendioxid [5].

Die damit verbundenen Gefahren für eine globale Erwärmung, einhergehend mit sich anschließenden Klima- und Vegetationsveränderungen sowie einer eventuellen Anhebung des Meeresspiegels, sind offen kundig.

Gleichzeitig gehen anerkannte Expertenkreise [6,7,8,9] davon aus, dass das Allzeitmaximum der weltweiten Rohölförderung (inklusive Schwerölsanden in Kanada und Venezuela) innerhalb der nächsten zwei Jahrzehnte erreicht wird. Wesentliche neue Ölquellen wurden in den letzten zehn Jahren nicht mehr gefunden und förderstarke Ölfelder konzentrieren sich auf wenige Länder [10]. Rund 64% der gesamten, derzeit als förderwürdig angesehenen Ölreserven liegen in sieben Staaten: Saudiarabien (21,0%), Iran (10,9%), Irak (9,1%), Kuwait (8,1%), Venezuela (7,9%) und Russische Föderation (6,3%). Die Lage der Rohölvorkommen steht in einem krassen Gegensatz zur Lage der sieben größten Verbraucher: USA (23,9%), Europäische Union (17,4%), China (9,2%), Japan (5,8%), Russische Föderation (4,1%) und Indien (3,3%) verbrauchen 63,7% der Weltjahresproduktion an Rohöl. Noch extremer verhält sich die Situation bei Erdgas: Hier fokussieren sich 66% der globalen Ressourcen auf zwei geostrategische Regionen:

Russische Förderung und die Staaten um den Persischen Golf. Alle anderen Länder liegen unterhalb eines 4-Prozent-Anteils der globalen Ressourcen. Im Winter 2008 kam es erstmals zu politisch motivierten Ausfällen der europäischen Gasversorgung mit Gas aus Russland und auch in den folgenden Wintern werden politisch motivierte Versorgungsengpässe erwartet [11].

Diese Kombination aus Ressourcenknappheit, energieintensivem Lebensstil, aus geopolitischen sowie geostrategischen Faktoren und gefährlichen Unwägbarkeiten im Weltklima lieferte die Triebkraft, sich in den letzten Jahren auf wissenschaftlicher Basis wieder global verstärkt mit energierelevanten Fragestellungen zu beschäftigen:

- Was können die Energieträger der Zukunft sein?
- Wie können sie erzeugt werden?
- Wie können sie genutzt werden?

Prinzipiell müssen neue Energiebereitstellungstechnologien folgende Anforderungen erfüllen:

- Bereitstellung der Energie aus erneuerbaren Quellen
- Energiewandler müssen hohe Energieeffizienz aufweisen, da Bereitstellung erneuerbarer Energien derzeit limitiert und kostenintensiv ist

Die Wechsel von fossilen auf erneuerbare Ressourcen ist vor allem im Verkehrssektor von oberster Priorität, da derzeit rund 52% des weltweiten hergestelltem Öls im Transportbereich (Individual-, Schienen-, Schiff- und Flugzeugverkehr) verbraucht wird und der Bedarf im Transportsektor seit Jahren steigt [12].

Diese Umstellung im Transportbereich stellt vor allem hinsichtlich der Treibstoffbereitstellung einen wesentlichen technologischen Sprung dar, da die derzeitigen Treibstoffe Benzin und Diesel eine sehr hohe Energiedichte aufweisen, ihre Herstellung einfach und die Treibstoffdistributionsinfrastruktur sehr gut ausgebaut ist.

Bedingt durch strikte legislative Vorgaben in Kalifornien, USA, war die Automobilindustrie Ende der 1980er Jahre gezwungen, sich als erste große Branche ernste Gedanken um emissionsfreie Kraftstoffe zu machen. Rund 20 Jahre Forschungs- und Entwicklungsarbeit in

den USA und EU mündeten im Jahre 2003 für die Europäische-Union in einen politischen Kompromiss, indem Wasserstoff als Treibstoff der Zukunft favorisiert wird [13].

In Bezug auf die Emissionen am Ort des Verbrauchs ist Wasserstoff – gleichgültig ob im Verbrennungsmotor oder in der Brennstoffzelle verwendet – als bestes Konzept zu beurteilen: Wasserstoff ist der einzige Energieträger, der als Abfallprodukt der Verbrennung ausschließlich reinen Wasserdampf liefert. Die Verwendung einer Brennstoffzelle hat infolge ihres Wirkungsgrads auch eine sehr hohe Energieeffizienz.

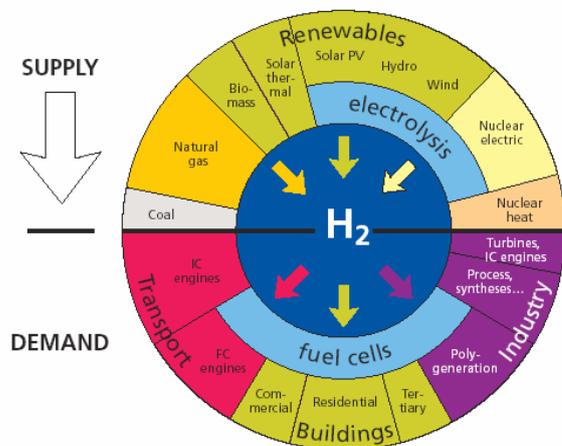


Abbildung 4: Wasserstoff: Primäre Energiequellen, Energiewandler und Anwendungen (Größe der Sektoren steht in keiner Verbindung mit aktuellen oder zukünftigen Marktanteilen) [13]

Während der Wasserstoff als optimaler Energieträger angesehen wird [13], gilt es den fossilen Energiebedarf im Zuge der Wasserstoffherstellung zu berücksichtigen. Dieser entspricht im Großen und Ganzen dem CO₂- bzw. Treibhausgas-Ausstoß.

Der derzeit größte Wasserstoffherzeuger und gleichzeitig Wasserstoffverbraucher ist die chemische Industrie. Beinahe die Hälfte des produzierten Wasserstoffes geht in die Ammoniakproduktion [14], ein wesentlicher Bestandteil von Düngemitteln und Haushaltsreinigern. Raffinerien benötigen den zweitgrößten Anteil an Wasserstoff für chemische Prozesse, wie die Entschwefelung von Benzin und die Umwandlung von schweren Kohlenwasserstoffen in Benzin und Diesel [15]. Ein kleiner Teil wird von der Lebensmittelindustrie

zur Herstellung von Speiseölen durch katalytische Hydrogenierung von Fetten verwendet [16,17].

Der Großteil der derzeitigen Wasserstoffproduktion erfolgt in industriellen Chemieanlagen aus Erdgas und gegenwärtig wird beinahe der gesamte weltweit produzierte Wasserstoff (550 Mrd. m³ i.N.) aus fossilen Ressourcen hergestellt [18].

- 49% Erdgas durch Dampfreformierung
- 29% Rohöl und
- 18% Kohle aus Kohle/Kohlenwasserstoff Vergasung
- 4% Elektrolyse mit Elektrizität aus unterschiedlichsten Quellen.

Die derzeitige Wasserstoffherzeugung aus fossilen Rohstoffen (Erdgas) hat sich aus Kostengründen

etabliert, jedoch ermöglicht sie keine Reduktion der Treibhausgase.

In Abbildung 5 sind die CO₂-Äquivalente unterschiedlicher Energiequellen, in gCO₂/kWh, für den mobilen Sektor dargestellt. Man sieht, dass bei der Verwendung von konventionellem Wasserstoff aus Erdgas oder Kohlevergasung gleich viel oder mehr CO₂-Emissionen, im Vergleich zu den derzeitigen Antrieben mit Benzin/Diesel-Verbrennungskraftmotoren, emittiert werden. Einen echten Vorteil weisen nur Treibstoffe aus regenerativen Kohlenstoffquellen oder regenerativen Energiequellen, wie z.B. Wasserstoff aus Windenergie auf. Nachteilig sind die derzeit hohen Kosten der Wasserstoffherzeugung mittels erneuerbarer Elektrizität.

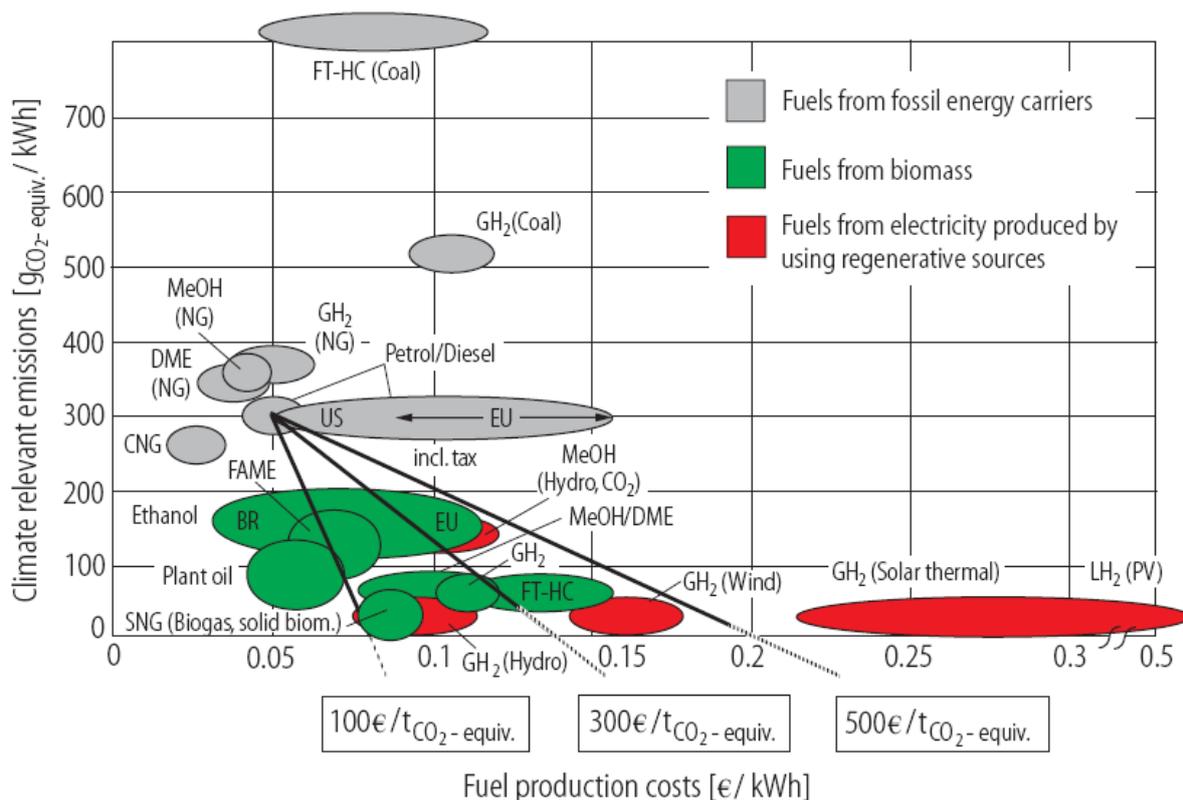


Abbildung 5: Kosten und klimarelevante Emissionen (Produktionprozess und Verbrauch) von erneuerbaren und fossilen Treibstoffen. Die Linien skizzieren die Kosten zu Vermeidung von CO₂ auf Basis 100, 300 und 500 €/tCO₂-Äquivalente. Die Primärenergiequellen sind in Klammer aufgelistet: PV - Photovoltaik; MeOH – aus Erdgas (NG ... Erdgas), aus Holz, und CO₂ aus Kraftwerksabgasen und H₂ aus Elektrolyse; GH₂ – gasförmiger Wasserstoff bei 250 bar; LH₂ – flüssiger Wasserstoff; CNG – komprimiertes Erdgas (250 bar); SNG – substituiertes Erdgas (250 bar). Preise ohne Steuer, ausgenommen Benzin/Diesel mit und ohne Steuern in US und EU. Referenzpreis Rohöl: 70 US\$/barrel. Treibstoffproduktionskosten von Biomasse sind entsprechend europäischer Bedingungen gerechnet. Ethanolkosten sind auch für Brasilien gegeben (BR) [19]

Einen weiteren Aspekt der mobilen Anwendung von Wasserstoff stellt seine Speicherung dar. Die On-Board-Wasserstoffversorgung von Fahrzeugen kann in folgende drei Gruppen unterteilt werden:

1. Speicherung von Hochdruckwasserstoff oder tiefkaltem flüssigen Wasserstoff
2. Metallhydride als Wasserstoffspeicher
3. Reformierung von Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Dimethylether, Benzin, Diesel, etc.

Das Fehlen einer Wasserstofftankstelleninfrastruktur, die Komplexität der On-Board-Wasserstoffspeicherung sowie die Handhabung von Wasserstoff stellen große Herausforderungen an die Verwendung von reinem Wasserstoff im mobilen Sektor.

Das Gewicht und das Volumen eines On-Board-Wasserstofftanks sind wesentlich größer als der eines Benzin oder Dieseltanks gleichen Energieinhalts, was wiederum wegen der räumlichen Begrenzungen in Automobilen nachteilig ist und durch die Gewichtszunahme eine Steigerung des Treibstoffverbrauchs bedeutet.

Ein Vergleich des nötigen Tankvolumens und -gewichts für verschiedene Treibstoffe, mit gleichem Energieinhalt wie ein 50 Liter Benzintank, ist in Abbildung 6 dargestellt.

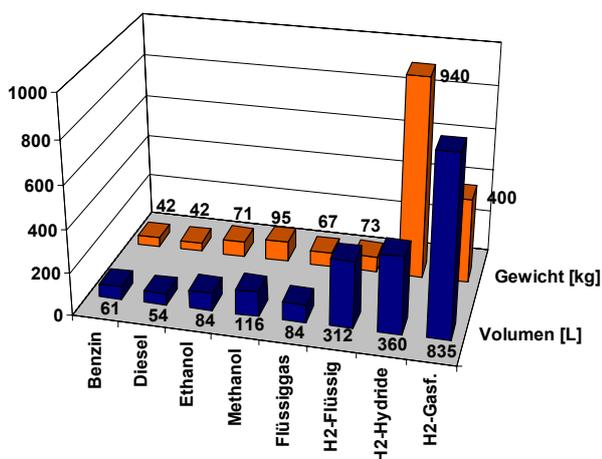


Abbildung 6: Volumen (Tank + Treibstoff) und Gewicht (Tank + Treibstoff) verschiedener Treibstoffe basierend auf dem Energieäquivalent von 50 Liter Benzin [20]

Zu Beginn der Einführung von Brennstoffzellenfahrzeugen stellt die Ethanolreformierung daher eine interessante Variante zur Erzeugung von erneuerbar hergestelltem Wasserstoff in mobiler und stationärer Form dar

- Ethanol besitzt einen hohen Energieinhalt und erlaubt eine einfache Tanklagerung an der Tankstelle und im Fahrzeug.
- Die Tankstelleninfrastruktur für Ethanol ist vorhanden und infolge der EU-Richtlinie [21] kommt es in den nächsten Jahren zu einer zunehmenden Verbreiterung von Ethanol an Tankstellen. Vorreiter stellen die Länder Brasilien, USA und Schweden dar, welche Ethanol E95 an Tankstellen einführen.
- Ethanol bietet sich daher als erneuerbare, leicht speicherbare Energiequelle zur Herstellung von Wasserstoff für Brennstoffzellenantriebe an.
- Im Vergleich zur Verbrennung des Ethanols im Verbrennungskraftmotor liefert die Kombination von Ethanolreformierung und Brennstoffzelle rund 50% mehr nutzbare Energie, siehe Kapitel 3.3.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit den technologischen Fragestellungen der Ethanolreformierung zur Wasserstoffherstellung für Brennstoffzellen.

2 ZIELSETZUNG UND STRUKTUR DER DISSERTATION

Die Zielsetzung der Dissertation lag in der grundlegenden Untersuchung der Ethanolreformierung zur Erzeugung von Wasserstoff. Dazu musste im Rahmen der Dissertation eine Versuchsumgebung aufgebaut werden, welche hinsichtlich Prozessführung und Analytik qualitativ hochwertige Versuche zulässt.

Zu Beginn und nach dem besten Wissen des Autors auch mit Ende der Arbeit war kein kommerzieller Ethanolreformierungskatalysator erhältlich. In den, in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen wurde daher meist auf kommerzielle Katalysatoren aus der Erdgasreformierung auf Basis von Nickel oder Rhodium in hohen Metallkonzentrationen zurückgegriffen. Mit

den bekannten Ergebnissen von starker Kohlenstoffbildung auf Nickel und damit verbunden sehr hohen Reaktionstemperaturen von bis zu 850°C zur Vermeidung derselbigen. Rhodium konnte Abhilfe gegen die starke Kohlenstoffbildung bringen, jedoch wurden Arbeiten mit 5-10wt% Rhodiumanteil veröffentlicht. Betrachtet man den Preis von Rhodium, siehe Kapitel 3.7.2, so steht eine kommerzielle Anwendung vollständig außer Frage.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit der Fokus auf die Untersuchung von neuartigen, günstigeren Katalysatoren auf Basis von Kobalt und Ruthenium gelegt und Untersuchungen hinsichtlich eines grundlegenden Verstehens des Reaktionsmechanismus und der Kohlenstoffbildung gemacht. Am Ende der Arbeit wurden diese Katalysatoren in mikrostrukturierten Reaktoren funktionalisiert und damit die Vorarbeit für die Entwicklung eines Mikroreformers geleistet.

Die Struktur der Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

Kapitel 3 gibt eine Übersicht des Stands der Technik mit einer grundlegenden Erläuterung des Aufbaus und der Funktionsweise von Brennstoffzellen und Brenngaserzeugungssystemen zur Wasserstoffherstellung. In weiterer Folge wird die herkömmliche Reformertechnologie erklärt und die Anforderungen an mobile Reformer erläutert. Es wird der Entwicklungsstand dargestellt und die Vorteile der Reformer auf Basis von Mikroreaktionstechnik erklärt. Des Weiteren wird der Stand der Technik bezüglich Katalysatoren zur Ethanolreformierung dargestellt, mit wesentlichem Aspekt hinsichtlich der Grundlagen der Kohlenstoffbildung bei Reformierungsprozessen und zum Abschluss werden die Methoden zur Katalysatorherstellung dargestellt.

Die theoretische Arbeit in Kapitel 4 befasst sich mit den thermodynamischen Grundlagen der Ethanolreformierung und vergleicht die möglichen Methoden hinsichtlich Wasserstoffausbeute, Kohlenmonoxidkonzentration und dem erforderlichen Energieeinsatz.

Der experimentelle Versuchsaufbau und die in der Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden sind im Kapitel 5 zusammengefasst. Dieses beginnt mit

einer Erläuterung des aufgebauten Versuchsstandes zur Vermessung von pulverförmigen Katalysatoren und mikrostrukturierten Reaktoren. Danach werden die Schritte erläutert, welche eine konsistente Analytik der Ethanolreformierungsprodukte ermöglichten und die Grundlagen der katalytischen Untersuchungen und verwendeten Katalysatorcharakterisierungsmethoden erklärt.

Das Kapitel 6 beschäftigt sich mit Versuchen zum Katalysatorscreening. Dabei wurden verschiedene Trägermaterial- und Metallkombinationen untersucht und auf Co und Ru als aktive katalytische Komponenten mit CeO₂ als Trägermaterial eingeeignet.

Das Kapitel 7 untersucht den Einfluss der Katalysatorherstellungsmethode auf die Aktivität, die Produktselektivität und Kohlenstoffbildung auf Co/CeO₂ Katalysatoren.

Das Kapitel 8 vergleicht monometallische Co- und Ru-Katalysatoren mit bimetallicen Katalysatoren, bestehend aus Kobalt als Hauptkomponente und Ru und Pt als Zuschlagstoffe, hinsichtlich deren Aktivität, Langzeitstabilität und Kohlenstoffbildungsverhalten bei der Ethanolreformierung.

Das Kapitel 9 beschäftigt sich mit der Funktionalisierung von Mikrostrukturen zur Ethanolreformierung. Ein Ru/CeO₂ Katalysator, welcher aus den vorgehenden Untersuchungen mit praktisch vernachlässigbarer Kohlenstoffbildung hervorging wurde als Schichtkatalysator eingesetzt. Dazu wurden mehrere Beschichtungsmethoden untersucht und eine sehr gut haftende Beschichtung auf Basis von Washcoating entwickelt.

Das Kapitel 10 schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung ab und gibt in den Schlussfolgerungen eine Übersicht über weitere interessante Fragenstellungen zum Thema.

3 STAND DER TECHNIK

„Was wir wissen ist ein Tropfen - was wir nicht wissen ein Ozean!“

Isaak Newton

3.1 Brennstoffzellen

Das Prinzip der Brennstoffzelle (BZ) wurde vor über 150 Jahren vom oft zitierten Engländer Sir William Grove erkannt und in einer funktionierenden „gas-voltaic-battery“ bzw. „Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie“ realisiert, die er zur Erzeugung elektrischer Spannungen beschrieb [22].

Das Fehlen geeigneter Werkstoffe und Materialien und die rasante technologische Entwicklung der damaligen Zeit, welche die Einführung von Generatoren (Siemens 1866), Verbrennungsmotoren (Otto 1863, Diesel 1892) und der Gasturbine (Stolze 1900) mit sich brachte, behinderten eine frühe kommerzielle Entwicklung des elektrochemischen Stromgenerators, welcher ein Nischendasein führte, obwohl dessen potenzielle Vorteile schon früh erkannt wurden.

Erst um 1950 wurde in England, dann in Deutschland und den USA damit begonnen, die Grundlagen der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle (Knallgaszelle) intensiver zu erarbeiten. Die ersten eingesetzten Brennstoffzellensysteme arbeiteten mit einem alkalischen Elektrolyten und fanden mit der Ausrüstung der Apollo-Mondmission 1968 ihren Höhepunkt. Die derzeit hoch interessante Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) existierte bereits in den 1960er Jahren. Ihre damals erreichte Zuverlässigkeit blieb jedoch hinter den alkalischen Brennstoffzellen zurück und sie war somit für Raumfahrtzwecke uninteressant. Impulse für das in den 1990er Jahren neu erwachende Interesse an der PEMFC ergaben sich auf Grund neu entwickelter Membrantypen und aus der Katalysatorforschung, welche neben den Stromdichten auch die Standzeiten signifikant erhöhen liessen.

Im Unterschied zu herkömmlichen galvanischen Elementen, die Metalle oder Metalloxide als intrinsischen Energiespeicher enthalten, stellen Brennstoffzellen nur ein Energiewandler dar, dem feste (z.B. Kohlenstoff), flüssige (z.B. Alkohole) oder gasförmige (z.B. Wasserstoff, Kohlenmonoxid,

Ammoniak) nichtmetallische Substanzen von außen kontinuierlich zugeführt werden. Als Oxidationsmittel wird meist Sauerstoff oder Luft eingesetzt. Für die Wasserstoffbrennstoffzelle, auch Knallgaszelle, kann die Elektrodenreaktion folgendermaßen definiert werden:

Tabelle 1: Elektrodenreaktionen der Wasserstoffbrennstoffzelle

Anode	H_2	$\leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Kathode	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\leftrightarrow 2\text{OH}^-$
		$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Die Bruttoreaktion entspricht damit der Verbrennung von Wasserstoff. Die Gewinnung von Reaktionsenthalpie auf elektrochemischem Wege ist auch das Hauptargument für die Nutzung von Brennstoffzellen, denn im Gegensatz zu klassischen Wärmekraftmaschinen sind Brennstoffzellen aufgrund der elektrochemischen Umsetzung im Vergleich zur thermischen Umsetzung nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad η_{Carnot} (Gl. 1) limitiert.

Der Carnot-Wirkungsgrad ist von der Temperatur der Wärmequelle T_h und der Temperatur der Wärmesenke T_k , in Grad Kelvin, abhängig:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_h - T_k}{T_h} \quad \text{Gl. 1}$$

In Brennstoffzellen wird diese Begrenzung der Energieumwandlung umgangen und direkt chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Der theoretisch maximale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle $\eta_{\text{BZ,max}}$ bezogen auf den unteren Heizwert ergibt sich daher aus dem Verhältnis der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R und der Reaktionsenthalpie ΔH_R .

$$\eta_{\text{BZ,max}} = \frac{\Delta G_{R(\text{H}_2\text{O,g})}}{\Delta H_{R(\text{H}_2\text{O,g})}} \quad \text{Gl. 2}$$

Für die Knallgaszelle ergibt sich unter Normalbedingungen somit ein maximaler theoretischer Wirkungsgrad von 94,5 %. Der Verlauf des Carnot-Wirkungsgrad und des theoretischen Brennstoffzellenwirkungsgrades in Abhängigkeit der

Reaktionstemperatur ist in Abbildung 7 gegenübergestellt.

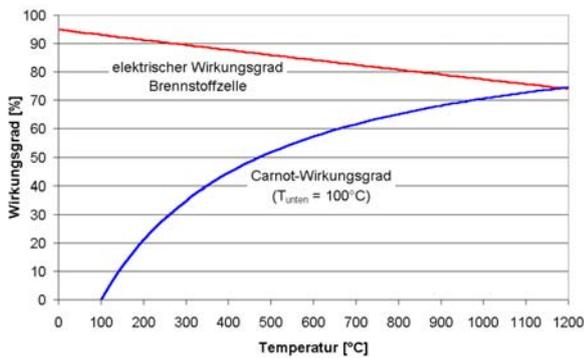


Abbildung 7: Vergleich der idealen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle mit einem Carnotprozess ($T_k = 100^\circ\text{C}$)

Der reale Wirkungsgrad als Funktion der gewonnenen elektrischen Energie W_{el} ist lastabhängig. Bei Polymerelektrolytbrennstoffzellen wird mit einem Wirkungsgrad des Zellstacks von 40-50% gerechnet.

Derzeit sind viele industrielle Branchen am Einsatz von Brennstoffzellen interessiert, um sie als Batterieersatz, (z.B. Mobiltelefonen und Notebooks), für Fahrzeuge (mobile Anwendung) und als Energiezentrale zur Erzeugung von Strom und Wärme (stationäre Anwendung) zu entwickeln, da Brennstoffzellen neben dem hohen Wirkungsgrad einige weitere interessante Eigenschaften besitzen:

- Keine Emission im Wasserstoffbetrieb
- Nur geringe Emissionen im Betrieb mit Kohlenwasserstoffen und vorgeschalteten Reformern.
- Sehr hoher Systemwirkungsgrad unter Wärmeauskopplungsbetrieb.
- Einfache Skalierung des benötigten Leistungsbereichs durch die modulare Konstruktion
- Mechanisch einfacher Aufbau ohne rotierende Teile
- Keine Vibrationen und leiser Betrieb

3.1.1 Brennstoffzellentypen

Es gibt verschiedene Brennstoffzellentypen, welche sich im Wesentlichen durch den verwendeten Elektrolyten unterscheiden [23]. Der Elektrolyt und dessen Leitfähigkeit bestimmen vorrangig die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle sowie ihre Flexibilität bezüglich des einsetzbaren Brennstoffes. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen:

Tabelle 2: Brennstoffzellentypen [23]

Brennstoffzellentyp	Abk.	Elektrolyt	Ladungs-träger	Spezifische Leistung	Betriebs-temperatur [°C]
Festelektrolytbrennstoffzelle (Solid oxide fuel cell)	SOFC	Stabilisiertes Zirkonium ($\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$)	O^{2-}	0,1 – 1,5 kW/m^3	600 – 1000
Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (Molten carbonate)	MCFC	Flüssiges Lithium/Kalium-Karbonat ($\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$)	CO_3^{2-}	1,6 – 2,6 kW/m^3	600-650
Phosphorsäurebrennstoffzelle (Phosphoric Acid)	PAFC	Phosphorsäure (H_2PO_4)	H^+	0,8 – 1,9 kW/m^3	190-210
Polymerelektrolytbrennstoffzelle (Proton exchange membrane fuel cell)	PEMFC	Festes protonenleitendes Polymer	H^+	3,8 – 6,5 kW/m^3	50-125 NT 120-200 HT
Alkalische Brennstoffzelle (Alkaline fuel cell)	AFC	Flüssiges Kaliumhydroxid (KOH)	OH^-	~1 kW/m^3	50-90

NT...Niedertemperatur-PEMFC, HT...Hochtemperatur-PEMFC

Die Alkalische Brennstoffzelle (AFC) wurde 1950 im Rahmen des NASA-Raumfahrtprogramms zur Stromversorgung der Apollo-Raumschiffe und Trinkwasserherstellung für die Astronauten verwendet. Einen Nachteil stellt der nicht einfache Luftbetrieb dar, da der natürliche Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre zu einer Karbonatbildung im Elektrolyten führt.

Die Phosphorsäurebrennstoffzelle (PAFC) ist für mittelgroße Versorgungsanwendungen geeignet. Infolge der geringen Leistungsdichte und des korrosiven Elektrolyten wird der Einsatz der PAFC im Bereich stationärer Anwendungen erwartet. Die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (MCFC) und die Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC) benötigen hohe Betriebstemperaturen (600 – 1000°C), damit der Elektrolyt leitfähig ist und sind im Wesentlichen für einen unterbrechungsfreien Betrieb in großen stationären Anwendungen einsetzbar.

Die Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEMFC) hat unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen die günstigsten Eigenschaften, um im Fahrzeugbetrieb eingesetzt zu werden. Vorteile ergeben sich z.B. aus der niedrigen Betriebstemperatur, die sich günstig auf die Kaltstarteigenschaften auswirkt, aus der Verwendung eines nichtkorrosiven Elektrolyten und der Möglichkeit des Betriebs mit Luft.

Aufgrund dessen ist die PEMFC-Technologie sehr weit entwickelt und infolge ihrer hohen Leistungsdichte verspricht man sich ihren Einsatz in einer Vielzahl von mobilen Anwendungen im unteren Leistungsbereich bis 200kW.

Auf ähnliche Technologie wie die wasserstoffbetriebene Polymerelektrolytbrennstoffzelle greifen die Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) als auch Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen (DEFC) zurück [24]. Hierbei wird der flüssige Treibstoff direkt an der Anode elektrokatalytisch oxidiert. Ein wesentlicher Vorteil der Technologie könnte die Einsparung von on-Board Reformern sein, ein sehr starker Nachteil bei DMFC und DEFC ist allerdings die wesentlich geringere Zellspannung und die damit einhergehenden geringen Leistungsdichten, welche erheblich unter jenen von wasserstoffbetriebenen Zellen liegen. Weiters ist die Elektrooxidation von Ethanol auch mit ähnlichen

Schwierigkeiten verbunden wie die Ethanolreformierung, d.h. Kohlenstoffbildung und unerwünschte Nebenreaktionen.

In Abbildung 8 sind die realen Wirkungsgrade verschiedener Brennstoffzellentypen und aktueller thermischer Energiewandler gegenübergestellt.

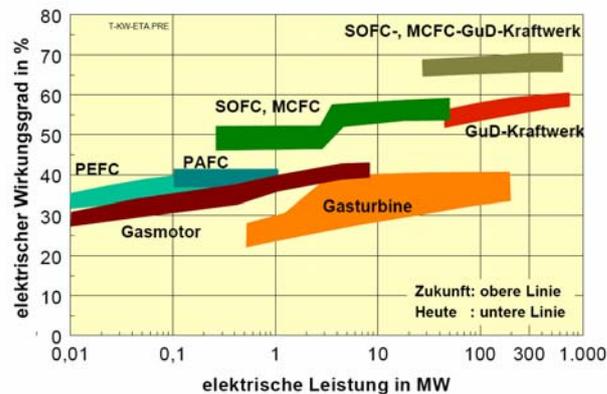


Abbildung 8: Wirkungsgrade und Leistungsbereich verschiedener Brennstoffzellen verglichen mit herkömmlichen Systemen [25]

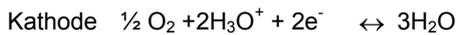
3.1.2 Aufbau der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Die Membran-Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, das aus zwei, durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennte Gasräume besteht. Die Edukte Wasserstoff und Sauerstoff werden kontinuierlich zugeführt und die Reaktionsprodukte gleichzeitig abgeführt. Die Brennstoffzelle arbeitet mit Wasserstoff oder mit kohlenstoffdioxidhaltigem Reformatgas und wird meist kathodenseitig mit Luft betrieben. Die Arbeitstemperatur liegt zwischen 60 und 80 °C, wodurch Membran-Brennstoffzellen ein exzellentes Kaltstartverhalten aufweisen. Bedingt durch die niedrige Betriebstemperatur ist eine effektive Katalyse der Reaktion sehr wichtig. Der stark saure Charakter der Membran (vergleichbar mit Schwefelsäure) erfordert den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren. Im Brenngas für PEMFC darf kein Kohlenmonoxid enthalten sein, da CO am anodischen Edelmetallkatalysator Platin adsorbiert wird und diesen nach kurzer Zeit deaktiviert. PEMFC Systeme mit integrierter Brenngasaufbereitung benötigen daher eine aufwändige Gasreinigungsstufe, die den CO-Gehalt im Reformatgas bis auf möglichst < 20 ppm reduziert [26].

Eine PEM-Brennstoffzelle besteht aus den Komponenten:

- Membran
- Gasdiffusionselektrode und Katalysator
- Bipolarplatten
- Dichtung

Tabelle 3: Elektrodenreaktionen der Wasserstoffbrennstoffzelle



Jede Brennstoffzelle generiert eine Spannung zwischen 1,0 V (Ruhespannung) und ca. 0,6 V unter Nennlast (je nach Hersteller auch abweichend), so dass durch Reihenschaltung mehrerer Zellen in einem Stack nahezu jede gewünschte Stack-Spannung erreicht werden kann. In Membran-Brennstoffzellen besteht der Elektrolyt aus einer festen Kationenaustauscher-Membran, d.h. aus einer im gequollenen Zustand protonenleitenden Folie auf der Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers. Auf der Membran sind sehr dünne Elektroden, die nanodisperse Edelmetallkatalysatoren enthalten, aufgebracht. Dieser Verbund aus Membran und Elektrode wird als MEA (Membrane-Electrode-Assembly) bezeichnet. Durch die kathodische Reaktion entsteht Produktwasser und die niedrigen Betriebstemperaturen bedingen oft ein Kondensieren von Wasser an gering durchströmten Positionen.

Neuentwicklungen beschäftigen sich mit Hochtemperaturmembranen, welche ab einer Starttemperatur von 130 °C bzw. im Optimum zwischen 160 und 180 °C arbeiten und eine hohe CO-Verträglichkeit aufweisen. Die CO-Toleranz ist temperaturabhängig, wobei ein stabiler Betrieb dieser Zellen mit z.B. 5 Vol% CO im Brenngas bei 180 °C möglich sein soll [27]. Hochtemperatur-PEM-BZ können ohne Befeuchtung betrieben werden und da das, als Reaktionsprodukt anfallende Wasser immer dampfförmig vorliegt, ist eine solche Zelle unempfindlicher gegen schwankende Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur) als eine Niedertemperatur-PEM-BZ [27]. Durch die hohe CO-Verträglichkeit kann die Gasaufbereitung vereinfacht

werden, da eine CO-Feinreinigung nicht benötigt wird und die Gasaufbereitung innerhalb einer Shift-Stufe erfolgen kann. Allerdings wird das Stackhandling komplizierter, da zum Erreichen der Starttemperatur von 130 °C die entsprechende Wärme eingekoppelt werden muss und die Kühlung des Stacks unter Last mit geeigneten Wärmeträgern (z. B. Thermoöl) erfolgen muss. Außerdem müssen alle für den Stackaufbau verwendeten Materialien für die hohen Temperaturen geeignet sein.

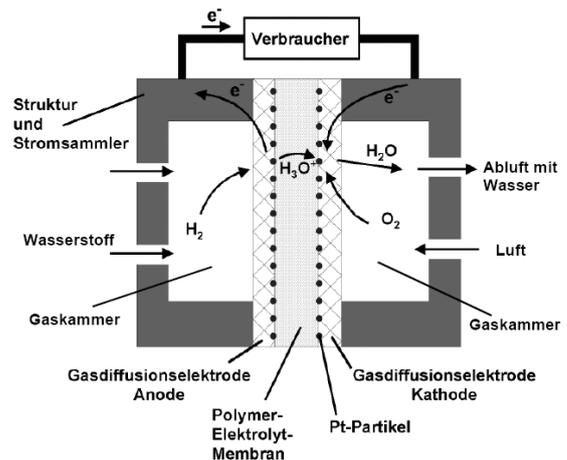


Abbildung 9: Komponenten und Reaktionsablauf in einer PEM-Brennstoffzelle [26]

3.2 Brennstoffzellensysteme

Zum Betrieb einer Brennstoffzelle ist eine Reihe an peripheren Geräten notwendig, welche zusammen mit dem Brennstoffzellenstack das sog. Brennstoffzellensystem bilden. Aufbau und Komplexität des Brennstoffzellensystems hängen im Wesentlichen vom verwendeten Energieträger und den Anforderungen des Brennstoffzellentyps an die Reinheit des Brenngases ab. Das einfachste System ist mit reinem Wasserstoff als Brenngas möglich. Die zusätzlich zu Brennstoffzellenstack nötigen Komponenten sind: ein Wasserstoffspeicher, eine Luftzuführung, ein elektrisches System, ein Wärmemanagement für den Betrieb und den Kaltstart und eine Abgasnachbehandlung für nicht umgesetzten Wasserstoff.

Die rasche Einführung der prinzipiell sehr einfachen Wasserstoffbrennstoffzellensysteme wird, neben dem Fehlen einer ausreichenden Wasserstoffproduktions- und Verteilungsinfrastruktur, durch die derzeit ungenügende Speicherkapazität von Wasserstoffspeichertechnologien behindert.

Die derzeitigen Speichertechnologien für Wasserstoff, z.B. Druckgasflaschen, weisen eine niedrige gewichtsbezogene und volumenbezogene Energiedichte auf. Dies lässt sie vor allem für mobile Anwendungen im höheren Leistungsbereich ungeeignet erscheinen.

Aus diesem Grund werden derzeit neue Technologien entwickelt, wobei im Wesentlichen drei unterschiedliche Pfade verfolgt werden.

- Hochdruckgasspeicherung
- Flüssigwasserstofftanks
- Metallhydridspeicher

Die Hochdruckgasspeicher stellen die Weiterentwicklung der bestehenden Druckspeicher auf 700bar dar [28]. Zur Steigerung der gravimetrischen Energiedichte wird an neuen Materialien gearbeitet, welche metallische Materialien ersetzen und damit die gravimetrische Speicherdichte durch ein geringeres Werkstoffgewicht erhöhen können. Die Anwendung von Hochdrucktanks ist hinsichtlich der Formgebung auf druckstabile Formen (Kugel, Zylinder) eingeschränkt.

Eine andere Variante ist die Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form bei Temperaturen unterhalb von -253°C [29]. Damit lassen sich sehr hohe spezifische und volumetrische Energiedichten realisieren und auch die Formgebung des Tanks ist nicht so eingeschränkt, wie im Falle der Hochdruckspeicher. Nachteilig sind der hohe Energiebedarf zur Verflüssigung und die Verluste bei längeren Standzeiten. Auch bei einer sehr guten Isolierung geht infolge des Wärmeeintrags permanent ein Teil des Wasserstoffs in die Gasphase über und muss zur Vermeidung von Überdruck abgelassen werden.

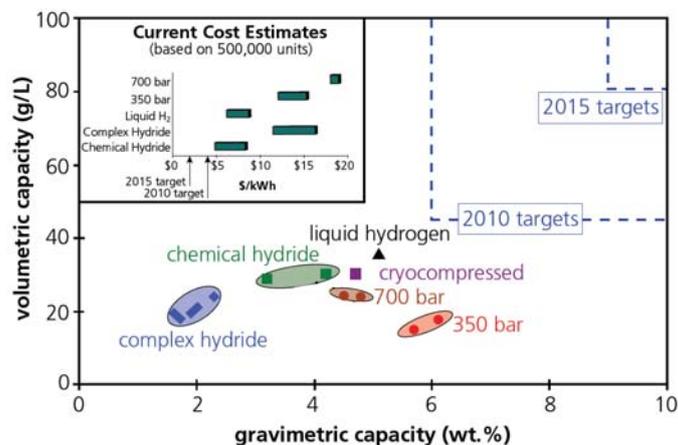


Abbildung 10: Technisch realisierte Wasserstoffspeichertechnologien und Entwicklungsziele des US-Department of Energy [31] (Complex hydride: thermische Wasserstofffreisetzung, Chemical hydride: Wasserstofffreisetzung durch Reaktion mit Wasser; Kosten ohne Regeneration)

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Hydridspeichern [30]. Diese Technologie nutzt den Effekt, dass verschiedene Metalle und Chemikalien mit Wasserstoff Hydride bilden. Durch Wärmeeintrag oder chemische Reaktion mit Wasser kann der Wasserstoff nach Bedarf wieder freigesetzt werden, wobei das Verfahren für den Speicher prinzipiell reversibel ist. Die spezifische Energiedichte der verfügbaren Hydridspeicher ist derzeit aber für mobile Anwendungen noch ungenügend.

Eine Zusammenstellung der derzeit realisierten Speicherdichten, Kosten und der vom US-Department of Energy DOE vorgegebenen Entwicklungsziele [31] sind in Abbildung 10 dargestellt. Es zeigt sich, dass die zukünftigen erforderlichen Speicherdichten noch nicht in Reichweite bestehender Technologien liegen. Da die Entwicklungsziele der Wasserstoffspeicher sehr ambitioniert sind und ihre Erreichung wesentlich von neuen noch nicht entwickelten Materialien abhängt, wird vom US-Department of Energy in einer zweiten Förderschiene auch die Forschung und Entwicklung von Reformern zur Herstellung von Wasserstoff aus fossilen und erneuerbaren Energieträgern (Erdgas, Flüssiggas, Benzin, Diesel, Methanol, Biomasse und Ethanol) weiter betrieben [32].

Die obigen Ausführungen zeigen auf, dass mittel- und voraussichtlich auch langfristig Wasserstoff für viele Brennstoffzellenanwendungen, vor allem im höheren Leistungsbereich, in Folge der Speicherproblematik nicht als Energieträger zum Einsatz kommen kann.

Die Verwendung von fossilen oder erneuerbar hergestellten Kohlenwasserstoffen erleichtert die Speicherproblematik infolge der hohen Energiedichte der flüssigen Kraftstoffe, siehe Abbildung 6 in Kapitel 1.

Um den Einsatz von flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen als Energieträger zu ermöglichen, muss dem Brennstoffzellensystem, neben den bereits erwähnten Komponenten, zur Herstellung und Aufbereitung des wasserstoffhaltigen Gas ein Gaserzeugungssystem mit Eduktaufbereitung vorgeschaltet und eine Abgasnachbehandlung nachgeschaltet werden.

Technologisch betrachtet wird das Brennstoffzellensystem bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen komplexer.

Ein generalisierter Aufbau eines Brennstoffzellensystems für Kohlenwasserstoffe, in dem eine Abgasnachbehandlung und eine Beheizung für den Kaltstart integriert werden kann, ist in Abbildung 11 dargestellt.

Bei vielen Systemvarianten, z.B. der Dampfreformierung, wird darüber hinaus auch eine Beheizung im stationären Betrieb benötigt. Die Vorschaltung einer Eduktaufbereitung ist nur bei schwefelhaltigen und/oder flüssigen Brennstoffen (Entschwefelung, Verdampfer) notwendig.

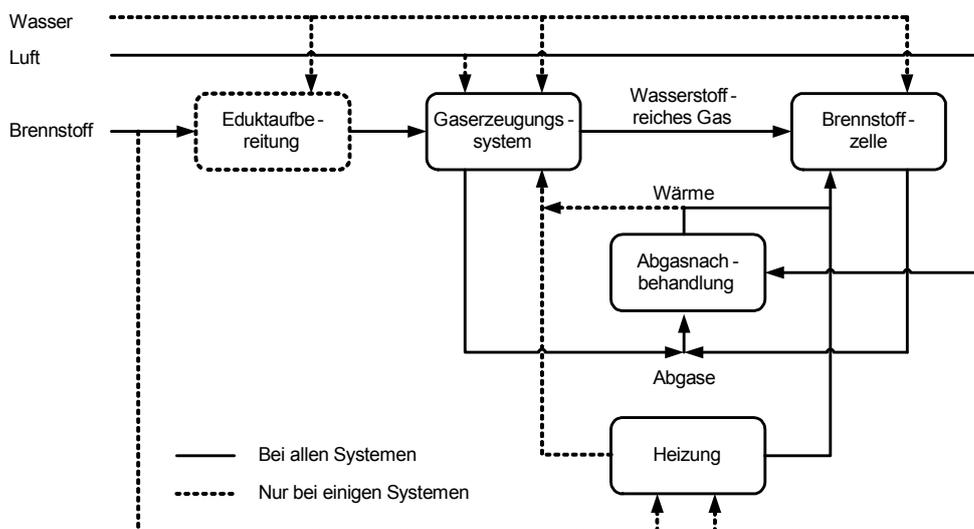


Abbildung 11: Aufbau eines Brennstoffzellensystems für Kohlenwasserstoffe

Für jeden im Schaubild, Abbildung 11, gezeigten Teilbereich bestehen eine Vielzahl an Ausführungsvarianten, wovon im Folgenden die wichtigsten erläutert werden.

3.2.1 Eduktaufbereitung

An die Eduktaufbereitung sind zwei Anforderungen gestellt:

- Schutz der Katalysatoren gegen schädigende Substanzen im Brennstoff
- Verdampfung der flüssigen Brennstoffe

Das bekannteste Katalysatorgift ist Schwefel. Nichtelegmetallkatalysatoren wie Ni, Co, Fe, und Cu werden bei Schwefelkonzentrationen von einigen zehn ppb zerstört. Edelmetallkatalysatoren halten bis zu 1-10ppm Schwefelkonzentration aus. Ein Problem kann auch der Chloridgehalt im Wasser darstellen auf welchen Cu-Katalysatoren sehr sensibel reagieren [33].

Herkömmliche Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Diesel oder Erdgas enthalten Schwefelverbindungen. In Großanlagen wird H_2S über Zinkoxidbetten geleitet und der Schwefel als ZnS gebunden. Bei Vorhandensein anderer Schwefelverbindungen werden diese über einen Co-Mo-Katalysator mit H_2 zu H_2S hydriert. Die Anwendung ist für den mobilen Bereich zu platzaufwändig und daher verwendet man in kleineren Systemen Aktivkohleadsorber zur Schwefelentfernung [34]. Bei Verwendung von Ethanol kann man auf die Entschwefelung verzichten.

Bei der Verwendung von flüssigen Kraftstoffen muss ein Verdampfer (Dampfreformierung) oder zumindest

eine Kraftstoffeinspritzung (Partielle Oxidation) in das System integriert werden, da durch die Überführung der flüssigen Kraftstoffe in die Gasphase die Gemischbildung mit anderen Reaktanten verbessert wird. Die Güte der Gemischbildung hat dabei erheblichen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad und die Lebensdauer [35].

3.2.2 Gaserzeugungssystem

Das Gaserzeugungssystem besteht aus dem Reformer und der Gasaufbereitung des Reformats. In der Literatur ist die Begriffsgebung unterschiedlich und es wird oft auch die Eduktaufbereitung, die Abgasnachbehandlung und die Heizung zum Gaserzeugungssystem hinzugezählt. Ein Schema des Gaserzeugungssystems ist in Abbildung 12 dargestellt.

Die Aufgabe des Reformers ist die Umwandlung des kohlenwasserstoffhaltigen Energieträgers in ein wasserstoffreiches Gas. Die Gasaufbereitung dient zur Entfernung von Kohlenmonoxid und anderen Schadgasen für die Brennstoffzelle und konditioniert das Gas auf die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle.

3.2.2.1 Reformierverfahren

Wichtige Reformierverfahren sind die Dampfreformierung, die partielle Oxidation und die autotherme Reformierung. Im Folgenden wird ein Überblick über diese Verfahren gegeben.

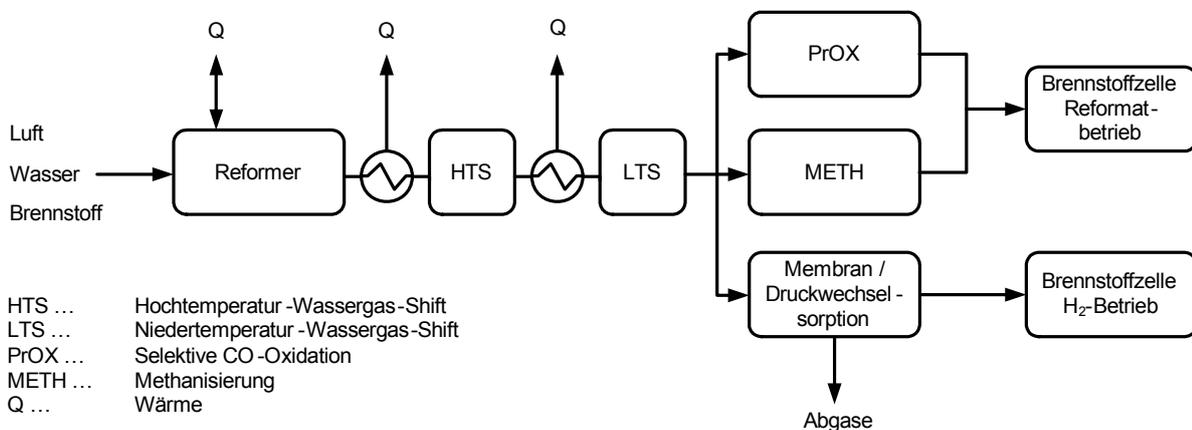
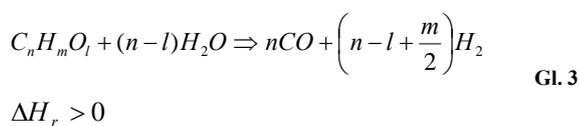


Abbildung 12: Generalisierter Aufbau eines Gaserzeugersystems für Kohlenwasserstoffe

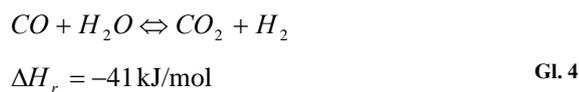
3.2.2.1.1 Dampfreformierung

Die Dampfreformierung (DR) ist das industriell am weitesten verbreitete Verfahren zur Wasserstoffherzeugung [36] und es wird hauptsächlich für kurzketten Kohlenwasserstoffe, z.B. Erdgas, eingesetzt. Die Reaktion erfolgt mit überhitztem Wasserdampf unter Luftausschluss an nickelbasierten Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen von 600-900°C. Dabei kommt zum Umsatz des Kohlenwasserstoffs nach der Reformierungsreaktion und gleichzeitig läuft die Wassergasshift-Reaktion ab:

Dampfreformierung:



Wassergas-Shift-Reaktion:



Die Dampfreformierung ist bei allen gängigen Kohlenwasserstoffen endotherm und erfordert daher eine externe Wärmezufuhr. In der großindustriellen Anwendung wird das Verfahren oft unter Druck, 15-30 bar, durchgeführt [36].

Die wesentliche Kennzahl des Verfahrens stellt das S/C-Verhältnis (steam to carbon ratio) dar. Damit bezieht man die Anzahl der Wassermoleküle im Eduktstrom auf die Anzahl der im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoffatome.

Der Einfluss des S/C-Verhältnisses auf die Dampfreformierung ist relativ komplex, da sich die Änderungen gegenläufig auf den Systemwirkungsgrad auswirken. Eine Erhöhung des S/C-Verhältnisses bewirkt einerseits eine höhere Wasserstoffausbeute, da es zu einer Steigerung des Wassergas-Shift-Umsatzes kommt. Auch die Gefahr der Rußbildung wird dadurch reduziert. Durch die Erhöhung des S/C-Verhältnisses muss allerdings mehr Energie zur Verdampfung und Überhitzung des Wassers aufgewendet werden und damit kann bei der Gesamtenergiebetrachtung ein zu

großes S/C-Verhältnis auch einen nachteiligen Effekt haben.

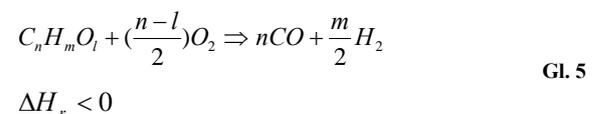
Der Variationsbereich des S/C-Verhältnisses ist brennstoffabhängig und liegt für Methan im Bereich 1,5-3 und für Diesel im Bereich zwischen 4 und 6 [37, 38]. Zur Vermeidung von Kohlenstoffbildung und Katalysatordeaktivierung wird eher der obere Bereich von Belang sein.

Der wesentliche Vorteil der Dampfreformierung gegenüber anderen Reformierungsverfahren ist die hohe Wasserstoffausbeute und die geringe Anfälligkeit bezüglich Kohlenstoffbildung. Als Nachteile für einen mobilen Einsatz kann man die geringe Dynamik des Systems nennen, das heißt Lastwechsel können nur über eine Erhöhung der Heizlast der externen Beheizung eingekoppelt werden, den höheren Platzbedarf und das zusätzliche Betriebsmedium Wasser nennen.

3.2.2.1.2 Partielle Oxidation

Die partielle Oxidation POX ist die Reaktion eines Kohlenwasserstoffes mit einer unterstöchiometrischen Menge Sauerstoff [40]. Die partielle Oxidation nutzt den Umstand, dass die Affinität von Sauerstoff zu Kohlenstoff deutlich größer ist als die zu Wasserstoff. Bei Sauerstoffmangel wird daher nahezu ausschließlich der Kohlenstoff oxidiert, so dass ungebundener Wasserstoff verbleibt. Die vereinfachte Reaktion lautet wie folgt:

POX-Reformierung:



Die partielle Oxidation ist exotherm und muss im schlechtesten Falle sogar extern gekühlt werden. Die Ausbeute der POX hängt wesentlich von der Luftzahl ab. Die Luftzahl λ ist wie folgt definiert:

$$\lambda = \frac{\text{tatsächlicher Luftmassenstrom}}{\text{Luftmassenstrom für stoichiometrische Verbrennung}} \quad \text{Gl. 6}$$

Um hohe Ausbeuten zu erzielen, sind niedrige Luftzahlen notwendig. Der genaue Wert hängt vom

Brennstoff ab. Anstelle der Luftzahl λ wird in der Literatur oft das sogenannte O/C-Verhältnis (Oxygen to carbon) verwendet, welches die Anzahl der Sauerstoffmoleküle auf die Anzahl der im Brennstoff enthalten Kohlenstoffatome bezieht.

In der chemischen Industrie wird die POX seit langem zur Erzeugung von Synthesegas verwendet. Der Prozess kann mit oder ohne Katalysator ausgeführt werden.

Mit der thermischen partiellen Oxidation (TPOX) bei Temperaturen von 1200 – 1600°C können praktisch alle Kohlenwasserstoffe in ein Synthesegas umgewandelt werden. Die Schwierigkeit stellt die Erreichung einer hohen Vormischtemperatur und das Auftreten von Kohlenstoffbildung dar. Mit steigenden Luftzahlen kann die Produktausbeute stark erhöht werden, da die erzielbaren Reaktionstemperaturen bei niedrigen Luftzahlen nicht ausreichen, um die Kohlenwasserstoffe vollständig zu spalten. Bei Luftzahlen von $\lambda = 0,55$ kommt man in den Bereich der Gleichgewichtszusammensetzungen.

Die katalytische partielle Oxidation CPO erlaubt durch den Einsatz von Katalysatoren die Prozesstemperaturen auf 700-900°C zu senken und ermöglicht auch eine geringere Luftzahl und dadurch höhere Wasserstoffausbeuten.

Der wesentliche Vorteil der POX-Reformierung liegt in der Flexibilität bezüglich des eingesetzten Kohlenwasserstoffes. Weitere Vorteile sind die hohe Dynamik und der einfache Aufbau.

Nachteile sind die Produktgaszusammensetzung mit hohen Mengen an Kohlenmonoxid und die geringe

Wasserstoffausbeute im Vergleich zur DR, sowie die Rußbildung und hohen Anforderung an die Werkstoffe.

3.2.2.1.3 Autotherme Reformierung

Die Autotherme Reformierung ist eine Kombination der Dampfreformierung und der partiellen Oxidation. Im Idealfall wird durch die exotherme partielle Oxidation jene Energie bereitgestellt, welche die endotherme Dampfreformierung benötigt und dadurch kann eine externe Beheizung entfallen. Durch genaue Regelung der Luft- und Wasserdampfzufuhr kann der Prozess im leicht exothermen Bereich gehalten werden.

Der Prozess arbeitet bei Temperaturen von 600-1000°C mit einem S/C-Verhältnis von 1-3 und einem Luftüberschuss von 0,2 und $\lambda = 0,4$ in Abhängigkeit des verwendeten Kohlenwasserstoffes [39]. In der industriellen Gasprozesstechnik wird das Verfahren oft zweistufig ausgeführt, um hohe Temperaturgradienten im Katalysator zu vermeiden. Dazu wird Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf und Sauerstoff gemischt und in einer freien Reaktion in der Flamme partiell oxidiert und anschließend in Katalysator dampfreformiert [40].

Die Vorteile der ATR gegenüber der DR sind der geringere Platzbedarf und die höhere Dynamik infolge des Entfalls der externen Beheizung. Die Vorteile gegenüber der POX sind die höhere Wasserstoffausbeute und die geringe Rußbildungstendenz.

Ein Vergleich der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Reformierungsverfahren ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Vor- und Nachteile verschiedener Reformierungsprozesse

Prozess	Vorteile	Nachteile
Dampfreformierung	Hoher H ₂ -Gehalt im Reformat, H ₂ im Anodenabgas wird zur Beheizung des Dampfreformers verwendet	Endothermer Prozess, komplexerer Systemaufbau
Partielle Oxidation	Schnelles Hochfahren, hochdynamischer Betrieb möglich	Geringer H ₂ Gehalt im Reformat, stark exothermer Prozess, H ₂ im Anodenabgas kann nicht weiter im Prozess genützt werden
Autotherme Reformierung	Schnelles Hochfahren, dynamischer Betrieb möglich	H ₂ im Anodenabgas kann nicht weiter im Prozess genützt werden

3.2.3 Reformergasaufbereitung

Die Reformergasaufbereitung ist dem Reformernachgeschaltet und dient zur Entfernung der für die Brennstoffzelle schädlichen Komponenten aus dem Reformergas sowie gegebenenfalls zur Konditionierung des Gases auf die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Bei den meisten Reformierverfahren besteht das Reformergas aus H_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 und Resten von Kohlenwasserstoffen. Nicht alle Brennstoffzellentypen können dieses Reformat direkt verwenden. Im Wesentlichen gilt die Aussage, dass die Reinheitsanforderungen mit sinkender Brennstoffzellentemperatur steigen. Für Niedertemperaturbrennstoffzellen ist die Reduktion der CO -Konzentration wesentlich, da CO zu einer Deaktivierung der eingesetzten Edelmetallkatalysatoren führt. PAFC können CO -Konzentrationen von bis zu 1 Vol% tolerieren [34], PEMFC derzeit bis etwa 20 ppm [41]. Die gerade in Entwicklung befindlichen Hochtemperatur-PEMFC, welche bei Temperaturen von 120-180°C arbeiten, haben den Vorteil einer erhöhten CO -Toleranz. Infolge der höheren Betriebstemperatur sollten damit 1-3 Vol% CO auch im Langzeitbetrieb möglich sein [42].

Die Reformergasaufbereitung kann entsprechend des CO -Gehalts im Reformergas und den Reinheitsanforderung der Brennstoffzelle auf verschiedene Arten ausgeführt sein. Das Reformergas kann je nach eingesetztem Brennstoff und Reformierverfahren zwischen 5-30 Vol% CO enthalten. Bei der CO -Entfernung kann man prinzipiell zwischen chemischen und physikalischen Verfahren unterscheiden und sie werden je nach Anforderung einzeln und/oder kombiniert eingesetzt.

3.2.3.1 Wassergas-Shift-Reaktion

Das Wassergas-Shiftverfahren (siehe Gl. 4) zählt zu den chemischen Methoden und ist bei den meisten Systemen direkt nach dem Reformern angeordnet. Im Gegensatz zu anderen Verfahren hat diese Methode den Vorteil, dass beim Abbau des Kohlenmonoxids zusätzlicher Wasserstoff gebildet wird.

Die Wassergas-Shift-Reaktion ist leicht exotherm und sehr oft thermodynamisch limitiert. Zur Verringerung

des Reaktorvolumens wird die Shift-Stufe meist zweiteilig ausgeführt. Eine Hochtemperaturshiftstufe ($T=300-500^\circ C$) dient zur groben Reduktion eines hohen CO -Gehalts im Reformat. Bei den hohen Temperaturen liegt das Gleichgewicht bei höheren CO -Gehalten. Nach einer Zwischenkühlung wird der verbleibende CO -Gehalt in einer Niedertemperaturstufe ($150-250^\circ C$) unter geringerer Reaktionsrate aber besserer thermodynamischer Gleichgewichtslage (geringer CO -Gehalt) umgesetzt, siehe Abbildung 13.

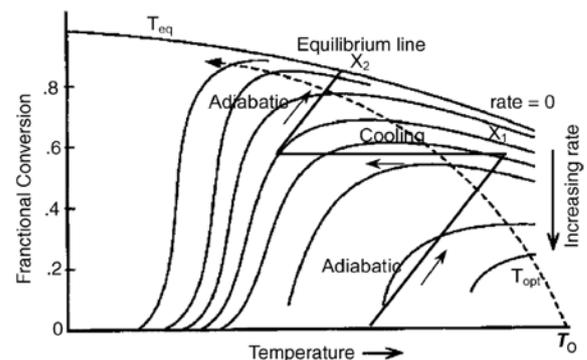


Abbildung 13: CO -Umsatz in zweistufigem Shift-Reaktor [43]

Im Allgemeinen kann mit einem zweistufigen Wassergas-Shift-Reaktor der CO -Gehalt auf Werte von rund 0,5 Vol%_{trocken} gesenkt werden.

3.2.3.2 Selektive CO -Oxidation

In der selektiven CO -Oxidation wird unter Verwendung eines Oxidationskatalysators CO aus dem H_2 -haltigen Reformergas selektiv mit Sauerstoff zu CO_2 entsprechend Gl. 7 oxidiert. Die Reaktion ist stark exotherm und daher muss auf eine lokale Überhitzung des Katalysators geachtet werden. Bei höheren Temperaturen und verbrauchtem Sauerstoff ist oftmals auch eine umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion möglich [44].



$$\Delta H_r = -262 \text{ kJ/mol}$$

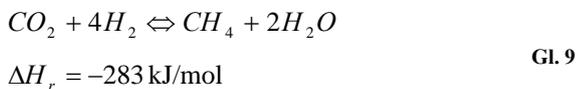
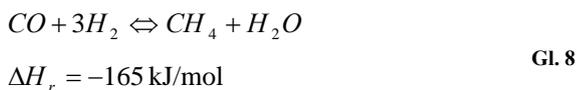
Gl. 7

Zur Verhinderung der CO -Produktion durch die Umkehrung der Wassergas-Shift-Reaktion werden Edelmetallkatalysatoren, welche bereits ab $100^\circ C$ aktiv sind und Reaktorkonfigurationen mit einer über den Durchströmungsweg verteilten O_2 -Zufuhr verwendet. Der CO -Gehalt lässt sich damit von 500-1000ppm auf weniger als 10ppm reduzieren.

Neben der schwierigen Reaktionsführung hat die CO-Oxidation einen weiteren Nachteil. Theoretisch könnte der Reaktor mit einer Luftzahl $\lambda = O/CO = 1.0$ betrieben werden. Auch wenn der Katalysator dies erlauben würde, fluktuiert der CO-Gehalt im Reformat. Damit sichergestellt werden kann, dass der Brennstoffzellenstack in keinen kritischen Zustand gerät, wird der CO-Oxidationsreaktor mit einem Sauerstoffüberschuss betrieben. Im Allgemeinen wird eine $\lambda = O/CO = 2.0-4.0$ eingestellt. Dabei kommt es zu einer Oxidation von Wasserstoff und damit Verlust an Produktgas [45]. Die Reaktionswärme kann zwar rückgewonnen werden, jedoch ist sie auf niedrigerer Temperatur und daher nur gering exergetisch.

3.2.3.3 Methanisierung

Die selektive Methanisierung ist ein weiteres Verfahren zur Reduktion des CO-Gehalts auf ein, für die Brennstoffzelle verträgliches Niveau. Dabei reagiert das Kohlenmonoxid mit Wasserstoff zu Methan.



Die Anforderung an die Katalysatorselektivität sind sehr hoch, da man neben dem geringen zu entfernenden CO-Gehalt (0.5-1 Vol%) einen relativ hohen CO₂-Gehalt (18-25 Vol%) im Reformat hat. Der Katalysator muss daher stark selektiv bezüglich der CO-Hydrierung sein und gleichzeitig eine geringe Aktivität für die CO₂-Hydrierung und Wassergas-Shiftreaktion, die über die Umkehrung CO erzeugt, besitzen. Die Reaktion wird meist über Edelmetallkatalysatoren in Bereich von 250°C-350°C betrieben, bei höheren Temperaturen kommt es zu einem starken Ansteigen der CO₂-Hydrierung.

Der Vorteil ist die einfachere, passive Reaktionsführung im Vergleich mit der selektiven CO-Oxidation. Gesamtenergetisch betrachtet ist die Umwandlung des CO in CH₄ auch besser als die selektive CO-Oxidation, da das Methan im Anodenabgasbrenner verbrannt werden kann und damit die Energie auf höherer

Temperatur als bei der CO-Oxidation genutzt werden kann [46]

3.2.3.4 Membranverfahren

Bei den Membranverfahren werden die unterschiedlichen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Vergleich zu anderen Reformatbestandteilen genutzt. Der Wasserstoff wird bevorzugt in der Membran transportiert und dadurch kann man eine Anreicherung des Wasserstoffes im Permeat erreichen. Man unterscheidet die Membranen hinsichtlich ihrer Selektivität. In Kunststoff- oder Keramikmembranen diffundieren zwar alle Stoffe, allerdings der Wasserstoff aufgrund seiner Größe am schnellsten. Die Wasserstoffausbeute, der Anteil, welcher aus dem Reformatstrom entfernt werden kann, hängt von der Kontaktierungszeit ab. Umgekehrt hat man mit einer längeren Kontaktierungszeit aber auch unweigerlich einen höheren Verunreinigungsgrad im Permeat. Aus diesem Grund werden in der Brennstoffaufbereitung für Brennstoffzellen Palladiummembranen eingesetzt. Der Wasserstoff löst sich im festen Palladium und daher sind mit diesen Membranen hohe Reinheitsgrade (>99.999%) des Wasserstoffes möglich. Nachteilig sind die hohen erforderlichen Drücke und Temperaturen, um die Permeation zu beschleunigen. Neben diesen Problemen sind es hauptsächlich die hohen Kosten für Palladium und die, infolge der geringen Permeation, großen Membranflächen, welche die Nutzung dieses Verfahrens in der Gasprozesstechnik limitieren.

3.2.3.5 Druckwechseladsorptionsverfahren

Dieses Verfahren ist ebenfalls aus der großindustriellen Wasserstofferzeugung bekannt. Spezielle Materialien (z.B. Zeolithe) werden als Molekularsiebe genutzt, welche bevorzugt die unerwünschten Gaskomponenten unter hohem Druck adsorbieren. Nach dem Adsorptionsschritt wird der Druck abgesenkt und die Gase desorbieren. Daher benötigt man mindestens zwei Einheiten und ein Regelsystem, welches zyklisch zwischen den Adsorbentien schaltet. Das System erfordert daher einen hohen apparativen Aufwand, welcher seinen Einsatz in einem Fahrzeugantrieb, Heimenergiezentralen oder portablen Anwendungen nicht sinnvoll erscheinen lässt [47].

3.3 Vergleich der Energieeffizienz einer Ethanol-Reformer-Brennstoffzelle mit Ethanol-Verbrennungskraftmaschine

Vergleicht man die Nutzung von, durch Ethanolreformierung hergestellten Wasserstoff in der Brennstoffzelle mit der direkten Nutzung von Ethanol in einer Verbrennungskraftmaschine, so muss bei der Abschätzung auf ähnliche Rahmenbedingungen im Vergleich zurückgegriffen werden. Zu diesem Zweck wird auf die Literaturdaten von Maxoulis C.N. [48] zurückgegriffen, der ein herkömmliches Benzinfahrzeug mit einem Brennstoffzellenfahrzeug im New European Driving Cycle (NEDC) verglichen hat. Der Zyklusverlauf ist in Abbildung 14 dargestellt und besteht aus einem anfänglichen Start-Stopp-Betrieb als Stadtverkehr und danach einer Fahrt auf Überlandstraßen.

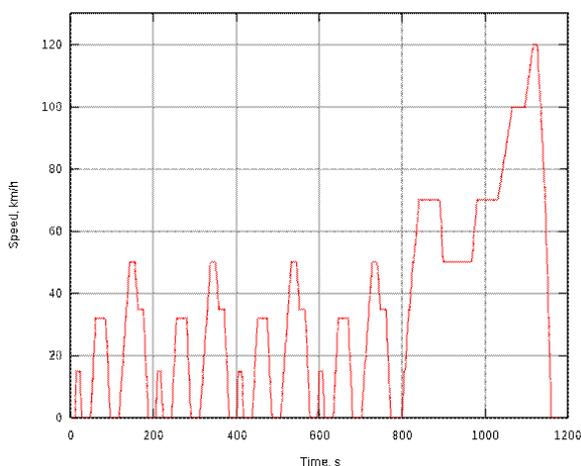


Abbildung 14: NEDC Fahrzyklus [48]

Die Berechnung geht von einer Fahrzeugbasis ohne Antrieb und Zusatzsysteme mit 590 kg aus. Der Antrieb besteht entweder auf 75kW Brennstoffzellenantrieb oder 75kW herkömmlicher Benzin-Verbrennungskraftmotor.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Das Brennstoffzellenfahrzeug ist rund 20% schwerer als das herkömmliche Benzinfahrzeug. Betrachtet man aber den Wirkungsgrad des Fahrzeuges, so ergibt sich für das BZ-Fahrzeug ein um 100% besserer Wirkungsgrad, als für das herkömmliche Benzinfahrzeug.

Tabelle 5: Vergleich des Treibstoffverbrauchs zwischen eines Brennstoffzellenfahrzeugs (BZ-Fahrzeug) und einem herkömmlichen Benzin-Fahrzeug (Benzin-VKM) [48]

	BZ-Fahrzeug	Benzin VKM
Masse [kg]	1200	970
Treibstoffverbrauch [l/100km]	4,56	6,2
Wirkungsgrad [%]	45,4	22,5

Wirkungsgrad BZ-Fahrzeug: Gesamtwirkungsgrad vom Brennstoffzellensystem und Elektromotor und Controller.

Wirkungsgrad Benzin-VKM: Gesamtwirkungsgrad von Motor und Antriebsstrang

Diese Daten ermöglichen den Vergleich der Energieeffizienz eines mit Ethanol betriebenen konventionellen Fahrzeuges und eines mit Wasserstoff aus Ethanolreformierung betriebenen Brennstoffzellenfahrzeuges. Im Wesentlichen muss der Wasserstoff erst durch Reformierung entsprechend Gl. 10 erzeugt werden.



Dazu muss einerseits die Reaktionswärme dieser endothermen Reaktion zugeführt werden und andererseits kommt es zu Verlusten (Verdampfungswärme, thermische Verluste, nicht vollständige Umsetzung infolge von unerwünschten Nebenprodukten, unvollständige H₂-Abtrennung und ähnliches), weshalb wesentlich mehr Energie als die reine Reaktionswärme benötigt wird.

Die Wirkungsgrade von Reformern sind entsprechend dem verwendeten Kohlenwasserstoff, der Systemintegration, z.B. Wärmerückgewinnung aus dem Reformier-Abgas und ähnliches, unterschiedlich hoch. Der maximale theoretische Reformierwirkungsgrad beträgt, wenn man die endotherme Reaktionswärme aus einer Ethanolverbrennung aufbringt, 96 % (unterer Heizwert des erzeugten Wasserstoff bezogen auf den unteren Heizwert des eingesetzte Ethanols $H_{U,H_2}/H_{U,EtOH}$).

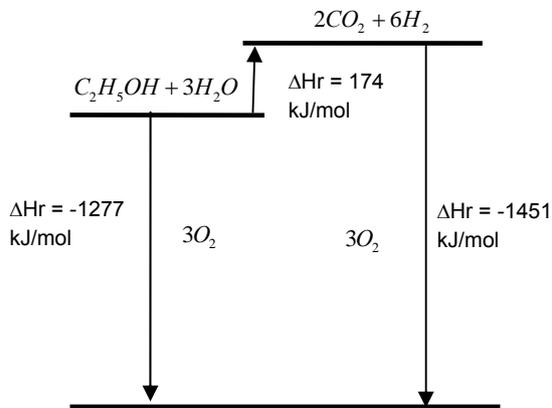
Aus der Literatur [49], [50] und [51] kann man den realen Wirkungsgrad von Ethanol-Reformern im Bereich von 65-85% annehmen.

Nimmt man einen Mittelwert von 75% Reformierwirkungsgrad so ergibt sich ein Bild entsprechend Abbildung 15.

Die Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff und die anschließende Verstromung in einer Brennstoffzelle ergeben damit eine rund 1,5-fache höhere

Energieausnutzung im Vergleich zur Verwendung des Ethanol im Verbrennungsmotor.

Aus dem Blickwinkel der Energieeffizienz ist die Verwendung von Ethanol als Wasserstoffquelle damit absolut gerechtfertigt.



- Energie aus Ethanolverbrennung im VKM mit einer Effizienz von 22,5%
 $0,225 \cdot 1227 = \mathbf{276.1 \text{ kJ/mol}}$
- Energie bei Reformierung und Brennstoffzelle mit einer Reformereffizienz von 75% und BZ-Effizienz von 45,4%
 $0,7515 \cdot 1227 \cdot 0.454 = \mathbf{419 \text{ kJ/mol}}$
- Der Energieausnutzungsgrad kann beim Reformer-Brennstoffzellensystem um **51.8%** im Vergleich zur Verbrennung im VKM gesteigert werden.

Abbildung 15: Vergleich der Energielevel für die Verbrennung von Ethanol mit der Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff und Umsatz in einer Brennstoffzelle

3.4 Reformertechnologien

3.4.1 Konventionelle Methan-Dampreformer

Konventionelle Methan-Dampreformer sind seit langer Zeit in der chemischen Industrie im Einsatz. Sie werden vor allem zur Wasserstoff- oder Synthesegasproduktion (H_2 , CO) in großen Ammoniakanlagen, Raffinerien und Methanolherstellung eingesetzt. Der Entwicklungsstand der Technologie ist ausgereift und es wurden Anlagen über ein weites Spektrum an H_2 -Durchsätzen gebaut. Der Aufbau der Reformer ist in Abbildung 16 dargestellt und zusätzlich ist die Größenordnung der Bauteildimensionen angegeben.

Die Wärmezufuhr für die endotherme Reformierungsreaktion erfolgt über die Verbrennung von Brenngasen. Die Wärmeübertragung erfolgt dabei hauptsächlich über Wärmestrahlung von der

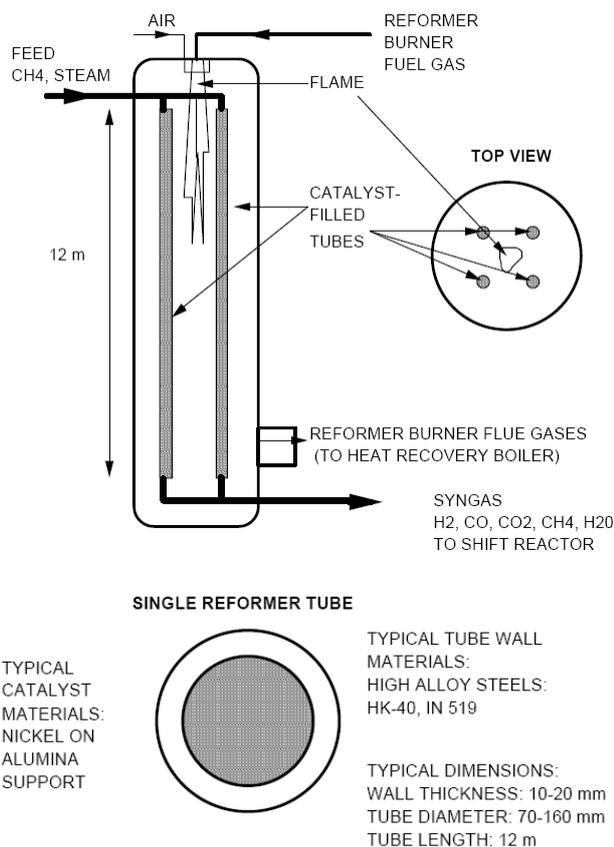


Abbildung 16: Standard-Methandampreformer in der chemischen Industrie [52]

Brennkammerwand zu den Reformerrohren. Dies erfordert einen relativ großen Abstand zwischen den Reformerrohren, damit die Oberfläche der Rohre eine gleichmäßige Wärmestromdichte erfährt. Es ist daher nicht möglich eine Vielzahl von Reformerrohren eng zueinander stehend im Brennerofen anzuordnen, da es dabei zur teilweisen Verdeckung der Rohre untereinander kommen würde. Alle Stellen dieser Rohre, welche keine direkte Sichtverbindung zur Brennofenwand haben, wären kälter als Stellen desselben Rohres, welche eine direkte Einstrahlung durch die Brennofenwand erfahren. Dadurch ergäbe sich eine, ungleichmäßig über den Umfang verteilte Wandtemperatur der Reformerrohre, die zu einer reduzierten Lebensdauer durch lokale Hot-Spots führen würde.

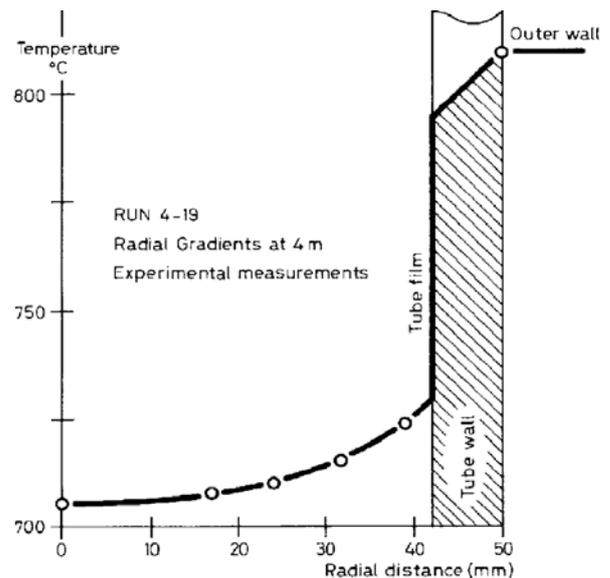
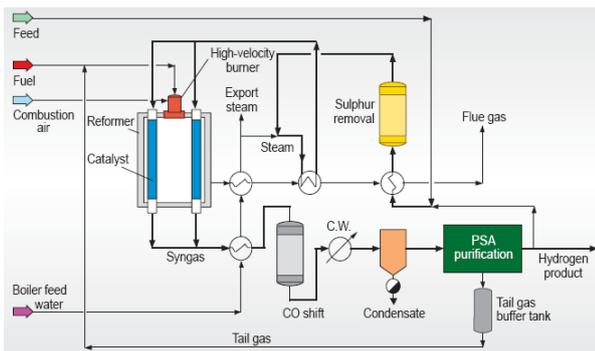


Abbildung 17: Radiales Temperaturprofil in einem Methandampreformerrohr nach Messungen von Rostrup [53]

Der Durchmesser der Reformerrohre ist relativ klein, da der Wärmeübergang von der Reformierwand in die Katalysatorschüttung gering ist und auch der Wärmetransport in radialer Richtung der Schüttung ($\sim 1\text{W/mK}$) sehr klein ist, siehe Abbildung 17. Eine Vergrößerung des Reformierrohrdurchmessers würde daher, infolge der endothermen Reformierungsreaktion, zu einer starken Abkühlung in Richtung Rohrachse führen und die Katalysatorausnutzung drastisch verschlechtern. Die Reformierrohre werden vom Methan mit einer hohen axialen Geschwindigkeit durchströmt, um einen hohen Wärmeaustausch mit der Wand zu erreichen. Um einen vollständigen Methanumsatz zu ermöglichen müssen daher die Reformierrohre mit 10-20m Länge relativ lang gebaut werden.

Ein Fließbild für einen konventionellen industriellen Reformierungsprozess zur Methandampfreformierung ist in Abbildung 18 a.) und b.) dargestellt [54].

a.)



b.)



Abbildung 18: Methan-Brenngaserzeugungssystem ($30000\text{Nm}^3/\text{d}$) [54]

Die Kapitalkosten für eine Methanreformierungsanlage, bestehend aus Reformier, Shift-Reaktor und Druckwechseladsorptionseinheit, können für eine kleine

Anlage ($5 \times 10^5 \text{Nm}^3/\text{d}$ oder $62,5\text{MW H}_2$ ¹) im Bereich von $200\$/\text{kW H}_2$ angesiedelt werden [54]. Mit Erhöhung der Anlagenkapazität ($5 \times 10^6 \text{Nm}^3/\text{d}$ oder 625MW H_2) senken sich die Kapitalkosten auf $80\$/\text{kW H}_2$.

Die herkömmliche Reformertechnologie der chemischen Industrie kann zwar auf eine Anwendung mit kleinerem Durchsatz herunter skaliert werden, aber die Kosten steigen infolge der Economy-of-Scale drastisch an. Für eine Wasserstoffversorgung einer Tankstelle für Brennstoffzellenfahrzeuge (benötigt etwa $\sim 6000\text{Nm}^3/\text{h H}_2$ oder 300kW H_2) werden die Kapitalkosten auf $4000\$/\text{kW H}_2$ geschätzt.

Die hohen Kosten entstehen im Wesentlichen durch die Konstruktionsweise und die Kosten für die hochlegierten Stähle, welche für die Hochtemperatur- und Hochdruckanwendung erforderlich sind [55].

3.4.2 Kompakte Reformertechnologien

Die Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen liegt, verglichen mit traditionellen Anwendungen (Ammoniaksynthese u.ä.), in einem wesentlich niedrigeren Bereich an H_2 -Durchsatz. Der Anforderungsbereich der Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen ist jedoch sehr breit. Er geht von stationären Stromversorgungssystemen für Hausenergiezentralen ($1\text{-}200\text{kW}$), über mobile Brennstoffzellensysteme für den Verkehr ($20\text{-}100\text{kW}$) hin zu miniaturisierten mobilen Stromversorgungseinheiten für Consumer-Anwendungen (z.B. Laptop's) von einigen Watt Leistung.

Der niedrige Leistungsbereich dieser Anwendungen erfordert somit gänzlich neue Ansätze im Bau von Brenngaserzeugungssystemen zur Erzielung von kompakteren und preiswerteren Systemen.

Weiters gibt es im neuen Technologiebereich Biomass-to-Liquid und Gas-to-Liquid, welcher im Wesentlichen auf einem Fischer-Tropsch-Prozess aufbaut, den Bedarf an kleineren kompakten H_2 -Erzeugungsanlagen, welche zur Hydrierung benötigt werden [56].

¹ Umrechnung basierend auf dem unteren Heizwert von Wasserstoff $H_u = 3 \text{kWh/Nm}^3$

In der Folge werden die speziellen Anwendungen für miniaturisierte H₂-Erzeugungssysteme im Watt-Leistungsbereich nicht weiter diskutiert.

Die Anforderungen an kompakte Reformer sind

- Hoher Grad an Wärmeintegration, um die Prozessabwärme zu minimieren und damit die Reformereffizienz zu steigern.
- Kompakte, leichte Bauweise
- Schneller Anfahrprozess, speziell bei on-board Reformern

Der wesentliche Ansatzpunkt bei kompakten Reformern besteht in der Wärmeintegration. In konventionellen Reformern ist der Wärmetransport vom Heizmedium in den Kern des Katalysators durch die schlechte Wärmeleitung im Katalysatorbett (~1 W/mK) stark limitiert und verhindert eine hohe Katalysatorausnutzung. Andere Reaktorkonzepte können hier Abhilfen bringen. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Wärmerückgewinnung aus den Verbrennungsgasen, welche in konventionellen Reformern durch Prozessdampfherstellung erfolgt, in kompakten Reformern jedoch nicht erwünscht ist.

3.4.2.1 Annulare Reformerbauweise

Die Fa. Haldor Topsoe (DK) entwickelte im Rahmen von MCFC-Demonstrationsprojekten einen kompakten Reformer, der eine hohe Wärmeintegration und kompakte Bauweise ermöglicht. Der Reformer wurde im Unocal 250 kW MCFC Demonstrationsprojekt (USA) und in einem holländischen 50 kW MCFC System verwendet [57].

Abbildung 19 zeigt ein Beispiel dieses Reformers, in welchem die Wärme für die Reformierungsreaktion durch die Verbrennung von Anodenabgas der Brennstoffzelle und im Bedarfsfall auch vom Brennstoff zur Verfügung gestellt wird.

Das Reformerdesign basiert auf einer Integration der unterschiedlichen Wärmeleistungen, um die Wärmerückgewinnung aus dem Verbrennungsgas zu maximieren und dadurch einen hohen thermischen Wirkungsgrad zu erzielen. Das Anodenabgas der Brennstoffzelle wird im zentralen Brenner bei 4-5 bar verbrannt. Der zu reformierende Ausgangsstoff, in

diesem Fall CH₄, wird von oben durch das erste Katalysatorbett geleitet und dabei auf rund 675°C aufgewärmt. Die Wärmeübertragung erfolgt konvektiv über die Verbrennungsprodukte und dem reformierten Produktgas, welche beide im Gegenstrom zum Eduktstrom geführt werden.

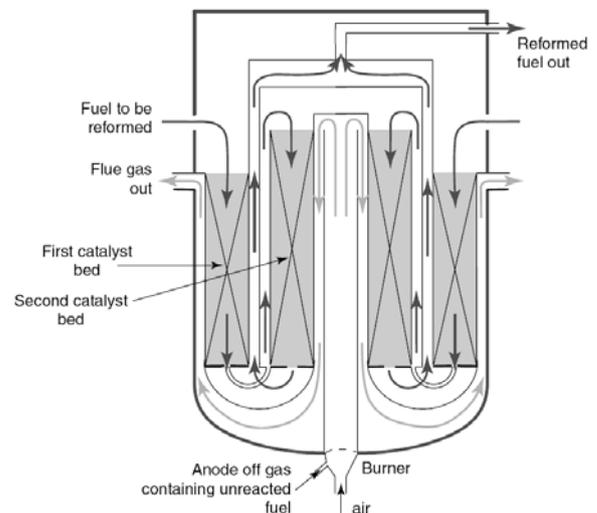


Abbildung 19: Heat-Exchange-Reformer [58]

Nach dem ersten Katalysatorbett wird das teilreformierte Gas durch mehrere Rohre an die Oberseite des zweiten Katalysatorbetts geleitet. Dort fließt das Gas wieder abwärts und wird dabei auf 830°C aufgeheizt. Dies geschieht durch Konvektion der im Gleichstrom fließenden Verbrennungsprodukte und radiativ vom Rohr der Brennkammer.

Die Kombination von Gleich- und Gegenstrom minimiert die Temperaturenspitzen der Metallwände und damit die Anforderung an die Hochtemperaturbeständigkeit der Werkstoffe.

Die Vorteile dieses Reformers sind die geringe Baugröße und Eignung für klein-skalige Anwendungen, die Möglichkeit des Betriebs unter Druck und die Möglichkeit von Prozessintegration durch Verwendung von Anodenabgas. Der Reformer zeigt ein gutes Verhalten im Lastwechselbetrieb. Der einzige Nachteil des Reformers besteht in der Forderung nach einem hohen Heizwert des Brenngases, damit die Brennerflamme nicht erlischt. Mehrere Firmen neben Haldor-Topsoe, entwickeln diesen Reformertyp: United Technology Corporation Fuel Cells, Ballard Generation Systems, Sanyo Electric, Osaka Gas, ChevronTexaco und IdaTech.

Ein anderes Beispiel für kompakte, kleine Reformer kommt von der Fa. WS-Reformer (DE) [59]. Ausgehend von der Entwicklung einer flammenlosen Verbrennung, der sog. FLOX-Verbrennung, baut die Firma kleine Reformersysteme, siehe Abbildung 20. Die flammenlose Verbrennung basiert auf einer intensiven Vermischung von Brenngas, Luft und Abgas. Dadurch wird eine sehr homogene, flammenlose Verbrennung ohne lokale Übertemperaturen erreicht, sodass die NO_x -Bildung trotz hoher Luftvorwärmung niedrig bleibt.

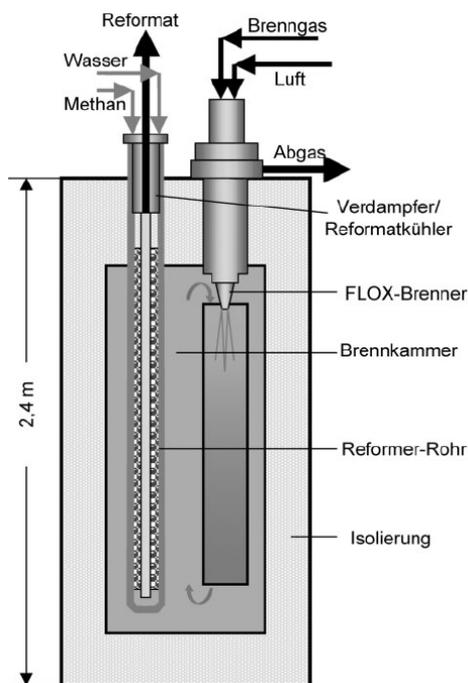


Abbildung 20: FLOX-Reformer [59]

Wie bei dem vorher beschriebenen Heat-Exchange-Reformer erfolgt die Reformierungsreaktion an einem Schüttungskatalysator, der im Außenraum eines Doppelrohres angeordnet ist, wobei das heiße Reformat durch das Innenrohr zurückströmt und dabei seine Wärme an den Zulauf abgibt. Durch die FLOX-Verbrennung kann das Brennkammervolumen reduziert werden. Allerdings bleibt das Problem der starken Wärmetransportlimitierung durch die Reaktorwand bestehen. Ein anderer Nachteil ist die Notwendigkeit von Verbrennungstemperaturen über 850°C . Darunter erlischt die flammenlose Verbrennung, weshalb sich das System für die Erdgasreformierung anbietet.

3.4.2.2 Plattenartige Reformerbauweise

Das Konzept stammt aus dem Plattenwärmetauscherbereich. Die Idee, die Wärme

einer exothermen Verbrennungsreaktion zur Erwärmung eines Luftstroms innerhalb eines Plattenwärmetauschers zu verwenden, stammt von Hunter und McQuire aus dem Jahr 1980 [60].

Die Firma Ishikawajima Harima Industries (JP), kurz IHI, entwickelte 1988 einen der ersten plattenartig aufgebauten Reformer, welcher in 250kW PAFC Demonstrationsprojekten verwendet wurde [61]. Der Aufbau des Reformers ist in Abbildung 21 dargestellt.

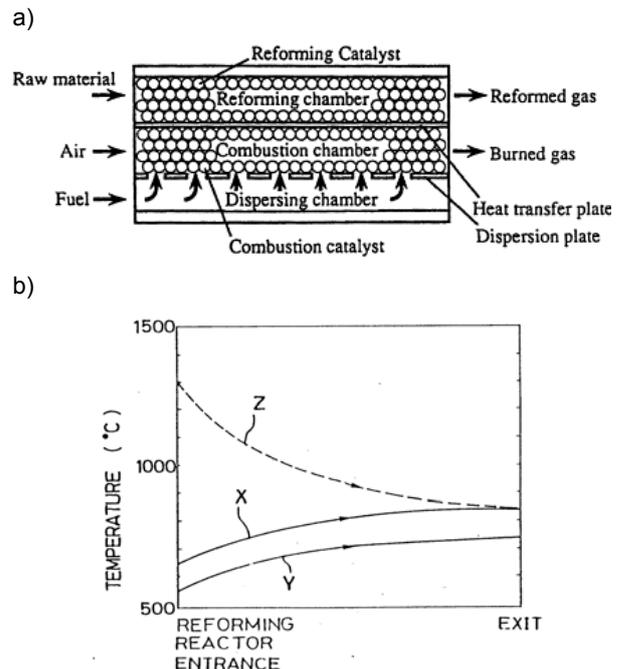


Abbildung 21: Plattenartiger Reformer von IHI [61] (Y... Temperaturverlauf im Reformierungskanal, X... Temperatur im Verbrennungskanal bei verteilter Sauerstoffzufuhr, Z... Verbrennungstemperaturverlauf ohne verteilte Sauerstoffzufuhr)

Der Reformierungskanal und der Verbrennungskanal sind durch eine metallische Wand getrennt. Die Plattenzwischenräume sind mit Katalysatorpellets gefüllt. Durch enge Abstände kann es daher zu einem wesentlich höheren Katalysatorausnutzungsgrad im Vergleich zu konventionellen Reformern kommen. Der Brennstoff für die Verbrennungsreaktion wird über die Länge verteilt der Brennkammer zugeführt. Damit kann das Temperaturprofil über die Länge geregelt werden. Der wesentliche Vorteil ist die Absenkung der Spitzentemperaturen in der Brennkammer, wie in Abbildung 21-b dargestellt. Während ohne verteilte Brennstoffzuführung das Brenngastemperaturen Spitzen von über 1300°C erreicht, kann man mit verteilter Zuführung wesentlich geringe Temperaturen

erzielen, da die „Hot-Spot“ Bildung am Eingang des Verbrennungsbereichs durch die endotherme Reformierungsreaktion gequenchet wird. Durch die Absenkung der Temperaturspitzen wird die Werkstoffbelastung stark gesenkt. Der plattenartige Aufbau ermöglicht damit eine sehr kompakte Reformergeometrie und einfaches Up-Scaling infolge baugleicher Elemente. Ein Nachteil der Plattenreformer ist ihre beschränkte Tauglichkeit für den Betrieb unter Druck infolge des plattenartigen Aufbaus.

Der nächste Entwicklungsschritt bestand in der Verbesserung des Wärmeübergangs zwischen dem exothermen Verbrennungskanal und dem endothermen Reformierungskanal und in der weitergehenden Miniaturisierung der Bauteile zur Erzielung hoher Leistungsdichten.

Infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit in der Katalysatorschüttung benötigt man relativ hohe Temperaturunterschiede in den Grenzschichten im Verbrennungskanal und Reformierungskanal. Dies führt zu einer starken Temperaturüberhöhung im Verbrennungskanal und zu niedrigen Temperaturen im Reformierungskanal. Gleichzeitig bewirken diese Temperaturdifferenzen auch eine schlechte Ausnutzung des Reformierungskatalysators, da ein wesentlicher Anteil des Katalysators bei niedrigen Temperaturen betrieben wird.

Der Wärmeübergang konnte durch die Einführung von Katalysatorbeschichtungen anstelle von Katalysatorschüttungen verbessert werden. In Abbildung 22 ist der verbesserte Wärmeübergang einer Katalysatorschicht im Vergleich zur Katalysatorschüttung dargestellt [62].

Bei einem wandbeschichteten Reaktor kann die Kopplung von exothermer und endothermer Reaktion wesentlich verbessert werden. Die Temperaturspitzen der Verbrennungsreaktion in der Katalysatorschicht sind geringer als im Falle der Schüttung, da durch den Kontakt mit der Wand die Reaktionswärme besser an die endotherme Reformierungsreaktion abgeben kann.

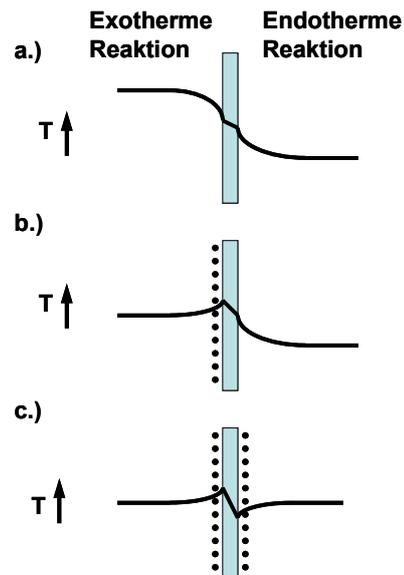


Abbildung 22: Vergleich des Wärmeübergangs in einer Schüttung und einer Wandbeschichtung, a.) exo- und endotherme Reaktion in Schüttung, b.) exotherme Reaktion auf Wandschicht, c.) exo- und endotherme Reaktion auf Wandschicht.

Kolios et al. [63] vom Institut für chemische Verfahrenstechnik Stuttgart (DE) entwickelten auf Basis eines katalytisch beschichteten Wandreaktor einen im Gleichstrom betriebenen Erdgasreformer für 15kW H₂, siehe Abbildung 23. Das Herzstück des Konzepts bildet ein mäanderförmig gefaltetes Metallband, welches, wie in Abbildung 23 links gezeigt, die beiden Gasräume voneinander trennt. Zur mechanischen Abstützung der Kanäle werden metallische, wellenförmig profilierte Spacer in die Kanäle eingelegt. Die Spacer können katalytisch beschichtet oder als statische Mischer geformt werden. Durch den direkten Kontakt der Spacer mit dem Faltblech wirken diese wie Rippen und tragen zur Verbesserung des Wärmetransports zwischen den Katalysatorenschichten in den benachbarten Kanälen bei. Ein wesentlicher Vorteil des Faltreaktors im Vergleich zu anderen Kompaktreaktorkonzepten liegt in der Tatsache, dass alle Kanäle an einer Seite seitlich zugänglich sind und von einem gemeinsamen Gehäuse umschlossen werden. Dadurch kann eine Seiteneinspeisung von Edukten einfach realisiert werden, wie das in Abbildung 23 rechts für die Mitteneinspeisung von Brennstoff zu erkennen ist. Außerdem lassen sich die katalysatorbeschichteten Spacer-Strukturen austauschen, wenn die Schweißnähte des Gehäuses aufgetrennt werden. Der Faltreaktor besteht aus neun Reformergas- und zehn

Brenngaskanälen mit einer Spaltweite von jeweils 2,3 mm und einer Taschentiefe von 50 mm. Als Katalysator wurde sowohl auf der Brenngas- als auch auf der Reformiergasseite ein kommerziell erhältlicher Palladiumkatalysator eingesetzt. Mit einer effektiven

Länge des Faltblechs (Wandstärke 0,18 mm) von 267 mm nimmt der Reformer ein Volumen von etwa 0,7 Liter ein.

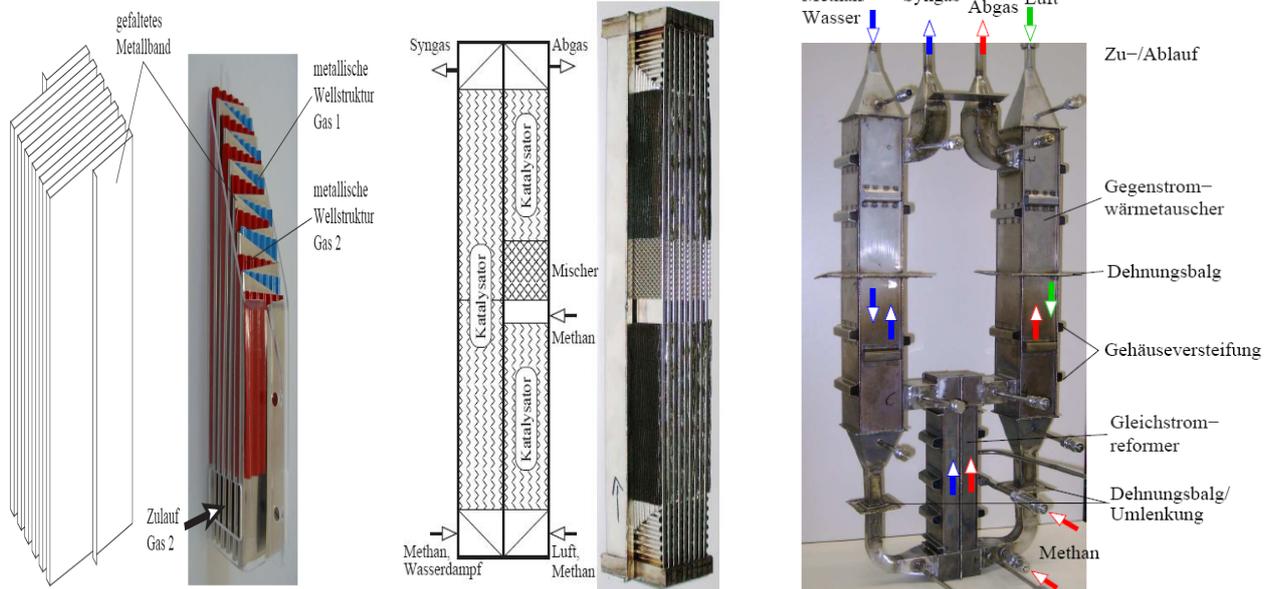


Abbildung 23: Wandbeschichteter Plattenreformer Kolios et al [63]

Der Reformer ermöglicht einen hochdynamischen Betrieb mit bis zu 90% thermischen Wirkungsgrad über einen weiten Lastbereich von 3-15kW H₂. Durch die sehr kompakte Bauweise, hat der Reaktor wenig thermische Trägheit und ist innerhalb von 13 Minuten auf Betriebstemperatur.

3.4.2.3 Mikroreformer

Eine weiterer Forschungs- und Entwicklungsbereich zur Erzielung kompakter Reformer ist die Mikroreaktionstechnik.

Einerseits besteht hier das Ziel in einer weitergehenden Intensivierung der Reaktoren und gleichzeitig Kopplung von mehreren Reaktionsschritten in einem System.

Der Terminus Mikroreaktionstechnik ist nicht genau gefasst. Prinzipiell spricht man von Mikroreaktionstechnik im Falle dreidimensionaler Strukturen mit Kanalquerschnitten unter 1mm, siehe Kapitel 3.5 zum Thema Mikroreaktionstechnik.

Die Mikroreaktionstechnik erlaubt eine weitergehende Prozessintegration und Prozessintensivierung. Einzelne Prozessschritte in einem Brenngaserzeugungssystem,

Verdampfung, Reformierung, Shift-Stufen und Verbrennung und Wärmetauscher können dadurch noch wesentlich stärker miteinander gekoppelt werden, als es mit der herkömmlichen Technologie möglich ist.

Verschiedene Firmen beschäftigen sich derzeit mit Mikroreaktionstechnik: Velocys (US), Institut für Mikrotechnik Mainz (DE), Heatric (UK) und InnovaTek (US).

Velocys hat einen Methan-Dampfreformer auf Mikroreaktorbasis gebaut. Der Aufbau des Mikroreaktors ist in Abbildung 24 dargestellt.

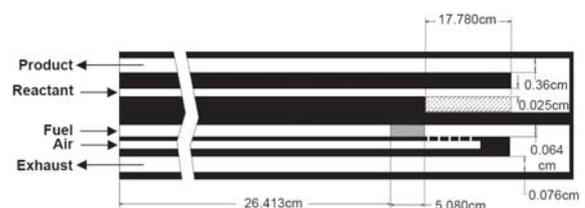


Abbildung 24: Aufbau des mikrostrukturierten Reformers von Velocys [64]

Das zu reformierende Methan-Dampfgemisch wird vorgewärmt und reagiert in einen metallischen Schwamm, welcher mit einem

Reformierungskatalysator beschichtet ist und überströmt wird (siehe Oberteil in Abbildung 24). Das Produktgas verlässt den Reaktor im Gegenstrom und ermöglicht damit die Wärmerückgewinnung. Die notwendige Wärme für die Reformierung wird über einen Methanbrenner zugeführt. Eine Methan-Luftmischung wird vorgewärmt und strömt durch einen Pfropfen aus einem metallischen Schwamm, welcher mit einem partiellen Oxidationskatalysator beschichtet ist. Dort wird das Methan partiell oxidiert und dann in der anschließenden Verbrennungszone verbrannt. In dieser Zone ist ein Oxidationskatalysator auf der Wand aufgebracht. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt mittels, über die Länge verteilten Düsen, da es sonst zu einer starken „Hot-Spot“ Bildung im Mischungsbereich kommen würde. Die einzelnen Elemente bestehen aus lasergeschnittenen Inconel-Platten, in welche die Mikrostrukturen geätzt werden. Die einzelnen Ebenen sind mittels Diffusionsschweißung zu einem Block zusammengefügt.

Ein fertig gefügter Reformer ist in Abbildung 25 dargestellt. Er liefert 28 kW H₂ und hat die Dimensionen 50x100x600mm [65]. Die Firma spezialisiert sich im Moment auf die Herstellung von Methan-Reformern für die Gas-To-Liquid Technologie. Dort stellt sie Mikroreformer auf derselben Basis nur für wesentlich größere Durchflüsse her.



Abbildung 25: Mikroreformer von Velocys mit 28 kW H₂

Die Firma Heatric (UK) verfolgt ein etwas anderes Konzept zur Erzielung mikrostrukturierter Reformer. Ausgehend von ihrer Erfahrung im Bereich kompakter Wärmetauscher auf Basis von mikrostrukturierten Plattenwärmetauschern baut die Firma sogenannte Multiple-Adiabate-Betten-Reaktoren (MAB-Reaktor). Das bedeutet, dass die Reaktionsführung in herkömmlichen Katalysatorbetten aus Pellets oder keramischen Monolithen adiabatisch durchgeführt wird und nach einem Teilumsatz im Katalysatorbett ein mikrostrukturierter Wärmetauscher durchströmt wird. Stromaufwärts sind alternierend ein Katalysatorbett und ein Wärmetauscher angeordnet, siehe Abbildung 26.

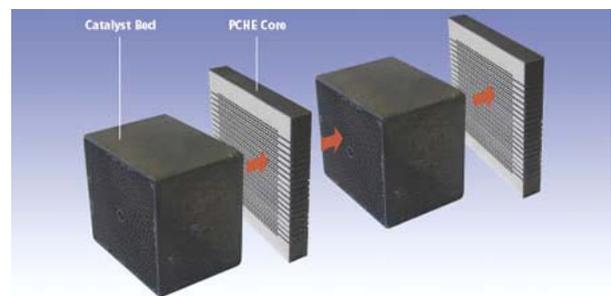


Abbildung 26: Multiple-Adiabate-Betten-Reaktor der Fa. Heatric [66]

Obwohl Heatric ihre mikrostrukturierten Wärmetauscher auch katalytisch beschichten könnte, verfolgt sie die Technologie des MAB Reaktors aus folgenden Gründen:

- Probleme mit der Adhäsion des Katalysators am Metallsubstrat
- Schwierigkeiten mit der Katalysatorlebensdauer und dem Katalysatorwechsel
- Kopplung der Wärmetauscherfläche mit der Katalysatorfläche erfordert eine hohe Katalysatoraktivität, wenn unnötig hohe Wärmeaustauschflächen vermeiden werden sollen

In Abbildung 27 ist ein Prototyp eines 5kW Methandampfreformers dargestellt. Das Konzept des MAB-Reaktors erlaubt zwar eine Verkleinerung des Reaktors, aber die Verkleinerung fällt im Vergleich zu einem vollkommen mikrostrukturierten Reaktor wesentlich geringer aus, siehe Abbildung 25.



Abbildung 27: 5kW-Mikroreformer für Methan auf Basis des Multiple-Adiabate-Betten-Reaktor [67]

3.4.3 Zusammenfassung

Betrachtet man die vergangene Entwicklung im Bereich der Brenngaserzeugungssysteme und Reformer, so kann man eine kontinuierliche Entwicklung in Richtung kompakterer Reaktoren und Systeme für die Brenngaserzeugung erkennen. Durch die hohe Integration konnte die Baugröße stark verringert werden und durch optimierte Wärmeintegration sind höhere Wirkungsgrade erzielbar.

Betrachtet man die Leistungsdichten von verschiedenen Reformerbauweisen, siehe Tabelle 6, so ist der Vorteil der Mikroreaktionstechnik klar ersichtlich: Wirklich kompakte Reformer sind nur mittels Mikroreakorttechnologie verwirklichtbar.

Tabelle 6: Vergleich der Leistungsdichten verschiedener Reformerbauweisen

Bauart	Leistungsdichte [kW/Liter]
Konv. Reformer	0,01-0,06
Annulare Reformer	0,1
Plattenreformer	0,2-0,4
Mikroreformer	5-13

Für die Reformerentwicklung ergeben sich durch die Mikroreakorttechnologie neue Anforderungen, welche untenstehend zusammengefasst sind:

Neue Katalysatoren:

Während anfängliche Systeme mit konventionellen Katalysatorpellets funktionierten, geht der Trend eindeutig in Richtung katalysatorbeschichteter Strukturen. Dies wirft natürlich gleichzeitig neue Problemstellungen auf. Als Pelletkatalysatoren konnten

bekannte Ni/Al₂O₃ Katalysatoren aus dem Bereich der konventionellen Erdgasreformierung angewandt werden. Bei einer etwaigen Deaktivierung des Katalysators konnte die Katalysatorschüttung noch relativ einfach ausgetauscht werden. Auch die Plattenreformer mit eingesetzten katalysatorbeschichteten Elementen ermöglichen den Austausch der Katalysatorplatten, falls es zu einer Deaktivierung kommt. Die Mikroreformeranwendungen ermöglichen diesen Austausch nicht mehr, da der integrierte Reaktor meistens verschweißt ist. Damit sind die Anforderungen an den Katalysator wesentlich höher als bei den anderen Technologien, da er einen ganzen Lebenszyklus lang funktionieren muss. Durch die Prozessintensivierung mittels Mikroreaktionstechnik kann man allerdings die benötigte Katalysatormenge stark reduzieren und damit ist auch der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren im Bereich des wirtschaftlich Möglichen.

Strukturierte Katalysatoren:

Der Verkleinerung des hydraulischen Durchmessers in mikrostrukturierten Reaktoren kann man nicht mit einer Verkleinerung des Katalysatorpelletdurchmesser folgen, da es in diesem Fall zu einem exponentiellen Ansteigen des Druckverlust über die Katalysatorschüttung führt, siehe Ergun-Gleichung [68] für den Druckverlust in Schüttungen, Gl. 11:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -f_1 \cdot v_z - f_2 \cdot v_z^2 \quad \text{Gl. 11}$$

$$f_1 = 150\mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} \quad \text{Gl. 12}$$

$$f_2 = 1,75\rho \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \quad \text{Gl. 13}$$

μ ... Viskosität des Fluid

ρ ... Dichte des Fluid

ε ... Porosität der Schüttung

v_z ... Leerrohrgeschwindigkeit

d_p ... Partikeldurchmesser der Schüttung

f_1 ... laminarer Vorfaktor ($Re = \rho \cdot v_z \cdot d_p / \mu < 20$)

f_2 ... turbulenter Vorfaktor ($Re > 200$)

Eine Reduktion des Partikeldurchmessers in den Submillimeterbereich führt zu kleinen Re-Zahlen und

damit zu einer laminaren Strömung. Andererseits geht der Partikeldurchmesser invers-proportional zum Quadrat in den laminaren Druckverlustvorfaktor f_1 ein, weshalb der Druckverlust in einer mikrostrukturierten Schüttung wesentlich größer im Vergleich zu einem „normalen“ Schüttungsschichtreaktor ausfällt.

Daher müssen sogenannte strukturierte Katalysatoren verwendet werden. Darunter versteht man, auf einen, mit geringem Druckverlust durchströmbaren Grundkörper aufgetragene Katalysatorschichten, ähnlich einem monolithischen Katalysator aus der Abgasreinigungstechnologie. Die Grundkörper können Mikrostrukturen sein, wie z.B. mit Katalysator beschichtete Mikrokanäle oder beschichtete Metall- und Keramikschwämme. Die wesentliche Herausforderung besteht in der Erzielung einer sehr gut haftenden Katalysatorbeschichtung auf oftmals metallischen Grundkörpern ohne Porosität, welche auch Lastwechsel, An- und Abfahrvorgängen sowie Vibrationen standhalten muss.

3.5 Mikroreaktionstechnik in der Wasserstofferzeugung

Die Reformertechnologien und speziell die Vorteile von Mikroreformern zur Prozessintegration und zur Erhöhung der Leistungsdichten wurden im vorherigen Kapitel diskutiert. In diesem Kapitel werden Vorteile der Mikroreaktionstechnik im Allgemeinen dargestellt.

Der Einzug der Miniaturisierung in der Technik begann mit der Entwicklung von Transistoren und bereits in den 1960er Jahre wurden nichtelektronische mikromechanische Bauteile entwickelt. Die unterschiedlichsten Anwendungen werden unter dem Begriff Mikrosystemtechnik (engl. MEMS micro-electro-

mechanical-systems) zusammengefasst und stellen ein interdisziplinäres Fachgebiet aus Ingenieur- und Naturwissenschaften dar, deren Ziel die Verringerung der Baugröße und Materialbedarfs, Erhöhung der Prozessintensivierung und die verbesserte Nutzung von Ressourcen ist.

Die offizielle Einführung der Mikrotechnik in der Chemie erfolgte in Mainz 1995 unter der Bezeichnung Mikroreaktionstechnik (MRT). Die Mikroreaktionstechnik behandelt somit die Durchführung physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse innerhalb technischer Geräte, deren innere Geometrien Abmessungen im Mikrometerbereich bis zu wenigen Millimetern aufweisen und die Stoffumwandlung zur Herstellung chemischer und pharmazeutischer Produkte in Mikroreaktoren wird mit dem Begriff Mikroreaktionstechnik umschrieben [69].

Der Begriff Mikroreaktor, oft auch Mikrostruktureaktor, beschreibt einen verfahrenstechnischen Bauteil, dessen innere Geometrie eine charakteristische Länge im Mikrometerbereich bis zu wenigen Millimetern aufweist. Ein Vergleich der charakteristischen Längen von herkömmlichen verfahrenstechnischen Apparaten und Mikroreaktoren ist in Abbildung 28 dargestellt.

Als charakteristische Länge bei Strömungen durch beliebige Querschnitte ist der hydraulische Durchmesser verwendbar [70]. Dieser definiert sich als das Verhältnis des Vierfachen des Strömungsquerschnitts zum benetzten Umfang.

$$d_h = 4 \cdot \frac{A_{\text{quer}}}{U} \quad \text{Gl. 14}$$

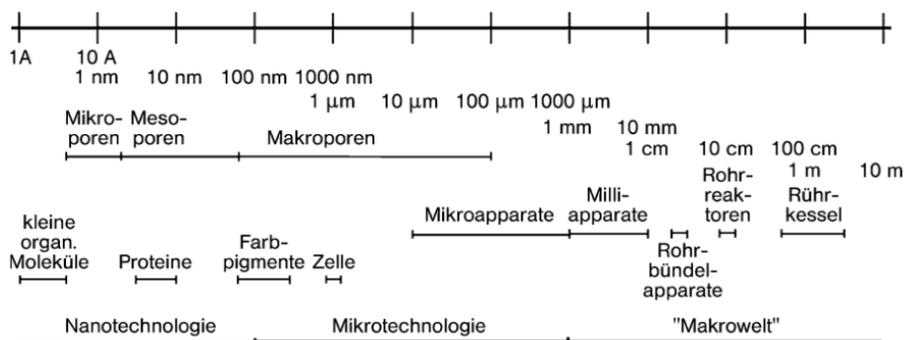


Abbildung 28: Charakteristische Längen in der Verfahrenstechnik und Mikroreaktionstechnik [71]

Unter Mikroreaktionstechnik versteht man daher prinzipiell die Verkleinerung der Reaktionsapparate. Die wesentlichen Vorteile der Mikroreaktionstechnik sind:

- Hohe Wärmeübertragungsflächen
- Kleine Reaktorvolumina
- Optimale Vermischung
- Sicherheitsverbesserung bei Verwendung explosiver Materialien
- Exakte Kontrolle von Reaktionen und Möglichkeit der Verhinderung ungewollter Nebenprodukte
- Einfache Skalierbarkeit der Reaktoren durch Numbering-Up

Konstruktionsprinzip mikrostrukturierter Apparate

Die erläuterte Bauweise gilt für Mikroreaktoren, die für technisch relevante Prozesse gebaut sind. Es gibt eine Vielzahl weiterer Bauweisen, welche spezielle Miniaturisierungen ermöglichen, z.B. in Silizium-Wafer geätzte Strukturen. Jedoch liegt deren Zielsetzung nicht auf einem Apparat für technisch relevante Durchsätze und daher werden diese Bauweisen nicht weiter beleuchtet.

Bei der Konstruktion von technisch relevanten mikrostrukturierten Apparaten werden vornehmlich die in Abbildung 29 dargestellten prinzipiellen konstruktiven Gestaltungsmöglichkeiten angewendet [72]. Das in Abbildung 29 links dargestellte Konstruktionsprinzip zeigt eine Stapelung von mikrostrukturierten Platten, welche um 90° versetzt sind. Damit lässt sich ein Kreuzstromapparat verwirklichen. Eine Gleich- oder Gegenstromführung lässt sich mit der rechten Konfiguration ermöglichen.

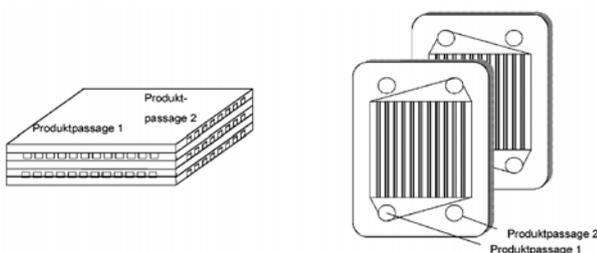


Abbildung 29: Konstruktionsprinzip von Mikroreaktoren [72]

Die Einlässe und Auslässe der Mikrostrukturen werden in einem gemeinsamen Sammler zusammengeführt. Dieser kann auf der Seite des Mikrostrukturblocks angeschweißt werden oder wie in Abbildung 29 rechts durch eine zentrale Bohrung verwirklicht werden.

Die einzelnen Mikrostrukturplatten bestehen aus Edelstahl, Hastelloy oder Inconel und werden durch mikromechanische Fertigung und Ätzung strukturiert und mittels Fügetechniken, z.B. Diffusionsschweißen und Laserschweißen, zu einem Block verbunden.

Erhöhung der inneren Oberfläche:

Die Größe S/V gibt die innere Oberfläche des Reaktionsapparates bezogen auf sein Volumen an. Das maximale Verhältnis S/V in herkömmlichen Reaktoren der chemischen Industrie beträgt rund $100\text{m}^2/\text{m}^3$, wobei in Mikrokanälen Werte von bis zu $50000\text{m}^2/\text{m}^3$ erzielt werden können.

Das ist ein wesentlicher Vorteil für alle Wärmeübertragungsvorgänge und katalytische Reaktionen, da die aktive Oberfläche stark vergrößert wird. Für Verbrennungsreaktionen gibt es ein Limit in der Steigerung des S/V -Verhältnisses. Die hohen Wärmeverluste in einem sich formenden Verbrennungskern bei hohen S/V können ein Zünden der Reaktion verhindern [73]. Umgekehrt kann bei richtiger Auslegung auch ein explosionsgefährliches Gemisch ohne Zündungsgefahr behandelt werden.

Verweilzeitverhalten:

In herkömmlichen Reaktionsapparaten, somit Makrostrukturen, kann man bei einer laminaren Strömung durch den Apparat immer eine breite Verweilzeitverteilung mit starkem Tailing beobachten. Diese Verbreiterung der Verweilzeit liegt an dem parabolischen Strömungsprofil einer laminaren Strömung. Bei einer Durchströmung in Mikroreaktoren beobachtet man trotz Vorliegen einer laminaren Strömung eine enge Verweilzeitverteilung, die der eines idealen Strömungsrohres mit Pfropfenströmung nahe kommt. [71]. In den kleineren Querschnitten der Mikrokanäle gewinnt die radiale molekulare Diffusion (Quervermischung) deutlich an Bedeutung und dadurch können radiale Konzentrationsgradienten ausgeglichen werden.

Die Relevanz der radialen molekularen Diffusion kann mit Hilfe der charakteristischen Diffusionszeit $\tau_{\text{Diff_rad}}$ abgeschätzt werden. Diese ist wie folgt definiert:

$$\tau_{\text{Diff_Rad}} = \frac{d_h / 2}{D} \quad \text{Gl. 15}$$

d_h ... hydraulischer Durchmesser

$T_{\text{Diff_rad...}}$ Zeitskala für die radiale molekulare Diffusion
 D ... Diffusionskoeffizient

Der Einfluss der molekularen Diffusion kann durch den Vergleich mit der Verweilzeit oder auch der charakteristischen Zeit für die Konvektion ermittelt werden

$$\tau_{\text{Konv}} = \frac{L}{v} \quad \text{Gl. 16}$$

L ... Kanallänge
 $T_{\text{Konv...}}$ Zeitskala für die Konvektion
 v ... Strömungsgeschwindigkeit

In Tabelle 7 ist eine Abschätzung der charakteristischen Diffusionszeit in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser angegeben.

Tabelle 7: Charakteristische Diffusionszeit in Abhängigkeit vom Diffusionsweg [71]

Diffusionsweg d_h [μm]	Zeitkonstante radiale Diffusion $T_{\text{Diff_rad}}$ [ms] für Gas ($D = 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	
1000	100	
100	1	
10	0,01	

Bei Gasen kann in Mikroreaktor daher meist von einer sehr engen Verweilzeitverteilung ausgegangen werden, da die mittlere Verweilzeit T_{Konv} in den meisten Fällen über 100 ms liegt.

Reduktion der charakteristischen Länge:

Mit reduzierten Dimensionen steigen die Gradienten von physikalischen Parametern, wie der Temperatur, Druck und Dichte, welche eine wesentliche treibende Kraft für den Wärme- und Stoffaustausch darstellen.

Um Mikroreaktoren mit konventionellen Reaktoren zu vergleichen kann man sich der charakteristischen Zeitskala τ_{Op} des betrachteten Vorgangs, z.B. Wärmeaustausch oder chemische Reaktion bedienen, siehe Gl. 15. Der betrachtete verfahrenstechnische Prozess kann durch die Anzahl seiner Transfereinheiten (NTU ... number of transfer units) charakterisiert werden. Wenn die Anzahl der Transfereinheiten fixiert wird, wird auch die Wärmeübertragung oder der Umsatz der chemischen Reaktion fixiert und damit die Effizienz des Reaktors fixiert. Der Vergleich von Reaktoren auf Basis derselben Effizienz ermöglicht einen exakten Vergleich,

da die Produktzusammensetzung am Ausgang gleich bleibt.

$$NTU = \frac{\tau_{\text{Konv}}}{\tau_{\text{Op}}} \quad \text{Gl. 17}$$

Tabelle 8: Charakteristische Zeitskalen für versch. Prozesse und deren Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser [69]

Vorgang	Charakteristische Zeitskala τ_{Op}	Abhängigkeit vom Kanal - durchmesser
Wärmeübertragung	$\frac{\rho \cdot c_p \cdot d_h^2}{4 \cdot \lambda \cdot Nu}$	$\sim d_h^2$
Heterogen katalysierte Reaktion		
> Diffusionslimitiert	$\frac{d_h^2}{4 \cdot D \cdot Sh}$	$\sim d_h^2$
> Kinetisch limitiert	$\frac{d_h}{4k_s}$	$\sim d_h$
Homogene Reaktion	$\frac{1}{k_v}$	konstant

In Tabelle 8 sind die charakteristischen Zeitskalen für unterschiedliche Prozesse und deren Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser aufgelistet. k_v und k_s sind volumen- und oberflächenspezifische Reaktionsraten und Sh ist die Sherwood-Zahl eine Kennzahl für den Stofftransport, ähnlich der Nu -Zahl für den Wärmeübergang.

Im Falle einer homogenen Reaktion gibt es keine Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser. Eine Miniaturisierung des Kanaldurchmessers erfordert daher, um eine gleich bleibende Effizienz zu erreichen, eine entsprechenden Verlängerung der Kanallänge L oder Vervielfachung der Kanäle N .

$$N \cdot L \cdot d_h^2 = konst. \quad \text{Gl. 18}$$

Alle anderen gelisteten Prozesse haben eine Abhängigkeit von $\sim d_h$ und $\sim d_h^2$ und es bietet sich eine Miniaturisierung an. Für eine lineare Abhängigkeit gilt für die Erreichung derselben Effizienz $N \cdot L \cdot d_h$ und für eine quadratische Abhängigkeit $N \cdot L$. Das bedeutet, dass die Miniaturisierung, z.B. im Falle von Wärmeübertragung, eine wesentliche Verkleinerung des Reaktionsapparates ermöglicht bei gleicher Effizienz.

Wärmetauscher-Reaktorkopplung:

Die Ausführung von beheizten und gekühlten Mikroreaktoren hat für den Aufbau von Dampfreformern

und für die Wassergas-Shift-Reaktoren einen wesentlichen Vorteil. Durch die enge thermische Kopplung des katalytischen Verbrennungsbereichs mit dem Reformierungsbereich kann einerseits der endothermen Reformierungsreaktion genügend Energie zugeführt werden, als auch der Wärmetransport unter einem wesentlich geringeren Temperaturunterschied zwischen Verbrennungsbereich und Reformierungsbereich zur Verfügung gestellt werden, als das im Falle eines herkömmlichen Reaktors mit einem Strahlungswärmebrenner der Fall wäre, siehe Abbildung 22 [62]

Diffusionslimitierung in Katalysatoren:

In mikrostrukturierten Apparaten applizierte Katalysatorschichten besitzen eine wesentlich geringere Dicke, sodass auch sehr schnelle chemische Reaktionen, im Gegensatz zu Katalysatorpellets in herkömmlichen Festbettreaktoren, ohne wesentliche intrapartikuläre oder interpartikuläre Stofftransportlimitierungen betrieben werden können. Ein Vergleich der Katalysatorgeometrien in konventionellen und Mikroreaktoren ist in Abbildung 30 dargestellt.

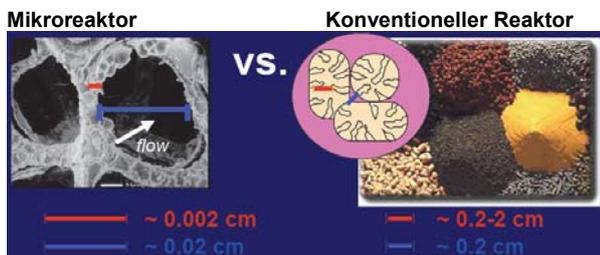


Abbildung 30: Vergleich des interpartikulären und intrapartikulären Diffusionsweges in konventionellen Reaktoren und Mikroreaktoren [74]

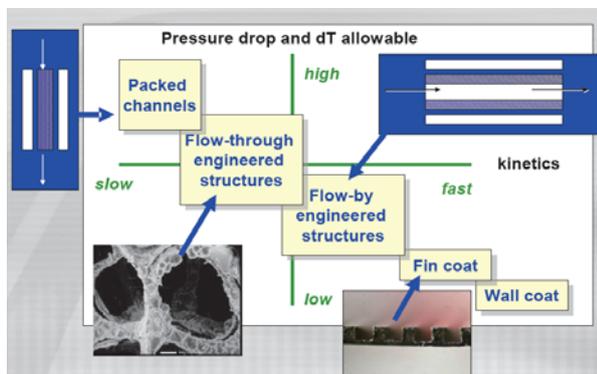


Abbildung 31: Arten der Katalysatorstrukturierung in Mikroreaktoren [74]

Die Art der Katalysatoreinbringung in Mikroreaktoren hängt einerseits von der Reaktionskinetik und dem erlaubten Druckverlust, sowie einer erlaubten

Temperaturerhöhung oder -absenkung zwischen Strömung und Katalysator ab. Lerou [74] gibt diesbezüglich eine gute Zusammenfassung, welche Katalysatorstrukturierung am Besten eingesetzt wird, siehe Abbildung 31.

Numbering Up anstatt von Scale-Up:

Im konventionellen Reaktorbau muss bei einer Durchsatzsteigerung ein Scale-Up – Maßstabsübertragung durchgeführt werden. Dabei sollten eigentlich die entsprechenden, den Prozess beschreibenden, dimensionslosen Kenngrößen bei der Vergrößerung des Reaktors eingehalten werden. Diese Forderung ist oft nur ungenügend verwirklicht und es kommt somit zu einem neuartigen Verhalten des Reaktionsapparats im Vergleich zum Labor- oder Technikumsmaßstab.

Die Mikroreaktionstechnik erlaubt hier einen anderen Zugang, der mit dem Terminus „Numbering Up“ beschrieben wird [75]. Das bedeutet, der Reaktionsapparat wird, um den Durchsatz zu erhöhen, einfach vervielfacht. Dabei kann man ein externes Numbering up, bei dem mehrere Reaktoren fixer Größe gekoppelt werden und ein internes Numbering up bei dem die Anzahl der Mikroreaktorelemente pro Reaktor erhöht wird unterscheiden, siehe Abbildung 32.

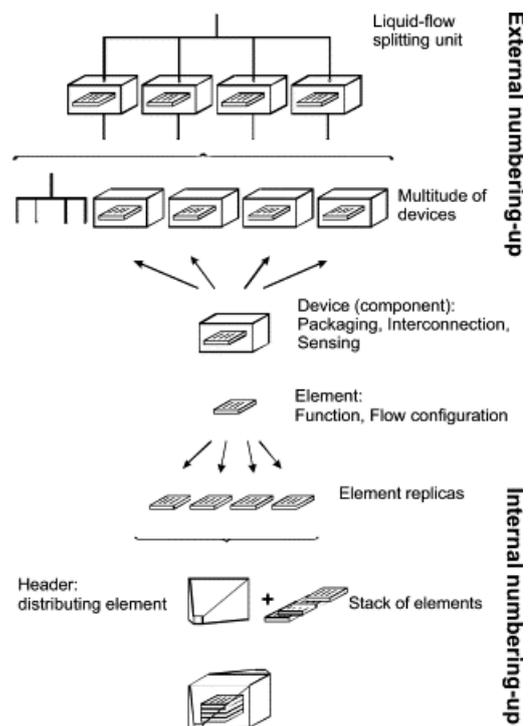


Abbildung 32: Externes und internes Numbering Up von Mikroreaktoren [75].

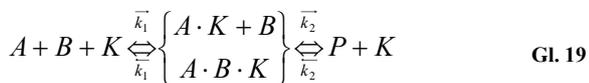
3.6 Grundlagen heterogene Katalyse

„Chemistry without catalysis would be like a sword without a handle, a light without brilliance, a bell without sound.“

Alwin Mittasch

Berzelius entdeckte 1835, dass es Stoffe gibt, welche durch ihre bloße Gegenwart den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion stark verändern können und bezeichnete sie als *Katalysatoren*. Ostwald gab 1895 eine genauere Definition und formulierte sinngemäß: Katalysatoren sind Stoffe, deren Zusatz bereits in sehr geringer Menge die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflusst. Es ist charakteristisch, dass diese Stoffe vor und nach der Reaktion in gleicher Menge und chemisch unverändert vorliegen [76]. Zusätzlich zur Beschleunigung einer Reaktion kann ein Katalysator auch dafür sorgen, dass von mehreren Reaktionsprodukten die Bildung eines Produkts bevorzugt werden kann.

Für eine katalysierte Reaktion von zwei Reaktanten A und B zu einem oder mehreren Produkten P muss man schreiben



Einer der Reaktanten (A, oberer Fall) oder beide Reaktanten (A und B; unterer Fall) reagieren mit dem Katalysator K und bilden die Zwischenprodukte A·K bzw. A·B·K. Die Bildung der Produkte P aus den Zwischenprodukten erfolgt unter der Rückbildung des Katalysators K. Der Katalysator ist somit in der Brutto-Reaktionsgleichung nicht enthalten.

Die Beschleunigung der Reaktion durch den Katalysator liegt an der Bildung der Zwischenprodukte und damit einhergehend mit einer Herabsetzung der Aktivierungsenthalpie, siehe Theorie des aktivierten Komplexes [76].

Die Vorgänge sind in Abbildung 33 dargestellt, in welchem die freie Enthalpie gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen.

Für die nichtkatalysierte Reaktion der Reaktanten A und B muss die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger des aktivierten Komplexes $\{A \cdot B\}^\ddagger$ überwunden werden.

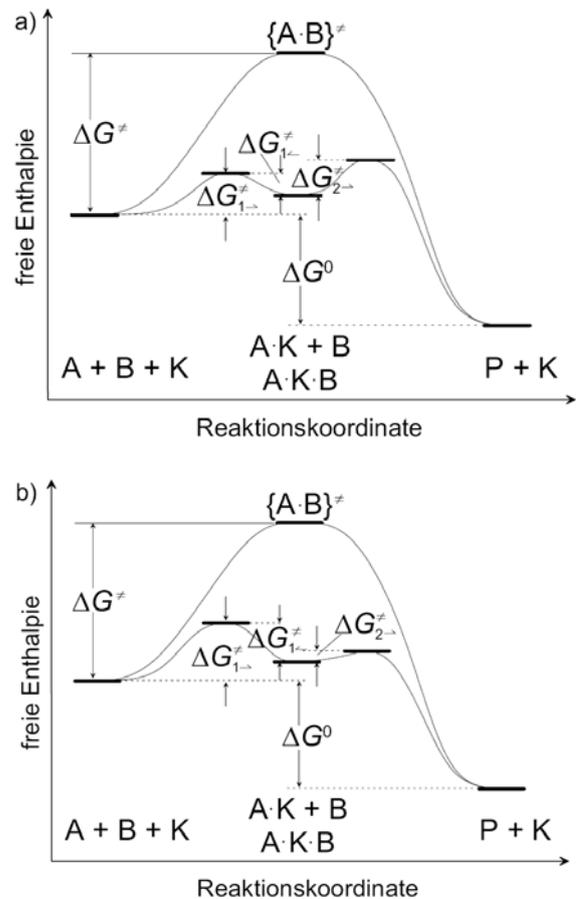


Abbildung 33: Einfluß des Katalysator K auf die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger

Durch den Katalysator werden die Zwischenprodukte A·K+B bzw. A·K·B durch Adsorption und Bindung der Reaktanten an der Katalysatoroberfläche gebildet. Und falls der Katalysator geeignet ist, wird die freie Aktivierungsenthalpie für die Bildung als auch den Zerfall der Zwischenprodukte niedriger als die Aktivierungsenthalpie der nichtkatalysierten Reaktion sein. Aus diesem Grund wird eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichen Reaktionsparametern erreicht.

In Abbildung 33 sind zwei mögliche Fälle dargestellt. In a) ist sowohl die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger_{1\rightarrow}$ für die Bildung des Zwischenproduktes als auch $\Delta G^\ddagger_{1\leftarrow}$ für die Rückbildung der Ausgangsstoffe kleiner als $\Delta G^\ddagger_{2\rightarrow}$, die freie Aktivierungsenthalpie für den Zerfall des Zwischenprodukts in die Produkte P und den Katalysator K. In b) sind die Verhältnisse skizziert für $\Delta G^\ddagger_{1\rightarrow} > \Delta G^\ddagger_{1\leftarrow} \gg \Delta G^\ddagger_{2\rightarrow}$. Das bedeutet im Fall a) ist der Zerfall und im Fall b) die Bildung der gebildeten

Zwischenprodukte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Aus dieser exemplarischen Betrachtung oder direkt aus Gl. 19 folgt die wichtige Erkenntnis, welche ganz allgemein für die Katalyse gilt: Die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 ist für die katalysierte und für die nicht-katalysierte Reaktion identisch. Das bedeutet, dass durch einen Katalysator das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Edukten A und B und dem Produkt oder Produkten P nicht beeinflusst werden kann. Eine thermodynamisch unmögliche Reaktion kann auch durch einen Katalysator nicht erzwungen werden. Ein Katalysator hat nur Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und Hin- und Rückreaktion werden (zumindest in Gleichgewichtsnähe) in gleichem Maße beschleunigt [77].

Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft von Katalysatoren ist ihre *Selektivität*. Darunter versteht man die Möglichkeit, dass verschiedene Katalysatoren unterschiedliche Reaktionswege und damit verschiedene Produkte erzeugen. Zum Beispiel kann Ethanol zu Acetaldehyd dehydriert oder zu Ethen dehydratisiert werden, je nach Wahl des Katalysators².

Eine solche Selektivität steht nicht im Widerspruch zur Tatsache, dass ein Katalysator die Lage des Gleichgewichts nicht beeinflussen kann, vielmehr sind die verschiedenen Reaktionen thermodynamisch möglich. Die Ursache für die Selektivität ist, dass der eine oder der andere Reaktionsweg durch einen speziellen Katalysator begünstigt wird, indem von möglichen Parallelreaktionen die eine oder die andere stark begünstigt wird. Da man das thermodynamische Gleichgewicht in der Regel wegen der langen Zeit, die dazu notwendig ist, nicht erreicht, erhält man meist eine Produktverteilung, die sich erheblich von jener im thermodynamischen Gleichgewicht unterscheidet.

Häufig will man bewusst das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreichen, um ein Produkt zu erhalten, das zwar schneller gebildet wird, aber nicht das thermodynamisch bevorzugte Produkt von

² Die Reaktionsgleichungen lauten



mehreren möglichen ist. Man führt in diesem Fall die Reaktion unter *kinetischer Kontrolle* durch. Im Falle, dass man die Reaktion bis ans thermodynamische Gleichgewicht bringen will, nennt man die Reaktion *gleichgewichtskontrolliert*.

Man teilt die Katalyse prinzipiell in zwei Gruppen ein: in die *homogene Katalyse* und in die *heterogenen Katalyse*. Bei der homogenen Katalyse liegen die Reaktanten, Katalysatoren und Produkte in der gleichen (gasförmigen oder flüssigen) Phase vor. Bei der heterogenen Katalyse ist das nicht der Fall. In der Regel sind die Reaktanten und Produkte gasförmig oder flüssig und die Katalysatoren sind meist Feststoffe. Bei dem in dieser Arbeit betrachteten System liegen die Reaktanten im gasförmigen Zustand und die Katalysatoren im festen Zustand vor.

Allgemein gilt für die heterogene Katalyse, dass die Oberfläche des Katalysators (Grenzfläche Katalysator – Reaktant) den Ort des reaktiven Geschehens darstellt. Aufgrund dieser Situation kann man die Geschehnisse bei einer heterogen katalysierten Reaktion im Allgemeinen in folgende fünf Teilschritte unterteilen:

- 1.) die Diffusion der Reaktanten an die Katalysatoroberfläche
- 2.) a) die Adsorption eines Reaktanten an der Katalysatoroberfläche (Fall oben in Gl. 19)
b) die Adsorption beider Reaktanten an der Katalysatoroberfläche (Fall unten in Gl. 19)
- 3.) die Reaktion zwischen den Reaktanten
- 4.) die Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- 5.) die Diffusion der Produkte weg vom Katalysator

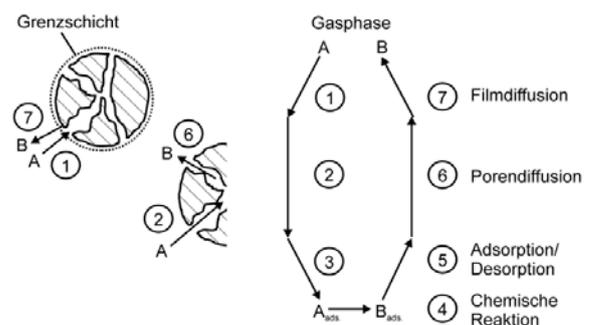
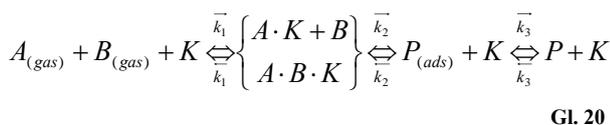


Abbildung 34: Teilschritte in der heterogenen Katalyse an porösen Feststoffen

Die Reaktanten A und B müssen aus dem Strömungskern durch die Grenzschicht an das Katalysatorpartikel diffundieren. Anschließend müssen die Reaktanten in die Porenstruktur des Katalysators diffundieren. Dabei können sie zum Teil an den aktiven Zentren adsorbieren oder diffundieren weiter ins Innere des Katalysatorpartikels. Nach der Adsorption erfolgt die vorher beschriebene Reaktion zu den Produkten P, welche wieder von der Oberfläche desorbieren und durch das Porensystem und die Grenzschicht hindurch in den Strömungskern wandern.

Die Oberflächenkonzentrationen der Reaktanten und Produkte sind über die Adsorptions- bzw. Desorptionsgleichgewichte mit den Volumenskonzentrationen (im Fall von Gasen: Partialdrücken) verknüpft. Das exemplarische Reaktionsschema aus Gl. 19 muss daher für die heterogene Katalyse um die Adsorption und Desorption erweitert werden:



In der Regel ist der Mechanismus noch komplexer. Eine katalytische Reaktion besteht aus mehreren Teilschritten mit unterschiedlich großen Raten. Der ratenbestimmende Schritt ist jener, welcher am langsamsten abläuft. Für die anderen Schritte, welche nicht ratenbestimmend sind und diesem vor- bzw. nachgelagert sind, wird häufig ein quasi-thermodynamischer Gleichgewichtszustand angenommen.

Die Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes kann über die Abhängigkeit der sogenannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k von der Temperatur ermittelt werden. Im Falle, dass Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden können, gilt für die Reaktionsrate

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc_s^n \quad \text{Gl. 21}$$

r ... Reaktionsrate (mol/m²s)

c_s...Konzentration an Katalysatoroberfläche (mol/m²)

t ... Zeit (s)

k... Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (m/s)

n...Reaktionsordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wird oft mit dem Arrhenius-Ansatz ausgedrückt und besteht aus dem sogenannten Stoßfaktor k_∞ und dem Aktivierungsbeitrag exp(E_a/RT). E_a ist Aktivierungsenergie und entspricht ΔG[‡], siehe Abbildung 33.

$$k = k_{\infty} \exp\left\{\frac{E_a}{RT}\right\} \quad \text{Gl. 22}$$

In einem Arrhenius-Diagramm kann man den Verlauf der Geschwindigkeitskonstante im Falle vorhandener und nicht vorhandener Stofftransportlimitierung gut erkennen, siehe Abbildung 35.

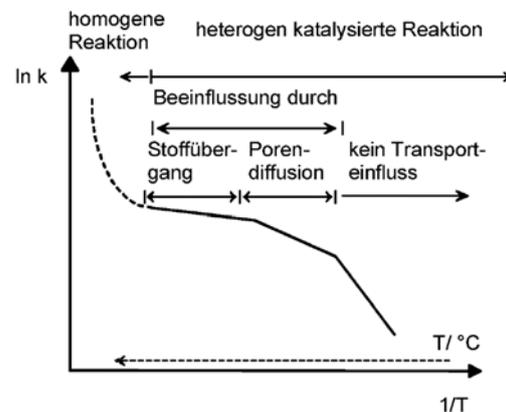


Abbildung 35: Arrhenius-Diagramm – Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion [72].

Im Bereich kleiner Temperaturen wird die Reaktionsgeschwindigkeit rein durch die katalytische Reaktion bestimmt und die Stofftransportvorgänge sind ausreichend schnell, um keinen Einfluss auf die Reaktantenkonzentrationen in der Gasphase am aktiven Metall zu haben. Bei Steigerung der Temperatur nimmt Geschwindigkeit der chemischen Reaktion stark zu und die Diffusion in den Poren kann nur mehr bedingt die Reaktanten zuführen und es kommt zu einem Abfall der Konzentration an der Oberfläche des aktiven Metalls. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigert man die chemische Reaktionsgeschwindigkeit nochmals und der Stofftransport aus dem Strömungskern durch die Grenzschicht an die äußere geometrische Partikeloberfläche wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Durch die Stofftransportlimitierungen wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Konzentrationen der Reaktanten im Strömungskern herabgesetzt. Ein Verlauf der Konzentrationen bei den unterschiedlichen Limitierungen ist in Abbildung 36 dargestellt.

Bei sehr hohen Temperaturen kann es zum Einsetzen der homogenen, nichtkatalysierten Reaktion kommen, welche neben der heterogenen, katalysierten Reaktion abläuft und mit Temperaturerhöhung immer mehr Anteil am Gesamtumsatz gewinnt.

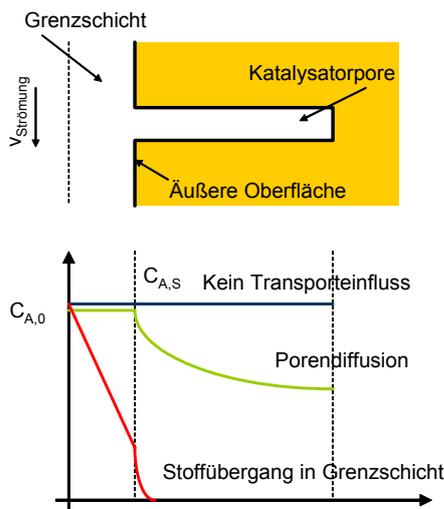


Abbildung 36: Konzentrationsverlauf bei unterschiedlichen Limitierungen der heterogenen katalytischen Reaktion

Die Messung der chemischen Reaktionsraten erfordert daher die Ausschließbarkeit von Stofftransportlimitierungen. Bei fälschlicher Messung von effektiven Reaktionsraten mit Stofftransporteffekten wird die Aktivierungsenthalpe E_a zu klein abgeschätzt.

Reaktionswege:

Die Schwierigkeit stellt oft die Ermittlung des vorherrschenden Reaktionsmechanismus dar. Hier müssen die Annahmen durch den Vergleich der experimentellen Reaktionsratendaten mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus überprüft werden. Der allgemeine Reaktionsweg (Gl. 20) kann durch Unterscheidung zweier Reaktionsmechanismen weiter klassifiziert werden. Im ersten Fall adsorbieren beide Reaktanten A und B auf der Katalysatoroberfläche, und es gilt jeweils ein Adsorptionsgleichgewicht für die Reaktanten A bzw. B. Die adsorbierten Reaktanten können teilweise zum ebenfalls adsorbierten Produkt P reagieren. Für P gilt

dann wiederum ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Gasphase und dem adsorbierten Produkt. Dieser Reaktionsmechanismus wird *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* genannt. Charakteristisch für diesen Mechanismus ist, dass beide Reaktanten vor der Reaktion adsorbiert sein müssen, siehe Gl. 20 unterer Fall.

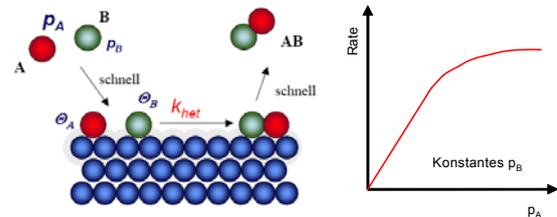


Abbildung 37: Schema und Reaktionsrate der Langmuir-Hinshelwood Reaktion [78]

Die Reaktionsrate lässt sich dann durch Gl. 23 ausdrücken.

$$r = k \frac{b_A \cdot p_A \cdot b_B \cdot p_B}{(1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)^2} \quad \text{Gl. 23}$$

r ... Reaktionsrate ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)

k ... Geschwindigkeitskonstante

p_x ... Partialdruck der Komponente A und B

b_x ... Adsorption-Desorptionsgleichgewichte

Ein anderer möglicher Reaktionsweg besteht darin, dass nur ein Reaktant an der Oberfläche adsorbiert wird. (z.B. A) und sich der Reaktant B aus der Gasphase dem adsorbierten A nähert und einen Adsorptionskomplex mit diesem oder dem Katalysator bildet und schließlich das Produkt B entsteht, siehe Gl. 20 oberer Fall. Charakteristisch für diesen *Eley-Rideal-Mechanismus* ist, dass nur ein Molekül vor der Reaktion adsorbiert sein muss.

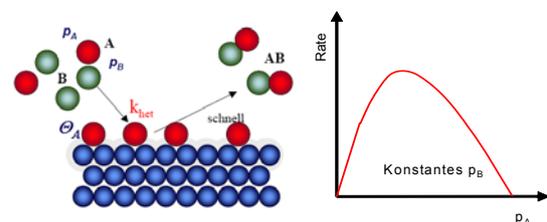


Abbildung 38: Schema und Reaktionsrate der Eley-Rideal Reaktion [78]

Die Reaktionsrate lässt sich dann durch Gl. 24 ausdrücken.

$$r = k \frac{b_A \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + b_A \cdot p_A)} \quad \text{Gl. 24}$$

- r ... Reaktionsrate (mol/m²s)
 k ... Geschwindigkeitskonstante
 p_x ... Partialdruck der Komponente A und B
 b_x ... Adsorption-Desorptionsgleichgewichte

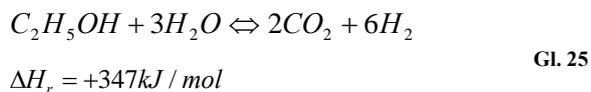
Weitere Komplizierungen basieren auf Transportphänomenen auf und im Festkörper. Durch Oberflächendiffusion können aktive Zentren lateral beweglich sein. Durch Volumendiffusion kann die Reaktionszone auf untere Oberflächenschichten verbreitert werden. Prinzipbedingt ist die heterogene Katalyse von den Oberflächeneigenschaften stark abhängig. Die genauen Vorgänge sind oftmals nur hinreichend bekannt.

3.7 Katalysatoren für die Ethanolreformierung

3.7.1 Reaktionen der Ethanol-Dampfreformierung

Die Dampfreformierung von Ethanol (Gl. 25) ist eine endotherme Reaktion, welche im idealen Reaktionsweg nur Kohlendioxid und Wasserstoff erzeugt. In Realität läuft die Ethanolreformierung über eine Anzahl komplexer serieller und paralleler Reaktionen ab [79].

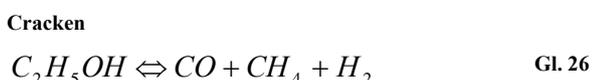
Unter realen Reaktionsbedingungen kommt es zur Bildung von Nebenprodukten, wie Kohlenmonoxid, Methan, Ethylen, Acetaldehyd und Aceton.



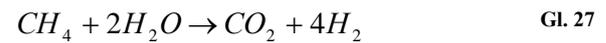
Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 39 dargestellt und besteht aus den folgenden Reaktionswegen:

(1) *Thermische Zersetzung oder katalytisches Cracken von Ethanol zu Methan und anschließender Dampfreformierung:*

Bei höheren Temperaturen kann ein Teil des Ethanols mit oder auch ohne Katalysator zersetzt werden nach:



Methan-Dampfreformierung

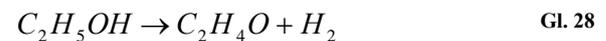


Der thermische Zersetzungsweg ist nicht vorteilhaft, da der Reaktionsweg über das Zwischenprodukt Methan geht und damit der weitere Reaktionsweg dem der Dampfreformierung von Methan entspricht und deren Problematik (hohe Reaktionstemperaturen für entsprechenden Umsatz und Kohlenstoffablagerung) mit sich bringt.

Der katalytische Hauptreaktionsmechanismus besteht aus der Dehydrierungs- und Dehydratisierungsrouten:

(2) *Ethanol-Dehydrierung zu Acetaldehyd mit folgender Decarbonylierung oder Dampfreformierung von Ethanol*

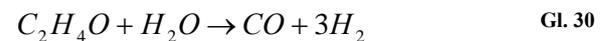
Dehydrierung



Decarbonylierung

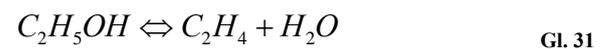


Acetaldehyd-Dampfreformierung



(3) *Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen, gefolgt von der Ethylenreformierung und Kohlenstoffbildung durch Polymerisation von Ethylen*

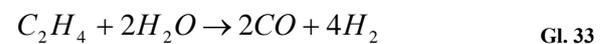
Dehydratisierung



Polymerisation



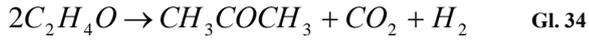
Ethylen-Dampfreformierung



An einigen Katalysatoren kommt es auch zur Bildung von Aceton und Essigsäure. Die Reaktionswege dafür sind noch nicht klar gedeutet und können einerseits als Reaktion mit Ethanol oder andererseits als Reaktion über Acetaldehyd gedacht werden:

(4a) *Aldolkondensation von Acetaldehyd:*

Das Aldolzwischenprodukt wird auf der Katalysatoroberfläche dehydriert und decarbonyliert, wobei sich Aceton bildet [80, 81]:



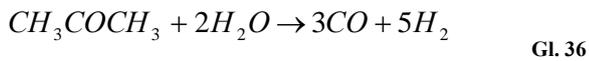
(4b) Ethanolrekombination zu Aceton:

Das Aldolzwischenprodukt wird auf der Katalysatoroberfläche dehydriert und decarboxyliert, wobei sich Aceton bildet [82, 83, 84]:

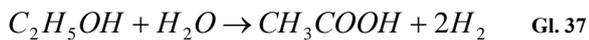
Acetonrekombination



Aceton-Dampfreformierung



(5) Essigsäurebildung durch dissoziative Adsorption von Wasser an Ethanol [85]

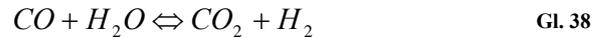


(6) Wassergas-Shift, (7) Methanisierungsreaktionen

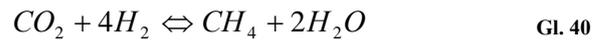
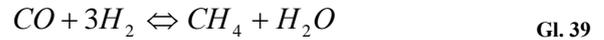
Zusätzlich ablaufende Reaktionen sind entsprechend dem Katalysator, der Gaskonzentration und

Reaktionsbedingungen die Wassergas-Shift Reaktion und die Methanisierungsreaktionen:

Wassergas-Shift-Reaktion



Methanisierung



Die Wassergas-Shiftreaktion ist erwünscht, um vorhandenes CO umzusetzen. Nachteilig ist allerdings, dass das GGW der Reaktion bei höheren Temperaturen auf der Seite der Edukte liegt. Die Methanisierungsreaktionen sind so gut wie möglich zu vermeiden, da es für jedes CO bzw. CO₂ Molekül 3 bzw. 4 Moleküle Wasserstoff umgesetzt werden.

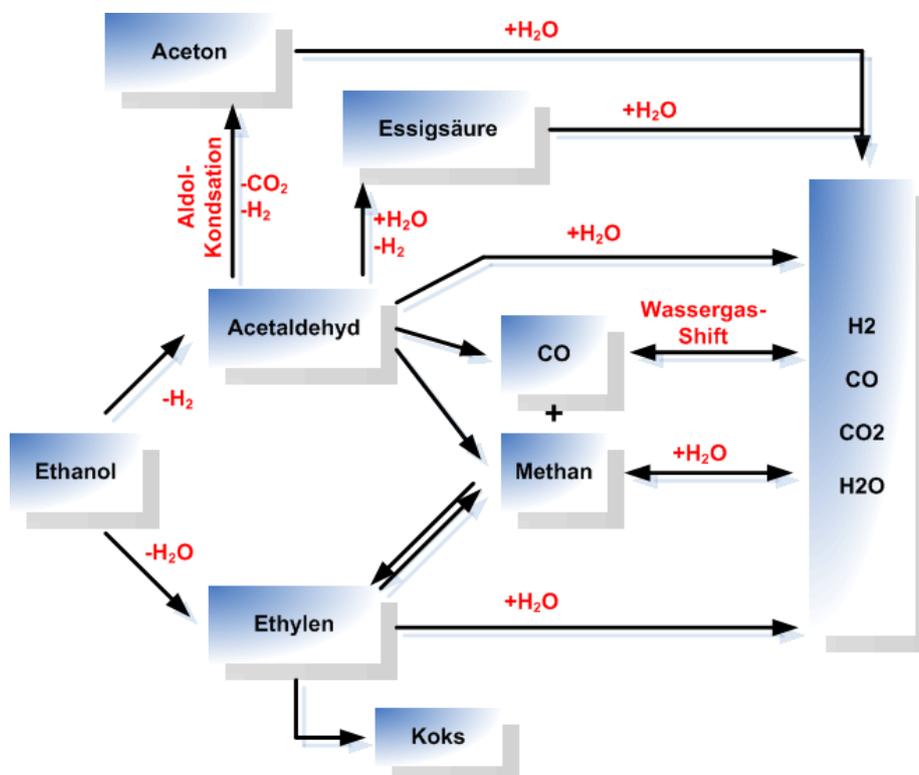
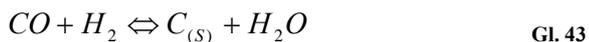
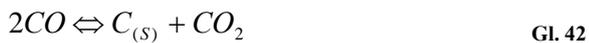


Abbildung 39: Schema des Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung

(8) Kohlenstoffbildungsreaktionen:

Unerwünschte, jedoch bei allen Kohlenwasserstoffumsetzungen auftretende, Reaktionen sind Reaktionswege, die mit der Bildung von festem Kohlenstoff einhergehen



Die ersten drei Reaktionen sind reversible Reaktionen, d.h. bei entsprechenden Reaktionsbedingungen kommt es auch zu Gasifizierung von bereits abgeschiedenem Kohlenstoff. Genauere Informationen zur Kohlenstoffbildung sind in Kapitel 3.8.1 dargestellt.

3.7.2 Katalysatoren für die Dampfreformierung von Ethanol

Nickel stellt kommerziell bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen das Katalysatormaterial der Wahl dar. In der großtechnischen Wasserstofferzeugung wird auf Ni/Al₂O₃ (10-20 wt% Ni) als Katalysator zurückgegriffen [86], da Nickel im Vergleich zu anderen Metallen und vor allem im Vergleich zu Edelmetallen sehr günstige Beschaffungskosten aufweist. Zum Verständnis: Eine Katalysatorfüllung eines konventionellen Methandampfreformers für die Wasserstoffproduktion in einer durchschnittlichen Ammoniakherstellungsanlage beträgt in etwa 30t und muss alle 5-10 Jahre erneuert werden [86].

In Tabelle 9 sind die aktuellen Rohstoffpreise verschiedener Katalysatormetalle zusammengefasst:

Tabelle 9: Rohstoffpreise für Katalysatormetalle [87]

Rohstoffe (99,8wt%)	€/kg	Edelmetalle (99,95wt%)	€/kg
Ni	18	Ag	640
Co	46	Ru	3826
Zn	1,8	Pd	12875
Al ₂ O ₃	2,1	Ir	18140
CeO ₂	3,96	Au	42315
La ₂ O ₃	6,96	Pt	53549
		Rh	72025

Die Reformierung zur Herstellung von Wasserstoff für Brennstoffzellensysteme befindet sich vom Wasserstoffdurchsatz betrachtet in einer vollkommen anderen Größenordnung, wie bestehende Reformierungsprozesse der chemischen und petrochemischen Industrie. Wie in Kapitel 3.4.3 erläutert stellen Brenngaserzeugereinheiten für Brennstoffzellen hohe Anforderung an die Katalysatoraktivität und –lebensdauer. Infolge der unterschiedlichen Anforderungen und anderen, zu reformierenden Ausgangsstoffe sind neue Katalysatoren und Reaktorsysteme erforderlich.

Es gibt derzeit (Stand Jänner 2010) keine kommerziell erhältlichen Katalysatoren zur Ethanolreformierung mit einer Lebensdauergarantie des Katalysatorherstellers. Von der Fa. Südchemie gibt es einen experimentellen Katalysator, welcher allerdings nur auf einem Monolith aufgebracht verfügbar ist [88].

Für die Ethanolreformierung sind die wesentlichen katalytischen Reaktionswege auf Metall- und/oder Oxidoberflächen sind noch nicht aufgeklärt. Nach Idriss et al. [89] kann das Ethanolmolekül an verschiedenen Bindungsstellen aufgebrochen werden. Im Wesentlichen besteht die Reformierungsreaktion aus einer C-C, C-H und C-O Spaltungsreaktion. Welche Art von Spaltungsreaktion am einfachsten katalysiert wird, ist von der Interaktion des Ethanolmoleküls mit der Oberfläche, der Natur des katalytischen Feststoffs und den diversen Reaktionsbedingungen abhängig. Ein idealer Katalysator sollte die C-C-Bindung spalten können und nicht vom adsorbierten CO bei Reaktionstemperatur vergiftet werden. Weiters sollte er einen schnellen Sauerstofftransporttransfer vom Kern des Materials an die Oberfläche ermöglichen. In der Folge sollte es zu einer schnellen Erneuerung des Oberflächensauerstoffs kommen und der Katalysator sollte Metallzentren beinhalten, die eine Vielzahl an Oxidation/Reduktionszyklen mit einem Minimum an Deaktivierung bestehen.

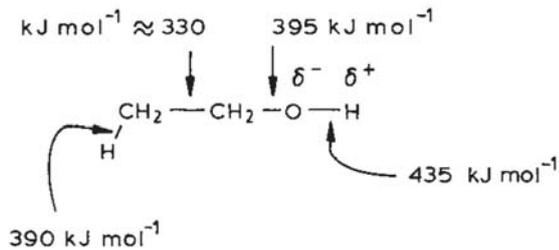


Abbildung 40: Bindungsenergien des Ethanol-Molekül [90]

Es sind mehrere Reviews über die Entwicklung von Katalysatoren zur Ethanolreformierung [79, 91, 92, 93] publiziert worden und eine Vielzahl unterschiedlicher Katalysatormaterialien, wie z.B. Metalloxide (ZnO , MgO , V_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , SmO_3), Metall-Trägerkatalysatoren ($\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/La}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 , Co/MgO , Co/ZrO_2 , Co/ZnO , Co/TiO_2 , $\text{Co/V}_2\text{O}_5$, Co/CeO_2 , $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Co/CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Co/C , $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , Ni-Cu/SiO_2 , $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Cu-K/Al}_2\text{O}_3$) und Edelmetallträgerkatalysatoren (Rh , Pt , Ru , Ir , Pd , Au auf Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO) und andere für die Ethanolreformierung untersucht worden.

Im Wesentlichen besteht aber noch kein Konsens über die ablaufenden Oberflächenreaktionen und die exakte Reaktionsabfolge und daher lassen sich die Katalysatorsysteme teilweise nur schwer vergleichen. In der Literatur, Wang et al. [94], bestehen erste Ansätze die katalytischen Funktionen der Ethanolreformierung über theoretische Berechnungen zugänglich zu machen, und die Eignung von katalytischen Metalloberflächen, wie etwa $\text{Co}(111)$, $\text{Ni}(111)$, $\text{Rh}(111)$ u.a., für die verschiedenen C-C, C-O und C-H Spaltungsreaktionen zu klassifizieren. Wang et al. konnten dabei einen prinzipiellen Trend mit experimentellen katalytischen Daten herstellen, jedoch scheint das Trägermaterial, welches in der Studie nicht berücksichtigt wurde, einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Funktion zu haben.

3.7.2.1 Metall-Trägerkatalysatoren

3.7.2.1.1 Cu-basierende Katalysatoren

Auf Kupfer basierende Katalysatoren haben durch die Verwendung von $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ zur Methanol-Reformierung große Aufmerksamkeit erzielt und verschiedenste Hersteller bieten kommerzielle Katalysatoren an [95]. Dieser Katalysator hat bereits zw. $250\text{-}300^\circ\text{C}$ eine hohe Aktivität zur

Methanolreformierung [96]. Nachteilig sind die kurze Lebensdauer und das pyrophore Verhalten. Pyrophores Verhalten bedeutet, dass der Katalysator im aktivierten Zustand sehr sensibel auf Sauerstoff reagiert und Temperaturschwankungen infolge der Kupfer-Oxidation zeigt. Die Ethanolreformierung mit $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ zeigte bei Temperaturen unter 500°C eine starke Bildung von oxygenierten Produkten. Acetaldehyd (30-70%), Ethylacetat (5-15 %) und Essigsäure (0-30%) konnte auf Cu (30 wt%) Katalysatoren festgestellt werden. Die Selektivität zu Essigsäure verhält sich direkt proportional zum $\text{H}_2\text{O/EtOH}$ Verhältnis, wobei die Ethylacetatselektivität in Bezug zum Umsatz und zur Temperatur steht [97]. Prinzipiell zeigt der Cu/ZnO Katalysator nur beschränkte Eignung zur Ethanolreformierung, da er bei Temperaturen unter 500°C nur geringe H_2 -Ausbeuten von 1.5-2.5 mol H_2 /molEtOH zeigte, infolge der starken Bildung von Nebenprodukten [98].

Nisgushi et al. [80] studierten die Ethanol-dampfreformierung über CuO/CeO_2 , wobei sich eine starke Acetonbildung feststellen ließ.

Schmal et al. [99] untersuchte einen $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$ Katalysator. Er zeigte beide Reaktionswege, die Dehydrierung zu Acetaldehyd und Dehydratisierung zu Ethylen, welche auch bei Temperaturen von 500°C noch 10% des Produktgases betragen.

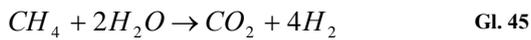
Prinzipiell lässt sich sagen, dass Cu keine starken Dampfreformierungseigenschaften zeigt, aber ein guter Dehydrierungskatalysator ist, sowie eine sehr gute Wassergas-Shift-Aktivität aufweist [100].

3.7.2.1.2 Ni-basierende Katalysatoren

Nickel-Katalysatoren werden zur Kohlenwasserstoffreformierung genutzt, da sie sehr stark die Spaltung von C-C Bindungen katalysieren. Daher wirkt Nickel auch sehr gut in der Ethanolreformierung.

Comas et al. [101] untersuchten $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (35wt% Ni) Katalysatoren. Unter den verwendeten Verweilzeiten (LHSV=1L/gh) kam es über den gesamten Versuchsbereich ($T=300 - 600^\circ\text{C}$) zu vollständigem Umsatz und es zeigte sich, dass der Katalysator die Ethanolersetzung am stärksten katalysiert. Erst bei höheren Temperaturen über $T=500^\circ\text{C}$ konnte ein entsprechender Wasserumsatz gemessen werden und

die Methanreformierung aktiviert werden. Dies bedeutet, dass man die hohe Methankonzentration aus der Ethanolzersetzung erst bei höheren Temperaturen abbauen kann. Eine Erhöhung des Dampf/Ethanol (S/E)-Verhältnisses hat bei $T=500^{\circ}\text{C}$ nur einen marginalen Effekt auf die Senkung des Methan-Gehalts, da die Methanreformierung erst bei höheren Temperaturen von $700\text{-}900^{\circ}\text{C}$ voll aktiviert ist.



Comas et al. [101], Descorme et al. [102] wie auch Aupetre et al. [103] stellten fest, dass Nickel ein sehr schlechter Katalysator für die Wassergas-Shift-Reaktion ist und diese nur sehr gering katalysiert.

Comas et al [101] und Fatsikostas et al. [104] berichteten auch ein starke Deaktivierung, bereits nach ein paar Minuten im Betrieb, durch Kohlenstoffbildung, welche im Wesentlichen der Ethylenbildung durch die Dehydratisierungsreaktion zugeschrieben wird. Aluminiumoxid hat eine saure Oberfläche, welche die Dehydratisierungsreaktion unterstützt und Ethylen ist ein sehr starker Koks-vorläufer. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen die Säure-Eigenschaften des Al_2O_3 durch Promotoren zu senken und damit die Koksbildung zu verringern.

Liberator et al [105] studierte das Verhalten eines Ni/ γ - Al_2O_3 (15wt% Ni) Katalysator modifiziert mit Lanthanum und Silber in der Ethanol-Dampfreformierung. Während die Zugabe von Silber in der Methanreformierung einen positiven Effekt auf die Verringerung der Koksbildung hatte, traf das für die Ethanolreformierung nicht zu. Eine Zugabe von Lanthanum ergab jedoch eine verringerte Koksbildung.

Fatsikostas et al. [106, 107] untersuchten Ni/ La_2O_3 Katalysatoren. Diese zeigten eine hohe Aktivität und Stabilität. Dieser Effekt wurde der Bildung einer Lanthanum-Oxykarbonat-Spezies ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) zugeschrieben, welche mit dem, während der Reaktion an der Oberfläche abgelagerten Kohlenstoff reagiert und damit die Deaktivierung verhindert.

Frustreri et al [108] untersuchten die Dampfreformierung und oxidative Dampfreformierung von Ethanol über Ni/MgO und Ni/ CeO_2 Katalysatoren. MgO wird als basisches Material beschrieben, welches

im Gegensatz zu einem sauren Material, wie etwa Al_2O_3 , die Dehydrierung stärker als die Dehydratisierung bevorzugt und dem daher die Vermeidung von Koksbildung zugeschrieben wird. CeO_2 ist ein Sauerstoffspeichermaterial, welches sehr leicht Sauerstoff an der Oberfläche abgeben und aufnehmen kann. Nach Wang et al. [109] kann die Zugabe von CeO_2 in der Methanreformierung mit Ni/ Al_2O_3 die Koksbildung stark vermindern, was der Möglichkeit der Gasifizierung von Oberflächenspezies durch Sauerstoffabgabe des CeO_2 zugeschrieben wird. Frustreri et al. [108] konnten erkennen, dass der Ni/MgO Katalysator wesentlich weniger Koks bildet als der Ni/ CeO_2 Katalysator und sie schlossen daraus, dass CeO_2 die Zwischenreaktionsprodukte (Ethoxy- und Aldehyd-Spezies) stark an der Oberfläche adsorbiert und daher ein Zerfall dieser Produkte in Koks erfolgt. Nur unter dem oxidativen Bedingungen des autothermen Reformierens konnte mittels dem Ni/ CeO_2 Katalysators eine Verringerung der Koksablagerungen erzielt werden. In diesem Fall scheint das Sauerstoffspeicherverhalten von Cerium aktiv zu sein, was sich in einer Entfernung des an der Oberfläche gelagerten Kohlenstoffs durch Oxidation auswirkt.

Prinzipiell lässt sich daraus schließen das Ni eine sehr starke Aktivität zur Spaltung von C-C-Bindungen und bei höheren Temperaturen auch gute Dampfreformierungseigenschaften aufweist. Nachteilig sind die geringe Wassergas-Shift-Aktivität und die starke Kohlenstoffbildung auf Ni-Katalysatoren auch im hohen Temperaturbereich (pyrolytische Koksablagerungen).

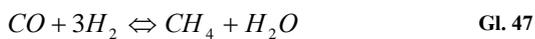
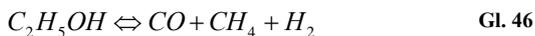
3.7.2.1.3 Co-basierende Katalysatoren

Kobalthältige Katalysatoren werden von vielen Forschergruppen als effiziente Katalysatorsysteme für die Ethanolreformierung angesehen.

Haga et al. [110] waren mitunter die ersten Forscher, welche die Dampfreformierung von Ethanol systematisch untersuchten. Sie stellten Al_2O_3 geträgerte Metall bzw. Metalloxid Katalysatoren durch Imprägnierung her und verwendeten Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ru, Pt und Rh als aktive Komponente und untersuchten die Ethanolreformierung bei 400°C und S/E=4. Die Katalysatoren mit Co, Fe, Ni,

Cu, Ru, Pt und Rh produzierten Wasserstoff und entsprechend der Selektivität der Reaktionsprodukte bezüglich CO und CO₂ reichten sie die Metalle nach Co>>Ni>Rh>Pt, Ru, Cu.

In einer anderen Arbeit untersuchte die Haga-Gruppe [111] Kobaltkatalysatoren auf unterschiedlichen Katalysatorträgern. Die Bildung von Wasserstoff nahm entsprechend der Reihenfolge Co/Al₂O₃ > Co/ZrO₂ > Co/MgO > Co/SiO₂ > Co/C ab. Die Werte des Verhältnis CO_x/[C-hältige Produkte], welches ein Maß für die Selektivität zur Dampfreformierung darstellt, nahmen in derselben Reihenfolge ab. Der Unterschied in der Selektivität konnte nicht mit der Kobalt-Dispersion auf dem Katalysator oder mit der BET-Oberfläche korreliert werden, sodass die hohen Selektivitätsunterschiede in einer Interaktion des Supportmaterials im katalytischen Prozess gesehen wurden. Als wesentliches Nebenprodukt wurde CH₄ gesehen, dessen Entstehung der Ethanolzersetzung und der Methanisierung von CO zugeschrieben wurde



Die Dampfreformierung findet selektiv auf Co/Al₂O₃ und Co/SiO₂ statt, wobei die Ethanol-Zersetzung auf Co/C stattfindet. Entsprechend dem Reduktionsgrad von Co (Co/Al₂O₃<Co/SiO₂<Co/C) nahmen sie an, dass die Ethanolzersetzung hauptsächlich auf Co-Metall stattfindet.

Batista et al. [112] untersuchten ebenfalls Co/Al₂O₃, Co/SiO₂ und Co/MgO Katalysatoren und konnten die schlechte Reduzierbarkeit von Co auf Al₂O₃ auf eine starke Metall-Träger Wechselwirkung durch Bildung einer Co₂AlO₄ Kobaltaluminatphase zurückführen, welche das katalytische Metall mit dem Träger bindet. Alle Katalysatoren zeigten starke Kohlenstoffablagerungen und Deaktivierung. Batista zeigte, dass Co/Al₂O₃ die stärkste Koksbildung aufwies, allerdings einen um den Faktor 1000 niedrigeren Wert verglichen mit einem Ni-Katalysator.

Da die Bildung von C₂H₄ über die Dehydratisierung von Ethanol eine Hauptreaktion auf Co/Al₂O₃ Katalysatoren darstellt und Ethylen als Vorläufer zur Koksbildung angesehen wird untersuchten Assaf et al. [113] den Effekt der Zugabe von geringen Mengen an Pt, Pd, Ir

und Ru (0.3wt%) zu Co(20wt%)/Al₂O₃ Katalysatoren. Die Reduktion von Kobalt konnte zwar durch die Zugabe der Edelmetalle verbessert werden, die Selektivität zu C₂H₄-wurde durch die Edelmetalle nicht modifiziert. Die Autoren schlussfolgerten, dass die Dehydratisierung zu Ethylen daher hauptsächlich über die sauren Zentren des Al₂O₃ Trägermaterials abläuft und das Kobalt die weitere Reaktion übernimmt. Der Ru-promotierte Katalysator zeigte die beste Selektivität für Wasserstoff.

De la Piscina et al. [114] untersuchten die Ethanolreformierung von Kobalt (ausgehend von einer Co(CO)₈-Lösung) auf MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂ und Sm₂O₃ für ein S/E = 13:1 und 450°C für 20h. Im Wesentlichen stellten sie vollständigen Umsatz für Co/Al₂O₃ fest, wobei jedoch nur Ethylen über die Dehydratisierungsreaktion gebildet wurde. Co/V₂O₅ verhielt sich ähnlich, zeigte vollständigen Umsatz und etwas Selektivität für die Dampfreformierung. Co/MgO and Co/SiO₂ zeigten nur einen geringen Umsatz mit starker Acetaldehyd-Selektivität, entsprechend der Dehydrierungsreaktion. Der Co/TiO₂ Katalysator deaktivierte trotz der moderaten Versuchsbedingungen fast vollständig. Die Katalysatoren Co/ZnO, Co/CeO₂ und mit etwas verringerten Umsatz auch Co/La₂O₃ und Co/Sm₂O₃ zeigten gute Dampfreformierungseigenschaften mit einer hohen Wasserstoffausbeute und CO₂-Gehalt. Allerdings wurde neben einem kleinen Acetaldehydgehalt auch die Bildung von Aceton festgestellt.

Die Gruppe um de la Piscina [115,116] untersuchte in weitere Folge die Co/ZnO Katalysatoren, allerdings immer mit einem sehr hohen Dampf-zu-Ethanol-Verhältnis von 13. Im Gegensatz zur schlechten Reduzierbarkeit von Kobalt auf Al₂O₃ unterstützt ZnO die Reduzierung zu metallischem Kobalt. Bereits bei niederen Temperaturen (450°C) konnte der Co/ZnO Katalysator einen vollständigen Umsatz mit einer Wasserstoffselektivität von bis zu 90% über eine Laufzeit von mehr als 50h erreichen. Der Co/ZnO Katalysator erzeugt kein CO und arbeitet damit fast nach dem Formelumsatz.



Eine Erhöhung der GHSV von 2300h^{-1} auf 22000h^{-1} reduzierte unerwünschte Nebenprodukte (CH_4 , C_2H_4 , Acetaldehyd und Aceton) und erhöhte damit die Wasserstoffselektivität ohne den Umsatzgrad zu senken. Die Eigenschaften des Co/ZnO Katalysators sind stark von dem Kobaltsalz, welches in der Katalysatorherstellung benutzt wird und der Vorbehandlung des Katalysators (Kalzinierung, Reduktion) abhängig. Mit einem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Salz als Ausgangsmaterial und einer Kalzinierung hatte der Katalysator viele Nebenprodukte (CH_4 , C_2H_4 , Acetaldehyd und Aceton) und vollständigen Umsatz bei Temperaturen höher 450°C . Eine Reduktion nach der Kalzinierung verringerte die Nebenprodukte vollständig und ermöglichte einen vollständigen Umsatz ab 350°C mit geringer CH_4 Bildung. Die Verwendung von $\text{Co}(\text{CO})_8$ Carbonylsalz als Ausgangsmaterial ermöglichte einen vollen Umsatz bei 300°C und zeigt nur CO_2 und geringe Menge CH_4 als C-hältige Produkte. Damit konnte eine Wasserstoffausbeute von 5,51 mol H_2 und 1,87 mol CO_2 (theoretisch 6 mol H_2 und 2 mol CO_2) pro mol Ethanol erreicht werden. Die Katalysatorimprägnation mit Metallcarbonylen ist von Bailey und Langer [117] beschrieben worden und ermöglicht durch die Ligandenbildung mit Oberflächenspezies eine stark verbesserte Dispersion der Kobaltpartikel auf dem Träger im Vergleich zur Imprägnation mit Nitraten. Trotz des sehr hohen Dampf-zu-Ethanol Verhältnisses zeigte der Katalysator eine beträchtliche Kohlenstoffbildung, welche zu einer Deaktivierung des Katalysators führte. Durch die Zugabe von 1wt% Natrium zum Co/ZnO Katalysator konnte eine Verbesserung der Katalysatorstabilität erreicht werden.

Neuere Ergebnisse dieser Gruppe [118] bei niedrigeren Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen zeigten, dass der geringe CO-Gehalt im Wesentlichen in der starken Wassergas-Shift Aktivität der Co/ZnO Katalysatoren begründet ist.

Ha et al. [119] untersuchten die Ethanolreformierung über reines Kobaltoxid. Es zeigte gute Dampfreformierungseigenschaften, hatte aber den Nachteil infolge der Phasenumwandlung bei Reduktion

sehr stark zu versintern. Die Zugabe von geringen Mengen CeO_2 konnte das Sintern verhindern.

Ceriumoxid und Ceriumhaltige-Oxide, z.B. CeZrO_4 , sind sog. Sauerstoffspeichermaterialien, welche Sauerstoff ohne Zersetzung aus der Kristallstruktur abgeben und aufnehmen können. Als Trägermaterial ist CeO_2 seit den 1970ern stark beforscht [120]. CeO_2 ist ein basisches Oxid, welches exzellente Redox-Eigenschaften aufweist. Eine sehr schnelle Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} unter der Bildung von Sauerstofflücken an der Oberfläche und im inneren des Festkörpers. Aus diesen Gründen ist CeO_2 ein essentieller Bestandteil von Autoabgaskatalysatoren, da es während der sauerstoffreichen Phasen Sauerstoff speichert und während sauerstoffarmen Phasen diesen wieder abgeben kann. Diese sogenannte Sauerstoff-Speicher-Kapazität (OSC ... Oxygen-Storage-Capacity) ermöglicht die Versorgung der katalytisch aktiven Metallzentren mit Sauerstoff, auch wenn kein O_2 in der Gasphase vorhanden ist [121]. Wang et al. [122] zeigte, dass ein Co/ CeO_2 Katalysator, verglichen mit reinem Kobaltoxid oder reinem CeO_2 , höhere Aktivität und Selektivität aufweist und daher ein synergistischer Effekt in der Materialpaarung besteht.

Ozkan et al. [123] untersuchten Co/ ZrO_2 , Co/ CeO_2 - ZrO_2 und Co/ CeO_2 Katalysatoren für die Ethanolreformierung. Die Autoren betrieben die Untersuchungen bei hohem S/E-Verhältnis von 10, um grundsätzliche Effekte charakterisieren zu können.

Es zeigte sich, dass die Aktivität der Katalysatoren und die Stabilität entsprechend der Reihenfolge $\text{Co}/\text{ZrO}_2 < \text{Co}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 < \text{Co}/\text{CeO}_2$ zunimmt. Die ZrO_2 -haltigen Katalysatoren deaktivierten nach 1h Betrieb bei 450°C , die CeO_2 - ZrO_2 -geträgerten Katalysatoren nach 15h und die CeO_2 -geträgerten Katalysatoren blieben über 110h vollständig aktiv. Die Autoren konnten die Deaktivierung durch Raman-Analyse und Materialcharakterisierung einer Koksbildung zuordnen. Messungen der Sauerstoffmobilität der Katalysatoren zeigten die höchste Mobilität für CeO_2 -geträgerte Katalysatoren und folgedessen wurde die hohe Stabilität der CeO_2 -haltigen Katalysatoren in deren hoher Sauerstoffmobilität bedingt gesehen.

Prinzipiell lässt sich zusammenfassen, dass Co eine hohe Aktivität zur Trennung der C-C Bindung des Ethanol bereits bei niedrigen Temperaturen (350-450°C) aufweist. Die Selektivität der Reaktionsprodukte, Kohlenstoffbildung und Katalysatorstabilität wird jedoch stark vom Trägermaterial beeinflusst.

3.7.2.2 Edelmetall-Trägerkatalysatoren

Edelmetalle sind bekannt für deren hohen katalytischen Aktivitäten und zeigen hohe Dehydrierung und Hydrierungsaktivität, sowie C-C Bindungspaltungsaktivitäten, weshalb sie bevorzugt in der katalytischen Reformierung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Ihr wesentlicher Nachteil liegt allerdings in den hohen Rohstoffkosten, vgl. Tabelle 9.

Verykoi et al. [124] untersuchten die Ethanolreformierung über Rh, Ru, Pd und Pt auf Al_2O_3 im Bereich von 600-850°C mit einer Metallbeladung von 0-5wt%. Dabei zeigte Rhodium die beste katalytische Leistung im Vergleich der 1%M/ Al_2O_3 Katalysatoren (M=Metall), sowohl in Bezug auf den Ethanolumsatz und auf die Wasserstoffausbeute. Rh ist signifikant stärker selektiv bezüglich H_2 and CO Bildung entsprechend der Reihenfolge $\text{Rh} \gg \text{Pt} > \text{Ru} = \text{Pd}$. Rh zeigte nur geringe Mengen von Acetaldehyd und Ethylen, während die anderen Metalle hohe Mengen an diesen Nebenprodukten produzieren. Alle Metalle zeigten Aktivität für die Wassergas-Shift-Reaktion. Bei der Variation der Metallbeladung von 1 auf 2wt% Rh blieb die katalytische Aktivität im Wesentlichen gleich. Allerdings wurde bei einer Veränderung von 1 auf 3 oder 5wt% Ru der Ruthenium-Katalysator stärker aktiv. Der 5% Ru/ Al_2O_3 Katalysator zeigte ähnliche Aktivität und Selektivität wie der 1%Rh/ Al_2O_3 Katalysator. In einem Langzeittest konnte der 5%Ru/ Al_2O_3 seine Aktivität mit 15% Degradation des Ethanolumsatzes bei 800°C über 100h aufrechterhalten.

Cavallero et al. [125] untersuchten die 5wt% Rh/ Al_2O_3 Katalysatoren für die Ethanolreformierung bei einer Temperatur von 650°C und bei S/E-Verhältnissen von 4-12. Der Rh-Katalysator zeigte unter den Testbedingungen keine Ethylenbildung. Eine Verkürzung der Verweilzeit erhöhte die

Acetaldehydkonzentration. Die Wassergas-Shift-Reaktion war auch bei kurzen Verweilzeiten im thermodynamischen Gleichgewicht, wogegen die Methanreformierungsreaktion bei kürzeren Verweilzeiten immer weniger aktiv wurde.

Ein Langzeittest mit den 5%Rh/ Al_2O_3 Katalysator bei 650°C und S/E=8 zeigte eine starke Deaktivierung, 60% Abnahme des Ethanolumsatzes über 100h. Die Gründe wurden von den Autoren im Wesentlichen in der Koksbildung am Rh-Partikel und an der Sinterung der Rh-Partikel gesehen. Der gleiche Versuch unter Zugabe einer kleinen Menge Sauerstoff (O/E=0,4) zeigte eine wesentlich geringe Koksbildung und nur 15% Aktivitätsverlust über 100h.

Mirodatos et al. [126] fanden heraus, dass Rh und Ru Katalysatoren die höchsten Wasserstoffselektivität unter oxidativen Dampfreformierungsbedingungen bzw. autothermer Reformierung aufweisen. Sie testeten 5wt% Edelmetall (Pt, Pd, Ru und Rh) auf Al_2O_3 . Die Untersuchungen wurden für S/E=1,6 und $\text{O}_2/\text{E} = 0,68$ und Temperaturen von 650°C-800°C durchgeführt.

Die Katalysatoren mit Pt und Pd zeigten eine hohe Selektivität für Acetaldehyd und hohen Umsätzen zu Methan sogar bei hohen Temperaturen. Die Nebenprodukte Ethan und Ethylen wurden in nicht zu vernachlässigendem Ausmaß gebildet und die Selektivität von Wasserstoff war mit 50-60% relativ gering. Die oxidative Dehydrierung von Ethanol spielt auf Pt und Pd-basierenden Katalysatoren eine wichtige Rolle bis zu Temperaturen von 750°C. Darüber ist die Zersetzung von Acetaldehyd abgeschlossen und die Selektivitäten werden durch die Wassergas-Shiftreaktion und die Methanreformierung bestimmt. Die Ru und Rh basierenden Katalysatoren zeigten eine wesentlich bessere Aktivität. Bereits ab 650°C wurde vollständiger Umsatz von Ethanol und Acetaldehyd, mit CH_4 als einzigem Nebenprodukt. Die Selektivität von CH_4 ist bereits bei 650°C gering und nimmt bei Temperatursteigerung weiter ab und ist ab 750°C vernachlässigbar. Für autothermes Reformieren leiteten die Autoren folgende Reihenfolge, $\text{Pt} < \text{Pd} < \text{Ru} < \text{Rh}$, ab.

Idriss et al. [89] untersuchten verschiedene Edelmetalle auf CeO_2 zur Ethanolreformierung und konnten, über in-situ-Charakterisierung der Oberflächenspezies, den

Unterschied zwischen Rhodium und anderen Edelmetallen für die Eignung zur Ethanolreformierung nachweisen. Der Ethanol adsorbiert sich auf der Katalysatoroberfläche und wird dehydriert. Während sich auf allen Metallen, außer Rh, Acetaldehyd bildet, wird auf Rh eine zweifach koordinierte Oberflächenspezies, ein sog. Oxymetallocycle (a)-O-CH₂-CH₂-(a) (a... Metallische Bindung oder Ce-Ion). Diese zyklische Oberflächenspezies wird dann direkt ohne Bildung von Acetaldehyd zu CO und CH₄ umgesetzt.

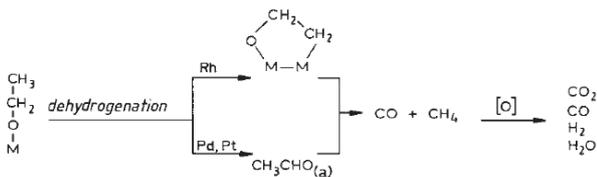


Abbildung 41: Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung über Edelmetalle [89].

Rh/CeO₂ Katalysatoren sind schon bei niedriger Temperatur aktiv, allerdings zeigen sie, infolge des unten erläuterten Reaktionsmechanismus, eine hohe Selektivität für CH₄. Die Selektivität zu CO ist minimiert, da das Trägermaterial die Wassergasshift-Reaktion unterstützt.

Wang et al. [127] untersuchten die Stabilität von Rh/CeO₂-ZrO₂ Katalysatoren bei der Niedertemperatur-Ethanolreformierung (T=450°C). Die Autoren verwendeten CeO₂-ZrO₂ Mischkristalle als Trägermaterial, da dieser Träger für seine höhere Sauerstoffaustauschaktivität und verbesserte thermische Stabilität (Sinterverhalten) im Vergleich zu CeO₂ bekannt ist [128]. Der Rh/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ Katalysator zeigte von einer Reihe von Zr/Ce-Mischungsverhältnissen die beste Aktivität und hohe Wasserstoffausbeute. Alle Katalysatoren deaktivierten über 10h sehr stark, wobei die Deaktivierung mit steigenden ZrO₂ Gehalt zunahm und die Deaktivierung im Wesentlichen infolge einer Koksbildung am Rh-Metall gesehen wurde. Mit zunehmender Deaktivierung wurde auch eine vermehrte Ethenbildung festgestellt. Die Katalysatoren konnten bei Temperaturen von 200°C und 1vol% O₂-Gehalt wieder regeneriert werden.

Idriss et al. [129,130] untersuchten bimetallische Rh-M/Katalysatoren (M=Pt,Pd) und schlossen, dass Rhodium zwar effizient für die C-C-Spaltung von

Ethanol wirkt, jedoch um die Kohlenstoffbildung zu vermeiden und Wasserstoffausbeute zu erhöhen ein zweites Edelmetall nötig ist. Pd und Pt haben eine hohe Aktivität für die Wassergas-Shift-Reaktion und Rekombination von atomarem Wasserstoff. Ein 0.5wt%Rh-0.5wt%Pd Katalysator zeigte bei S/E = 6 und 500°C über 14d keine Deaktivierung. Nachteilig ist allerdings die CH₄ Selektivität, welche bei diesem Katalysator zwar im Vergleich zu reinem Rhodium gesenkt werden konnte, jedoch im direkten Vergleich zu Co-Katalysatoren hoch liegt. Eine Reduktion von CH₄ kann nur durch Erhöhung der Temperatur und Aktivierung der Methanreformierung reduziert werden oder durch Auffinden einer Metallkombination, welche bei niedrigen Temperaturen die Methanreformierung ermöglicht.

Zusammenfassend lassen sich die Edelmetalle Rh und mit weniger Aktivität auch Ru als effiziente C-C-Bindungsbrecher klassifizieren. Die Edelmetalle zeigen eine höhere katalytische Aktivität im Vergleich zu anderen Metallen, aber unterliegen auch einer starken Deaktivierung infolge von Kohlenstoffbildung.

3.7.2.3 Katalysatorträgermaterial

Der Einfluss des Trägermaterials auf die Dampfreformierungsreaktion darf, wie aus den vorherigen Kapiteln ersichtlich, nicht unterschätzt werden. Das Trägermaterial bestimmt nicht nur die Dispersion der katalytisch aktiven Metallpartikel und deren Widerstand gegen ein Sintern, sondern es bestimmt auch wesentlich die Reaktivität der aktiven Metallpartikel und den Widerstand gegen Koksbildung und teilweise greift das Trägermaterial auch in die katalytische Reaktion selbst ein.

Mit anderen Worten ist das Trägermaterial ein grundlegender Teil des Katalysators selbst und kann damit nicht separat betrachtet werden.

Die Hauptaufgabe des Trägermaterials ist das katalytisch aktive Material auf einer großen und stabilen spezifischen Oberfläche zu fixieren und den Reaktanten zugänglich zu machen. Für die Methanreformierung werden häufig die Trägermaterialien α - and γ -Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ verwendet. Diese Trägermaterialien haben eine hohe Porosität, was zu

einem guten Kontakt zwischen Reaktanten und Katalysator führt.

Das Trägermaterial hat auch die Aufgabe eine hohe aktive Oberfläche des katalytisch aktiven Metalls aufrecht zu erhalten und es fördert oder verhindert die Migration und Koaleszenz der Metallpartikel auf dem Trägermaterial. Die Porenstruktur, Morphologie und Phasenumwandlungen des Trägermaterials bestimmen die endgültige Kristallitgröße der aktiven Metallpartikel.

Weiters werden durch die Art der chemischen Bindung des katalytisch aktiven Metalls auf dem Trägermaterial die elektronischen Eigenschaften – und damit die Reaktivität – beeinflusst.

Zum Beispiel fördert die Acidizität der Oberfläche die Methanaktivierung in der Methanreformierungsreaktion aber umgekehrt auch die Zersetzung und Polymerisierung und dadurch Kohlenstoffbildung.

3.8 Katalysatordeaktivierung

Unter Katalysatordeaktivierung versteht man den Verlust an Aktivität und/oder Selektivität über die Betriebszeit. Es ist großes und ständig auftretendes Problem in industriellen katalytischen Prozessen. Die Zeitskalen der Deaktivierung können einige Sekunden bis einige Jahren betragen, aber mit Sicherheit kommt es zu einer Deaktivierung.

Es gibt unterschiedlichste Arten der Katalysatordeaktivierung, welche in Tabelle 10 zusammengefasst sind.

Der Katalysator kann durch Verunreinigung im Eduktstrom vergiftet werden. Elementarer Schwefel aus Schwefelverbindungen, wie z.B. H_2S , chemisorbiert sich an den aktiven Katalysatorzentren von Ni-Reformierungskatalysatoren und blockiert diese. Durch Kohlenstoffablagerung bei der Reformierung kann es zur Bedeckung der katalytisch aktiven Zentren kommen und/oder zur Verstopfung von Katalysatorporen und/oder zum Bersten von Partikeln kommen. Bei Hochtemperaturreaktionen kann es zum Kristallwachstum in der aktiven katalytischen Phase kommen und dadurch zu einer Verringerung der aktiven Zentren, zu einem Verlust der Porenstruktur im Trägermaterial und/oder zu Feststoffreaktionen zwischen der aktiven katalytischen Phase und dem Trägermaterial kommen, z.B. Spinellbildung $NiAl_2O_4$. Das Vorhandensein von Sauerstoff im Eduktgas kann zur Bildung von volatilen Dämpfen führen und so zu einem Verlust an Katalysator führen, z.B. Bildung und Abdampfen von RuO_4 in Autoabgaskatalysatoren.

Durch die Destillation während der Ethanolherstellung kann man schwefelhaltige Verunreinigung und damit Vergiftungen ausschließen. Die Kohlenstoffbildung ist in Reformierungsreaktionen immer ein wichtiger Punkt und daher wird im nächsten Kapitel ausführlich darauf eingegangen.

Tabelle 10: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung [131]

Mechanismus	Typ	Beschreibung
Vergiftung	Chemisch	Starke Chemisorption von Spezies an katalytisch aktiven Zentren, Blockierung der Zentren für die katalytische Reaktion
Fouling	Mechanisch	Physikalische Ablagerung von Spezies aus der Fluidphase auf der katalytischen Oberfläche und in den Katalysatorporen
Thermische Degradation	Thermisch	Thermisch induzierten Verlust an katalytischer Oberfläche und Trägermaterialfläche
Dampfbildung	Chemisch	Reaktion von Gasmolekülen mit dem Katalysator unter Bildung eines volatilen dampfförmigen Produktes
Zerkleinerung	Physikalisch	Verlust an Katalysatormaterial durch mechanisch-induzierten Zerbrechen von Partikeln oder Abbrechen von Beschichtungen und Austragung aus dem Reaktor

3.8.1 Kohlenstoffbildung bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen

In katalytischen Prozessen, bei welchen Kohlenwasserstoffe oder auch nur Kohlenmonoxid beteiligt sind, treten Nebenreaktionen auf, die zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche führen. Diese Ablagerungen werden gemeinhin als Koks oder Kohlenstoff bezeichnet. Diese Kohlenstoffablagerungen können bis zu 20 wt% des Katalysators ausmachen und können zu einem Aktivitätsverlust durch Blockierung der aktiven katalytischen Zentren und/oder Poren führen. Im fortgeschrittenen Stadium kann es zum Zerschneiden von Katalysatorpellets kommen und damit zur Verstopfung und Druckanstieg im Reaktor führen. Die Definition Koks oder Kohlenstoff ist etwas willkürlich und bezieht sich laut Konvention auf den Ursprung der Ablagerung. Kohlenstoff ist im Speziellen ein Produkt der CO-Disproportionierung, wo hingegen Koks durch die Zersetzung oder Kondensation von Kohlenwasserstoffen auf der Katalysatoroberfläche entsteht. Nichtsdestotrotz können die Koksformen von Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulargewicht bis zu praktisch reinen Kohlenstoff in Form von Graphit variieren, in Abhängigkeit der Bedingungen der Koksbildung und Alterung.

Menon [132] zeigte, dass die Struktur und Ort der Ablagerung hinsichtlich dem Einfluss auf die katalytische Aktivität wesentlich wichtiger sind als die Quantität der Ablagerung. Weiters variiert der Mechanismus der Kohlenstoffablagerung mit dem Katalysatortyp (Metall, Metalloxid oder Metallsulfidkatalysator).

In dieser Arbeit werden Metall-Katalysatoren verwendet, weshalb im Folgenden nur die

Kohlenstoffablagerungen für diesen Katalysatortyp besprochen wird.

Der Mechanismus für Kohlenstoffablagerung und Koksbildung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen auf Metallkatalysatoren ist in Abbildung 42 dargestellt. Dabei können die unterschiedlichsten Arten von Kohlenstoff und Koks entstehen, welche sich in Morphologie und Reaktivität unterscheiden [133].

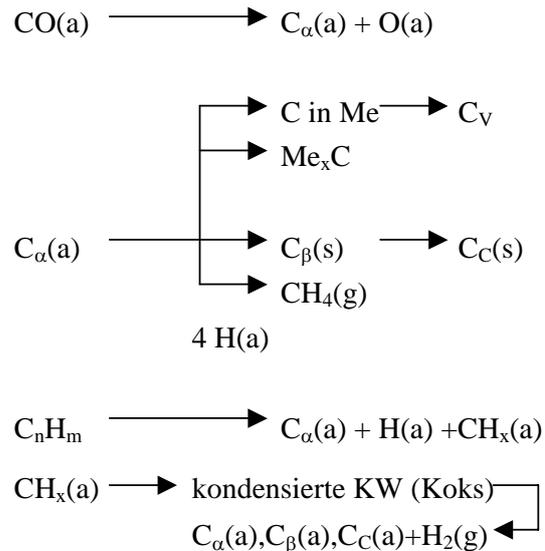


Abbildung 42: Bildung, Umwandlung und Gasifizierung von Kohlenstoff und Koks auf Metalloberflächen.

Eine Übersicht ist in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengestellt. Zum Beispiel dissoziiert CO auf Metalloberflächen und bildet die Form C_α , atomar adsorbierter Kohlenstoff. Dieser kann zu C_β , einem polymeren Kohlenstofffilm weiterreagieren. Die ursprünglich reaktiven und damit leicht gasifizierbaren Formen von Kohlenstoff, welche bei niedriger Temperatur gebildet wurden, können bei hohen Temperaturen und einiger Verweilzeit in die weniger reaktiven, graphitischen Formen umgewandelt werden.

Tabelle 11: Arten und Reaktivität von Kohlenstoffspezies auf Metallkatalysatoren

Struktur	Bez.	Bildungs-temperatur (°C)	Peaktemperatur (°C) für Reaktion mit H ₂
Adsorbiert, atomar	C_α	200 – 400	200
Polymer, amorphe Filme oder Filamente	C_β	250 – 500	400
Vermikulare Filamente, Faser und/oder Whisker	C_V	300 – 1000	400 – 600
Metallkarbide (im Bulk)	C_γ	150 – 250	275
Graphitische (kristalline) Platten oder Filme	C_C	500 – 550	550 – 850

Tabelle 12: Kohlenstoffarten die bei der Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen auf Nickel-Katalysatoren vorkommen [134]

Kohlenstoff	Entstehung	Unterstützende Betriebsbedingungen
Oberflächenbedeckender Film	Belegung der katalytischen Oberfläche durch Polymerisation von C_nH_m -Radikalen. progressive Deaktivierung	Geringes S/C Verhältnis, niedrige Temperaturen ($<500^\circ C$), Vorhandensein von Aromaten
Fadenartiger amorpher Kohlenstoff	Diffusion von C durchs Ni-Kristallit, Nukleation und Fadenwachstum mit Ni an der Spitze. Kein Deaktivieren der Ni-Fläche; Zerbersten des Katalysators und steigender ΔP	Geringes S/C Verhältnis, hohe Temperaturen ($>450^\circ C$), Vorhandensein von Alkanen oder Aromaten
Pyrolytischer Kohlenstoff	Hochtemperaturgasphasenreaktionen führen zu Radikalen, welche sich als Kohlenstoff ablagern und das Katalysatorpartikel einschließen oder an Reaktorwänden ablagern Umschließen des Katalysatorpartikels und steigender ΔP	Hohe Temperaturen ($>600^\circ C$), hohe Verweilzeit, geringes S/C Verhältnis, Vorhandensein von Alkanen, hoher Druck

Es muss ausdrücklich betont werden, dass nicht alle Arten von Kohlenstoff zu einem Verlust an katalytischer Aktivität führen. Kondensierte polymerisierte Kohlenwasserstofffragmente oder C_β -Filme, gebildet bei niedrigen Reaktionstemperaturen von $<300-375^\circ C$ und graphitische Kohlenstofffilme, bei Reaktionstemperaturen über $650^\circ C$ hüllen die aktive Metalloberfläche ein und reduzieren die Katalysatoraktivität. Die Deaktivierung von Dampfreformierungskatalysatoren kann bei hohen Temperaturen ($500-900^\circ C$) auch durch die Bildung von Metallkarbiden erfolgen (z.B. Ni_3C bei industriellen Reformierungskatalysatoren). Dabei löst sich der atomare Kohlenstoff in einer Schicht an der Metalloberfläche und durch die Bildung einer Karbidschicht an der Oberfläche der katalytisch aktiven Zentren kommt es zu einem Verlust an katalytischer Aktivität.

Im mittleren Temperaturbereich von $375 - 650^\circ C$ können sich Kohlenstofffilamente oder -fasern bilden. Dabei löst sich durch die katalytische Reaktion an der Oberfläche entstehender atomarer Kohlenstoff C_α im Metallkristallit, diffundiert durch das Metall und wird an der Hinterseite wieder als Kohlenstoff ausgeschieden. Dadurch wird das Metallkristallit vom Trägermetall abgehoben und es bildet sich eine Kohlenstofffaser zwischen Trägermaterial und Metallkristallit, siehe Abbildung 43.

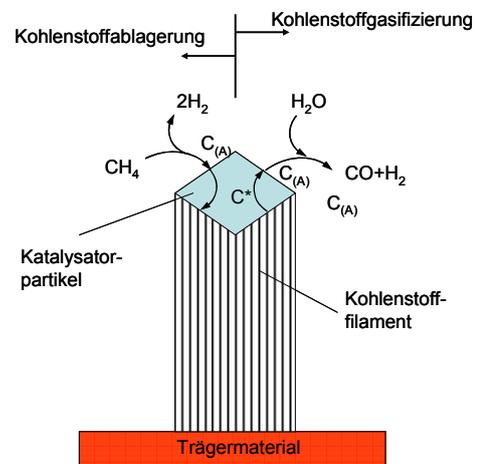


Abbildung 43: Kohlenstoffabscheidung und -gasifizierung von Kohlenstofffilamenten und -fasern

Das Kohlenstofffaserwachstum endet, wenn sich genügend Kohlenstoff abscheidet und die freie Oberfläche der Kristallite bedeckt. Eine vollständige Einkapselung der Metallkristallite findet nicht statt, wenn die H_2/CO oder $H_2O/Kohlenwasserstoff$ -Verhältnisse ausreichend hoch sind. In der Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen muss die Kohlenstofffaserbildung daher nicht unbedingt zu einem Verlust an katalytischer Aktivität führen. Jedoch kann es einer Verstopfung des Porensystems im Katalysator kommen [133] oder zu einem Verlust an katalytisch aktivem Metall, wenn die Kohlenstofffasern in einer Regeneration entfernt werden [135].

Bei der Regeneration mit einem milden Oxidationsmittel H_2 , CO_2 , H_2O können die Kohlenstofffasern durch Umkehrung des katalytischen Bildungsweges gasifiziert werden. Der Kohlenstoff an der Metalloberfläche wird dabei gasifiziert und infolge

der Umkehrung des Konzentrationsgradienten im Metallpartikel kommt es zu einem Kohlenstoffstrom aus der Faser an die Partikeloberfläche und die Faser schrumpft sukzessive in ihrer Länge.

Bei der Regeneration mit O₂ werden auch die Flanken der Kohlenstofffaser angegriffen und der Abbau ist dadurch nicht so geordnet.

In der Praxis müssen die Betriebsbereiche für die Dampfreformierung sorgfältig hinsichtlich ihres Kohlenstoffbildungspotentials ausgewählt werden. Denn grundsätzlich gilt, dass die Bildungsgeschwindigkeiten für Kohlenstofffasern, wenn ihre Bildung initiiert wurde, oft ausreichend groß sind, um katastrophales Verstopfen der Katalysatorporen und Katalysatorversagen innerhalb weniger Stunden oder Tage zu verursachen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher für einen gegebenen Katalysator die Deaktivierung eintritt, hängt wesentlich von den Reaktionsbedingungen – im Speziellen der Temperatur und Gaszusammensetzung ab. Für so genannte Kohlenstoff-unsensible Reaktionen auf Metallen (z.B. Methanisierung, Dampfreformierung, Fischer-Tropsch- und Methanolsynthese) hängt die Deaktivierungsgeschwindigkeit r_d wesentlich von der Differenz in der Bildungsrate r_b und Gasifizierungsrate r_g von Kohlenstoff/Koks-Vorläufern ab.

$$r_d = r_b - r_g \quad \text{Gl. 49}$$

Wenn die Gasifizierungsrate r_g größer als die Bildungsrate ist wird kein Kohlenstoff/Koks abgeschieden. Die Raten für die Bildung und Gasifizierung steigen beide exponentiell mit der Temperatur und die Differenz variiert dabei sehr stark infolge der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien.

Ein Beispiel von Bartholomew [133] ist in Abbildung 44 dargestellt, welches ein Arrhenius-Diagramm für Bildungsraten und Hydrierungsraten von Alpha- und Betakohlenstoff auf Nickel während einer CO-Methanisierung zeigt.

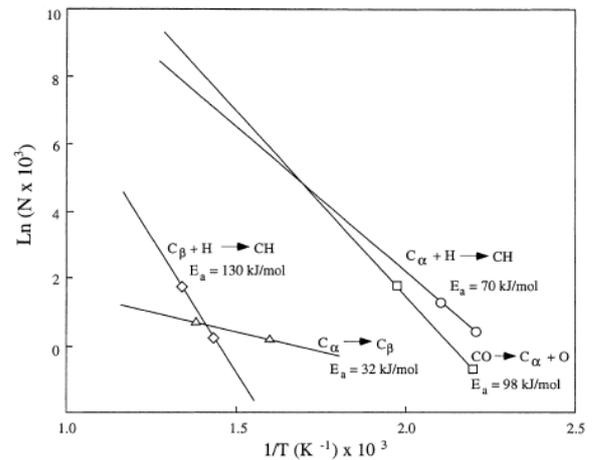


Abbildung 44: Bildungsraten und Hydrierungsraten von C_α und C_β vs. reziproker Temperatur [133]

Bei Temperaturen unter 600 K übersteigt die C_α Gasifizierungsrate die C_α Bildungsrate und kein Kohlenstoff wird gebildet. Bei Temperaturen über 600 K kehren sich die Verhältnisse um und atomarer Kohlenstoff wird auf der Oberfläche abgelagert. Im Bereich von 600-700 K wird dieser zu polymeren C_β Ketten oder Filmen umgewandelt, welche den Nickel-Katalysator deaktivieren. Bei Temperaturen über 700 K übersteigt die C_β Hydrierungsrate die Bildungsrate und keine Kohlenstoffbildung und damit Deaktivierung findet mehr statt. Ein „sicherer“ Betrieb kann daher außerhalb des Temperaturfensters von 600-700K gewährleistet werden. Ein ähnliches Prinzip gilt für die Dampfreformierung - bei niedrigen Temperaturen übertrifft die Kohlenwasserstoffadsorptionsrate oftmals die Rate des Kohlenwasserstoff-Hydrocrackens und es bildet sich ein deaktivierender Polymerfilm.

3.9 Katalysatorherstellungsmethoden

In der Literatur ist eine Vielzahl von Katalysatorherstellungsmethoden verfügbar. Die Auswahl der Herstellungsmethode richtet sich auch nach der Art des Katalysators.

- Metallkatalysator (Vollmetallkatalysator)
- Trägerkatalysator (Metall/Trägermaterial)
- Strukturierter Katalysator (Metall/Trägermaterial in Struktur, z.B. Monolith, Kanäle oder anderes, appliziert)

Die Katalysatorentwicklung im Rahmen dieser Arbeit beschäftigte sich einerseits mit der Herstellung

pulverförmiger Katalysatoren, welche die Untersuchungen des Ethanolreformierungsprozesses einfach ermöglichen sollten und andererseits die Verwendung dieser Katalysatoren als Schichtkatalysatoren in mikrostrukturierten Reaktoren erlauben.

Aus der Vielzahl der Herstellungsmethoden werden hier die drei, in dieser Arbeit verwendeten Methoden erläutert. Die Hauptanforderung an die Trägerkatalysatoren ist einerseits die Erstellung einer hohen spezifischen Oberfläche, eine Funktion der Porosität des Trägermaterials, und die Herstellung einer hohen Verteilung – Dispersion des aktiven Metalls auf der Oberfläche. Das heißt je kleiner der Durchmesser der aktiven Metallkristallite bei der Herstellung eingestellt werden kann, desto höher ist die Dispersion der aktiven Metallkomponente.

3.9.1 Imprägnationsmethode – „Incipient Wetness Impregnation“

Bei der Imprägnationsmethode wird das trockene poröse Trägermaterial mit einer Salzlösung des aktiven Katalysatormetalls in Kontakt gebracht. Die Salzlösung wird über die Kapillarkräfte ins Innere des Trägermaterials gezogen und füllt dort die Poren aus. Den Terminus „incipient wetness“ kann man am besten mit „beginnender Nässe“ beschreiben. Das heißt man endet mit der Imprägnation in dem Punkt, in welchem gerade die Poren des Trägermaterials mit Lösung gefüllt sind, allerdings zwischen den einzelnen Partikeln des Partikelhaufwerks noch keine Flüssigkeit vorliegt und daher noch ein feuchtes Haufwerk aber keine Nässe vorliegt. Aus diesem Grunde wird die „incipient wetness impregnation“ auch Trockenimprägnation oder Kapillarimprägnation genannt [136].

Die Vorgehensweise wurde ähnlich den Angaben von Khokadov [137] durchgeführt. Zu Beginn wurde die Flüssigkeitsmenge bestimmt, bei der die beginnende Feuchte einsetzt. Danach wurde in dieser Flüssigkeitsmenge die entsprechende Menge Metallsalz gelöst und das Trägermaterial tropfenweise unter ständiger Rotation imprägniert, ähnlich der Darstellung in Abbildung 45.

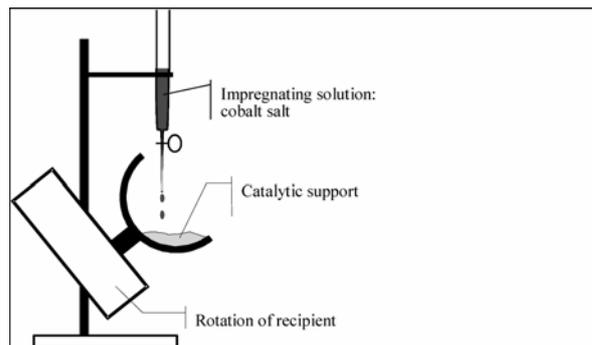


Abbildung 45: Schema der Vorgangsweise für die Imprägnationsmethode: Lösung wird tropfenweise auf das rotierende Trägermaterial aufgebracht [137]

Die Imprägnationsmethode stellt eine Standardmethode zur Herstellung von Trägerkatalysatoren dar und in der Literatur ist eine Vielzahl von Publikationen [138] verfügbar, z.B. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Ru/SiO₂, Rh/Al₂O₃ usw.

Der wesentliche Vorteil liegt in der einfachen Anwendung und der Möglichkeit einen definierten Metallanteil abzulagern. Obwohl die Methode sehr einfach erscheint sind die zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge der Imprägnation und Trocknung sehr komplex.

Eine reproduzierbare Synthese mittels der Imprägnationsmethode erfordert eine sorgfältige Kontrolle aller Imprägnationsparameter:

- Temperatur und Zeit der Trocknung des Trägermaterials
- Rate der Zugabe der Imprägnationslösung
- Temperatur und Zeit der Trocknung und Kalzinierung.

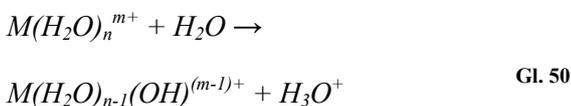
3.9.2 Co-Fällungsmethode

Die Fällungsmethode ist neben der Imprägnationsmethode in der Katalysatorherstellung weit verwendet.

Unter Fällung versteht man den Prozess, bei dem ein phasenetrennender Feststoff innerhalb einer homogenen Lösung geformt wird. Die Bildung dieses Feststoffes infolge Fällung erfolgt meist durch die Zugabe eines Fällungsmittels, welches eine chemische Reaktion initiiert oder die Löslichkeit des zu fällenden Reagenz reduziert. Die Fällung erfordert eine hohe Übersättigung und oftmals wird eine amorphe

Zwischenstufe als erstes festes Fällungsprodukt geformt, welches in weiterer Folge aus der Lösung kristallisiert.

Der anfängliche Schritt in der Herstellung von Kofällungskatalysatoren besteht in der Reaktion der Lösung von einem oder mehreren Metallsalzen mit einer Base, z.B. Hydroxid, Alkalikarbonat oder Bikarbonat. Der Vorgang der Fällung lässt sich anhand Abbildung 46 in vereinfachter Form beschreiben. Die wichtigste Kurve stellt die Precursor-Konzentration (Vorläufersubstanz) dar. Sie beschreibt die Bildung der Vorläufersubstanz mit der Zeit. Eine Vorläufersubstanz kann z.B. das Hydrolyseprodukt eines Metallions der Lösung sein



oder durch die pH-Wert-Änderung infolge der Zugabe des Fällungsreagenz entstehen. Nur im Falle, dass die Vorläufersubstanz einen gewissen Nukleationsschwellwert (Nucleation treshold) überschreitet kommt es zum Beginn der Ausfällung (Precipitation). Die Definition für den Nukleus lautet: das kleinste feststoffphasige Aggregat an Atomen, Molekülen oder Ionen, welches während der Fällung produziert wird und für welches spontanes Wachstum möglich ist [139].

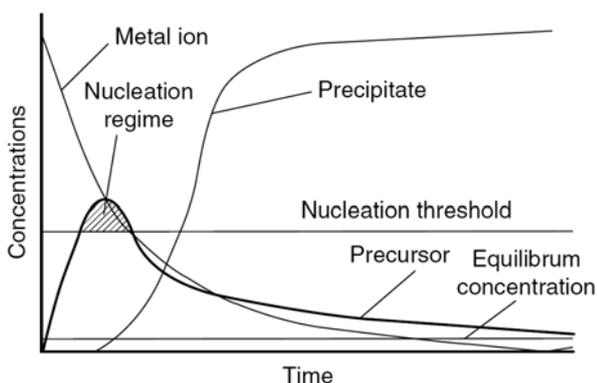


Abbildung 46: Vereinfachtes Schema der Bildung eines Feststoffprodukts aus einer Lösung [139].

Solange die Konzentration der Vorläufersubstanz über der Nukleationsgrenze verbleibt kommt es zur Bildung von neuen Partikeln. Fällt die Konzentration der Vorläufersubstanz unter diesen Schwellwert durch den Verbrauch an Vorläufern infolge des

Wachstumsprozess, so wachsen nur mehr die bereits gebildeten Partikel weiter.

Dieses Konzept wurde von LaMer in den frühen 1950ern eingeführt [140]. Die Bildung von Partikel erfolgt nur in der grau schattierten Zone. Das heißt generell, je mehr Partikel gebildet werden, desto feiner sind die Partikel im Endzustand.

Die Eigenschaften der Partikel, welche mittels der Kofällungsmethode erzeugt werden, lassen sich durch eine Vielzahl von Parameter während der Fällung beeinflussen [139]:

- Temperatur:
- pH-Wert
- Anion
- Fällungsmittel
- Lösungsmittel
- Mischungssequenz
- Additive
- Alterung

Ein Beispiel für die Herstellung eines Ni/Al₂O₃ auf Basis von Kofällung von Nickelnitrat und Aluminiumchlorid ist in [138] angeführt. Gibt man eine Base zu den Nickel- und Aluminiumsalzen, so bildet sich ein Fällungsprodukt aus einer Mischung von Ni(OH)₂ und Al(OH)₃. Wenn das Ni/Al-Verhältnis zwischen 2 und 3 liegt wird eine einzige Mischungskomponente produziert. Liegt das Verhältnis außerhalb, so werden separate Phasen mit Ni(OH)₂ und Al(OH)₃ gebildet. Abhängig von der Natur der verwendeten Metallsalze und Basen zur Fällung können die Fällungsprodukte auch Karbonate, Nitrate und anderes sein.

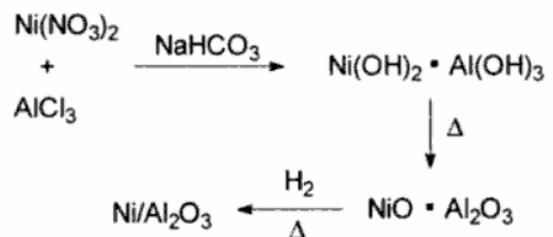


Abbildung 47: Schema der Herstellung eines Ni/Al₂O₃-Katalysator auf Basis von Kofällung

Das gefällte Ni(OH)₂xAl(OH)₃ Produkt muss nach der Filtration mehrmals gewaschen werden, um Rest des Natriums zu entfernen. Danach wird das Produkt noch wärmebehandelt, um das Ausgangsmaterial NiO/Al₂O₃

zu bilden, welches einfacher zu $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ reduziert werden kann. Beim Ausheizen wird in einer ersten Stufe zuerst das Kristallwasser ausgetrieben und in einer zweiten Stufe kommt es zu einem Verlust an Karbonaten und Dehydration der Metallhydroxide. Die erste Stufe erfolgt bei rund 250°C und die zweite Stufe erfolgt erst bei Temperaturen zwischen $350\text{-}400^\circ\text{C}$. Bei diesen Temperaturen bildet sich aus den Metallkarbonaten und -hydroxiden eine Mischung aus Metalloxiden. Diese Metalloxide werden dann bei Temperaturen von 700°C reduziert und damit entsteht der $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator.

3.9.3 Solution-Combustion-Methode

Die Solution-Combustion-Methode hat sich als wichtige Methode zur Herstellung und Verarbeitung von fortschrittlichen Keramiken, Katalysatoren, Verbundmaterialien, Legierungen und Nanomaterialien entwickelt [141].

Bei der Solution-Combustion-Synthese wird die Exothermizität einer chemischen Redoxreaktion (Reduktion-Oxidation oder Elektronentransfer) zur Herstellung von neuartigen Materialien verwendet.

Hohe Reaktionstemperaturen, schnelle Aufheizraten und kurze Reaktionszeiten sind ein Charakteristikum der Solution-Combustion-Synthese und diese Eigenschaften machen die Methode daher im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatorherstellungsprozessen interessant:

- Verwendung von einfacher Ausstattung
- Bildung von hochreinen Produkten
- Möglichkeit der Stabilisierung von metastabilen Phasen
- Bildung von sehr kleinen Korngrößen, Nanomaterialien.

Die Chemie der Solution-Combustion-Synthese ist durch die Chemie der Raketentreibstoffe beschrieben:

Eine Oxidationsmittel, im Falle der Solution-Combustion-Synthese die Metallnitratre, und ein Treibstoff, z.B. Hydrazin, Harnstoff, Glyzin u.ä, werden in einer wässrigen Lösung sehr gut vermischt. Danach wird die Temperatur der Lösung erhöht. Dabei verdampft das Lösungsmittel und ab einer gewissen Temperatur kommt es zur Zündung und infolge der

Exothermie zu einer starken Wärmeentwicklung und vollständigem Oxidieren der kompletten Metallnitratre unter Bildung eines sehr großvolumigen Feststoffes, siehe Abbildung 48.



Abbildung 48: Feststoffentstehung bei der Solution-Combustion-Synthese [142]

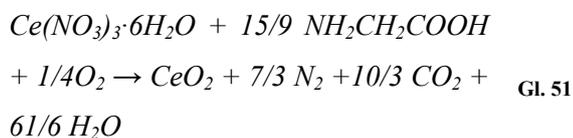
Die molekulare Mischung der Vorläufersubstanzen, im Idealfall bilden die Treibstoffe Komplexe mit den Metallionen und sorgen damit für eine sehr homogene Metallverteilung in der Lösung, als auch die schnelle Reaktion mit vollständigem Oxidation infolge der hohen Temperaturen ($\sim 1000^\circ\text{C}$) ermöglichen sehr feine Kristallite.

Die Reaktionstemperatur kann durch die Einstellung des Treibstoff/Oxidationsmittel-Verhältnis variiert werden.

Als Beispiel ist die Reaktion von Ce-Nitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ mit Glyzin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ als Treibstoff nach Purohit et al. [143] dargestellt. Glyzin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ist eine der billigsten Aminosäuren und ist bekannt dafür als Komplexbildner für eine Reihe von Metallionen zu wirken, da es eine Carboxylgruppe an einem Ende und eine Aminogruppe am anderen Ende besitzt. Infolge dieses zwitterionischen Charakters kann das Glyzin Metallionen verschiedener Ionengröße komplexieren und sorgt somit für eine sehr hohe Homogenisierung der Metallverteilung in der Lösung. Auf der anderen Seite kann Glyzin als Treibstoff für die Verbrennung der Nitratre dienen.

Entsprechend den Prinzipien der Raketentreibstoffchemie von Jain et al. [144] sollte für eine stöchiometrische Redoxreaktion das Verhältnis von Treibstoff und Oxidationsmittel so eingestellt werden, dass das Verhältnis der Nettooxidationsvalenz

der Metallnitratre gleich der Nettooxidationsvalenz des Treibstoffes ist. Chick et al [145] zeigten, dass im Falle der Glyzin-Nitrat-Verbrennung hauptsächlich N₂, CO₂ und H₂O entstehen. Daher kann man Kohlenstoff und Wasserstoff als reduzierende Elemente mit den Valenzen +4 und +1 annehmen. Sauerstoff wird als oxidierendes Element mit der Valenz -2 und Stickstoff als neutrales Element mit der Valenz 0 angenommen. Das Cerium wird als reduzierendes Element mit der Valenz +3 in Nitratform und +4 in seiner Oxidform angenommen. Unter Verwendung der obigen Valenzen ergibt sich für das Ce(NO₃)₃ eine oxidierende Valenz von +15 und für das Glyzin NH₂CH₂COOH die oxidierende Valenz von -9.



Das Glyzin-zu-Nitrat GN Verhältnis beträgt für diesen Fall 0,56. Die Solution-Combustion-Synthese kann entsprechend diesem idealen Verhältnis etwas stärker im treibstoffarmen Bereich mit GN < 0,56 oder im treibstoffreichen Bereich mit GN > 0,56 betrieben werden. Der Selbstzündungsbereich der treibstoffarmen oder treibstoffreichen Mischungen hängt im Wesentlichen vom verwendeten Treibstoff ab.

In Abbildung 49 ist die Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit des Treibstoff/Oxidationsmittel-Verhältnis dargestellt. Entsprechend dem Treibstoff/Oxidationsmittel-Verhältnis laufen unterschiedliche Reaktionsprozesse ab, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

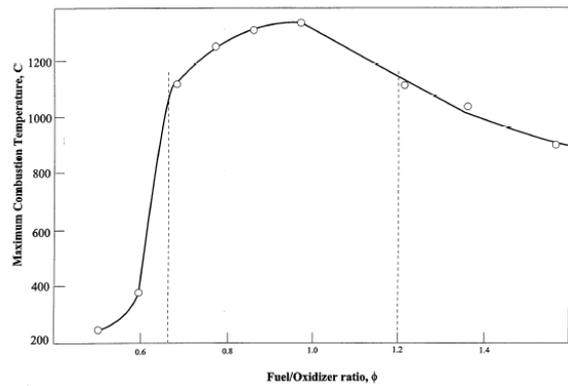


Abbildung 49: Abhängigkeit der Flammentemperatur vom Treibstoff-Oxidationsmittel Verhältnis [146]

Purohit konnte damit CeO₂ Pulver, aus sehr feinen Kristalliten bestehend, herstellen, siehe Tabelle 13:

Tabelle 13: Einfluss des Glyzin-Nitrat-Verhältnisses auf die Kristallitgröße des CeO₂-Pulvers [143]

GN-Verhältnis	Kristallitgröße XRD [nm]	Kristallitgröße HRTEM [nm]
0,30	10	2,5–12
0,56	15	6–28
1,00	24	—

In der Literatur ist noch eine Vielzahl anderer Treibstoffe erläutert: Hydrazin [147,148], Harnstoff [149,150] Zitronensäure [151,152] Hydrazinderivate und Hexamethylentetramin [153]. Einige Treibstoffe wurden für eine spezifische Klasse an Oxiden als vorteilhaft beurteilt [154], wobei noch keine ausführlichen systematischen Untersuchungen zu den Treibstoff-Oxidpaarungen vorliegen.

In Tabelle 14 sind einige Beispiele für die Anwendungsbereiche von Solution-Combustion-Katalysatoren nach Aruna et al. [155] aufgezeigt.

Tabelle 14: Anwendung von Katalysatoren, welche nach der Solution-Combustion-Methode hergestellt wurden [155]

Katalysator	Treibstoff	Kristallitgröße XRD (nm)	Anwendung
LaBO ₃ B = Cr, Mn, Fe und Co	Harnstoff	55–75 (FESEM)	Zersetzung von N ₂ O zu N ₂ und O ₂
Cu/CeO ₂	Harnstoff	—	de-NO _x Katalysator;
Ce _{0,98} Pd _{0,02} O _{2-d} Cu/ZnO/ZrO ₂ /Pd	Oxalyldihydrazin Glyzin	30–40 7–14	Selektive CO-Oxidation, Oxidative Wasserstofferzeugung aus Methanol
Ni	Glyzine	24	Partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas
WO ₃ -ZrO ₂	Harnstoff	10–25 (TEM)	Lösungsmittelfreie Cumarin
WO ₃	Glyzine, Harnstoff, Thioharnstoff	12–59	Entfernung von organischen Bleichmittel aus Wasser
TiO ₂	Glycine	8–12	Reduktion von kanzerogenen hexavalenten Chrom
MgO	Glycine	12–23	Flouridentfernung im Trinkwasser

4 THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN DER WASSERSTOFF-ERZEUGUNG AUS ETHANOL³

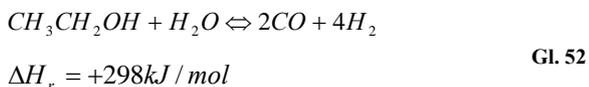
Wie in Kapitel 3.2.2.1 zum Thema Reformierverfahren erläutert, kann die Ethanolreformierung auf verschiedene Arten erfolgen:

- Dampfreformierung
- Partielle Oxidation
- Autotherme Reformierung

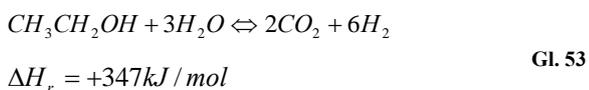
Die Zielsetzung dieses Kapitels war die thermodynamische Untersuchung der Ethanolreformierung, um einen Überblick über die Zusammensetzung des Reformats in Abhängigkeit von der Betriebsweise zu bekommen und damit die optimalen Betriebsparameter der einzelnen Reformierungsarten festlegen zu können.

Zusätzlich wurde eine thermodynamische Abschätzung eventuell auftretender Nebenprodukte gemacht und eine Abschätzung des Energiebedarfs der unterschiedlichen Reformierungsvarianten durchgeführt.

Die Dampfreformierung ist ein endothermer Prozess:



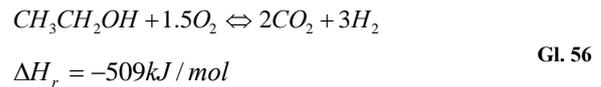
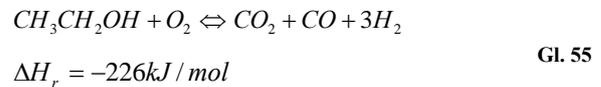
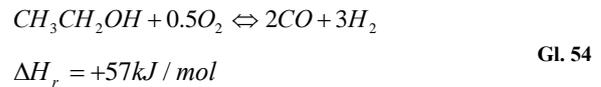
Die vollständige Dampfreformierung ist mit der Reaktion (Gl. 53) gegeben:



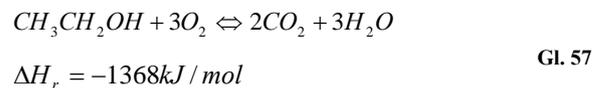
wobei die maximale Wasserstoffausbeute der Dampfreformierung von Ethanol mit 6 Mole H₂ pro Mol Ethanol gegeben ist.

Partielle Oxidation, wie schon durch den Namen angezeigt, ist eine unvollständige Oxidation des Eduktstroms. Diese unvollständige Oxidation erzeugt

einerseits Wärme und zerlegt den Eduktstrom zu kleineren Molekülen.



Wenn der Sauerstoffgehalt im Eduktstrom erhöht wird, wird der gesamte Ethanol vollständig oxidiert und die maximale Wärmeproduktion wird erzielt.



Unter autothemer Reformierung versteht man die Kombination der beiden Prozesse der Dampfreformierung und der Partiiellen Oxidation, um ein Minimum an extern notwendiger Energiezufuhr zur Aufrechterhaltung der Reformertemperatur zu erreichen.

Der mögliche Raum an Betriebsparametern für einen Reformier zur Wasserstoffproduktion ist in Abbildung 50 dargestellt.

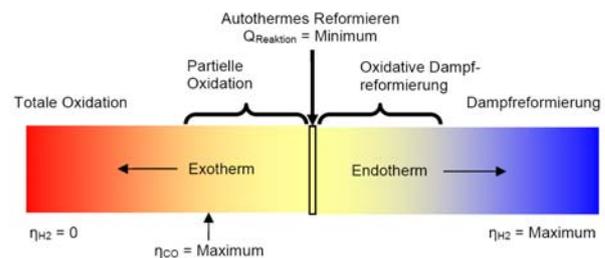


Abbildung 50: Betriebsparameterraum eines Reformers

Die Auswahl der Betriebsbedingungen eines Reformers hängt von verschiedensten Zielsetzungen ab. Die wichtigste Anforderung an einen Reformers ist eine hohe Wasserstoffausbeute unter gleichzeitig niedrigem Kohlenmonoxidgehalt. Diese Forderung ist am Besten mittels Dampfreformierung möglich. Die Dampfreformierung ist jedoch ein endothermer Prozess und daher energieaufwändig. Diese Energie muss dem

³ Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in folgender Publikation veröffentlicht: Rabenstein G., Viktor H. „Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis“ in Journal of Power Sources 185 (2008) S. 1293-1304

System von außen zugeführt werden. Im Falle von mobilen Reformern ist die Hochfahr-Zeit und Hochfahr-Energie eine kritische Größe und sollte so gering wie möglich sein. Daher kann die partielle Oxidation oder die autotherme Betriebsweise bevorzugt werden, da diese Prozesse exotherm sind. Nachteilig ist allerdings die Eigenschaft dieser Prozesse, höhere Kohlenmonoxidgehalte als die Dampfreformierung zu erzeugen.

Die Erzeugung von Kohlenmonoxid muss vermieden werden, da es ein Schadgas für die Brennstoffzelle darstellt und gleichzeitig das Systemvolumen und das Systemgewicht eines Brenngaserzeugungssystems stark beeinflusst.

In einem Brenngaserzeugungssystem wird das Produktgas des Reformers in nachfolgende Wassergas-Shift-Reaktoren geleitet, um den Kohlenmonoxidgehalt zu verringern. Die Masse und das Volumen dieser Shift-Stufen korrespondiert direkt mit dem Kohlenmonoxidgehalt im Reformerauslassstrom.

Im Falle mobiler Reformer ist das Gewicht und die Größe des Brenngaserzeugungssystems limitiert. Die Auswahl und Definition des idealen Betriebspunkts für einen Reformer ist daher ein multivariates Entscheidungsproblem.

4.1 Modellierungsmethodik

Chemische Gleichgewichtsberechnungen sind traditionell unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten der bekannten Reaktionen gemacht worden. Ein Verfahren, welches für einfache Fragestellungen noch immer vorteilhaft ist. Wenn jedoch die Gleichgewichtszusammensetzung über eine Vielzahl simultaner Reaktionen bestimmt wird, ist diese Berechnungsmethode komplex und zeitaufwändig. Eine einfache und generelle Methode zur Lösung dieser Probleme ist die direkte Minimierung der Gibbs'schen Funktion des Systems.

Die gesamte Gibbs'sche freie Enthalpie G des Systems, bestehend aus n_i Mol der Spezies S kann durch Glg. 7 ausgedrückt werden

$$G = \sum_{i=1}^S n_i \left[\bar{G}_i^0 + R_g T \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \right] + n_s G_s \quad \text{Gl. 58}$$

wobei \bar{G}_i^0 die freie Enthalpie der i -ten Spezies bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck unter Standardbedingungen (SB) ist. f_i^0 und f_i sind die Fugazitäten bei SB und bei Betriebsbedingungen. n_s ist die Anzahl der festen Kohlenstoffmoleküle und G_s die freie Enthalpie des festen Kohlenstoffes [156]

Alle Spezies, ausgenommen fester Kohlenstoff, werden als gasförmig angenommen. Bei Annahme, dass die Reaktionen unter Systemdruck P ablaufen, kann man schreiben

$$\frac{f_i}{f_i^0} = y_i \gamma_i P = \frac{n_i}{n} \gamma_i P \quad \text{Gl. 59}$$

wobei n die gesamte Anzahl von gasförmigen Spezies ist, γ_i ist der Aktivitätskoeffizient der i -ten Spezies.

Die Aufgabe besteht in der Berechnung der verschiedenen Werte von n_i und n_s , welche die freie Enthalpie G bei konstanter Temperatur T und Druck P minimieren, unter Berücksichtigung der Begrenzung durch die Elementarbilanzen

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} = b_j \quad \text{Gl. 60}$$

wobei $i = 1$ to S , $j = 1$ to N , a_{ij} ist die Anzahl an Atomen des j -ten atomaren Element in einem Mol an i -ter Spezies; N ist die Anzahl der Elemente und S ist die Anzahl der Spezies in der Reaktionsmischung.

Alle Gleichgewichtsberechnungen wurden unter der Berücksichtigung des Kohlenstoffes in Form von Graphit und unter der Verwendung der Peng-Robinson-Zustandsgleichung mittels des Programmpakets ASPEN-Plus durchgeführt, eine kommerzielle Prozesssimulationssoftware mit der Möglichkeit zur Berechnung von Multikomponentengleichgewichten [157].

4.2 Thermodynamisch wahrscheinliche Produkte der Ethanolreformierung

Die Hauptprodukte der Reformierung sind Wasserstoff, Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser. In Abhängigkeit vom Katalysator und dem Grad der Umsetzung können in Realität andere Produkte im Reformat auftauchen. Um die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Nebenprodukten abschätzen zu können, wurde das Basisproduktset um Produkte erweitert, welche Zwischenprodukte darstellen können oder aus Nebenreaktionen stammen. Das erweiterte Produktset ist in Tabelle 15 dargestellt.

Die Bestimmung der thermodynamisch wahrscheinlichen Produkte wurde mit dem gesamten erweiterten Produktset aus Tabelle 15 begonnen. Das Reaktionsprodukt mit dem größten Anteil in der Reaktionsmischung, ausgenommen Spezies des Basisproduktsets, wurde entfernt, um danach das nächste erweiterte Produktset zu erhalten.

Tabelle 15: Erweitertes Produktset zur Bestimmung der thermodynamisch wahrscheinlichen Reaktionsprodukte

Erweitertes Produktset	
Ethanol(a)	Aceton
Wasser(a)	Ethylacetat
Wasserstoff(a)	Diethylether
Kohlendioxid (a)	Ethylenglykol
Kohlenmonoxid(a)	n-Propanol
Methan	Iso-Propanol
Ethan	n-Butanol
Ethylen	Iso-Propyl-Methyl-Ether
Acethylen	Iso-Propyl-Alkohol
Acetaldehyd	
Essigsäure	

(a) Basisproduktset

Die Berechnung wurde daraufhin erneut durchgeführt und das nächst häufigste Reaktionsprodukt außerhalb des Basisproduktsets wieder entfernt und so weiter.

Fester Kohlenstoff wurde in diesen Berechnungen als Produkt nicht zugelassen.

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen dargestellt.

Tabelle 16: Thermodynamische Berechnungsfälle des erweiterten Produktsets zur Bestimmung der wahrscheinlichen Nebenprodukte mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von 6.00, einem Sauerstoff zu Ethanol Verhältnis von 0.00 und atmosphärischen Druck

Fall	Stärkstes Produkt	Spezies exkludiert
1	Methan	Keine
2	Ethan	Methan
3	Isopropyl-alkohol	Ethan + Methan
4	n-Butanol	Isopropyl-alkohol + Ethan + Methan
5	n-Propanol	n-Butanol + Isopropyl-alkohol + Ethan + Methan
6	Ethylen	n-Propanol + n-Butanol + Isopropyl-alkohol + Ethan + Methan
7	Diethyl-Ether	Ethylen + n-Propanol + n-Butanol + Isopropyl-alkohol + Ethan + Methan
8	Essigsäure	Diethyl-Ether + Ethylen + n-Propanol + n-Butanol + Isopropyl-alkohol + Ethan + Methan

Methan ist über den ganzen Temperaturbereich das am stärksten favorisierte Nebenprodukt. Entfernt man Methan als mögliches Produkt so ergibt sich Ethan als die am zweitstärksten favorisierte Komponente, jedoch nur in einem niederen Temperaturbereich. Für die anderen Berechnungsfälle 3-8 nehmen die Produkte für Temperaturen über 250°C nur sehr geringe Konzentrationen an.

Die Konzentrationen der häufigsten Spezies als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 51 dargestellt.

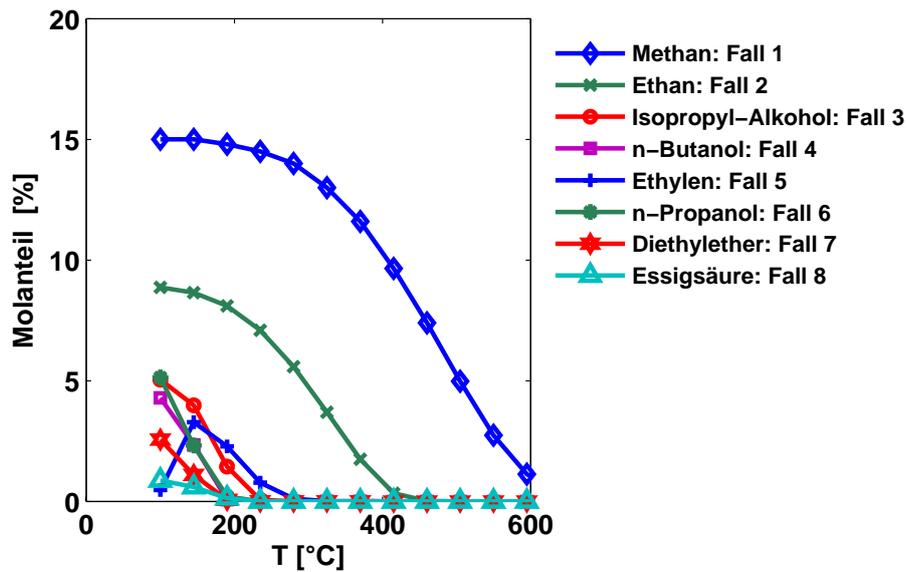
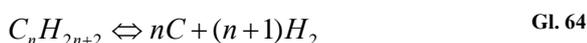


Abbildung 51: Konzentration der häufigsten Produktspezies neben den Produkten des Basisset für die Berechnungsfälle 1-8 in Abhängigkeit der Temperatur für ein Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von 6.00 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von 0.00 bei Atmosphärendruck

Bekannte Nebenprodukte der Ethanolreformierung sind Acetaldehyd, Ethylen und Aceton [158]. Acetaldehyd, Ethylen und Aceton sind im erweiterten Produktset der Bestimmung der thermodynamisch wahrscheinlichen Produkte, aber alle drei Komponenten scheinen nicht als thermodynamische wahrscheinliche Spezies auf. Dieses Ergebnis kann dadurch erklärt werden, dass die Reformierungsreaktionen in Realität kinetisch limitiert sind. Acetaldehyd, Ethylen und Aceton können daher als Zwischenprodukte einer unvollständigen Reformierungsreaktion betrachtet werden und nicht als thermodynamisch stabile Reaktionsprodukte.

4.3 Kohlenstoffbildung

Die Kohlenstoffbildung auf den Katalysatoren ist bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen eine zu berücksichtigende Erscheinung, der neben anderen Effekten eine starke Katalysatordeaktivierung zugeschrieben wird. Die folgenden Reaktionen sind wahrscheinlich an der Kohlenstoffbildung beteiligt [159, 160]



Die Reaktionen befinden sich im Gleichgewicht und die die Kohlenstoffbildung über die Reaktionen (Gl. 62) und (Gl. 63) wird bei steigender Temperatur weniger stark favorisiert. Bei hohen Temperaturen werden die Reaktionen (Gl. 61) und (Gl. 64) bevorzugt.

In Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator kann die Kohlenstoffbildung zu einem starken Aktivitätsverlust und/oder zu einem hohen Druckverlust durch Verstopfen des Reaktors führen. Katalysatoren mit sauren Oberflächeneigenschaften wird hauptsächlich Kohlenstoffbildung durch Polymerisation von Kohlenwasserstoffen entsprechend Reaktion (Gl. 64) zugeschrieben [161]. Die Reaktionen sind reversibel und bieten daher möglicherweise auch eine Methode um feste Kohlenstoffablagerungen durch Vergasung wieder zu entfernen.

Die Abbildung 52 zeigt die Kohlenstoffbildung (Mol C / Mol Ethanol im Einlass) für verschiedenen Dampf zu Ethanol Verhältnisse S/E im Dampfreformierungsbetrieb.

Geringer Wassergehalt im Eduktstrom wirkt sich in einer verstärkten Kohlenstoffbildung aus. Die Kohlenstoffbildung zeigt kein monotonen Verhalten, sondern vielmehr zwei Bereiche mit starker Kohlenstoffbildung. Das ist durch die zwei unterschiedlichen Kohlenstoffablagerungsmechanismen bedingt, wie vorher erwähnt.

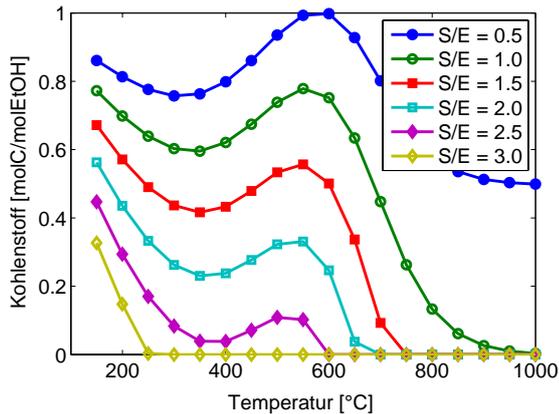


Abbildung 52: Thermodynamisch vorhergesagte Kohlenstoffbildung für verschiedene S/E-Verhältnisse (mol H₂O/mol EtOH) im Dampfreformierungsbetrieb (Sauerstoff-zu-EtOH Verhältnis O/E = 0.0)

Aus der thermodynamischen Analyse kann man daher schließen, dass ein sicherer Dampfreformierungsbetrieb ohne Kohlenstoffbildung für Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen größer S/E = 3 möglich ist.

Weiters wurde das Kohlenstoffablagerungsverhalten für den Fall der Partiiellen Oxidation, Dampfreformierung und Autotherme Reformierung ausgewertet. Abbildung 53 zeigt die Temperatur der Kohlenstoffbildungsgrenze für verschiedene Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen über verschiedene Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnissen.

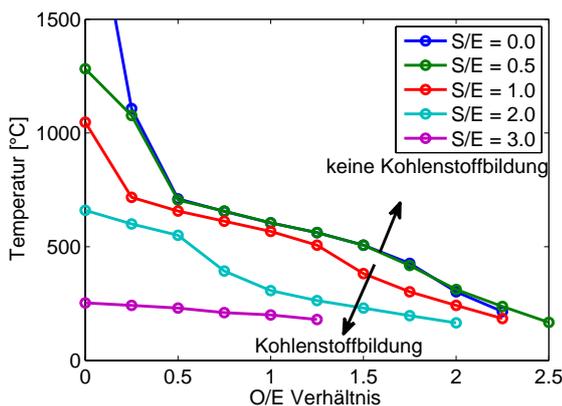


Abbildung 53: Kohlenstoffbildungsgrenze für die Ethanol Dampfreformierung, Partielle Oxidation und Autotherme Reformierung als Funktion des Dampf-zu-Ethanol S/E (mol H₂O/mol EtOH) und Sauerstoff zu Ethanol Verhältnisses O/E (mol O₂/mol EtOH)

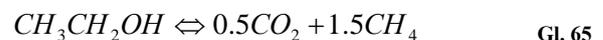
Die horizontale Linie bei S/E = 0 in Abbildung 53 entspricht einem partiellen Oxidationsbetrieb des Reformers und die vertikale Linie bei einem O/E = 0 entspricht dem Dampfreformierungsbetrieb. Der

Bereich dazwischen beschreibt den autothermen Betrieb des Reformers. Reine Partielle Oxidation von Ethanol zur Wasserstoffproduktion benötigt sehr hohe O/E Verhältnisse, um außerhalb des Kohlenstoffbildungsbereichs zu sein. Die Zugabe von kleinen Mengen an Wasser zum Eduktstrom senkt die Kohlenstoffbildungsgrenze bei kleinen O/E-Verhältnissen sehr stark. Der positive Effekt einer kleinen Wasserzugabe zeigt sich bei hohen O/E-Verhältnissen nicht, die Kurve gehen dort ineinander über. Aus Abbildung 53 kann für das Auftreten der Kohlenstoffbildung bei der Ethanolreformierung die folgenden Reihenfolge angegeben werden: Partielle Oxidation >> Dampfreformierung > autotherme Reformierung. Thermodynamisch ermöglicht die autotherme Reformierung einen kohlenstofffreien Betrieb im Parameterbereich O/E = 0.5-1.0 und S/E = 2.0-3.0 und für Reformierungstemperaturen über 400°C.

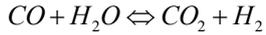
4.4 Ethanol-Dampfreformierung

Der thermodynamisch vorhergesagte Ethanolumsatz beträgt für die Ethanol-Dampfreformierung bei allen Temperaturen stets 100%.

Abbildung 54 zeigt die Veränderungen der Produktverteilung im Gleichgewicht für verschiedene Reformierungstemperaturen. Bei niedrigen Temperaturen zerfällt Ethanol in Methan und Kohlendioxid, daneben entstehen kleinen Mengen an Wasserstoff und sehr wenig Kohlenmonoxid aus der Wassergas-Shift-Reaktion.



Steigert man die Reformierungstemperatur so sinkt der Methangehalt unter simultanem Ansteigen des Wasserstoffanteiles. Vernünftige Wasserstoffanteile im Produktgas des Reformers erhält man bei Temperaturen über 550°C. Bei höheren Temperaturen von T>500°C steigt der Kohlenmonoxidgehalt stark an, was der Thermodynamik der Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 66) zugeschrieben werden kann. Eine Erhöhung des Dampf-zu-Ethanol Verhältnisses verschiebt die vorher erwähnten Temperaturpunkte zu etwas niedrigeren Temperaturen.



$$\Delta H_r = -41 \text{ kJ/mol}$$

Gl. 66

Die Erhöhung des Dampf-zu-Ethanol Verhältnisses hat einen positiven Einfluss auf den Kohlenmonoxidgehalt im Reformat. Durch das Ansteigen des Wassergehalts wird die Wassergas-Shift-Reaktion positiv aktiviert und es bildet sich dadurch weniger Kohlenmonoxid im Gleichgewicht. Das Abknicken der Kohlendioxidkurve bei niederen Temperaturen in Abbildung 54 für ein Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 3 liegt an der, in diesen Betriebspunkten auftretenden, Kohlenstoffbildung.

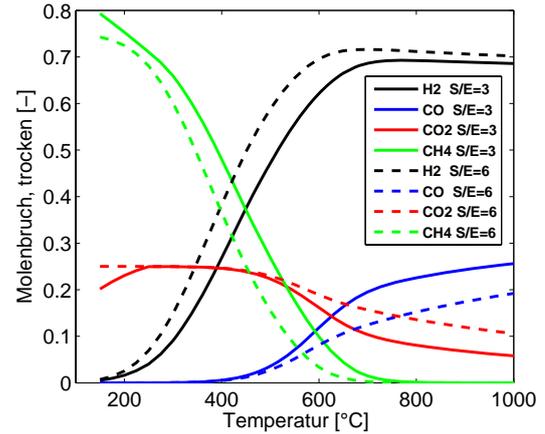


Abbildung 54: Produktzusammensetzung des Reformats in Molenanteilen auf trockener Basis für die Dampfreformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 3 und 6, Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis O/E = 0 und atmosphärischen Druck.

Die Einflüsse des Dampf-zu-Ethanol Verhältnisses und der Reformierungstemperatur auf die Gleichgewichtszusammensetzung der Produkte ist in Abbildung 55 a-d dargestellt.

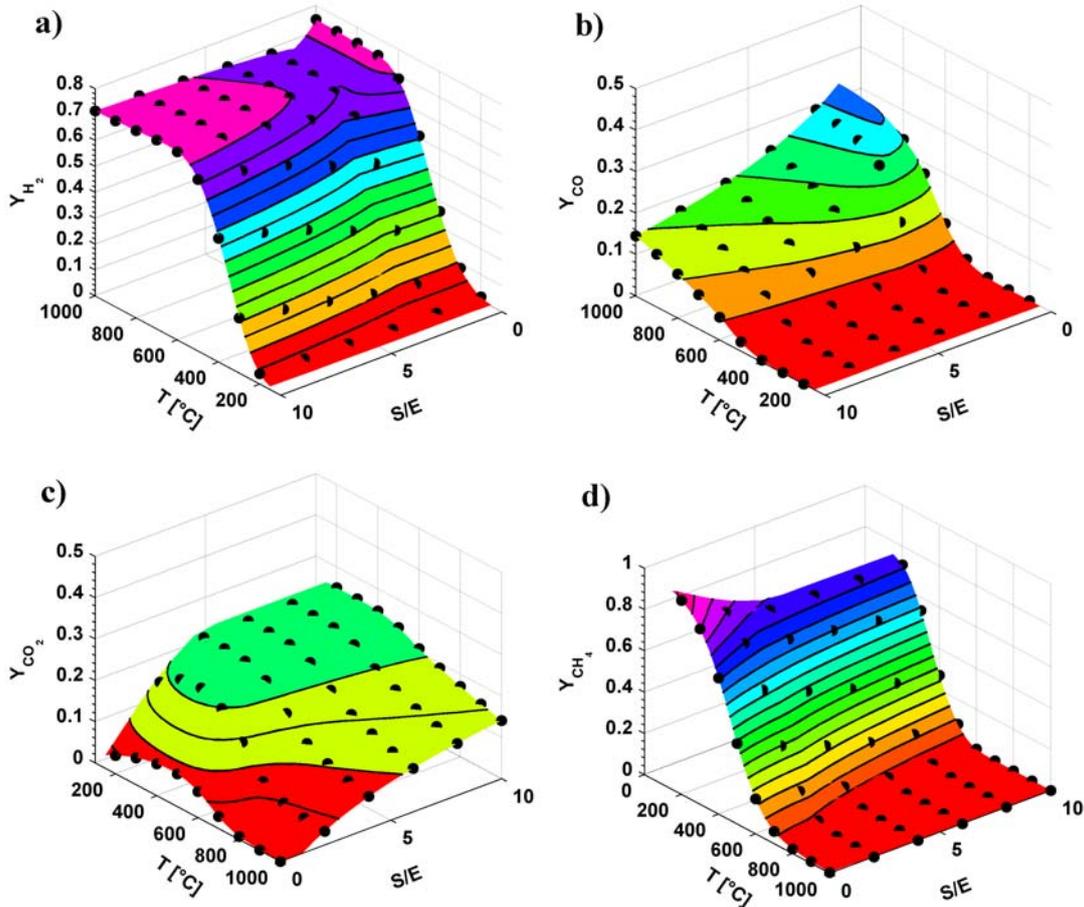


Abbildung 55: Diagramme der Molenbrüche der Reformierungsprodukte im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener Basis für die Dampfreformierung mit Dampf-zu-Ethanol-Verhältnis von S/E = 0–10 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis O/E = 0 bei Atmosphärendruck

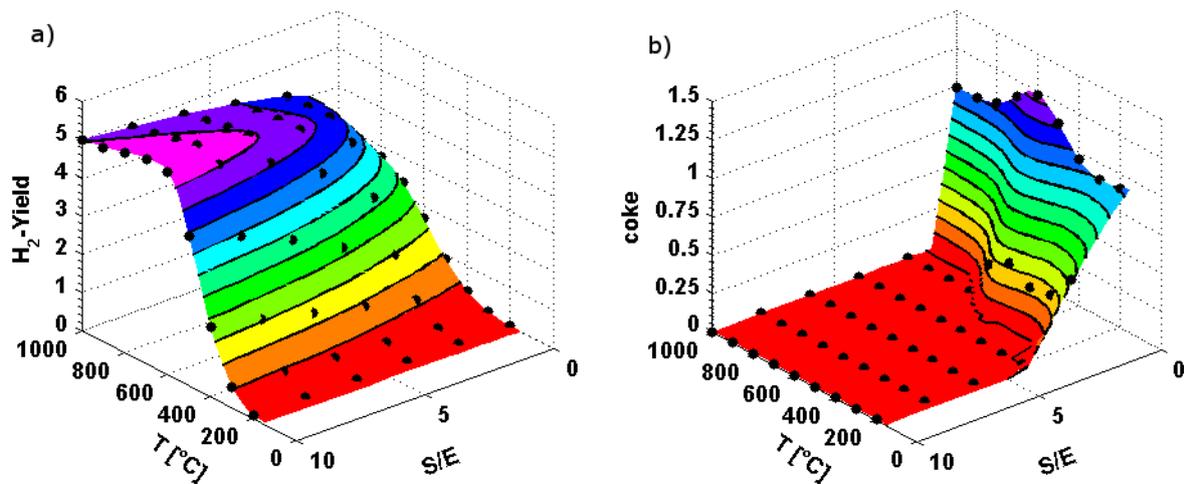


Abbildung 56: Wasserstoffausbeute und Kohlenstoffbildung [molC/molEtOH_{Feed}] für die Dampfreformierung mit S/E = 0–10 und O/E = 0.

Der Wasserstoffgehalt des Reformats, Abbildung 55-a, liegt für Reformierungstemperaturen über $T = 600^{\circ}\text{C}$ im hohen Bereich von 60 bis 70 Molprozent und er steigt leicht mit zunehmendem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis. Bei einer Erhöhung der Temperatur über 600°C kommt es zu einer Reduktion des Wasserstoffgehalts infolge der Wassergas-Shift-Reaktion. Der Abfall und Anstieg des Wasserstoffgehalts bei verringertem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis im Bereich von $S/E = 0 - 2$ liegt an der, unter diesen Bedingungen auftretenden, Kohlenstoffbildung.

Der Kohlenmonoxidgehalt im Reformat, in Abbildung 55-b dargestellt, hat ein Maximum bei niedrigen Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen und bei hohen Temperaturen. Die gleichzeitige Forderung nach hohen Wasserstoffgehalten und geringen Kohlenmonoxidgehalten ist ein Gegensatz, da einerseits die Reformierungstemperatur hoch genug sein muss, um einen entsprechenden Wasserstoffgehalt zu erzielen und auf der anderen Seite dieselbe nicht zu hoch gewählt werden darf, um den Kohlenmonoxidgehalt niedrig zu halten.

Der Kohlendioxid und Methangehalt im Reformat bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Dampfreformierung ist in Abbildung 55 c-d dargestellt.

Der Methangehalt ist bei niedrigen Temperaturen sehr hoch, fällt aber sehr stark mit zunehmender Temperatur ab. Der Methangehalt bei einer bestimmten

Reformierungstemperatur hängt stark vom Dampf-zu-Ethanol Verhältnis ab und fällt auch mit steigendem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis stark ab.

Der Kohlendioxidgehalt ist auf hohem Niveau und für Temperaturen unter 600°C und Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen über $S/E = 4$ beinahe konstant. Bei Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen kleiner $S/E = 4$ sinkt der Kohlendioxidgehalt infolge Kohlenstoffbildung stark ab.

Abbildung 56 zeigt die Wasserstoffausbeute und die Kohlenstoffbildung für die Dampfreformierung von Ethanol. Der Verlauf der Wasserstoffausbeute hat ein relativ flaches Maximum mit einer Wasserstoffausbeute über 4,5 Mole H_2 / Mol EtOH für Reformierungstemperaturen über 550°C und Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen von $S/E > 3$. Bei höheren Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen von $S/E > 6$ zeigt die Wasserstoffausbeute ein Maximum von beinahe 5,5 Mole H_2 / Mol EtOH für Temperaturen zwischen $600 - 700^{\circ}\text{C}$. Eine weitere Erhöhung der Reformertemperatur verringert die Wasserstoffausbeute infolge der Teilnahme des Wasserstoffs an der Wassergas-Shift-Reaktion. Ein Anheben des Dampf-zu-Ethanol Verhältnisses hat den zweifachen Effekt, einerseits mehr Wasser für die Dampfreformierungsreaktion zur Verfügung zu stellen und andererseits die Wassergas-Shiftreaktion in Richtung Wasserstoff und Kohlendioxid zu verändern. Die Kohlenstoffbildung unter

Dampfreformierungsbedingungen ist beträchtlich. Ein Anheben des Dampf-zu-Ethanol Verhältnisses über $S/E = 3$ erscheint notwendig, um Kohlenstoffbildung im Dampfreformierungsbetrieb zu vermeiden.

Als Schlussfolgerung der Ergebnisse der Dampfreformierung von Ethanol-Wasser-Mischungen kann man feststellen, dass ein hoher Wasserstoffgehalt im Reformat für Reformierungstemperaturen zwischen $550-650^{\circ}\text{C}$ und Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen über $S/E = 4$ möglich ist. Unter diesen Bedingungen lässt sich eine Wasserstoffausbeute von mehr als 4,5 Mole H_2/Mol Ethanol und ein Kohlenmonoxidgehalt im Reformat unter 10 Mol% erreichen, ohne Gefahr der Kohlenstoffbildung.

4.5 Partielle Oxidation von Ethanol

Die Wasserstoffproduktion durch partielle Oxidation von reinem Ethanol ist eine interessante Anwendung für On-Board-Brennstoffzellenanwendungen. Der reine Ethanol hat einen wesentlich höheren Energieinhalt im Vergleich zu Ethanol-Wasser-Mischungen, welche im Dampfreformierungsfall zur Anwendung kommen und daher kann die maximale spezifische Energiedichte des Treibstoffs voll ausgenutzt werden. Weiters hat die partielle Oxidation einen verringerten Energiebedarf, da kein zusätzliches Wasser verdampft werden muss.

Die partielle Oxidation wird höchst wahrscheinlich mit Luft als Sauerstoffträger durchgeführt werden, da die Verwendung von reinem Sauerstoff wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Dadurch entsteht ein wesentlicher Nachteil der partiellen Oxidation, da es infolge der Luftverwendung zu einer Stickstoffverdünnung des wasserstoffhaltigen Reformats kommt. Diese Stickstoffverdünnung beeinflusst den Brennstoffzellenbetrieb nachteilig, da einerseits die offene Zellspannung der Brennstoffzelle verringert wird und andererseits bei hohen Stromdichten eine Stofftransportlimitierung eintritt, welche experimentell

von van Zee und Murthy [162] für eine PEM-Brennstoffzelle nachgewiesen wurde.

Abbildung 57 zeigt den Effekt der Stickstoffverdünnung, wobei der Stickstoffgehalt auf den trockenen Gasstrom bezogen ist, für verschiedene Betriebsbedingungen der partiellen Oxidation.

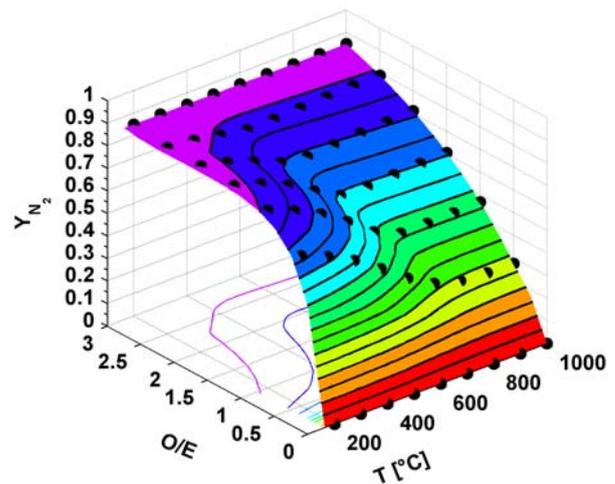


Abbildung 57: Stickstoff-Verdünnung des Reformats im Falle der partiellen Oxidation. N_2 -Gehalt (trocken) für verschiedene Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse $O/E = 0,00-0,25$ und einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von $S/E = 0,00$

Ein Betrieb mit einem Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis über $O/E > 1,5$ erscheint unrealistisch, da man damit bereits eine sehr hohe Stickstoffverdünnung hat, mit einem N_2 -Gehalt von 60 mol% auf den trockenen Gasstrom bezogen.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung für den partiellen Oxidationsbetrieb sind in Abbildung 58 dargestellt. Die Abbildung zeigt den Wasserstoff und Kohlenmonoxidgehalt im trockenen Reformat (Abbildung 58 a-b) und die Kohlenstoffbildung sowie die Wasserstoffausbeute für die partielle Oxidation ohne Wasserzugabe $S/E = 0$ (Abbildung 58 c-d).

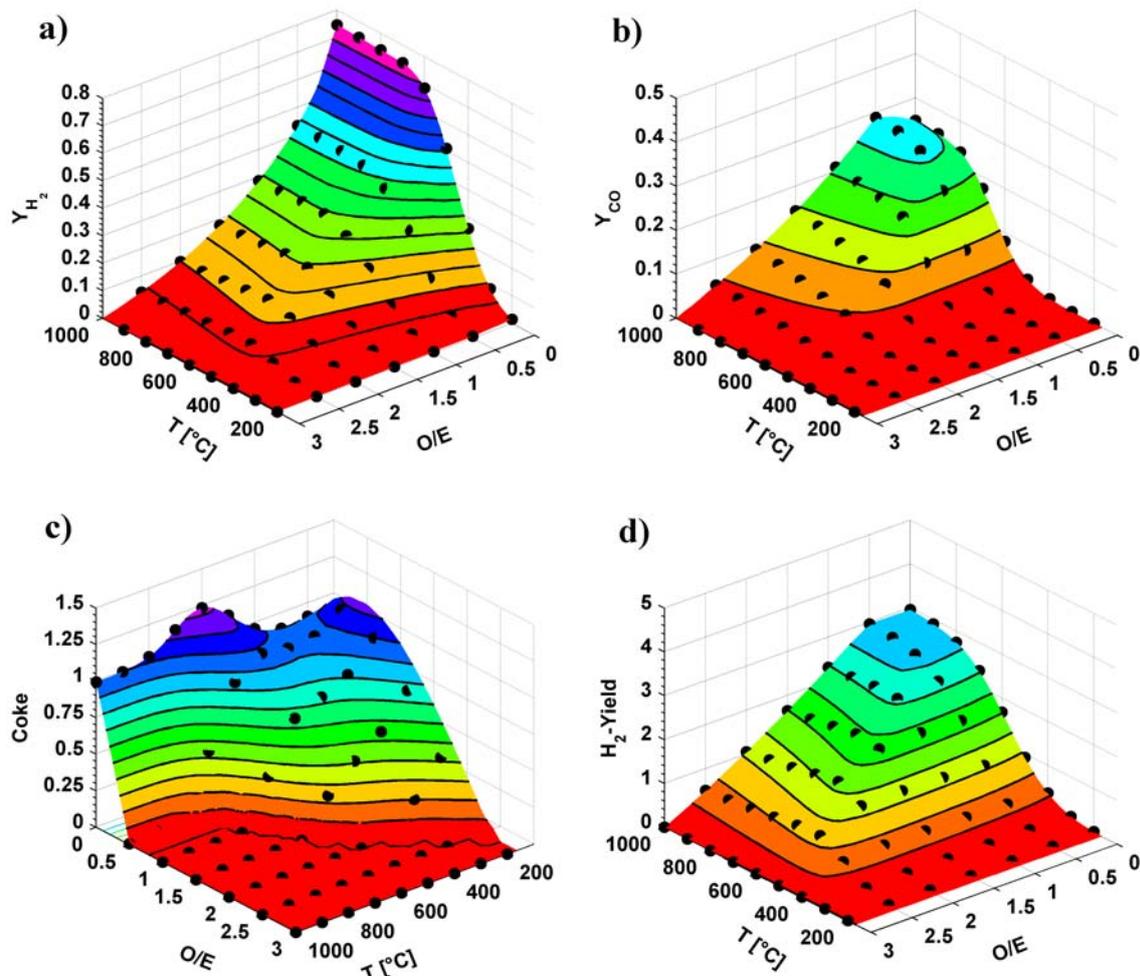


Abbildung 58: Wasserstoff und Kohlenmonoxid-Molenanteile im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener, stickstofffreier Basis, Wasserstoffausbeute [$\text{molH}_2/\text{molEtOH}_{\text{Feed}}$] und Kohlenstoffbildung [$\text{molC}/\text{molEtOH}_{\text{Feed}}$] für reine partielle Oxidation mit Dampf-zu-Ethanol-Verhältnis S/E = 0

Die maximale Wasserstoffausbeute der partiellen Oxidation erreicht theoretisch nur Werte von H_2 -Ausbeute $_{\text{theo,POX}} = 3 \text{ mol H}_2/\text{mole EtOH}$ und ist damit wesentlich niedriger als die maximal erreichbare Wasserstoffausbeute im Falle von Dampfpreformierung mit H_2 -Ausbeute $_{\text{theo,DR}} = 6 \text{ mol H}_2/\text{mole EtOH}$.

Es zeigt sich aus den Ergebnissen, dass die Bedingungen für einen hohen Wasserstoffgehalt im Reformer zugleich im Bereich hoher Kohlenmonoxidgehalte liegen, was einen Nachteil dieser Reformierungsvariante darstellt, da hohe Anforderungen an die nachfolgende Wassergas-Shiftstufen gestellt werden.

Ein vernünftiger Wasserstoffgehalt im Reformat bei partieller Oxidation lässt sich für Temperaturen über 600°C und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse von unter 1,5 verwirklichen. Wird das Sauerstoff-zu-Ethanol

Verhältnis reduziert, so muss die Reformierungstemperatur erhöht werden, um außerhalb der Kohlenstoffbildungszone zu bleiben.

Wobei aber eine Senkung des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses und eine Steigerung der Temperatur unweigerlich zu einem erhöhten Kohlenmonoxidgehalt im Reformat führen.

Ein Fenster für vernünftige Betriebsbedingungen der partiellen Oxidation liegt im Bereich von O/E = 0,8 bis 1,5 und Temperaturen über $T=600^\circ\text{C}$ mit einem zugleich relativ hohen Kohlenmonoxidgehalt im Reformat.

4.6 Autotherme Reformierung von Ethanol

Die autotherme Reformerbetriebsweise ist die Kombination der Dampfpreformierung und der partiellen

Oxidation. Wie vorher diskutiert erzielt man unter Dampfreformierungsbedingungen die höchste Wasserstoffausbeute und damit die höchste Effizienz bezogen auf den Wasserstoff. Die Kohlenstoffbildung unter Dampfreformierungsbedingungen verengt den Parameterraum der Reformierbetriebsbedingungen stark. Die Autotherme Reformierung kann zwei Effekte haben. Einerseits kann sie die engen Kohlenstoffbildungsgrenzen erweitern und damit ein vergrößertes Betriebsparameterfenster ermöglichen, andererseits wird möglicherweise der Kohlenmonoxidgehalt im Reformat reduziert und damit eine vereinfachte Gasaufbereitung im Anschluss an den Reformier ermöglicht.

Nachteilig ist die Stickstoffverdünnung bei Zumischung von Luft als Sauerstoffträger, ein Effekt der in Abbildung 57 dargestellt ist.

Der autothermale Reformierbetrieb wurde für Dampf-zu-Ethanol Verhältnisse $S/E = 0 - 10$, Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnissen $O/E = 0,00 - 0,75$ und Temperaturen von $T = 200 - 1000^\circ\text{C}$ analysiert.

Abbildung 59 a-d zeigt den Wasserstoffgehalt im Reformat, auf trockener und stickstofffreier Basis entsprechend Gl. 67

$$y_{H_2-Abb.} = y_{H_2} / (1 - y_{H_2O} - y_{N_2}) \quad \text{Gl. 67}$$

Der Wasserstoffgehalt ist auf dieser Basis dargestellt, da ansonsten die Stickstoffverdünnung die Effekte eines erhöhten Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses auf den Wasserstoffgehalt unkenntlich machen würde.

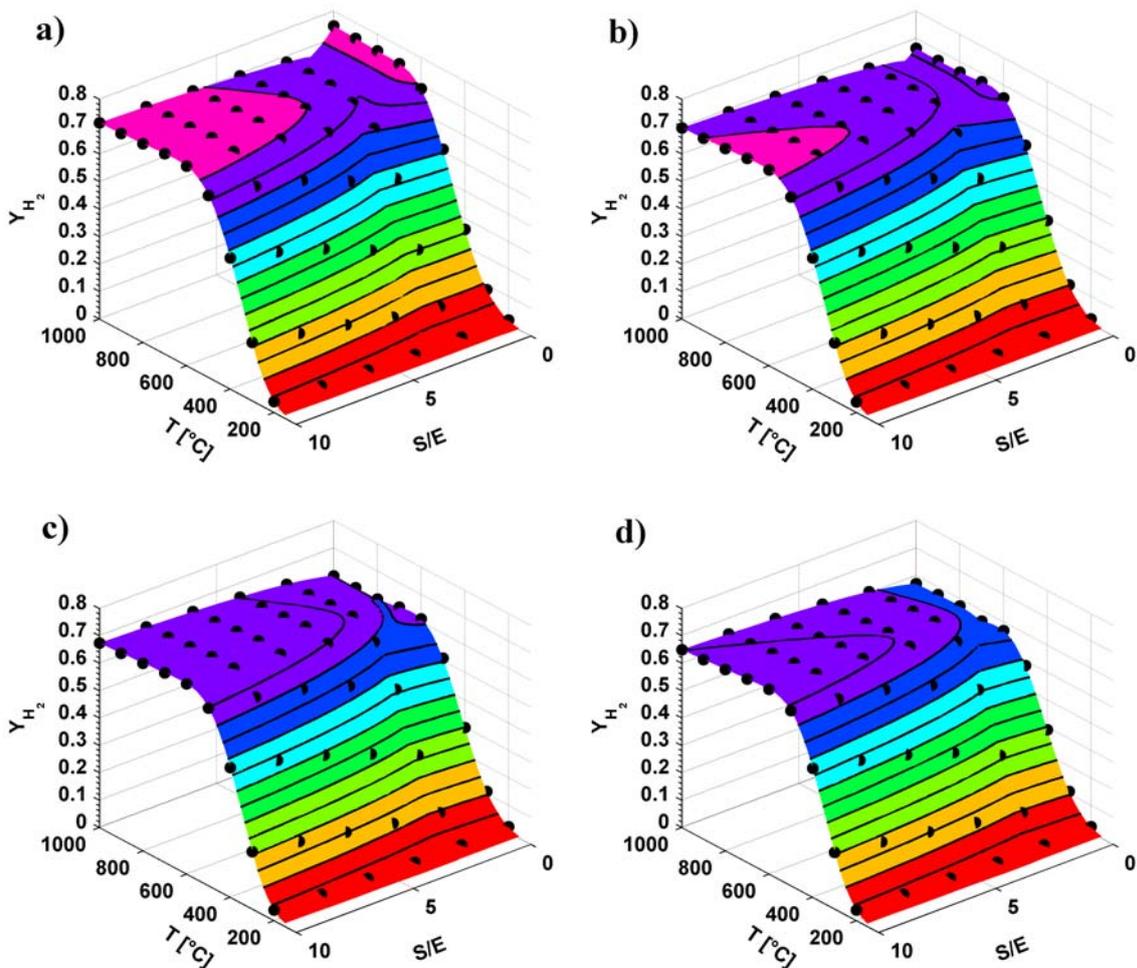


Abbildung 59: Wasserstoffmolenbruch im Reformat im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener, stickstofffreier Basis für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von $S/E = 0-10$ und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnissen von $O/E = 0,00, 0,25, 0,50$ und $0,75$ (a-d).

In Abbildung 60 ist der Wasserstoffgehalt über das Dampf-zu-Ethanol Verhältnis für verschiedene Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse bei einer Reformertemperatur von 500°C dargestellt.

Ein interessanter Effekt ist, dass der Wasserstoffgehalt bezogen auf die trockene, stickstofffreie Basis nicht wesentlich auf eine Änderung des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses reagiert. Das Minimum im Kurvenverlauf bei niedrigen S/E zeigt das Einsetzen der Kohlenstoffbildung an.

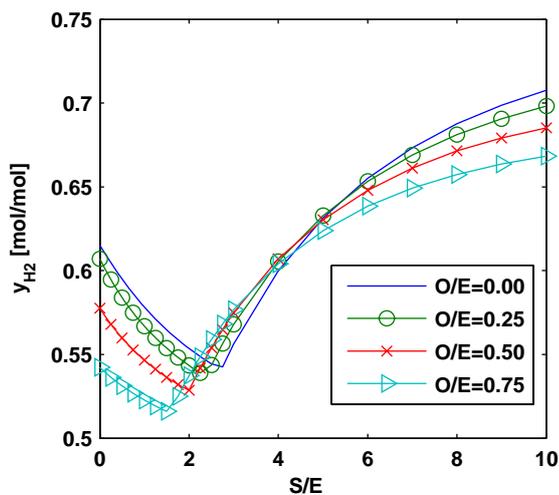


Abbildung 60: Einfluss des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses auf die H₂-Konzentration im autothermen Betrieb, bei T=500°C

In Abbildung 61 ist das Verhältnis von Wasserstoffgehalt zu Kohlenmonoxidgehalt über das Dampf-zu-Ethanol Verhältnis für verschiedene Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse bei einer Reformertemperatur von 500°C dargestellt.

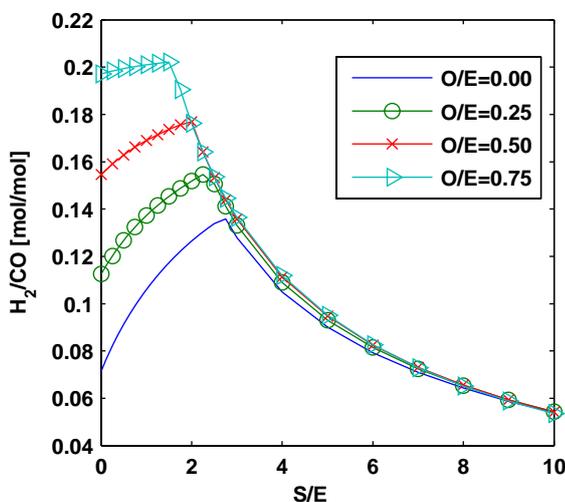


Abbildung 61: Einfluss des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses auf das H₂/CO-Verhältnis im autothermen Betrieb bei T=500°C

Auch hier wird ersichtlich, dass die Zugabe von Sauerstoff infolge der autothermen Reformierung nur sehr geringen Einfluss auf den Kohlenmonoxidgehalt im Reformat hat. Der autotherme Betrieb hat somit, thermodynamisch betrachtet, keinen ausgesprochen großen Effekt auf den Kohlenmonoxidgehalt.

Betrachtet man allerdings den Effekt des autothermen Betriebs auf die Kohlenstoffbildungsgrenze, so sieht man, siehe Abbildung 60 (Minimum der H₂-Konzentration) und Abbildung 61 (Maximum des H₂/CO-Verhältnisses), einen sehr starken Einfluss der Sauerstoffzugabe auf die Verschiebung der Kohlenstoffbildungsgrenze zu niedrigeren S/E - Verhältnissen.

Abbildung 62 zeigt den Kohlenmonoxidgehalt im Reformat auf trockener und stickstofffreier Basis entsprechend Gl. 68

$$y_{CO-Abb.} = y_{CO} / (1 - y_{H_2O} - y_{N_2}) \quad \text{Gl. 68}$$

Der Kohlenmonoxidgehalt auf einer trockenen, stickstofffreien Basis ändert sich nicht stark mit dem Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis. Für Dampf-zu-Ethanol Verhältnisse S/E > 4,00 bleibt das Kohlenmonoxidprofil fast konstant. Das bedeutet im autothermen Betrieb gibt es keine wirkliche Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts, sondern nur eine Reduktion durch den Verdünnungseffekt des Stickstoffgehalts im Reformier.

Abbildung 63 a-d zeigt die Kohlenstoffbildung (Mol C / Mol EtOH) für verschiedene autotherme Betriebsweisen. Der Anstieg des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses hat einen vorteilhaften, wenn auch nicht sehr starken Effekt, auf die Kohlenstoffbildungsgrenze. Um Eduktströme mit geringen Dampf-zu-Ethanol Verhältnis zu reformieren sollten hohe Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse gewählt werden, um eine Kohlenstoffbildung zu vermeiden.

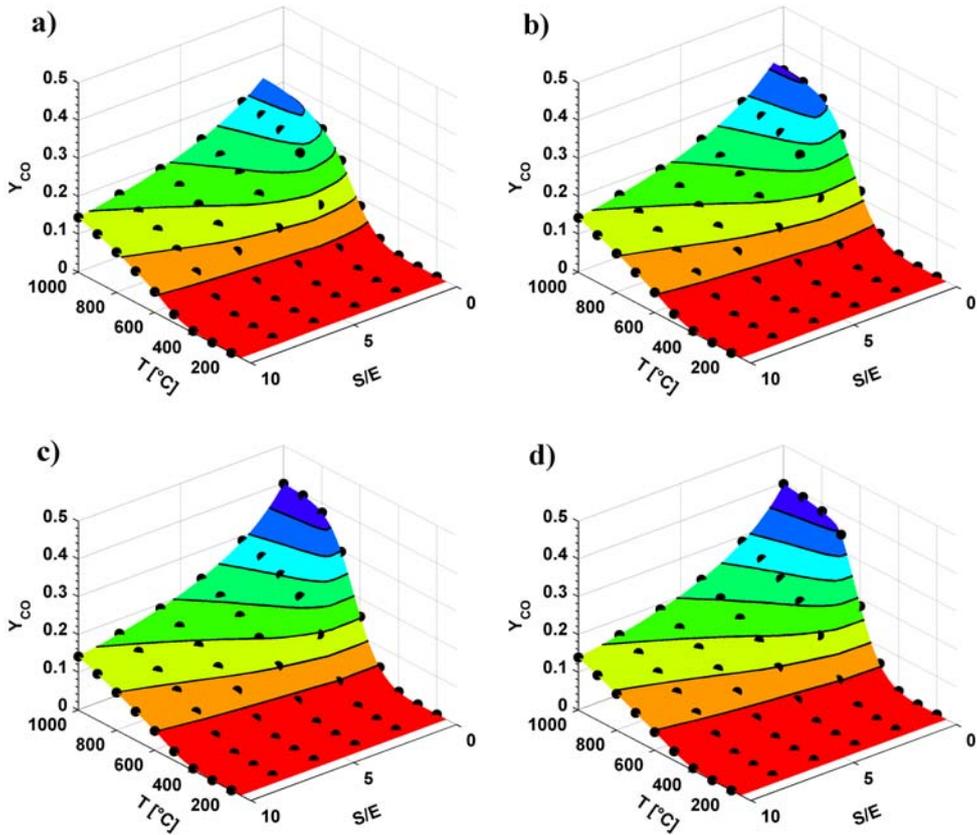


Abbildung 62: Kohlenmonoxid-Molenbruch im Reformat im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener, stickstofffreier Basis für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von $S/E = 0-10$ und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von $O/E = 0.00, 0.25, 0.50$ und 0.75 (a-d).

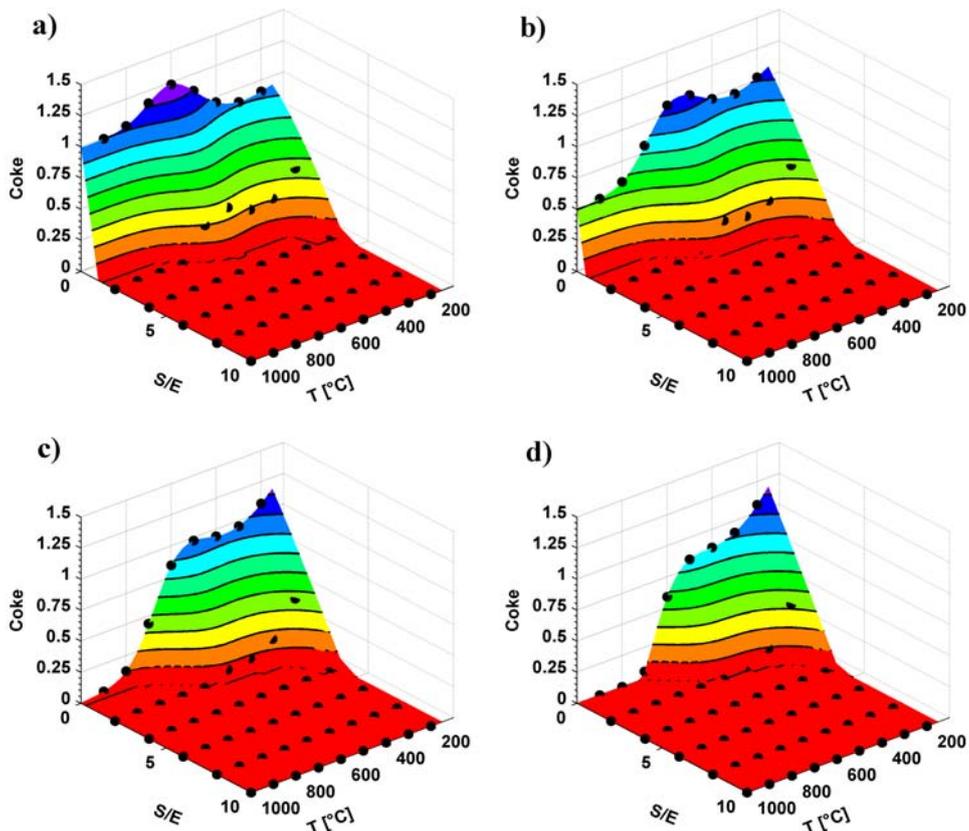


Abbildung 63: Kohlenstoffbildung [molC/molEtOH_{Feed}] im thermodynamischen Gleichgewicht für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von $S/E = 0-10$ und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von $O/E = 0.00, 0.25, 0.50$ und 0.75 (a-d).

Abbildung 64 a-d zeigt die Wasserstoffausbeute für den autothermen Reformierbetrieb. Die maximale

Wasserstoffausbeute reduziert sich mit Zunahme des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses.

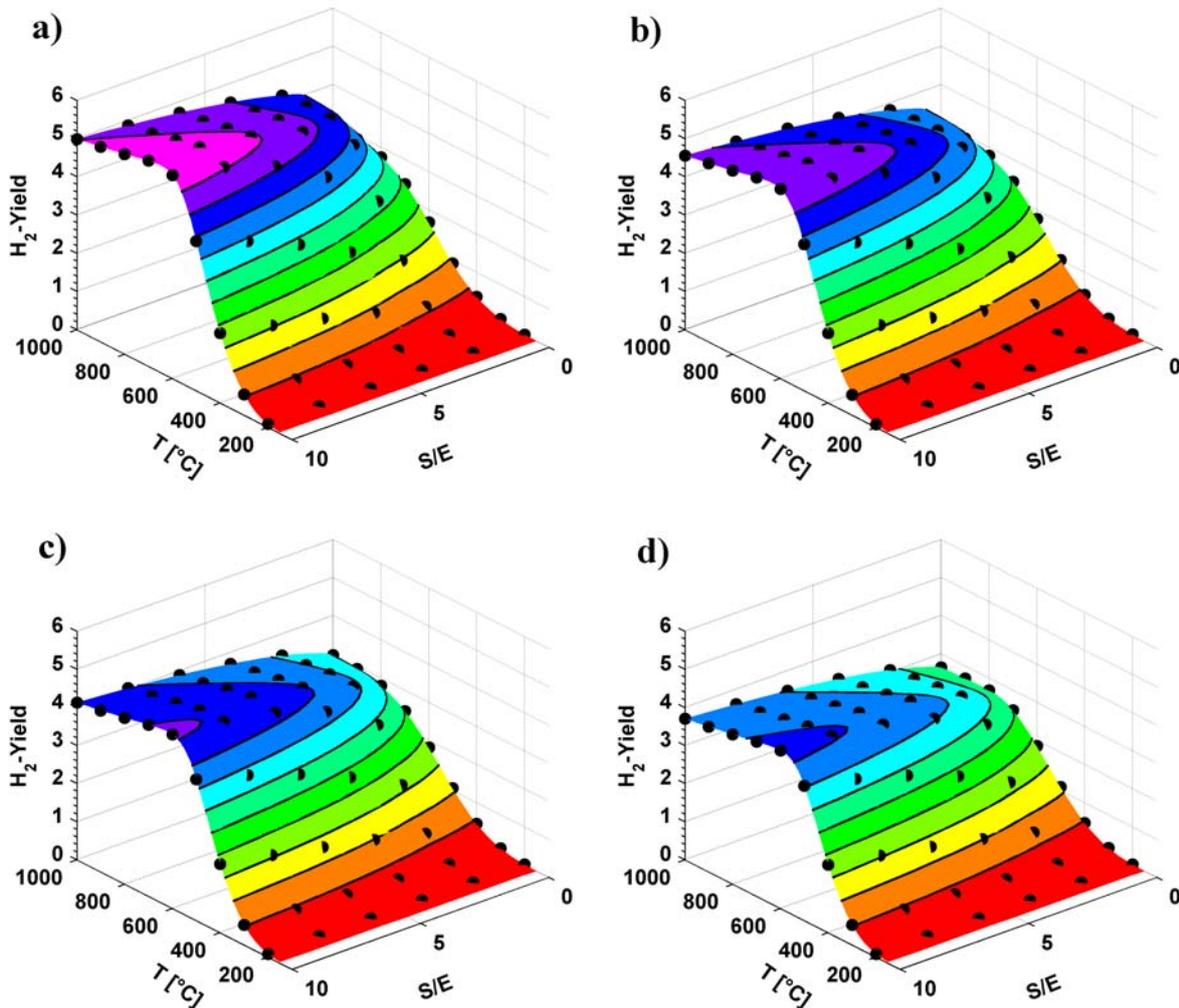


Abbildung 64: Wasserstoffausbeute [molH₂/molEtOH_{Feed}] im thermodynamischen Gleichgewicht für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 0.0–10.0 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von O/E = 0.00, 0.25, 0.50 und 0.75 (a–d).

Als Schlussfolgerung kann man anmerken, dass der Vorteil der autothermen Operation im Wesentlichen in der Senkung der Kohlenstoffbildungsgrenze zu sehen ist. Die Einflüsse auf den Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgehalt sind sehr gering und zusätzlich kommt es zu einer nachteilhaften Stickstoffverdünnung bei Steigerung des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses.

Die autotherme Betriebsweise reduziert den Energiebedarf der Reformierung, da die partielle Oxidationsreaktion exotherm ist. Der Einfluss auf den Energieverbrauch ist im nächsten Kapitel dargestellt.

4.7 Energiebedarf der unterschiedlichen Reformierungsvarianten

Die Produkte der Ethanolreformierung wurden bisher für die drei Optionen – Dampfreformierung, Partielle Oxidation und Autotherme Reformierung – unter isothermen Bedingungen betrachtet. Um die drei Prozesse bezüglich ihres theoretischen Energiebedarfs miteinander zu vergleichen wurde eine Energiebilanzierung entsprechend Abbildung 65 durchgeführt

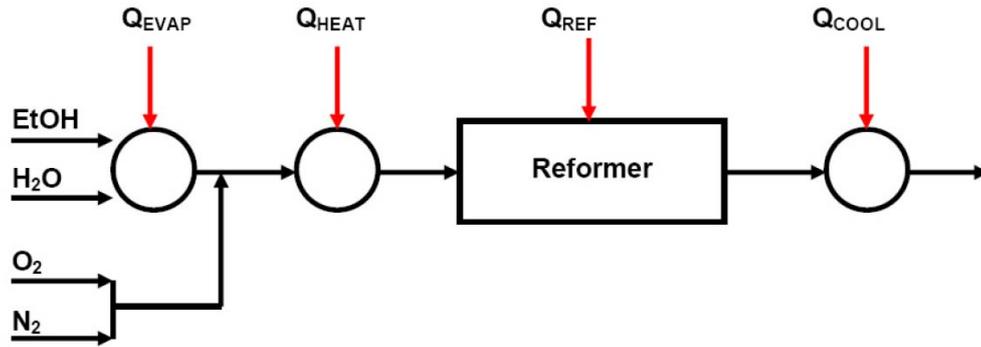


Abbildung 65: Energiebilanz Reformer

Der Prozessenergiebedarf des Reformers besteht aus der Verdampfungsenergie für den Ethanol-Wasser Eduktstrom, die Überhitzungsenergie für das Aufheizen der Edukte auf Reformertemperatur, die Energie für die Reformierung abzüglich der Abkühlung der Produkte von der Reformierungstemperatur auf 120°C Abgastemperatur. Die Rückgewinnung der Energie durch die Wasserkondensation ist daher nicht berücksichtigt.

$$\dot{Q}_{\text{Prozess}} = \dot{Q}_{\text{Verdampfung}} + \dot{Q}_{\text{Überhitzung}} + \dot{Q}_{\text{Reformierung}} - \dot{Q}_{\text{Kühlung}} \quad \text{Gl. 69}$$

Die benötigte Prozessenergie wird, um einen Vergleich zu ermöglichen, auf die Mole an Wasserstoff im Reformerproduktgas bezogen.

$$\dot{Q}_{\text{Verdampfung}} = \frac{\dot{n}_{\text{EtOH},in}}{\dot{n}_{\text{H}_2,out}} \Delta H_{\text{Vap},\text{EtOH}} + \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},in}}{\dot{n}_{\text{H}_2,out}} \Delta H_{\text{Vap},\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 70}$$

$$\dot{Q}_{\text{Überhitzung}} = \sum_{i=1}^n \frac{\dot{n}_{i,in}}{\dot{n}_{\text{H}_2,out}} c_{P,i} (T_{\text{ref}} - T_0) \quad \text{Gl. 71}$$

$$\dot{Q}_{\text{Abkühlung}} = \sum_{i=1}^n \frac{\dot{n}_{i,out}}{\dot{n}_{\text{H}_2,out}} c_{P,i} (T_{\text{ref}} - T_{\text{Out}}) \quad \text{Gl. 72}$$

$$\dot{Q}_{\text{Reformierung}} = \sum_{i=1}^n \frac{\dot{n}_{i,in}}{\dot{n}_{\text{H}_2,out}} \Delta H_{f,i} - \sum_{j=1}^n \frac{\dot{n}_{j,out}}{\dot{n}_{\text{H}_2,out}} \Delta H_{f,j} \quad \text{Gl. 73}$$

wobei ΔH_{Vap} die Verdampfungsenthalpie ist, c_p die spezifische Wärmekapazität und $\Delta H_{f,i}$ die Bildungsenthalpie der Spezies i darstellt. Der Index in entspricht dem Eduktstrom in den Reformer und der Index out dem Produktstrom. T_{ref} ist die Reformertemperatur, T_{Out} ist Temperatur des Produktstroms nach Wärmerückgewinnung durch Abkühlung und T_0 ist die Umgebungstemperatur.

Abbildung 66 zeigt den aufgeschlüsselten Energiebedarf für den Fall der Dampfreformierung und der autothermen Reformierung. Die Energie wird als Energie pro produziertes Mol Wasserstoff angegeben. Brauchbare Wasserstoffausbeuten werden ab Temperaturen von 400°C erzielt. Die Energie zur Überhitzung auf Reformertemperatur und die Energie zur Abkühlung sind beinahe gleich. Dies bedeutet, dass in einem gut konzipierten Reformer mit Wärmeintegration die Überhitzung und Abkühlung mit wenig Energieverlust durchgeführt werden kann. Der größte Energiebedarf besteht zur Aufrechterhaltung der endothermen Reformierungsreaktion. Die notwendige Reformierungsenergie kann durch die autotherme Betriebsweise stark gesenkt werden. Allerdings wird bei der autothermen Betriebsweise bei einer Steigerung des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses eine starke Erhöhung der notwendigen Verdampfungsenergie bewirkt, da ein Teil des Ethanols zur Wärmeabgewinnung partiell oxidiert wird und daher im autothermen Betrieb eine höherer Eduktfluß zur Erzielung desselben Wasserstoffstroms im Reformerproduktgas notwendig ist.

Die Partielle Oxidation (nicht dargestellt) zeigt ein ähnliches Bild wie die Autotherme Reformierung, wobei im Reformer ein Energieüberschuss entsteht. Die Verdampfungsenthalpie bezogen auf die produzierte Wasserstoffmenge steigt stark an, da großer Teil des Ethanol oxidiert wird und die partielle Oxidation nur geringe Wasserstoffausbeute hat.

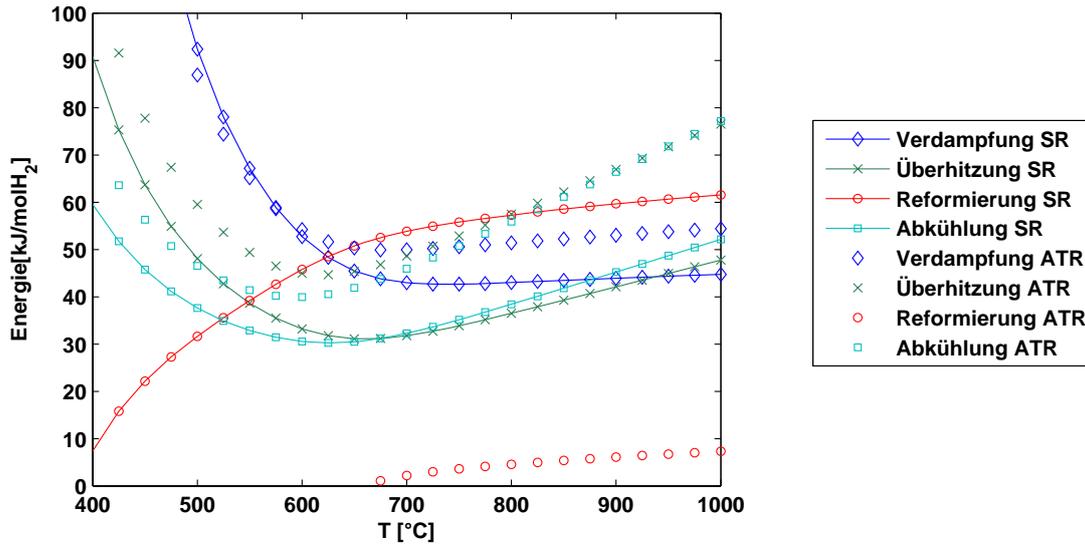


Abbildung 66: Energiebedarf für Verdampfung, Überhitzung, Reformierung und Kühlung für Dampfreformierung SR ($S/E = 4$) und autotherme Reformierung ATR ($S/E = 4, O/E = 0,25$)

Der gesamte Energiebedarf für den Reformierbetrieb ist in Abbildung 67 a) and b) dargestellt. Der Vergleich von Dampfreformierung, Autothermer Reformierung und partieller Oxidation hinsichtlich Energiebedarf ist recht kompliziert, da bei der autothermen und partiellen Betriebsweise ein Teil des Eduktes zur Wärmeerzeugung verwendet wird, was den externen Energiebedarf verringert. Abbildung 67 a) zeigt die notwendige Prozessenergie, wobei die Dampfreformierung in Anbetracht des Prozessenergiebedarfs weit abgeschlagen im Vergleich zur partiellen Oxidation liegt. In Abbildung 67 b) ist der

gesamte Energiebedarf zur Herstellung von einem Mol Wasserstoff dargestellt, dies ist der Bedarf an Prozessenergie und an Energie in Form des eingesetzten Ethanol (unterer Heizwert). Hier zeigt sich ein komplett anderes Bild, wobei die Partielle Oxidation den höchsten Energiebedarf aufweist. Das bedeutet unter dem Gesichtspunkt des Wasserstoffgehalt im Reformierproduktgas und des Gesamtenergiebedarfs, dass folgende Reihenfolge $SR > ATR > POX$ für die Effizienz der verschiedenen Betriebsbedingungen gilt.

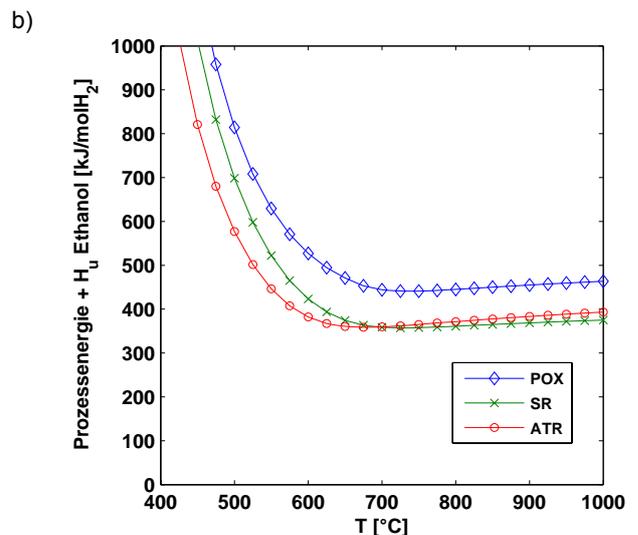
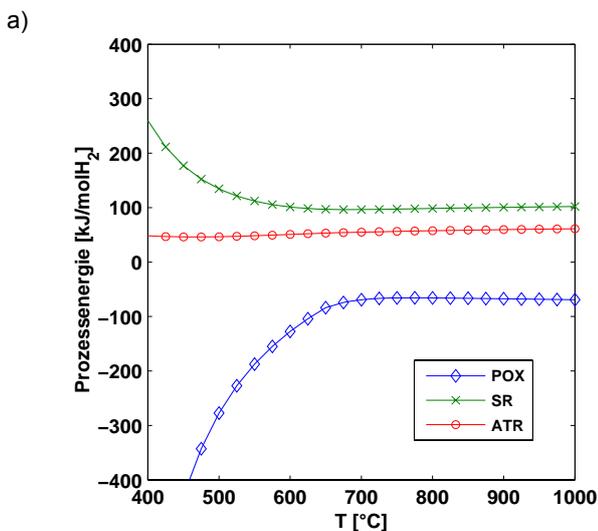


Abbildung 67: a.) Gesamte Prozessenergie um ein Mol Wasserstoff im Reformierproduktgas zu erzeugen; b.) Gesamtenergiebedarf (Gesamte Prozessenergie + unterer Heizwert des benötigten Ethanol) um ein Mol Wasserstoff zu produzieren. POX...Partielle Oxidation, SR...Dampfreformierung, ATR...Autotherme Reformierung. Die Prozessenergie setzt sich aus der Summe für Verdampfung, Überhitzung, Reformierung und Kühlung zusammen.

4.8 Schlussfolgerungen

Die Dampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung von Ethanol wurden thermodynamisch unter Verwendung einer Gibbs'schen Enthalpie Minimierungsmethode und Berücksichtigung von festem Kohlenstoff untersucht. Das Hauptproduktspektrum besteht aus Methan, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, Ethanol, Sauerstoff, Stickstoff und festem Kohlenstoff. Zur Ermittlung des thermodynamisch stabilen Produktspektrums wurden Untersuchungen mit einem erweiterten Produktset mit möglichen Nebenprodukten inkludiert.

Die thermodynamische Produktzusammensetzung wurde für Dampf-zu-Ethanol Verhältnisse von S/E = 0–10 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse von O/E = 0–3 und Temperaturen von $T = 200 - 1000^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Thermodynamisch zerfällt mit Wasser und/oder Sauerstoff gemischter Ethanol vollständig im gesamten betrachteten Temperaturbereich. Bei niedrigen Temperaturen sind Methan und Kohlendioxid die Hauptprodukte. Erhöht man die Temperatur über 400°C so wird das Produkt Methan stark reduziert und mehr Wasserstoff hergestellt. Gleichzeitig steigt der Kohlenmonoxidgehalt an. Bei niedrigen Temperaturen und/oder kleinen Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen kommt es zur Bildung von festen Kohlenstoffablagerungen.
- Der Dampfreformierungsbetrieb ermöglicht im Vergleich zum Partiellen Oxidationsbetrieb eine hohe Wasserstoffausbeute und gleichzeitig einen niedrigen Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas. Ein vorteilhaftes Betriebsfenster liegt bei Temperaturen zwischen $550 - 650^{\circ}\text{C}$ und Dampf-zu-Ethanol Verhältnissen $S/E > 4$. Unter diesen Betriebsbedingungen ist eine Wasserstoffausbeute von $> 4 \text{ molH}_2/\text{molEtOH}$ und ein Kohlenmonoxidgehalt von kleiner 10mol% ohne Gefahr der Kohlenstoffbildung möglich.

- Im partiellen Oxidationsbetrieb liegt das Maximum des Wasserstoffgehalts im selben Parameterbereich wie das Maximum des Kohlenmonoxidgehalts. Ein Betriebsbereich, welcher eine vernünftige Wasserstoffausbeute ermöglicht, liegt bei Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnissen von $O/E < 1,5$ und Temperaturen über 600°C . Zusätzlich erfordert die Kohlenstoffbildungsgrenze Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse von $O/E > 0,8$. Aus rein thermodynamischen Aspekten erscheint die partielle Oxidation zur Wasserstoffproduktion aus Ethanol keine gute Wahl, durch den hohen Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas und Stickstoffverdünnung des Reformats.
- Autothermaler Betrieb ist die Kombination aus Dampfreformierung und partieller Oxidation. Der autotherme Betrieb kann einerseits den Energieaufwand zur Reformierung senken und andererseits die Kohlenstoffbildungsgrenze stark verschieben und ermöglicht damit ein größeres Betriebsfenster für kohlenstofffreie Reformierung. Interessanterweise wird der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgehalt, bezogen auf eine trockene stickstofffreie Basis, nur sehr gering durch die Sauerstoffzugabe im autothermen Betrieb beeinflusst. Nachteilig ist allerdings die Stickstoffverdünnung, weshalb die Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse nicht $O/E = 1.0$ überschreiten sollten.
- Vergleicht man den Gesamtenergiebedarf, welcher sich aus der Prozessenergie, dies ist die Energie für die Erhitzung, Verdampfung, Reformierung und Kühlung, und der chemischen Energie des im Prozess eingesetzten Ethanols zusammensetzt, so zeigt sich eindeutig die Dampfreformierung als die am wenigsten energieintensive Betriebsweise. Der Gesamtenergiebedarf kann entsprechend der Reihenfolge $\text{POX} \gg \text{ATR} > \text{SR}$ gereiht werden.
- Aus der Untersuchung der thermodynamischen stabilen Produkte zeigte sich, dass neben den Hauptprodukten Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid auch Methan, Ethanol, Isopropylalkohol, n-Butanol, n-Propanol, Ethylen, Diethylether und Essigsäure stabile Produkte darstellen können.

5 EXPERIMENTELLER AUFBAU UND METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON KATALYSATOREN

5.1 Konzeption der Versuchsanlage

Die Zielsetzung an die Versuchsanlage bestand darin einerseits flexibel hinsichtlich der Vermessung von pulverförmigen Katalysatorproben zu sein und andererseits auch ganze Systemkomponenten eines Reformers, z.B. Mikroreaktoren, in einem gemeinsamen Versuchstand zu ermöglichen. Diese Anforderungen sind infolge der erforderlichen Eduktdurchsätze allerdings grundsätzlich divergent und im Aufbau des Systems mussten daher einige Abstriche gemacht werden.

Die wesentlichen Anforderungen:

- Flüssigkeitsdosierung

- Verdampfung
- Gasdosierung
- Druckregelung für Versuche bei erhöhtem Druck
- Interner Reaktor für Katalysatoruntersuchungen
- Anschlussmöglichkeit eines externen Reaktors
- Kondensatabscheidung
- Prozesssteuerung und Regelung mit Datenaufzeichnung

Nach der anfänglichen Idee dieses System in Eigenregie aufzubauen, wurde nach einer Kosten- und Zeitabschätzung ein Anbieter gesucht und in der Fa. PID Engineering & Technology aus Spanien auch gefunden, welcher das System nach unseren Anforderungen aufbauen konnte. Ein Fließbild der Anlage ist in Abbildung 68 und die Anlage ist in Abbildung 69 dargestellt.

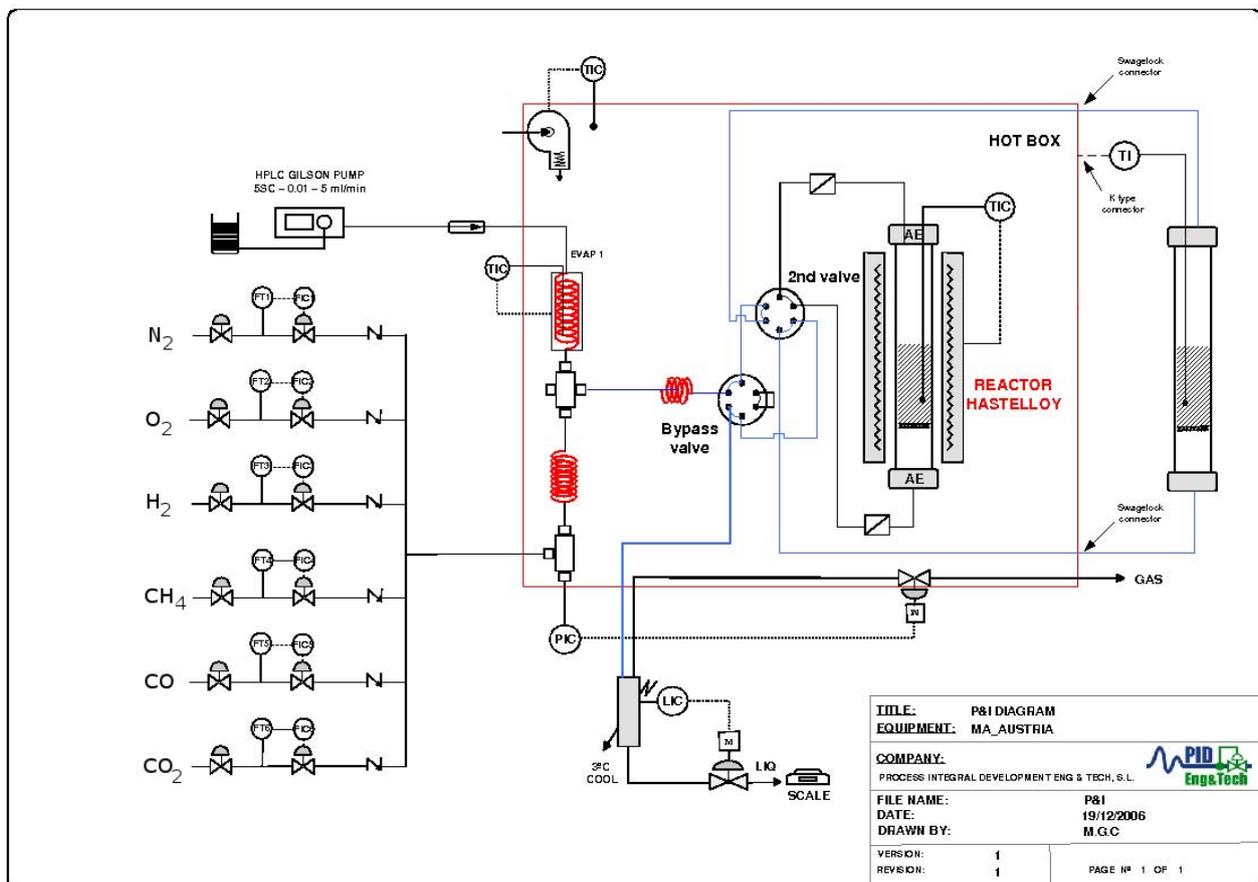


Abbildung 68: Piping & Instrumentation Fließbild der verwendeten Versuchsanlage



Abbildung 69: Teststand für Katalysator und Mikroreaktoruntersuchungen.

5.1.1 Anforderungen

5.1.1.1 Flüssigkeitsdosierung und Verdampfung

Die Flüssigkeitsdosierung und Verdampfung zur Erzielung von konstanten, definierten Dampfströmen ist für die Untersuchung von katalytischen Reformierungsprozessen essentiell und stellt eine große experimentelle Herausforderung dar.

Oszillationen in der Dampfversorgung des Systems können zu Kohlenstoffablagerungen führen und letztendlich das Herunterfahren des Reaktors erforderlich machen [163].

Grundsätzlich gibt es zwei Verfahren zur Erzeugung eines definierten Dampfstromes:

- Sättiger
- Totalverdampfer

5.1.1.1.1 Sättiger

Beim Sättiger wird ein Gas durch eine temperierte Flüssigkeit geleitet. Das feinblasige, gut verteilte Gas sättigt sich auf seinem Weg durch die Flüssigkeit mit Dampf, bis der Sattedampfdruck der Flüssigkeit bei der

vorgegeben Temperatur erreicht ist. Da die vollständige Sättigung für alle Betriebspunkte schwer einstellbar ist, wird der Sättiger meist zweistufig ausgeführt mit einer höheren Temperatur in der ersten Stufe, welcher eine zweite Stufe mit der gewünschten Temperatur nachgeschaltet ist, in welcher der überschüssige Dampf kondensiert wird.

Zur Herstellung von Dampf-Ethanol-Mischungen muss man eigentlich zwei Sättiger, jeweils einen für Ethanol und Wasser einsetzen, da bei der Verwendung von nur einem Sättiger für die Mischung durch das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf eine entsprechend andere Dampfzusammensetzung vorliegt und über die Zeit die Flüssigkeit an einer Komponente verarmt und dadurch Langzeitversuche ohne entsprechendes Nachfüllen der Flüssigkeit nicht möglich sind. Ein Vorteil der Sättiger ist ein konstanter pulsationsfreier Dampfstrom. Nachteilig ist die Notwendigkeit eines Trägergasstroms und die sich verändernde Charakteristik bei Erhöhung des Prozessdrucks sowie der komplexe Aufbau eines gut funktionierenden Sättigers.

5.1.1.1.2 Totalverdampfer

Der Totalverdampfer besteht aus einer Flüssigkeitsdosierung und einem Verdampfer. Der in den Verdampfer eintretende Flüssigkeitsstrom muss ohne Trägergas komplett verdampft werden. Hierbei liegt die Schwierigkeit in der Auslegung des Verdampfers. Prinzipbedingt kommt es bei der Verdampfung von Flüssigkeiten zur Entstehung von Dampfblasen. Bei Verdampfung in Kapillaren wachsen diese Blasen an, bis der vollständige Querschnitt mit einer Dampfblase erfüllt ist. In der Kapillare befinden sich zu diesem Zeitpunkt abschnittsweise Dampf und Flüssigkeitsbereiche. Bei weiterer Verdampfung dehnt sich der Dampfbereich infolge der Volumensvergrößerung überproportional aus und beschleunigt die davorliegenden Flüssigkeitsbereiche.

Infolge des höheren Reibungswiderstands der Flüssigkeitsbereiche wird diese Beschleunigung verhindert, dadurch steigt aber der Druck in Dampfblase in der Kapillare. Wird der Flüssigkeitspfropfen ohne zu verdampfen aus der Kapillare geschoben, so kommt es zu einem schlagartigen Druckabfall in der Kapillare und

Beschleunigung der Strömung. Dadurch strömt die Flüssigkeit weit in die Kapillare ein. Dieser Prozess kann sich aufschwingen und dann kommt es zu einer pulsartigen Verdampfung. Ist die Kapillare ausreichend lang kann der Prozess verhindert werden und es kommt zu einer totalen Verdampfung der Flüssigkeitsbereiche in der Kapillare.

In der Versuchsanlage erfolgt die Verdampfung über einen Totalverdampfer.

5.1.1.1.3 Flüssigkeitsdosierung

Die unterschiedlichen erforderlichen Randbedingungen bei katalytischen Experimenten erfordern eine konstante Flüssigkeitsdosierung über einen weiten Durchflussbereich. Der Druck auf der Einlassseite des Reaktors ändert sich infolge des Druckverlustes der Schüttung über die Zeit und auch mit der Temperatur. Die Pumpe muss daher eine Kennlinie besitzen, welche nicht vom Gegendruck des Raums, in den gefördert wird, abhängig ist. Die Verwendung von einfachen und billigen Schlauchpumpen ist deshalb nicht möglich.

In der Versuchsanlage wird auf eine Hochdruckpumpe aus der Flüssigchromatographie zurückgegriffen. Diese Pumpen erlauben einen konstanten Förderstrom bis zu Drücken von 350 bar. In der Anlage kommt eine GILSON 5SC HPLC-Pumpe mit einem Förderbereich von 0,01-5ml/min zum Einsatz. Damit die Pumpe auch in drucklose Umgebungen korrekt fördert, wurde ein Druckverlust mit rund 35bar eingebaut. Mit diesem Gegendruck fördert die Pumpe unabhängig vom Prozessdruck sehr genau.

Für Kalibrierzwecke steht weiters eine Spritzenpumpe der Fa. Kent Scientific mit einer Hochdruckmetallspritze zur Verfügung. Diese Pumpe ermöglicht die Dosierung von Acetaldehyd für die Kalibrierung des Massenspektrometers, welches infolge seines hohen Dampfdrucks nicht mit Saugpumpen gefördert werden kann.

5.1.1.2 Gasdosierung

Die Gasdosierung erfolgt über thermische Massendurchflussregler der Fa. Bronkhorst. Die Gasversorgungsleitungen im Inneren des Versuchsstandes bestehen aus 1/8" Edelstahlrohren mit Swagelok Fittings. Dieser Leitungsquerschnitt ermöglicht vernünftige Strömungsgeschwindigkeiten

und Druckverluste in einem Strömungsbereich von 100-1000 ml/min i.N..

Die Durchflüsse der Durchflussregler sind in Tabelle 17 gegeben:

Tabelle 17: Durchflussbereiche der Gasdosierung

Gas	Durchfluss	
N ₂	20-1000	ml/min i.N.
O ₂	2-100	ml/min i.N.
H ₂	6-300	ml/min i.N.
CH ₄	4-200	ml/min i.N.
CO	4-200	ml/min i.N.
CO ₂	5-250	ml/min i.N.

Die Durchflussregler lassen sich durch Vorgabe des Maximalflusses auf ein anderes Gas umkalibrieren [164], weshalb die Verwendung von anderen Gasen und damit die Analytikkalibrierung einfach möglich ist.

5.1.1.3 Druckregelung

Die Druckregelung von Versuchsanlagen zur Arbeit unter erhöhtem Druck muss sehr fein abgestimmt werden. Die herkömmlichen Regelungsgeräte sind so genannte Druckhalteventile. Hierbei wird der Druck vor dem Ventil gemessen und das Ventil entsprechend geöffnet oder geschlossen, um den Druck einzustellen. Das Problem liegt darin, dass diese Ventile im Wesentlichen für Durchflüsse im Bereich von einigen l/min i.N. ausgelegt sind. Die Regelung von kleinen Durchflüssen im Bereich von 100-500 ml/min i.N. und kleinen Prozessvolumina ist nur bedingt möglich. Bei zu großer Öffnung des Druckhalteventils kommt es im gesamten System zu einem Druckabfall, so dass das Ventil wieder zu stark schließt. Dies führt zu einem Schwingen des Reglers, welches nur sehr schwer durch Einstellung der PID-Parameter des Reglers stabil einstellbar wird.

Eine wesentliche Anforderung an das Stellorgan ist eine langsame Öffnungscharakteristik. Diese langsame Öffnungscharakteristik wurde von der Fa. PID Engineering&Technology über einen Schrittmotor und Mikrometerschraube übersetzt angesteuertes Nadelventil erreicht. Es handelt sich dabei um ein herkömmliches Nadelventil (Fa. Hoke), dessen Ventilsitz durch einen Eigenbauventilsitz aus Polykarbonatkunststoff ersetzt wurde. Die Öffnungscharakteristik kann durch Einstellung der Anzahl der Umdrehungen für 100% Regleröffnung

variiert werden. Dadurch sind auch kleine Volumensströme und Prozessvolumina bis zu Systemdrücken von 100 bar sehr gut regelbar.

5.1.1.4 Kondensatabscheidung

Der Kondensatabscheider besteht aus einem Peltierkühler, der an einem Metallblock angebracht ist und diesen auf 0-5°C abkühlt. Im Inneren ist ein kapazitiver Füllstandsmesser eingebaut und über einen PID-Reglers lässt sich der Füllstand im Kondensatabscheider (Volumen 1ml) regeln. Der Regler steuert über einen Schrittmotor ein Nadelventil an und kann damit den Abfluss aus dem Peltierkühler steuern.

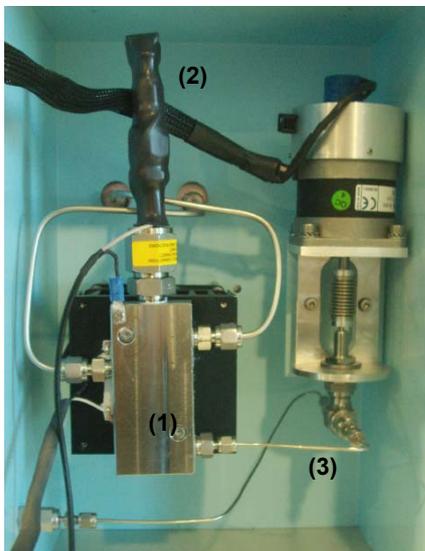


Abbildung 70: Peltier-Kühler (1), kapazitiver Füllstandssensor (2) und Flüssigkeitsregelventil (3)

5.1.2 Modifikationen der Versuchsanlage

5.1.2.1 Verdampfer

Der Verdampfer befand sich ursprünglich in der Hot-Box der Versuchsanlage. Dies hatte den Nachteil, dass ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeitsleitung zum Verdampfer ebenfalls in der Hot-Box verlief, siehe Abbildung 71. Bei kleinen Flüssigkeitsströmen kam es dadurch bereits in der Zufuhrleitung zum Verdampfer zur teilweisen Verdampfung und infolge dieser unregelmäßigen Verdampfung und zu einem stoßweisen Dampfmassenstrom mit Flüssigkeitspartikeln.

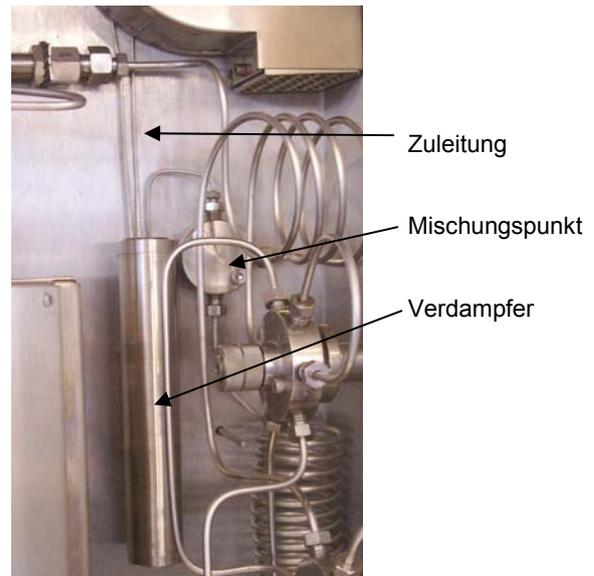


Abbildung 71: Verdampferkonfiguration im Originalzustand

Der Mischungspunkt des Dampfstroms mit dem Gasstrom der Massendurchflussregler ist mit einem verschwindend kleinen Totvolumen ausgestattet (Chromatographiebedarf der Fa. Vici-Valco) und dadurch kommt es zu keiner Vermischung von Dampf und Gas, was wiederum zu einer pulsierenden Dampfbeladung im Eduktstrom zum Reaktor führte.

In Abbildung 72 ist der Verlauf der pulsierenden Dampfkonzentration im Eduktgas dargestellt.

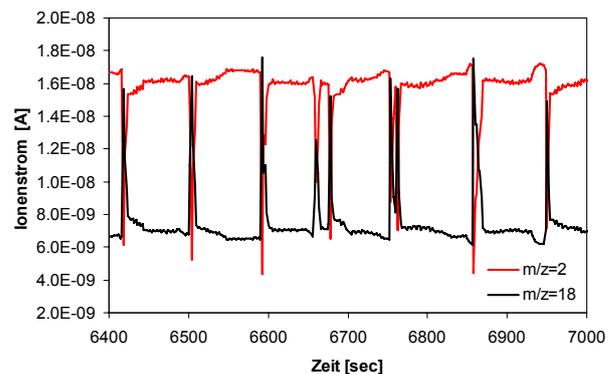


Abbildung 72: Verlauf der Ionenströme für Wasserdampf ($m/z=18$) und Wasserstoff ($m/z=2$) in der Verdampferkonfiguration im Originalzustand

Durch einen Ausbau des Verdampfers aus der Hot-Box und dem Einbau einer separat regelbaren Überhitzungsstrecke nach dem Verdampfer, inklusive einem Sintermetallfilter, welcher etwaige Flüssigkeitspartikel aus der Dampfströmung filtert und verdampft, konnte das Pulsieren der Dampfströmung verbessert werden, sodass über einen Bereich von

0,05 – 1,0 ml/min (fl. i.N.) weitgehend pulsationsfrei dosiert werden kann.

In Abbildung 73 ist der Verlauf der Dampfkonzentration im Eduktgas nach Ausbau des Verdampfers aus der Hot-Box und Einbau der Überhitzerstrecke dargestellt.

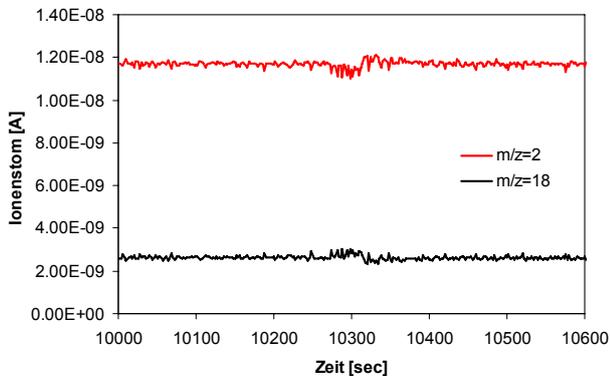


Abbildung 73: Verlauf der Ionenströme für Wasserdampf ($m/z=18$) und Wasserstoff ($m/z=2$) in der Verdampferkonfiguration nach der Modifikation

5.1.2.2 Reaktoren

Der einfachste Laborreaktor für Gas-Feststoff-Reaktionssysteme ist der Festbettreaktor. Er besteht im Wesentlichen aus einem Reaktionsrohr in welchem die Katalysatorschüttung durch Quarzwolle auf einer gesinteren Fritte oder einem Drahtgeflecht gehalten wird. Ein Thermoelement wird entlang der Reaktorachse geführt und die Thermoelementspitze kommt in der Mitte der Katalysatorschüttung zu liegen. Anfänglich wurde ein Edelstahlreaktor verwendet, welcher aus den, im Folgenden erläuterten Gründen durch einen Quarzglasreaktor ersetzt wurde.

5.1.2.2.1 Edelstahlreaktor

Der Reaktor besteht aus Hastelloy[®]-C-22 Edelstahl und erlaubt damit einen Betrieb bis zu 100bar und Temperaturen von 700°C

In Abbildung 74 ist der Reaktor und die poröse Platte zur Abstützung der Katalysatorschicht dargestellt.

Die Verbindungen am Reaktorende erfolgen durch Hochdruckfittings der Fa. Autoclave-Engineers. Die Dichtheit dieser Hochdruckverbindung wird durch den Linienkontakt zwischen Grundkörper und Reaktorrohr ermöglicht. Ein Schema der Verbindung ist in Abbildung 75 dargestellt. Beim Zusammenbau oder Demontage des Reaktors ist es wichtig, dem Reaktorrohr keine

Verdrehung relativ zum Grundkörper des Fittings zu erlauben, da sonst der Dichtungssitz beschädigt wird.

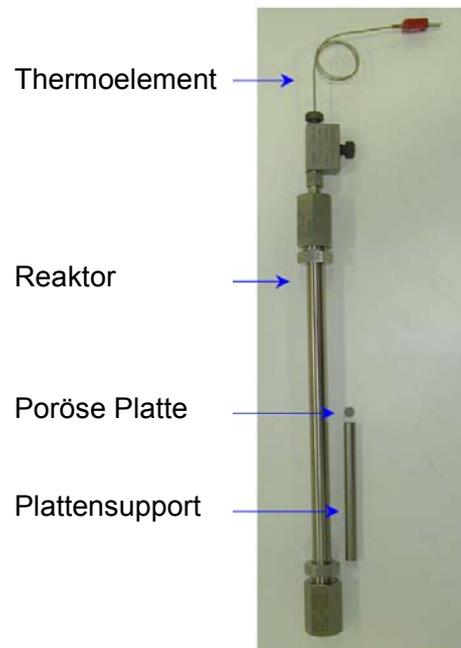


Abbildung 74: Edelstahlreaktor von Autoclave Engineering Inc.

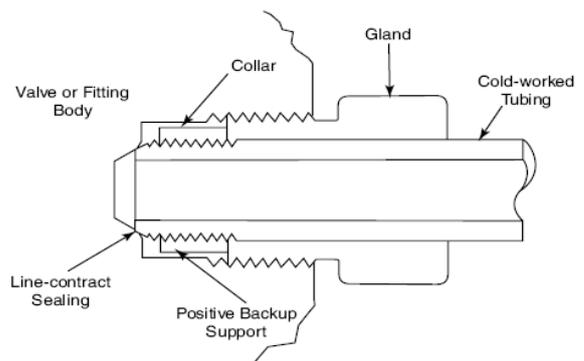


Abbildung 75: Dichtungsverbindung der Autoclave-Engineers Hochdruckverbindung

Ein wesentlicher Nachteil des Edelstahlreaktors war seine fehlende Inertheit bezüglich der Ethanolreformierung. In den anfänglichen Versuchen konnte immer eine Koksbildung auch ohne Katalysator festgestellt werden. Eine Quelle war der Metallmantel des Thermoelements, welcher aus Inconel[®] 600 gefertigt war. Nach einem Wechsel auf ein edelstahlummanteltes (1.4401) Thermoelement konnte die Koksbildung etwas reduziert werden. In einem Lauf mit einer katalytischen Probe kam es zu einer vollständigen Verstopfung des Reaktors ($\Delta p = 10\text{bar}$). Ein Versuch der oxidativen Koks Entfernung schlug

infolge der mangelnden Durchströmung fehl. Nach einer Zerlegung des Reaktors war die poröse Fritte zur Katalysatorabstützung vollständig durch Kohlenstoff verstopft. Die Fritte ist ein poröser Filter mit einem durchschnittlichen Öffnungsquerschnitt von 10 µm und besteht aus Hastelloy® C-22.

In Tabelle 18 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Werkstoffe dargestellt. Man sieht, dass es sich bei den hochtemperaturfesten Werkstoffen, wie Inconel und Hastelloy, eigentlich um Nickellegierungen handelt. In der Literatur werden Nickelkristallite als sehr starke Koksbildner genannt, siehe Kapitel 3.8.

Tabelle 18: Zusammensetzung im Versuchsaufbau verwendeter Werkstoffe

Werkstoffdaten [165]		
Edelstahl 1.4401	Hastelloy® C-22 2.4602	Inconel® 600 2.4816
Cr ≈ 17%	Ni ≈ 56%	Ni > 72 %
Ni ≈ 12%	Cr ≈ 22%	Cr ≈ 16%
Mn < 2%	Mo ≈ 13%	Fe ≈ 8%
Mo ≈ 2%	Co < 2.5%	
Fe Rest	W ≈ 3%	
	Fe ≈ 3%	

Im Zuge der Reduktion des Katalysatormaterials wird der Reaktor bei höheren Temperaturen von H₂ durchströmt und dabei die Oxidschicht an der Reaktorwand zerstört und metallisches Nickel gebildet, welches eine starke Koksbildung ermöglicht. Die poröse Platte aus Hastelloy wirkt daher wie eine Katalysatorschüttung.

In Abbildung 76 ist die Kohlenstoffbildung infolge des Inconel-Thermoelements in einem 2h langen dauernden Leerrohrversuch dargestellt und in Abbildung 77 ist die ausgebaute mit Kohlenstoff verstopfte poröse Platte dargestellt.

Durch den Wechsel auf das Edelstahl-Thermoelement und den Ausbau der porösen Katalysatorauflage konnte die massive Koksbildung in Griff bekommen werden.



Abbildung 76: Koksbildung bei Leerrohrversuch mit Inconel-Thermoelement



Abbildung 77: Durch Koksbildung verstopfte poröse Platte (Weiße Fasern stammen von dem Quarzwollebett, auf welchem der Katalysator lagerte)

Der Edelstahlreaktor zeigt auch nach den Modifikationen einen wesentlichen Leerrohrumsatz bei erhöhten Temperaturen. Zusätzlich sind infolge der thermischen Trägheit des massiven Stahlreaktors nur lange dauernde Temperaturwechsel möglich. Das Verhalten des Ofens auf eine Temperaturänderung konnte zwar durch Optimierung der Proportional-, Integral- und Differential-Reglerparameter der Ofenregelung optimiert werden, allerdings dauerte das Erreichen der neuen Solltemperatur mindestens eine Stunde. Dieses Regelverhalten macht das Abfahren einer Temperaturrampe sehr zeitintensiv und problematisch im Falle einer schnellen Katalysatordeaktivierung.

5.1.2.2.2 Quarzglas-Reaktor

Die Messung der katalytischen Aktivität und Selektivität von Katalysatorproben erforderten eine hohe Inertheit des Reaktionssystems. Wie im vorhergehenden Kapitel erläutert, konnte diese mit dem Edelstahlreaktor nicht gewährleistet werden und daher wurde für die Untersuchungen auf einen Quarzglasreaktor

zurückgegriffen. Dieser ermöglicht eine weitgehende Inertheit bezüglich Reaktionen mit Ethanol. Eine Schwierigkeit bei der Verwendung eines Quarzglasreaktors ergibt sich in der Aufnahme des Quarzglases in den entsprechenden metallenen Reaktorendstücken, welche die Aufnahme eines Thermoelements sowie die Edukt- und Produktgas-Zuführung ermöglichen müssen.

Zur Lösung dieses Problems wurde auf eine O-Ring Dichtung zurückgegriffen. Über den O-Ring lässt sich eine konstante, gleichverteilte und linienförmige Dichtkraft aufbringen und weiters ist der O-Ring so elastisch, dass Verkantungen aufgenommen werden können, ohne zu einem Glasbruch zu führen. Ein Schema des Aufbaus des Quarzglasreaktors ist in Abbildung 78 dargestellt.

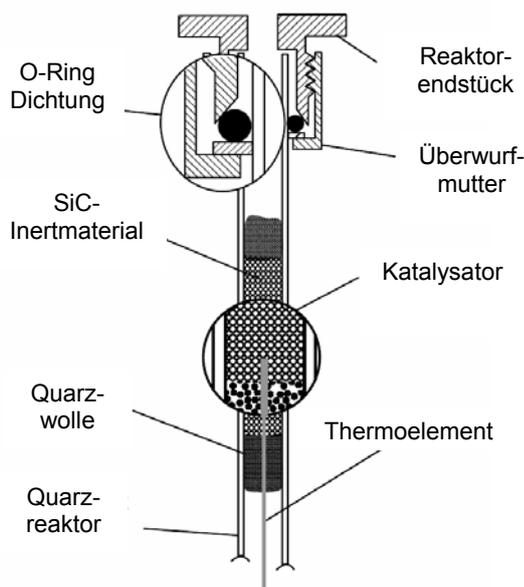


Abbildung 78: Quarzglasreaktorausbau und Aufnahme im metallenen Reaktorendstück

Die verwendete Metall-Quarzglas-Abdichtung stammt aus der Vakuumtechnik-Produktreihe Ultra-Torr der Fa. Swagelok und wurde entsprechend adaptiert, um 1/8“ Swagelok-Verbindungen als Rohrverbindungen verwenden zu können.

Ein wesentliches Problem stellte die Temperaturfestigkeit der verwendeten O-Ringe dar. Im Standardfall wurden O-Ringe aus Polytetrafluorethylen-(PTFE)-Kunststoff verwendet. Da sich der Reaktor und der Reaktorofen in der Hot-Box befinden, sind die

Metall-Quarzglas-Verbindungen mit dem O-Ring in einer Umgebung mit einer Dauertemperatur von 160-200°C.

Bei dieser erhöhten Temperatur neigte der PTFE O-Ring, vor allem im Verbindungsteil mit dem durchgeführten Thermoelement, zur strukturellen Desintegration.

Nach verschiedenen Versuchen konnte ein O-Ring aus Perfluorkautschuk-(FFKM)-Kunststoff gefunden werden, der eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit als PTFE hat. Weiters wurde das Thermoelement von unten in den Reaktor geführt und ein Strahlungsschild an der oberen Durchführung des Reaktors in den Ofen angebracht. Dadurch konnte die Temperatur in den metallenen Reaktorendstücken auch bei Reaktortemperaturen von 900°C in einem Bereich unter 220°C gehalten werden. Mit dem Umbau und dem Einsatz der höherwertigen O-Ringe wird nun eine brauchbare Standzeit der O-Ringe von einigen Monaten Versuchsbetrieb erzielt.

5.2 Analytik

Die Zielsetzung der Analytik bestand darin, eine solide Massenbilanz um den Reformier ziehen zu können und damit etwaige Vorkommnisse des katalytischen Prozesses qualitativ und quantitativ detektieren zu können.

Eine vollständige Bilanz, siehe Abbildung 79, ist sehr wünschenswert, da damit eine Aussage über die Kohlenstoffbilanz zwischen Eintritts- und Austrittsstrom gemacht werden kann und damit die Ablagerung von festem Kohlenstoff während dem Versuch erkannt werden kann.

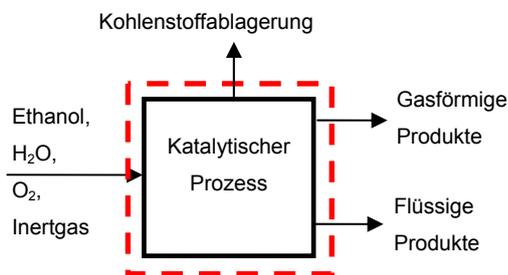


Abbildung 79: Bilanzraum des Ethanolreformierungsprozesses

Die wesentlichen gasförmigen und flüssigen Edukte und Produkte der Ethanolreformierung wurden anhand der Literaturdaten von Chladek et al. [166], welche eine GC-Methode zur vollständigen Analyse der Ethanolreformierungsprodukte ermittelt haben, abgeschätzt. Im Wesentlichen kann man mit den in Tabelle 19 gegebenen Komponenten rechnen:

Tabelle 19: Erwartete Komponenten im Ethanolreformierungsprozess

Komponente	Formel	Bereich
Stickstoff	N ₂	0 – 100%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	0 – 80%
Wasser	H ₂ O	0 – 80%
Sauerstoff	O ₂	0 – 30%
Wasserstoff	H ₂	0 – 100%
Kohlenmonoxid	CO	0 – 30%
Kohlendioxid	CO ₂	0 – 30%
Methan	CH ₄	0 – 30%
Ethen	C ₂ H ₄	0 – 30%
Ethan	C ₂ H ₆	0 – 3%
Ethin	C ₂ H ₂	0 – 1%
Propen	C ₃ H ₆	0 – 0,5%
Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	0 – 50%
Essigsäure	CH ₃ COOH	0 – 5%
Aceton	CH ₃ COCH ₃	0 – 5%

5.2.1 Analytikschema 1

Zu Beginn der Arbeit stand nur ein Mikrogaschromatograph zur Bestimmung der gasförmigen Bestandteile der Reformierung zur Verfügung.

Die Idee bestand darin, einerseits die flüssigen Produkte auszukondensieren und die Kondensatmasse mit einer Waage zu messen und die Zusammensetzung des Kondensats mittels eines verfügbaren Headspace-Chromatographen zu ermitteln. Andererseits sollte das gasförmige Produktgas mit dem Mikrogaschromatographen (Mikro-GC) auf seine Zusammensetzung hin analysiert werden.

Die Massenbilanz kann daraus, wie folgend erläutert, ermittelt werden:

Eduktstrom:

Über die HPLC-Pumpe wird ein definierter Massenstrom des Ethanol-Wassergemisches dosiert und verdampft und mit einem über einen thermischen Massendurchflussregler mit einem bekannten N₂-Inertgasstrom gemischt.

Produktstrom:

Der Flüssigkeitsanteil des Produktstroms wird auskondensiert und seine Massenzunahme über die Waage verfolgt.

Der Gasanteil des Produktstroms wird mittels des Mikrogaschromatographs analysiert. Infolge der Kenntnis des Inertgasmolenbruchs im gasförmigen Produktstrom und des zugegebenen Inertgasstrom können die Volumsströme der anderen gasförmigen Produktgase bestimmt werden, siehe Gl. 74.

$$\dot{V}_{Gas, tr, Aus} = \frac{\dot{V}_{N_2, Ein}}{y_{N_2, Aus}} \quad \text{Gl. 74}$$

$\dot{V}_{Gas, tr, Aus}$... Produktgas nach Kondensator

$\dot{V}_{N_2, Ein}$... N₂-Inertgasstrom im Edukt

$y_{N_2, Aus}$... N₂-Konzentration im Produktgas nach dem Kondensator

Problempunkte:

Neben einer aufwendigen Vorgehensweise zur vollständigen Leerung des Kondensatabscheiders und der Kondensatleitung (Ausblasen) zu Beginn und am

Ende der Probenahme, erfordert die Wägung der Kondensatmenge einen relativ hohen Massenstrom an Kondensat im katalytischen Prozess oder sehr lange Probenahmezeiten, um auch unter fast vollständigen Umsatz eine relevante Probenmenge zu erreichen.

Problematischer ist jedoch die Komponente Acetaldehyd. Sie stellt bei der Dehydrierung von Ethanol das Hauptprodukt dar und ist daher oft in hohen Konzentrationen vorhanden. Acetaldehyd hat einen Siedepunkt von 20°C. Das bedeutet, dass im Kondensator der Versuchsanlage ($T_{\text{Kond}} = 0-5^\circ\text{C}$) Acetaldehyd nicht vollständig auskondensiert werden kann. Dies konnte als zusätzlicher Peak im Mikro-Gaschromatograph erkannt werden.

Nachteilhaft in diesem Analytikschema sind die erforderlichen händischen Probeflaschenwechsel und die unterschiedliche Zeitskala der Messungen. Die gasförmigen Bestandteile werden alle 3 Minuten quantifiziert und die flüssigen Bestandteile werden als kumulative Messung über eine Versuchszeit von 1-3h ermittelt, wobei eine Verdampfung vor allem leichtflüchtiger Komponenten aus der Probeflasche nur schwer zu vermeiden ist.

5.2.2 Analytikschema 2

Die Verfügbarkeit eines Massenspektrometers (MS) ermöglichte die Verbesserung der Prozessanalytik. Die ungünstige Hardwarekonfiguration des Massenspektrometers ließ allerdings keine vollständige quantitative Analytik des Prozesses allein über das MS zu, siehe Kapitel 6.2.4.

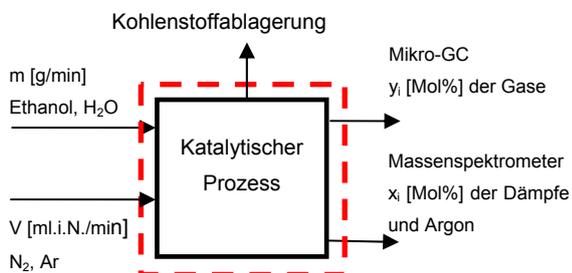


Abbildung 80: Analytikschema 2

Eduktstrom:

Über die HPLC-Pumpe wird ein definierter Massenstrom des Ethanol-Wassergemisches dosiert und verdampft und mit einem, über einen thermischen

Massendurchflussregler dosierten, N_2 - und Ar-Inertgasstrom gemischt.

Produktstrom:

Der Flüssigkeitsanteil des Produktstroms wird auskondensiert und der Gasanteil des Produktstroms wird mittels des Mikrogaschromatograph analysiert. Infolge der Kenntnis des Inertgasmolbruches im gasförmigen Produktstrom und des zugegebenen Inertgasstrom an N_2 können die Volumsströme der anderen gasförmigen Produktgase bestimmt werden.

Das Massenspektrometer zieht seine Probe kontinuierlich aus dem feuchten Produktgas. Durch die Zugabe eines zweiten Inertgasstroms aus Argon können die flüssigen Komponenten quantitativ gemessen werden. Ethanol und Wasser wurden vor und nach jedem Versuch anhand des am Reaktor im Bypass vorbeigeleiteten Eduktstroms kalibriert. Die Kalibrierfaktoren für die anderen flüssigen Komponenten wurden in einem mehrwöchigen Intervall neu kalibriert.

$$\dot{V}_{\text{Liq},\text{Aus}} = \dot{V}_{\text{Ar},\text{Ein}} \cdot \frac{x_{\text{Liq},\text{Aus}}}{x_{\text{Ar},\text{Aus}}} \quad \text{Gl. 75}$$

$\dot{V}_{\text{Liq},\text{Aus}}$... Strom der Flüssigkeit I im Produktgas [ml i.N. /min]

$x_{\text{Liq},\text{Aus}}$... Konzentration der Flüssigkeit I im Produktgas [mol%]

$x_{\text{Ar},\text{Aus}}$... Ar-Konzentration im Produktgas nach dem Kondensator [mol%]

Die Messungen mit dem Mikro-GC erfolgen alle 3 Minuten und die Messungen mit dem Massenspektrometer erfolgen alle 10 Sekunden. Die Ergebnisse der MS-Messung wurden in der Auswertung über den Zeitstempel in Bezug zu den Mikro-GC-Ergebnissen gebracht und anschließend wurden die Daten aus dem Massenspektrometer und dem Mikro-GC miteinander in einem Datensatz eingepflegt.

Der Fehler der Messungen mittels dieses Schemas liegt bei $\sim \pm 2-5\%$ relativ vom Messwert in Volumsprozent.

Die meisten der in dieser Arbeit publizierten Ergebnisse wurden mittels dieses Analytikschemas ermittelt.

5.2.3 Mikrogaschromatograph

Im Labor konnte auf einen Mikrogaschromatographen des Typs 3000 der Fa. Agilent zurückgegriffen werden.

5.2.3.1 Funktionsweise der Gaschromatographie

Das Prinzip eines Gaschromatographen ist in Abbildung 81 dargestellt.

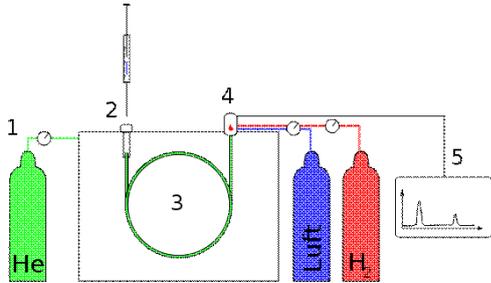


Abbildung 81: Prinzip eines Gaschromatographens: (1)... Trägergasversorgung, (2) ... Injektor zur Aufgabe der Probe, (3) ... Trennsäule im GC-Ofen, (4) ... Detektor (hier ein Flammenionisationsdetektor mit Brenngases H₂ und Luft), (5) ... Signalauswertung

Die Trennsäule (3) befindet sich in einem Ofen und kann eine gepackte Säule (größerer Durchmesser, Festbett aus chromatographischen Material) oder einer Kapillarsäule (kleine Durchmesser, Wand mit chromatographischem Material beschichtet) sein. Diese Säule wird von einem Trägergas durchströmt. Die Probe wird entweder händisch oder über eine automatisch gesteuerte Probenschleife in den Trägergasstrom injiziert. Bei Durchströmung der Trennsäule interagieren die Bestandteile des zu trennenden Gemisches unterschiedlich mit der Trennsäule und es kommt daher zur Auftrennung des Gemisches in seine Bestandteile, Abbildung 82. Diese Verteilung führt zu einem zeitlich versetzten Passieren (Retentionszeit) des Detektors. Aus der Retentionszeit lässt sich auf die Spezies schließen und aus der Peakfläche auf die Menge schließen.

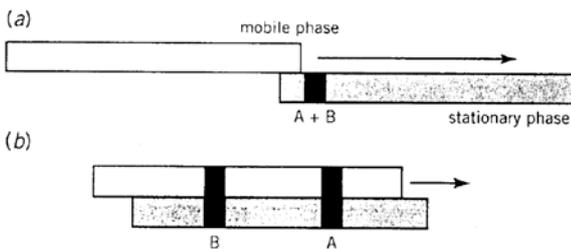


Abbildung 82: Gemischtrennung in der Gaschromatographie

5.2.3.2 Trägergasauswahl

Die verschiedenen Trägergase haben einen starken Einfluss auf die Trennung und Sensitivität der GC-Analyse.

Die Trennleistung einer Säule bei Verwendung eines Trägergases lässt sich mit dem Konzept einer idealen Trennstufe erklären:

Auf jedem theoretischen Boden stellt sich ein Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase ein. Die Anzahl der theoretischen Böden N ergibt sich zu:

$$N = \frac{L}{H} \quad \text{Gl. 76}$$

N ... Zahl der theoretischen Böden

H ... Höhe der theoretischen Böden

L ... Länge der Trennsäule

Die Höhe der theoretischen Böden für eine spezifische Trennsäule wird vom Trägergastyp und Trägergasfluss wesentlich mitbestimmt. Die Einflüsse lassen sich im sog. van-Deemter Diagramm [167] darstellen.

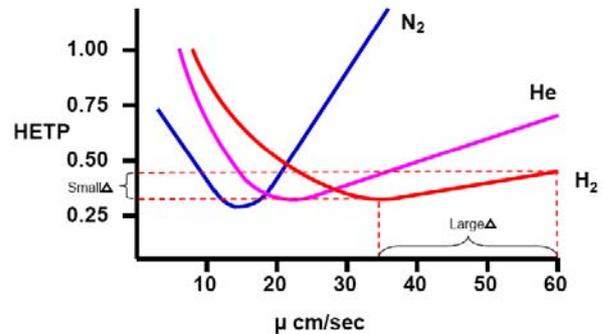


Abbildung 83: van Deemter Diagramm für unterschiedliche Trägergase.

Darin ist die Höhe eines theoretischen Bodens in Abhängigkeit des Trägergasflusses (Geschwindigkeit u der mobilen Phase dargestellt). Die Kurve hat ein Minimum und daraus kann man den Trägergasfluss für die optimale Trennleistung der Säule ermitteln. Helium ist ein weit verwendetes Trägergas, welches für generelle GC-Analysen verwendet wird.

H₂ hat eine etwas bessere Sensitivität als Helium und kann für schnelle Analysen (Abbildung 83, hohe Trägergasgeschwindigkeiten und geringe Veränderung

der Trennleistung bei Veränderung der Trägergasgeschwindigkeit) verwendet werden.

Bei der Verwendung von Helium zur Wasserstoffanalytik kommt es infolge einer Anomalie der Wärmeleitfähigkeit einer Helium-Wasserstoffmischung zu einer Peakumkehrung im Chromatogramm, siehe Abbildung 84. Bei kleinen Wasserstoffgehalten bekommt man einen positiven Peak. Bei Steigerung des Wasserstoffgehalts kommt es zu einer teilweisen Peakumkehrung. Bei noch stärkerer Erhöhung des Wasserstoffgehalts kommt es zu einer vollständigen Peakumkehrung. Für die Auswertung des Chromatogramms wird die Peakfläche integriert und mit einer abgelegten Kalibrierkurve verglichen.

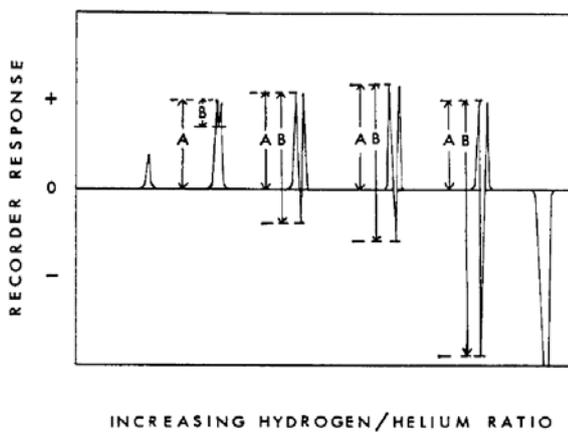


Abbildung 84: Abhängigkeit des WLD-Signals vom Wasserstoff-Helium Verhältnis [168]

Die teilweise umgekehrten Peaks mit positiven und negativen Peakflächen konnten mit der vorhandenen Chromatographie-Software Agilent Cerity-NDS (Vers. 1.3) nicht ausgewertet werden. Deshalb wurde vom bestehenden Helium als Trägergas auf Argon gewechselt.

N₂ und Argon werden oft für eine H₂-Analytik verwendet, wobei Argon eine höhere H₂-Sensitivität besitzt [169]. Ein Nachteil bei der Verwendung von Argon ist die starke Reduktion der Sensitivität anderer Komponenten. Während ein Kalibriergas mit 500 ppm Kohlenmonoxid mit Helium einen schön aufgelösten Peak ergab, konnte mit Argon als Trägergas kein Peak für 500 ppm erzielt werden.

Diese Sensitivitätsreduktion musste leider in Kauf genommen werden, um mit der vorhandenen Ausrüstung eine Analyse aller gasförmigen Bestandteile

zu ermöglichen. Für die Messungen der Aktivität und Selektivität von Katalysatoren stellt dies aber keine Einschränkung dar, da CO ein wesentliches Nebenprodukt der Reformierungsreaktion ist, mit Konzentrationen im Prozentbereich.

5.2.3.3 Erstellung der GC-Methode

Der Mikrogaschromatograph besteht aus folgenden beiden Einheiten:

- GC-Einheit 1: Molekularsieb-Säule mit Plot-U Vorsäule zur Detektion von H₂, O₂, N₂, CH₄, CO mit Argon als Trägergas
- GC-Einheit 2: Plot-U Säule zur Detektion von CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ und höheren Kohlenwasserstoffen mit Helium als Trägergas

Die Methodenentwicklung bestand in der Ermittlung der Retentionszeiten der einzelnen Gase auf den verschiedenen Säulen ohne Verwendung der Rückspüloption auf Säule 1. Die Rückspüloption dient zu Schutze der Molekularsiebsäule, auf dessen Material Wasser und CO₂ bevorzugt adsorbieren und die Trennleistung der Säule reduzieren.

Nach dem Auffinden und Zuordnung der unterschiedlichen Gase wurde die der Trägergasdurchfluss über den Trägergasdruck variiert und die Säulentemperatur variiert.

Das Ziel war die Erreichung einer möglichst kurzen Analysedauer unter Erhaltung von gut aufgelösten und integrierbaren Peaks über den gesamten Konzentrationsbereich.

Tabelle 20: Gase und Konzentrationsbereich der MikroGC-Kalibrierung

Gas	Konzentration
Methan	0 – 100%
Wasserstoff	0 – 100%
Stickstoff	0 – 100%
Sauerstoff	0 – 100%
Kohlenmonoxid	0 – 100%
Kohlendioxid	0 – 100%
Ethan	0 – 0,05%
Ethylen	0 – 20 %
Acetylen	0 – 0,05%

5.2.4 Massenspektrometer

Für die Arbeiten stand ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Netzsch (Typ: Aeolos) zur Verfügung. Das Massenspektrometer ist eigentlich zur Produktanalyse im Abgas einer thermogravimetrischen Apparatur ausgelegt. Es sollte laut Netzsch-Support auch für die Produktanalyse der Ethanolreformierung verwendbar sein. In der Anwendung zeigte sich jedoch, dass einige Modifikationen gemacht werden mussten, um das Massenspektrometer, abgesehen von der geplanten vollständigen Produktanalyse, überhaupt nutzen zu können.

5.2.4.1 Funktionsweise

Das Prinzip eines Massenspektrometers wurde von J.J. Thomson [170] 1913 erstmals beschrieben. In einem Massenspektrometer werden die Moleküle einer zu analysierenden Probe in eine Ionenquelle eingeführt, wo sie unter Vakuum mit Elektronen der Ionenquelle bombardiert werden. Dabei wird das Molekül zuerst in ein positiv geladenes Ion übergeführt und anschließend in kleinere Fragmente zerbrochen, deren Auftreten wiederum charakteristisch für jedes der Probemoleküle ist. Infolge des geringen Drucks in der Kammer ist die Rekombinationszeit der Ionen sehr lange. Die Ionen werden danach durch eine Reihe negativ geladener Elektroden beschleunigt und fokussiert. Es gibt drei übliche Arten von Massenspektrometern:

- Magnetische Massenfilter
- Time-of-Flight Massenfilter
- Quadrupol Massenfilter

Alle drei Arten sortieren den Strom an Ionen entsprechend der Massenzahl (Massen-zu-Ladungsverhältnis m/z).

Ein magnetisches Massenspektrometer vergleicht den Ablenkradius eines Ions in einem Magnetfeld mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis des Ions.

Ein Time-of-Flight Massenspektrometer misst die Zeit des Fluges eines Ions von einem Startpunkt bis zu einem Kollektor.

Ein Quadrupol-Massenspektrometer separiert die Ionen in einem elektrischen Quadrupolfeld, die Flugtrajektorien der Ionen werden durch ihr Masse-

Ladungsverhältnis und den Parametern des elektrischen Feldes bestimmt und bei gegebenem Feldparameter können nur bestimmte Ionen den Detektor erreichen.

Unabhängig vom verwendeten Massenfilter kann, aus dem Kenntnis des Fragmentierungsmusters der einzelnen Probemoleküle, das Massenspektrum in Auftreten und Konzentration der unterschiedlichen Spezies ausgewertet werden.

Exemplarisch ist in Abbildung 15 das Massenspektrum des Trägergases Argon dargestellt. Neben Argon ($m/z = 20$ und 40) ist im Massenspektrum ein Stickstoffuntergrundsignal bei $m/z = 14$ und 28 zu sehen.

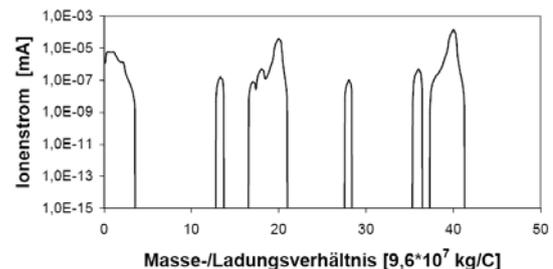


Abbildung 85: Massespektrum des Argon-Trägergasstroms

5.2.4.2 Ionenquelle

In der Ionenquelle treffen Niedrigenergieelektronen, die von einem heißen Wolframfilament emittiert werden, auf die Moleküle der Probe und diese werden dabei zu Ionen mit einer oder mehreren Ladungen. Allerdings wird nur ein geringer Teil der Probemoleküle, rund 0,01 – 0,1 %, dabei ionisiert. Der Hauptteil der Probemoleküle bleibt unberührt und wird von der Turbomolekularpumpe abgepumpt. Die Zahl der Ionen und ihr Typ hängen von der Energie der Elektronen ab, welche vom Filament emittiert werden. Die Zahl der Ionen steigt stark mit der Elektronenenergie und erreicht bei 50 – 150 eV ihr Maximum. Höhere Elektronenenergien bilden Ionen mit höherer Ladungszahl.

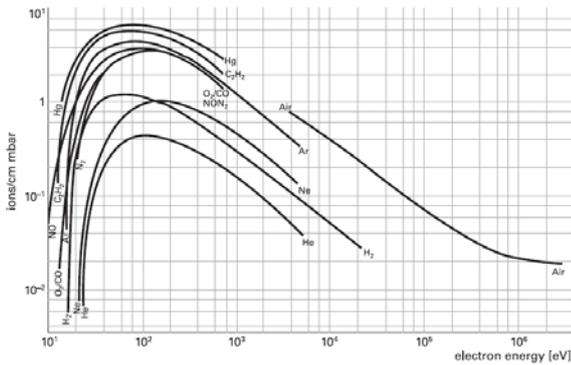


Abbildung 86: Anzahl der erzeugten Ionen als Funktion der Elektronenenergie der Ionenquelle (Quelle: [171])

Die Anzahl der von der Ionenquelle erzeugten Ionen als Funktion der Elektronenenergie ist in Abbildung 86 dargestellt.

Bei der Ionisierung von Molekülen wird mit zunehmender Komplexität die Zahl der möglichen Ionenarten sehr schnell größer. Neben einfach und mehrfach geladenen Molekülionen treten zusätzlich Bruchstückionen auf. In Tabelle 21 ist ein Beispiel zur Entstehung von Ionen bei der Elektronenstoßionisation gegeben.

Tabelle 21: Ionisationsmuster der Elektronenstoßionisation

$ABC + e^- \rightarrow$	$ABC^+ + 2e^-$
	$ABC^{2+} + 3e^-$
	$AB^+ + C + 2e^-$
	$BC^+ + A + 2e^-$
	$A^+ + BC + 2e^-$
	$C^+ + AB + 2e^-$
	$B^+ + A + C + 2e^-$

Neben diesen Arten können auch noch Rekombinationsionen, z. B. AC^+ , gebildet werden. Das Auftreten und die relative Häufigkeit der einzelnen Ionenarten sind charakteristisch für eine bestimmte Molekülart und dienen als wichtiges Hilfsmittel zur Identifikation des Moleküls und somit zur qualitativen Gasanalyse.

Bei einer gewählten Ionisationsenergie der Ionenquelle ergibt sich für entsprechende Moleküle ein Fragmentierungsmuster, welches charakteristisch für dieses Molekül ist. In Abbildung 87 ist das Fragmentierungsmuster von CO_2 dargestellt.

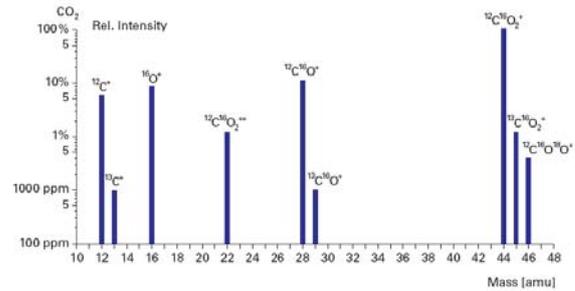


Abbildung 87: Fragmentierungsmuster, Bruchstückionen von CO_2 bei 70eV Ionisierungsenergie

Bei einer komplexen zu analysierenden Gasmischung kommt es zu einer Überlappung von den Fragmenten gleicher Massen-Ladungszahl unterschiedlicher Moleküle und eine quantitative Analyse ist nur unter sehr hohen Aufwand möglich.

5.2.4.3 Quadrupol-Massenfilter

Der Quadrupol-Massenfilter, siehe Abbildung 88, trennt die von der Ionenquelle erzeugten Ionen entsprechend ihrer Massenzahl.

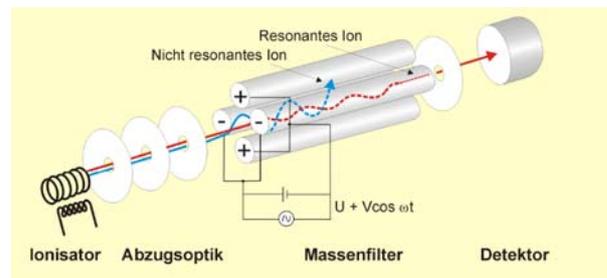


Abbildung 88: Quadrupol-Massenspektrometer

Der Quadrupol-Massenfilter besteht grundsätzlich aus vier parallelen Stäben, welche symmetrisch um die Ionenquelle angeordnet sind. Ein hochfrequentes elektrisches Feld bringt die Ionen bei deren Durchlauf durch das Quadrupol zum Oszillieren. Die Bewegung der Ionen im Quadrupolfeld wird durch die Mathieu-Differentialgleichungen beschrieben und deren Lösungen können in zwei Gruppen geteilt werden. Lösungen der ersten Gruppe haben begrenzte Amplituden und sind daher stabil. Lösungen der zweiten Gruppe haben mit der Zeit wachsende Amplituden und sind daher instabil. Das bedeutet, dass einige Ionen den Filter passieren können und andere Ionen hingegen infolge der steigenden Amplitude mit den Stäben kollidieren und abgepumpt werden. Das ganze Massenspektrum kann durch Änderung der Spannung zwischen den Elektroden abgefahren

werden, da ein spezieller Spannungswert nur Ionen mit einer bestimmten Massenzahl den Filter passieren lässt.

5.2.4.4 Detektor

5.2.4.4.1 Faraday-Detektor

Der Faraday-Detektor ist traditionell der am häufigsten eingesetzte Detektor in der Prozess-Massenspektrometrie. Er beinhaltet einen kleinen Metallbecher und wird deswegen auch als „Faraday-Cup“ bezeichnet. Treffen positive Ionen auf diese Detektoroberfläche, bewirkt das einen Elektronenfluss in den Detektor, der die positive Ladung ausgleicht. Die Elektronenbewegung wird als Stromfluss erfasst. Er liegt üblicherweise im Bereich von 10^{-14} bis 10^{-9} A. Aufgrund des geringen Stroms, ist eine hohe Verstärkung des Signals notwendig. Die Zeitkonstante des Verstärkers liegt im Bereich von 0,1 sec. Das führt dazu, dass der Faraday-Empfänger ein relativ langsamer Detektor ist. Stromstärken unterhalb von 10^{-14} A bereiten Schwierigkeiten. Das beschränkt die Empfindlichkeit der Messung. Bei Verwendung eines Faraday-Detektors liegt die Nachweisgrenze bei ungefähr 10 ppm [172].

5.2.4.4.2 Sekundärelektronenvervielfacher

Zahlreichen Detektoren liegt das Prinzip der Elektronen-Vervielfachung zugrunde. Ionen treffen auf eine metallische Oberfläche und schlagen dort Elektronen heraus. In einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) werden diese Elektronen zu einer gegenüberliegenden Dynode beschleunigt, die ein positiveres Potential aufweist. Der Detektor enthält meist mehr als 10 hintereinandergeschaltete Dynoden. Jedes Elektron schlägt aus der nachgeschalteten Dynode 3-10 Elektronen heraus. Dadurch wird eine Signalverstärkung bis zu 10^6 erreicht. Ein SEV ist ein schneller Detektor und kann Veränderungen im Bereich von 10^{-9} sec erfassen. Der SEV ist nicht so stabil wie ein Faraday-Empfänger. Mit der Zeit altern die Dynoden durch die hochenergetischen Elektroneneinschläge. Der sukzessive Abbau der elektronenemittierenden Oberfläche führt zu einer Drift der Kalibrierung [172].

5.2.4.5 Turbomolekularpumpe

Das Vakuum im Massenspektrometer wird durch eine Turbomolekularpumpe erzeugt. Eine

Turbomolekularpumpe besteht aus einer Anordnung von mehreren statischen, spitzwinkligen Schaufelrädern, in welche die ebenfalls spitzwinkligen aber beweglichen Räder des Rotors ähnlich wie bei einer Turbine eingreifen. Durch die hohe Rotationsgeschwindigkeit liegt die Geschwindigkeit der Rotorblätter ungefähr in der Größenordnung der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Die Pumpwirkung beruht darauf, dass den Atomen und Teilchen ein zusätzlicher Impuls aus dem System Stator-Rotorscheibe hinaus zugeführt wird. Es hängt von der Atomsorte ab, ob dieser zusätzliche Impuls zum Verlassen des Rezipienten ausreicht. Kleine Atome haben bei selber Temperatur eine höhere Geschwindigkeit als schwere Atome. Durch diese höhere Geschwindigkeit kann von der Pumpe nur ein kleinerer Impuls übertragen werden. Deswegen ist das Kompressionsvermögen für Wasserstoff bei allen Molekularpumpen am schlechtesten und somit deutlich schlechter als für normale Luftmoleküle wie O_2 oder H_2O .



Abbildung 89: Turbomolekularpumpe (Quelle: Wikipedia)

5.2.4.6 Probeneinlass-Systeme

Die Hauptanforderung an das Probeneinlasssystem ist die schnelle, entmischungsfreie Zuführung der Probe in das Vakuumsystem des Massenspektrometers. Die Probe wird aus dem Prozess mit Drücken über 1bar entnommen und muß, unter einer Druckminderung auf 10^{-5} mbar, dem Vakuum im Analysator zugeführt werden.

Grundsätzlich kann man diese Aufgabe mit einem Einstufendruckreduktionssystem mit einem Kapillareinlass, siehe Abbildung 90, oder mit einem Zweistufendruckreduktionssystem mit einem

Kapillareinlass, differentiell gepumpten Zwischenvakuum und einer Einlassblende ins Hauptvakuum lösen, siehe Abbildung 91.

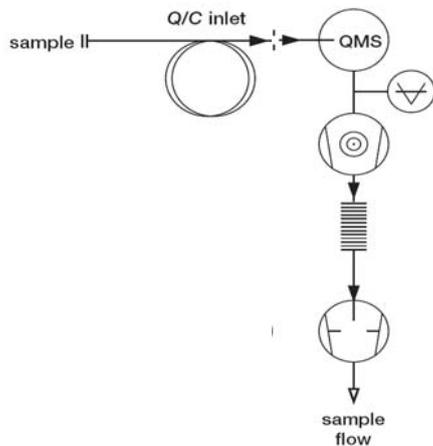


Abbildung 90: Einstufendruckreduktionssystem mit Kapillareinlass

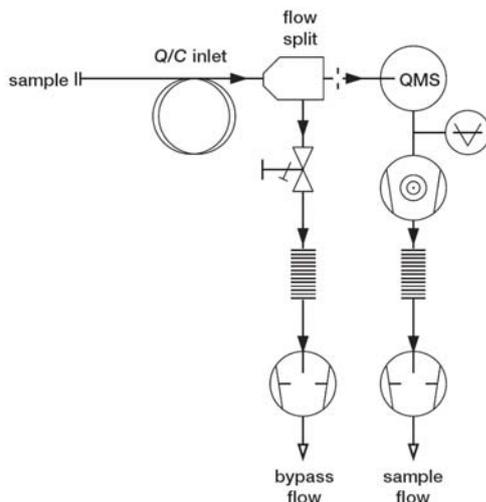


Abbildung 91: Differentiell gepumptes zweistufiges Einlasssystem

Der Vorteil des zweistufigen Einlasssystems ist die wesentlich höhere Durchflussrate der Probe durch die Kapillare. Damit können sehr schnelle Änderungen in der Gasprobe erfasst werden. Der Druck im abgepumpten Flow-Splitter ist noch im Bereich von 10^0 bis 10^1 mbar und kann daher mit einem einfachen Drucksensor gemessen werden. Der Druck im Flow-Splitter kann durch ein gesteuertes Ventil zur Bypass-Pumpe auch bei Druckschwankungen im Prozess konstant gehalten werden. Das Vakuum im Analysator kann ohne Responseverzögerungen (Zeit eines Teilchens vom Probe-Einlass bis zur Detektion) auf rund 10^{-6} mbar gebracht werden. Nach Götz [173] kann

man ab einem Vakuum von 4×10^{-6} mbar davon ausgehen, dass die Teilchenwahrscheinlichkeit so gering ist, dass es im Detektor zu keinem Aufprall von Molekülfragmenten untereinander kommen kann und es daher zu keiner ungewollten Rekombination von Fragmenten kommt und damit ein sehr lineares Signalverhalten des Massenspektrometers erzielt werden kann.

Das Aeolos-Einlasssystem hingegen ist ein einstufiges Einlasssystem. Durch den Durchmesser der Kapillare und die Länge, sowie die Temperatur kann man den Strömungswiderstand verändern. Der Nachteil ist, dass das System stark auf Druckschwankungen im Prozess reagiert und das zum Erzielen von einem Vakuum von 10^{-6} mbar sehr hohe Verzögerungen entstehen, da der Fluss durch die Kapillare sehr klein ist.

5.2.4.7 Modifikationen am Massenspektrometer

5.2.4.7.1 Akkumulation von Wasserstoff im Vakuum
Während der Arbeiten zur Kalibrierung des Massenspektrometers wurde eine wesentliche Drift der Ionenströme festgestellt. Am stärksten davon betroffen war die Massenzahl $m/z = 2$, welche die Wasserstoffkonzentration darstellt. Nach einiger Recherche konnte die Vorvakuumpumpe des Aeolos-Massenspektrometers als Fehlerquelle identifiziert werden. Im Lieferzustand des Aeolos-Systems ist als Vorvakuumpumpe eine simple Membranpumpe installiert. Diese Pumpen schaffen ein Vakuum von $10^0 - 10^{-1}$ mbar. Dieses Vorvakuum am Ausgang der Turbomolekularpumpe reicht nicht aus, um die leichten Gase, H_2 und He , effizient vom Auslass der Turbomolekularpumpe zu entfernen. Es kommt daher zu einer Akkumulation von H_2 im Vakuum und damit zu einer relativ starken Drift des Ionenstromsignals für Wasserstoff über die Analysezeit. Dieser Effekt eines geringen Vorvakuums auf die Akkumulation von Wasserstoff im Hauptvakuum des Analysators wurde auch von Ottens et al. [174] beschrieben.

Abhilfe schaffte der Einbau einer Drehschieberpumpe anstelle der Membranpumpe als Vorvakuumpumpe. Drehschieberpumpen schaffen ein Vakuum von bis zu 10^{-3} mbar. Nach Einbau konnte der H_2 -Drift wesentlich gesenkt werden, um das Massenspektrometer für

kurzzeitige Analysen (z.B. Temperaturprogrammierte Reduktionen) zu verwenden.

Für Langzeitanalysen besteht immer noch ein zu großer H₂-Drift, welcher nur durch zwischenzeitliches Kalibrieren in den Griff zu bekommen ist. Abhilfe könnte ein zweistufiges Einlaßsystem bringen, da dadurch die, dem Vakuum zugeführte, Wasserstoffmenge nochmals gesenkt werden kann.

5.2.4.7.2 Deaktivierung des SEV (Sekundärelektronenvervielfachers)

In der Kalibrierungsphase des Massenspektrometers konnte zwar direkt nach der Kalibrierung eine Messung unter geringen Abweichungen ($\pm 2\%$ rel. Fehler in den Konzentrationen) durchgeführt werden, doch bereits nach ein paar Tagen konnte mit dieser Kalibration keine vernünftige Messung mehr durchgeführt werden (teilweise $\pm 10\text{-}50\%$ rel. Fehler in den Konzentrationen).

Eine starke Verbesserung konnte durch die Deaktivierung des SEV erreicht werden. Dadurch wurde zwar eine Einbuße an Signalstärke und damit Empfindlichkeit in Kauf genommen, allerdings konnte die Stabilität des Ionenstromsignals wesentlich verbessert werden und damit eine stabile Kalibrierung vorgenommen werden. Dieser Effekt liegt in der Natur des SEV. Der SEV hat eine sehr hohe variable Signalverstärkung vom $10^3\text{-}10^6$. Diese Verstärkung wird aber auch wesentlich vom Vakuumdruck, Massen-Ladungsverhältnis der Ionen, Zustand der emittierenden Oberflächen beeinflusst. Änderungen des Restgasspektrum im Vakuum, des Druck des Vakuums und anhaftender Teilchen an den Oberflächen beeinflussen daher den Verstärkungsfaktor des SEV und daher bedarf es einer laufenden Kalibrierung, siehe Blessing et al. [175]. Infolge des vorhandenen suboptimalen Einlasssystems können einigermaßen konstante Bedingungen in der Vakuumkammer nicht garantiert werden und sehr wahrscheinlich liegt darin der Grund für den schlechten Betrieb mit dem SEV.

Der einfache Faraday-Detektor hat eine Signalverstärkung von 1 (empfangene Ionen = Ausgangssignal) und ist daher sehr stabil, solange der Detektor nicht verschmutzt ist.

Die Verwendung des Faraday-Detektors ohne SEV ermöglichte die Intervalle zwischen den Kalibrierungen

wesentlich zu verlängern und damit das Massenspektrometer für die quantitative Messung von zumindest einigen Komponenten zu verwenden.

5.2.4.8 Kalibrierung des Massenspektrometers

Hauptnachteile bei der Verwendung der Massenspektrometrie zur Analyse von Produktgemischen sind die geringe Langzeitstabilität der Signale sowie die Tatsache, dass ein Signal im Massenspektrum von verschiedenen Spezies belegt werden kann. Massenspektrometer gelten als wenig langzeitstabile Detektoren. Die Quantifizierung von Produktgemischen mit Quadrupolmassenspektrometern gilt als möglich, wenn Fehler in der Quantifizierung von etwa 10-20 % akzeptiert werden können [176].

Ursachen für diesen großen Fehler können chemischer Natur, wie nicht identifizierte Ionen im Spektrum, oder nicht stabile elektrische Potentiale des Quadrupolmassenfilters sein. Letzteres führt zu einer sog. „Drift“ der Signale. Weiterhin sorgen die Kontaminierung der Ionenquelle und der Analysatoreinheit für eine zunehmend schlechtere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse im Langzeitbetrieb. Die Erfahrung im Umgang mit dem Massenspektrometer (Netzsch Aeolos) hat gezeigt, dass eine allgemeine Drift, die alle Signale gleichmäßig beeinflusst, von einer zufälligen Drift überlagert ist, in der alle Signale statistisch verteilt driften.

Die zufällige Drift konnte durch die Deaktivierung des Sekundärelektronenvervielfachers stark reduziert werden.

Zur Umgehung der Problematik der „allgemeinen Drift“ wurde das Argonträgergas als externer Standard verwendet.

In Abbildung 92 ist die allgemeine Drift des Massenspektrometers dargestellt. Die Signale sind als Verhältnisse zum Ionenstrom $I(t_0)$ zum Beginn der Messung dargestellt.

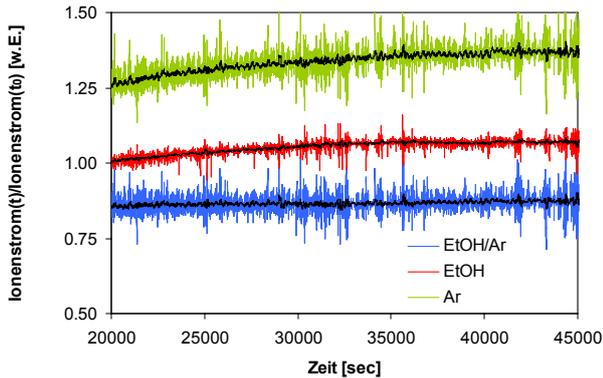


Abbildung 92: Allgemeine Drift der Ionenströme für EtOH und Argon und die Verwendung von Argon als externer Standard für die EtOH-Messung (Argon wurde als $I_{Ar}(t)/I_{Ar}(t_0) \cdot 0.8$ zu besserer Übersichtlichkeit dargestellt.)

Man sieht, dass der Absolutwert der einzelnen Ionenströme einer starken allgemeinen Drift über die Zeit unterworfen ist, der die Verwendung der Absolutwerte einzelner Ionenströme zur Quantifizierung unmöglich macht. Die allgemeine Drift erfasst die einzelnen Ionenströme gleichmäßig (vergleiche Ionenstromverhältnisse für EtOH und Ar in Abbildung 92), sodass durch die Zugabe von Argon eine externe Standardisierung erfolgen kann (vergleiche das Verhältnis des Ionenstroms EtOH/Ar in Abbildung 92).

Mehrfach-Ionen-Detektion:

Zur Überprüfung der Fragmentierung der Einzelsubstanzen wird ein gesamtes Massenspektrum aufgenommen, wie es in Abbildung 85 für den Argon-Trägergasstrom dargestellt ist. Wenn alle Signale im Gesamtspektrum zugeordnet werden können, ist es ausreichend sich auf die Messung charakteristischer Signale zu beschränken. Dadurch wird ein Gewinn an Empfindlichkeit und Messzeit erreicht. Dieses Vorgehen wird Mehrfach-Ionen-Detektion (MID) genannt. Zur Analyse wurden bevorzugt Signale gewählt, die nur von einer bestimmten Spezies belegt werden. Neben Molekülfragmenten sind auch Isotopomere und deren Fragmente zu berücksichtigen.

Tabelle 22 zeigt die wichtigsten Fragmente, die aufgrund der Angaben des Herstellers des Massenspektrometers zu erwarten sind [177].

Ursprünglich wurde eine zeitgleiche Quantifizierung aller erwarteten Reaktionsprodukte der Ethanolreformierung versucht, siehe Tabelle 19 in Kapitel 5.2.

In Abbildung 93 ist die Belegung einzelner Masse/Ladungszahlen bei Reaktionsprodukten der Ethanolreformierung gegeben. Eine Farbe repräsentiert Fragmente, die von einer bestimmten Stoffkomponente stammen. Die relativen Intensitäten der Signale werden dabei durch Prozentwerte angegeben und sind nur innerhalb einer Stoffkomponente zu vergleichen. Wie in der Massenspektrometrie üblich, wird dabei das höchste Signal mit dem Wert 100 % gekennzeichnet.

Für die Quantifizierung gibt es im besten Falle für jede Spezies eine Masse/Ladungszahl, welche nur Signale von Fragmenten einer Spezies aufweist. Betrachtet man die Abbildung 93 oder Tabelle 22, so sieht man, dass dies nicht für alle beteiligten Spezies der Fall ist.

Der wichtigste Aspekt ist das Auftreten eines von anderen Fragmenten nicht überlagerten Signal des Argon-Trägergases auf der Massen/Ladungszahl $m/z = 40$. Dadurch können die anderen Fragmente relativ auf das Argon-Signal bezogen werden und ein Großteil des Massenspektrometerdrifts eliminiert werden.

Ein Problem gibt es bei der Quantifizierung von CO im Produktspektrum. CO hat nur ein sehr starkes Fragment auf der Massen/Ladungszahl $m/z = 28$, auf welchem es aber durch eine Vielzahl anderer Fragmente überlagert wird.

Die Quantifizierung von Stickstoff und Kohlenmonoxid bei deren gleichzeitigem Auftreten ist sehr schwierig und es müssen auch signalschwächere Fragmente im unteren Massen/Ladungsbereich zur Unterscheidung inkludiert werden. Die bei der Ethanolreformierung auftretenden C1- und C2-Kohlenwasserstoffe fragmentieren sehr stark in diesem unteren Massen/Ladungsbereich und verhindern somit eine erfolgreiche Quantifizierung von Kohlenmonoxid und Stickstoff.

Tabelle 22: Fragmentierungsmuster der in der Ethanol-Reformierung vorkommenden Spezies (stärkstes Fragment entspricht 100%, die anderen Fragmente sind aus das stärkste Fragment bezogen, AcAl...Acetaldehyd, EtOH...Ethanol, AcAc...Essigsäure)

m/z	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Ar	AcAl	EtOH	AcAc	Aceton
2	100													
12					4.5	6	2.4	2.1						
13						0.1	7.7	3.5						
14			7.2		0.6		15.6	6.3	3.4					
15							85.8		4.6					14
16		1.1		11.4	0.9	8.5	100							
17		23					1.2							
18		100								0.068		5.5		
19		0.1								0.013		2.3		
20		0.3								20				
22						1.2								
24								3.7			1.6			
25								11.7	4.2		4.8			
26								62.3	23		9.1	8.3		5.8
27								64.8	33.3		4.5	23.9		8
28			100		100	11.4	100	100		2.7	6.9	5.6		
29			0.8		1.1	0.1	2.2	21.7		100	23.4	15.6	4.3	
30					0.2			26.2		1.1	6			
31								0.6			100	4.5		
32				100							1.4			
40										100				
41											3.9		4.5	2.1
42											9.2	2.9	14.5	7
43											26.7	7.6	100	100
44						100					45.7		4.9	2.4
45						1.3					0.5	34.4	93.6	
46						0.4						16.5	1.45	
47												0.5		
58														27.1
59														1.1
60													57.7	

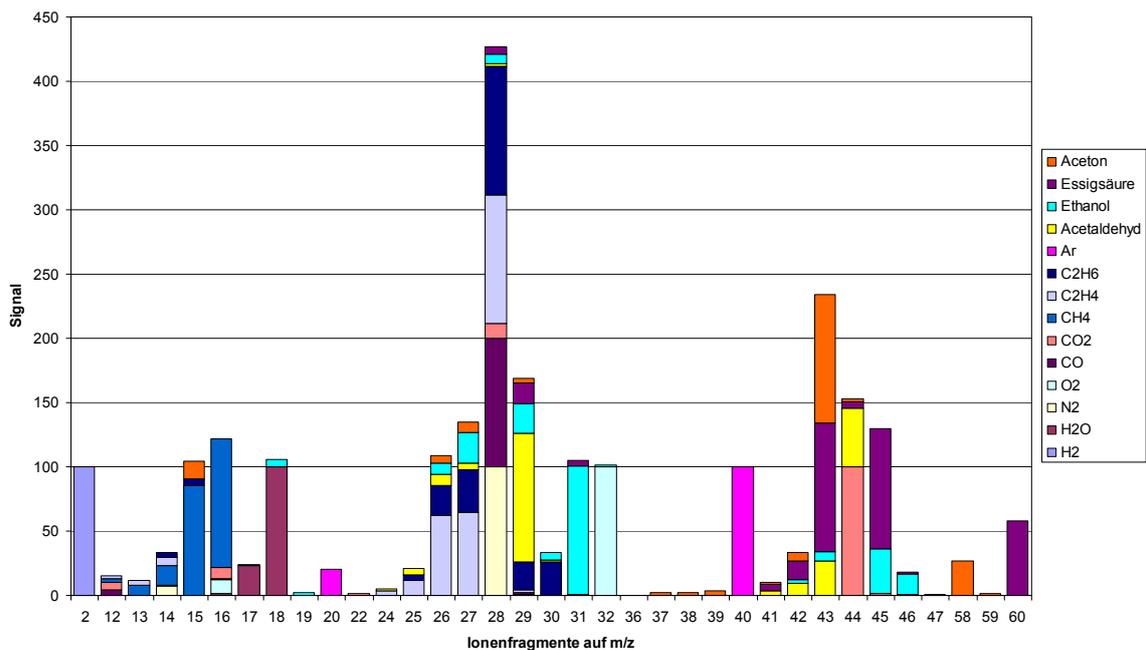


Abbildung 93: Fragmentbelegung einzelner Massen/Ladungszahlen in der Ethanolreformierung

Nach einer Vielzahl von Tests wurde klar, dass das Ziel, vollständige Analyse der Ethanolreformierungsprodukte, in einem Massenspektrometer nicht umsetzbar ist. Im besten Fall wäre dies nur unter einer sehr hohen Inertgasverdünnung möglich, jedoch ist damit die zeitgleiche Quantifizierung niederprozentiger Nebenprodukte nicht in ausreichender Genauigkeit möglich.

Quantifizierung:

Das Massenspektrometer wurde aus den obig beschriebenen Gründen nur zur Analyse der flüssigen Bestandteile (Wasser, Ethanol, Acetaldehyd, Aceton und Essigsäure) verwendet.

Die zu Quantifizierung herangezogenen Massen/Ladungszahlen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Zur Quantifizierung der Flüssigkeiten benutzte Messsignale

Komponente	Masse/Ladungszahl (m/z)
Argon	40
Wasser	18
Ethanol	31
Aceton	60
Essigsäure	58
Acetaldehyd	43 (Beeinflussung durch Ethanol, Essigsäure und Aceton)

Die Quantifizierung der einzelnen Komponenten lässt sich bis auf Acetaldehyd auf eine Massen/Ladungszahl zurückführen. Für Acetaldehyd wurde m/z = 43 anstelle des stärksten Signales auf m/z = 29 zur Auswertung herangezogen, da das Signal m/z = 29 auch einen Signalanteil vom Kohlenmonoxid und Stickstoff hat und diese entsprechend dem katalytischen Prozess variabel sind. Stickstoff muss zur Berechnung der molaren Flüsse der gasförmigen Komponenten als zweites Trägergas bei den Experimenten verwendet werden, siehe Kapitel 5.2.2.

Zur Quantifizierung einer Komponente in einer Produktgasmischung ist ein proportionales Verhältnis zwischen der Substanzmenge im Ionenstrom und der Signalintensität nötig. Wird die Konzentration der zu analysierenden Komponente zu klein, können die Signale im statistischen Rauschen nicht mehr gefunden werden. Werden die Konzentrationen der zu detektierenden Komponente zu groß, tritt ein

Sättigungseffekt ein und die Signalintensitäten wachsen nicht mehr proportional zu den Konzentrationen. Diese Effekte werden in Abbildung 94 [178] illustriert.

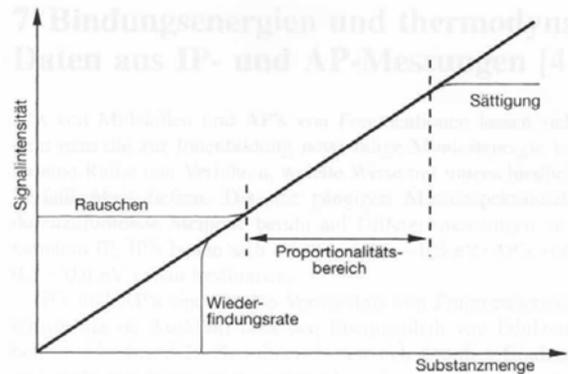


Abbildung 94: Konzentrationsbereich, in dem Quantifizierung mittels Massenspektrometrie möglich ist

Vor Durchführung eines Experiments ist daher zu prüfen, ob oben skizzierter Proportionalitätsbereich bei den verwendeten Betriebsparametern der Versuchsanlage gewährleistet ist. In Abbildung 95 ist exemplarisch die Kalibrierkurve der Schlüsselkomponente Ethanol dargestellt

Bei den zu den Experimenten erstellten Kalibrierkurven wurden Konzentrationsverhältnisse der zu detektierenden Komponenten zum Trägergas aufgetragen. Die Argonkonzentration wird dabei durch die Einstellung der Massendurchflussregler bestimmt. Aufgrund der geringen Langzeitstabilität wurde jedes Experiment zu vorliegender Arbeit von einer Kalibrierung begleitet. Exemplarisch ist in Abbildung 95 eine Kalibriergerade für die Schlüsselkomponente Ethanol dargestellt.

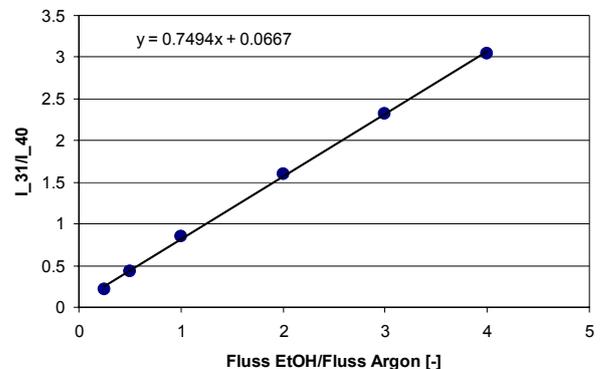


Abbildung 95: Kalibrierkurve für die Schlüsselkomponente Ethanol

5.3 Verwendete Methoden zur Charakterisierung von Katalysatoren

5.3.1 Temperaturprogrammierte Reaktionen (TPR)

In der heterogenen Katalyse wird eine Vielzahl von temperaturprogrammierter Methoden eingesetzt, um heterogene Katalysatoren zu charakterisieren [179]:

- Temperaturprogrammierte Reduktion/Oxidation, zur Bestimmung der Redoxeeigenschaften von Oberflächen, Reduktionseigenschaften von Katalysatoren und Oxidation von Kohlenstoffablagerungen
- Temperaturprogrammierte Adsorption und Desorption, zur Messungen der Säure/Base-Eigenschaften der Oberflächen und zur Ermittlung des Dispersionsgrades der katalytisch aktiven Komponente.
- Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen, zur Abklärung des Reaktionsmechanismus an der Katalysatoroberfläche.

Die Methode der temperaturprogrammierten Reaktionen wird prinzipiell an einer kleinen Menge an Katalysator (~10-30mg) durchgeführt, welcher entweder von einem reaktiven Gasgemisch ($V = 0-100\text{ml i.N/min}$) durchströmt wird (Temperaturprogrammierte Reduktion/Oxidation) oder von einem Trägergas durchströmt wird, welchem über eine Probeschleife ein Reagenz zudosiert wird (Temperaturprogrammierte Adsorption und Desorption).

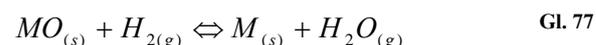
Meistens wird die temperaturprogrammierte Reaktion in eigenen Apparat, mit einem kleinen Festbettreaktor mit einer konvektiven Beheizung im Bereich von 100-1100°C, Gasdosierung und Gasanalytik durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte allerdings leider auf keine spezielle TPR-Apparatur zurückgegriffen werden. Der Katalysatorzustand konnte zwar für Temperaturprogrammierte Reduktionen und Oxidationen benutzt werden. Tiefgehende Analysen, welche die Untersuchung von interessanten Eigenschaften, z.B. Reaktionsmechanismen und

Katalysator dispersion, erlauben würden, konnten mit dem Katalysatorprüfstand infolge der relativ hohen Totvolumina bei den benötigten, geringen Gasströmungen leider nicht durchgeführt werden. Es wurden Probeversuche zur Ermittlung der Temperaturprogrammieren Oberflächenreaktionen durchgeführt, welche aber ohne einen wesentlichen apparativen Umbau keine brauchbaren Ergebnisse zeigten.

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR):

Die temperaturprogrammierte Reduktion erfolgt durch lineares Aufheizen der Probe in einem $\text{H}_2/\text{Inertgas}$ strom. Hurst et al. [180] legen in ihrem Übersichtsartikel die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen der Methode dar. Es läuft folgende Reaktion zwischen Feststoff und Gasphase ab:



Der Ausdruck der freien Enthalpie der Reaktion lautet folglich:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad \text{Gl. 78}$$

Die Triebkraft der Reduktion ist neben der steigenden Temperatur das Verhältnis der Wasserstoffpartialdrucks zum Verhältnis der Partialdrucks der Reaktionsprodukts Wasser. Es muss ausreichend Wasserstoff angeboten werden und gleichzeitig bei der Reduktion entstehendes Wasser schnell abtransportiert werden. Durch die Vielzahl der möglichen Einflüsse ist die parametrische Empfindlichkeit der Methode sehr hoch. Der Volumenstrom, die Wasserstoffkonzentration in der Gasphase, die Heizrampe und die eingesetzte Probemenge müssen aufeinander abgestimmt werden, um eine Beeinflussung der Temperatur der Reduktionsmaxima oder der Profilform zu vermeiden. Aus der Literatur sind zwei grundlegende Kriterien bekannt, die eine Überprüfung der experimentellen Bedingungen erlauben. Unter der Voraussetzung, dass keine extrinsischen Einflüsse, wie Stofftransportlimitierungen oder Dispersionseffekte auftreten, können damit aussagekräftige TPR-Profile erhalten werden:

Kriterium von Monti und Baiker [181]:

Es beruht auf Messungen zur temperaturprogrammierten Reduktion von NiO. Die Autoren definierten eine Kennzahl K , mit deren Hilfe die Wahl der experimentellen Parameter überprüft werden kann:

$$K = \frac{S_0}{V^* \cdot c_0} \quad \text{Gl. 79}$$

Hierbei ist S_0 die Menge an reduzierbarer Substanz in mol, V^* der Gesamtvolumenstrom in ml i.N./s und c_0 die anfängliche Wasserstoffkonzentration. Für Heizrampen β zwischen 6 und 18 K/min sollte K zwischen 55 und 140s betragen. Dies entspricht dann einem H_2 -Umsatz am Signalmaximum zwischen 10% und 66%. Damit ist gewährleistet, dass der H_2 -Verbrauch einerseits hoch genug ist, um detektierbar zu sein und andererseits aber eine ausreichend hoher H_2 -Partialdruck als Triebkraft der Reaktion erhalten bleibt. Bei K -Zahlen innerhalb dieses Fensters wird damit eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell erhaltenen und simulierten TPR-Profilen beobachtet. Als Ursache für Abweichungen bei zu hohen K -Zahlen werden von diesen Autoren Ungenauigkeiten bei der Temperaturmessung durch zu große Totzeiten und Dispersionseffekte genannt.

Kriterium von Malet und Caballero [182]:

Die Autoren stellten auf Basis von Messungen an CuO zusätzlich zu Monti und Baiker eine Beziehung auf:

$$P = \beta \cdot K \quad \text{Gl. 80}$$

Die Heizrampe β und die Größe K ist wie zuvor definiert. Die Parameter der TPR-Messung sollte so eingestellt werden, dass P , welcher die Dimension einer Temperatur hat, so klein wie möglich ist und unter allen Umständen kleiner als 20K ist. Dadurch kann laut Malet und Caballero die spektrale Auflösung maximiert und eine Verzerrung des TPR-Spektrums vermieden werden.

Die TPR-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit den folgenden Parametern durchgeführt, welche für einen 10wt% Co/CeO₂-Katalysator dargestellt sind. Beide Kriterien werden durch die Versuchsparameter erfüllt:

Tabelle 24: Parameter der TPR-Messungen

Reduzierbare Menge	S_0	327 μ mol (200mg Katalysator)
Volumenstrom	V^*	100 ml/min
H_2 -Molenbruch	y_{H_2}	5 vol%
Heizrampe	β	10 K/min
Parameter K Monti&Baiker	K	97,4
Parameter P Malet&Caballero	P	16,2

Die Detektion der zeitlichen Änderung der Wasserstoffkonzentration erfolgte über das Massenspektrometer. Eine quantitative Messung der Wasserstoffkonzentration ist mit dem Massenspektrometer, wie in Kapitel 5.2.4.7.1 erläutert, nicht möglich, da es zu einer starken Drift im Wasserstoffsignal kommt. Dadurch konnte leider kein Reduktionsgrad des Katalysators berechnet werden und die TPR-Analysen nur auf qualitativer Basis verglichen werden.

Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO):

Die temperaturprogrammierte Oxidation wurde im Wesentlichen für die Analyse der Kohlenstoffablagerungen am Katalysator eingesetzt. Die Gasanalytik wurde mit dem Massenspektrometer durchgeführt und konnte für die Komponenten O₂, Ar, CO₂ quantitativ erfolgen. Die Untersuchungen zeigten, dass in manchen Fällen die Temperaturstabilität nicht gewährleistet werden konnte. Das ist der Fall, wenn zuviel Kohlenstoff am Katalysator abgelagert wurde, sodass es im Falle eines Abbrands die Reaktionswärme nicht abtransportiert werden kann und es zu einem Zünden kommt. Der Reaktortemperaturkontroller nimmt regelungstechnisch sofort die Heizleistung zurück und kühlt den Katalysator ab. Dies kann unter sehr schlechten Umständen auch die Reaktion einfrieren und bei nachfolgender Erwärmung kommt es zur weiteren Reaktion des Kohlenstoffs. Durch die Unstetigkeit im Temperaturprofil erhält man nur ein sehr vages TPO-Spektrum, siehe Abbildung 96. Durch die Unkenntnis der absoluten Kohlenstoffmenge pro Katalysatormasse kann man in der Versuchsdurchführung keine fixen Parameter

vorgeben und man muss sich an die Versuchssparameter experimentell herantasten.

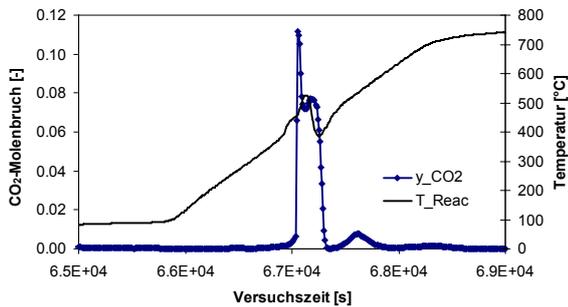


Abbildung 96: TPO-Spektrum einer Probe mit zuviel Kohlenstoff ($m_{\text{Kat}} = 200\text{mg}$, $V_{\text{Ar}} = 180\text{ ml/min}$, $V_{\text{O}_2} = 20\text{ ml/min}$, $\beta = 15\text{ K/min}$)

Die TPO-Messungen waren eigentlich direkt nach der Versuchsdurchführung der Reformierungsversuche geplant, siehe Abbildung 97, um den experimentellen Aufwand für die Beschickung des Reaktors und Montage im Katalysatorprüfstand klein zu halten.

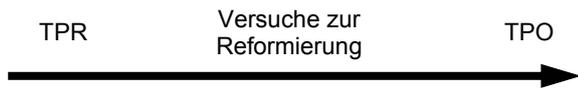


Abbildung 97: Geplanter Versuchsablauf

Der geplante Versuchsablauf wurde meistens ohne die abschließende TPO durchgeführt, da die Koksmenge stark variierte und daher die Parameter für die TPO nicht a priori festgelegt werden konnten.

Die Quantifizierung der Koksoxidation erfolgte daher mittels thermogravimetrischer Analyse. Einige TPO's wurden auf Basis von CO_2 durchgeführt, diese Oxidation ist wesentlich milder und die Wärmefreisetzung beeinflusst das Temperatursignal nicht.

5.3.2 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie misst den zeitlichen Verlauf der Gewichtsänderung einer Probe, welche von einer definierten Atmosphäre umströmt wird, während dem Ablauf eines vorgegebenen Temperaturprogramms. Die Probe kann entweder in Vakuum, Inertgas oder je nach Waagenausführung, in einer beliebigen reduzierenden oder oxidierenden Gasatmosphären untersucht werden. Abbildung 98 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines thermogravimetrischen Messsystems.

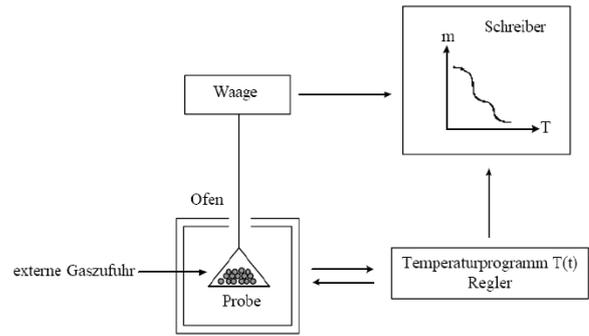


Abbildung 98: Prinzipieller Aufbau eines thermogravimetrischen Messsystems [183]

Die Ableitung des TG-Signals $dm(T)/dt$ gibt die differentielle thermogravimetrische Kurve (DTG). Diese gibt die zeitliche Änderung der Masse an und kann somit für die Bestimmung der maximalen Reaktionsraten verwendet werden. Ebenso können durch das DTG Signal schwer erkennbare, überlagerte Reaktionen unterschieden werden (Abbildung 99).

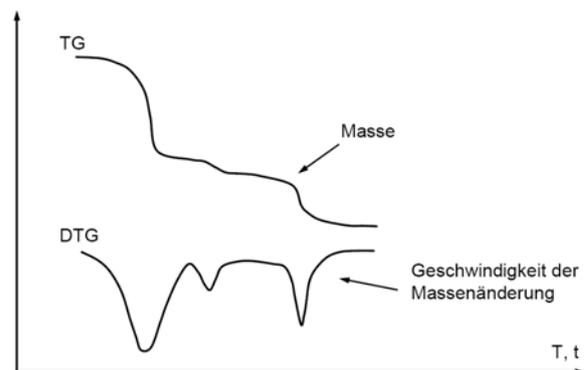


Abbildung 99: Ergebnis einer thermogravimetrischen Messung bestehend aus der TG-Kurve und deren erster Ableitung (DTG) [183]

Eine weitere Möglichkeit besteht in der gleichzeitigen Messung der Temperatur einer Referenzprobe, der sogenannten Differenzthermoanalyse. Durch die Messung des Temperaturunterschiedes zwischen der Probe und der Referenz erhält man eine Aussage über die Wärmeentstehung oder den Wärmeverbrauch einer Reaktion.

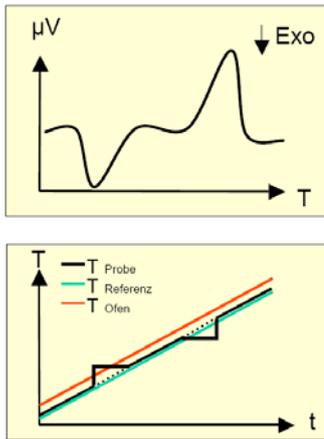


Abbildung 100: Schema der differentiellen Thermoanalyse.

Die Messungen wurden hauptsächlich zu Quantifizierung der Kohlenstoffablagerungen an Katalysatoren durchgeführt. Das verwendete System war eine Netzsch Jupiter STA 449 C. Genauere Details über die Thermoanalyse und das verwendete Gerät sind in der Dissertation von Thaler [184] zu finden.

5.3.3 BET-Oberflächenanalyse

Die BET-(Bruner-Emmet-Teller)-Oberflächenmessung ermittelt die Gesamtoberfläche eines Partikels (äußere, geometrische Oberfläche und innere Porenoberfläche) über die Auswertung einer Gasadsorptionsisotherme.

Prinzipiell können Gase an einer Feststoffoberfläche durch Physisorption und Chemisorption adsorbiert werden. Bei der Chemisorption wird das Gas in einer monomolekularen Schicht irreversibel an die Oberfläche gebunden und dieses Prinzip kann nicht zur Messung verwendet werden. Bei der Physisorption hingegen werden die Gasmoleküle aufgrund von schwachen Van-der-Waals-Kräften gebunden. Je nach Beschaffenheit der Oberfläche, z.B. Vorkommen von Poren, kommt es zur Anlagerung einer Monoschicht oder Multischichten.

Die Abhängigkeit der Menge der adsorbierten Gasmoleküle vom Druck bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Verschiedene mögliche Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 101 dargestellt (Definition der Poren siehe Tabelle 25).

Typ I: Die Isotherme (Langmuir-Isotherme) läuft asymptotisch in einen Grenzwert. Dieses Verhalten tritt oft bei reiner Mikroporosität und Chemisorption auf.

Typ II: Die Isotherme beschreibt die Adsorption an einer unporösen bzw. makroporösen Oberfläche und stellt die klassische Gasadsorptionsisotherme die nach der BET-Methode ausgewertet werden kann.

Typ III: Wie Typ II jedoch mit schwachen Adsorbat-Adsorbent-Wechselwirkungen.

Typ IV: Ähnlich dem Typ III mit dem Auftreten von Kapillarkondensation in Mesoporen und dadurch einer Hysterese beim Desorbieren, kann nach der BET-Methode ausgewertet werden.

Typ V: entspricht Typ VI mit schwachen Adsorbat-Adsorbent-Wechselwirkungen.

Typ VI: zeigt eine stufenweise Adsorption, z.B. N₂ auf Aktivkohle

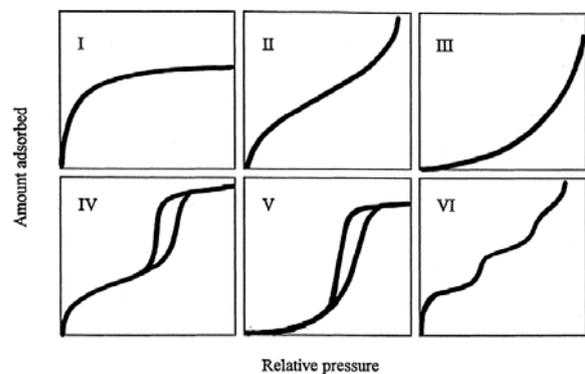


Abbildung 101: IUPAC Klassifikation von Gasisothermen [185]

Tabelle 25: Definition von Porenbezeichnungen	
	Porendurchmesser
Mikroporen	< 2 nm
Mesoporen	2 - 50 nm
Makroporen	> 50 nm

Die Theorie von Langmuir besagt, dass Gasmoleküle an aktiven Stellen in einem Feststoff in einer monomolekularen Schicht adsorbiert werden. Für die Langmuir-Isotherme gilt:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{p}{V_m C} \quad \text{Gl. 81}$$

- p... Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs
- V... adsorbiertes Gasvolumen pro Feststoffmasse
- V_m... Gasvolumen pro Feststoffmasse zur Bedeckung der Oberfläche mit einer Monoschicht
- C... Konstante

Die Gleichung gilt nur für die Typ I Isothermen und bei Übereinstimmung der experimentellen Daten mit einer Monoschichtadsorption ergibt sich bei dieser Auftragung p/V gegen p eine Gerade.

Isotherme des Typ II und Typ IV entsprechen der Anlagerung von Multischichten und Brunauer, Emmet und Teller (BET) [186] erweiterten die Langmuir-Isotherme zur in der Praxis anwendbaren BET-Gleichung.

$$\frac{p}{V \cdot (p - p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot p}{V_m \cdot C \cdot p_0} \quad \text{Gl. 82}$$

- p ... Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs
- p_0 ... Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs (hier: N_2 mit 767 Torr bei 77,4 K)
- V ... adsorbiertes Gasvolumen pro Feststoffmasse
- V_m ... Gasvolumen pro Feststoffmasse zur Bedeckung der Oberfläche mit einer Monoschicht
- C ... Konstante

Im Bereich von $0.05 < p/p_0 < 0.35$ ergibt sich bei Materialien des Typ II und IV ein Gerade die nach obiger Gleichung die Ermittlung der Gasvolumens einer Monoschicht V_m ermöglicht.

Die spezifische BET-Oberfläche S [m^2/g] ergibt sich dann aus dem Platzbedarf eines N_2 -Moleküls ($\sigma = 1.619 \cdot 10^{-19} m^2$), der Stoffmenge einer Monolage (V_m) und der Probenmasse (m):

$$S = \frac{\sigma \cdot N_A \cdot V_m}{M_V \cdot m} \quad \text{Gl. 83}$$

- N_A ... Avogadro-Konstante
- M_V ... Molvolumen des Adsorbats Gas bei Standardbedingungen.

Die Aufnahme der Gasadsorptionsisothermen erfolgte mit einer Autosorb-1 der Fa. Quantachrom am Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Universität Graz.

5.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Die Rasterelektronenmikroskopie verwendet einen Elektronenstrahl, welcher in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt –

gerastert – wird. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt werden zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt werden. Die mit einem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberflächen und weisen eine hohe Schärfentiefe auf. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt etwa bei ca. $10^6:1$.

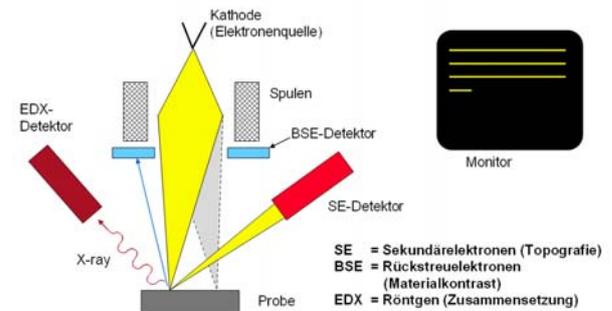


Abbildung 102: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [187]

In Abbildung 102 ist der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops schematisch dargestellt. Das Gerät besteht aus:

- Elektronenquelle
- Spulen zur Führung des Elektronenstrahls
- Detektoren
- verstellbarer Probenstisch
- Hochvakuumkammer

Als Elektronenquelle kommt eine Feldemissionskathode zum Einsatz. Diese besteht aus einer sehr feinen Wolframspitze als Kathode. Durch Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke von 1-50kV werden Elektronen emittiert und Richtung Probe beschleunigt. Als nächstes werden die Elektronen in einem elektromagnetischen Linsensystem auf einen Elektronenstrahl mit 3nm Durchmesser gebündelt. Dieser Elektronenstrahl wird danach durch ein Ablenspulensystem geführt und mittels diesem wird die zu vermessende Probe zeilenförmig abgerastert.

Die gesamte Apparatur befindet sich im Hochvakuum, damit es zu keiner Interferenz mit Luftmolekülen kommt. Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einem Probenstisch, welcher sich in mehrere Richtungen bewegen lässt (verschieben, rotieren und kippen). Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche werden energieschwache Sekundärelektronen frei. Im

Sekundärelektronendetektor (SE) werden diese optisch gebündelt und in ein elektronisches Signal umgewandelt, welches als Bild ausgegeben wird.

Neben den Sekundärelektronen werden beim Auftreffen des Elektronenstrahls einer Reihe anderer Signale von der Probe emittiert, welche zur Aufklärung der Probe herangezogen werden können, siehe Abbildung 103:

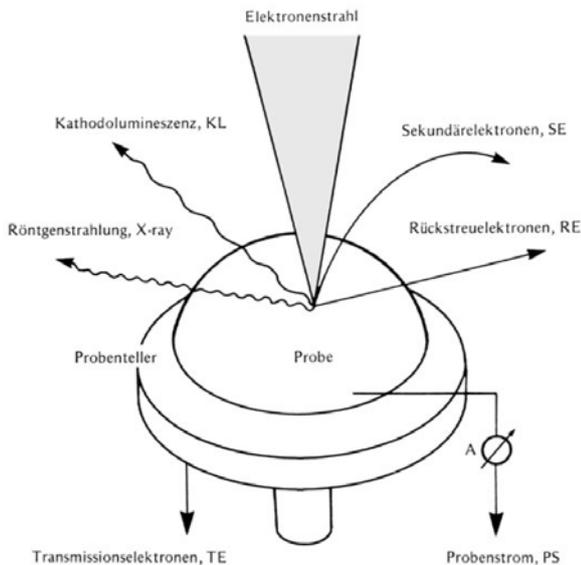


Abbildung 103: Probensignale bei der Rasterelektronenmikroskopie [188]

Sekundärelektronen (Topographiekontrast)

Als meistgenutzte Informationsquelle dienen die von den Elektronen des Strahls (Primärelektronen) in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts erzeugten Sekundärelektronen (SE). Sie haben eine Energie von einigen eV und aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen sie aus den obersten Nanometern der Oberfläche und bilden somit die Topografie des Objektes ab. Flächen, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen heller als Flächen, die vom Detektor abgewandt sind (Flächenneigungskontrast). Daneben gibt es weitere Kontrastmechanismen, wie Kantenkontrast, Aufladungskontrast, Abschattungskontrast, u.ä.. Das Bild vermittelt den Eindruck als würde man das Objekt von oben betrachten, während es aus der Richtung des Detektors beleuchtet wird. SE-Bilder haben eine sehr hohe Auflösung von einigen Nanometern, vorausgesetzt es kommt durch die Probenaufladung zu keiner Bewegung der Probenteilchen.

Rückstreuerelektronenkontrast: Ein weiteres häufig genutztes Abbildungsverfahren ist die Detektion von zurückgestreuten Elektronen (engl. Backscattered Electrons, BSE). Diese vom Objekt reflektierten Primärelektronen haben eine typische Energie von einigen keV. Die Intensität des Signals ist in erster Linie von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung, so dass entsprechende Bereiche hell erscheinen. Bereiche mit leichteren Elementen erscheinen hingegen dunkler. Das BSE-Bild wird daher auch als Materialkontrastbild bezeichnet und ermöglicht Rückschlüsse auf die chemische Natur des Objektmaterials bzw. der Verteilung verschiedener Materialien im Bild. Bei der Interpretation von Materialkontrastbildern ist außerdem zu beachten, dass die Topografie der Probe (Flächenneigung, Abschattung, Aufladung, ...) den Kontrast ebenfalls beeinflussen und Materialinhomogenitäten vortäuschen kann. Die Rückstreubilder haben infolge der höheren Aufladung nur eine geringe Auflösung von rund 1 µm.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS):

Die Charakterisierung der Elementzusammensetzung kleinster Probenbereiche kann über die charakteristische Röntgenstrahlung der Probe erfolgen. Diese entsteht, wenn ein Elektron des Elektronenstrahls im Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position schlägt. Diese Lücke wird sofort von einem energiereicheren Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Die dadurch entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und das Atom, also das Element. Mittels geeigneter Detektoren (Halbleiterdetektoren) können die Energien und deren Intensität, welche charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente ist, aufgenommen werden und so direkt auf das Element geschlossen werden. Die gängige Methode am REM ist die „Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse“ bei welcher die Energie des Röntgenquants ausgewertet wird und über Datenbanken den Elementen zugeordnet werden kann.

Die Arbeiten wurden am FELMI – Institut für Elektronenmikroskopie in Zusammenarbeit mit Hr. Ing. Hartmuth Schröttner auf einem JEOL JWS-7515

durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden die pulverförmige Proben mit einer dünnen Schicht Chrom bedampft, damit die Probe eine entsprechende Leitfähigkeit aufweist.

5.3.5 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Pulverdiffraktometrie (XRD – x-ray powder diffraction) wird zur primär zu Identifikation von kristallinen Material eingesetzt und kann einerseits in einer schneller Analyse die Phasezusammensetzungen ermitteln, als auch in einer tiefergehenden Analyse Informationen über die Atomabstände sowie Spannungen im Kristall ermitteln. In der Pulverdiffraktometrie wird das Material fein gemahlen und homogenisiert, um einen mittlere Zusammensetzung der Probe ermitteln zu können.

Der Aufbau des Pulverdiffraktometer ist in Abbildung 104 dargestellt und besteht aus:

- Kathodenröhre, welche Röntgenstrahlen emittiert
- Probenhalter, auf dem das Pulver flach und locker ausgebreitet ist
- Monochromator-Optik welche den Strahl monochromatisiert (gleiche Wellenlänge) und die Strahlen bündelt
- Kamera zur Detektion der gebeugten Röntgenstrahlen
- Aktuator zur Winkelverstellung entlang des Messkreises

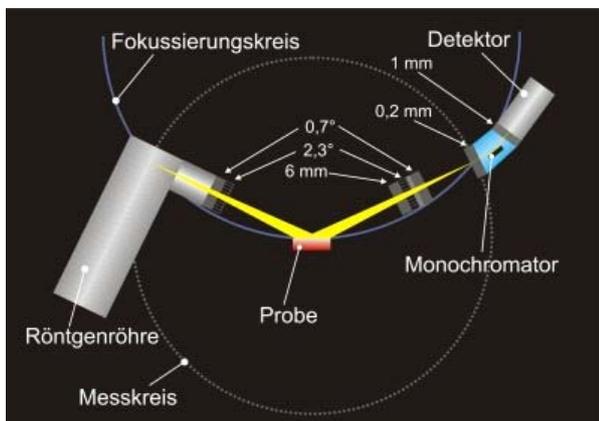


Abbildung 104: Schematische Aufbau eines Pulverdiffraktometer

Der monochromatische Primärstrahl wird unter verschiedenen Winkeln θ von 0 bis 90° auf die Probe

gerichtet und die Intensität des gebeugten Strahls mit der Kamera detektiert.

Die Röntgenstrahlung besteht aus einzelnen Wellen die miteinander interagieren können. Diese Interaktion wird Interferenz genannt.

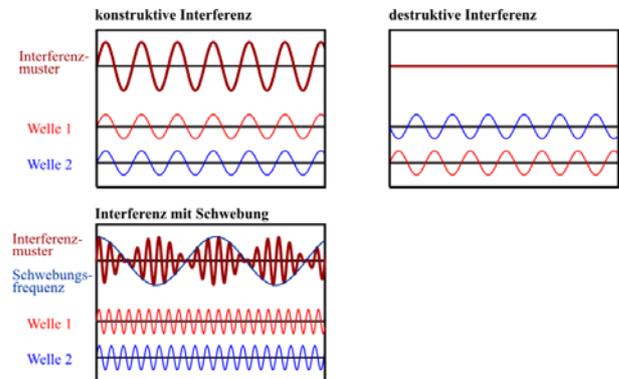


Abbildung 105: Interferenzerscheinungen

In Abbildung 105 ist ein Beispiel für die Interferenz dargestellt. Haben die Wellen eine Phasenverschiebung von einem Vielfachen der Wellenlänge $n\lambda$ so kommt es zu einer konstruktiven Interferenz mit einer gesamten Welle von höherer Amplitude. Sind die Wellen im Extremfall mit einem Vielfachen der halben Wellenlänge $n\lambda/2$ verschoben kommt es zur Auslöschung der Welle durch destruktive Interferenz.

Wird die Pulverprobe mit dem Röntgenstrahl bestrahlt so interagieren die Atome mit den Röntgenstrahlen. Durch die Röntgenstrahlung werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt und beginnen selbst Röntgenstrahlung in Form von kugelförmigen Wellen abzustrahlen (Beugung), siehe Abbildung 107. Die Wellen der einzelnen Elektronen summieren sich zu Wellen der zugehörigen Atome auf und wenn weiterhin die Abstände im Kristallgitter und die Wellenlänge der Röntgenstrahlung von ähnlicher Größenordnung sind, treten Interferenzmuster. Makroskopisch entsteht der Eindruck einer Reflexion der Röntgenstrahlung am Kristall.

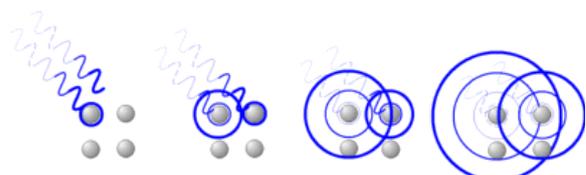


Abbildung 106: Schematische Darstellung der Beugung

Die monochromatische Röntgenstrahlung (blaue Linien Abbildung 107) entsprechenden Wellenzüge treffen auf parallele Gitterebenen, welche mit dem Lot den Winkel α einschließen. Der Komplementärwinkel θ heißt Braggwinkel. d ist der Gitterebenenabstand, die schwarzen Punkte sind Atome auf den Gitterebenen.

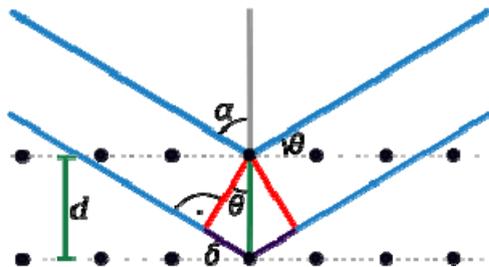


Abbildung 107: Schema zur Beugungsgeometrie

Der untere Wellenzug legt einen längeren Weg zurück als der obere Wellenzug. Dadurch wird die Phasenbeziehung zwischen dem oberen und unteren Strahl verschoben und entsprechend dieser Verschiebung kommt es zu Interferenzerscheinungen. Ist die Phasenverschiebung ein Vielfaches von der Wellenlänge $n\lambda$ so kommt es zur konstruktiven Interferenz und einer Verstärkung der Reflexion.

Bei nichtkristallinem Material kommt es durch die Vielzahl der Reflexionsebenen zu einer Auslöschung der eintreffenden Strahlen.

Daraus lässt sich das Bragg'sche Gesetz ableiten, welches den Atomabstand zum Reflexionswinkel in Beziehung setzt. Damit die Strahlen um eine Vielfaches der Wellenlänge verschoben sind muss $n\lambda \sim 2\delta$ gelten. Trigonometrisch gilt $\delta = d \cdot \sin\theta$ und damit ergibt sich das Bragg'sche Gesetz zu $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$.

Aus der Kenntnis der Wellenlänge und des Einstrahlwinkels lässt sich somit der Gitterabstand des Kristalls ermitteln.

Im Pulverdiffraktometer liegt durch die pulverförmige Probe eine Vielzahl von Kristallen in unterschiedlichster Orientierung statistisch vor. Wird dieses Pulver bestrahlt reflektieren nun alle möglichen Kristallebenen gleichzeitig und es ergibt sich ein ringförmiges Beugungsmuster, welches mit dem Bragg'schen Gesetz ausgewertet werden kann.

Damit bekommt man als Ergebnis ein sogenanntes Diffraktogramm, welches die Kristallstruktur darstellt.

Über Spektrenbibliothek lässt sich die Phasenzusammensetzung ermitteln, siehe Abbildung 108.

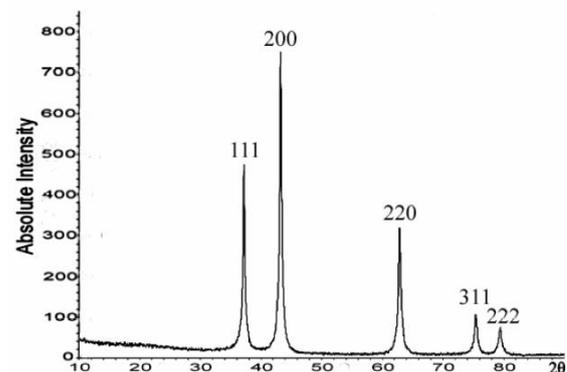


Abbildung 108: Pulverdiffraktogramm für NiO [189]

Damit lässt sich der kristalline Aufbau des Pulvers analysieren und Aussagen über das Vorliegen verschiedener Phasen als auch Mischkristalle feststellen.

Die Breite der einzelnen XRD-Peaks korreliert mit Kristalldurchmesser und kann daher zur Teilchengrößenbestimmung der Kristallite verwendet werden. Der Zusammenhang zwischen Peakbreite und Teilchengröße ist in der Scherrer-Gleichung angegeben.

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Gl. 84}$$

- τ ...Teilchengröße
- λ ...Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- β ...Peakbreite (Halbwertsbreite)
- θ ...Streuwinkel

Durch diese Methode können Kristallitgrößen von 10 Å bestimmt werden. Die Größe der kleinsten bestimmbar Kristallite hängt stark vom XRD – Gerät (Blenden) und vom Material selbst ab (absorbiert die Röntgenstrahlung). Für quantitative Analysen zur Bestimmung der absoluten Größe muss daher ein nicht unbeachtlicher Kalibrierungsaufwand betrieben werden. Qualitativ kann die Kristallitgröße bei Messungen am selben Pulverdiffraktometer aber einfach über die Halbwertsbreite des Peaks (FWHM Full-Width-Half-Maximum) abgeschätzt werden. Die Definition der Halbwertsbreite ist in Abbildung 109 dargestellt.

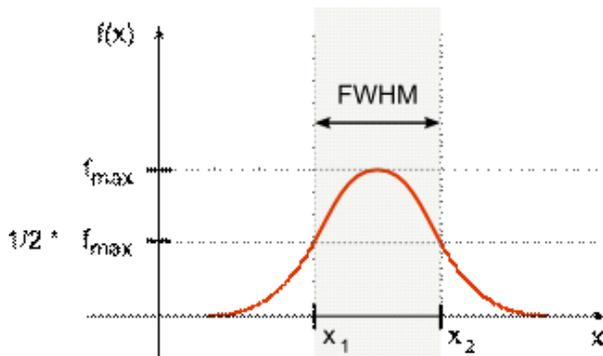


Abbildung 109: Erläuterung der Halbwertsbreite

Die erhaltene Kristallitgröße gibt allerdings nicht die Agglomeratgröße der Kristallite wieder, d.h. also dass Pulveragglomerate nicht gemessen werden können.

Die in dieser Arbeit enthaltenen XRD-Analysen wurden am FELMI – Institut für Elektronenmikroskopie in durchgeführt.

5.3.6 Raman-Analyse

Die Raman-Spektroskopie liefert ähnlich der Infrarot-Spektroskopie Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Die physikalischen Grundlagen und die Anregung der Probe sind jedoch unterschiedlich. Der Raman-Effekt entsteht durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und der Elektronenhülle der Moleküle und ist im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie praktisch unabhängig von der Wellenlänge der Erregerstrahlung.

Zur Anregung wird eine intensive monochromatische Laser-Strahlung auf die Probe gerichtet. Der größte Teil (99,99 %) des Laserlichtes durchstrahlt die Probe, ein sehr kleiner Anteil wird von der Substanz in alle Raumrichtungen gestreut (elastische Streuung der Lichtquanten an den Molekülen, sog. Rayleigh-Streuung, gleiche Frequenz wie der Laser). Ein noch viel geringerer Teil (ca. 10^{-6} %) wird dagegen unelastisch gestreut, die sog. Raman-Streuung enthält Information über die Probe. Verantwortlich dafür ist die Deformierbarkeit der Elektronenhülle (Polarisierbarkeit) des Moleküls während des Schwingungsvorgangs (periodische Verschiebung der Bindungselektronen im Molekül → Schwingung des Kerngerüsts).

Der Streuprozess kann wie folgt erklärt werden:

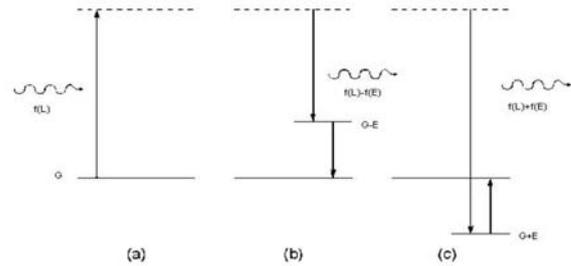


Abbildung 110: Erregung der Moleküle durch Photonen

(a) Die Probe im energetischen Grundzustand G wird durch die Photonen der Laserstrahlung $f(L)$ in einen energetisch angeregten Zustand gebracht (gestrichelte Linie).

(b) Die angeregte Probe emittiert Photonen und geht dabei in einen energetischen Endzustand (G-E) über. Liegt der Endzustand (G-E) exakt auf dem Ausgangszustand (G), so handelt es sich um einen elastischen Stoß eines Photons und es verändert sich der Energiezustand des Moleküls nicht. Auch die Frequenz der Streustrahlung verändert sich nicht zur Frequenz der Lichtquelle. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Neben der intensiven Rayleigh-Streuung gibt es auch noch eine die schwächere Streuung. Diese schwächere Streuung wird als Raman-Effekt bezeichnet und kann physikalisch als unelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefasst werden kann. Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung.

Liegt die Probe in einen Endzustand (G-E) der energetisch höher als der Ausgangszustand G so besitzt das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie (mechanischen Schwingungsanregung der Molekülgruppen). Das Streulicht ist dabei energieärmer geworden und weist damit eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet.

(c) Andererseits können thermisch angeregte Moleküle (G+E) zusätzlich Schwingungsenergie der Molekülgruppen an die Photonen abgeben werden $f(L)+f(E)$. Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichts ist dabei größer geworden und weist eine höhere Frequenz auf. Die beobachtbaren

Spektrallinien werden als so genannte Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Die Stokes- und Anti-Stokes-Streuung wird als Raman-Effekt bezeichnet.

Meistens wird dieser Frequenzunterschied in Wellenzahlen relativ zur Laserfrequenz, dem sog. Raman Shift (die Wellenzahl des Lasers wird dabei gleich null gesetzt), angegeben. Stokes- und Anti-Stokes Strahlung haben praktisch den gleichen Raman-Shift, nur mit umgekehrten Vorzeichen. Unterschiede der Intensität im Spektrum ergeben sich häufig durch die eingesetzten optischen Filter.

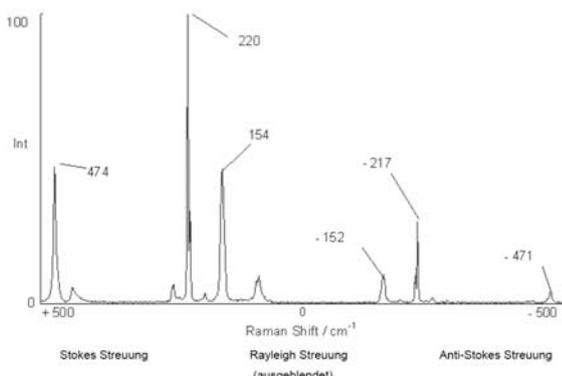


Abbildung 111: Raman-Spektrum von Schwefel

Bei Raumtemperatur sind die meisten Moleküle im Vibrationsgrundzustand und daher ist die Stokes-Streuung intensiver als die Anti-Stokes-Streuung.

Aus dem erhaltenen Raman-Spektrum lassen sich Rückschlüsse auf die untersuchte Substanz ziehen hinsichtlich Materialeigenschaften wie Kristallinität, Orientierung, Zusammensetzung, Verspannung, Temperatur, Dotierung, Relaxation usw. ziehen.

Der Aufbau eines Raman-Spektrometers besteht aus einem Laser, Probenhalter, Optik, Spektrometer und einer Software zur Datenaufzeichnung.

Die Anregung erfolgt bei der Raman-Spektroskopie über einen intensiven monochromatischen Laserstrahl. Da die Rayleigh Streuung wesentlich stärker als die Raman Streuung ist, wird diese durch optische Filter entfernt. Anschließend gelangt die gefilterte Strahlung in ein Spektrometer. Meistens wird ein Neodym-YAG Laser (Wellenlänge 1060 nm, Ausgangsleistung häufig unter 1 Watt) und ein Nahinfrarot-Fourier-Spektrometer (12500-4000cm⁻¹) verwendet.

Die in dieser Arbeit enthaltenen Raman-Analysen wurden am FELMI – Institut für Elektronenmikroskopie durchgeführt.

5.4 Katalytische Bezeichnungen

Dieses Kapitel erläutert die Definition verschiedener in der Katalyse gebräuchlicher Termini, welche in den weiteren Kapiteln verwendet werden:

Dispersion des katalytisch aktiven Materials:

Der Katalysator sollte mit einer sehr kleinen Kristallitgröße über das Trägermaterial verteilt sein, damit er eine hohe Aktivität aufweist. Bei gleicher Beladung (%Metall) erhält man mit kleineren Metallkristalliten eine bessere Dispersion des katalytischen Materials.

Die Dispersion γ des katalytischen Materials ist das Verhältnis der aktiven Metallatome an der Oberfläche N_S zur Anzahl der gesamten Metallatome N_T .

$$\gamma[\%] = \frac{N_S}{N_T} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 85}$$

Die Messung der aktiven Metallatome kann durch Chemiesorptionsmessungen erfolgen.

S/E (Steam to Ethanol ratio) – Dampf zu Ethanol-Verhältnis:

Molares Verhältnis des Dampf und Ethanolanteils im Eduktstrom.

O/E (Oxygen to Ethanol ratio) – Sauerstoff zu Ethanol-Verhältnis:

Molares Verhältnis des Sauerstoff und Ethanolanteils im Eduktstrom.

Raumgeschwindigkeit (GHSV, WHSV):

Im Chemiereaktorbau versteht man unter der Raumgeschwindigkeit das Verhältnis zwischen dem volumetrischen Fluß an Reaktanten und dem Reaktorvolumen oder Volumen des Katalysatorbetts. Die Raumgeschwindigkeit wird mit SV abgekürzt und ist umgekehrt proportional zur Verweilzeit τ in einem Reaktor

$$SV = \frac{\dot{V}}{V_{\text{Reaktor}}} = \frac{1}{\tau} \quad \text{Gl. 86}$$

\dot{V} ... volumetrischer Fluss

V_{Reaktor} ... Reaktorvolumen

Die Raumgeschwindigkeit ist ein wesentliches Mass, um die Aktivitäten von Katalysatoren vergleichen zu können. Folgende Varianten werden häufig verwendet:

Gas Hourly Space Velocity (GHSV):

ist im kommerziellen Reaktorbau traditionell verwendet, da die Katalysatoren häufig als Festbettssysteme zum Einsatz kommen. Die GHSV ist das Verhältnis des volumetrischen Eduktstroms zum Katalysatorvolumen bei Normbedingungen (25°C, 1atm)

$$GHSV[h^{-1}] = \frac{\dot{V}_{Edukte}}{V_{Katalysator}} \quad \text{Gl. 87}$$

Die Definition ist einfach für große Festbettreaktoren verwendbar, da die Porosität der Katalysatorpellets und der Katalysatorschüttung einfach messbar ist und das Reaktorvolumen ausserhalb des Festbetts (Zulauf und Ablauf) nur minimal zum Gesamtvolumen beitragen.

Im Fall von strukturierten Reaktoren, bei denen der Katalysator auf Monolithen oder Schäumen oder ähnlichem beschichtet ist, stellt sich die Frage auf welches Volumen man sich beziehen soll: Das Katalysatorvolumen oder das Reaktorvolumen. In der Literatur werden diesbezüglich oft keine Angaben gemacht, so dass ein Vergleich oft nicht möglich ist.

Weight Hourly Space Velocity (WHSV):

Die beste Definition kann in der WHSV gesehen werden, welche das Verhältnis des volumetrischen Flusses der Edukte zur Katalysatormasse $M_{Katalysator}$ bei Normbedingungen darstellt.

$$WHSV[Nl(g_{Kat} h)^{-1}] = \frac{\dot{V}_{Edukte}}{M_{Katalysator}} \quad \text{Gl. 88}$$

Der Wert der WHSV ist unabhängig von der Art, wie der Katalysator ins System eingebracht wurde und die WHSV ermöglicht den direkten Vergleich zweier Katalysatoren im selben Reaktor oder desselben Katalysators in zwei verschiedenen Reaktoren.

Umsatz (Turnover, Conversion):

Der Umsatz, im Englischen auch mit turnover bezeichnet, gibt die prozentuelle Umsetzung des frischen Edukts an und wird im Stromstrom des Ausgangsprodukt A in den Reaktor n_a^S und dem

Stoffstrom der Komponente A aus dem Reaktor n_a^E ausgedrückt.

$$C[\%] = \frac{n_a^S - n_a^E}{n_a^S} \times 100\% \quad \text{Gl. 89}$$

Selektivität (Selectivity):

Die Selektivität ist ein Maß für das Auftreten eines Produktes im Vergleich zu anderen Produkten. Die Definition ist entsprechend der benötigten Anwendung variierbar, z.B. im Falle der Ethanolreformierung kann man die Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte definieren.

$$S_i[\%] = \frac{n_i^E}{\sum n_i^E} \times 100\% \quad \text{Gl. 90}$$

Ausbeute (Yield):

Die Ausbeute bringt die Menge oder den Strom an Reaktionsprodukt n_i^E zur theoretisch möglichen Menge oder Produktstrom bei vollständigem Umsatz in Beziehung. SF ... ist der Stöchiometriefaktor, im Falle der Ethanolampreformierung gilt SF = 6

$$Y_i[\%] = \frac{n_i^E}{n_a^S \cdot SF} \times 100\% \quad \text{Gl. 91}$$

5.5 Voruntersuchungen zum Testen von Katalysatoren

Um die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Katalysatoren in Labortest zu vermessen und ihre Eigenschaften zu vergleichen sind bei der experimentellen Vorgehensweise einige Vorkehrungen zu treffen. Bei dieser Arbeit, wie allgemein üblich, wurden Festbettreaktoren für diese Aufgabe verwendet, die von der Reaktionsmischung durchströmt werden, siehe Abbildung 112.

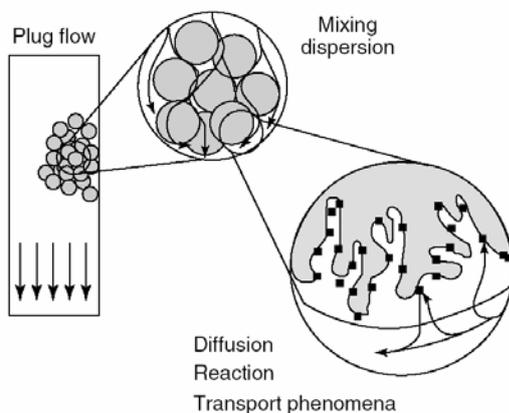


Abbildung 112: Transportphänomene in einem katalytischen Festbettreaktor auf verschiedenen Ebenen [190]

Auf der Ebene des Reaktors erscheint das Fluid in einer Front („Pfropfenströmung“) durch die Katalysatorschüttung zu strömen, aber auf der Ebene der Partikel kann es zu Vermischungseffekten („Dispersion“) kommen, welche die Reaktorleistung beeinflusst. Entlang der Strömung durch das Katalysatorbett werden die Reaktanten graduell umgesetzt. Die Reaktanten müssen dafür aus dem Bulk der Strömung durch eine stagnierende Schicht um die Partikel an die äußere Oberfläche wandern und darauffolgend durch das Porensystem an die aktive katalytische Stelle wandern, wo sie reagieren können. Die Produkte müssen auf dem umgekehrten Wege wieder in die Fluidströmung gelangen. Produzierte oder verbrauchte Reaktionswärme muss in entsprechendem Maße entfernt oder zur Verfügung gestellt werden, ansonsten kann es zur Bildung von unerwünschten Temperaturgradienten kommen.

Die Beschreibung dieser Phänomene ist der Gegenstand der katalytischen Reaktionstechnik, welche Katalyse, Reaktoranalyse und Transportphänomene

integriert mit dem Ziel experimentelle Daten zur Katalysatoraktivität, -stabilität, Kinetik und Reaktionsmechanismen aufzunehmen.

Um intrinsische Katalysatoreigenschaften (Reaktionskinetik und Selektivitäten) aus experimentellen Daten zu erhalten, welchen nicht durch obige Phänomene verschmiert sind, sollten folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Effektiver Kontakt zwischen Reaktanten und Katalysator
- Fehlen von Stoff- und Wärmetransportlimitationen innerhalb und außerhalb des Katalysatorpartikel
- Gute Beschreibung der Reaktoreigenschaften, mit definierter Verweilzeitverteilung unter isothermen Bedingungen (ideales System)

Ideale Reaktorssysteme sind der kontinuierliche Rührkessel (KRK) und der Pfropfenströmungsreaktor (PSR).

Als generelles Kriterium gilt [190], dass die Versuchsdurchführung zur Ermittlung von experimentellen katalytischen Daten unter Bedingungen betrieben wird, welche nicht mehr als 5% Abweichung von der Reaktionsrate im idealen Reaktor erlauben.

$$\frac{Rate_{Versuch}}{Rate_{Ideal}} = 1 \pm 0,05 \quad \text{Gl. 92}$$

Zur Sicherstellung dieses Kriteriums sind in der Literatur eingehende Untersuchungen gemacht worden [190, 191, 192] worin Kenngrößen abgeleitet wurden.

Katalysatorschüttungsgeometrie:

Ein Pfropfenströmungsreaktor kann theoretisch durch eine unendliche Kaskade von hintereinandergeschalteten Rührkesselreaktoren beschrieben werden. Ein Katalysatorbett kann daher durch eine endliche Anzahl an Rührkesseln dargestellt werden, wobei jeder Rührkessel einer Schicht des Katalysatorbetts entspricht. Eine Verringerung der Katalysatorbetthöhe entspricht daher einer Abweichung vom Verhalten eines idealen Pfropfenströmungsreaktors durch die Erhöhung der axialen Vermischung.

Aus der Literatur nach Froment [193] kann man bei der Einhaltung der folgenden Kriterien von einer Pfropfenströmung ausgehen.

$$\begin{aligned} L_R / D_P &> 50 \\ D_R / D_P &> 30 \end{aligned} \quad \text{Gl. 93}$$

L_R ... Länge Reaktor
 D_R ... Innendurchmesser Reaktor
 D_P ... mittlerer Katalysatorpartikeldurchmesser

Die Versuche wurden unter Einhaltung der Kriterien durchgeführt.

Externe Stofftransportlimitierung

Die externe Stofftransportlimitierung liegt in einem stagnierenden Fluidfilm an der katalytischen Oberfläche vor, wenn bei einer gegebenen Reaktionsrate die Stofftransportrate durch den Film, ein Diffusionsvorgang und konvektiver Vorgang, nach Gl. 94 einen entsprechenden Konzentrationsgradienten erfordert.

$$J = k_f (c_b - c_s) \quad \text{Gl. 94}$$

J ... Teilchenstromdichte (Fluss) J ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)
 k_f ... Stofftransportkoeffizient (m/s)
 c_b ... Konzentration in der Strömung außerhalb der Grenzschicht (mol/m^3)
 c_s ... Konzentration an Katalysatoroberfläche (mol/m^3)

Infolge der externen Stofftransportlimitierung kommt es zu einem Konzentrationsabfall an der reaktiven Oberfläche des Katalysators, weshalb auch die Reaktionsrate verringert wird, welche entsprechend Gl. 95 proportional zu Konzentration ist.

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r c_s^n \quad \text{Gl. 95}$$

r ... Reaktionsrate ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)
 c_s ... Konzentration an Katalysatoroberfläche (mol/m^3)
 t ... Zeit (s)
 k_r ... Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (m/s)
 n ... Reaktionsordnung

Zur Abschätzung des Vorliegens von externer Stofftransportlimitierung kann folgender Test vorgenommen werden:

In mehreren Versuchen wird der Durchfluss F_0 der Edukte variiert und gleichzeitig auch die Menge an Katalysator W , sodass die Raumzeit W/F_0 konstant bleibt. Der externe Stofftransportkoeffizient k_f hängt von der Strömungsgeschwindigkeit im Katalysatorbett ab und mit Erhöhung des Durchflusses steigt die Strömungsgeschwindigkeit und bei Vorliegen einer externen Stofftransportlimitierung kann man eine Erhöhung des Umsatzes feststellen. Bei fehlender Stofftransportlimitierung sollten die Umsätze gleich bleiben.

In Abbildung 113 sind die Ergebnisse des Einflusses der externen Stofftransportlimitierung bei der Ethanolreformierung dargestellt. Die für die weitergehenden Untersuchungen bevorzugte Katalysatormasse von $m_{\text{Kat}} = 200\text{mg}$ ist ohne Einfluss einer externen Stofftransportlimitierung.

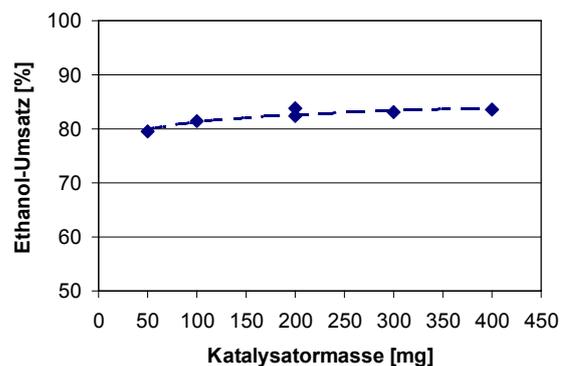


Abbildung 113: Externe Stofftransportlimitierung Ethanol-Reformierung ($S/E = 0,6$; $W/F = 2 \text{ gh}/\text{NmL}$)

Interne Stofftransportlimitierung:

Es kann auch im inneren der Poren des Partikels zu einer Diffusionslimitierung der Reaktanten kommen. Unter sehr stark limitierenden Bedingungen wird die beobachtete Reaktionsrate abhängig von der Partikelgrößen, $\propto 1/L$. Durch katalytische Tests unter identischen Reaktionsbedingungen, jedoch mit veränderter Partikelgröße, kann man klären ob eine interne Massentransportlimitierung vorliegt.

In Abbildung 114 ist der Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Ethanolumsatz zum Erkennen einer internen Stofftransportlimitierung dargestellt. Im Rahmen der erzielbaren Messungenauigkeit kann man von einem Fehlen einer internen Stofftransportlimitierung bei der bevorzugt

verwendeten Korngröße von $d_p = 180 - 250 \mu\text{m}$ ausgehen.

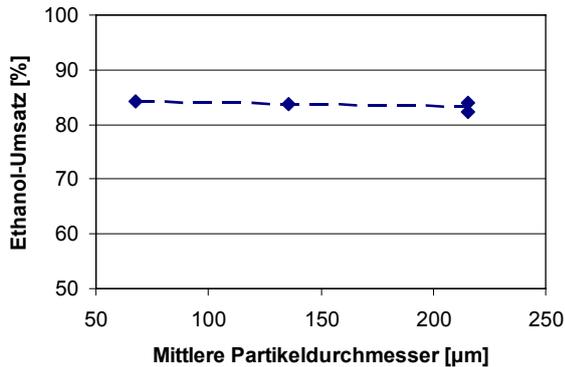


Abbildung 114: Interne Stofftransportlimitierung Ethanol-Reformierung ($S/E = 0,6$; $W/F = 2 \text{ gh/NmL}$)

Leerrohrversuche:

Die Leerrohrversuche dienen zur Abschätzung des Einflusses des Reaktors, Reaktormaterialien sowie des Verdünnungsmaterial SiC auf die katalytische Aktivität.

Zur Ermittlung der Leerrohrumsatzes wurde der Reaktor mit einer 800mg SiC (Korngröße $d_p = 180-250\mu\text{m}$) gefüllt und mit einer Edukt-Zusammensetzung und einem Volumenstrom entsprechend der nachfolgenden Aktivitätsuntersuchungen durchströmt.

In Abbildung 115 ist der Ethanolumsatz und die Wasserstoffausbeute für den Leerrohrversuch dargestellt.

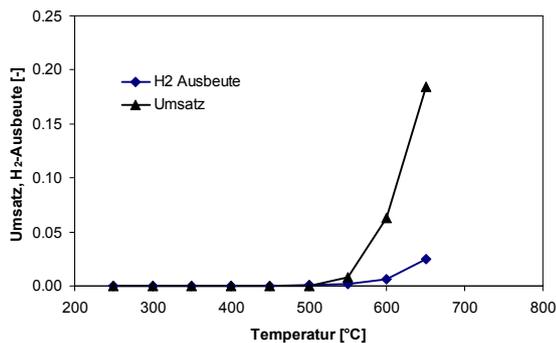


Abbildung 115: Umsatz und Wasserstoffausbeute im Leerrohrversuch ($S/E = 0,6$; $F_{\text{EtOH}} = 600 \text{ NmL/h}$)

Der Reaktor und das SiC-Verdünnungsmaterial verhalten sich weitestgehend inert erst ab Reaktionstemperaturen über 550°C kommt es zu einem merklichen Umsatz, welcher bis zu 650°C unter 20% Ethanolumsatz liegt.

Betrachtet man die Wasserstoffausbeute und die Produktselektivitäten, welche in Abbildung 116

dargestellt sind, so kann man erkennen, dass sich ab 500°C bis 600°C eine Bildung von C_2H_4 zeigt, welches der Dehydratisierung von Ethanol entspricht, welche bei diesen Temperaturen höchstwahrscheinlich vom SiC-Inertmaterial katalysiert wird. Ab 600°C kommt es zur Bildung von CH_4 und CO im Verhältnis $\text{CH}_4/\text{CO} = 1$. Dies deutet darauf, dass bei hohen Temperaturen die thermische Ethanolspaltung aktiv wird, welche nicht-katalytisch in der Gasphase abläuft.

Dehydratisierung



Cracken

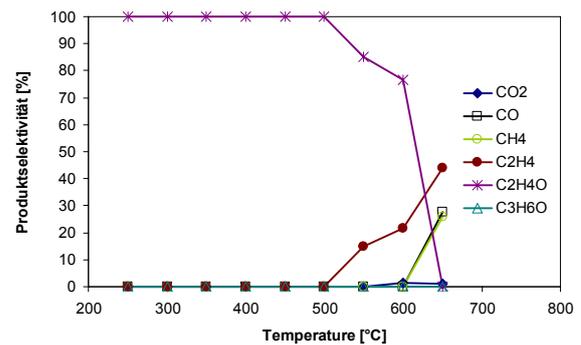
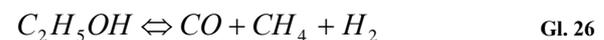


Abbildung 116: Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkt im Produktgas des Leerrohrversuchs ($S/E = 0,6$; $F_{\text{EtOH}} = 600 \text{ NmL/h}$)

Aus den obigen Ergebnissen kann man von einer ausreichenden katalytischen Inertheit des Reaktor und SiC-Verdünnungsmaterials ausgehen. Diese Anordnung wurde für die nachfolgenden katalytischen Untersuchungen ausgehen.

6 KATALYSATOR-SCREENING

Zu Beginn dieser Arbeit wurde von der kommerziellen Verfügbarkeit von Ethanolreformierungskatalysatoren ausgegangen. Da jedoch nach Kommunikation mit verschiedensten Katalysatorherstellern⁴ keine kommerziellen Katalysatoren und auch keine Forschungskatalysatoren erhältlich waren, mussten eigene Katalysatoren zur Ethanolreformierung hergestellt werden.

Auf Basis der Literaturrecherche wurde CeO_2 als viel versprechendes Trägermaterial ausgewählt. Da CeO_2 infolge seines Sauerstofftransfermechanismus ein positiver Einfluss auf die Minimierung von Kohlenstoffablagerungen während dem Reformierungsprozess zugesprochen wird und CeO_2 die Wassergas-Shift-Aktivität unterstützt. Als katalytisch aktive Metalle wurden Co und Ru ausgewählt, da hinsichtlich der Literaturrecherche beide eine gute Ethanolreformierungsaktivität aufweisen und Ru, im Vergleich zu Rh oder Pt, ein billiges Edelmetall ist.

Eine Zusammenstellung der im Katalysator-Screening untersuchten Materialien ist in Tabelle 26 gegeben.

Tabelle 26: Getestete Katalysatoren und Trägermaterialien

Trägermaterialien	Katalysatoren
Al_2O_3	Co/ CeO_2
CeO_2	Co/ZnO
MgAl_2O_4	Ru/ CeO_2
HTC-MgO(70%)- Al_2O_3	Ru/ MgAl_2O_4

6.1 Trägermaterialien

Nach der Literaturrecherche fiel die Auswahl des Trägermaterials im Wesentlichen auf CeO_2 , welchem infolge seines Sauerstofftransfermechanismus ein positiver Einfluss auf die Minimierung von Kohlenstoffablagerung während dem Reformierungsprozess zugesprochen wird.

Zusätzlich wurden noch andere Materialien getestet: Al_2O_3 wird wegen seiner hohen Oberfläche in der Kohlenwasserstoffreformierung und anderen katalytischen Prozessen als Trägermaterial eingesetzt. Nachteilig sollte sich entsprechend der Literaturrecherche die Azidität der Oberfläche

auswirken, welche eine Dehydratisierung zu C_2H_4 und möglicher Kohlenstoffbildung katalysiert.

Das Trägermaterial MgAl_2O_4 hat durch die Basizität des MgO eine weniger saure Oberfläche im Vergleich zu Al_2O_3 und ihm wird dadurch eine entsprechende geringere Kohlenstoffbildung zugesprochen.

HTC-MgO(70%)- Al_2O_3 ist ein so genanntes Hydrotalcit. Dieses auch in der Natur vorkommende Ton-Mineral erhielt in der Vergangenheit starke Aufmerksamkeit infolge seiner potentiellen Eignung als Ionentauscher, Katalysator und Katalysatorträgermaterial [194]. Hydrotalcite bestehen aus einer sogenannten Brucite-Schicht mit positiver Ladung und anionischen Komponenten in einer Zwischenschicht, welche zusammen ein neutrales Material bilden, siehe Abbildung 117.

Die Eigenschaften des Hydrotalcits sind folgende:

- (i) Anionenaustauschfähigkeit in der Zwischenschicht, (ii) Kationenaustauschfähigkeit in der Brucite-Schicht und (iii) Basizität durch die Hydroxylgruppen an der Oberfläche.

Durch Variation des Mg/Al Verhältnis und Eigenschaft der Anionen können die Basizität und die Dicke der Zwischenschicht verändert werden. Weiters können verschiedene Übergangsmetalle das Al oder Mg in der Brucite-Schicht ersetzen und haben daher großes Potential für ein katalytisch aktives Zentrum.

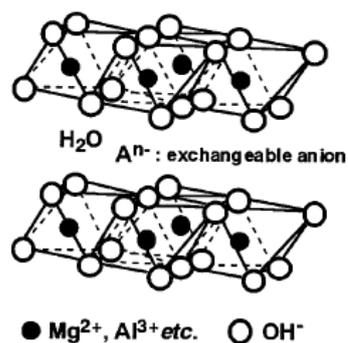


Abbildung 117: Struktur eines Hydrotalcits [194]

Die verwendeten Materialien sind:

CeO_2 – Treibacher AG

Al_2O_3 – Alfa Aesar

HTC – Probemuster von Sasol AG

MgAl_2O_4 – Eigenherstellung siehe Kapitel 6.2.1

⁴ Südchemie, BASF, Haldor Topsoe

Die Versuche wurden mit 200mg Trägermaterial ($d_p=180-250\mu\text{m}$) durchgeführt. Das S/E-Verhältnis lag bei 6 und die Versuche wurden mit einer WHSV = 3000 $\text{ml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$ durchgeführt.

Mit den N_2 und Ar-Inertgasflüssen, welche zur Quantifizierung in der Gasanalyse notwendig sind, wurden die Versuche mit einer Gasmischung entsprechend der Tabelle 27 durchgeführt.

Tabelle 27: Gasmischung Ethanolreformierung

Gas		
EtOH	10	Nml/min
H_2O	60	Nml/min
N_2	50	Nml/min
Ar	10	Nml/min

In Abbildung 118 ist der Umsatz der Ethanoldampfreformierung auf den Trägermaterialien über die Reaktionstemperatur dargestellt. Alle Trägermaterialien zeigen einen nicht unbeträchtlichen Ethanolumsatz und haben damit eine katalytische Wirkung. Das kann man im Vergleich zu Leerrohrumsatz (nur SiC-Inertmaterial) gut sehen. Die Reaktion beginnt im Bereich von 450°C und erreicht bei 600°C den vollständigen Umsatz. Al_2O_3 hat die geringste Aktivität von allen Materialien. Die anderen Materialien zeigen einen relativ ähnlichen Umsatz, wobei MgAl_2O_4 am aktivsten ist.

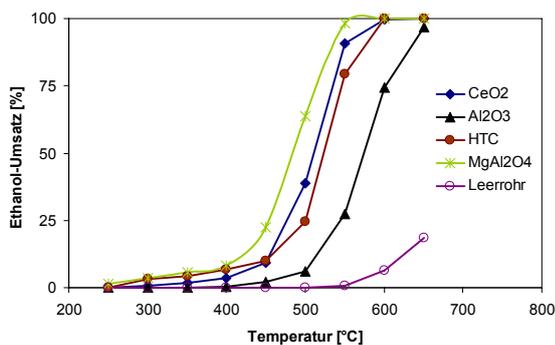


Abbildung 118: Ethanolumsatz der auf den Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 $\text{ml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$ und atmosphärischer Druck

Die Wasserstoffausbeute der Dampfreformierung über die Trägermaterialien und die im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegende Wasserstoffausbeute ist in der Abbildung 119 dargestellt und zeigt ein ähnliches Bild wie der Umsatzverlauf. CeO_2 , MgAl_2O_4 und HTC zeigen bei $600-650^\circ\text{C}$ eine Wasserstoffausbeute von

25%. Das Al_2O_3 erreicht wesentlich weniger Wasserstoffausbeute.

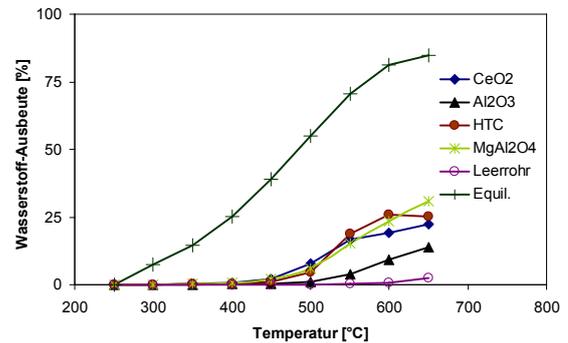


Abbildung 119 Wasserstoffausbeute der Ethanolreformierung auf den Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 $\text{ml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$ und atmosphärischer Druck

Verglichen mit der Ausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht, welche bei diesen Temperaturen bei rund $\sim 80\%$ liegt, erreichen die reinen Trägermaterialien aber nur eine geringe H_2 -Ausbeuten.

In Abbildung 120 ist der Wasserumsatz der Ethanoldampfreformierung über die Trägermaterialien dargestellt.

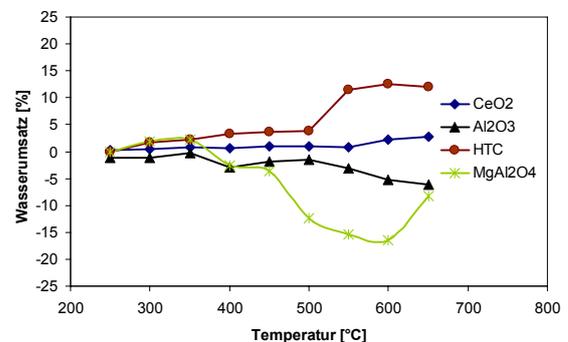


Abbildung 120 Wasserumsatz der Ethanolreformierung auf den Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 $\text{ml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$ und atmosphärischer Druck

Die Materialien Al_2O_3 und MgAl_2O_4 mit saurer Oberflächeneigenschaften zeigen einen negativen Wasserumsatz. Dies entspricht der Entstehung von Wasserdampf in der Reaktion und damit dem Abfließen der Dehydratisierungsreaktion unter Bildung von C_2H_4 und H_2O .

Die Materialien CeO_2 und HTC, welchen ein basischer Oberflächencharakter zugeschrieben wird, zeigen einen positiven Wasserumsatz, der bei hohen Temperaturen ansteigt. Dies bedeutet, dass die Materialien prinzipiell die Dehydratisierungsrouten zu $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und H_2 nehmen und

Acetaldehyd reformieren und damit der Wasserverbrauch bei höheren Temperaturen einsetzt.

In Abbildung 121 a-d sind die Selektivitäten S_i (Gl. 96) der kohlenstoffhaltigen Produkte der Ethanolreformierung dargestellt.

$$S_i = \frac{y_i}{\sum_k y_k}$$

Gl. 96

$k = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

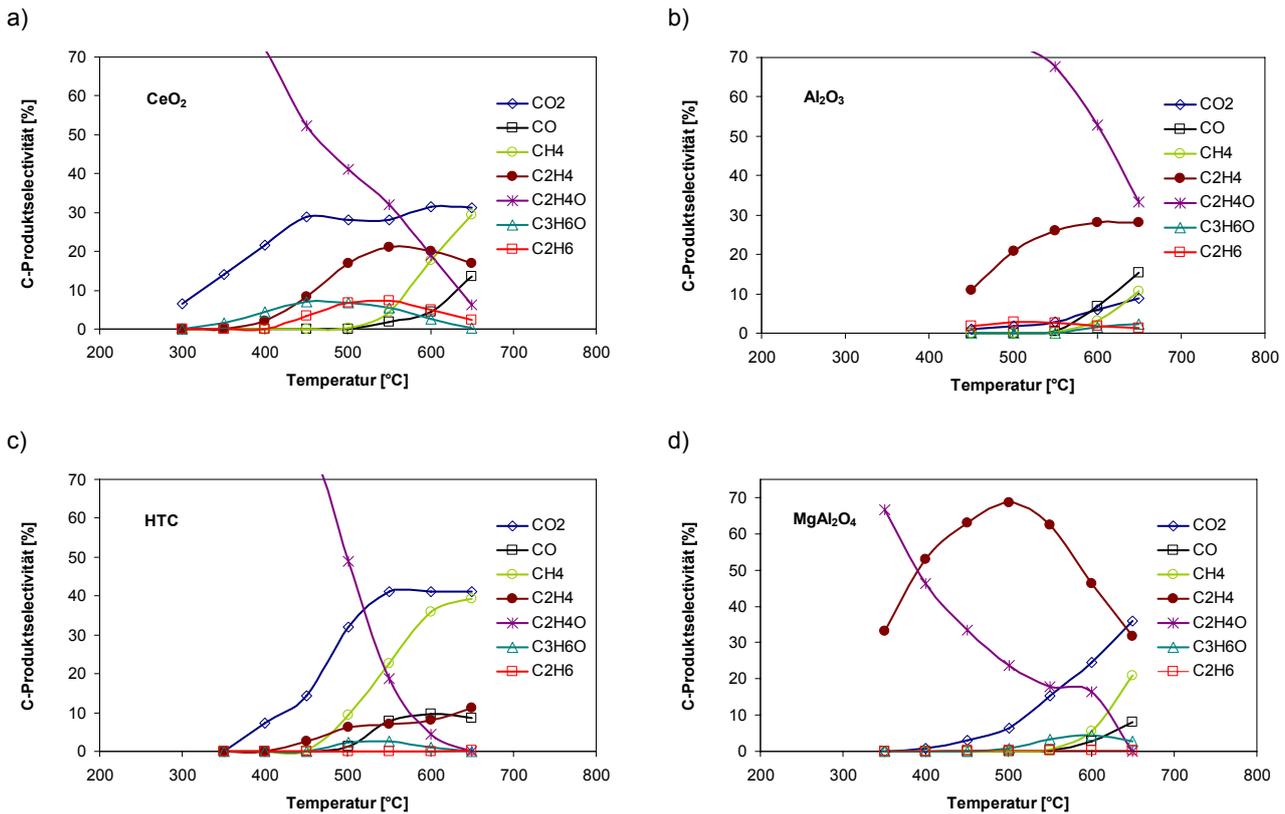


Abbildung 121 a-d: Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte der Dampfreformierung von Ethanol auf den verschiedenen Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: $S/E = 6$, $\text{WHSV} = 3000 \text{ ml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$ und atmosphärischer Druck

CeO_2 erzeugt aus dem Ethanol zuerst über Dehydrierung Acetaldehyd und zeigt bei niedrigen Temperaturen eine hohe CO_2 Selektivität. Dies lässt auf gute Reformierungseigenschaften schließen. Interessant ist auch der Umstand, dass CO erst im hohen Temperaturbereich über 600°C an Selektivität gewinnt. Im mittleren Temperaturbereich kommt es zur Bildung von C_2H_4 und C_2H_6 , deren Selektivität bei höheren Temperaturen zu Gunsten der CH_4 -Entstehung sinkt. Die Entstehung von C_2H_4 deutet darauf hin, dass die Dehydrierung und Dehydratisierung auf reinem CeO_2 parallel ablaufen, wobei bei niedrigen Temperaturen die Dehydrierung zu Acetaldehyd vorherrschend abläuft und bei höheren Temperaturen

die Dehydratisierung zu Ethylen einsetzt. C_2H_6 wird, aller Wahrscheinlichkeit nach, in einer Folgereaktion durch Hydrogenierung von C_2H_4 gebildet [195].

Ethylen-Hydrogenierung



Gl. 97

Al_2O_3 als Trägermaterial zeigte die erwartete Dehydratisierung zu Ethylen, aber das verwendete Trägermaterial hatte auch eine hohe Dehydrierungsrate, welche in Verunreinigungen des Al_2O_3 -Charge ein CeO_2 Material gesiebt wurde. Die Folgereaktionen von Ethylen und Acetaldehyd sind

stark limitiert und erst bei hohen Temperaturen kommt es zur Bildung von CO, CO₂. Das gleichzeitige Ansteigen von CH₄ und CO lässt auf den Zerfall von C₂H₄O bei hohen Temperaturen schließen. Die Reformierungsreaktion tritt nur untergeordnet auf und Al₂O₃ hat den geringsten Ethanolumsatz von allen Trägermaterialien.

HTC als Trägermaterial zeigte im Wesentlichen die Dehydrierung zu Acetaldehyd als Hauptreaktionsweg. Die Ethanolreformierung setzt bereits bei Temperaturen um die 400°C ein und ist im Anstieg der CO₂-Selektivität erkennbar. Es entstehen geringe Mengen an C₂H₄. Nachteilig ist jedoch, dass starke Ansteigen der CH₄-Selektivität mit Zunahme der Reaktionstemperatur.

MgAl₂O₄ reagiert hauptsächlich über die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen, welches über einen weiten Temperaturbereich eine sehr hohe Selektivität zeigt. Mit Steigerung der Temperatur setzt die Reformierung ein und die CO₂-Selektivität steigt an. Vorteilhaft ist der hohe Ethanolumsatz; nachteilhaft die hohe C₂H₄ Selektivität.

6.1.1 Ausgewählte Katalysatorträger

Die Auswahl der Trägermaterialien für die weiteren katalytischen Untersuchungen fiel einerseits auf CeO₂ und andererseits auf MgAl₂O₄, da beide die hohe Wasserstoffausbeuten und Ethanolumsätze zeitigten.

HTC stellt ein weiteres sehr interessantes Trägermaterial dar. In der verwendeten Form wurde es aber als Testmaterial von der Fa. Sasol AG unter einem Non-Analysis-Agreement bezogen, welches eine kristallographische Untersuchung zur Aufklärung der vorhandenen Phasen nicht erlaubt. Laut Sasol AG handelt es sich um ein hydrotalcitisches Material, welches bei der Kalzinierung mit Sauerstoff mehrere Phasenwechsel durchläuft und in der obigen Variante eigentlich als eine MgO-Al₂O₃-MgAl₂O₄ Kristallmischung vorliegen sollte. Die Eigenherstellung im Rahmen dieser Dissertation wurde aus Komplexitätsgründen nicht weiterverfolgt. Aus Sicht der Ergebnisse der Ethanolreformierung sollte dieses Trägermaterial allerdings im Auge behalten werden und an anderer Stelle genauer untersucht werden.

6.2 Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysatoren

6.2.1 Herstellung der Katalysatoren

Ru/CeO₂

Die Herstellung erfolgte ausgehend von einem CeO₂ Pulver der Fa. Treibacher AG, Austria. Das Trägermaterial wurde bei 700°C kalziniert, um etwaige Rückstände zu entfernen. Das Aufbringen von 10wt% Ru als katalytisches Metall erfolgte durch Imprägnation mit RuCl₃ (99,9% Alfa Aesar). Die entsprechende Menge RuCl₃ wurde dazu in einer minimalen Menge destilliertem Wasser gelöst und danach wurde das CeO₂ bis zum Einsetzen von Nässe „incipient wetness“ im Schüttgut imprägniert. Der Katalysator wurde dann bei 120°C über Nacht getrocknet und bei 650°C für 6h kalziniert. Der kalzinierte Katalysator wurde anschließend mit einem Pressstempel bei 200bar zu Pellets verpresst und anschließend zerkleinert und in die Korngrößenfraktion d_p = 180 – 250 µm gesiebt.

Ru/MgAl₂O₄

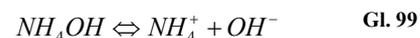
Der Herstellung verlief bezüglich Imprägnierung, Trocknung, Kalzinierung, Pelletierung und Siebung identisch wie beim Ru/CeO₂ Katalysator. Da kommerziell keine Probe von MgAl₂O₄-Pulver⁵ als Katalysatorträgermaterial erhältlich war, wurde eine Charge dieses Materials entsprechend den Angaben von Li et al. [196] hergestellt. Li et al. beschäftigten sich zwar mit der Herstellung von keramischen Materialien, jedoch zeigten sie eine Synthesemethode auf, die sehr feine MgAl₂O₄-Kristallite im Bereich von 300nm erzeugt und welche die Autoren dann bei hoher Temperatur und Vakuum zu einer Keramik sinterten.

Der MgAl₂O₄ Spinell wird aus einer Nitratelösung mit 1:2 Verhältnis der Kationen Mg²⁺ und Al³⁺ über Kofällung mit Ammoniumcarbonat erzeugt. Aluminiumnitrat Al(NO₃)₃·9H₂O (>99,5 Sigma Aldrich) und Magnesiumnitrat Mg(NO₃)₂·6H₂O (>99,5 Sigma Aldrich) wurden im entsprechenden Verhältnis in

destilliertem Wasser gelöst, um eine Lösung mit 0,15 mol/l bezogen auf Al³⁺ zu erhalten.

Die Zusammensetzung der Ausfällung wird nach Li wesentlich durch die Konzentration der Fällungslösung beeinflusst. Die Ausfällung der Aluminiumkomponenten erfolgt unter Nutzung von Ammoniumcarbonat entweder als Pseudoböhmit (AlOOH) oder Ammoniumdawsonit (NH₄Al(OH)₂CO₃) und ist von der Konzentration der Ausgangslösung und der Fällungstemperatur abhängig.

Die Zusammensetzung der Fällungsprodukte hängt wesentlich von den in der Lösung verfügbaren Anionen ab und folgende Reaktionen können in der Fällungslösung ablaufen:



Die Zusammensetzung der Ausfällung ist daher ein Ergebnis des Wettbewerbs von Hydroxid- und Karbonatanionen um die Metallkationen und die endgültige Zusammensetzung hat die geringste Löslichkeit unter den gegebenen Fällungsbedingungen.

Um die Bildung des gelatösen AlOOH zu verhindern, wird eine 600ml Ammoniumcarbonatlösung (1,5 mol/l) bei 50°C vorgelegt und mit Ammoniakwasser (28%, Analytische Reinheit Sigma Aldrich) auf pH = 11,5 gebracht. Der hohe pH-Wert wurde wegen der hohen Löslichkeit von Magnesiumkomponenten (Hydroxide, Carbonate) gewählt und ermöglicht deren Ausfällung.

Der Mg-Al-Spinell Vorläufer wurde durch tropfenweise Zugabe von 400ml der vorher gemischten Mg-Al-Salzlösung zur 600ml Ammoniumcarbonatvorlage unter ständigem Rühren bei 50°C erzeugt und über 24h gealtert. Die entstandene Suspension wurde dann gefiltert und mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Der Mg-Al-Spinell Vorläufer wurde danach bei 900°C für 6h kalziniert, um den MgAl₂O₄ – Spinell zu erhalten.

⁵ Haldor-Topsoe, DK, vertreiben Katalysatoren mit diesem Trägermaterial, waren auf Anfrage jedoch nicht bereit eine Probe des Trägermaterials MgAl₂O₄ zur Verfügung zu stellen

Diese Temperatur wurde nach den Ergebnissen von Li et al. gewählt, siehe Abbildung 122. Bei 400°C und 700°C liegt der Vorläufer noch in amorpher Form vor und ab 800°C setzt die Spinellbildung ein, bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einer Vergrößerung der Spinellkristallite.

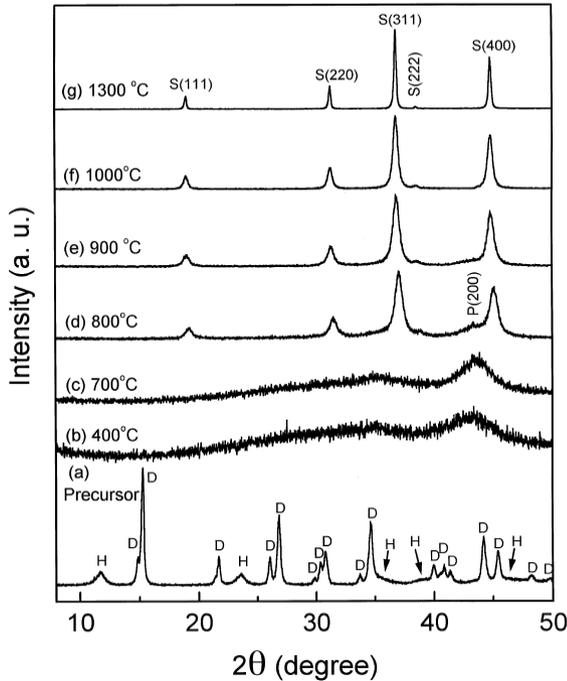


Abbildung 122: XRD-Spektrum des Vorläufers und der kalziniert Pulver: H...Hydrotalcit $[Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O]$, D... Ammoniumdawsonit $[NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O]$, P... Periklase (MgO) und S... Spinell ($MgAl_2O_4$) nach Li et al. [196]

Die Überprüfung, ob in der für diese Arbeit hergestellten Charge ein $MgAl_2O_4$ -Spinell vorliegt, erfolgte über die Aufnahme einer Thermogravimetrischen Analyse der getrockneten Ausfällung und über eine XRD-Analyse des kalzinierten Produkts. Die Ergebnisse der TG-Analyse sind in Abbildung 123 dargestellt.

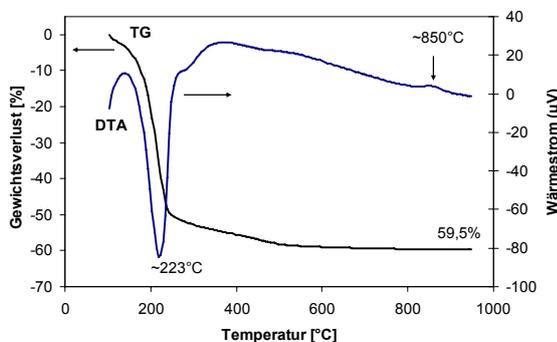


Abbildung 123: TG/DTA - Verläufe des getrockneten $MgAl_2O_4$ Vorläufer-Pulver .

Der gesamte Gewichtsverlust der der getrockneten Ausfällung beträgt bis 950°C rund 59,5% und ist damit dem theoretischen Massenverlust für eine stochiometrischen Mischung an Ammoniumdawsonit ($NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$) und Hydrotalcit ($Mg_6Al_2(CO_2)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), welcher 60,73% beträgt, sehr nahe. Der große und abrupte endotherme (siehe DTA-Signal) Massenverlust bei 223°C kann der Zersetzung von Ammoniumdawsonit in $AlOOH$ [197] und der Freisetzung von Kristallwasser und CO_2 zugeordnet werden. Der Gewichtsverlust für diesen Prozess von ~50% entspricht auch sehr gut dem theoretischen Wert von 50,7%. Der breite und endotherme Massenverlust bei rund 300-450°C entspricht der Dehydroxylierung der gemischten Hydroxide zu Oxiden. Der breite endotherme Peak im DTA-Signal bei rund 850°C entspricht der Formation des $MgAl_2O_4$ -Spinells aus den Vorläufern.

Ausgehend von diesen Ergebnissen war es möglich einen $MgAl_2O_4$ -Spinell als Trägermaterial herzustellen.

6.2.2 Charakterisierung der Ru/CeO₂- und Ru/MgAl₂O₄-Katalysatoren

Die XRD-Analysen der hergestellten Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysatoren, sind in Abbildung 124 dargestellt.

Die XRD-Spektren zeigen bei beiden Katalysatoren jeweils die Banden von Ru und dem Trägermaterial, und es kann daher von einem sortenreinen Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysator ausgegangen werden

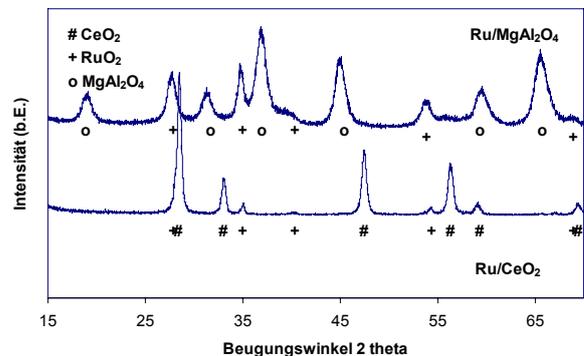


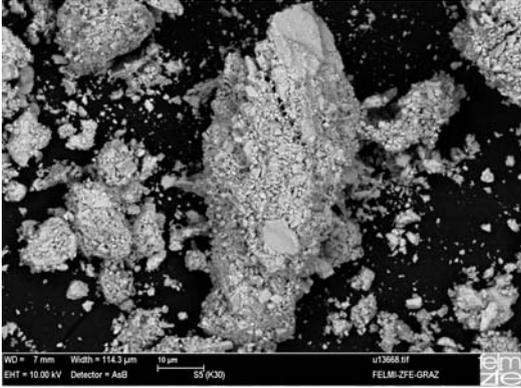
Abbildung 124: Röntgenbeugungsspektren von 10%Ru/CeO₂ und 10%Ru/MgAl₂O₄-Katalysatoren

In Abbildung 125 sind die REM-Aufnahmen und die EDX-Analysen der Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄

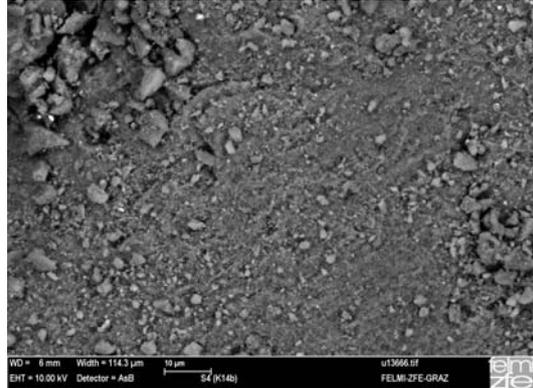
Katalysatoren dargestellt. Das Auftauchen von Chrom im EDX-Spektrum ist durch das Cr-Sputtering der REM- Probe bedingt.

Beide Katalysatoren zeigen einen sehr feinkörnigen porösen Aufbau und auch die EDX-Analyse zeigt einen sortenreinen Katalysator.

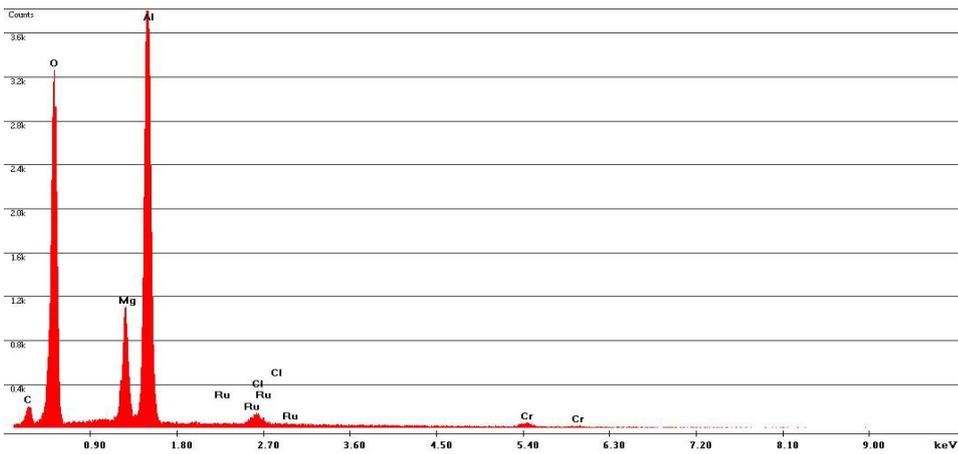
Ru/CeO₂



Ru/MgAl₂O₄



Ru/MgAl₂O₄



Ru/CeO₂

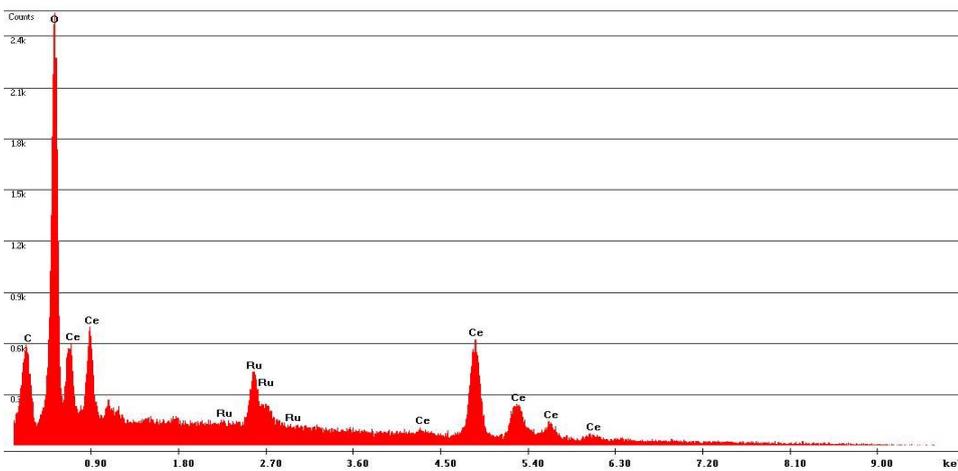


Abbildung 125: REM-Bilder und EDX-Analyse des Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysators

In Abbildung 126 sind die Reduktionsprofile der H₂-Temperaturprogrammierten Reduktion des Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysators gegenübergestellt.

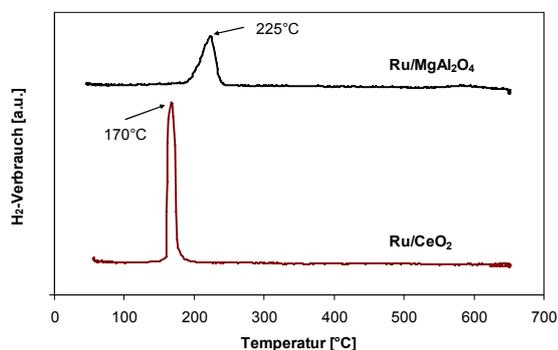
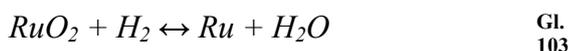


Abbildung 126: H₂-TPR-Profile des Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysators

Der Reduktionsmechanismus von RuO₂ ist ein einstufiger Prozess,



Entsprechend der Dispersion des Katalysators, als auch vom Trägermaterial abhängig, kommt es bei unterschiedlichen Temperaturen zur Reduktion des Rutheniums. Für Ru/CeO₂ konnten in der Literatur Temperaturen von 80-180°C als Reduktionstemperatur gefunden werden, dies ist bei CeO₂ auch von dessen Sauerstofftransfereigenschaften beeinflusst. Damit lässt sich generell aussagen, dass der Ru/CeO₂ Katalysator eine eher geringe Ruthenium-Dispersion aufweist. Dies kann aber auch in der hohen Ru-Beladung von 10wt% liegen, denn für hohe Ru-Beladungen wird es immer schwieriger sehr kleine Kristallite auf der Oberfläche aufrechtzuerhalten (Migrationsprozesse auf der Oberfläche).

Vergleicht man die Fläche mit dem Ru/MgAl₂O₄ Katalysator so sieht man einen höheren Wasserstoffverbrauch und damit einhergehend auch eine partielle Reduktion der CeO₂-Oberfläche. Das Ruthenium auf dem Ru/MgAl₂O₄ Katalysator reduziert bei wesentlich höheren Temperaturen.

6.2.3 Ethanol-Reformierungsaktivität der Ru/CeO₂- und Ru/MgAl₂O₄-Katalysatoren

Im Weiteren wurden die beiden Ru-Katalysatoren auf ihre Eignung für die Ethanolreformierung überprüft. Die

Versuche wurden mit 200mg Katalysator (d_p=180-250µm) durchgeführt. Das S/E-Verhältnis lag bei 6 und die Versuche wurden mit einer WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h I durchgeführt.

Mit den N₂ und Ar-Inertgasflüssen, welche zur Quantifizierung in der Gasanalyse notwendig sind, wurden die Versuche mit einer Gasmischung entsprechend der Tabelle 27 im Kapitel 6.1 durchgeführt.

In Abbildung 127 ist der Ethanolumsatz des Ru/CeO₂ und des Ru/MgAl₂O₄ Katalysators als Funktion der Temperatur dargestellt. Beide Katalysatoren zeigen einen ähnlichen Umsatzverlauf. Bei 500°C erreichen beide Katalysatoren vollständigen Umsatz, wobei der CeO₂ Katalysator im mittleren Temperaturbereich aktiver ist und der MgAl₂O₄ im niedrigen Temperaturbereich.

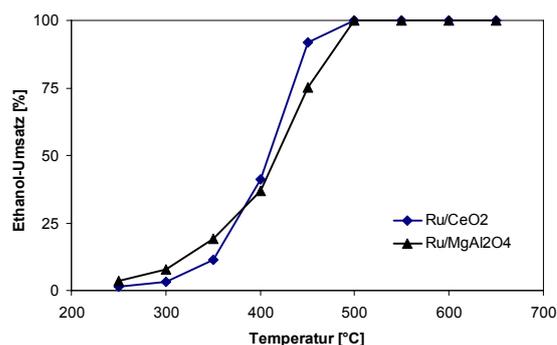


Abbildung 127: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

In Abbildung 128 ist die Wasserstoffausbeute der beiden Katalysatoren über die Temperatur und im Vergleich zur Ausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Hier zeigt sich ein drastischer Unterschied. Der Ru/CeO₂ Katalysator hat eine hohe Wasserstoffausbeute, welche bei 450°C sogar über dem Gleichgewicht liegt und sich ab 500°C dem Gleichgewicht nähert. Der Ru/MgAl₂O₄ Katalysator zeigt eine sehr schlechte Wasserstoffausbeute, welche erst ab 500°C ansteigt und bei 600°C nahe dem Gleichgewicht liegt.

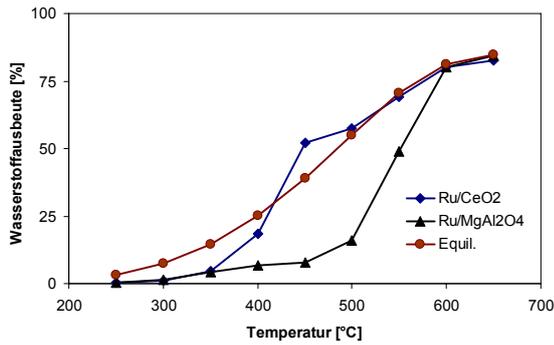


Abbildung 128: Wasserstoffausbeute über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

In Abbildung 129 ist der Wasserumsatz der beiden Katalysatoren über die Reaktionstemperatur dargestellt. Hier sieht man einen großen Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren. Während der Wasserumsatz des Ru/CeO₂ Katalysators im Wesentlichen dem Wasserumsatz im Gleichgewicht folgt, zeigt der Ru/MgAl₂O₄ Katalysator im Temperaturbereich zwischen 400-500°C sogar einen negativen Wasserumsatz. Dies entspricht einer Entstehung von Wasser infolge der Dehydratisierung von Ethanol (Gl. 104) entspricht und deutet darauf hin, dass die Reformierungsreaktion erst bei höheren Temperaturen aktiv ist.

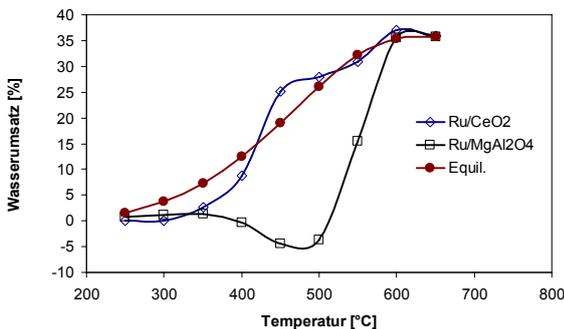
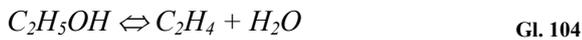


Abbildung 129: Wasserstoffumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

In Abbildung 130 und Abbildung 131 sind die Produktselektivitäten der Ethanolreformierung über den Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysator dargestellt.

Der Ru/CeO₂ Katalysator zeigt bei niedrigen Temperaturen eine Acetaldehydbildung und ist daher aktiv für die Dehydrierung von Ethanol. Gleichzeitig gibt es auch eine CO₂-Bildung und damit ist der Katalysator bereits bei niedrigen Temperaturen für die Ethanolreformierung aktiv. Bei Temperaturerhöhung kommt es zu einer schnellen Absenkung des Zwischenprodukts Acetaldehyd und einem Ansteigen von CO₂ und CO. Bei rund 500°C kommt es zu einem starken Ansteigen der CH₄-Konzentration und gleichzeitig zu einer Absenkung der CO-Konzentration. Diese CH₄-Bildung kann der Hydrierung des CH₃-Fragments aus der C-C-Spaltung des Ethanols zugeordnet werden, siehe Kapitel 7.4.7. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einem Abfallen der Methankonzentration durch die Reformierung des Methans und zu einem Ansteigen der CO-Konzentration auf Kosten der CO₂ Konzentration infolge der Umkehrung der Wassergas-Shift-Reaktion.

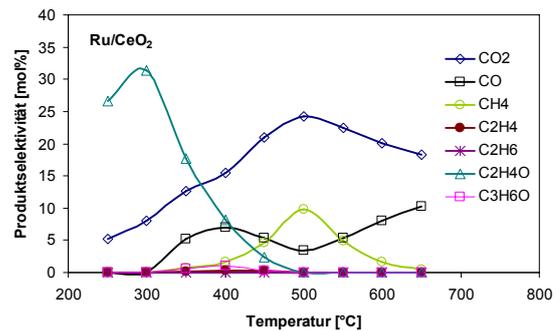


Abbildung 130 Produktselektivität des Ru/CeO₂ Katalysators über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

Der Ru/MgAl₂O₄ Katalysator zeigt ein wesentlich anderes Produktspektrum. Bei niedrigen Temperaturen kommt es ebenfalls zu einer Dehydrierung des Ethanols zu Acetaldehyd. Bei Temperaturerhöhung steigen die CO und CO₂ Konzentration fast gleich an und CH₄ etwas geringer. Dies deutet auf eine Zersetzungsreaktion von Ethanol und/oder Acetaldehyd hin. Ab 400°C steigt der Ethylengehalt rapide an und bis rund 600°C ist der Katalysator hauptsächlich für die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen aktiv. Erst bei höheren Temperaturen setzt die Ethylenreformierung ein und der C₂H₄-Gehalt sinkt rasch ab. Bei hohen Temperaturen setzt die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion ein.

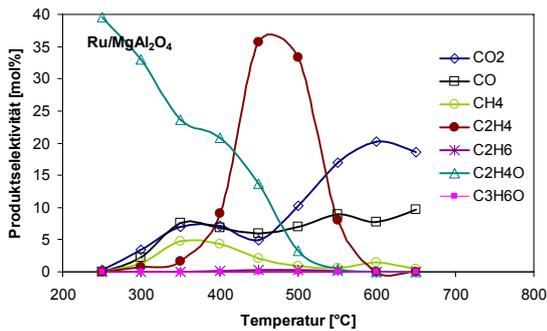


Abbildung 131: Produktselektivität des Ru/MgAl₂O₄ Katalysators über die Reaktionstemperatur.
 Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

Bei 600 und 650 °C ähneln sich die Produktzusammensetzungen der beiden Katalysatoren sehr stark und die Reformierungsreaktionen befinden sich nahe dem Gleichgewicht.

Nach den Dampfreformierungsversuchen wurde eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) des im Katalysatorzustand eingespannten Katalysators vorgenommen. Damit erhält man praktisch einen Fingerabdruck hinsichtlich der Kohlenstoffbildung auf den unterschiedlichen Katalysatoren. Die Ergebnisse der TPO sind in Abbildung 132 dargestellt.

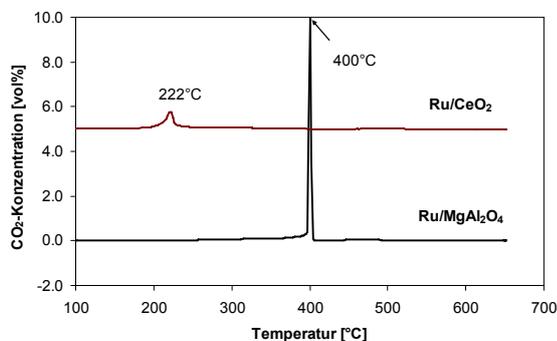


Abbildung 132: TPO-Profile des Ru/CeO₂ und des Ru/MgAl₂O₄ Katalysators (F = 200ml/min, x_{O2} = 10vol% in Argon)

Der Kohlenstoffabbrand auf dem Ru/CeO₂ Katalysator setzt bereits bei rund 200 °C ein und zeigt nur einen geringen Sauerstoffverbrauch. Der Ru/MgAl₂O₄ Katalysator im Vergleich reagiert erst bei knapp 400 °C mit einem schlagartigen Verbrennen unter kurzfristig vollständigem O₂ Verbrauch. Der Ru/CeO₂ Katalysator zeigt damit wesentlich weniger Kohlenstoffbildung im Vergleich zum Mg-Al-Spinell getragenen Katalysator. Aus der Abbrandtemperatur des Kohlenstoffs kann man für den Ru/CeO₂ Katalysator auf leicht oxidierbare

Kohlenstoffablagerungen in der unmittelbaren Nähe zu den katalytischen Rutheniumkristalliten schließen. Diese katalysieren den Abbrand bei niedrigen Temperaturen.

Der Koks auf dem Ru/CeO₂ stammt demnach aus CH_x-Fragmenten der katalytischen Reaktion, welche nicht ausreagieren konnten und zu einem Koks polymerisieren.

Die Kohlenstoffablagerungen auf dem Ru/MgAl₂O₄ sind von größerer Quantität und zeigen sich wesentlich unreaktiver, was auf einen höheren Graphitisierungsgrad schließen lässt.

6.2.4 Wassergas-Shift-Aktivität von Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄

Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) stellt eine wichtige Folgereaktion im Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung dar. Infolgedessen wurde im Katalysator-Screening diese Reaktion gesondert untersucht. In Abbildung 133 ist die trockene Produktzusammensetzung der Wassergas-Shift-Reaktion über den Ru/CeO₂ und den Ru/MgAl₂O₄-Katalysator dargestellt.

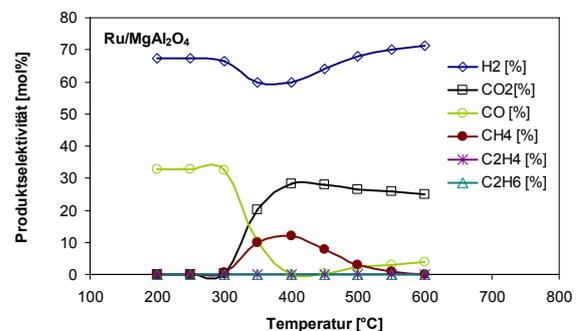
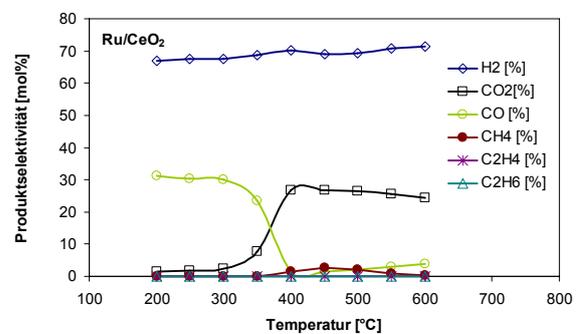
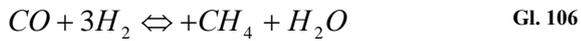


Abbildung 133 a-b: Produktzusammensetzung, trocken, der Wassergas-Shift-Reaktion über Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄.
 Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H₂ and 70vol% H₂O, N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 2, N₂-Fluss = 75Nml/min

Die Verläufe der Produktzusammensetzung zeigen für den Ru/CeO₂ Katalysator schon anfangs eine leichte WGS-Aktivität, welche zwischen 300-400°C stark an Aktivität gewinnt. CO wird vollkommen umgesetzt. Nachteilig ist die leichte CH₄-Produktion aus der Methanisierungsreaktion (METH), da pro CO-Molekül 3H₂-Moleküle verbraucht werden.



Der Verlauf des Ru/MgAl₂O₄ Katalysators zeigt bis 300°C keine Aktivität. Im Vergleich zum Ru/CeO₂ Katalysator ist er daher für die WGS-Reaktion im Niedertemperaturbereich (CO-Feinreinigung) nicht geeignet. Ähnlich dem Ru/CeO₂ Katalysator kommt es zwischen 300 und 400°C zu einem starken Ansteigen der Aktivität und vollständigem CO-Umsatz. Allerdings ist die Methanisierungsreaktion wesentlich stärker ausgeprägt, mit mehr als 10% CH₄ im trockenen Produktgas.

Zum besseren Vergleich ist in Abbildung 134 der CO-Umsatz und die CH₄-Ausbeute Y_{CH₄} dargestellt.

$$Y_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4-Aus}}{\dot{n}_{CO-Ein}} \quad \text{Gl. 107}$$

Der Ru/CeO₂ Katalysator zeigt zuerst ein starke WGS-Reaktion, der bei Ansteigen der Temperatur die METH-Reaktion folgt. Bei höheren Temperaturen nimmt der Methangehalt infolge der CH₄-Reformierungsreaktion wieder ab und die Zusammensetzungen folgen dem thermodynamischen Gleichgewicht. Der Ru/MgAl₂O₄ zeigt eine starke METH-Reaktion, welche das CO vollständig umsetzt und daher über das thermodynamische Gleichgewicht auslenkt. Die WGS-Reaktion ist demzufolge bei 400°C noch kinetisch limitiert, da sonst die umgekehrte WGS-Reaktion die CO-Konzentration Richtung dem GGW beeinflussen müsste.

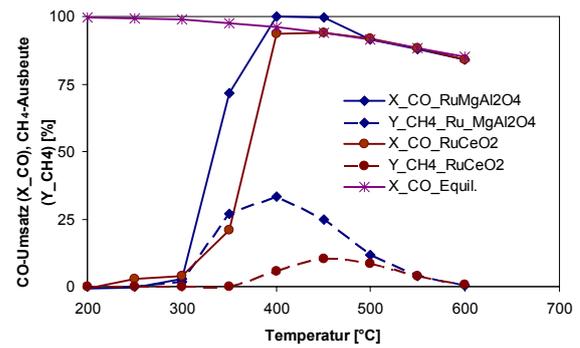


Abbildung 134 Wassergas-Shift-Umsatz und CH₄-Ausbeute über Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H₂ and 70vol% H₂O, N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 2, N₂-Fluss = 75Nml/min

Bei höheren Temperaturen wird die WGS dann aktiv und lenkt die Reaktion zum Gleichgewicht hin und gleichzeitig sinkt der CH₄-Umsatz durch das Einsetzen der CH₄-Reformierungsreaktion.

6.2.5 Ethylenreformierungsaktivität von Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄

Ein Hauptweg im Ethanolreformierungsmechanismus ist die Dehydratisierung des Ethanol zu Ethylen. Ethylen stellt einen wesentlichen KoksVorläufer, durch Polymerisierung von CH_x-Fragmenten des auf dem katalytischen Metall aktivierten C₂H₄, dar

In Abbildung 135 sind die Produktzusammensetzung der Ethylenreformierung am Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysator über die Temperatur dargestellt. Der C₂H₄-Umsatz auf dem Ru/CeO₂ beginnt bereits bei niedrigen Temperaturen von 250-300°C und ist bei 500°C vollständig, während der Umsatz am Ru/MgAl₂O₄ erst bei 400-450°C beginnt und auch bei 600°C noch nicht vollständig ist.

Der Ru/CeO₂ Katalysator erzeugt wesentlich höhere Mengen an CO₂, was ein Zeichen für eine hohe WGS-Aktivität ist. Der Ru/MgAl₂O₄ hingegen produziert infolge seiner fehlenden WGS-Aktivität wesentlich höhere Mengen CO. Interessant ist, dass es zu keiner CH₄ Bildung kommt und damit die METH-Reaktion am Ru/MgAl₂O₄ somit unterbunden wird.

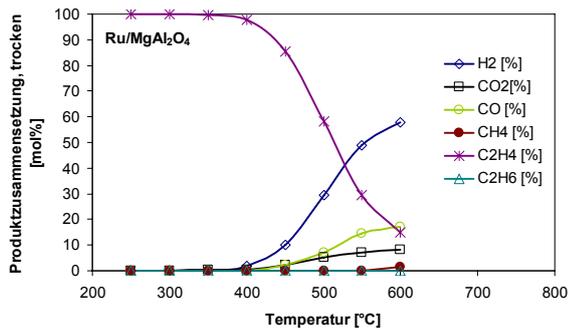
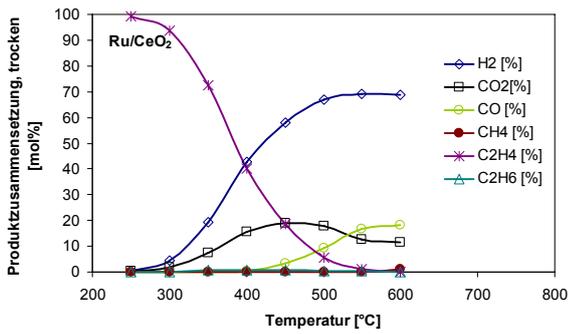


Abbildung 135: Ethylenreformierung über Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, Gasmischung (20 vol% C₂H₄, 80 vol% H₂O), N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 1, N₂-Fluss = 60 Nml/min

6.2.6 Langzeitverhalten der Ru/CeO₂ und Ru/MgAl₂O₄ Katalysatoren in der Ethanolreformierung

Die Aktivität von Katalysatoren ändert sich im Allgemeinen über die Kontaktierungszeit. Durch den katalytischen Prozess kann es einerseits zu Modifikationen an den katalytisch aktiven Metallzentren kommen, durch Migration oder Phasenumwandlung, und auch zu Kohlenstoffablagerungen kommen. Diese Prozesse führen zu einer Veränderung der Produktzusammensetzung und der katalytischen Aktivität über die Reaktionsdauer.

In Abbildung 136 und Abbildung 137 sind die Umsätze, H₂-Ausbeuten und Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer dargestellt. Die Versuche wurden zu Beginn bei 650°C gestartet und wurden zu Reaktionsbeginn mit 5K/min auf eine konstante Reaktionstemperatur von 500°C abgesenkt.

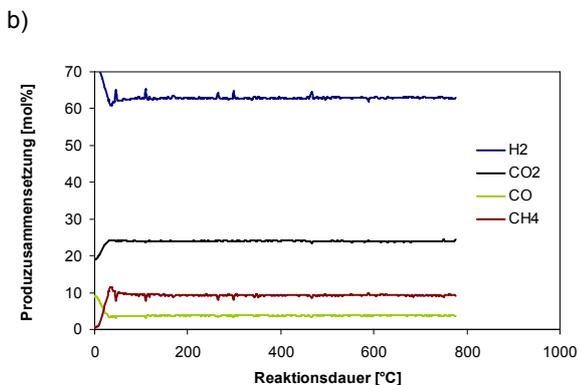
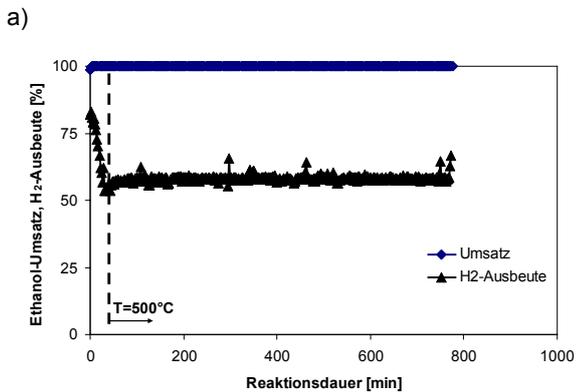


Abbildung 136 a-b: Ethanolumsatz, Wasserstoffausbeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb, Ru/CeO₂, Reaktionstemperatur T=500°C. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h

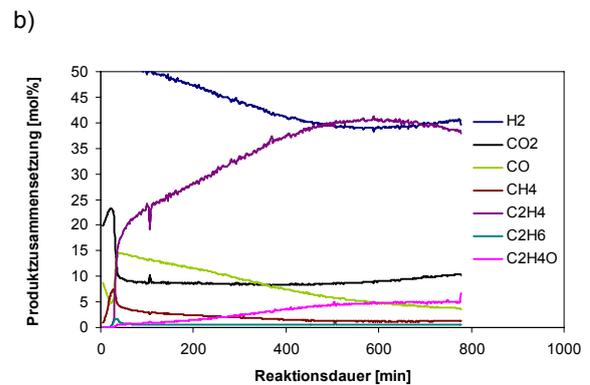
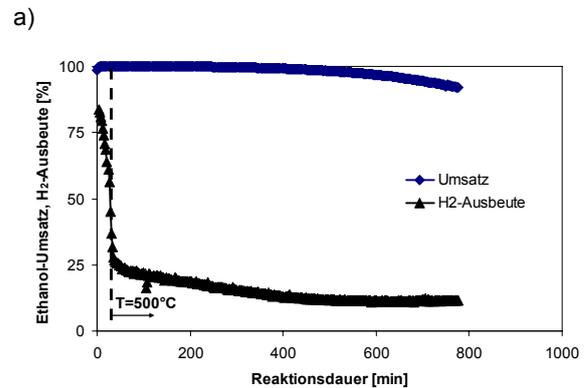


Abbildung 137 a-b: Ethanolumsatz, Wasserstoffausbeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb, Ru/MgAl₂O₄, Reaktionstemperatur T=500°C. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h

Dies wurde wegen der starken Temperaturabsenkung durch die Reaktionsendothermie gewählt und sollte eine etwaige Koksbildung am Beginn der Langzeitversuche verhindern.

Der Ru/CeO₂ Katalysator zeigt über die gesamte Laufzeit von 13h einen vollständigen Ethanolumsatz. Die Wasserstoffausbeute senkte sich bei der anfänglichen Temperatursenkung von 650°C auf 500°C von ~80% auf rund ~65% ab und bleibt dann aber konstant. Betrachtet man die Produktzusammensetzung so erkennt man, dass die Absenkung der H₂-Ausbeute, durch die Methanherzeugung (10vol%_{tr} CH₄) bei dieser Reaktionstemperatur bedingt ist. Außer Produkten H₂, CO, CO₂ und CH₄ konnten keine Nebenprodukte detektiert werden. Die hohe Methankonzentration wird der Methanisierungsreaktion zugeschrieben, welche der Ethanolreformierung nachgelagert abläuft.

Der Ru/MgAl₂O₄ Katalysator zeigt ein wesentlich anderes Bild. Im Zuge der anfänglichen Temperaturabsenkung von 650°C auf 500°C kommt es zu einem Einbruch der H₂-Ausbeute von ~80% auf ~25%. Über die Reaktionsdauer von 13h geht die Wasserstoffausbeute weiter auf rund ~12% zurück. Auch der anfänglich vollständige Ethanolumsatz verschlechtert sich nach 400min und der Katalysator deaktiviert merklich. Die Produktzusammensetzung zeigt ein deutliches Ansteigen der C₂H₄-Komponente und eine gleichzeitigen Abfall der CO Konzentration. Die Reformierungsreaktion läuft daher mit zunehmender Versuchszeit nicht mehr vollständig ab, was auch im Anstieg der Acetaldehyd-Konzentration ersichtlich ist.

6.3 Co/CeO₂ und Co/ZnO Katalysatoren

6.3.1 Herstellung der Katalysatoren

Co/CeO₂

Die Herstellung erfolgte ausgehend von einem CeO₂ Pulver der Fa. Treibacher AG, Austria. Das Trägermaterial wurde bei 700°C kalziniert, um etwaige Rückstände zu entfernen. Das Aufbringen von 10wt% Co als katalytisches Metall erfolgte durch Imprägnation mit Co(NO₃)₃·6H₂O (99,5% Sigma-Aldrich). Die entsprechende Menge Co(NO₃)₃ wurde dazu in einer minimalen Menge destilliertem Wasser gelöst und danach wurde das CeO₂ bis zum Einsetzen von Nässe „incipient wetness“ im Schüttgut imprägniert. Der Katalysator wurde bei 120°C über Nacht getrocknet und bei 650°C für 6h kalziniert. Der kalzinierte Katalysator wurde mit einem Pressstempel bei 200bar zu Pellets verpresst und anschließend zerkleinert und in die Korngrößenfraktion d_p = 180 – 250 µm gesiebt.

Co/ZnO

Die Herstellung erfolgte analog der Herstellung von Co/CeO₂, wobei als Trägermaterial ZnO-Pulver von Sigma-Aldrich verwendet wurde.

6.3.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Zur Charakterisierung des Reduktionsverhaltens der Katalysatoren wurden temperaturprogrammierte Reduktionen durchgeführt, welche in Abbildung 138 dargestellt sind.

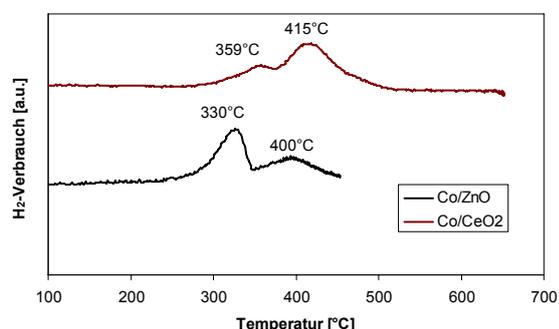


Abbildung 138: H₂-TPR-Profile des Co/CeO₂ und Co/ZnO

Die Reduktion des Co/CeO₂ Katalysators wurde bis 650°C durchgeführt, wogegen die Reduktion von Co/ZnO nur bis zur Temperatur von 450°C durchgeführt wurde, da ZnO bereits bei niedrigen Temperaturen

reduziert und die Reduktion von ZnO vermieden werden sollte.

Die Reduktion von Kobaltoxid erfolgt nach der Literatur [204] in einem zweistufigen Prozess von Co³⁺ ⇒ Co²⁺ ⇒ Co⁰ von Co₃O₄ über CoO zu metallischem Kobalt in einem Temperaturbereich von 250-450°C.

Beide Katalysatorproben zeigten das typische Reduktionsverhalten von Kobalt. Der Co/ZnO Katalysator zeigte mit einem spitzen Niedertemperaturpeak um 300° und einem breiten Hochtemperaturpeak bei rund 400°C ein ähnliches Reduktionsverhalten wie der Co/ZnO-Katalysator von Casanovas et al. [198].

Der Co/CeO₂ Katalysator zeigt umgekehrt einen kleinen Niedertemperaturpeak und einen höheren Hochtemperaturpeak. Dieser Effekt und auch die Temperaturen stimmen gut mit den Daten von Kang et al. [199] überein. Das unterschiedliche Verhalten kann darin gesehen werden, dass beide Reduktionsreaktionen nicht exakt als Folgereaktionen ablaufen, sondern die Reduktion von Co₃O₄ zu CoO an der Oberfläche des Kristallits beginnt und noch nicht abgeschlossen ist, wenn bereits die Folgereaktion von CoO zu Co beginnt. Die Reduktion hängt zusätzlich noch von der Kristallitgröße und den Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial ab [200].

6.3.3 Ethanol-Reformierungsaktivität der Co/CeO₂- und Co/ZnO-Katalysatoren

Im Weiteren wurden die beiden Co-Katalysatoren auf ihre Eignung für die Ethanolreformierung überprüft. Die Versuche wurden mit 200mg Katalysator (d_p=180-250µm) durchgeführt. Das S/E-Verhältnis lag bei 6 und die Versuche wurden mit einer WHSV = 3000 ml_{EIOH}/g_{Kat}h durchgeführt.

Mit den N₂ und Ar-Inertgasflüssen, welche zur Quantifizierung in der Gasanalyse notwendig sind, wurden die Versuche mit einer Gasmischung entsprechend Tabelle 27 in Kapitel 6.1 durchgeführt.

Die Abbildung 139 zeigt den Ethanolumsatz für den Co/CeO₂ und den Co/ZnO Katalysator über die Reaktionstemperatur. Bei niederen Temperaturen bis 400°C ist der Co/ZnO-Katalysator aktiver. Steigert man die Temperatur weiter, so fällt der Umsatz unter den

Umsatz des Co/CeO₂-Katalysators zurück, welcher schon bei 450°C vollständigen Umsatz erreicht.

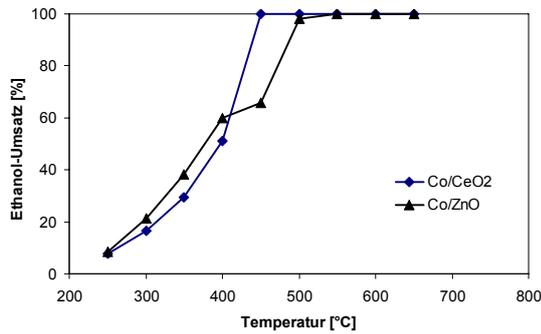


Abbildung 139: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur auf Co/CeO₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 Nml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

In Abbildung 140 ist die Wasserstoffausbeute am Co/CeO₂ und Co/ZnO Katalysator im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Im Temperaturbereich außerhalb von 400 – 600°C zeigen die Katalysatoren eine sehr ähnliche Wasserstoffausbeute, welche nahe an der thermodynamischen Wasserstoffausbeute liegt. Im Bereich von 450°C übersteigt der Co/CeO₂ und im Bereich von 550°C der Co/ZnO die theoretische H₂-Ausbeute.

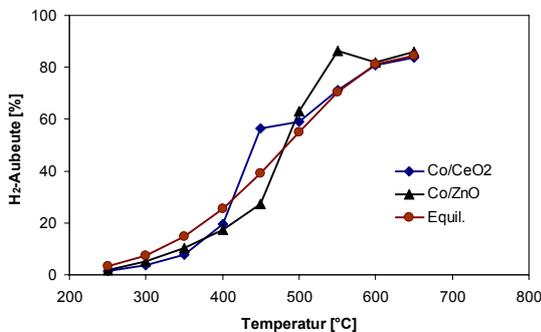


Abbildung 140: H₂-Ausbeute über die Reaktionstemperatur der Ethanolreformierung auf Co/CeO₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 Nml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

Betrachtet man die Produktzusammensetzungen in diesem Bereich, siehe Abbildung 141, so sieht man einerseits hohen Ethanolumsatz und gleichzeitig hohen Acetaldehydumsatz, mit wesentlich weniger CO im Produktgas als im Temperaturbereich vorher und nachher. Die Ethanolreformierung ist in diesem Bereich nahe dem stoichiometrischen Umsatz (Gl. 108).



Die Produktzusammensetzung bei der Ethanolreformierung über Co/CeO₂ und Co/ZnO Katalysatoren ist in der Abbildung 141 a-b dargestellt.

Beide Katalysatoren arbeiten nach dem Dehydrierungsmechanismus unter Erzeugung von Acetaldehyd. Der Co/CeO₂ Katalysator zeigte im niederen Temperaturbereich neben, beinahe gleichen CO und CO₂-Konzentrationen nur wenig CH₄-Entstehung und etwas Aceton als Nebenprodukt.

Der Co/ZnO Katalysator zeigte im niederen Temperaturbereich eine stärkere CO als CO₂-Bildung und auch einiges an Methanentstehung. Nebenprodukte sind Ethylen und kleinere Mengen an Aceton.

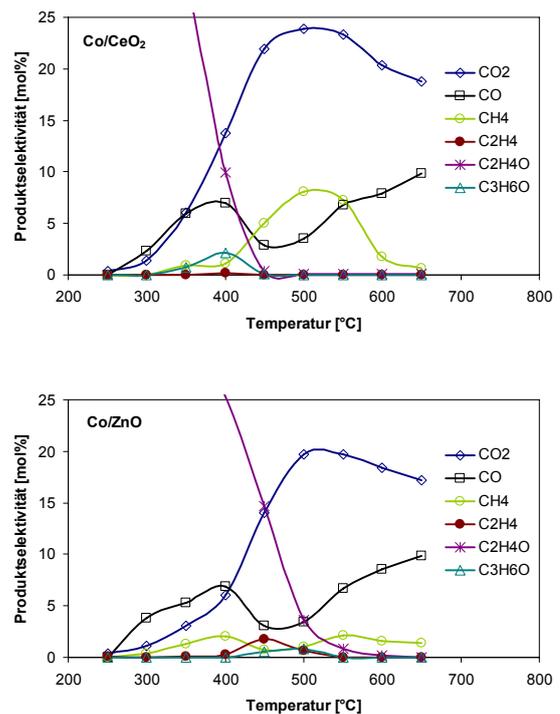


Abbildung 141: Produktzusammensetzung über die Reaktionstemperatur der Ethanolreformierung auf Co/CeO₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 Nml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

Nach den Dampfreformierungsversuchen wurde eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) des im Katalysatorzustand eingespannten Katalysators vorgenommen. Die Ergebnisse der TPO sind in Abbildung 142 dargestellt.

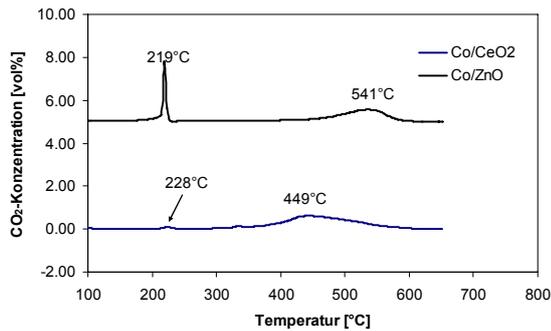


Abbildung 142: TPO-Profile des Co/CeO₂ und des Co/ZnO Katalysator (F = 200ml/min, x_{O₂} = 10vol% in Argon)

Der Co/CeO₂ Katalysator zeigte zwei Spitzen im TPO-Profil. Eine Spitze liegt bei rund 220°C und zeigt einen schnellen Abbrand und die zweite Spitze liegt bei höheren Temperaturen von ~540°C und zeigt einen weniger reaktiven, da zeitlich länger dauernden Abbrand von T=420-610°C. Dies spricht für zwei Arten der Kohlenstoffablagerung. Einerseits eine hoch reaktive Komponente, welche sich in der Nähe des katalytischen Metalls befinden muss und zweitens eine weniger reaktive, da etwas stärker graphitisierte Kohlenstoffablagerung. Der Co/ZnO zeigte ein sehr ähnliches TPO-Profil mit einem sehr kleinen Abbrand im Niedertemperaturbereich und einem sehr breiten Abbrand (T=350-620°C) im Hochtemperaturbereich. Der Co/ZnO und der Co/CeO₂ zeigen damit eine ähnliche strukturierte Kohlenstoffablagerung.

6.3.4 Wassergas-Shift-Aktivität von Co/CeO₂ und Co/ZnO

In Abbildung 143 ist die trockene Produktzusammensetzung der Wassergas-Shift-Reaktion über den Co/CeO₂ und den Co/ZnO-Katalysator dargestellt. Auf beiden Katalysatoren treten keine Nebenprodukte auf, außer etwas Methan auf dem Co/ZnO-Katalysator. Der Beginn der WGS-Reaktion setzt auf dem Co/CeO₂ Katalysator rund 50°C früher ein als auf Co/ZnO. Allerdings ist die Reaktion auf dem Co/ZnO-Katalysator stärker temperaturabhängig und zeigt einen steileren Reaktionsfortschritt bezogen auf die Temperatur.

Die starke Absenkung der CO-Konzentrationen in der Produktzusammensetzung beim Ethanolreformieren bei einer Temperatur von 400-450°C, siehe Abbildung 141,

lässt auf ein Anstarten der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) schließen.

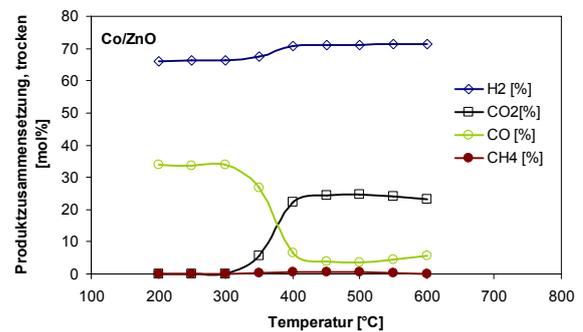
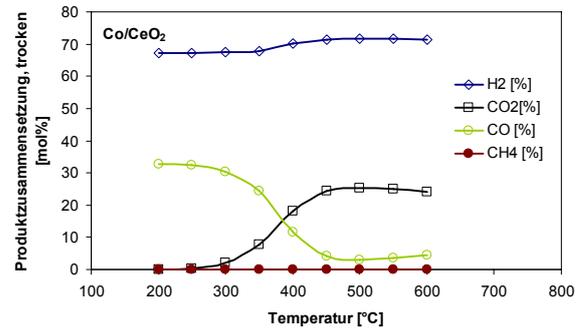


Abbildung 143: Produktzusammensetzung der Wassergas-Shift-Reaktion über Co/CeO₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H₂ und 70vol% H₂O, N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 2, N₂-Fluss = 75Nml/min

Zum besseren Vergleich ist in Abbildung 144 der CO-Umsatz und die CH₄-Ausbeute Y_{CH₄} dargestellt.

$$Y_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4-Aus}}{\dot{n}_{CO-Ein}} \quad \text{Gl. 109}$$

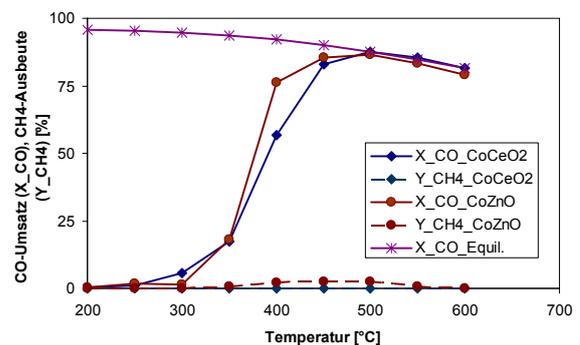


Abbildung 144: Wassergas-Shift-Umsatz und CH₄-Ausbeute über Co/CeO₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H₂ und 70vol% H₂O, N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 2, N₂-Fluss = 75Nml/min

Beide Katalysatoren zeigen einen sehr ähnlichen CO-Umsatz, wobei der Verlauf des Co/ZnO steiler läuft. Der Co/ZnO Katalysator zeigt gleichzeitig eine leichte

Methanisierungsaktivität (METH). Der Co/CeO₂ Katalysator zeigt hingegen keine Methanisierungsaktivität. Der hohe Anstieg der Methankonzentration bei der Ethanolreformierung im Bereich 450-550°C, siehe Abbildung 141, ist daher nicht nur mit einer METH-Reaktion erklärbar. Eine Möglichkeit liegt in der Reaktionsführung. Der Katalysator wurde in einer Temperaturrampe beginnend mit der niedrigsten Temperatur betrieben. Es könnte möglich sein, dass eine Koksablagerung bei niedriger Temperatur zu einer Kohlenstoffablagerung geführt hat, welche zeitlich später bei einer höheren Temperatur gasifiziert wurde und dieser Vorgang dann die Methankonzentration ansteigen ließ. Genaue Messungen diesbezüglich würden sich auf einen in einer Thermogravimetrischen Apparatur in einem Strömungsrohr aufgehenden Katalysator messen lassen [201], damit lässt sich ein zeitliches Profil der Massenzunahme und Massenabnahme des Katalysators messen, welches infolge der Kohlenstoffbildung und -gasifizierung entsteht. Diese Apparatur stand leider nicht zu Verfügung. Die Kohlenstoffbildung kann aus der Quantifizierung des Kohlenstoffs im Einlass und im Auslass abgeschätzt werden. Das Problem stellen natürlich Ungenauigkeiten in der Analytik dar, die nur eine sehr starke Kohlenstoffbildungsrate erkennbar machen.

6.3.5 Ethylen-Reformierungsaktivität von Co/CeO₂ und Co/ZnO

Ein möglicher initialer Reaktionsweg im Ethanolreformierungsmechanismus ist die Dehydratisierung des Ethanol zu Ethylen. Ethylen stellt einen wesentlichen Koks-vorläufer, infolge der Polymerisierung von CH_x-Fragmenten des auf dem katalytischen Metall aktivierten C₂H₄, dar. Um eine eventuelle verdeckte Ethylenbildung, die durch Dehydratisierung zu Ethylen und folgender Ethylenreformierung zu CO₂ und H₂ ausschließen zu können wurde die Ethylenreformierungsaktivität überprüft.

In Abbildung 145 sind die Produktzusammensetzung der Ethylenreformierung am Co/CeO₂ und Co/ZnO Katalysator über die Temperatur dargestellt.

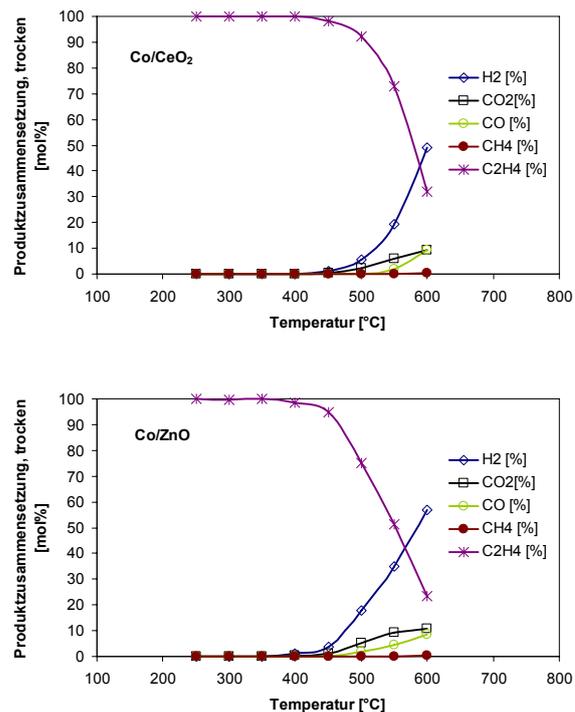


Abbildung 145: Ethylenreformierung über Co/CeO₂ und Co/ZnO, Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, Gasmischung (20 vol% C₂H₄, 80 vol% H₂O), N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 1, N₂-Fluss = 60 Nml/min

Beide Katalysatoren zeigen ein sehr ähnliches Aktivitätsverhalten und ähnliche Produktzusammensetzungen. Die Reformierungsaktivität setzt bei rund 450°C ein und nimmt dann stark mit der Temperatur zu. Hauptprodukte sind H₂ und CO₂, wobei die CO-Konzentration bei höheren Temperaturen infolge der WGS-Reaktion ansteigt. Beide Katalysatoren zeigen neben den Hauptprodukten H₂, CO₂ und CO keine weiteren Produkte.

6.3.6 Langzeitverhalten der Co/CeO₂ und Co/ZnO Katalysatoren in der Ethanolreformierung

Zur Abschätzung der Eignung der beiden Katalysatoren für die Ethanolreformierung wurden beide im Langzeitversuch bei 500°C getestet.

Die Versuche wurden zu Beginn bei 650°C gestartet und wurden zu Reaktionsbeginn mit 5K/min auf eine konstante Reaktionstemperatur von 500°C abgesenkt. Dies wurde wegen der starken Temperaturabsenkung durch die Reaktionsendothemie gewählt und soll eine etwaige Koksablagerung am Beginn des Langzeitversuchs verhindern.

In Abbildung 146 und Abbildung 147 sind die Ergebnisse der Langzeituntersuchungen der Ethanolreformierung über Co/CeO_2 und Co/ZnO dargestellt.

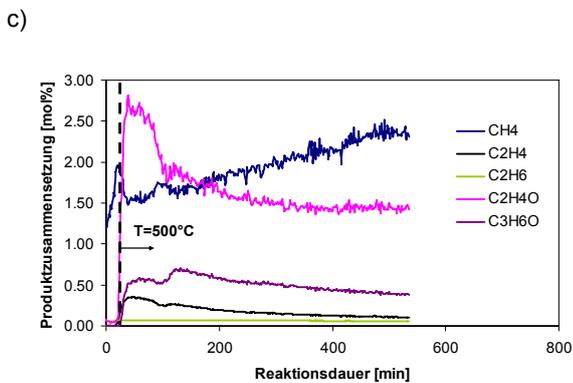
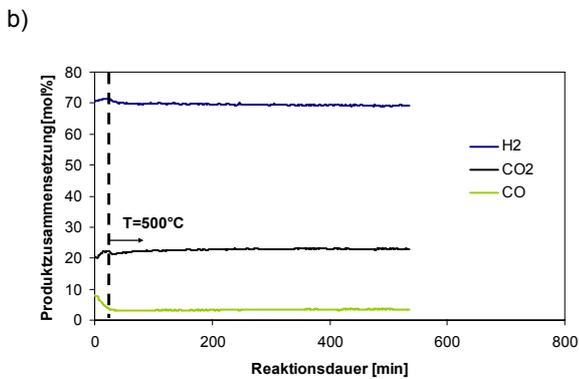
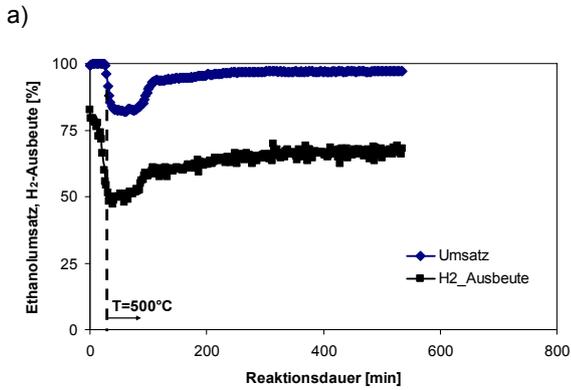


Abbildung 146 a-c: Ethanolumsatz, Wasserstoffausbeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb b) Hauptprodukte c) Nebenprodukte, Co/CeO_2 , Reaktionstemperatur $T=500^\circ\text{C}$. Reaktionsbedingungen: $S/E = 6$, $\text{WHSV} = 3000 \text{ mlEtOH/g}_{\text{Katal}}$ und atmosphärischer Druck

Der Co/CeO_2 Katalysator zeigt nach Reaktionsbeginn bei 650°C einen vollständigen Umsatz. Bei der Absenkung der Reaktionstemperatur verringert sich der H_2 -Umsatz sofort und nach einer gewissen Inkubationszeit bricht auch der Ethanolumsatz zusammen. Betrachtet man die

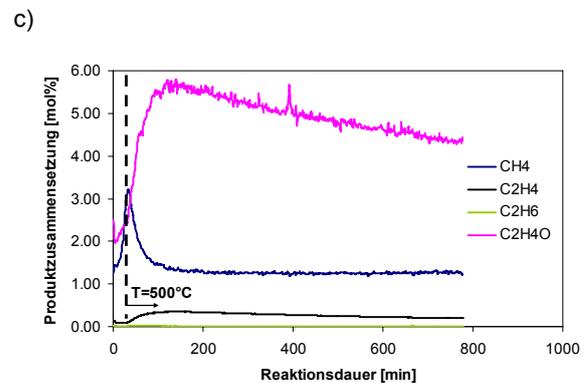
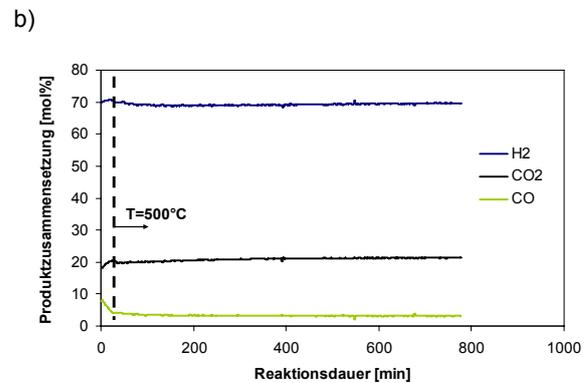
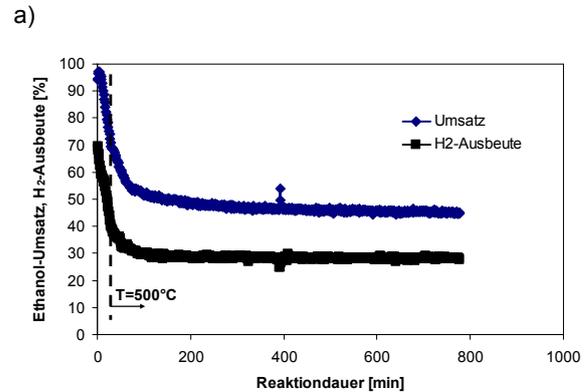


Abbildung 147 a-c: Ethanolumsatz, Wasserstoffausbeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb b) Hauptprodukte c) Nebenprodukte, Co/ZnO , Reaktionstemperatur $T=500^\circ\text{C}$. Reaktionsbedingungen: $S/E = 6$, $\text{WHSV} = 3000 \text{ mlEtOH/g}_{\text{Katal}}$ und atmosphärischer Druck

Produktzusammensetzung so erkennt man, dass die Nebenprodukte Methan, Acetaldehyd ansteigen und gleichzeitig auch Aceton und C_2H_4 und C_2H_6 entsteht. Nach einiger Zeit bei niedrigerem Umsatz kommt es dann zu einem erneuten Ansteigen des Umsatzes und der Wasserstoffausbeute. Die Selektivität der

Nebenprodukte Acetaldehyd, Aceton und C2s verringert sich über die Laufzeit zugunsten von Methan. Insgesamt treten die Nebenprodukte nur in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich von unter 3vol%_{tr} auf. Die Hauptproduktzusammensetzung zeigt einen sehr hohen Wasserstoff und CO₂-Gehalt. Der CO-Gehalt sinkt infolge der starken WGS-Reaktion über Co/CeO₂ auf und 5vol%_{tr}.

Auf dem Co/ZnO Katalysator sieht die Produktzusammensetzung sehr ähnlich aus. Die Hauptprodukte sind im wesentlichen H₂ und CO₂. Die CO-Konzentration liegt infolge der guten WGS-Aktivität bei rund 5vol%_{tr}. Der Umsatzverlauf und die Wasserstoffausbeute sehen jedoch im Vergleich zum Co/CeO₂-Katalysator wesentlich anders aus. Bei der Temperaturabsenkung auf die 500°C Reaktionstemperatur kommt es zu einem beinahe linearen Abfall des Ethanolumsatzes auf rund 70%. Der Ethanolumsatz fällt dann bei konstanter Reaktionstemperatur in einen exponentiellen Verlauf auf rund 46% Umsatz bei Versuchsende ab. Dieser Verlauf ist charakteristisch für eine Katalysatordeaktivierung. Der Verlauf des Wasserstoffumsatzes bewegt sich parallel zum Ethanolumsatz. Die Nebenprodukte, vor allem Acetaldehyd, treten am Co/ZnO in höherer Konzentration im Vergleich zum Co/CeO₂ auf.

Ein weiterer Aspekt war das Auftreten eines weißen Niederschlags stromabwärts an kalten Stellen des Reaktionsrohres. Dieser Niederschlag wird elementarem Zn zugeordnet, da ZnO in der reduzierenden Atmosphäre der Ethanolreformierung zum Reduzieren neigt. Nach Thaler [184], der die Reduktion von ZnO in einer TGA vermessen hat, reduziert ZnO bereits bei niederen Temperaturen von 450°C und verdunstet bis zum vollständigen Massenverlust, siehe Abbildung 148. Das metallische Zn hat einen niedrigen Schmelzpunkt von 419,5°C und durch den hohen Dampfdruck kommt es zur Verdunstung von Zn in die Gasphase und es wird stromaufwärts in kälteren Bereichen des Reaktors wieder abgeschieden.

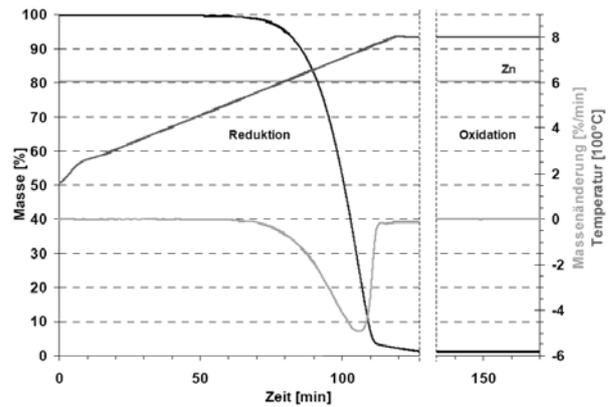


Abbildung 148: Massenänderung von ZnO bei Reduktion mit Wasserstoff (10K/min) und Oxidation bei 800°C mit Wasserdampf, aus Thaler [184]

6.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus dem Katalysator-Screening

Die Ergebnisse des Katalysator-Screenings dienen zur Auswahl geeigneter Katalysatormaterialien für die Ethanolreformierung.

Der Ru/MgAl₂O₄ Katalysator ist infolge seines Reaktionsmechanismus über die Dehydratisierung zu Ethylen und der damit notwendigen Ethylenreformierung nur bei hohen Temperaturen über 650°C sinnvoll einsetzbar. Weiters nachteilig ist seine hohe Methanisierungsrate. Bei einer temperaturgeführten Reaktion im Mikroreaktor kann bei richtiger Auslegung der Interaktion zwischen Reformierungs- und Verbrennungsreaktion die Reformertemperatur in Richtung Ausgang abgesenkt werden. Damit kann bei vorhandener Wassergas-Shift-Aktivität des Katalysators der CO₂-Gehalt im Reformat stark erhöht werden. Die Methanisierungsaktivität des Ru/MgAl₂O₄ steht dem entgegen.

Der Co/ZnO Katalysator, welchem laut Publikationen der Gruppe Lorca et al. [114, 115, 116, 198] wesentliches Potenzial zugetraut wurde, konnte infolge seines hohen Aktivitätsverlust nicht überzeugen. Die im Vergleich zu den Publikationen von Lorca et al. schlechten Ergebnisse kann man in den sehr vorteilhaften Reaktionsbedingungen sehen. Lorca et al. haben im Wesentlichen alle ihre Versuche einerseits bei einem sehr hohen S/E-Verhältnis von 10-12 und andererseits nur bei sehr kleinen

Raumgeschwindigkeiten WHSV, gleichbedeutend mit vielmehr Masse an Katalysator pro Ethanolmengenstrom, durchgeführt. Ein hohes S/E-Verhältnis wirkt sich positiv auf die Vermeidung von etwaigen Kohlenstoffablagerung aus, siehe Kapitel 4.3, und eine hohe Katalysatormasse kann eine Deaktivierung stark verzögern und benötigt eine längere Versuchszeit um entdeckt zu werden. Des Weiteren darf der Katalysator nicht bei zu hohen Temperaturen betrieben werden, da sich das ZnO-Trägermaterial in der reduzierten Atmosphäre des Produktgases der Ethanolreformierung scheinbar zu elementarem Zn reduziert, welches infolge seinem hohen Dampfdrucks in die Gasphase sublimiert und dann stromabwärts an kälteren Stellen im Reaktor als Zn-Belag resublimiert. Dies kann bei nachgeschalteten Reaktorstufen eventuell zu Komplikationen führen.

Die Ergebnisse mit 10%Ru/CeO₂ und 10%Co/CeO₂ zeigten, dass die Ethanolreformierung über Co und Ru sehr gut katalytisch aktiviert wird. Beide katalytischen Metalle, sowohl Ru als auch Co, auf CeO₂ eignen sich für hervorragend zur Ethanolreformierung bereits bei niedrigen Temperaturen von 500°C. Vergleicht man die Ergebnisse von Ru/CeO₂ und Co/CeO₂ so sieht man, dass die Aktivität von Kobalt im einem sehr ähnlichen Bereich liegt wie die Aktivität von Ruthenium und auch die Produktselektivitäten ähnlich liegen, siehe Abbildung 149 und Abbildung 150 .

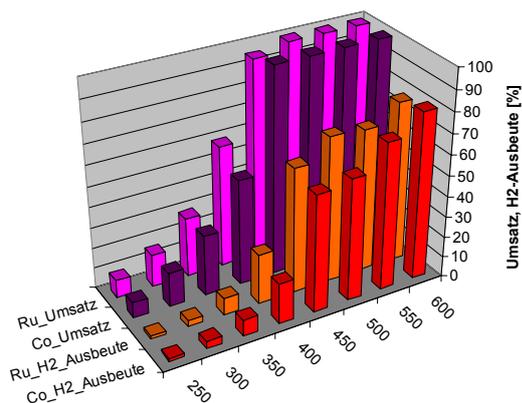


Abbildung 149: Vergleich des Ethanolumsatzes und der Wasserstoffausbeute auf 10%Ru/CeO₂ und 10%Co/CeO₂

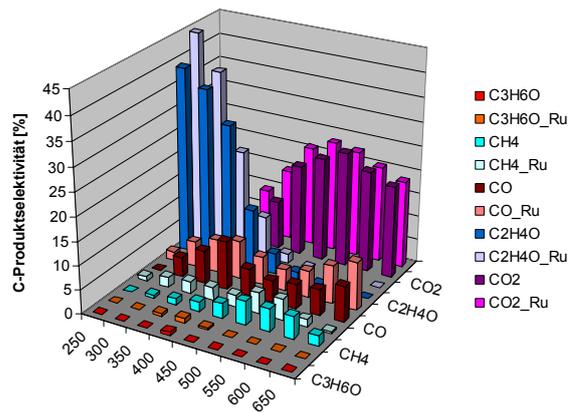


Abbildung 150: Vergleich des Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte auf 10%Ru/CeO₂ und 10%Co/CeO₂

In den temperaturprogrammierten Oxidationsversuchen zeigte der Ru/CeO₂-Katalysator nur minimale Kohlenstoffablagerungen, wogegen am Co/CeO₂ Katalysator stärkere Kohlenstoffablagerungen erkennbar waren.

Aus ökonomischen Gründen wäre der Einsatz von Kobalt anstelle von Ruthenium sehr vorteilhaft. Die Kosten von Rutheniumkatalysatoren betragen ein rund Hundertfaches der Kobaltkatalysatoren, siehe Tabelle 9 in Kapitel 3.7.2, welche eine Übersicht der Rohstoffpreise angibt.

Aus Gründen der Selektivität und Aktivität gibt es keinen Vorzug für den Ru/CeO₂ Katalysator und solange die Kohlenstoffbildung während der Ethanolreformierung über den Co/CeO₂-Katalysator im Zaum gehalten werden kann, sprechen alle Ergebnisse für die Verwendung des Co/CeO₂-Katalysators.

7 CO/CEO₂-KATALYSATOREN: EINFLUSS DER KATALYSATOR- HERSTELLUNGSMETHODE AUF DIE AKTIVITÄT, SELEKTIVITÄT UND KOHLENSTOFFBILDUNG⁶

Die Versuche mit Kobalt-Ceriumoxid Katalysatoren im Katalysatorscreening waren bezüglich Umsatz und Wasserstoffausbeute sehr viel versprechend. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Herstellungsmethode der Katalysatoren auf die katalytischen Eigenschaften – Aktivität und Selektivität - überprüft. Im Wesentlichen wurde auch ein Hauptaugenmerk auf das Verkokungsverhalten gelegt, welches für eine kommerzielle Anwendung des Katalysatorsystems sehr wichtig ist.

7.1 Katalysatorherstellungsmethoden

Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Katalysatorherstellungsmethoden, welche speziell auf die Herstellung kleinster Partikel und einer gut verteilten aktiven Metallkomponente abzielen. Da im Labor kein spezielles apparatives Know-how zur Katalysatorherstellung existierte, wurden einfach durchzuführende Herstellungsmethoden mit geringem apparativem Aufwand ausgewählt, welche jedoch unterschiedliche Texturen der Katalysatoren hinsichtlich Dispersion der aktiven Metallkomponente, das heißt der Größe der aktiven Zentren, und der Porenstruktur des Trägermaterials erlauben.

7.1.1 Imprägnationsmethode

Ceriumoxid mit hoher innerer Oberfläche von Treibacher AG, Austria, wurde als Trägermaterial verwendet. Eine entsprechende Menge an Kobaltnitrat (>99,5% Sigma-Aldrich), zur Erzielung eines 10wt% Co/CeO₂-Katalysators, wurde dafür in einer minimalen Menge an Wasser aufgelöst und anschließend wurde das Porenvolumen des Ceriumoxids benetzt. Die Wassermenge entspricht der Wassermenge, welche

dem Schüttgut zugesetzt werden kann bevor die beginnende Nässe „incipient wetness“ einsetzt. Dieser Zustand ist erreicht, wenn alle Poren des Trägermaterials mit Flüssigkeit gefüllt sind und keine überschüssige Flüssigkeit mehr vorhanden ist. Der imprägnierte Katalysator wurde über Nacht bei 120°C getrocknet und anschließend bei 650°C in einem Muffelofen unter Luftbeaufschlagung für 5h kalziniert. Der Imprägnationskatalysator wird in weiterer Folge mit Co/CeO₂-IWI bezeichnet.

7.1.2 Kofällungsmethode

Aus Kobaltnitrat (>99,5% Sigma Aldrich) und Ceriumnitrat (>99,5% Alfa Aesar) mit dem entsprechenden Verhältnis zur Herstellung eines 10wt%Co/CeO₂ Katalysators mit entionisiertem Wasser zu einer 0,1 M Lösung gemischt. Die Metallsalzlösung wurde in einem Dreihalskolben mit Rührer eingebracht und eine 1 M wässrige Na₂CO₃ Lösung tropfenweise zugesetzt, um einen pH-Wert von 8 in der Metallsalzlösung einzustellen. Die Fällungsprodukte wurden für 3h bei pH=8 gehalten, um eine vollständige Ausfällung und Alterung zu erreichen. Das Fällungsprodukt wurde anschließend gefiltert und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, um überschüssige Ionen zu entfernen. Das gefilterte Fällungsprodukt wurde bei 120°C über die Nacht getrocknet und danach bei 650°C für 5h unter Luft in einem Muffelofen kalziniert. Der Kofällungskatalysator wird in weiterer Folge mit Co/CeO₂-CPR bezeichnet.

7.1.3 Solution-Combustion-Synthese

Die Glyzin-Nitrat Solution-Combustion-Methode von Purohit et al. [202] wurde zur Herstellung eines 10wt%Co/CeO₂ Mischoxidkatalysator verwendet. Dazu wurden stoichiometrische Mengen an Kobaltnitrat (>99,5% Sigma Aldrich) und Ceriumnitrat (>99,5% Alfa Aesar) vermischt und in entionisiertem Wasser aufgelöst. Danach wurde die Lösung auf einer Heizplatte etwas konzentriert und Glyzin zugegeben, um ein Glyzin zu Gesamtmetallkationenverhältnis von 1,8 einzustellen. Dies entspricht nach den Prinzipien Raketentreibstoffchemie einem Treibstoff-zu-Oxidationsmittel Verhältnis, welches leicht im treibstoffreichen Bereich liegt. Danach wurde die Lösung weiter kondensiert und dabei ein Gel gebildet,

⁶ Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden unter Rabenstein G., Hacker V., Siebenhofer M. et al., Steam reforming of ethanol and carbon formation over cerium supported cobalt catalyst prepared by different methods, dem Journal of Hydrogen Energy zur Publikation in der Spezialausgabe "Bio-Hydrogen-Production" übermittelt.

welches anschließend auf einer mit 240°C temperierten Heizplatte platziert wurde, um die Selbstzündung zu induzieren. Das Gel begann zu brodeln und schäumen und nach ein paar Minuten kam es zu spontanen Zündung mit einer schlagartigen Entstehung einer großen Menge an Gasen. Nach Beendigung des Verbrennungsprozess lag ein leichtes, luftiges sehr voluminöses Pulver vor. Da das Pulver nach der Solution-Combustion-Synthese noch Unreinheiten an kohlenstoffhaltigen Verbrennungsrückständen enthält, wurde es bei 650°C für 5h unter Luft in einem Muffelofen kalziniert. Der Solution-Combustion-Synthese-Katalysator wird in weiterer Folge mit Co/CeO₂-SCS bezeichnet.

7.2 Katalysatorcharakterisierung

Die Ergebnisse der XRD-Analysen der kalzinierten Co/CeO₂ Katalysatoren sind in Abbildung 151 dargestellt. Zusätzlich ist auch das Diffraktogramm des unbehandelten CeO₂, welches für die Imprägnationsmethode (IWI) verwendet wurde dargestellt. Alle XRD-Spektren zeigen klare Peaks von CeO₂ und Co₃O₄. Andere Komponenten und etwaige Co-Ce-O Mischkristalle konnten nicht detektiert werden

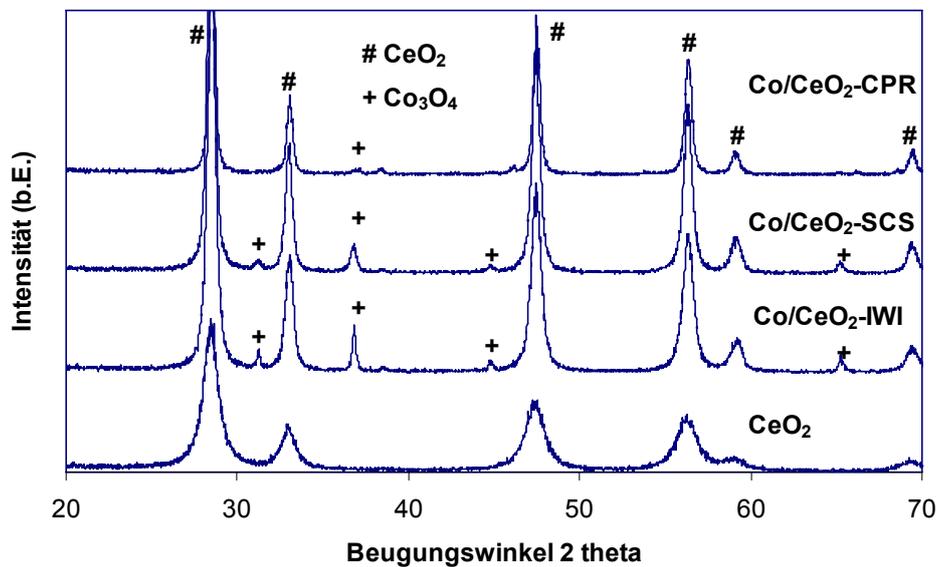


Abbildung 151: Röntgenbeugungsspektren von reinem CeO₂ und nach verschiedenen Methoden hergestellten Co/CeO₂ Katalysatoren.

Betrachtet man das Diffraktogramm des reinen CeO₂ und des Co/CeO₂-IWI-Katalysators, so kann man an aus der Zunahme der Peakhöhe und damit der Verringerung der Halbwertsbreite der Peaks von CeO₂ auf eine starke Vergrößerung der Cerium-Kristallite im Vergleich zum CeO₂-Ausgangsmaterial schließen und damit auf ein Sintern des CeO₂-Trägermaterials durch den Kalzinationsprozess bei 650°C für 5h nach der Imprägnation mit Kobaltnitrat. Dies ist auch im Einklang mit den Ergebnissen der BET-Oberflächenmessungen.

Die BET-Oberflächen der Katalysatoren sind in der Tabelle 28 gegeben. Generell liegen die Oberflächen im

niedrigen Bereich, was mit der Kalzinierung bei hoher Temperatur im Einklang ist.

Tabelle 28: BET-Oberflächen der Co/CeO₂ Katalysatoren

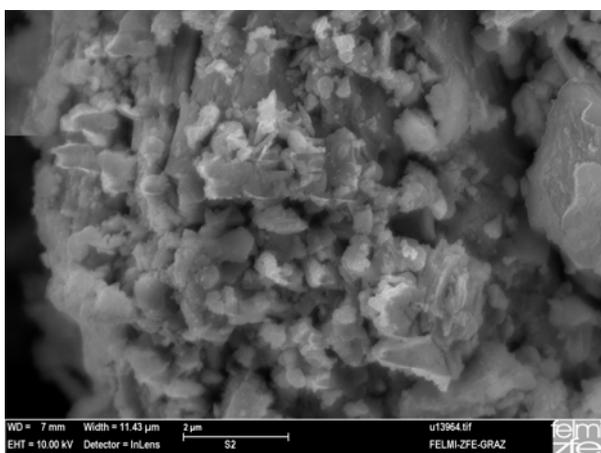
Katalysator	BET-Oberfläche (m ² /g)
CeO ₂ (frisch)	38
Co/CeO ₂ -IWI kalz. @ 650°C, 5h	18.5
Co/CeO ₂ -CPR kalz. @ 650°C, 5h	22.2
Co/CeO ₂ -SCS kalz. @ 650°C, 5h	14.6

Der Solution-Combustion-Katalysator Co/CeO₂-SCS zeigt keine besseren Eigenschaften als der Imprägnationskatalysator Co/CeO₂-IWI, wobei die Kobaltdispersion am SCS-Katalysator etwas besser ist. Dies ist an den kleineren, breiteren Co-Spitzen im Diffraktogramm erkennbar und deutet auf eine kleinere Co-Kristallitgröße im Vergleich zum IWI-Katalysator hin.

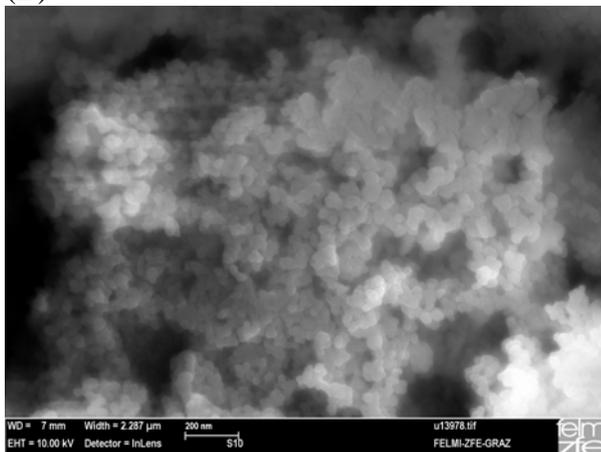
Die beste Kobaltdispersion, kleinste Co-Kristallitgröße ist bei dem Kofällungskatalysator erkennbar, da die Co-Spitzen im Diffraktogramm kaum erkennbar sind. Aus

den XRD und BET-Ergebnissen kann man für den Katalysator nach der Kofällungsmethode die besten katalytischen Eigenschaften annehmen: Einerseits sehr feine Co-Kristallite und auch eine sehr hohe Porosität. Die eigentlichen CeO₂-Kristallite, welche die CeO₂-Körner aufbauen sind bei dem Co-CeO₂ (CPR) Katalysator ebenfalls sehr fein und können aus der REM-Aufnahme in Abbildung 152 im Bereich von 40-80nm abgeschätzt werden.

(A)



(B)



(C)

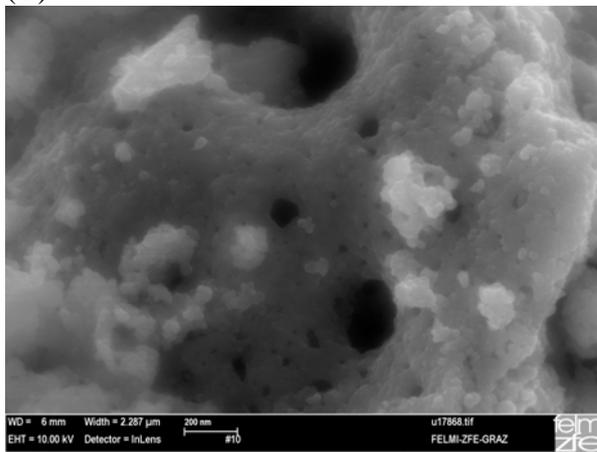


Abbildung 152: REM-Aufnahmen der frischen Co/CeO₂-Katalysatoren(A) – IWI, (B) – CPR, (C) – SCS

7.3 Temperaturprogrammierte Reduktion

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) mit H₂ ermöglicht das Reduktionsverhalten der Katalysatoren zu untersuchen. In Abbildung 153 sind die Reduktionsprofile von reinem CeO₂ und der

unterschiedlich hergestellten Co/CeO₂ Katalysatoren dargestellt. Die Auswertung der TPR-Profile konnte nur qualitativ erfolgen, da eine Quantifizierung der absoluten H₂-Menge infolge des H₂-Driftes des Massenspektrometers (siehe Kapitel 5.2.4.7.1) nicht erfolgen konnte.

Das reine CeO₂-Ausgangsmaterial zeigt einen starken Reduktionspeak bei rund 650°C, welcher der Reduktion des Ceriums im Inneren der CeO₂-Körner zugeordnet werden kann [203]. Ein kleiner Reduktionspeak ist im Bereich um 350°C sichtbar, welcher der Reduktion von oberflächennahem CeO₂ entspricht.

Alle Kobaltkatalysatoren zeigen ein Reduktionsverhalten mit zwei klar separierten Reduktionspeaks im Temperaturbereich von 250°C – 450°C. In der Literatur [204, 205] wird die Reduktion von Co₃O₄ als zweistufiger Prozess $\text{Co}^{3+} \Rightarrow \text{Co}^{2+} \Rightarrow \text{Co}^0$ von Co₃O₄ über CoO zu metallischem Kobalt beschrieben.

Vergleicht man die Reduktionseigenschaften der nach unterschiedlichen Methoden hergestellten Katalysatoren, so zeigt der nach der Kofällungsmethode (CPR) hergestellte Katalysator die beste Reduzierbarkeit, welche bereits bei 380°C abgeschlossen ist. Des Weiteren läuft auch die Reduktion des Bulkceriumoxids bei niederen Temperaturen von rund 550-600°C. Der nach der Imprägnationsmethode (IWI) hergestellte Katalysator zeigt ein wesentlich schwierigeres Reduktionsverhalten, welches erst bei rund 520°C abgeschlossen ist. Dieses lange Ausschweifen der Flanke des zweiten Reduktionspeaks ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen überlappenden Reduktionspeak des

oberflächennahen Ceriumoxids begründet. Der nach der Solution-Combustion-Methode (SCS) hergestellte Katalysator zeigt, dem IWI-Katalysator fast identische Reduktionspeaks für $\text{Co}^{3+} \Rightarrow \text{Co}^{2+} \Rightarrow \text{Co}^0$ und einen dritten Peak bei rund 500°C, welcher der Reduktion des oberflächennahen Ceriumoxids zugeordnet werden kann, welches durch das Vorhandensein der Co-Kristallite auf der Oberfläche katalysiert wird und daher im Vergleich zu reinem CeO₂ bei niedrigeren Temperaturen erfolgen kann.

Ausgehend von der Kenntnis, dass eine höhere Dispersion des katalytischen Metalls (entspricht einer Verringerung des Kristallitdurchmessers des Co) im Allgemeinen zu einer Verringerung der Temperatur der Reduktionspeaks führt [206], kann man aussagen, dass der CPR Katalysator die besten Reduktionseigenschaften und gleichzeitig beste Co-Dispersion aufweist. Diese Erkenntnis ist in Einklang mit den Ergebnissen der XRD-Analyse, welche für den CPR-Katalysator die kleinsten Co-Kristallite bestimmte.

Bezüglich der Reduzierbarkeit des CeO₂, welche eine wesentliche Eigenschaft für den Sauerstoff-Austauschmechanismus dieses Oxids darstellt, kann man anhand der Ergebnisse aussagen, dass die CeO₂-Reduzierbarkeit entsprechend der Reihenfolge CPR >> IWI > SCS schwieriger vonstatten geht.

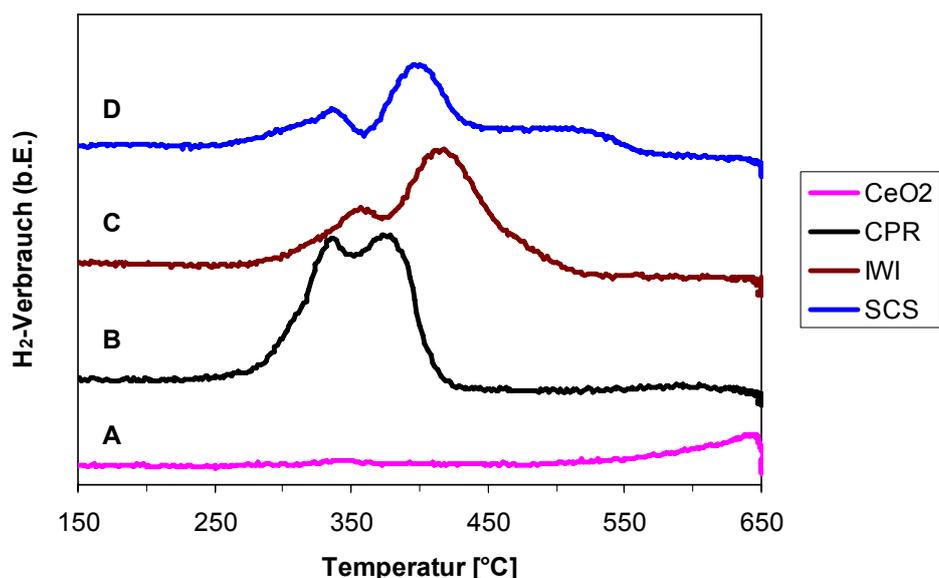


Abbildung 153: H₂-TPR von (A) CeO₂, (B) Co/CeO₂-CPR, (C) Co/CeO₂-IWI, (D) Co/CeO₂-SCS

7.4 Aktivitätsuntersuchungen

Die Ethanolreformierungsreaktion besteht aus einer Vielzahl von beteiligten Reaktionen die seriell und parallel ablaufen können. Die Aktivitätsuntersuchungen zielen darauf ab, etwas Licht in die Abläufe des Ethanolreformierungsmechanismus zu bringen.

Die Reaktionen sind deshalb zur besseren Übersichtlichkeit nochmals in Tabelle 29 zusammengefasst und im Laufe des Kapitels wird auf die Reaktionen über die Bezeichnung R# darauf verwiesen.

Tabelle 29: Zusammenfassung möglicher Reaktionen der Ethanolreformierung über Co/CeO₂ Katalysatoren

Reaktion	Bez.	Gleichung
Reformierung mit Wasserüberschuß	R1	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$
Reformierung mit Wasserdefizit	R2	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$
EtOH-Zersetzung	R3	$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$
Dehydrierung	R4	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$
Acetaldehyd Zersetzung	R5	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$
Acetaldehyd Reformierung	R6	$C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$
Dehydratisierung	R7	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
Koksbildung	R8	$C_2H_4 \rightarrow \text{polymerische Ablagerungen (Koks)}$
Aldolkondensation	R9	$C_2H_4O \rightarrow C_3H_6O + CO_2 + H_2$
Acetonrekombination	R10	$2 C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O + CO + 3H_2$
Methanisierung	R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
	R12	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$
Methan-Zersetzung	R13	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$
Boudouard Reaktion	R14	$2CO \rightarrow CO_2 + C$
Wassergas-Shift Reaktion	R15	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Methandampf-Refomierung	R16	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

7.4.1 Ethanolreformierungsaktivität

In Abbildung 154 ist der Ethanolumsatz der unterschiedlichen Co/CeO₂ Katalysatoren über die Reaktionstemperatur dargestellt. Alle drei Katalysatoren zeigen vollständigen Umsatz bei Temperaturen über 500°C. Die unterschiedlichen Katalysatorherstellungsmethoden haben einen starken Einfluss auf den Ethanolumsatz, wobei der Kofällungskatalysator (CPR) die beste Aktivität aufweist

- mit vollständigem Umsatz bereits bei niedrigen Temperaturen von 400°C und damit beinahe zweifacher Aktivität im Vergleich zum Imprägnationkatalysator (IWI) oder Solution-Combustion-Katalysator (SCS). Der SCS-Katalysator hat einen wesentlich schwierigeren Umsatzverlauf. Er zeigt einen hohen Umsatz bei niedrigen Temperaturen, welcher hauptsächlich aus der Dehydrierung von Ethanol stammt, siehe Selektivitätsdaten weiter unten. Steigert man die Reaktionstemperatur so fällt der Umsatz des SCS-Katalysators hinter den Umsatz der beiden anderen Katalysatoren und vollständiger Umsatz wird nur bei hohen Reaktionstemperaturen erreicht.

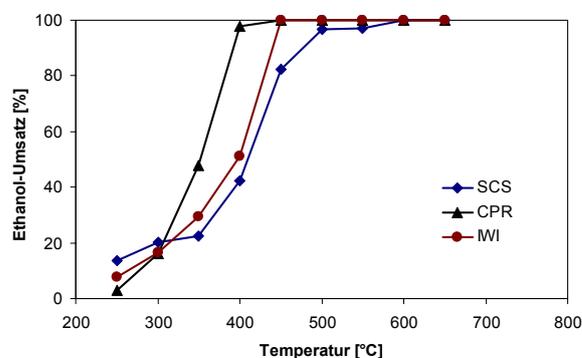


Abbildung 154: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 mlEtOH/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

Die Produktverteilungen der Ethanolreformierung, welche bei Reaktionstemperaturen von 250 – 650°C über verschiedene Katalysatoren erhalten wurden, sind in Abbildung 155 dargestellt. Die Hauptprodukte sind H₂, Acetaldehyd, CO₂, CO, CH₄ und geringe Anteile von Ethylen und Aceton.

Alle drei Katalysatoren zeigen bei geringen Temperaturen die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd (R4) als Hauptreaktionsweg. Eine Steigerung der Temperatur aktiviert die Folgereaktionen des Acetaldehyds, wobei hauptsächlich die Reformierung von Acetaldehyd (R6) und die Wassergas-Shift-Reaktion (R15) ablaufen. Dies kann aus den geringen CH₄-Gehalten geschlossen werden, da diese wesentlich höher sein müssten, wenn die Acetaldehydzersetzung (R5) stattfinden würde. Die CH₄-Reformierungsreaktion (R16) könnte zwar eine Methanentstehung durch die Acetaldehydzersetzung verdecken. Dies kann aber praktisch ausgeschlossen

werden, da die Methanreformierung erst bei höheren Temperaturen über 600°C aktiv ist.

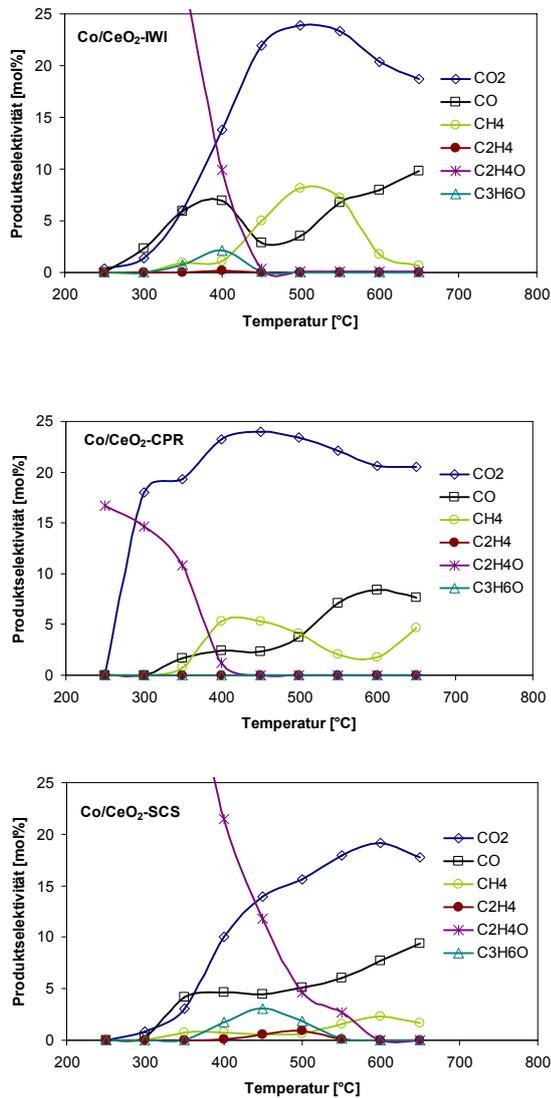


Abbildung 155 a-c: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über nach verschiedenen Methoden hergestellte Co/CeO₂ Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

Alle drei Katalysatoren funktionieren über die Dehydrierungsrouten, da beinahe kein C₂H₄ detektiert werden konnte. Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt der Umsatz von Acetaldehyd, welches bei Temperaturen von 400-450°C über den IWI- und CPR-Katalysator vollständig umgesetzt wird. Die Acetaldehydumsetzung am SCS-Katalysator ist schwieriger und vollständiger Umsatz wird erst bei Temperaturen von 600°C erreicht. Der IWI und der SCS-Katalysator zeigt zusätzlich die Bildung von Aceton, wahrscheinlich durch die Aldolkondensation von Acetaldehyd (R9), welches als ein Zwischenprodukt auf den katalytisch aktiven Zentren adsorbiert ist.

Bei höheren Temperaturen sind nur mehr H₂, CO₂, CO und CH₄ im Produktgas, wobei die Wassergas-Shift-Reaktion (R15) mit steigender Temperatur das CO₂/CO-Verhältnis reduziert.

Die Wasserstoffausbeute und die Stabilität der Katalysatoren sind wesentliche Kriterien für deren Eignung zur Ethanolreformierung.

Die Wasserstoffausbeute über die Reaktionstemperatur ist in Abbildung 156 dargestellt. Die Wasserstoffausbeute steigt für alle Katalysatoren mit der Temperatur, wobei der CPR-Katalysator über den gesamten Temperaturbereich eine sehr hohe Wasserstoffausbeute zeigt und somit am selektivsten für Wasserstoff ist.

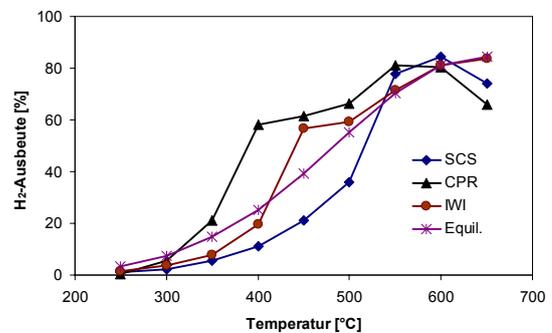


Abbildung 156: H₂-Ausbeute über die Reaktionstemperatur, Reaktionsbedingungen: Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

Ein Vergleich der Ethanolreformierungsaktivität der verschiedenen Co/CeO₂ Katalysatoren ist in Abbildung 157 dargestellt. Das Diagramm zeigt das H₂/C₂H₅OH-Verhältnis des Wasserstoffstroms im Produktgas und des Ethanolstroms im Edukt auf der y-Achse und das CO₂/C₂H₅OH-Verhältnis des CO₂-Stroms im Produktgas und des Ethanolstroms in den Edukten.

Die diagonale Linie, mit REF bezeichnet, zeigt den Verlauf der Ethanolreformierung entsprechend dem stöchiometrischen Umsatz der Ethanolreformierung (Reaktion R11). Die Kurve mit der Bezeichnung EQUIL zeigt den Verlauf für das thermodynamische Gleichgewicht (Reaktion R3, R11, R15). Die Linie WGS stellt den Verlauf des thermodynamischen Gleichgewichts unter Berücksichtigung der Wassergas-Shiftreaktion (R15) und der Ethanolreformierung (R11) dar. Die Pfeile

zeigen die Richtung steigender Temperaturen an, wobei die Temperaturpunkte im Bereich von 250-650 °C im Abstand von 50°C liegen. Vergleicht man die drei Katalysatoren auf diese Art, so sieht man, dass alle Katalysatoren in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht streben und dass für Temperaturen über 500°C die umgekehrte Wassergasschiftreaktion aktiviert wird und mit einem CO-Anstieg einhergeht. Die Verläufe der unterschiedlichen Co/CeO₂ Katalysatoren zeigen alle ein ähnliches Aussehen und gute Dampfreformierungsaktivität, da sie in der Nähe der optimalen Dampfreformierung liegen, welche mit REF bezeichnet ist, wobei der Solution-Combustion-Katalysator (SCS) über der Diagonale liegt. Dies bedeutet, dass zwar ein hohes H₂/C₂H₅OH-Verhältnis

infolge der Dehydrierungsreaktion vorliegt, aber die Folgereaktion von Acetaldehyd gehemmt ist und dadurch zu wenig CO₂ im Produktstrom vorliegt.

Vergleich man die Kurvenverläufe der drei Katalysatoren mit Blick auf die Temperaturpunkte, so offenbart sich ein wesentlich anderes Bild. Der Kofällungskatalysator (CPR) ist wesentlich stärker aktiv und selektiv für die Ethanolreformierung als der Imprägnationskatalysator (IWI) und Solution-Combustion-Katalysator (SCS). Der CPR-Katalysator hat bei niedrigen Temperaturen von 400°C fast die 2-3 fache Aktivität im Vergleich zum IWI und SCS Katalysator.

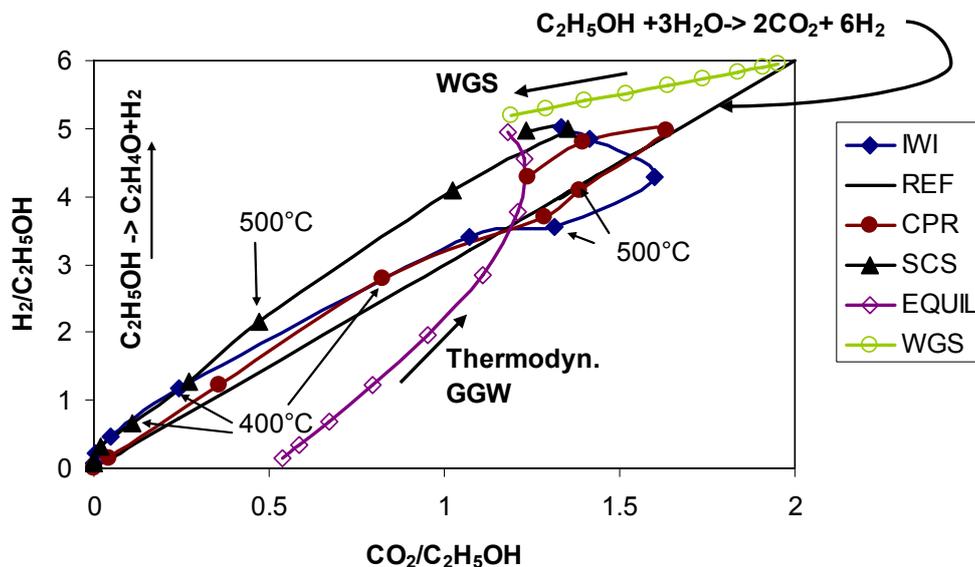


Abbildung 157: Vergleich der Aktivität und Selektivität der Ethanolreformierung nach verschiedenen Methoden hergestellten Co/CeO₂ Katalysatoren (IWI ... Imprägnationsmethode; CPR ... Kofällungsmethode; SCS ... Solution Combustion Methode). Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 mlEtOH/g_{cat}h und atmosphärischer Druck

7.4.2 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivität

Die Verweilzeit ist die inverse Raumgeschwindigkeit, welche im Weiteren als gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit WHSV (Volumenstrom Reaktant / Masse Katalysator) definiert ist, siehe Kapitel 5.4. Eine Erhöhung der WHSV geht somit mit einer höheren Eduktbelastung der katalytisch aktiven Zentren des Katalysators einher. Die Abbildung 158 stellt diese Abhängigkeit der Selektivität und Aktivität der

Ethanolreformierung in Bezug auf die Verweilzeit für den Kofällungskatalysator (CPR) dar. Die Daten für den IWI und SCS Katalysator zeigen ähnliche Verläufe und sind deshalb nicht dargestellt.

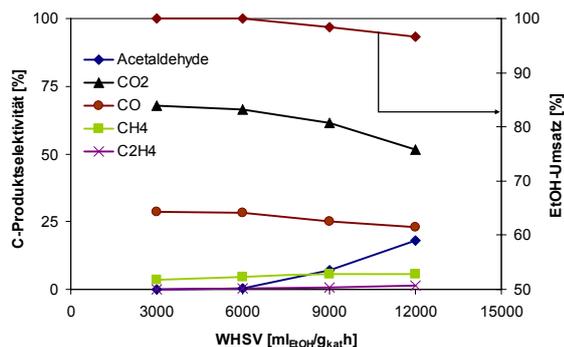


Abbildung 158: Einfluss der Verweilzeit auf die Aktivität und Selektivität des Co/CeO₂-CPR Katalysators, S/E = 6, T = 500°C

Eine Reduzierung der Verweilzeit, dies entspricht einer Erhöhung der WHSV, zeigt einen leichten Abfall des Ethanolumsatzes an, welcher aber bei auch nur einem Viertel der Verweilzeit noch immer rund 95% beträgt. Bei einer Verringerung der Verweilzeit kommt es zu einem starken Anstieg der Acetaldehydselektivität, da die Folgereaktionen des Acetaldehyds gehemmt werden. Gleichzeitig kommt es zu einem Anstieg des CO/CO₂ Verhältnisses, da die Wassergas-Shift-Reaktion bei den kurzen Verweilzeiten kinetisch limitiert ist. Die Selektivität von CH₄ und C₂H₄ steigt nur unwesentlich an. Dies deutet darauf hin, dass die Folgereaktion des Acetaldehyds wesentlich über die Dampfreformierung von Acetaldehyd abläuft und nicht über die Acetaldehydzersetzung zu CH₄ und CO. Der geringe Gehalt an C₂H₄ deutet darauf hin, dass dieses nicht aus der Dehydratisierung von Ethanol stammt, dann hätte es bei der Verweilzeitverkürzung stärker ansteigen müssen, sondern aus einer Nebenreaktion von CH_x-Fragmenten auf der katalytischen Oberfläche stammt.

7.4.3 Wassergas-Shift-Reaktion und Ethylen-Dampfreformierung

Aus den vorherigen Ergebnissen ist eine hohe Wassergas-Shift-Aktivität (WGS) der Co/CeO₂ Katalysatoren ersichtlich. Um die WGS-Aktivität zu quantifizieren und gleichzeitig die Neigung für die CO-Methanisierungsreaktion (METH) zu überprüfen wurde der Katalysator mit einer Synthesegasmischung (10vol% CO, 20vol% H₂ and 70vol% H₂O) in Stickstoff verdünnt getestet. Der CO-Umsatz ist in Abbildung 159 dargestellt.

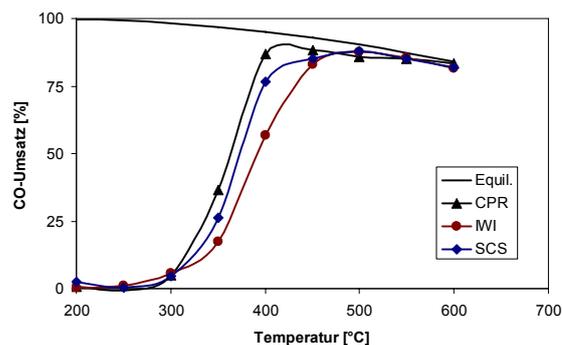


Abbildung 159: CO-Umsatz der Wassergas-Shift-Reaktion über verschiedene Co/CeO₂ Katalysatoren Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H₂ and 70vol% H₂O, N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 2, N₂-Fluss = 75Nml/min

Alle drei Co/CeO₂ Katalysatoren zeigen eine hohe WGS-Aktivität und gleichzeitig konnte auf keinem Katalysator eine Aktivität zur Methanisierung festgestellt werden.

Die Ergebnisse der Ethanolreformierung auf reinem CeO₂, siehe Kapitel 6.1, zeigten neben der Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd auch die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen. Ethylen ist ein starker Kokspräcursor durch die Polymerisationsreaktion (R8), in welcher CH_x-Fragmente aus der C₂H₄-Aktivierung nicht mehr weiterreagieren können und als Koks auspolymerisieren.

Auch wenn aus den Selektivitätsergebnissen und aus den Untersuchungen zum Einfluss der Verweilzeit keine Indizien für eine starke Produktion eines Ethylenzwischenprodukts vorliegen, wäre es möglich das C₂H₄ einen Einfluss auf die Kohlenstoffablagerung hat, wenn C₂H₄ als Zwischenprodukt der Dehydratisierung von Ethanol (R7) gebildet würde und sofort unter Kohlenstoffbildung weiterreagieren würde.

Die Ethylenreformierungsaktivität der Co/CeO₂ Katalysatoren wurde mit einer Gasmischung (20 vol% C₂H₄, 80 vol% H₂O) verdünnt mit Stickstoff untersucht. Der Ethylenumsatz ist in Abbildung 160 dargestellt. Der SCS-Katalysator zeigt im Vergleich zu den anderen Katalysatoren eine wesentlich höhere Ethylenreformierungsaktivität mit vollständigem Umsatz, wenn die Reaktion auf anderen Katalysatoren erst beginnt.

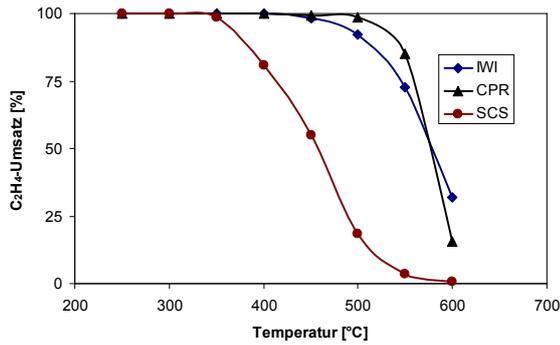


Abbildung 160: Ethylenumsatz auf Co/CeO₂ Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, Gasmischung (20 vol% C₂H₄, 80 vol% H₂O), N₂-Verdünnung (Gasmischung / N₂) = 1, N₂-Strömung = 60 Nml/min

7.4.4 Stabilität der Katalysatoren

Die Stabilität der Katalysatoren wurde in Langzeitversuchen untersucht, da die Stabilität der Reformierungsaktivität der Katalysatoren wesentlich durch die Kohlenstoffablagerung beeinflusst werden kann.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 30 zusammengefasst.

Bei hohen Reformierungstemperaturen von 600°C kann die Aktivität auf allen Katalysatoren über die Versuchszeit aufrechterhalten werden. Bei niedrigeren Temperaturen kommt es, vor allem am SCS-Katalysator zu einem starken Aktivitätsverlust.

In Abbildung 161 ist der zeitliche Verlauf des Ethanolumsatzes bei 400°C dargestellt.

Der mittels Solution-Combustion-Methode hergestellte Katalysator (SCS) weist die stärkste Deaktivierung auf. Nach einem anfänglichen starken Aktivitätsverlust in der ersten Stunde kommt es zu einem kontinuierlichen, beinahe linearen Aktivitätsabfall über die weitere Reaktionszeit.

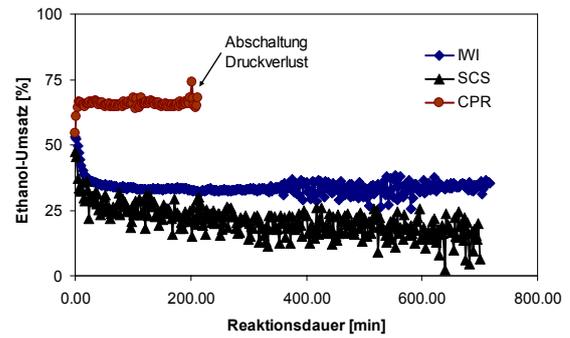


Abbildung 161: Katalytische Stabilität (EtOH-Umsatz) über 13h Versuchsdauer. Reaktionsbedingungen: S/E=6, 200 mg Katalysator, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h

Auch der nach der Imprägnationsmethode hergestellte Katalysator (IWI) zeigt einen starken anfänglichen Aktivitätsverlust. Allerdings stabilisiert sich der Umsatz danach und bleibt über die weitere Reaktionsdauer konstant.

Der Kofällungskatalysator (CPR) zeigt ein auffällig anderes Verhalten. Es ist hier über die Laufzeit kein Aktivitätsverlust erkennbar. Allerdings musste der Versuch durch einen hohen Druckverlust über das Katalysatorbett ($\Delta p > 2.5$ bar) abgebrochen werden. In Abbildung 162 ist das Katalysatorbett vor und nach dem Versuch abgebildet. Die Versuche wurden mit einem SiC-Bett vor dem eigentlichen Katalysatorbett durchgeführt. Dies dient zur Aufwärmung des Reaktionsgemisches auf Reaktionstemperatur vor Eintritt ins eigentliche Katalysatorbett. Der Druckverlustanstieg liegt an der Kohlenstoffbildung im Katalysatorbett, welche zuerst das Bett ausdehnt und bei Hinderung durch den Quarzwollepfropfen den freien Gasraum in der Schüttung ausfüllt und damit den Druckverlust ansteigen lässt.

Tabelle 30: Stabilität des Ethanolumsatzes in der Dampfreformierung bei S/E=6 für die nach unterschiedlichen Methoden hergestellten Co/CeO₂-Katalysatoren

Temperatur	IWI Umsatz [%]		CPR Umsatz [%]		SCS Umsatz [%]	
	Start	Ende (13h)	Start	Ende (13h)	Start	Ende (13h)
400°C	53	34	67	65 ¹	46	16
500°C	100	97	100	100	100	63
600°C	100	100	100	100	100	100

¹Reaktion nach 200 Minuten infolge hohen Druckverlust abgebrochen

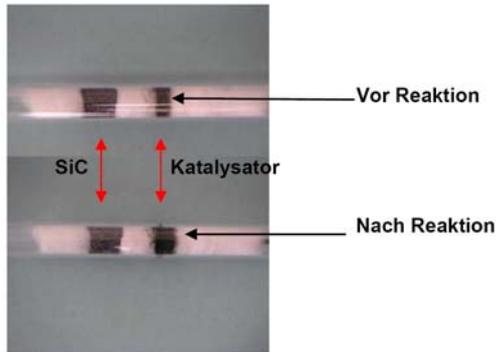


Abbildung 162: Ausdehnung des Co/CeO₂-CPR-Katalysators infolge Kohlenstoffbildung

7.4.5 Kohlenstoffbildung und –Analyse

Die Menge der Kohlenstoffablagerungen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen wurde mittels einer temperaturprogrammierten Oxidation in einer TGA ermittelt. Die Ergebnisse nach einer Versuchsdauer von 13h sind in Abbildung 163 dargestellt. Die stärkste Kohlenstoffbildung wurde am Solution-Combustion-Katalysator (SCS) gemessen. Der Kofällungskatalysator hingegen zeigt die geringste Kohlenstoffbildung, welche beinahe um einen Faktor 10 kleiner als die des SCS-Katalysators ist. Die Menge der Kohlenstoffablagerungen hängt sehr stark von der Reaktionstemperatur ab und das Maximum der Kohlenstoffbildung tritt für alle Katalysatoren im Bereich von 450-550°C auf. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur über 600°C reduziert die Gefahr der Kohlenstoffbildung wesentlich.

Obwohl die Kohlenstoffbildung thermodynamisch unter den verwendeten Betriebsbedingungen (S/E = 6) nicht möglich sein sollte, siehe Kapitel 4.3, kommt es in Realität zu starker Kohlenstoffablagerung. Die thermodynamische Analyse kann die Kohlenstoffbildung im Reaktor nicht korrekt vorhersagen, da die Kohlenstoffbildung mit einer kinetischen Restriktion am katalytisch aktiven Zentrum in Bezug steht. Wenn Reaktionszwischenprodukte nicht schnell genug weiterreagieren und von der Oberfläche desorbieren, kann lokal der Reaktionsweg der festen Kohlenstoffbildung thermodynamisch favorisiert werden.

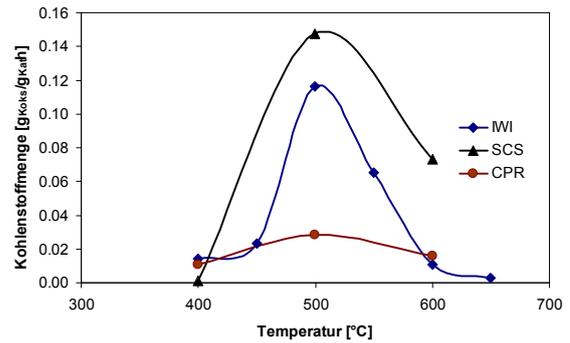


Abbildung 163: Kohlenstoffablagerung auf verschiedenen Co/CeO₂ Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV = 3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

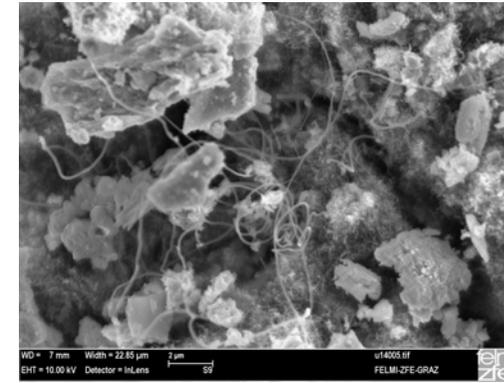
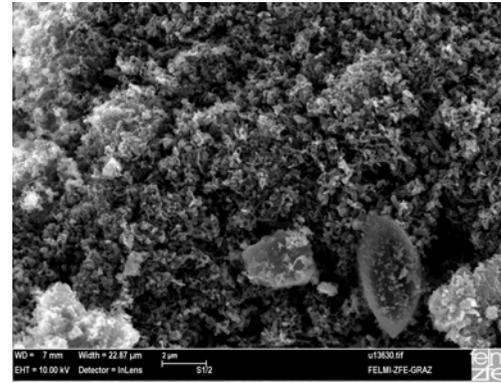
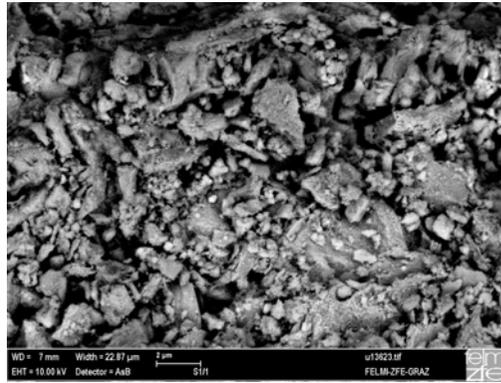
Die Morphologie der frischen und in der Ethanolreformierung benutzten Katalysatoren wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie REM untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 164 dargestellt. Die Kohlenstoffanlagerungen bestehen hauptsächlich aus Kohlenstofffilamenten. Für den Imprägnationskatalysator (IWI) und den Solution-Combustion-Katalysator (SCS) sind für die Versuche bei 400°C keine sichtbaren Kohlenstoffablagerungen vorhanden. Für den Kofällungskatalysator (CPR) konnten bei 400°C bereits Kohlenstofffilamente erkannt werden. Die Proben aus der Reaktion bei 500°C und 600°C zeigen für alle Katalysatoren Kohlenstofffilamente. Auf dem IWI-Katalysator sind bei höheren Reaktionstemperaturen zwei Filamentarten erkennbar – dicke lange und sehr kleine Fasern.

(A)

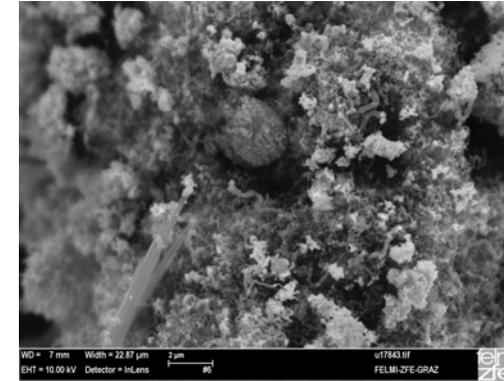
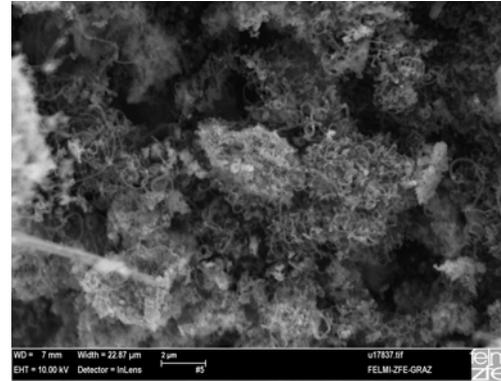
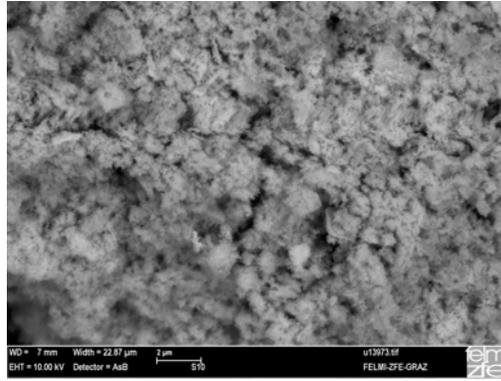
(B)

(C)

IWI



CPR



SCS

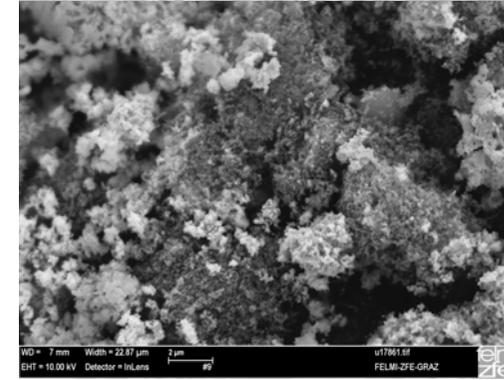
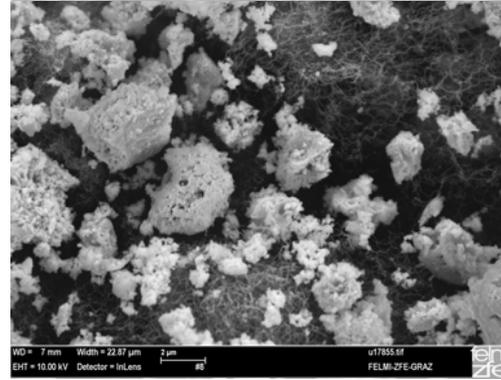
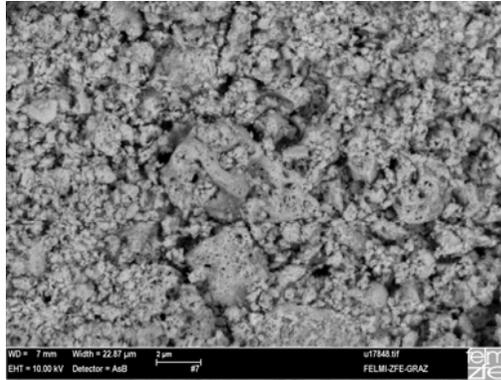


Abbildung 164: REM-Aufnahmen der verschiedenen Co/CeO₂-Katalysatoren: (A) frisch, (B) nach Reaktion bei 500°C, (C) nach Reaktion bei 600°C

Die Eigenschaften der Kohlenstoffablagerungen wurden zusätzlich mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Raman-Spektroskopie wird intensiv zur Untersuchung der Kohlenstoffstruktur und Kristallgröße der Kohlenstoffablagerungen auf Reformierungskatalysatoren verwendet. [207,208].

Das Ramanspektrum von Graphit in Einzelkristallform zeigt nur ein Signal bei 1580 cm^{-1} und wird als G-Bande bezeichnet. Das Spektrum eines polykristallinen und nicht perfekten Graphit und anderer Typen von Kohlenstoffablagerungen zeigt ein zusätzliches Signal bei rund 1350 cm^{-1} , welches als D-Bande bezeichnet wird. Das Verhältnis aus Flächen der Signalintensitäten I_D/I_G korreliert qualitativ mit der Kristallinität der Kohlenstoffablagerung. Die Breite der beiden Signalspitzen verringert sich mit zunehmendem Graphitisierungsgrad [209,210].

Abbildung 165 zeigt das Raman-Spektrum für die Kohlenstoffablagerungen auf dem Kofällungskatalysator (CPR) während der Ethanolreformierung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

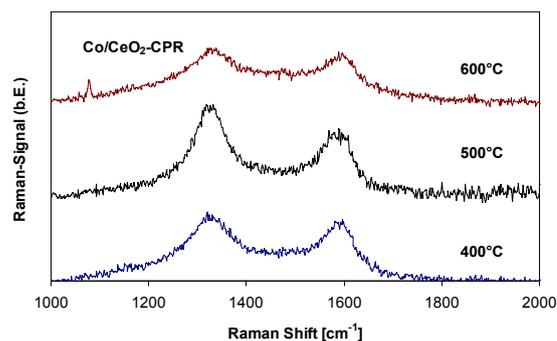


Abbildung 165: Raman-Spektrum der Kohlenstoffablagerungen am Co/CeO₂-CPR Katalysators; A ... T = 400°C, B ... T = 500°C, C ... T = 600°C

Das Raman-Spektrum zeigt klar zwei Spitzen, welche der D- und G-Bande von Kohlenstoff zugeordnet werden können. Die G-Bande ist bei allen Temperaturen nicht sehr stark ausgeprägt und daher kann pyrolytischer Kohlenstoff ausgeschlossen werden. Die Spektren der Proben aus unterschiedlichen Reaktionstemperaturen sind sich sehr ähnlich, wobei bei 500°C, dem Versuchspunkt mit der stärksten Kohlenstoffablagerung auf dem CPR-Katalysator, die Kohlenstoffablagerungen stärker polymerisiert sind. Dieser Umstand ist im Ansteigen der D-Bande gegeben.

Die Ramansignale wurden mit einem Lorenzkurvenverlauf dekonvuliert und eine detaillierte Analyse für alle Katalysatoren ist in Tabelle 31 gegeben.

Tabelle 31: Ramanspektroskopiedaten der Co/CeO₂ Katalysator aus der Ethanolreformierung

Katalysator	Temperatur	I_G/I_D	Frequenz G	HWHM G ^a	Frequenz D	HWHM D ^a
IWI	400°C	0.683	1588	91	1329	121
IWI	500°C	0.793	1587	83	1327	64
IWI	600°C	0.861	1594	89	1333	96
SCS	400°C	0.669	1588	89	1332	124
SCS	500°C	0.472	1589	56	1326	91
SCS	600°C	0.555	1585	72	1326	72
CPR	400°C	0.548	1584	76	1328	116
CPR	500°C	0.609	1586	57	1325	59
CPR	600°C	0.454	1589	70	1328	124

^a HWHM ... half width at half maximum

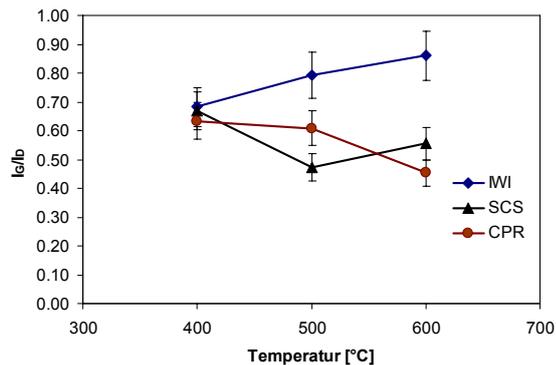


Abbildung 166: I_G/I_D-Verhältnis der Ramananalyse von verschiedenen Co/CeO₂ Katalysatoren

Die Ergebnisse der Ramananalyse zeigen, dass neben der Kohlenstoffmenge, auch die Eigenschaften der Kohlenstoffablagerungen mit der Ablagerungstemperatur veränderlich sind. Der Imprägnationskatalysator (IWI) zeigt ein Ansteigen der Kristallinität mit der Temperatur, siehe Ansteigen des I_G/I_D-Verhältnisse in Abbildung 166. Der SCS Katalysatoren zeigte ein etwas indifferentes Verhalten mit einem Minimum an Kristallinität. Der CPR-Katalysator zeigte ein Abfallen der Kristallinität. Beide Katalysatoren zeigten jedoch eine Verringerung der Kohlenstoffkristallinität bei 600°C und stehen somit im Gegensatz zum IWI-Katalysator.

Ein ähnliches Verhalten war aus der Auswertung der Messungen zum Kohlenstoffabbau mittels Thermogravimetrischen Analyse ersichtlich, welche eine höhere Abbrandtemperatur für den IWI-Katalysator ergab.

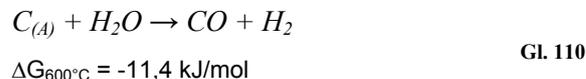
7.4.6 Kohlenstoffentfernung

Die Reaktionen zur Kohlenstoffentfernung, die Gasifizierung von Kohlenstoff und die umgekehrte Boudouard Reaktion, können unter den Betriebsbedingungen der Ethanolreformierung, welche für diese Untersuchungen verwendet wurden, ablaufen und können damit die Ergebnisse der Charakterisierung der Kohlenstoffablagerungen erklären.

Das Auftreten der Reaktionen verstärkt den Widerstand gegen eine Kohlenstoffbildung. Wenn die Kohlenstoffentfernungsrates größer als die Kohlenstoffbildungsrate ist, dann wird die Kohlenstoffablagerung auf der Katalysatoroberfläche

minimal und dies ist bei Temperaturen über 650°C der Fall.

Zieht man die Bildung von amorphem Kohlenstoff in Betracht, so sind die beiden folgenden Reaktionen thermodynamisch aktiv:



Graphitischer Kohlenstoff benötigt eine höhere Temperatur um entfernt zu werden. Die obigen Reaktionen sind bei niedrigeren Temperaturen (500°C) thermodynamisch nicht möglich, wenn graphitischer Kohlenstoff involviert ist.

Die Möglichkeit den Kohlenstoff über die obigen Reaktionen direkt abzureinigen wurde in einem komplementären Versuch untersucht.

Dazu wurde der Co/CeO₂-CPR Katalysator bei 600°C und einer hohen Raumgeschwindigkeit WHSV=12000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h für 6h im Reformierungsbetrieb verwendet. Danach wurde der Katalysator unter Inertgas auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde eine Mischung aus 5%CO₂ und Argon in den Reaktor geleitet und die Temperatur linear auf 650°C angehoben. Die Produktion von CO begann bei rund 500°C und fiel nach rund 30 Minuten auf Null ab. Der Verlauf der CO-Konzentration über die Zeit ist in Abbildung 167 ersichtlich.

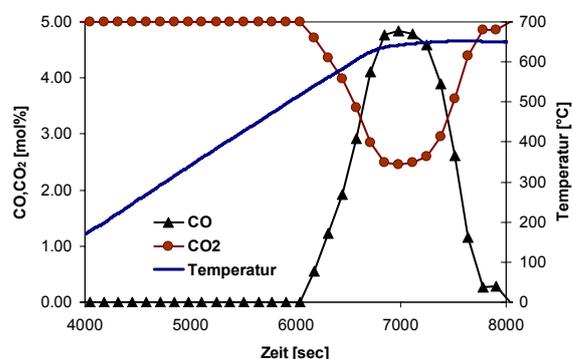


Abbildung 167: Temperaturprogrammierte CO₂ Reaktion zur Kohlenstoffgasifizierung (5%CO₂ in Ar): Co/CeO₂-CPR nach 6h bei T = 600°C und WHSW=12000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h

Durch die Kohlenstoffentfernungsbearbeitung konnte auch die katalytische Aktivität des Katalysators zurück

gewonnen werden. Der Ethanolumsatz und die Wasserstoffausbeute vor und nach der Kohlenstoffabreinigung sind in Abbildung 168 dargestellt. Nach der Kohlenstoffabreinigung wurde keine erneute Reduktion des Katalysators durchgeführt.

Die Ergebnisse sind sehr viel versprechend, da Kohlenstoffbildung auf den Katalysatoren wird immer ein Thema sein und es in einem realen Reformierbetrieb nicht immer möglich sein wird, optimale Betriebsbedingungen zu gewährleisten und ab und an eine Kohlenstoffabreinigung erforderlich sein wird.

Die CO₂-Oxidation von Kohlenstoff ist infolge der milden Oxidationsbedingungen nicht nur für den Katalysator vorteilhafter, sie lässt auch die Möglichkeit zu, Verbrennungsabgase zur Katalysatorreinigung zu verwenden. Dies könnte während dem Start-Up eines Reformers geschehen, wobei man Ethanol verbrennt und die heißen Verbrennungsgase zur schnellen Erwärmung durch den Reformier leitet und gleichzeitig im vorherigen Betrieb entstandene Kohlenstoffablagerungen am Reformierkatalysator über die Reaktion mit CO₂ abgereinigt werden.

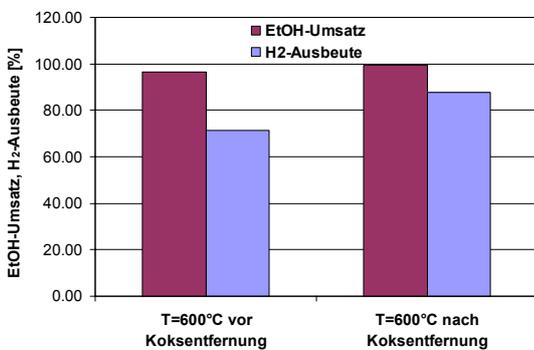


Abbildung 168: Ethanolumsatz und Wasserstoffausbeute vor und nach der Kohlenstoffentfernung am Co/CeO₂-CPR Katalysator. Reaktionsbedingungen: T = 600°C und WSW=12000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h

7.4.7 Reaktionsmechanismus der Ethanol-Reformierung über Co/CeO₂-Katalysatoren

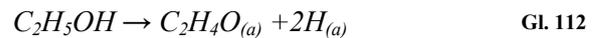
Die experimentellen Ergebnisse erlauben einen Rückschluss auf die Ethanolreformierung über die getesteten Co/CeO₂ Katalysatoren:

Der Ethanolumsatz und die Wasserstoffproduktion steigen mit der Reaktionstemperatur für alle Katalysatoren. Unter Bedingungen mit hohem Umsatz

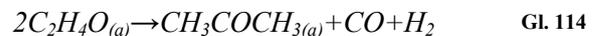
werden hohe Selektivitäten von H₂ und CO₂ erreicht, welche nahe an den stoichiometrischen Werten der Ethanolreformierungsreaktion (R1) liegen, siehe Abbildung 157.

Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen zeigen, dass die Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd den ersten Reaktionsschritt im Reaktionsmechanismus darstellt.

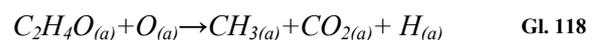
Ethanol adsorbiert auf dem Katalysator und unter einer Abspaltung von Wasserstoff entsteht Acetaldehyd:



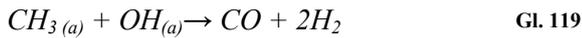
Die Reaktionen sind im Einklang mit den Ergebnissen aus den Versuchen mit unterschiedlicher Verweilzeit und Angaben in der Literatur [211]. Weiters kann das adsorbierte Acetaldehyd zu Aceton rekombinieren. Dies war in geringem Ausmaß auf dem Imprägnationskatalysator (IWI) und Solution-Combustion-Katalysator (SCS) der Fall, siehe Abbildung 155:



Das Acetaldehyd kann über verschiedene Wege weiterreagieren: Einerseits über die Zersetzung zu Methan und Kohlenstoff und andererseits kann das adsorbierte Acetaldehyd durch Oberflächensauerstoff des CeO₂ zu einem Acetat CH₃COO_(a) oxidiert werden, welches in weiterer Folge zu einem Methylradikal CH_{3(a)} und CO₂ zerfällt [212,213].

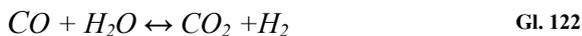


Das CH_{3(a)} – Methylradikal kann in weiterer Folge mit einer Hydroxid-Oberflächenspezies OH_(a) oder Wasser zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff weiterreagieren. Eine Nebenreaktion, welche für das intermittäre Auftreten von Methan verantwortlich sein könnte, ist die Hydrierung des Methylradikals.

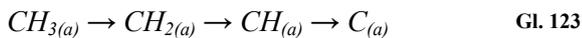


Die gemessene Methanproduktion wird hauptsächlich über die Hydrierung des Methylradikals vermutet. Eine Methanbildung über die Acetaldehydzerersetzung (Gl. 115) kann ausgeschlossen werden, da Tests mit erhöhter Raumgeschwindigkeit keine Selektivität zu Methan zeigten. Zusätzlich benötigt die Methanreformierung (R16) hohe Temperaturen (600-900°C), um einen hohen Methanumsatz zu erreichen, aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Methanaktivierung [214]. Die ursächliche Quelle der CH₄-Bildung kann daher in der Hydrierung von Methylradikalen gemäss Reaktion (Gl. 121) gesehen werden.

Die Untersuchungen zeigten, dass der Katalysator bereits ab Temperatur von 400°C für die Wassergas-Shift-Reaktion hoch aktiv ist und zu geringen CO-Konzentrationen im Reformat führt:

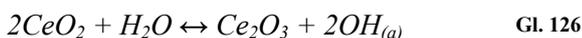
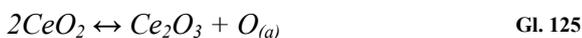


Die Kohlenstoffbildung kann im Wesentlichen auf die Dehydrierung von Methylgruppen, ähnlich dem Kohlenstoffbildungsmechanismus in der Methanreformierung, zurückgeführt werden [215].

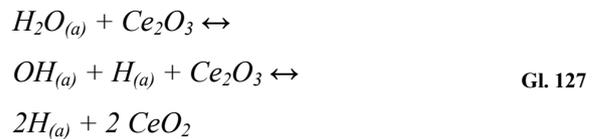


Im Idealfall kann der Support ausreichend Sauerstoff O_(a) oder Hydroxid OH_(a) zur Verfügung stellen und die Methylradikale können gasifiziert werden und damit die Kohlenstoffablagerung minimiert werden.

Das Trägermaterial CeO₂ und seine Redox Eigenschaften erlauben den Austausch von oberflächengebundenen Sauerstoff mit den Reaktionszwischenprodukten



Der verbrauchte Sauerstoff kann aus dem Wasser über die Wasserspaltung und Oxidation des reduzierten CeO₂ wieder zurückgewonnen werden. Fallah et al. [216] zeigten den folgenden Mechanismus für die CeO₂ Reduktion mit Wasserstoff und Sadi et al [217] verwendeten den umgekehrten Mechanismus für die CeO₂ Oxidation durch Wasser:



Ein Modell für den Redox-Zyklus wird von Fallah et al. [216] gegeben, siehe Abbildung 169: Das Modell besteht aus 4 Schritten: (i) die Dissoziation von chemisorbierten H₂ zu Hydroxylgruppen an der CeO₂ Oberfläche, (ii) Bildung einer anionischen Vakanz und Reduktion der benachbarten Ce⁴⁺ Ionen, (iii) Desorption von H₂O durch Rekombination von Wasserstoff und Hydroxylgruppen und Diffusion der oberflächlichen anionischen Vakanz in das Innere des Materials.

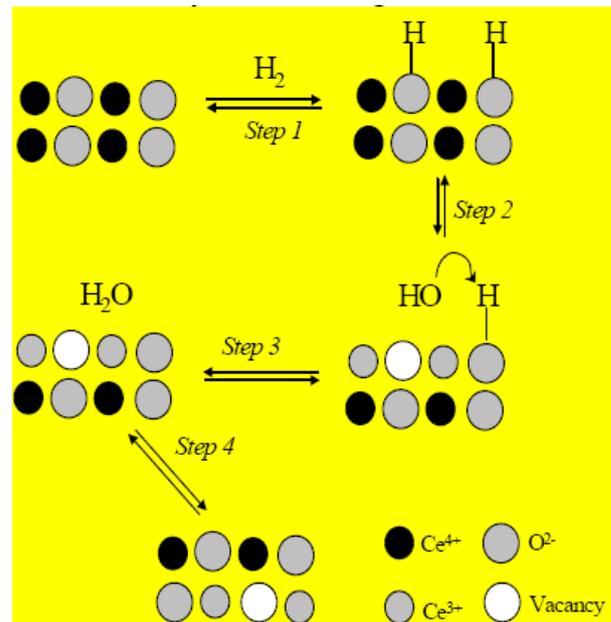


Abbildung 169: Mechanismus des Redox-Zyklus von CeO₂ [218]

Diese Redox Eigenschaft des CeO₂ spielt eine entscheidende Rolle in der Kohlenstoffbildung bei der Ethanolreformierung über Co/CeO₂ Katalysatoren und ist im Vergleich der Kohlenstoffbildung der unterschiedlichen Co/CeO₂ Katalysatoren ersichtlich.

Die Menge an produzierten Kohlenstoff ändert sich mit der spezifischen Oberfläche des CeO₂-Trägermaterials, wobei die spezifische Oberfläche entsprechend der Reihung SCS > IW1 > CPR ansteigt, siehe Tabelle 32.

Tabelle 32: Vergleich der Kohlenstoffbildungsrate mit den Katalysatoreigenschaften

Kat	SA [m ² /g]	d _{Co} /d _{Co_CPR}	m _{Koks} [g/g _{Kat} h] T = 500°C
CPR	22,2	1	0,028
IW1	18,5	2,78	0,114
SCS	14,6	1,5	0,147

Weiters reduziert sich die Kohlenstoffbildung stark mit dem Ansteigen der Temperatur. Dies ist auch im Einklang mit dem Verhalten der Redoxeneigenschaften von CeO₂. Die Redoxeneigenschaften sind bereits bei niedrigen Temperaturen aktiv, allerdings nimmt nur das oberflächennahe CeO₂ an der Reduktion und Oxidation teil. Mit steigender Temperatur beginnt auch oberflächenfernes CeO₂ im Innern der Körner am Sauerstofftransfer teilzunehmen. Dieses Verhalten kann durch eine temperaturprogrammierte Reduktion sichtbar gemacht werden und zeigt zwei charakteristische Bereiche der CeO₂-Reduktion [218,219]: eine Niedertemperaturreduktion von oberflächennahem CeO₂ im Bereich 300 – 600°C und eine Hochtemperaturreduktion von Bulk-CeO₂ im Bereich 700 – 1000°C, siehe Abbildung 170.

Die Morphologie des CeO₂ hängt auch unmittelbar mit dem Reduktionsverhalten zusammen. Es wurde eine lineare Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Reduktionsgrad im Niedertemperaturbereich gefunden [220].

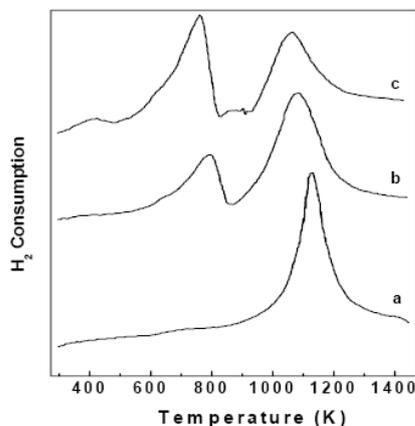


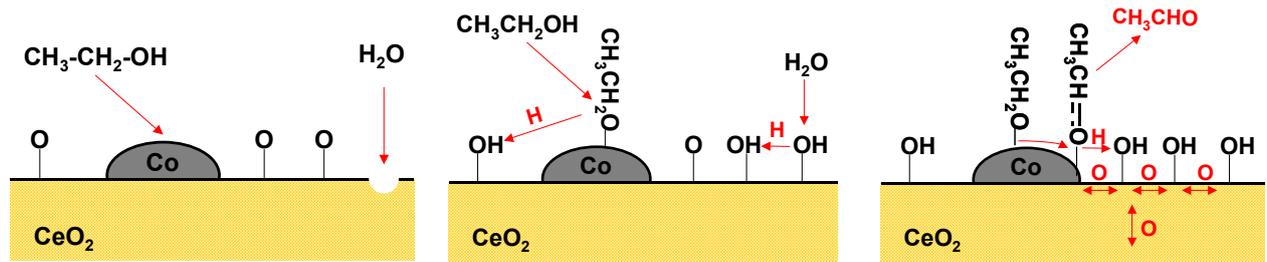
Abbildung 170: H₂-Reduktion von CeO₂ mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche a) 1,5 m²/g b) 30 m²/g c) 150 m²/g [218]

Dies steht ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen der Katalysatorcharakterisierung, worin der Kofällungskatalysator (CPR), der die geringste Kohlenstoffbildung zeigte, auch die kleinsten CeO₂ Kristallite aller Herstellungsmethoden aufwies.

Die katalytischen Ergebnisse der Co/CeO₂ Katalysatoren lassen somit den Schluss zu, dass die Kohlenstoffbildung durch eine starke Ungleichheit der C-C-Spaltungsaktivität des Katalysators, welche bereits bei niedrigen Temperaturen ausgeprägt vorhanden ist und Methylgruppen am Support entstehen lässt, und der Sauerstoffmobilität der CeO₂-Trägermaterials besteht, welche die Gasifizierung des adsorbierten Kohlenstoffs C_(a) ermöglicht und erst mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Modellvorstellung der Funktionsweise des katalytischen Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung wird untenstehend nochmals zusammengefasst.

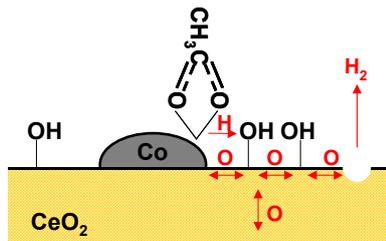
Ozkan et al. [221] haben einen Teil des Reaktionsmechanismus durch in-situ-Messungen der Oberflächenspezies während der Reaktion aufklären können und geben einen Vorschlag für den Weg von der Ethanoladsorption über die Ethanoldehydrierung und Ethanolspaltung, sowie der Reaktion des CH_xO_y-Fragments aus der Ethanolspaltung. Eine Darstellung ist in Abbildung 171 gegeben. Das CH₃-Fragment wird in ihrem Reaktionsmechanismus zu CH₄ hydriert. Dieser Mechanismus scheint bezüglich der Vorgänge mit dem CH_xO_y Fragment aus der C-C-Spaltung des Ethanol mit anderen Daten aus der Literatur, Noronha et al. [203], in Übereinstimmung. Er erklärt allerdings nicht die katalytischen Vorgänge des CH₃-Fragments. Würde der Mechanismus nur über eine Hydrierung des CH₃-Fragments zu CH₄ laufen und das CH₄ würde im Weiteren dampfreformiert werden, so müsste man in einer Verweilzeitreduzierung eine verstärkte CH₄-Produktion bemerken, welche sich in den Versuchen nicht zeigte, siehe Abbildung 158.



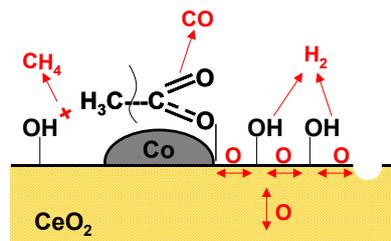
a) Adsorption von EtOH am Kobalt und H₂O am CeO₂

b) Abspaltung eines H-Atoms und Oxidation des reduzierten CeO₂

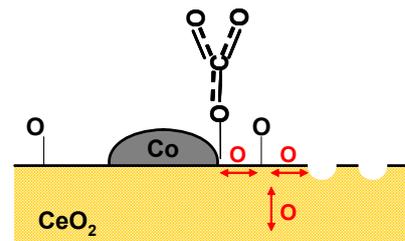
c) Dehydrierung des Ethanols zu Acetaldehyd



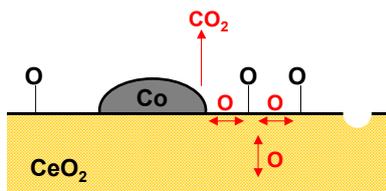
d) Bildung eines Acetats mit O aus dem CeO₂ Trägermaterial



e) C-C-Bindungsspaltung: Hydrierung des CH₃-Fragments unter Bildung von Methan.



f) Bildung eines Karbonats mit Sauerstoff des CeO₂ Trägers



g) Desorption des CO₂ und Erreichen des Ausgangszustandes der katalytischen Oberfläche

Abbildung 171: Ethanolreformierungsmechanismus nach Ozkan et al. [221]

Bei dem CH₃-Fragment handelt es sich eigentlich um ein aktiviertes Methanmolekül und die Folgereaktionen des CH₃-Fragments sollten dann ähnlich den Reaktionen der Methanreformierung ablaufen. Ein Reaktionsmechanismus könnte die sukzessive Dehydrierung des CH₃-Fragments zu C und die Oxidation von C zu CO und CO₂ sein [222]. Eine Darstellung der vermuteten Folgereaktion des CH₃-Fragments ist in Abbildung 172 gegeben.

Nach erfolgter Oxidation zu CO kann dieses über die Wasser-Gas-Shift-Reaktion zu CO₂ oxidiert werden. Ein Vorgang der ähnlich der Reformierung des CH_xO_y Fragments zu CO₂ gedacht werden kann und über die Bildung eines Formats HCOO⁻ und Karbonat CO₃²⁻ abläuft [223,224].

Ein Schema der vermuteten Kohlenstoffbildung ist in der Abbildung 173 dargestellt.

Die Oxidation des atomaren C zu CO erscheint als kritischer Schritt anzusehen. Ist die Bildung von CO kinetisch limitiert, z.B. schlechter Sauerstofftransport im CeO₂, so kann es zur Lösung des Kohlenstoffs im Kobaltkristallit kommen und die Ausscheidung in Form einer Kohlenstofffaser thermodynamisch bevorzugt sein und es kommt zum Kohlenstoffwachstum, siehe Kapitel 3.8.1. Durch die Bildung von Kohlenstofffasern wird der Kobaltkatalysator nicht mit Kohlenstoff bedeckt und es kommt zu keinem Verlust der katalytischen Aktivität.

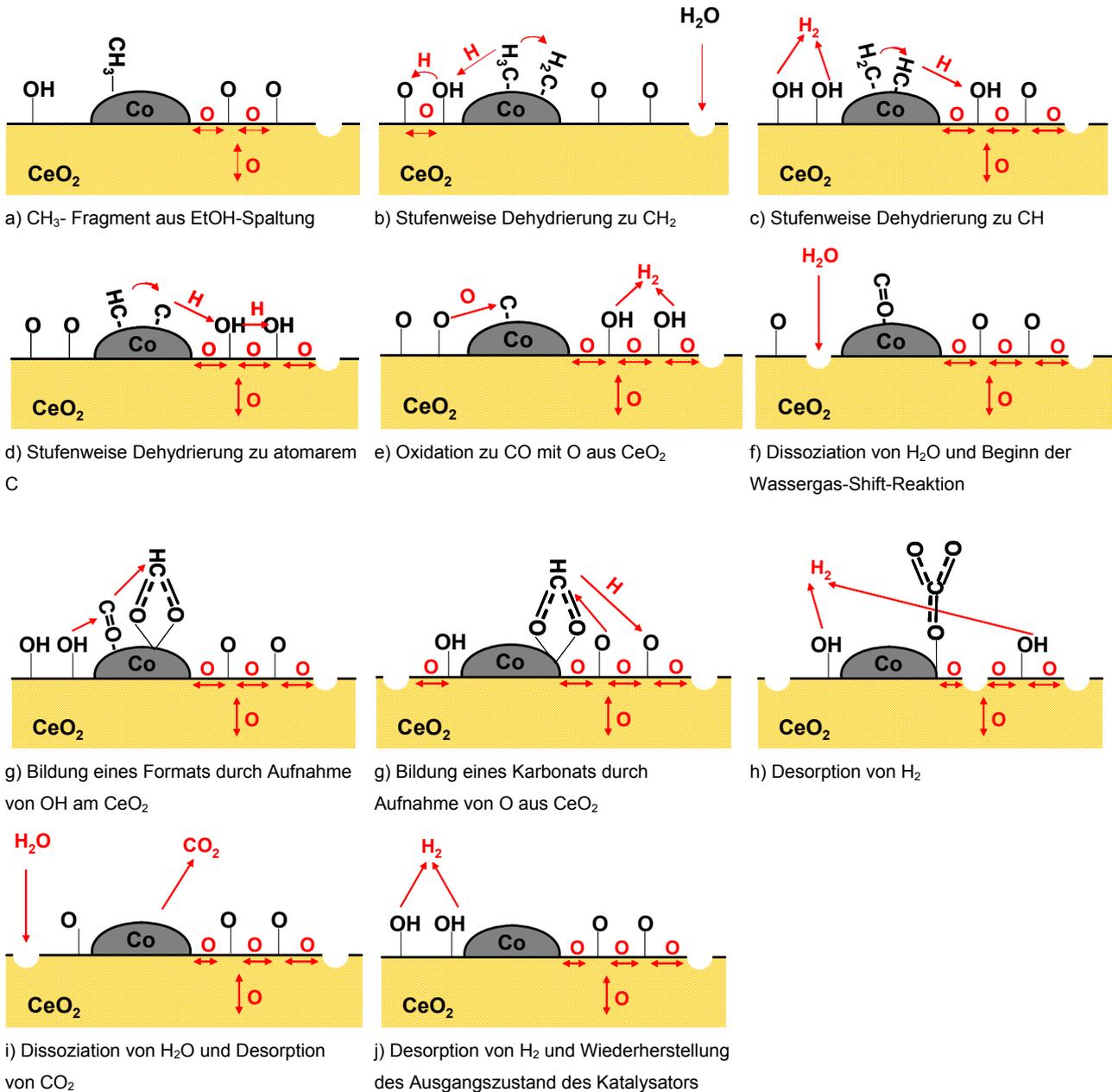


Abbildung 172: Reaktionsmechanismus der CH_3 -Fragment Reformierung

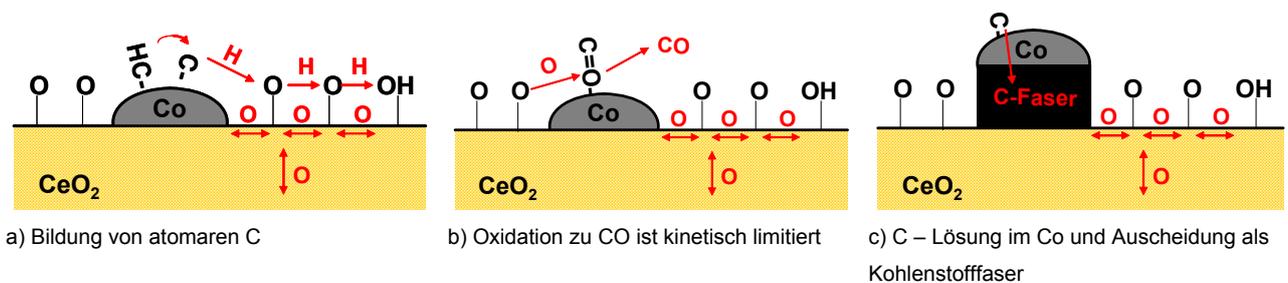


Abbildung 173: Kohlenstoffbildung

7.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Es wurde die Dampfreformierung über Co/CeO₂-Katalysatoren untersucht, welche durch verschiedene Katalysatorherstellungsmethoden erzeugt wurden.

Alle Katalysatoren zeigten sich aktiv hinsichtlich der Ethanolreformierung und arbeiteten entsprechend einem ähnlichen Reaktionsmechanismus. Die Reihenfolge der Aktivität kann man entsprechend der Herstellungsmethoden in Kofällung (CPR) > Imprägnation (IWI) > Solution-Combustion-Synthese (SCS) ordnen. Die Selektivität variiert, vor allem bei niedrigen bis mittleren Temperaturen, sehr stark mit der Herstellungsmethode. Die Aktivität der Co/CeO₂-Katalysatoren korreliert mit der Größe der aktiven Metalldispersion und der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren.

Acetaldehyd war das hauptsächlich auftretende, C-beinhaltende Reaktionsprodukt bei niedrigen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen dominierten CO₂ und CO mit kleinen Anteilen von CH₄ das kohlenstoffhaltige Produktspektrum. Diese Ergebnisse stimmen mit dem Reaktionsmechanismus überein, in welchem Acetaldehyd ein erstes Zwischenprodukt der Ethanolreformierung darstellt. Das Acetaldehyd reagiert über die Dampfreformierung weiter und zerfällt nicht, bzw. nur unwesentlich, zu CO und CH₄ und daher werden nur geringe Mengen an CH₄ im Produktspektrum gefunden.

Der Kofällungskatalysator (CPR) zeigt bereits bei niedrigen Temperaturen von 400°C ein sehr gutes Dampfreformierungsverhalten. Der Ethanolumsatz war bei 400-500°C vollständig und zeigte eine hohe Wasserstoffausbeute. Bei hohen Temperaturen über 550°C befand sich die Produktverteilung sehr nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht. Bei diesen hohen Temperaturen beginnt jedoch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion einen wesentlichen Einfluss zu haben, da alle Katalysatoren eine hohe Aktivität für die Wassergas-Shift-Reaktion aufweisen. Dadurch wird der Wasserstoffgehalt reduziert und der CO-Gehalt angehoben.

Die Kohlenstoffbildung ist auf allen getesteten Co/CeO₂-Katalysatoren von wesentlicher Bedeutung.

Die Stärke der auftretenden Kohlenstoffbildung ändert sich mit der Katalysatorherstellung in der Reihenfolge SCS > IWI >> CPR. Im Temperaturfenster zwischen 450 – 550°C kommt es zu einem Maximum der Kohlenstoffbildung. Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigten, dass die Kohlenstoffablagerungen hauptsächlich als Kohlenstofffilamente auftreten. Die Untersuchung der Kohlenstoffablagerung mittels Raman-Analyse zeigte einen niedrigen Graphitisierungsgrad der Kohlenstoffablagerungen. Die Kohlenstoffablagerungen konnten bei niedrigen Temperaturen durch CO₂ oxidiert werden.

Die Co/CeO₂ Katalysatoren haben sehr gute Eigenschaften für die Ethanolreformierung, da der Reaktionsmechanismus die Bildung von CH₄ vermeidet, welches hohe Temperaturen zur Weiterreaktion über die Methanreformierung zu CO und H₂ benötigen würde. Eine wesentliche Schwierigkeit stellt die Kohlenstoffbildung dar. Aus den Ergebnissen der Versuche kann angenommen werden, dass eine fehlende Übereinstimmung der C-C Bindungsspaltungsaktivität und der Sauerstoffaustauscheigenschaften des Trägermaterials besteht, welche wesentlich für die Gasifizierung von CH_x-Fragmenten aus der C-C Bindungsspaltung verantwortlich ist. Beim Maximum der Kohlenstoffbildung bei 450 – 550°C ist die C-C-Spaltung des Kobalts schon sehr aktiv. Die Sauerstofftransporteigenschaften des CeO₂-Trägermaterials sind aber noch nicht stark ausgeprägt. Der Kofällungskatalysator mit fein strukturiertem CeO₂ sollte nach der Theorie bessere Sauerstofftransporteigenschaften aufweisen und zeigt auch im Versuch die geringste Kohlenstoffbildung.

Die Materialpaarung Co/CeO₂ stellt eine sehr interessante Kombination für die Ethanolreformierung vor allem im Niedertemperaturbereich dar und sollte in weiteren Versuchsreihen untersucht werden. Im Speziellen sollte auch das Sauerstoffaustauschverhalten des CeO₂ Trägermaterials der verschiedenen Katalysatorherstellungsmethoden genauer untersucht werden.

8 KOHLENSTOFFBILDUNG AUF RU/CEO₂, CO/CEO₂ UND BIMETALLISCHEN CO/M/CEO₂ KATALYSATOREN (M = RU UND PT)

Vergleicht man die Ergebnisse der Ethanolreformierung über Co/CeO₂-Katalysatoren aus dem vorherigen Kapitel und die Ergebnisse der Ru/CeO₂ Katalysatoren aus dem Katalysatorscreening, so zeigen beide sehr ähnliche Aktivität für die Ethanolreformierung, wobei der Kobaltkatalysator eine stärkere Neigung zur Kohlenstoffbildung aufweist, siehe Kapitel 6.4. Der Rutheniumkatalysator hingegen zeigte in den Untersuchungen zum Katalysatorscreening nur geringe Kohlenstoffbildung.

Die Untersuchung zielen darauf ab zu sehen, ob ein bimetallischer Katalysator aus 5%Ru/5%Co/CeO₂ bessere Eigenschaften als die monometallischen Katalysatoren aufweist und ob die Zugabe von kleinen Mengen Edelmetall zu einem 10%Co/CeO₂ Katalysator dessen Eigenschaften verbessern kann.

Als Edelmetalle wurden einerseits Ru aufgrund der Ergebnisse aus dem Katalysatorscreening und andererseits Pt aufgrund dessen Oxidationsaktivität ausgewählt.

Für die Versuche wurden die, in Tabelle 33 angegebenen Katalysatoren, durch Imprägnation von CeO₂-Pulver (Treibacher AG) mit der entsprechenden Menge von Metallsalzen hergestellt, siehe Tabelle 33.

Tabelle 33: Katalysatoren zur Abschätzung Kohlenstoffbildung

Katalysator	Metallsalz
10% Ru/CeO ₂	RuCl ₃
5%Ru-5%Co/CeO ₂	RuCl ₃ und Co(NO ₃) ₃
10%Co/0,5%Ru/CeO ₂	RuCl ₃ und Co(NO ₃) ₃
10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	H ₂ PtCl ₆ und Co(NO ₃) ₃
10%Co/CeO ₂	Co(NO ₃) ₃

Die Imprägnation, Trocknung und Kalzinierung erfolgte gemäß den Angaben zur Imprägnationsmethode im vorhergehenden Kapitel 7.1.1.

8.1 Reduktionsverhalten

Die Reduktionseigenschaften der Katalysatoren wurden in einer temperaturprogrammierten Reduktion untersucht und die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 174 zusammengefasst. Die Katalysatoren zeigten entsprechend der Edelmetallbeladungen unterschiedliche Charakteristiken. Der reine 10%Ru/CeO₂-Katalysator reduziert in einem sehr engen Temperaturbereich von 150°C mit einem starken Wasserstoffverbrauch. Der reine 10%Co/CeO₂ zeigt zwei Reduktionsspitzen, entsprechend der Reduktion von Co₃O₄ zu CoO bei 350°C und CoO zu Co bei 400°C und ist erst bei höheren Temperaturen vollständig reduziert.

Die Zugabe von kleinen Mengen Edelmetallen kann die Reduktion des Kobalts erheblich erleichtern. Am Beispiel des 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ Katalysator ist dies deutlich zu sehen. Der erste Reduktionsspeak des Kobalts wird von 350°C auf rund 200°C gesenkt und der zweite Reduktionsspeak von 400°C auf 315°C. Die Zugabe einer kleinen Menge Pt beim 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ Katalysator zeigt ebenfalls eine Verschiebung der Kobaltreduktion hin zu niedrigeren Temperaturen, allerdings nicht so stark wie im Falle von Ruthenium. Der 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysator zeigt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen unter 220°C eine vollständige Reduktion.

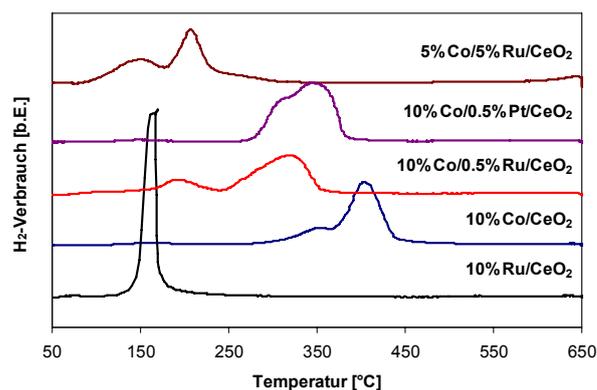


Abbildung 174: H₂-Profile der temperaturprogrammierten Reduktion verschiedener Ethanolreformierungskatalysatoren.

8.2 Aktivitätsuntersuchung

Die Katalysatoren wurden in der Ethanolreformierung mit $S/E = 6$ eingesetzt. Als erster Versuch wurde eine Temperaturrampe von 250°C bis 650°C stufenweise mit einem Temperatursprung von 50°C durchlaufen und der Umsatz die Wasserstoffausbeute und die Produktselektivitäten der Katalysatoren gemessen. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 27 angegeben.

In Abbildung 175 ist der Ethanolumsatz der verschiedenen Katalysatoren dargestellt.

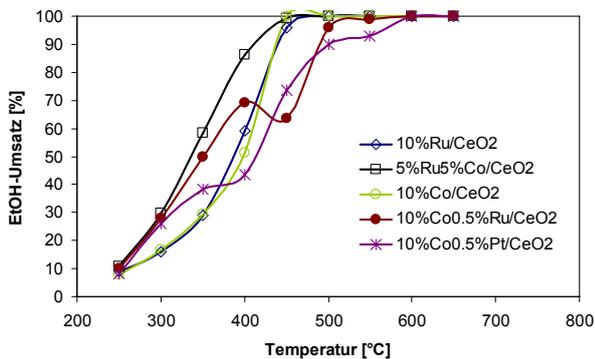


Abbildung 175: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: $S/E = 6$, $\text{WHSV} = 3000 \text{ Nm}^3_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$ und atmosphärischer Druck

Der $10\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ und der $10\%\text{Co}/\text{CeO}_2$ Katalysator zeigen einen sehr ähnlichen Umsatzverlauf, welcher im Niedertemperaturbereich bis 350°C wesentlich geringer ist, als die bimetallicen Katalysatoren. Von diesen ist der $5\%\text{Ru}/5\%\text{Co}/\text{CeO}_2$ Katalysator über den gesamten Temperaturbereich der Aktivste. Die bimetallicen Katalysatoren mit geringem Edelmetallanteil zeigen einen etwas indifferenten Umsatzverlauf, welcher im Niedertemperaturbereich bis 350°C über und im oberen Temperaturbereich unter dem Umsatz der jeweiligen monometallicen Katalysatoren liegt. Im mittleren Temperaturbereich zeigen die $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ und $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ einen Einbruch im Umsatz.

In Abbildung 176 ist die Wasserstoffausbeute der verschiedenen Katalysatoren dargestellt.

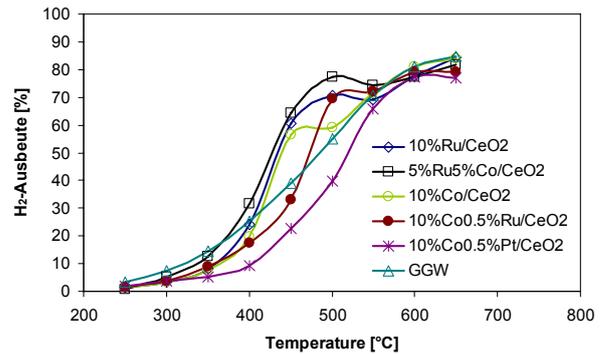


Abbildung 176: Wasserstoffausbeute über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: $S/E = 6$, $\text{WHSV} = 3000 \text{ Nm}^3_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$ und atmosphärischer Druck

Die Katalysatoren folgen dem Wasserstoffumsatz im thermodynamischen Gleichgewicht (Linie GGW) im niedrigen und im hohen Temperaturbereich. Im mittleren Bereich kommt es zur Abweichung nach oben hin. Dies liegt am Unterschied zum thermodynamisch stabilsten Reaktionsweg, welcher aus der Ethanolzersetzung und anschließenden Methanreformierung und Wassergas-Shift-Reaktion besteht und dem realen Reaktionsweg, welcher aus der Ethanoldehydrierung und Acetaldehydreformierung besteht. Der reale Reaktionsweg geht daher nicht über Methan als Zwischenprodukt und ergibt im mittleren Temperaturbereich höhere Wasserstoffausbeuten als die thermodynamisch vorhergesagten Wasserstoffausbeuten.

Die monometallicen Katalysatoren $10\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ und $10\%\text{Co}/\text{CeO}_2$ zeigen wiederum ein sehr ähnliches Verhalten. Der bimetallic Katalysator $5\%\text{Ru}/5\%\text{Co}/\text{CeO}_2$ zeigt eine, den monometallicen Katalysatoren überlegene, Wasserstoffausbeute.

Das Verhalten des $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ Katalysators ist ähnlich dem Verhalten der beiden monometallicen Katalysatoren, wobei die Wasserstoffausbeute durch die geringe Ru-Zugabe verschlechtert wurde.

Der $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ Katalysator zeigt ein gänzlich anderes Verhalten. Die Wasserstoffausbeute liegt im ganzen Temperaturbereich immer unter dem thermodynamischen Gleichgewicht. Insofern scheint die Zugabe von Platin einen anderen Reaktionsweg zu ermöglichen.

In Abbildung 177 bis Abbildung 181 sind die Produktzusammensetzungen der Ethanolreformierung über die verschiedenen Katalysatoren dargestellt.

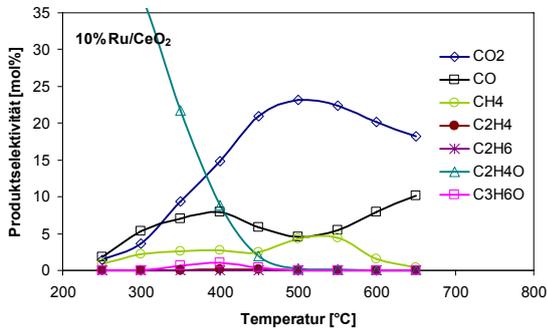


Abbildung 177: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10%Ru/CeO₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

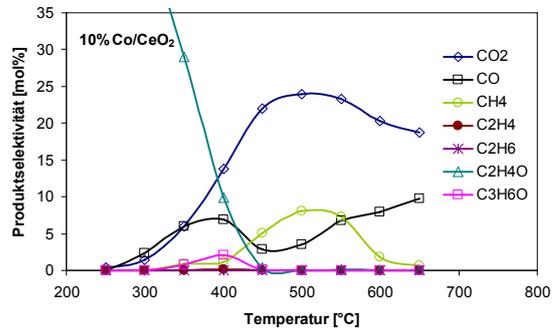


Abbildung 178: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10% Co/CeO₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

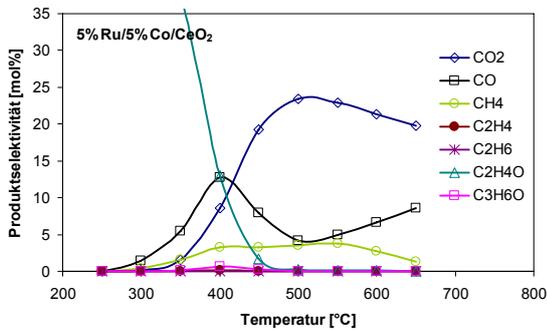


Abbildung 179: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

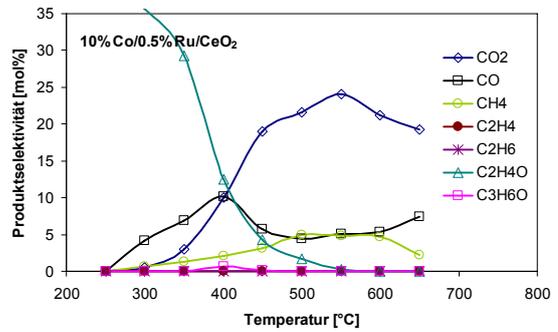


Abbildung 180: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

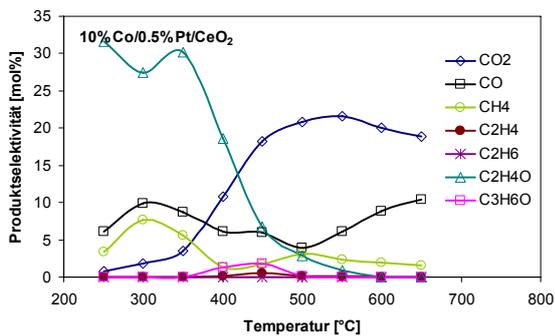


Abbildung 181: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml_{EtOH}/g_{Kat}h und atmosphärischer Druck

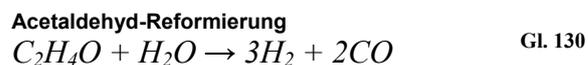
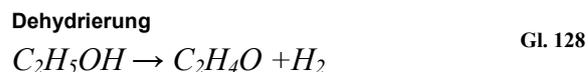
Die monometallischen 10%Co/CeO₂ und 10%Ru/CeO₂ Katalysatoren zeigen im unteren Temperaturbereich ähnliche CO und CO₂-Bildungsraten. Als Nebenprodukte treten Methan und Aceton auf. Wobei die Methan- und Acetonbildung am 10%Co/CeO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen ablaufen, Aceton bei 400°C und Methan bei 500°C. Am 10%Ru/CeO₂ wird auch bei niedrigeren Temperaturen bereits verstärkt Methan gebildet wird.

Der bimetallische Katalysator 5%Ru/5%Co/CeO₂ ergibt eine im Vergleich zu den monometallischen Katalysatoren bessere Produktzusammensetzung mit wesentlich weniger Acetonbildung und einer gleichmäßigeren Methanbildung über den gesamten Temperaturbereich.

Der 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ Katalysator zeigt ein ähnliches Verhalten, bei dem auch weniger Aceton und Methan gebildet wird.

Der 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ hingegen zeigt ein wesentlich anderes Verhalten. Bereits bei niedrigen Temperaturen von 350°C kommt es zu einer starken CO und CH₄ Bildung. Dies deutet auf eine starke Acetaldehyd-Zersetzungsreaktion hin, wobei der Ethanol zuerst zu Acetaldehyd dehydriert wird und das Acetaldehyd im

niederen Temperaturbereich nicht reformiert, sondern zersetzt wird.



Im mittleren Temperaturbereich findet dann eine Umkehr der Selektivitäten statt und die Methanbildung kommt zu Gunsten der Aceton- und Ethanbildung zum Erliegen. Dies spricht, im Hinblick auf die Ergebnisse zum Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung, siehe Kapitel 7.4.7, für eine verbesserte Gasifizierung der Methylgruppen aus der C-C-Bindungspaltung des Ethanol bei niedrigen Temperaturen und damit ein stärkere Methanbildung verursachen. Auch bei mittleren Temperaturen ist eine reaktivere CH_x-Komponente ersichtlich, die zu Ethan rekombinieren.

In Tabelle 34 sind die Ergebnisse der Ethanolreformierung über die unterschiedlichen Katalysatoren nochmals zur besseren Übersichtlichkeit zusammengestellt.

Tabelle 34: Vergleich der Ergebnisse der Ethanolreformierung über verschiedene M/CeO₂ -Katalysatoren

Temp. [°C]	Katalysator	EtOH-Umsatz [%]	H ₂ -Ausbeute [%]	C-beinhaltende Produktselektivität					
				CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄ O	C ₃ H ₆ O	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆
400	10%Ru/CeO ₂	59.24	23.98	41.83	22.42	7.63	24.96	2.82	0.34
400	10%Co/CeO ₂	51.22	19.54	40.43	20.42	3.29	29.20	6.24	0.42
400	5%Co/5%Ru/CeO ₂	86.20	31.44	22.36	33.41	8.59	33.91	1.54	0.20
400	10%Co/0,5%Ru/CeO ₂	69.11	17.50	28.24	28.73	5.76	35.32	1.80	0.16
400	10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	43.44	9.46	28.34	16.01	3.43	48.47	3.38	0.37
500	10%Ru/CeO ₂	100.00	70.50	71.48	14.01	13.38	0.98	0.00	0.14
500	10%Co/CeO ₂	100.00	59.20	67.14	9.88	22.80	0.18	0.00	0.00
500	5%Co/5%Ru/CeO ₂	100.00	77.16	74.86	13.23	11.13	0.72	0.00	0.06
500	10%Co/0,5%Ru/CeO ₂	95.73	69.42	65.92	13.64	15.24	5.06	0.01	0.14
500	10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	90.13	39.70	67.02	12.66	10.15	9.15	0.32	0.62

Der 5%Co/5%Ru/CeO₂ zeigt im Vergleich zu allen Katalysatoren ein sehr gutes Reformierungsverhalten. Bei bereits 400°C zeigt sich ein hoher Umsatz und hohe Wasserstoffausbeute mit sehr geringen Anteilen an Aceton und C2-Spezies. Bei 500°C ist der 5%Ru/5%CoCeO₂-Katalysator den monometallischen Katalysatoren 10%Co/CeO₂ und 10%Ru/CeO₂ mit einer hohen Wasserstoffausbeute von rund 77% stark überlegen.

Vergleicht man den 10%Co/CeO₂ und den 10%Co/0,5%Ru/CeO₂, so bringt die Zugabe von Ru keinen Vorteil. Die Produktselektivität zeigt bei 500°C zwar weniger Methanbildung, allerdings ist der Reaktionsgrad auf dem Ru-hältigem Katalysator nicht so weit fortgeschritten und es findet sich noch wesentlich mehr Acetaldehyd im Reaktionsprodukt.

Der 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ schneidet im Vergleich zum 10%Co/CeO₂ und 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ wesentlich schlechter ab, da die Wasserstoffausbeute am platinhaltigen Katalysator im Vergleich zum 10%Co/CeO₂ stark zurückgeht.

8.3 Temperaturprogrammierte Oxidation

Nach den Aktivitätsuntersuchungen wurden Katalysatoren in einer temperaturprogrammierten Oxidation auf etwaige, während den Aktivitätsuntersuchungen gebildete Kohlenstoffablagerungen untersucht.

In Abbildung 182 sind die Verläufe der temperaturprogrammierten Oxidationen der Katalysatoren aus der Ethanolreformierung dargestellt.

Es zeigt sich ein sehr interessantes Verhalten. Der 10%Ru/CeO₂ Katalysator zeigt nur einen sehr kleinen Sauerstoffverbrauch bei rund 220°C. Der 10%Co/CeO₂ Katalysator zeigt zwei Bereiche an Sauerstoffverbrauch. Einmal bei ähnlichen Temperaturen, wie der Ru/CeO₂ Katalysator und weiters eine stärkeres Signal bei höheren Temperaturen von 550°C.

Der 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysator zeigt bei ähnlichen Temperaturen Sauerstoffverbrauchssignale, wie der 10%Co/CeO₂ Katalysator. Die Fläche unter dem Sauerstoffsignal, gleichentsprechend der verbrauchten O₂-Menge, ist im Falle des 5%Ru/5%Co/CeO₂-

Katalysators wesentlich geringer und man kann dadurch auf eine geringere Kohlenstoffbildung schließen.

Der 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ und der 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ Katalysator zeigten ein wesentlich anderes Verhalten. Im Vergleich zum reinen 10%Co/CeO₂ zeigten sie eine drastisch höhere Kohlenstoffbildung, welche zu einem vollständigen O₂-Verbrauch in der temperaturprogrammierten Oxidation führte und damit auf eine um Faktoren höhere Kohlenstoffbeladung schließen lässt. Die Oxidationstemperatur liegt bei dem Ru-dotierten Co-Katalysator im Bereich des Oxidationspeaks der 10%Ru/CeO₂ und des 10%Co/CeO₂. Der Pt-dotierte Co-Katalysator zeigte erst bei höheren Temperaturen von 300°C eine Kohlenstoffoxidation, was auf andere, schwerer oxidierbare Kohlenstoffablagerungen schließen lässt.

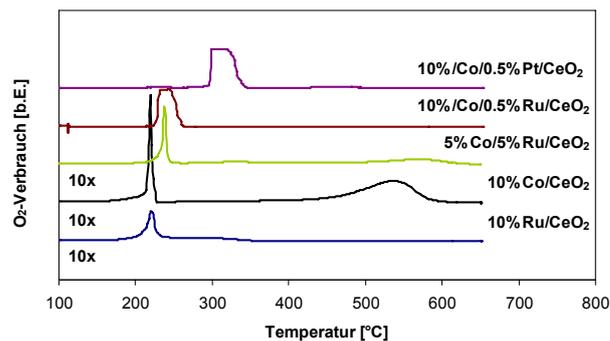


Abbildung 182 Profile der temperaturprogrammierten Oxidation von Kohlenstoffablagerungen. (F = 200ml/min, x_{O2} = 10vol% in Argon), 10x ... Signal zehnfach verstärkt

8.4 Langzeitverhalten

Damit ein Katalysator für eine kommerzielle Anwendung in Frage kommt, muss er einen über ein langes Zeitfenster stabilen Umsatz aufweisen. Aus diesem Grunde wurden mit den obigen Katalysatoren Langzeitversuche (>10h) durchgeführt, um einerseits eine etwaige Deaktivierung der Katalysatoren erkennen und um andererseits im Langzeitversuch die Kohlenstoffablagerungen auf den unterschiedlichen Katalysatoren quantifizieren zu können.

Die Versuche wurden mit allen Katalysatoren jeweils bei der Reaktionstemperatur 400, 500 und 600°C mit S/E = 6 und für Zeiten über 10h durchgeführt.

In manchen Fällen kam es infolge der Kohlenstoffbildung zu einem Anstieg des Druckverlusts über die Schüttung. Wenn der Druckverlust die Grenze von 2bar überschritt, wurde der Versuch abgebrochen.

In Abbildung 183 bis Abbildung 186 sind die Ethanolumsätze, Wasserstoffselektivitäten und Produktzusammensetzungen der Ethanolreformierung über den 10%Ru/CeO₂ Katalysator über die Zeit dargestellt. Bei den Reaktionstemperaturen 500 und 600°C zeigte der 10%Ru/CeO₂ Katalysator eine gleich bleibende Aktivität. Dies ist am konstanten Ethanolumsatz und der konstanten Wasserstoffselektivität ersichtlich. Neben den

Hauptprodukten H₂, CO und CO₂ kommt nur noch Methan im Produktgas vor.

Die geringe Wasserstoffausbeute von ~58% bei 500°C Reaktionstemperatur liegt hauptsächlich an der hohen Methankonzentration von ~9mol% im trockenen Produktgas und ist ein Anzeichen für eine noch nicht stark stattfindende Methanreformierungsreaktion, welche bei 600°C schon stark aktiviert ist und die Methankonzentration auf ~1,5% absenkt. Der CO-Gehalt bei 600°C ist im Vergleich zum Versuch bei 500°C infolge der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion stark erhöht.

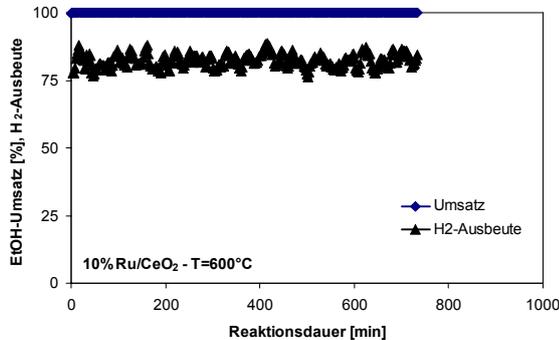


Abbildung 183: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

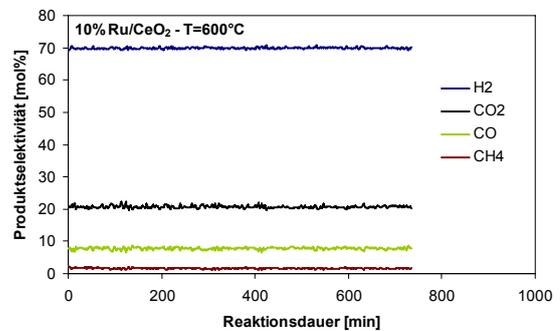


Abbildung 184: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

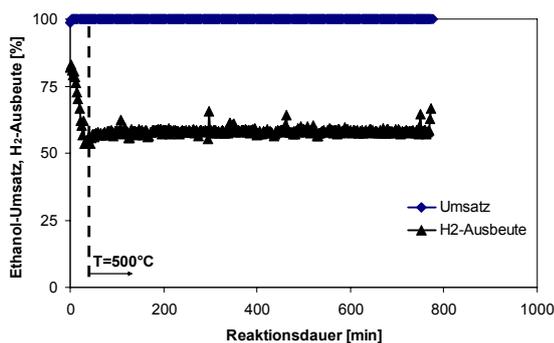


Abbildung 185: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

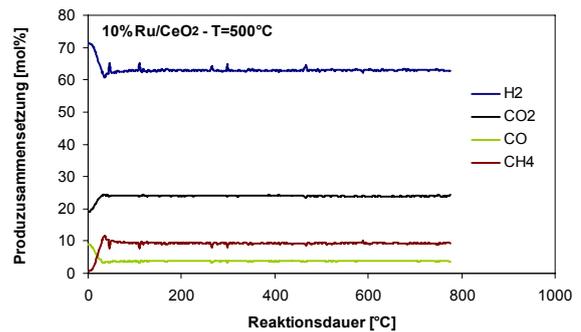


Abbildung 186: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

In Abbildung 187 und Abbildung 188 ist der Ethanolumsatz, die Wasserstoffselektivität und die Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10%Ru/CeO₂ Katalysator bei einer

Reaktionstemperatur T = 400°C über die Zeit dargestellt.

Der Ethanolumsatz bleibt bei 400°C, im Gegensatz zu 500°C und 600°C, nicht konstant, sondern fällt in der

ersten Stunde des Versuch von anfänglichen 77% Umsatz auf ~50% stark ab. Über die weitere Versuchszeit fällt der Umsatz näherungsweise linear über 11h von 50% auf rund 40% ab.

Während des anfänglich starken Umsatzrückgangs kommt es zur stärkeren Acetaldehydproduktion auf Kosten der Methanproduktion. Dies deutet darauf hin,

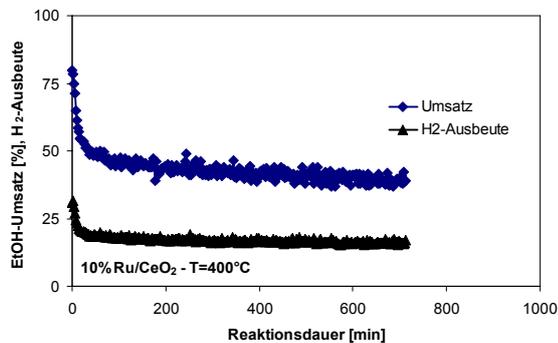


Abbildung 187: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

In Abbildung 189 bis Abbildung 194 sind die Ethanolumsätze, Wasserstoffselektivitäten und Produktzusammensetzungen der Ethanolreformierung über den 10%Co/CeO₂ Katalysator über die Zeit dargestellt. Bei der Reaktionstemperatur von 600°C bleiben der Ethanolumsatz und die Wasserstoffausbeute über den gesamten Versuchszeitraum konstant. Die Produktzusammensetzung zeigt gleich bleibend geringe Mengen an Methan im Produktgas und höhere CO-Konzentrationen infolge der Wassergas-Shift-Reaktion.

Der 10%Co/CeO₂-Katalysator zeigt bei 500°C ein etwas eigenartiges Verhalten. Dies kann aber an den Startbedingungen des Versuchs liegen, in welchem die Temperatur von 650°C auf 500°C abgesenkt wurde. Dabei kam es zu einem Umsatzzusammenbruch,

dass neben der Behinderung der Dehydrierungsreaktion zu Acetaldehyd, auch dessen Weiterreaktion infolge eines Deaktivierungsvorganges erschwert wird. Weiters treten als andere Nebenprodukte Aceton und C₂H₄ im niedrigen Konzentrationsbereich auf.

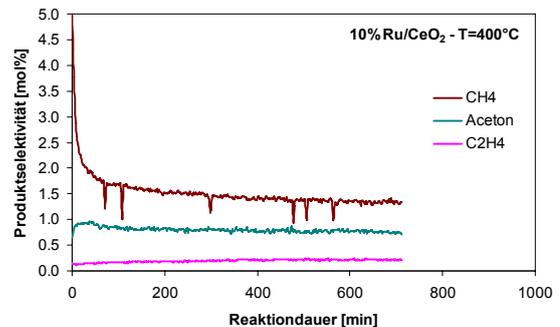
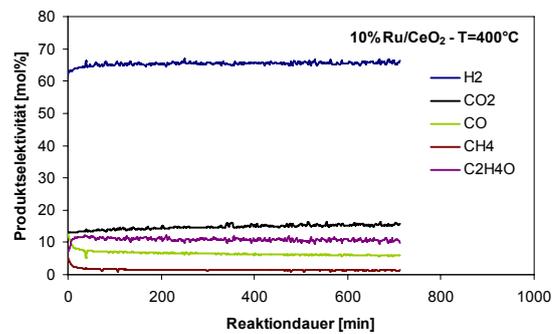


Abbildung 188: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

welcher sich über die Versuchsdauer wieder erholt und dann bei fast vollständigem Umsatz konstant blieb.

Die Nebenprodukte Acetaldehyd und Methan kommen nur in geringen Konzentrationen von ~1,5-2,5% vor. Der 10%Co/CeO₂ Katalysator hat daher eine wesentlich geringere CH₄-Selektivität als der 10%Ru/CeO₂ Katalysator, aber er zeigt weiters Selektivität zu Aceton und C₂H₄, wenn auch nur in geringem Maße.

Der Langzeitversuch bei der Reaktionstemperatur 400°C, siehe Abbildung 193 und Abbildung 194, zeigt nach einem anfänglichen Aktivitätsabfall von 53% auf ~34% konstanten Umsatz über die Laufzeit.

Das Produktgas bei 400°C Reaktionstemperatur zeigt nur geringe Mengen an Methan und C₂H₄, während

Aceton, neben Acetaldehyd, CO und CO₂, mit rund 2,5% eine gesteigerte Selektivität hat.

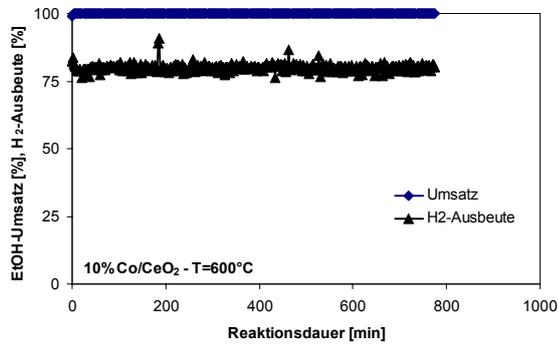


Abbildung 189: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

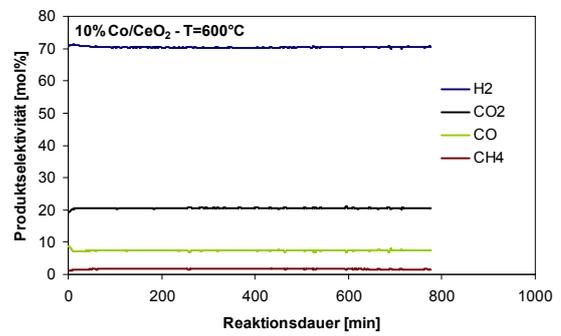


Abbildung 190: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

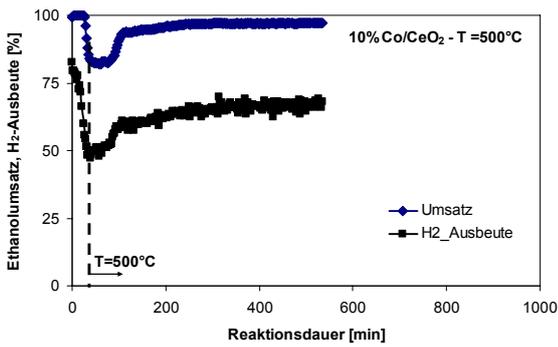


Abbildung 191: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

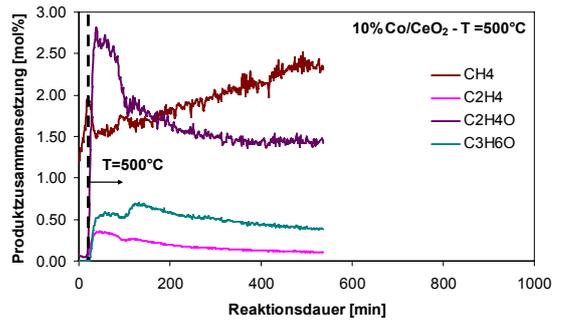
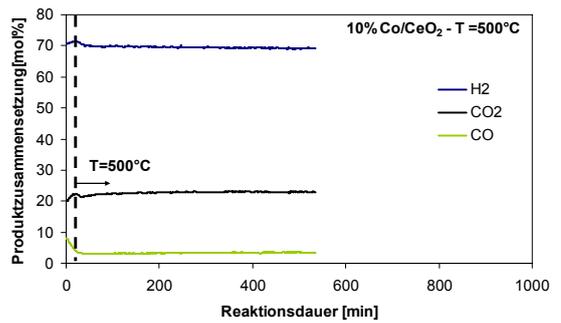


Abbildung 192: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

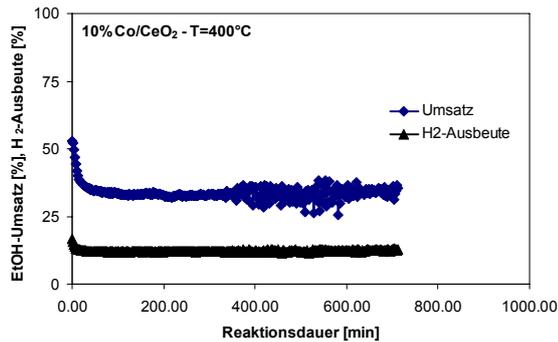


Abbildung 193: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10% Co/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000 Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

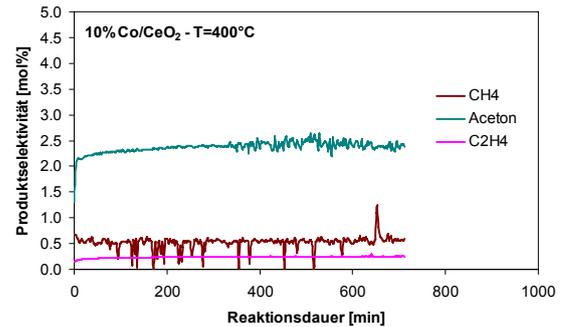
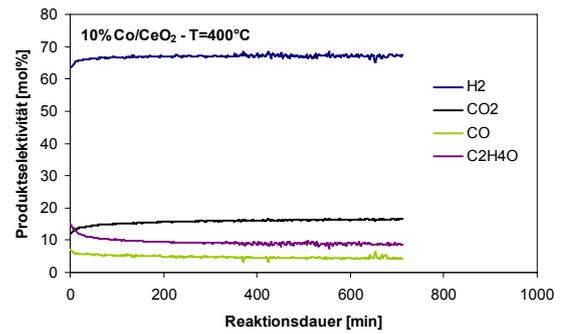


Abbildung 194: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10% Co/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000 Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

In Abbildung 195 bis Abbildung 200 sind die Ethanolumsätze, Wasserstoffselektivitäten und Produktzusammensetzungen der Ethanolreformierung über den 5% Ru/5% Co/CeO₂ Katalysator über die Zeit dargestellt.

Der 5% Ru/5% Co/CeO₂ Katalysator zeigt bei 600°C konstant vollständigen Umsatz und gleich bleibende Wasserstoffausbeute. Die Methankonzentration liegt mit ~2,7% etwas höher als am 10% Co/CeO₂ Katalysator (~1,7%) und dem 10% Ru/CeO₂ (~1,9%).

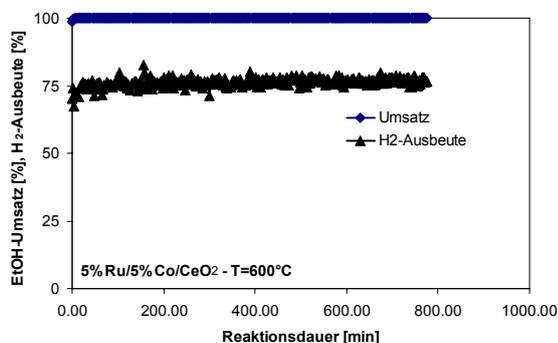


Abbildung 195: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 5% Ru/5% Co/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000 Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

Bei 500°C kommt es bei dem 5% Ru/5% Co/CeO₂ zu einer langsamen Deaktivierung, welche den Umsatz linear von 100% auf rund 93% abfallen lässt. Gleichzeitig steigen die Nebenprodukte Methan und Acetaldehyd langsam an. Mit 3% Methangehalt ist die Methanselektivität am bimetalischen Katalysator allerdings wesentlich geringer als am 10% Ru/CeO₂, welcher bei 500°C ~9% Methangehalt produzierte.

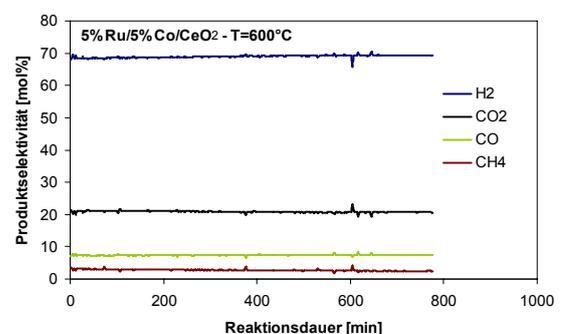


Abbildung 196: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 5% Ru/5% Co/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000 Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

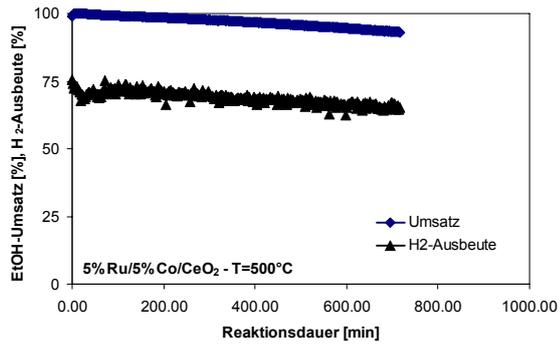


Abbildung 197: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

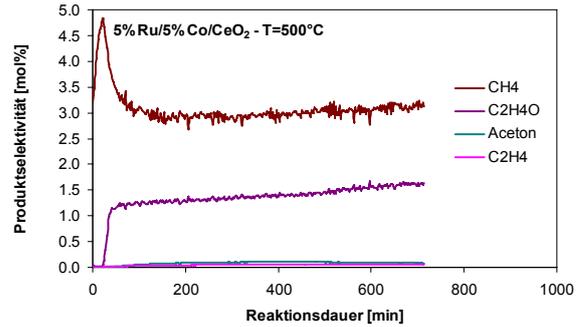
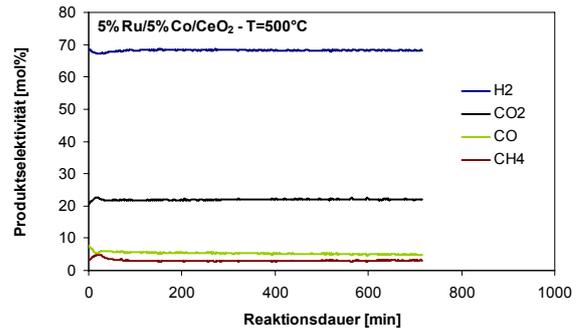


Abbildung 198: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

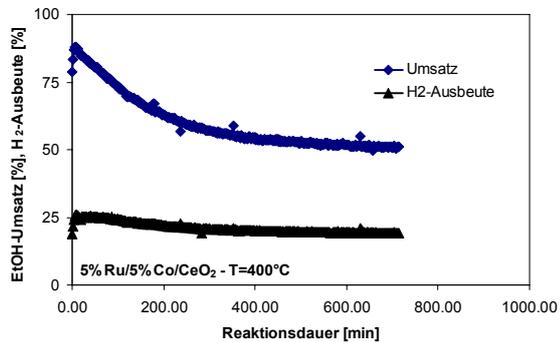


Abbildung 199: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

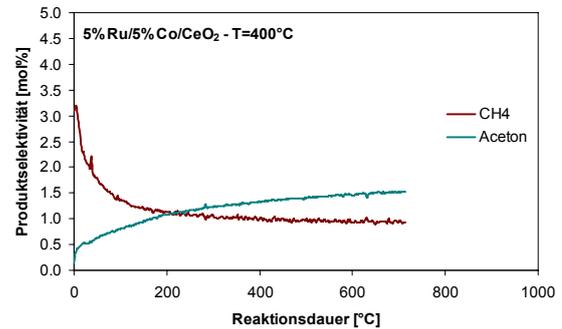
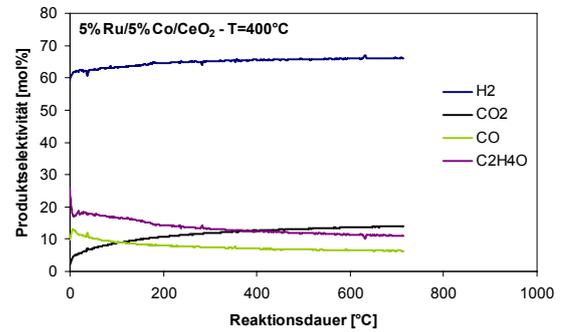


Abbildung 200: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

Bei der Reaktionstemperatur 400°C zeigt der 5%Ru/5%Co/CeO₂ anfänglich einen hohen Umsatz von ~90%, welcher dann kontinuierlich abfällt und sich auf

rund 50% Umsatz einläuft. Damit zeigt der 5%Ru/5%Co/CeO₂ einen höheren Umsatz als die monometallischen Katalysatoren 10%Ru/CeO₂ (~40%

Umsatz) und 10%Co/CeO₂ (~34% Umsatz). Die Produktzusammensetzung zeigt einen Anstieg an Aceton über die Versuchszeit.

In Abbildung 201 bis Abbildung 206 sind die Ethanolumsätze, Wasserstoffselektivitäten und Produktzusammensetzungen der Ethanolreformierung über den 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ Katalysator über die Zeit dargestellt.

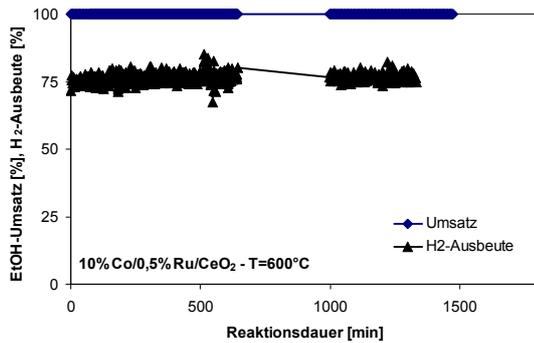


Abbildung 201: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

Bei T = 600°C zeigt der Katalysator über 24h konstanten Ethanolumsatz und gleich bleibende Produktselektivitäten mit geringen Mengen an CH₄. Die Analytik brach während des Versuches zusammen und musste neu gestartet werden.

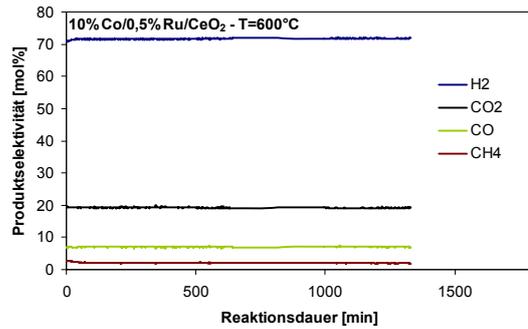


Abbildung 202: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO₂-Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

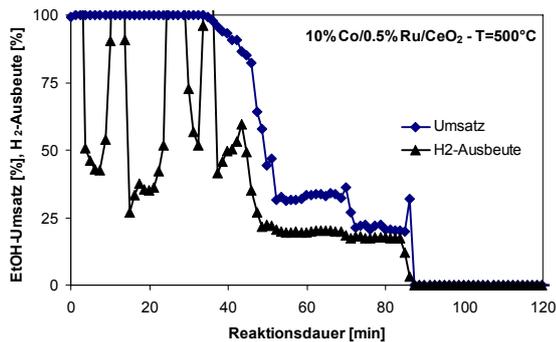


Abbildung 203: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

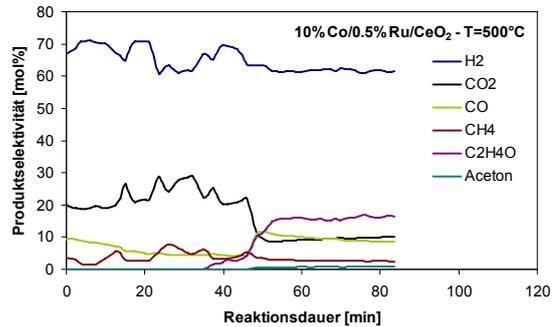


Abbildung 204: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO₂-Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

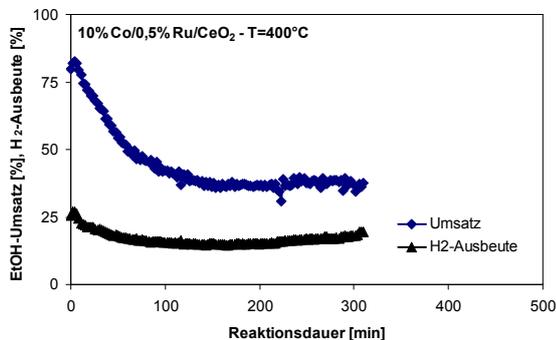


Abbildung 205: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

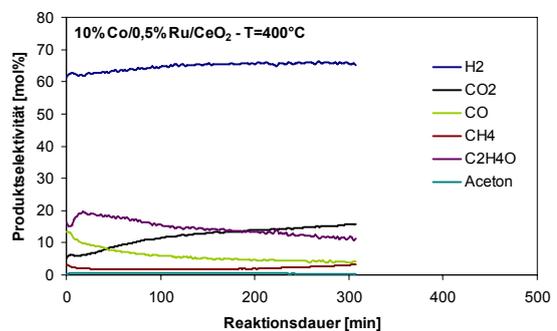


Abbildung 206: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

Bei der Reaktionstemperatur $T = 500^{\circ}\text{C}$ zeigte der $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ Katalysator einen sehr instabilen Betrieb und der Versuch musste infolge der Druckverlusterhöhung durch die Kohlenstoffbildung nach bereits 80 Minuten abgebrochen werden. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und zeigte immer das gleiche Verhalten.

Bei der Reaktionstemperatur $T = 400^{\circ}\text{C}$ zeigte der $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ Katalysator einen anfänglichen Umsatzverlust von rund 80% auf 40%. Nach 300 Minuten musste der Versuch ebenfalls wegen

Druckverlusterhöhung abgebrochen werden. Die Produktzusammensetzung zeigt mit Abnahme der Aktivität gleichzeitig ein Ansteigen der Methankonzentration.

In Abbildung 207 bis Abbildung 212 sind die Ethanolumsätze, Wasserstoffselektivitäten und Produktzusammensetzungen der Ethanolreformierung über den $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ Katalysator über die Zeit dargestellt.

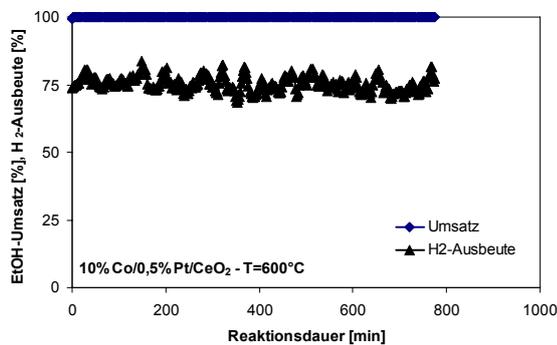


Abbildung 207: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Katalysator, $T=600^{\circ}\text{C}$, $S/E=6$, $\text{WHSV} = 3000\text{Nml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$

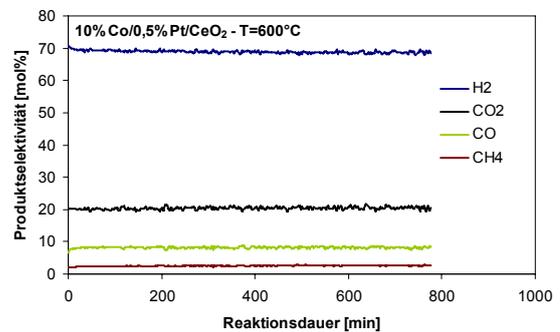


Abbildung 208: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Katalysator, $T=400^{\circ}\text{C}$, $S/E=6$, $\text{WHSV} = 3000\text{Nml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$

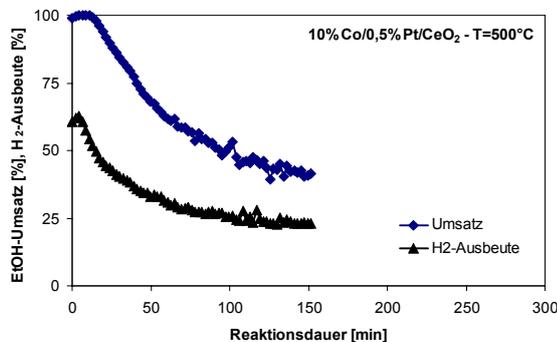


Abbildung 209: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Katalysator, $T=500^{\circ}\text{C}$, $S/E=6$, $\text{WHSV} = 3000\text{Nml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$

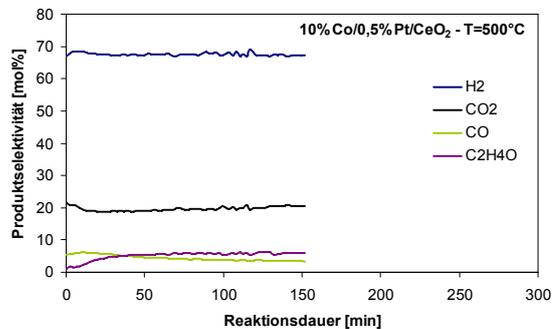
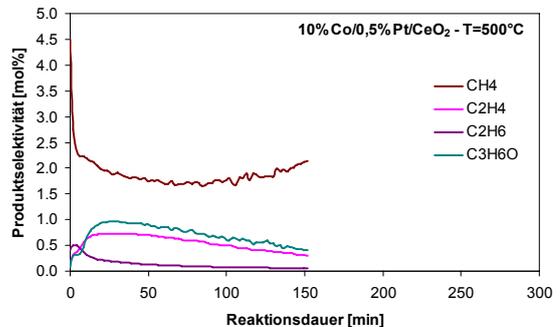


Abbildung 210: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für $10\%\text{Co}/0,5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Katalysator, $T=400^{\circ}\text{C}$, $S/E=6$, $\text{WHSV} = 3000\text{Nml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$



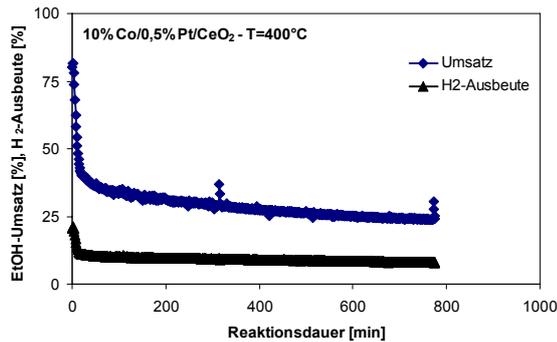


Abbildung 211: EtOH-Umsatz und H₂-Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

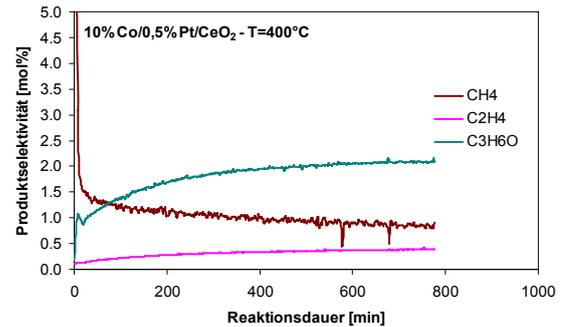
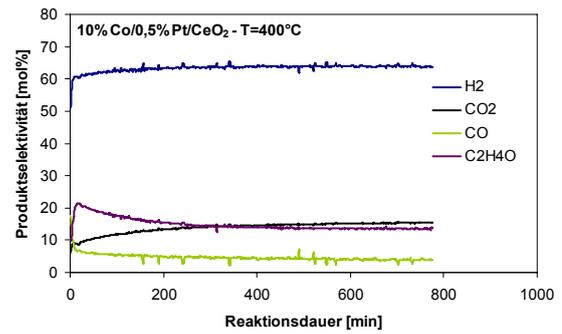


Abbildung 212: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO₂-Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml_{EtOH}/g_{Kat}h

Bei einer Reaktionstemperatur von 600°C zeigt der 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ vollständigen Umsatz über die ganze Versuchszeit. Der Methangehalt liegt mit ~2,7% CH₄ aber über dem des 10%Co/CeO₂ (~1,7%).

Bei 500°C Reaktionstemperatur ist der Umsatz anfänglich über 20 Minuten vollständig und nimmt dann kontinuierlich bis auf ~40% ab. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Versuch infolge der Druckverlustüberschreitung bei 150 Minuten Versuchszeit beendet. Der Aktivitätsverlust geht mit einem Abfall der Methankonzentration und dem Anstieg von Acetaldehyd, Aceton, Ethylen einher.

Bei 400°C Reaktionstemperatur ist der Umsatz anfänglich bei rund 82% und fällt steil auf 40% innerhalb ein paar Minuten ab. Danach kommt es zu einem graduellen Aktivitätsverlust auf rund 25% nach 13h. Der Verlauf lässt auf keine Stabilisierung der Aktivität schließen. Während dem anfänglichen Aktivitätsverlust kommt es zu einer starken Absenkung der Methanselektivität auf Kosten der Acetaldehydaktivität. Dies bedeutet, dass Acetaldehydzersehtungsaktivität über die Zeit

abgeschwächt wird. Weiters kommt es zu einem Anstieg der Aceton und Ethylenselektivität.

Abschließend kann man aussagen, dass die monometallischen Katalysatoren 10%Ru/CeO₂ und 10%Co/CeO₂ bei allen Temperaturen das bessere Aktivitätsverhalten zeigen.

Von den bimetalischen Katalysatoren zeigt nur der 5%Ru/5%Co/CeO₂-Katalysator ein vorteilhaftes Verhalten, welches über den Eigenschaften der monometallischen Katalysatoren liegt. Nachteilhaft ist nur der Aktivitätsverlust bei 500°C, welcher bei den monometallischen Katalysatoren mit Co und Ru nicht detektiert wurde.

Die Beigaben einer geringen Menge an Edelmetall (0,5% Ru oder Pt) zu 10%Co/CeO₂-Katalysatoren konnten hinsichtlich des Langzeitverhaltens keine Vorteile bringen. Umgekehrt kam es über diesen Katalysatoren zu einer sehr verstärkten Kohlenstoffbildung im Vergleich zum reinen 10%Co/CeO₂ Katalysator.

8.5 Kohlenstoffbildung

Die Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatoren der Langzeitversuche wurden mittels thermogravimetrischer Analyse TGA untersucht.

Die experimentelle Vorgehensweise war wie folgt dargestellt:

Im Schnitt wurden rund 15mg gebrauchter Katalysator in die TGA eingewogen und dann mit einer Temperaturrampe von 10K/min ausgeheizt. Als Oxidationsmittel diente 10vol% O₂ in N₂ mit einem Gesamtfluss von 250 Nml/min.

Der Verlauf der thermogravimetrischen Analyse ist Abbildung 213 exemplarisch für den 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ Katalysator, der bei 600°C im Langzeitbetrieb gefahren wurde, dargestellt.

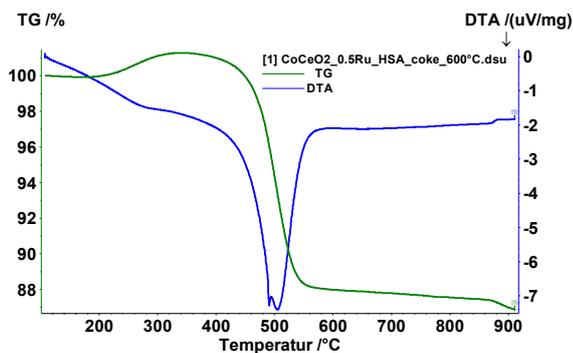


Abbildung 213: Beispiel einer Thermogravimetrischen Analyse zur Bestimmung der auf dem Katalysator befindlichen Kohlenstoffmasse

Betrachtet man das Gewichtssignal TG, so sieht man bei rund 200°C eine Zunahme der Probenmasse. Dies ist durch die Oxidation des Kobalts zu Co₃O₄ bedingt. Mit weiterer Temperaturerhöhung sieht man beginnend bei rund 400°C bis 550°C eine starke Massenabnahme, welche der Oxidation von Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator entspricht. Am Signal der differentialthermischen Analyse DTA sieht man einen sehr starken exothermen Peak.

Wenn der Kohlenstoffabbbrand schon bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, sind die beiden Prozesse der Kobalt- und Rutheniumoxidation und des Kohlenstoffabbbrandes überlagert. Daher wird folgende Vorgehensweise zur Bestimmung des Kohlenstoffabbbrandes herangezogen, welche hier

exemplarisch für einen w%Co/CeO₂ Katalysator erläutert ist:

- 1.) Bestimmung der Masseänderung durch thermogravimetrischen Analyse Δm_{tot}
- 2.) Bestimmung der Katalysatormasse der oxidierten Katalysators m_{Kat-Ox} aus dem totalen Massenverlust und der Einwaage m_{Ein}

$$m_{Kat-ox} = m_{Ein} - \Delta m_{tot} \quad \text{Gl. 131}$$

- 3.) Bestimmung des Zusammenhangs der oxidierten und der reduzierten Katalysatormasse $m_{Kat-red}$ über die Katalysatorbeladung w_{Co} , welche den Massenanteil an Kobalt im Co/CeO₂ Katalysator angibt.

$$m_{Kat-ox} = m_{Kat-red} \cdot \left(w_{Co} \frac{M_{Co_3O_4}}{M_{Co}} + (1 - w_{Co}) \right) \quad \text{Gl. 132}$$

$M_{Co_3O_4}$... Molekulargewicht Co₃O₄

M_{Co} ... Molekulargewicht Co

- 4.) Bestimmung des Kohlenstoffabbbrandes m_C aus der Einwaage m_{Ein} und dem Massenverlust Δm_{tot}

$$m_C = m_{Ein} - \frac{m_{Ein} - \Delta m_{tot}}{w_{Co} \cdot \frac{M_{Co_3O_4}}{M_{Co}} + (1 - w_{Co})} \quad \text{Gl. 133}$$

- 5.) Bestimmung des Kohlenstoffbildungsrate \dot{m}_C aus dem Kohlenstoffabbbrand und der Versuchszeit t_{Vers} .

$$\dot{m}_C = \frac{m_C}{t_{Vers}} \quad \text{Gl. 134}$$

Die Ergebnisse der Untersuchung zur Kohlenstoffbildungsrate während der Langzeituntersuchung zur Ethanolreformierung sind in der Tabelle 35 zusammengestellt.

Tabelle 35: Kohlenstoffbildungsrate über diverse Ethanolreformierungskatalysatoren

Temp. [°C]	Kohlenstoffbildungsrate [mg _C /g _{Kat} h]				
	10%Ru/CeO ₂	5%Ru/5%Co/CeO ₂	10%Co/0,5%Ru/CeO ₂	10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	10%Co/CeO ₂
400	0,59	2,59	55,39	0,41	14,15
500	0,34	4,49	191,44	85,56	116,31
600	0,00	2,62	8,00	12,44	10,60

Der 10%Ru/CeO₂ Katalysator zeigt die geringste Kohlenstoffbildung, welche im Vergleich zum 10%Co/CeO₂ um mehr als einen Faktor 100 kleiner ist. Der monometallische Ru-Katalysator zeigte eine Kohlenstoffbildungsrate, welche näherungsweise linear mit der Temperatur abnimmt, siehe Abbildung 214. Bei einer Reaktionstemperatur von 600°C ist kein Kohlenstoff detektierbar. In einer Rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchung konnte am 10%Ru/CeO₂ Katalysator für Reaktionstemperaturen von 400°C und 500°C kein Kohlenstoff sichtbar dargestellt werden, obwohl er über eine EDX-Analyse detektierbar war. Der Kohlenstoff muss somit in sehr feindisperser Form vorliegen und ist wahrscheinlich nur über Transmissionselektronenmikroskopie am Ru-Kristallit sichtbar zu machen.

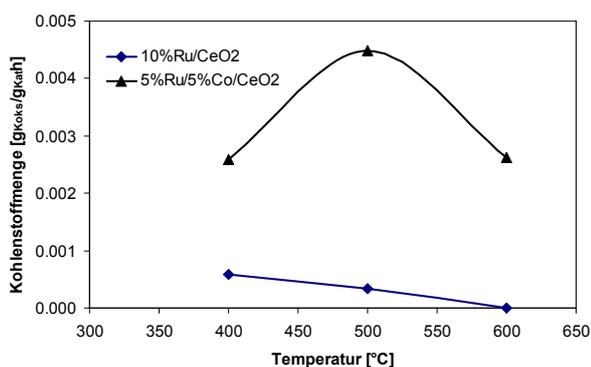


Abbildung 214: Kohlenstoffbildungsrate auf 10%Ru/CeO₂ und 5%Ru/5%Co/CeO₂

Der bimetallische 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysator zeigt eine im Vergleich zum reinen 10%Co/CeO₂ Katalysator wesentlich geringere Kohlenstoffbildungsrate. Die Zugabe hoher Mengen an Ruthenium hat einen positiven Effekt auf die Kohlenstoffbildung. Die REM-Analyse des gebrauchten 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysator zeigten nur für die Reaktionstemperatur von

500°C sichtbare Kohlenstoffablagerungen, welche in Abbildung 214 dargestellt sind.

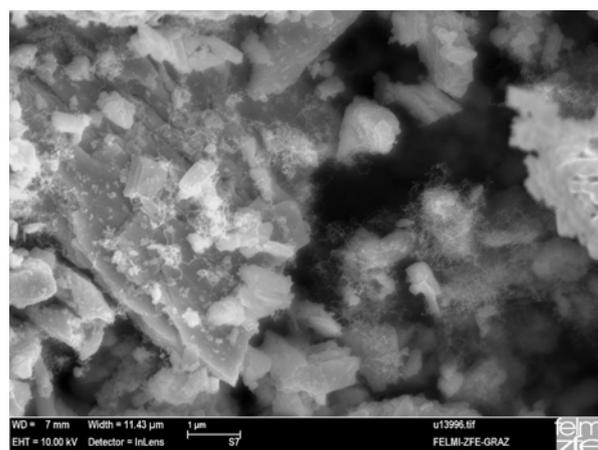


Abbildung 215: REM-Aufnahme des gebrauchten 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysators nach Reaktion bei 500°C

Generell zeigt das Kohlenstoffbildungsverhalten auf den kobalthaltigen Katalysatoren ein auffällig anderes Verhalten. Hier kommt es für alle Katalysatoren im Bereich um die 500°C zu einer stark erhöhten Kohlenstoffbildung, vergleiche Tabelle 35.

Dieses Verhalten zeigte sich auch auf 10%Co/CeO₂ Katalysatoren, welche unterschiedlich hergestellt wurden, siehe Kapitel 7.4.5. Die starke Kohlenstoffbildung dürfte an der, bei dieser Temperatur scheinbar stark thermodynamisch vorteilhaften Kohlenstofffaser, liegen. Das heißt, der sich bei der Ethanolreformierung als Zwischenschritt bildende Kohlenstoff am Kobaltkristallit wird bevorzugt als Kohlenstofffilament ausgeschieden, bevor er eigentlich abreagieren kann.

Die Zugabe von kleinen Mengen an Ruthenium und Platin zum 10%Co/CeO₂ Katalysator zeigten unterschiedliche Wirkung. Ruthenium kann aus den Vorversuchen als Katalysator mit ähnlichen Eigenschaften wie das Kobalt angesehen werden. Das

heißt es zeigt eine starke C-C-Bindungsspaltungsaktivität und Wassergas-Shift-Aktivität. Das Platin auf der anderen Seite hat andere Katalysatoreigenschaften, es hat eine geringe C-C-Bindungsspaltungsaktivität und unterstützt die Oxidation von CO.

In Abbildung 216 ist die Kohlenstoffbildungsrate der 10%Co/CeO₂, 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ und 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ dargestellt.

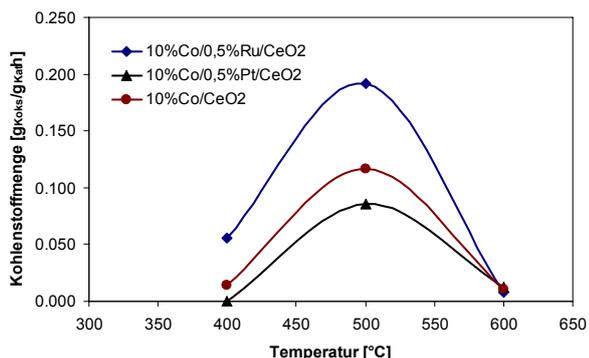


Abbildung 216: Kohlenstoffbildungsrate auf 10%Co/CeO₂ und 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ und 10%Co/0,5%Pt/CeO₂

Die Zugabe von 0,5% Ru hat eine negative Auswirkung auf die Kohlenstoffbildung, dies liegt wahrscheinlich in der verstärkten C-C-Bindungsspaltung, welche durch

Tabelle 36: Vergleich der Ergebnisse der Ethanolreformierung über verschiedene M/CeO₂-Katalysatoren

Temp [°C]	Katalysator	EtOH-Umsatz [%]	Umsatzverlust [%]	C-Bildung [mg/g _{kat} h]	H ₂ -Ausbeute [%]	C-beinhaltende Produktselektivität					
						CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄ O	C ₃ H ₆ O	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆
600	10%Ru/CeO ₂	100	0	0	83	68,9	25,7	5,3	0	0	0
600	10%Co/CeO ₂	100	0	10,6	80,2	69,4	25,1	5,4	0	0	0
600	5%Co/5%Ru/CeO ₂	100	0	2,62	76,8	67,8	24,2	8,10	0	0	0
600	10%Co/0,5%Ru/CeO ₂	100	0	8	76,6	68,0	25,1	6,9	0	0	0
600	10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	100	0	12	75,9	65,4	26,1	8,4	0	0	0
500	10%Ru/CeO ₂	100	0	0,34	58,9	64,7	10,2	25,1	0	0	0
500	10%Co/CeO ₂	97,1	2,7	116,3	67,0	74,6	11,3	7,6	4,60	1,20	0,35
500	5%Co/5%Ru/CeO ₂	93,0	7	4,49	65,4	69,2	14,4	9,80	5,10	0,27	0,18
500	10%Co/0,5%Ru/CeO ₂	n.a.	n.a.	191	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
500	10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	42,5	57,5	85,6	23,5	62,2	11,0	5,90	18,0	1,5	1,2
400	10%Ru/CeO ₂	39,0	34	0,56	16,2	45,3	17,3	3,92	30,7	2,91	0,62
400	10%Co/CeO ₂	34,1	12,8	14,2	12,6	50,5	13,2	1,70	26,5	7,20	0,76
400	5%Co/5%Ru/CeO ₂	50,0	35,5	2,59	18,9	41,0	18,9	2,78	32,6	4,4	0,25
400	10%Co/0,5%Ru/CeO ₂	37,4	42	58,4	18,1	45,1	11,7	8,70	33,4	0,90	0,16
400	10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	24,7	54,3	0,4	8,1	42,6	10,8	2,30	37,4	5,80	1,10

den höheren Umsatz bei niedrigen Temperaturen von 400°C am Ruthenium dotierten Katalysator ersichtlich ist, siehe Abbildung 175.

Die Zugabe von 0,5% Platin zeigte stark positive Effekte. Durch die katalytischen Eigenschaften des Platins konnte die Kohlenstoffbildung stark gesenkt werden. Dies ist auch in den Selektivitätsergebnissen sichtbar, welche bei niedrigeren Temperaturen eine erhöhte CH₄-Bildung zeigen. Der auf der Katalysatoroberfläche vorhandene Kohlenstoff wird daher gasifiziert.

8.6 Zusammenfassung

Es wurden die monometallischen Katalysatoren 10%Ru/CeO₂ und 10%Co/CeO₂ sowie die bimetallicischen Katalysatoren 5%Ru/5%Co/CeO₂, 10%Co/0,5%Ru/CeO₂ und 10%Co/0,5%Pt/CeO₂ im Langzeittest untersucht, um deren Eignung für die Ethanolreformierung zu evaluieren.

Die Ergebnisse der Katalysatortests sind zur besseren Übersichtlichkeit in der Tabelle 36 zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle Katalysatoren im hohen Temperaturbereich über 600°C zur Ethanolreformierung geeignet sind. Die Produktselektivitäten sind sehr ähnlich und die Kohlenstoffbildungsrate ist gering. Ein weiterer Vorteil einer hohen Reaktionstemperatur ist die geringe Selektivität von Methan. Allerdings wird bei Temperaturen über 600°C auch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion aktiv und steigert die Selektivität von Kohlenmonoxid.

Im Temperaturbereich unter 600°C kommt es auf den hauptsächlich aus Kobalt bestehenden Katalysatoren zu einer sehr starken Kohlenstoffbildung und damit der Gefahr der Blockierung des Reaktors durch Kohlenstoffablagerungen. Die Kohlenstoffbildung erfolgt hauptsächlich über die Bildung von Kohlenstofffilamenten. Dadurch kommt es durch die Kohlenstoffbildung nicht zur Deaktivierung der Katalysatoren. Bei einer Anwendung dieser Katalysatoren in Pelletform, z.B. 3mm Durchmesser, in einem Festbettreaktor ist der Leerraum zwischen den Katalysatorpellets groß genug um über lange Versuchszeiten Kohlenstoffilamente zu produzieren. In Mikroreaktoranwendungen sind die Leerräume nur gering und eine starke Kohlenstoffbildung muss verhindert werden, da es sonst zu Zusetzen von Mikrokanälen führt.

Die Zugabe kleiner Mengen an Edelmetallen hat eine sehr starke Auswirkung auf die Kohlenstoffbildung. Es zeigte sich, dass die Zugabe von 0,5w% Platin zu einem 10%Co/CeO₂ Katalysator die Kohlenstoffablagerung im kritischen Temperaturbereich von 500°C beinahe um die Hälfte reduzieren kann. Im Niedertemperaturbereich bei 400°C bewirkte die Zugabe eine wesentliche Reduktion der Kohlenstoffbildung, mit beinahe 40-fach weniger Kohlenstoff als im Falle des 10%Co/CeO₂.

Die Zugabe kleiner Mengen Ruthenium wirkte sich kontraproduktiv auf die Kohlenstoffbildung aus und es kam zu einer wesentlichen Steigerung, um den Faktor 2-5, der Kohlenstoffbildung in allen getesteten Reaktionstemperaturen.

Der reine 10%Ru/CeO₂ und der 5%Co/5%Ru/CeO₂ Katalysator zeigen ein sehr ähnliches Verhalten

hinsichtlich der Katalysatoraktivität, wobei die Selektivität zu Methan über den 5%Co/5%Ru/CeO₂ Katalysator bei 500°C wesentlich weniger stark ausgeprägt ist. Die Kohlenstoffbildung ist im Vergleich zu den 10%Co/CeO₂ Katalysator um einen Faktor 50-100 geringer.

Der 10%Ru/CeO₂ Katalysator zeigte im Vergleich zu den Kobaltkatalysatoren eine mit der Reaktionstemperatur linear abnehmende Kohlenstoffbildungsrate. Bei 600°C konnte im Langzeitversuch kein Kohlenstoff festgestellt werden.

Die Zugabe von einer größeren Menge an Ruthenium anstelle von Kobalt, wie im Falle des 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysator, wirkt sich im Gegensatz zu kleinen Mengen sehr positiv auf die Kohlenstoffbildungsrate aus, obgleich der für Kobalt typische Verlauf mit einem Maximum bei 500°C bestehen bleibt.

9 ETHANOLREFORMIERUNG AUF KATALYTISCH BESCHICHTETEN MIKROSTRUKTUREN

Nach den eingehenden Katalysatoruntersuchungen wurde der 10%Ru/CeO₂ Katalysator wegen der geringen Kohlenstoffbildungsrate für die weiteren Untersuchungen der Ethanolreformierung in katalytisch beschichteten Mikrostrukturen verwendet.

Die Untersuchungen sollen eine erste Übersicht der Möglichkeit der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen geben.

Dazu wurden folgende Bereiche behandelt:

- Es wurde ein Mikroreakorteststand aufgebaut, welcher eine automatisierte Versuchsdurchführung erlaubt.
- Der vorhandene Mikroreaktor, in welchem die katalytisch beschichteten Mikrostrukturen eingebaut wurden, wurde hinsichtlich Isothermie und Strömungsverhalten charakterisiert.
- Es wurde eine Beschichtungsmethode zur Beschichtung des 10%Ru/CeO₂ Katalysators auf der Mikrostruktur entwickelt
- Durchführung von Versuchen zur Ethanolreformierung in Mikrostrukturen

Das Ziel ist eine Übersicht hinsichtlich der Problemstellung der katalytischen Reaktion der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen zu erhalten und einen Vergleich zu den Ergebnissen der Ethanolreformierung über den pulverförmigen 10%Ru/CeO₂ Katalysator zu erhalten.

9.1 Versuchsreaktor:

Die Versuche wurden in einem Mikroreaktor der Fa. IMM - Institut für Mikroverfahrenstechnik Mainz durchgeführt. Der Aufbau des Mikroreaktors ist in Abbildung 217 dargestellt.



Abbildung 217: Mikroreaktor der Fa. IMM

Der Reaktor kann mit 5 Heizpatronen, zu je 600W, beheizt werden und damit können Temperaturen von bis zu 800°C erzeugt werden.

Im Inneren des Reaktors können 1-10 mikrostrukturierte Plättchen eingelegt werden. Die Abdichtung erfolgt über eine metallverstärkte Graphitdichtung der Fa. SGL-Carbon und durch Verschraubung.

Die mikrostrukturierten Plättchen bestehen aus rostfreien Edelstahl DIN 1.4571.

Die Auswahl auf den rostfreien Edelstahl DIN 1.4571 fiel hinsichtlich seiner Eignung zum Schweißen und günstigen Kosten im Vergleich zu höherlegierten Stählen. Es wurde aus diesem Grund auch auf die Verwendung von sog. Fe-Cr-Al Materialien verzichtet. Diese Materialien werden im Hochtemperaturapparatebau bei Temperaturen über 1000°C verwendet [225], z.B. Heizleitermaterial (Kanthal) oder metallische Monolithen im Autoabgaskatalysator, da sie bei oxidativer Behandlung unter hohen Temperaturen eine Al₂O₃ Oxidschicht bilden, welche einen hohen Korrosionsschutz darstellt. [226].

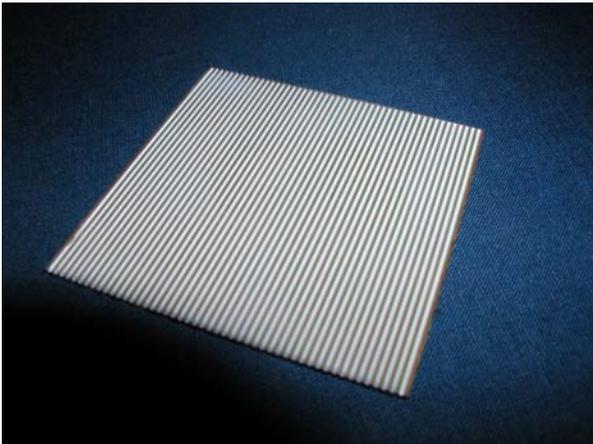
In der Mikroreaktionstechnik wird dieses Material von einigen Forschern [227, 228] wegen der erhöhten Oberflächenrauigkeit durch die Oxidschicht verwendet.

Diese ermöglicht eine verbesserte Haftung der Katalysatorschicht auf der Metalloberfläche.

Die Herstellung der Mikrostrukturen erfolgte durch Ätzung bei der Firma Herz-Ätztechnik in Deutschland.

Die Dimensionen des Plättchens sind 50x50x1mm und 49 Mikrokanälen mit einer Breite und Tiefe von 600x400µm, siehe Abbildung 218.

(A)



(B)

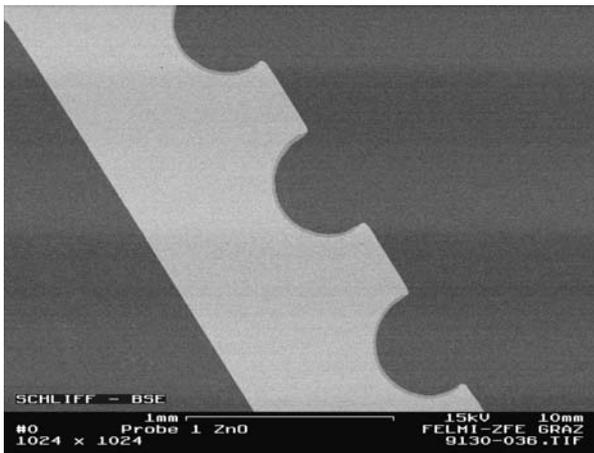


Abbildung 218a-b: Geometrie der verwendeten Mikrostrukturen

9.2 Versuchsaufbau

Der Mikroreaktor konnte aus Platzgründen nicht in die Hot-Box des Katalysatorprüfstands, siehe Kapitel 5, eingebaut werden, weshalb ein externer Prüfstand für die Messungen mit dem Mikroreaktor aufgebaut wurde. Die Zuleitung der Edukte, Ableitung der Produkte erfolgte über den Katalysatorprüfstand. Die Heizungssteuerung konnte nur nach einigen Modifikationen über den Katalysatorprüfstand erfolgen. Das Solid-State-Relais des Katalysatorprüfstands kann zwar 30A schalten, aber die Stromversorgung für die

Reaktorheizung im Katalysatorprüfstand kann nur 800W Leistung liefern. Deshalb wurden der Thermoelementanschluss und der PID-Regler sowie das Solid-State-Relais des Katalysatorprüfstands umgebaut, um sie zur Regelung und Steuerung der Heizung des externen Mikroreaktors verwenden zu können. Die elektrische Verkabelung der Heizelemente des Mikroreaktors mit dem Katalysatorprüfstand ist in Abbildung 219 dargestellt.

Die Heizelemente im Deckel des Mikroreaktors wurden seriell geschaltet, da der Deckel einer geringeren Heizleistung bedarf und die Heizelemente im Grundkörper wurden parallel angeschlossen.

Dadurch konnte der externe Mikroreaktor durch einen geringen Aufwand an die Prozesssteuerung des Katalysatorprüfstands angeschlossen werden. Die Gasdosierung und Flüssigkeitsdosierung sowie Verdampfung konnten damit ebenfalls über den Katalysatorprüfstand erfolgen und die Versuche somit kontrolliert und automatisiert durchgeführt werden.

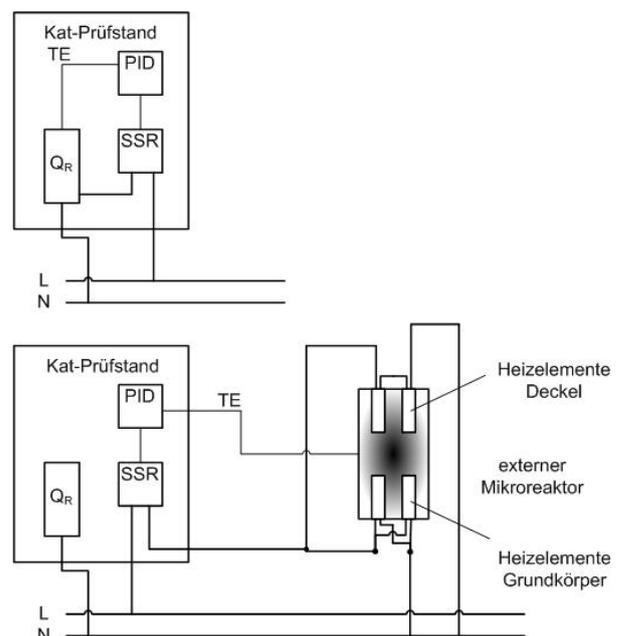


Abbildung 219: Elektrischer Anschluß zur Steuerung des externen Mikroreaktors (TE...Thermoelement, PID...PID-Regler, SSR...Solid-State-Relais, QR...interner Reaktor, L...Leiter, N ... Nullleiter)

9.3 Beschichtung der Katalysatorplättchen

Die Funktionalisierung der mikrostrukturierten Plättchen erfordert deren Beschichtung mit einem Katalysator. In der Literatur sind unterschiedlichste Ansätze zur Beschichtung von metallischen Mikrostrukturen verfügbar.

In der Literatur sind unterschiedlichste Verfahren dargestellt, von welchen folgende näher untersucht wurden:

- Harnstoff-Synthese In-situ-Beschichtung
- Sol-Gel-Beschichtung
- Washcoat-Beschichtung

Für diese Arbeit wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Vorbehandlung der Mikrostrukturen
- CeO₂-Beschichtung
- Trocken & Kalzinieren
- Adhäsionstests
- Ru-Imprägnation der Beschichtung
- Trocken & Kalzinieren

9.3.1 Vorbehandlung

Die Herstellung der Mikrostrukturen erfolgt durch nasschemische Ätzung mit einer wässrigen FeCl₃-Lösung. Dadurch kann es zur Anreicherung von Chlor im Edelstahl der Mikrostrukturen kommen und Studien zeigen, dass das Vorhandensein von Chlor zu einer Deaktivierung der applizierten Katalysatoren führen kann [229]. Die Mikrostrukturen müssen demzufolge vorbehandelt werden, um den Chlorgehalt zu senken. Zapf et al. [230] untersuchten unterschiedliche Vorbehandlungsvarianten auf deren Eignung zur Reduktion des Chlorgehalts, siehe Abbildung 220.

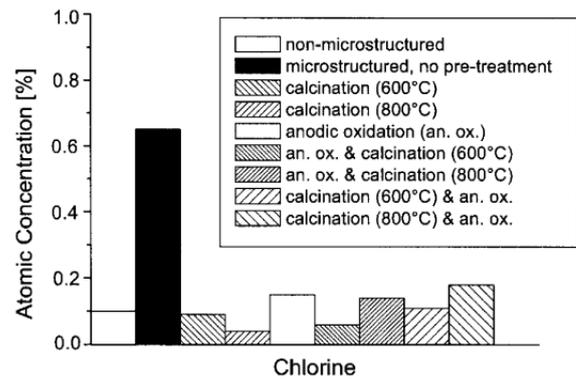


Abbildung 220: Chlorgehalt der verschiedenen vorbehandelten Mikrostrukturen, Zapf et al. [230]

Die Kalzinierung bei 800°C hatte nach Zapf et al. [230] den besten Effekt und aus diesem Grund wurden die in dieser Arbeit verwendeten Mikrostrukturplättchen vor der Beschichtung mit Isopropanol und Aceton gereinigt und im Muffelofen unter Luft bei 900°C für 14h kalzinieren.

9.3.2 Aufbringung der Beschichtung

Das Aufbringen der Beschichtung erfolgt nach folgender Methode

1. Die Beschichtungssuspension wurde mittels einer Mikropipette in die Kanäle der Mikrostruktur eingebracht. Die Verwendung einer Spritze ist zwar kein kommerziell sinnvoller Prozess, allerdings erlaubt er im Labormaßstab die Herstellung von Katalysatorbeschichtung mit guter und reproduzierbarer Qualität [231, 232]
2. Ein Überschuss an Suspension wurde mittels einer Messerklinge abgezogen.

9.3.3 Adhäsionstest

Ein wesentlicher Aspekt der Beschichtungsqualität ist die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat. Zur Haftung einer Beschichtung zählen zwei Aspekte:

- Adhäsion: Haftung der Beschichtungspartikel mit dem Substrat
- Kohäsion: Haftung der Beschichtungspartikel untereinander

Eine exakte Messung zu Quantifizierung von Adhäsion und Kohäsion einer Beschichtung ist nicht einfach möglich. Aus der Beschichtungstechnologie sind

verschiedenste Verfahren gebräuchlich, welche mehr oder minder einen qualitativen Charakter besitzen und damit nur den Vergleich von Haftungsmessungen ähnlicher Beschichtungen untereinander erlauben. Zur Adhäsionsmessung sind in der Literatur folgenden Verfahren gebräuchlich:

Klebestreifentest (DIN EN ISO 2409): Ein Klebestreifen wird aufgeklebt und möglichst reproduzierbar abgezogen. Aus der Menge an Beschichtungsabriss wird auf die Haftung der Beschichtung geschlossen.

Zugtest (DIN EN 24 624): Ein Stempel wird auf die Beschichtung aufgeklebt und mittels einer Zug-Druckmaschine die Zugspannung bei Abriss ermittelt. Die Methode ist im Falle poröser Schichten problematisch, da die der Kleber die Kohäsion der Teilchen bei der Aushärtung beeinflusst bzw. sich mit dem Substrat verbindet.

Kratztest (DIN EN ISO 1518): Eine Diamantnadel wird parallel zur Beschichtungsoberfläche bewegt und gleichzeitig langsam normal zur Beschichtung verschoben. Die Nadel dringt dabei langsam in die Beschichtung ein und bei einer gewissen Eindringtiefe kommt es zum Abplatzen der Beschichtung. Dieser Punkt kann über Kraftmessung und Auswertung der Geräuschemissionen ermittelt werden.

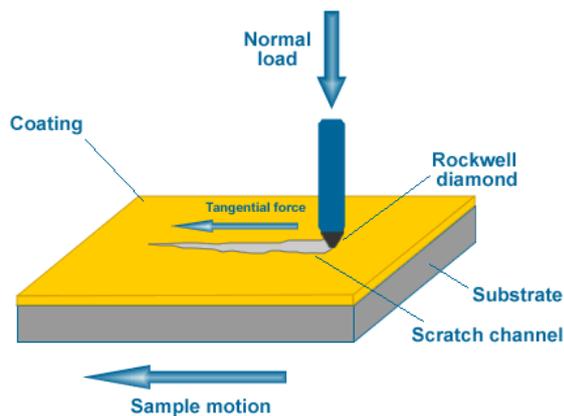


Abbildung 221: Schema des Kratztests zur Haftungsmessung von Beschichtungen [233]

Die Verfahren Klebestreifentest und Zugtest benötigen eine relativ kohäsive Beschichtung, z.B. Lackschichten oder ähnliches bei denen der kohäsive Zusammenhalt wesentlich größer ist als ihre Adhäsion zum Substrat. Der Kratztest ermöglicht über die Messung des

zeitlichen Kraftverlaufs die qualitative Ermittlung von Kohäsion und Adhäsion.

Die Katalysatorbeschichtung von Mikrostrukturen sollte, um einen entsprechenden Oberflächenerhöhungseffekt zu haben, sehr porös sein. Damit hat man es mit einer wesentlich weniger kohäsiven Schicht zu tun, welche nur mit dem Kratztest überprüft werden könnte.

In der Literatur zur katalytischen Beschichtung von Mikrostrukturen werden daher speziell adaptierte qualitative Messungen zu Haftungsqualität vorgenommen, obwohl keine zertifizierte Methode zur Quantifizierung der Beschichtungshaftung auf Mikrostrukturen verfügbar ist.

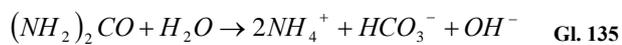
Oftmals wird die Beschichtungshaftung mit der sogenannten Ultraschall-Methode [234] getestet. Hierbei wird die Beschichtung in eine Flüssigkeit getaucht und über einen Ultraschallgenerator eine wechselnde Druck- und Schubkraft ausgewirkt.

Eine weitere Methode, welche auf realistische Belastungen im Betrieb eines Reformers abzielt, ist es vor der Ultraschallprüfung noch eine thermische Belastung durch mehrmaliges Aufheizen und Abkühlen von 20-800°C durchzuführen [235]. Dies sollte die Belastung der Schicht im Start-Stop-Betrieb in einem on-board-Reformer simulieren. Aus Literaturdaten kann man bei einem Beschichtungsverlust von 0-10% von einer stabilen Beschichtung ausgehen [236 ,237].

9.3.4 In-situ-Harnstoff-Synthese-Beschichtung

Die Harnstoff unterstützte in-situ Ausfällung des CeO_2 zur Beschichtung wurde in Anlehnung an die Ergebnisse von Casanovas et al. [238] durchgeführt, der damit gute Ergebnisse bei der Beschichtung eines Cu/MnO_x -Katalysators darstellen konnte. Die durch Harnstoff unterstützte Ausfällung wird abseits der Beschichtungstechnik zu Herstellung sehr feiner Ausfällungen von Katalysatoren verwendet.

Der Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ in der Fällungslösung zerfällt in Abhängigkeit der eingestellten Reaktionstemperatur durch Hydrolyse in Ammonium- und Karbonationen [239].



Dadurch wird in der Fällungslösung, welche infolge der gelösten Metallnitrates einen sauren pH-Wert hat,

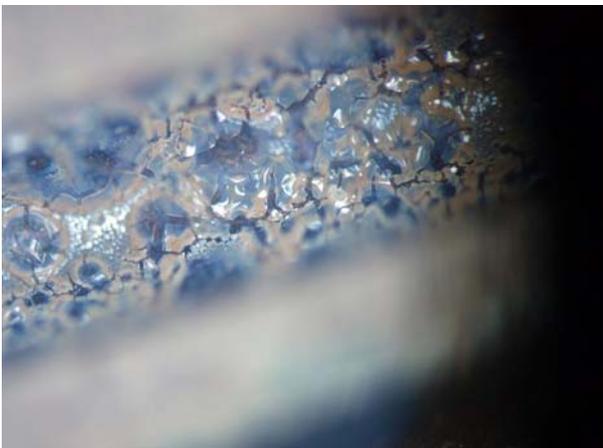


Abbildung 222: CeO_2 -Beschichtung nach der in-situ-Harnstoffsynthese

langsam, über Stunden, der pH-Wert erhöht und es kommt zur gleichmäßigen Ausfällung mit einer sehr homogenen Korngrößenverteilung wenn ein Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxids oder Metallkarbonat überschritten wird.

Die Beschichtung erfolgte ausgehend von einer Lösung (0,5-2 M) von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Harnstoff in einem molaren Verhältnis von $[\text{Ce}^{2+}]:[\text{Harnstoff}]$ von 1:1. Die unterschiedlichen Lösungen wurden mit einer Mikroliterpipette in die Kanäle der Mikrostruktur appliziert und danach die Beschichtung im Trockenschrank für 4h bei 70°C getrocknet. Dabei hydrolysierte der Harnstoff und das Cerium fiel als Beschichtung aus, welche anschließend bei 650°C über Nacht kalziniert wurde.

In Abbildung 222 ist die Qualität der Harnstoff-in-situ-Beschichtung dargestellt.

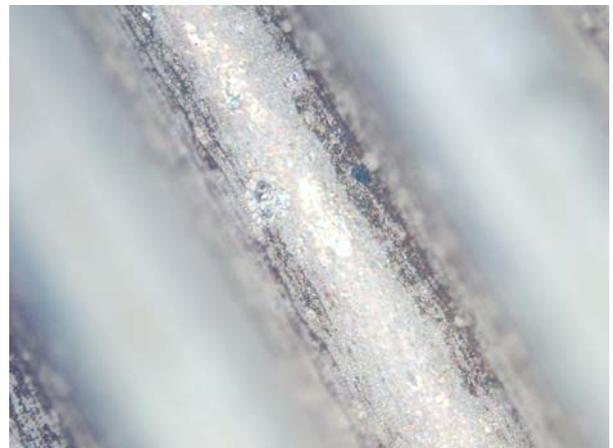
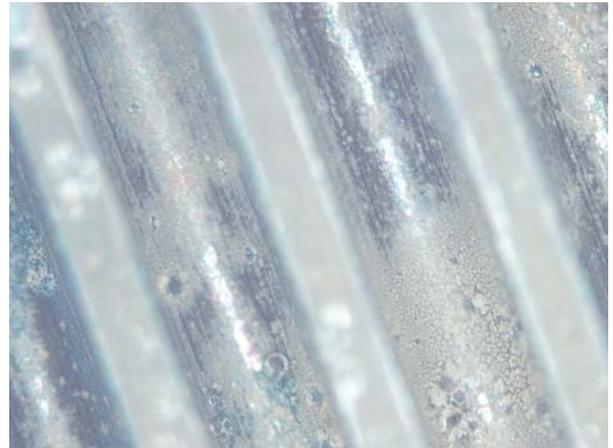


Abbildung 223: CeO_2 -Beschichtung nach der Sol-Gel-Methode

Aus den Aufnahmen ist zu erkennen, dass es zur Ausbildung einer Beschichtung gekommen ist. Diese ist jedoch sehr brüchig und bietet keine ausreichende Haftung. Bereits ein leichtes Schrägstellen des Plättchens und Aufklopfen des Plättchens auf der Stirnkante führte zum Abrieseln der Beschichtung. Die Beschichtung zeigte Stellen mit einer homogenen Beschichtung im Wechsel mit Stellen mit Kratern und Beschichtungsfehlern.

Um eine Verbesserung der Beschichtung zu erzielen wurden folgende Varianten untersucht:

- 2-fache Auftragung der Lösung
- Trocknungsschritt auf 15 Stunden verlängert
- Trocknungsschritt in feuchter Atmosphäre

Keine der Änderungen führte zu einer erkennbaren Verbesserung. Die Harnstoffbeschichtungsversuche wurden infolgedessen eingestellt.

9.3.5 Sol-Gel-Beschichtung

Die Sol-Gel-Beschichtung wurde entsprechend den Angaben von Thormann et al. [240] durchgeführt.

Zu Beginn wurde eine CeO_2 -Sol-Lösung durch Zusammenfügen von 0,472 ml Diethanolamin, 20 ml Ethanol, 1,80 g Ammoniumceriumnitrat und 1 ml konz. HNO_3 hergestellt. Diese Lösung wurde für 4 Tage gerührt, um das Sol herzustellen. Als Indikator diente der Farbumschlag der Lösung von orange-rot auf gelb. Diese Lösung wurde anschließend mit Ethanol im Verhältnis 1: 0,5 verdünnt und mit der Mikroliterpipette in die Kanäle der Mikrostruktur appliziert.

Anschließend wurde die beschichtete Mikrostruktur bei 65°C für 4h getrocknet und anschließend bei 650°C über Nacht kalziniert.

In Abbildung 223 sind die Ergebnisse der Sol-Gel-Beschichtungen dargestellt.

An den Aufnahmen erkennt man an wenigen Stellen teils ordentliche Beschichtungen. In diesen sind jedoch immer wieder aufgeplatzte und anschließend ausgetrocknete Blasen zu finden. Weiters konnte auch die Sol-Gel Beschichtung nicht homogen über das gesamte Mikrokanalplättchen verteilt werden. Beschichteten Stellen wechseln immer wieder mit kahlen unbeschichteten Stellen ab.

Die Beschichtungsmasse einer einmaligen Sol-Gel-Beschichtung war sehr gering

Infolge der geringen Beschichtungsmasse konnte keine Überprüfung der Haftung vorgenommen werden, da die Beschichtungsmasse im Bereich der Messungenauigkeit der Wägung lag.

Die Sol-Gel-Beschichtungen wurden infolge der ungleichmäßigen Schicht und der geringen Beschichtungsmasse nicht weiter verfolgt.

9.3.6 Washcoatbeschichtung

Für Washcoatbeschichtung wurde eine der Methode zur Herstellung von Al_2O_3 -Washcoats von Zapf et al. [230] modifiziert.

Zapf verwendete $3\mu\text{m}$ Al_2O_3 Pulver, welches er mit dem Binder Polyvinylalkohol und Essigsäure zur pH-Wert-Senkung mit versetzte. Der saure pH-Wert dient zur Erzielung von maximal geladenen Oberflächen und damit Abstoßung der Partikel in der Suspension. Das Zetapotential stellt eine Größe zur Ermittlung der Oberflächenladungen von suspendierten Teilchen dar. Die Messung erfolgt über elektrophoretische Wanderung der Teilchen in einem elektrischen Feld. Das Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abbildung 224 dargestellt.

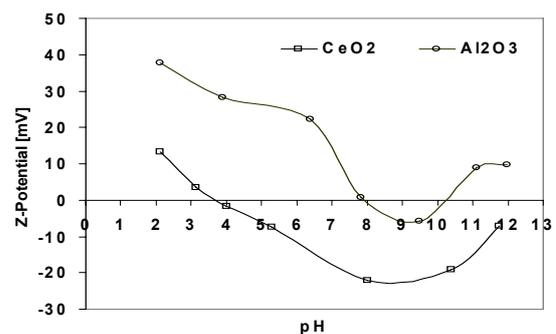


Abbildung 224: Zetapotential von Al_2O_3 und CeO_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert, Pawlak [241]

Die Beschichtung wurde daher wie folgt durchgeführt:

Für die Washcoatsuspension wurden 0,75 g Polyvinylalkohol PVA (130000 g/mol Molekulargewicht) mit 11,41 g H_2O gemischt und über Nacht bei 60°C gerührt, bis sich das PVA gelöst hatte. Anschließend wurden 3,04 g $5\mu\text{m}$ - CeO_2 -Pulver (Sigma-Adrich) zugegeben. Der pH-Wert wurde mit 1 M NaOH auf den Wert $\text{pH} = 8$ eingestellt und die Lösung über Nacht bei

Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde danach auf die kalzinierten Mikrostrukturen aufgebracht.

Die ursprüngliche Washcoatbeschichtung ist in Abbildung 226 dargestellt. Die Beschichtungsqualität war im Vergleich zu den vorhergehenden Methoden zwar wesentlich besser, jedoch zeigten sich eine Reihe von Oberflächendefekten, z.B. Löcher oder Klumpen.

Die Haftung der Schicht war jedoch sehr schlecht. Bei leichtem Klopfen auf die Kanten kam es schon zu rund 20% Gewichtsverlust und ein anschließender Test mit Ultraschall führte innerhalb weniger Sekunden zum vollständigen Schichtverlust.

In weiterer Folge wurden die Beschichtungsparameter bezüglich Bindergehalt und Feststoffgehalt variiert um eine Schicht mit ausreichender Haftung zu erhalten. Die untersuchten Varianten sind in der Abbildung 225 dargestellt. Der Datenpunkt 100/100 bezieht sich auf die ursprüngliche Washcoatherstellung.

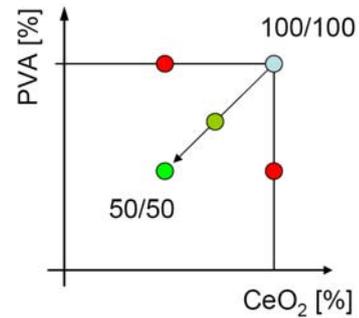


Abbildung 225: Parametervariation zu Auffindung einer Washcoatschicht mit guter Haftung.

Die Varianten mit höherem Flüssigkeitsanteil in der Suspension zeigten eine wesentlich verbesserte Haftung, sodass letztendlich die Beschichtung mit 50% Binder und 50% CeO_2 -Beladung im Vergleich zur Ausgangssuspension ausgewählt wurden.

Die Ergebnisse dieser optimierten Beschichtung sind in der Abbildung 227 dargestellt.



Abbildung 226: CeO_2 -Beschichtung nach Washcoating-Methode nicht optimiert

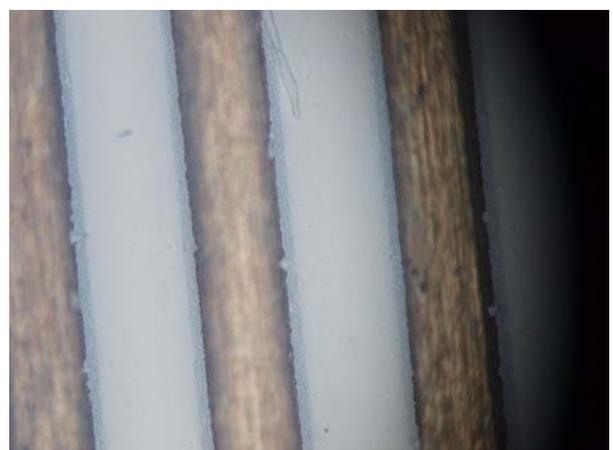


Abbildung 227 CeO_2 -Beschichtung nach Washcoating-Methode optimiert

Die Beschichtung ist sehr homogen und weist keine Brüche, Löcher oder ähnliches auf. Die in Abbildung 227 sichtbaren Fäden entstehen durch die Beschichtungsablösung an den Flanken und können durch einen Pinsel abgelöst werden. Die Entstehung der Fäden kommt durch die Form der Flanken zustande. Diese sind leicht konkav durch die tiefe Ätzung, siehe Abbildung 228. Nach der Füllung der Kanäle mit der Suspension ist der Flüssigkeitsmeniskus an der Oberkante von Kanal und Steg. Bei der Trocknung zieht sich der Meniskus in den Kanal zurück und dabei bildet sich im oberen Stegbereich in den Flanken eine Beschichtung die bei weiterer Trocknung von der Hauptbeschichtung fadenartig ablöst.

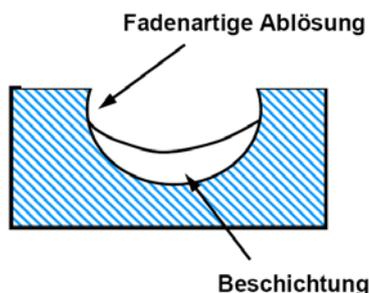


Abbildung 228: Entstehung der fadenartigen Ablösung bei der CeO_2 -Washcoatingmethode

Die Haftung der Schicht, nach Entfernung der fadenartigen Ablösungen mit einem Pinsel ist sehr gut, denn nach einem 10 minütigen Ultraschalltest kam es nur zu einem Beschichtungsverlust von ~1%.

Die optimierte Washcoatbeschichtungsvariante ist sehr reproduzierbar und mit gleichbleibender Haftung herstellbar, sodass diese Beschichtung für die weiteren Mikroreaktorversuche verwendet wurde.

9.3.7 Ruthenium-Imprägnation

Auf Basis der optimierten Washcoatbeschichtung mit CeO_2 wurde die Applikation des katalytisch aktiven Materials durch Imprägnation mit einer Rutheniumsalzlösung vorgenommen.

Ausgehend von der Ru/CeO_2 Katalysatorherstellung in Pulverform wurde eine Lösung von Rutheniumchlorid $\text{RuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit der Konzentration $c = 0,2 \text{ g}$ hergestellt und durch Auftragung mit einer Mikroliterpipette eine Ru-Beladung entsprechend eine 10% Ru/CeO_2 Katalysator vorgenommen. Die Plättchen wurden

wieder über Nacht bei 70° getrocknet und im Ofen bei 400°C für 4h kalziniert.

Die Ergebnisse der RuCl_3 -Imprägnation sind in Abbildung 229 dargestellt.

Die Beschichtungsstruktur wurde durch die RuCl_3 -Imprägnierung im Wesentlichen zerstört. Die Beschichtung weist starke Fehlstellen mit Löchern und ganze Abplatzungen auf. Bei genauer Betrachtung können erscheint die Substratoberfläche unter den Abplatzungen etwas rostfarben und rauer als vor der Imprägnierung. Die Haftung der Schicht hatte sich nach der Imprägnierung wesentlich verschlechtert und blätterte bei leichtem Klopfen in ganzen Stücken ab.

Nach eingehender Recherche konnte dieser Effekt auf das Chlor in der RuCl_3 Imprägnationslösung zurückgeführt werden. Das Chlor in der Imprägnierungslösung kann zur Korrosion des metallischen Substrats führen. Dieser Vorgang wird Lochfraßkorrosion genannt [242]. Bei Austrocknen kommt es an der Substratoberfläche zu einer Konzentration der Cl-Ionen. Diese zerstören lokal die Passivschicht des Edelstahl und durch unterschiedliche elektrolytische Potentiale kann es lokal zu starker Korrosion kommen.

Um diesen Effekt zu vermeiden wurde auf Ruthenium-Nitrosyl-Nitrat $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ als Metallsalz zur Imprägnation zurückgegriffen.

Die Korrosion und Zerstörung der Beschichtung konnte damit umgangen werden und es zeigten sich sehr gleichmäßige Beschichtungen mit hoher Haftung.

In Abbildung 230 sind die Ru/CeO_2 Beschichtungen mit Ru-Nitrosyl-Nitrat als Vorläufer dargestellt.

Die Schicht in den Kanälen ist sehr gleichmäßig und nur an den Randbereichen gibt es Beschichtungsfehler. Diese sind nicht vermeidbar, da hier die Benetzungsgrenze der flüssigen Suspension vorliegt, welche sich immer bei der Trocknung vom Kanalende her zurückziehen wird.

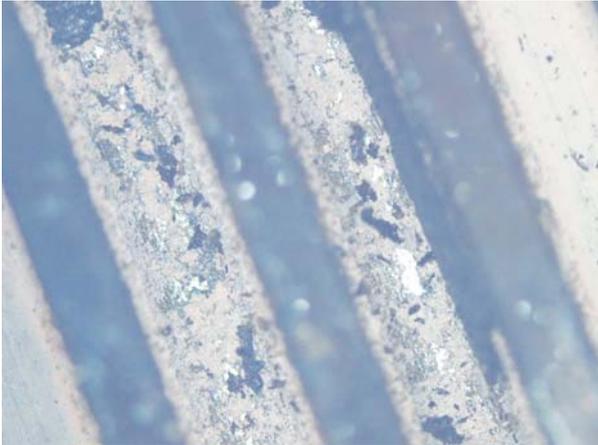


Abbildung 229: Ru/CeO₂ Beschichtung mit RuCl₃-Lösung.

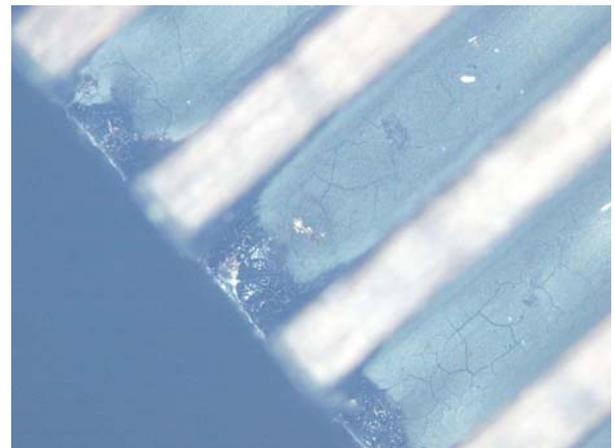


Abbildung 230: Ru/CeO₂ Beschichtung mit Ru(NO)(NO₃)₃-Lösung.

9.3.8 Zusammenfassung der Beschichtungsversuche

Es wurden drei Beschichtungsmethoden zur Herstellung von CeO₂-Beschichtungen auf metallischen Mikrostrukturen untersucht:

- Harnstoff-Synthese In-situ-Beschichtung
- Sol-Gel-Beschichtung
- Washcoat-Beschichtung

Die Harnstoff-In-Situ-Beschichtung zeigt eine sehr schlechte Gleichmässigkeit und Beschichtungsqualität mit sehr schlechter Haftung.

Die Sol-Gel-Beschichtung ermöglichte nur eine geringe Beschichtungsmasse und eine sehr ungleichmässige Beschichtung mit guten und schlechten Bereichen. Die Haftung war deshalb auch unterschiedlich mit leicht abplatzenden Bereichen und teilweise gut haftenden Zonen.

Die Washcoatmethode ergab nach Optimierung der Rezeptur sehr gleichmäßige Beschichtungen mit sehr guter Haftung und sehr hoher Reproduzierbarkeit und einer hohen Beschichtungsmasse und wurde daher für die weitergehenden Untersuchungen verwendet. Die Qualität der Beschichtung und Haftung wurde durch Ru-Imprägnierung nicht beeinflusst.

Die Eigenschaften der untersuchten Beschichtungsmethoden hinsichtlich Beschichtungsmenge, -qualität und Haftung sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

Tabelle 37: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Beschichtungsversuchen

Beschichtung	Masse [mg]	Schichtqualität [+++ > 0 > ---]	Haftung [+++ > 0 > ---]
Harnstoff-in-situ			
U1 (1-fache Beschichtung)	7,2	-	---
U2 (2-fache Beschichtung)	10,1	---	---
U3 (feuchte Atmosphäre bei Trocknung)	8,3	-	---
Sol-Gel			
SG1	2,8	+	-
SG2	1,3	++	0
SG3	0,7	0	-
Washcoating			
W1 (Ausgangsrezeptur 100%CeO ₂ /100%PVA)	107	+	---
W2 (50%CeO ₂ /100%PVA)	56	+	--
W3 (100%CeO ₂ /50%PVA)	80	+	--
W4 (75%CeO ₂ /75%PVA)	76	+++	++
W5 (50%CeO ₂ /50%PVA)	69,1	+++	+++
W6 (50%CeO ₂ /50%PVA) (5Stk)	71,1 +/- 0,4	+++	+++
W7 (50%CeO ₂ /50%PVA) (5Stk)	70,2 +/- 0,3	+++	+++

Aus der Ermittlung der spezifischen Oberfläche des beschichteten Pulvers lässt sich die Oberflächensteigerung der katalytischen Mikrostruktur infolge der optimierten Washcoatbeschichtung abschätzen:

Der Oberflächensteigerungsfaktor SEF (Surface-Enhancement-Factor) ist das Verhältnis der geometrischen Oberfläche der unbeschichteten Mikrostrukturen $A_{Geo,m}$ und der inneren Oberfläche der Beschichtung A_{Coat} .

$$SEF = \frac{A_{Coat}}{A_{Geom}} \quad \text{Gl. 136}$$

Die geometrische Oberfläche des mikrostrukturierten Plättchens beträgt

$$A_{Geo} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

Die CeO₂-Masse der Beschichtung beträgt mit der spezifischen Oberfläche $SA_{CeO_2} = 14 \text{ m}^2/\text{g}$

$$M_{CeO_2} = 0,07 \text{ g}$$

Damit ergibt sich für die beschichtete Mikrostruktur eine CeO₂-Oberfläche von

$$A_{Coat} = 0,98 \text{ m}^2$$

Die Oberflächensteigerungsfaktor SEF (Surface-Enhancement-Factor) ist daher

$$SEF = A_{CeO_2}/A_{Geo} = 504,2 \text{ m}^2/\text{m}^2$$

Der Oberflächensteigerungsfaktor liegt im Vergleich zur Literatur in einem sehr guten Bereich, siehe Tabelle 38.

Tabelle 38: Vergleich verschiedener Beschichtungen in der Literatur

	Referenz	SA [m ² /g]	SEF [m ² /m ²]
Sol-Gel-Beschichtungen			
Rh/Al ₂ O ₃	Schubert [243]	71,2	146
Al ₂ O ₃	Cebollada [244]	238	1300
SiO ₂	Haas-Santo [245]	k.A.	255
Rh/Al ₂ O ₃	Thormann [246]	42	164
Rh/CeO ₂	Thormann [246]	24	74
Washcoat-Beschichtungen			
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Germani [247]	72	3700
Ru/CeO ₂	diese Arbeit	14	504

Die wesentlichen Unterschiede im SEF der verschiedenen Beschichtungen liegen in der Beschichtungsmasse und der spezifischen Oberfläche der Beschichtung. Sol-Gel-Beschichtungen erlauben im Vergleich zur Washcoatbeschichtung wesentlich weniger Masse, jedoch sehr hohe spezifische Oberflächen. Al₂O₃ im Vergleich mit CeO₂ ermöglicht wesentlich höhere spezifische Oberflächen und damit höhere SEF. Die in dieser Arbeit hergestellten Beschichtungen liegen daher im sehr guten Bereich.

9.4 Charakterisierung des Mikroreaktors

9.4.1 Isothermie des Mikroreaktors

Vor den ersten Versuchen wurde infolge der hohen Reaktormasse, von einem isothermen Verhalten ausgegangen. Die ersten Versuche zeigten jedoch einen sehr starken Temperaturgradienten im Reaktor entlang der Durchströmungsrichtung. Dieser Gradient wird bei höheren Temperaturen immer ausgeprägter und ist durch den Heizelementeinbau bedingt, welche nicht über die ganze Länge des Reaktors verlaufen.

In Abbildung 231 ist der Mikroreaktor, der Einbau der Heizelemente und die Durchströmung, wie vom Hersteller IMM empfohlen, schematisch dargestellt.

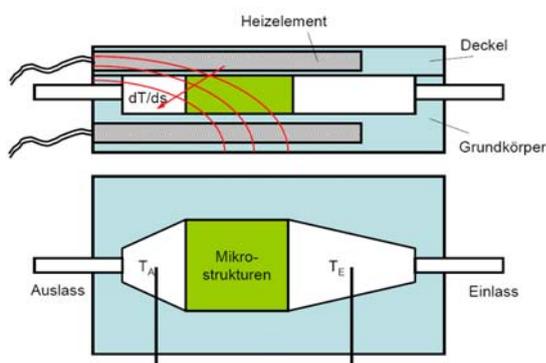


Abbildung 231: Schema des Mikroreaktors mit Anströmung entsprechend dem Hersteller Fa. IMM

Der Temperaturverlauf über den Reaktorblock konnte bei Aufheizung auf 700°C und Abheben der Wärmedämmung infolge des Glühens des Reaktors beobachtet werden und es zeigte sich ein Gradient, der in Richtung des Pfeiles dT/ds anstieg.

Da die Ethanolreformierung eine endotherme Reaktion ist und das einströmende Eduktgemisch erst auf Reaktionstemperatur erwärmt werden muss, war die

vom Hersteller vorgegebene Durchflussrichtung nicht optimal. Daher wurde die Durchströmungsrichtung im Reaktor umgekehrt und um den Wärmeverlust am Deckel auszugleichen wurde eine wesentlich stärkere Dämmschicht aus Schamottesteinen um den Reaktor gebaut. Zur Messung der tatsächlichen Reaktionstemperatur entlang der Strömungsrichtung der Mikrostrukturen wurde ein weiteres Thermoelement entlang der Mikrokanalplatten geführt.

Die Ergebnisse der Isothermie-Messungen bei Durchströmung mit Inertgas sind in

Tabelle 39 zusammengefasst. Bei den Versuchen waren 2 Mikrokanalplättchen montiert. Die Temperaturregelung des Mikroreaktors erfolgte über die Temperaturmessstelle T_{EIN} im Einlass des Mikroreaktors. Die Temperatur T_{MS} ist an den Mikrokanalplättchen gemessen und die Position gibt den Abstand vom Einlass des Mikrokanalplättchens an ($0 < x < 50\text{mm}$). T_{AUS} ist die Temperaturmessstelle stromabwärts nach dem Mikrokanalblock, siehe Abbildung 232 zum besseren Verständnis.

Die Vorkehrungen ermöglichen einen relativ guten isothermen Temperaturverlauf im Reaktor mit Abweichungen von max. 2% bezogen auf den Sollwert. Die leichte Temperaturerhöhung am Beginn der Mikrostruktur ist wegen der endothermen Reformierungsreaktion sogar vorteilhaft.

Gegen Ende der Mikrostruktur kommt es zu einem leichten Temperaturabfall von rund 50°C. Dieser ist durch die schlechte Wärmezufuhr im Auslassbereich bedingt und konnte trotz verbesserter Isolierung nicht vermieden werden konnte.

Tabelle 39: Temperaturverläufe im Mikroreaktor

T_{SP} [°C]	T_{EIN} [°C]	T_{MS} [°C]						T_{AUS} [°C]
		5mm	10mm	20mm	30mm	40mm	45mm	
400	401	404	404	402	401	399	396	361
500	501	507	507	505	504	503	500	460
600	600	609	609	608	606	605	601	558
700	701	711	712	712	713	708	703	655

T_{SP} ... Sollwert der Temperaturregelung

T_{EIN} ... Temperatur im Einlassbereich

T_{MS} ... Temperatur in der Mikrostruktur entlang der Strömungsrichtung ($x = 0 \dots 50\text{mm}$)

T_{AUS} ... Temperatur im Auslassbereich

Das Thermoelement im Einlassbereich T_{EIN} eignet sich gut zur Temperaturregelung des Mikroreaktors.

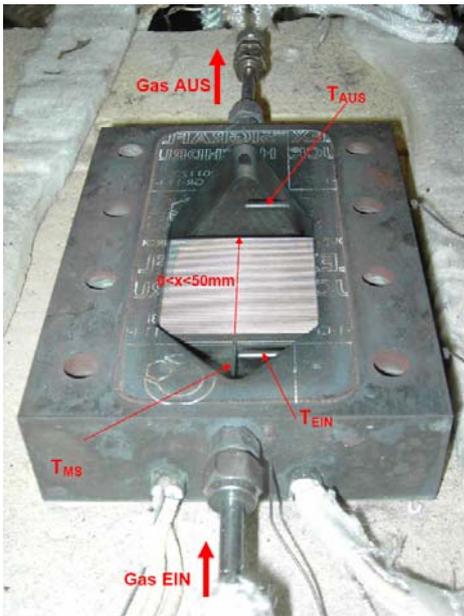


Abbildung 232: Temperaturmessstellen im Mikroreaktor

9.4.2 Mikroreaktordichtung

Der Mikroreaktor wird mittels einer stahlverstärkten Graphitdichtung der Fa. SGL Carbon, Typ Sigraflex Economy V15010C4 mit 1,5mm Dicke, abgedichtet. Die Dichtung ermöglicht infolge ihrer starken Verformbarkeit einen guten Ausgleich etwaiger Unebenheiten der Dichtflächen.

Der Hersteller [248] gibt eine hohe Beständigkeit in reduzierenden Umgebungen und oxidierenden Umgebungen bis 500°C an. Zur Abschätzung der Oxidation der Graphitdichtung wurde ein Versuch unter reduzierender und oxidierender Atmosphäre in der Thermowaage durchgeführt, siehe Abbildung 233.

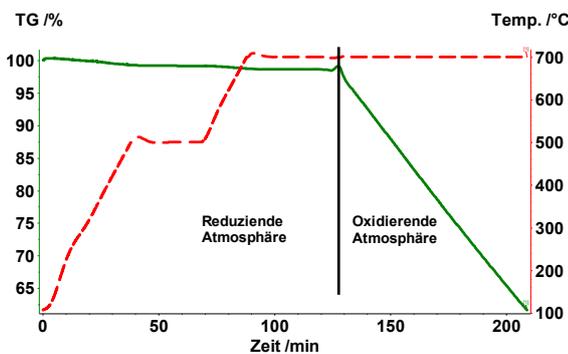


Abbildung 233: Reduktions- und Oxidationseigenschaften der verwendeten Graphitdichtung

Die Gewichtsabnahme in der reduzierenden Atmosphäre ist minimal und vom geänderten Auftrieb des Probenbehälters bedingt. Für diese Messung wurde keine Vergleichsmessung mit leerem Tiegel durchgeführt, welche den Auftriebseffekt kompensieren würde. Bei Umschaltung in eine oxidierende Atmosphäre bei 700°C kommt es zu einer starken Gewichtsabnahme durch die Kohlenstoffoxidation.

Im Einbauzustand der Dichtung im Mikroreaktor kommt es daher an der Aussenseite der Dichtung zur Kohlenstoffoxidation. Die Massenverlustrate kann jedoch im Vergleich zur Thermogravimetermessung als wesentlich kleiner angenommen werden, da nur die Umfangsfläche (Umfang \times gepresste Dicke) der Dichtung der Luft ausgesetzt ist. Die Dichtungsbreite beträgt rund 1 cm, sodass auch Versuche bei 700°C über längere Zeit ohne Leckagen der Dichtung durchgeführt werden können.

Die Abbildung 234 zeigt den Mikroreaktor mit geöffneter Isolierhaube bei einer Reaktionstemperatur von 700°C.

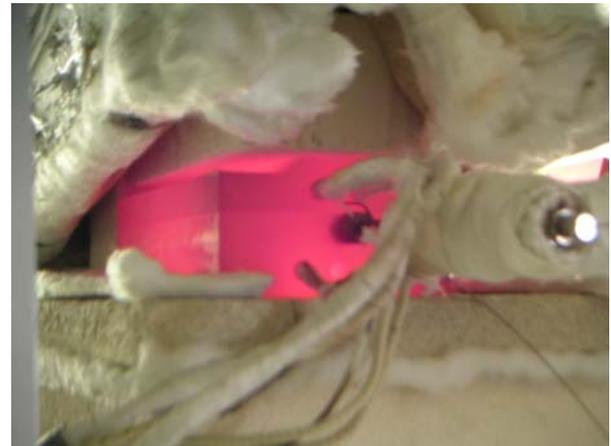


Abbildung 234: Mikroreaktor bei einer Betriebstemperatur von 700°C

9.4.3 Strömungsverhalten des Mikroreaktors

Die Strömung in den Mikrokanälen ist infolge der geringen hydraulischen Durchmesser der Kanäle ($d_h = 400-600 \mu m$) über einen sehr weiten Durchflußbereich im laminaren Bereich. Einer Abschätzung zufolge kann man mit Re-Zahlen im Bereich 0,1 – 100 rechnen.

$$Re = \frac{u \cdot d_h}{\nu}$$

Gl. 137

Ob die Strömung in den Mikrostrukturen als Pfropfenströmung angesehen werden kann hängt vom axialen Dispersionskoeffizient der Strömung ab. Der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} bewirkt ähnlich dem konvektivem Transport eine Bewegung in Strömungsrichtung, siehe Gl. 138.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Gl. 138}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \Theta} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad \text{Gl. 139}$$

$$Z = \frac{z}{L}, \quad \Theta = \frac{u}{L} t, \quad C = \frac{c}{c_0} \quad \text{Gl. 140}$$

Der axiale Dispersionskoeffizient ändert die radialen und axialen Konzentrationsprofile und seine Größe ist ein Mass, ob Pfropfenströmung vorherrscht. Aus der dimensionslosen Transportgleichung erhält man die Bodenstein-Zahl als dimensionslose Größe zur Beschreibung der Abweichung einer Strömung vom Propfenströmungsverhalten.

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \quad \text{Gl. 141}$$

Die Bodenstein-Zahl ist das Verhältnis des Stofftransports infolge reiner Konvektion zum Stofftransport durch Dispersioneffekte. Die Entstehung der Strömungsungleichverteilung durch Dispersion ist in Abbildung 235 schematisch dargestellt.

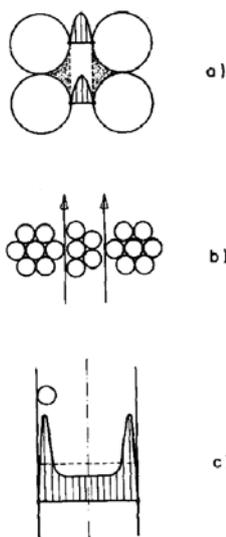


Abbildung 235: Typen der Strömungsungleichverteilung in Festbetten a) mikroskopische, b) mesoskopische und c) makroskopische Strömungsungleichverteilung [249]

Im Mikroreaktor werden Dispersionseffekte am ehesten durch makroskopische Strömungsungleichverteilung infolge der Grenzschichten entstehen.

Eine Abschätzung des Strömungsverhaltens kann über die Messung des Verweilzeitverhaltens des Reaktors erfolgen.

Dazu wurde der Reaktor mit einem zeitlichen Sprung einer Konzentration, (100Nml/min N_2 + 20ml/min Ar) durchspült und gleichzeitig die Antwortfunktion darauf aufgenommen. Infolge des Strömungsverhaltens im Reaktor kommt es durch Dispersionseffekte entlang des Reaktors zum Verwaschen des Eingangsimpulses. Am Ausgang erhält man entsprechend dem Strömungsverhalten im Reaktor eine Konzentrationsantwort, welche ein charakteristisches Aussehen hat.

Die Ergebnisse der Verweilzeitmessungen sind in Abbildung 236 und Abbildung 237 dargestellt. In Abbildung 236 ist der normalisierte Konzentrationsverlauf als Antwort auf eine Stufenfunktion mit $C=0$ bei $T<0$ und $C=C_0$ bei $T \geq 0$ dargestellt. Bypass entspricht der Strömung über den internen Bypass im Katalysatorbestand. Man sieht eine Verzögerung der Antwort um rund 25 Sekunden, welche durch die Zeit der Strömung bis zum Massenspektrometer bedingt ist. Der Anstieg auf C_0 erfolgt sehr steil, sodass man nur eine geringe Dispersion verzeichnen kann. Die Verläufe mit der Bezeichnung „Reaktor“ und „Reaktor+MS“ entsprechen dem reinen Mikroreaktor mit und ohne Mikrostrukturteil (3 Plättchen). Beide Messungen weisen, infolge der längeren Leitungen eine höhere Verzögerung auf, und zeigen eine stärkere Dispersion, welche aber bei beiden Versuchen ähnlich ist und hauptsächlich vom Stromverteilerraum vor und dem Stromsammelerraum nach den Mikrostrukturen stammen, welche in Abbildung 232 zu sehen sind.

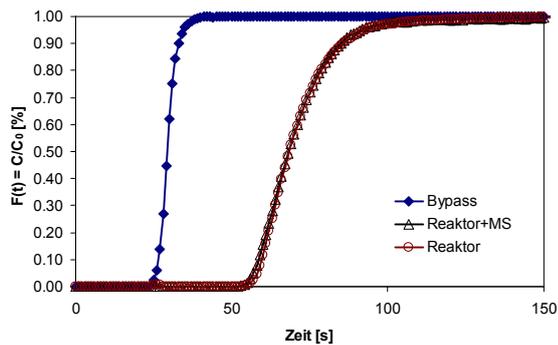


Abbildung 236: Verweilzeitverlauf – Antwortfunktion $F(t)$ auf Konzentrationssprung bei $t=0$

Zur genaueren Ermittlung der axialen Dispersion wurde die normierte Wahrscheinlichkeitsfunktion $E(t/T)$ der obigen Verweilzeitmessungen ermittelt und in Abbildung 237 dargestellt.

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad \text{Gl. 142}$$

$$E(t/T) = E(t) \cdot T$$

$F(t)$... Verweilzeitverhalten

$E(t)$... Verweilzeitwahrscheinlichkeit

t ... Zeit ab Messbeginn

T ... Mittlere Verweilzeit

Hier sieht man, dass der Einbau der Mikrostruktur im Reaktor den Verlauf der Verweilzeitwahrscheinlichkeit enger und höher macht und damit die Mikrostruktur die Dispersion verringert.

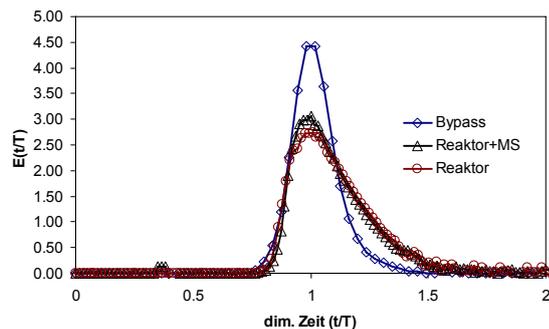


Abbildung 237: Normierte Verweilzeitwahrscheinlichkeitsfunktion der Verweilzeitmessungen

Die Verweilzeitwahrscheinlichkeiten zeigen einem der Pfropfenströmung ähnlichen Verlauf.

Aus der Verweilzeitwahrscheinlichkeit lässt sich der axiale Dispersionskoeffizient, Bodenstein-Zahl Bo , ermitteln.

$$E(t/T)_{\max} = \sqrt{\frac{Bo}{4\pi}} \quad \text{Gl. 143}$$

Nach den Rechenregeln von Verweilzeiten in Serienschaltungen [250], kann man damit die Bodenstein-Zahl der reinen Mikrostruktur abschätzen. Eine Zusammenfassung der Bodenstein-Zahlen ist in Tabelle 40 gegeben.

Tabelle 40: Bodenstein-Zahlen für verschiedene Verweilzeit – Konfigurationen

Verweilzeit-Konfiguration	Bo
Bypass	258
Reaktor	95
Reaktor+MS	177
Mikrostruktur (MS)	253

Alle Konfigurationen zeigen hohe Bodenstein-Zahlen und für $Bo > 100$ kann man eine Pfropfenströmung mit nur geringen Dispersionseffekten ausgehen. Die hauptsächliche Vermischung findet im Zufluss- und Abflussraum des Reaktors statt, allerdings sind die Mischungseffekte auch in diesen Zonen als gering einzuschätzen.

9.5 Mikroreaktorversuche

9.5.1 Leerrohrversuch

Die pulverförmigen Katalysatorproben wurden in einem Festbett in einem Quarzreaktor vermessen, welcher einen hohen Grad an Inertheit bezüglich Reaktionen mit Ethanol aufwies, siehe Kapitel 5.5.

Das Reaktionssystem im Mikroreaktor stellt hingegen ein wesentlich komplexeres System dar. Im Vergleich zum Quarzreaktor, in welchem das Ethanol-Wasser-Gemisch erst im Katalysatorbett auf die endgültige Reaktionstemperatur gebracht wird, wird das Eduktgemisch beim Durchlauf durch den Mikroreaktor wesentlich länger auf hoher Temperatur gehalten. Das Volumen des Anströmungsbereichs ist im Vergleich zum Reaktorvolumen, worunter der freie Querschnitt der Mikrokanäle mal der Länge zu verstehen ist, sehr groß.

Simson et al. [251], welche die Ethanolreformierung in monolithischen Reaktoren untersuchten, weisen auf die Wichtigkeit der Reaktion des Ethanols mit den Reaktorwänden hin.

Zur Identifizierung etwaiger Reaktionen mit den Reaktorinnenwänden wurde ein Leerrohrversuch mit dem Mikroreaktor durchgeführt. Dazu wurde der Reaktor mit unbeschichteten Mikrostrukturplättchen beschickt. Danach wurde eine temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff bis 650°C durchgeführt, dieser Schritt wird analog zur Aktivierung der Katalysatorbeschichtung in den weiteren Versuchen durchgeführt. Anschließend wurde eine Ethanol-Wassermischung mit S/E = 6 für jeweils eine Stunde durch den Reaktor geströmt und die Temperaturen von 700°C in 50°C Stufen auf 400°C abgesenkt.

Der Ethanolumsatz und die Wasserstoffausbeute der Leerrohrversuche sind in Abbildung 238 dargestellt. Der Reaktor mit den unbeschichteten Mikrostrukturen zeigt einen relativ hohen Umsatz, welcher mit der Temperatur zunimmt und bei 700°C rund 83% erreicht. Die Wasserstoffausbeute bleibt jedoch gering und beträgt bei 700°C rund 13%. Diese Ergebnisse liegen im Bereich von Simson et al. [251], welche in deren

unpassivierten Reaktionssystem ebenfalls bei 600°C 28% und bei 715°C rund 73% Umsatz gemessen haben. Die Autoren verwendeten weiters ein passiviertes Reaktorrohr, welches mit einer Beschichtung namens Silicosteel von der Fa. Restek beschichtet wurde und auch im Chromatographiebereich zum Einsatz kommt. Dadurch konnten sie den Umsatz auf rund 44% bei 725°C senken.

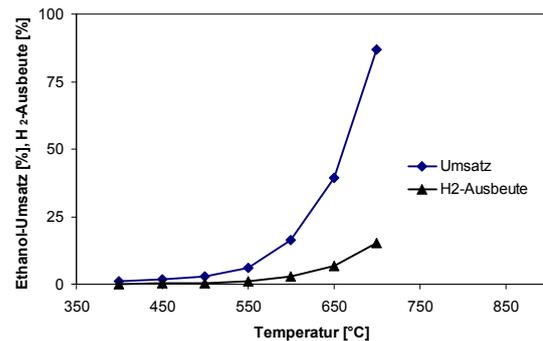


Abbildung 238: Ethanolumsatz und H₂-Ausbeute im Mikroreaktor mit unbeschichteten Edelstahlmikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml_{EthOH}/g_{Kat}h

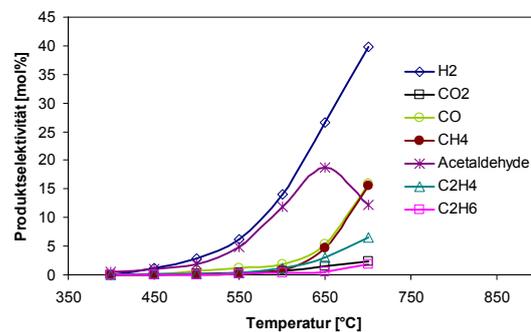
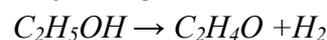


Abbildung 239: Produktzusammensetzung auf trockener Basis der Ethanolreformierung im Mikroreaktor mit unbeschichteten Edelstahlmikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml_{EthOH}/g_{Kat}h

Die Produktzusammensetzungen der Leerrohrversuche sind in Abbildung 239 dargestellt. Es ist sehr interessant, da bis zu Temperaturen von 600°C der Ethanol im Wesentlichen unter der Bildung von Acetaldehyd dehydriert wird. Erst bei höheren Temperaturen über 650°C kommt es zum Rückgang der Acetaldehydselektivität durch Zersetzung des Acetaldehyds.

Dehydrierung

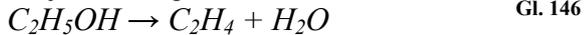


Gl. 144

Acetaldehyd-Zersetzung



Dehydratisierung



Die erwartete Dehydratisierung zu Ethanol setzte nur in geringem Ausmaß bei hohen Temperaturen über 650°C ein. Simson et al. [251] im Gegensatz konnte schon bei Temperaturen von 600°C bedeutende Menge an Ethylen messen.

Die Acetaldehydreformierungsreaktion tritt nur in geringer Form auf, wie aus dem Wasserumsatz in Abbildung 240 dargestellt ersichtlich ist.

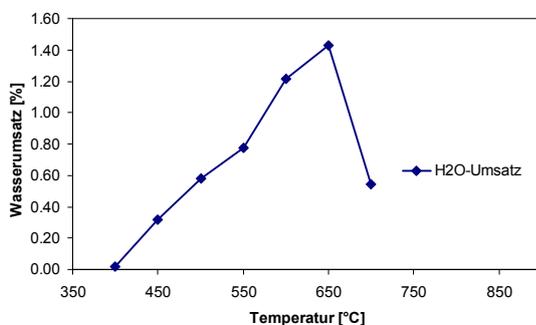


Abbildung 240: Wasserumsatz der Ethanolreformierung im Mikroreaktor mit unbeschichteten Edelstahlmikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml_{EtOH}/g_{Kat}h

Die Ergebnisse zeigen, dass die Leerrohraktivität des Reaktors nicht zu vernachlässigen ist und das hauptsächlich eine Dehydrierung auftritt und das dabei gebildete Acetaldehyd bei höherer Temperatur in Methan und CO zerfällt. Die Ethanoldehydrierung zu C₂H₄ findet erst bei hohen Temperaturen und nur in einem geringen Ausmaß statt.

Der Aufbau des Mikroreaktors ist bezüglich der Einlasssituation nicht optimal, siehe Abbildung 241, da das Volumen des Einlasses im Vergleich zur katalytischen Mikrostruktur ziemlich groß ist.

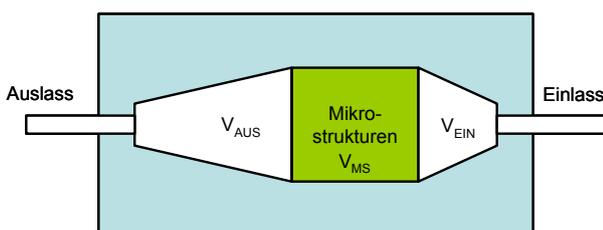


Abbildung 241: Zonen des Mikroreaktors

In Tabelle 41 sind die Volumina der unterschiedlichen Zonen zusammengestellt und die Verweilzeit für Messungen mit 5 Mikrostrukturplättchen und GHSV = 15000 1/h für 650°C angegeben

Tabelle 41: Zonenvolumen und Verweilzeit

Zone	Volumen [ml]	Verweilzeit [ms]
Einlass	~9	670
Mikrostruktur	~1	77
Auslass	~36	2700

Infolge der Beheizung ist der Einlassraum auf Reaktionstemperatur und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der langen Verweilzeit im Einlassraum bereits dort wesentliche Reaktionen ablaufen.

Für ein weiterführendes Projekt müsste man den Einlassbereich adaptieren. Man könnte einen porösen Metallschaum zur Volumensreduktion einbringen oder ein Metallstück mit Einlauftrichter fertigen und in den Einlaufbereich vor die Mikrostruktur einlegen.

9.5.2 Ethanolumsetzung im mikrostrukturiertem Reaktor

9.5.2.1 Aktivierung des Ru/CeO₂ Katalysators

Der Katalysator liegt nach der Beschichtung und Kalzinierung als RuO₂/CeO₂ Katalysator und muss vor seinem Einsatz reduziert werden.

Die Reduktion erfolgt in-situ, das heißt die beschichteten Mikrostrukturen wurden nach Einbau im Mikroreaktor unter H₂-Atmosphäre und linearen Temperaturerhöhung reduziert.

Der Verlauf der Wasserentstehung infolge der temperaturprogrammierten Reduktion ist in Abbildung 242 dargestellt.

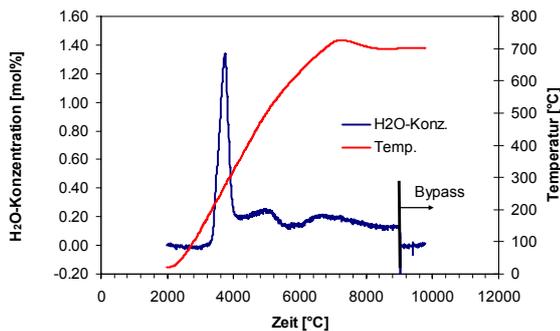


Abbildung 242: In-situ Reduktion der 10%Ru/CeO₂ beschichteten Mikrostrukturen

Der Verlauf zeigt die Wasserentstehung infolge der Reduktion des 10%Ru/CeO₂-Katalysators. Das Ruthenium zeigt einen maximalen Reduktionspeak bei rund 275°C. Weiters sind zwei weitere Reduktionspeaks bei ~500°C und ~700°C, welche dem Niedertemperatur- und beginnenden Hochtemperaturreduktionspeak von CeO₂ zugeordnet werden können.

Das Ruthenium reduziert auf der beschichteten Mikrostruktur bei wesentlich höheren Temperaturen als am pulverförmigen Ru/CeO₂ Katalysator, bei welchem das Reduktionsmaximum bei 180°C lag, siehe Abbildung 174.

Der genaue Vergleich ist allerdings unzulässig, da der Mikroreaktor im Vergleich zum Quarzreaktor, in welchem die Pulverproben vermessen wurden, eine sehr hohe thermische Trägheit besitzt und infolge seines nachteiligen Aufbaus nicht lokal gleichmässig aufgeheizt werden kann. Der Mikroreaktor hat vor allem beim Aufheizen, in diesem Fall von Raumtemperatur auf 700°C, einen sehr starken Gradienten entlang der Strömungsrichtung und daher ist nur ein Teil des Reaktors auf der gemessenen Temperatur.

Die Unterschiede könnten andererseits auch in der unterschiedlichen Durchströmung des beschichteten Katalysators im Mikroreaktor und des pulverförmigen Katalysators im Festbett liegen. Während die externen Stofftransporteffekte bei der pulverförmigen Probe vernachlässigbar sind, sind diese bei der Katalysatorschicht im Mikroreaktor nicht vernachlässigbar. Diese führen zur Ausbildung einer

Konzentrationsgrenzschicht und könnten den Effekt der schlechteren Reduzierbarkeit erklären.

9.5.3 Ethanolumsetzung

Die Versuchserie wurde mit 5 Mikrostrukturplättchen, welche mit dem 10%Ru/CeO₂ Katalysator beschichtet wurden, entsprechend denn Versuchsbedingungen in Tabelle 42 durchgeführt. Diese Anzahl von Plättchen wurde eingesetzt, um einen größeren Spielraum bezüglich einer Verlängerung der Verweilzeit zu haben.

Tabelle 42: Versuchsbedingungen Mikroreaktortests

Versuchsbedingungen
5 Mikrostrukturplättchen (352 mg Katalysator)
GHSV = 15000 1/h
WHSV = 3400ml _{EtOH} /g _{Kat} h
S/E=6
N ₂ /Ar/EtOH/H ₂ O = 100/20/20/120 Nml/min

Weiters wurde der Reaktor unter den Rahmenbedingungen der verbesserten Isothermie, siehe Kapitel 9.4.1 betrieben. Das Temperaturprogramm der Messungen ist in Abbildung 243 dargestellt.

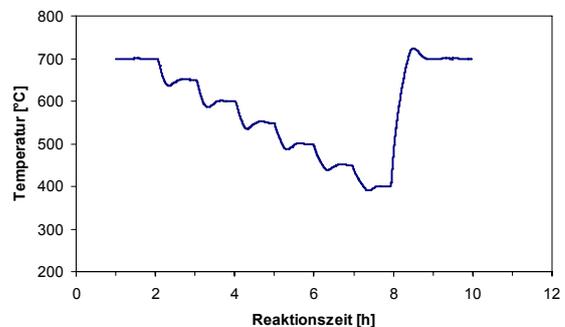


Abbildung 243: Temperaturprogramm zur Bestimmung der Aktivität des 10%Ru/CeO₂ Schichtkatalysators

Das Programm beginnt mit der Reaktionstemperatur von 700°C und senkt die Temperatur stufenweise um 50°C für 1h bis auf 400°C ab. Danach wird die Reaktionstemperatur wieder auf 700°C angehoben um eine etwaige Deaktivierung erkennen zu können. Die thermische Trägheit des Mikroreaktors infolge seiner hohen Masse macht eine schnelle Temperaturänderung nur unter einem Über- oder Unterschreiten des Sollwertes möglich. Moderatere PID-Parameter verändern die Dauer des Temperatursprungs sehr

stark. Die Zeit auf einer Temperaturstufe wurde auf 1h begrenzt, damit bei einer auftretende Deaktivierung keinen zu großen Einfluß auf die Messergebnisse ausüben kann.

In Abbildung 244 ist der Ethanolumsatz und die Wasserstoffausbeute über die Reaktionszeit dargestellt.

Im niedrigen Temperaturbereich von 400-450°C zeigt der Katalysator nur sehr geringe Aktivität und die Wasserstoffausbeute ist gering im Vergleich zur thermodynamischen Wasserstoffausbeute.

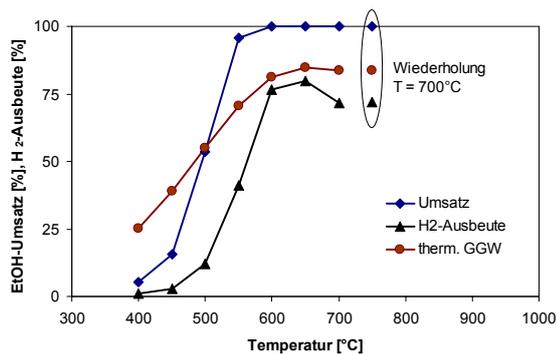


Abbildung 244: Ethanolumsatz und H₂-Ausbeute der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3400ml_{EtOH}/g_{Kat}h

Zwischen 450 und 550°C kommt es zu einem sehr starken Aktivitätsanstieg. Die Wasserstoffausbeute steigt ebenfalls und erreicht bei 650°C ein Maximum von rund 78%. Bei einer Temperaturerhöhung auf 700°C kommt es zu einem Verlust an Wasserstoffausbeute von beinahe 8%. Die Erklärung für diesen Effekt wird weiter unten, im Rahmen der Produktzusammensetzungen gegeben.

Die Wiederholung des T=700°C Punktes zeigt hinsichtlich des Ethanolumsatzes und der Wasserstoffausbeute keine Deaktivierung bzw. eine Reaktivierung, falls der Katalysator bei der vorhergehenden Temperaturabsenkung deaktiviert. Auch die Produktzusammensetzung konnte beim erneuten Aufheizen wieder erreicht werden.

Die Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung ist in Abbildung 245 dargestellt.

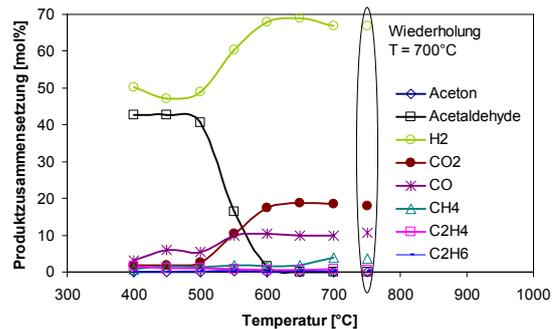


Abbildung 245: Produktzusammensetzung auf trockener Basis in Molprozent der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3400ml_{EtOH}/g_{Kat}h

Bei niedrigen Temperaturen entstehen hauptsächlich Acetaldehyd und Wasserstoff aus der Dehydrierung von Ethanol. Bei mittleren Temperaturen kommt es zur Folgereaktion von Acetaldehyd. Die Nebenprodukte sind hauptsächlich CO und CO₂ und nur geringe Mengen an CH₄. Dies zeigt, dass der Katalysator das Acetaldehyd reformiert und nicht zersetzt. Bei Temperaturen über 600°C ist die Acetaldehydeumsetzung beinahe vollständig erfolgt.

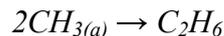
In Abbildung 246 ist die trockene Produktzusammensetzung nochmals vergrößert dargestellt, um die Bildung von Nebenprodukten erkenntlich zu machen.

Im Falle der Ethanolreformierung entsteht das Methylradikal nicht durch die Methanaktivierung sondern infolge der C-C-Bindungsspaltung des Ethanols, welche bei weit niedrigeren Temperaturen als die Methanaktivierung stattfindet. Die Spuren von C₂H₄ und C₂H₆ stammen daher höchstwahrscheinlich aus den Folgereaktionen des Methylradikals.

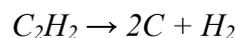
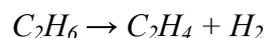
CH₄-Aktivierung Gl. 147



Acetaldehyd-Zersetzung Gl. 148



Dehydrierung



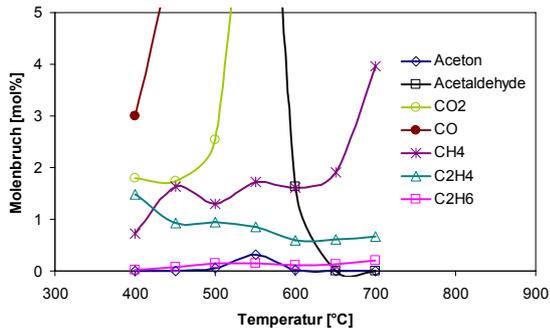
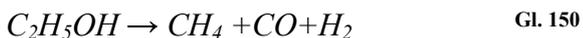


Abbildung 246: Nebenprodukte auf trockener Basis in Molprozent der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3400ml_{EiOH}/g_{Kat}h

Weiters treten bei 500°C Spuren von Aceton auf, welches sich höchstwahrscheinlich aus den adsorbierten Acetaldehydfragmenten bildet.

Der Verlauf der CH₄-Konzentration ist auf den ersten Blick etwas widersinnig. Bis zu 600°C bleibt die CH₄-Konzentration beinahe konstant und steigt dann bei weiterer Temperaturerhöhung von 650-700°C auf fast das Doppelte an. Dieser Methananstieg begründet auch den starken H₂-Ausbeuteabfall bei 700°C in Abbildung 244. Eigentlich müsste es bei einer Temperaturerhöhung auf 700°C einen Rückgang der Methankonzentration geben, da die Methanreformierung bei hohen Temperaturen aktiv wird. Die Abnahme der Methanbildung bei Steigerung der Temperatur war auch bei dem pulverförmigen 10%Ru/CeO₂ Katalysator ersichtlich. Im Falle des beschichteten Katalysators kann dieser Effekt auf das grosse Totvolumen im Zulauf vor den Mikrostrukturen zurückgeführt werden. Die hohe Temperatur und lange Verweilzeit im Einlaufbereich, siehe Tabelle 41, führen durch thermische Zersetzung von Ethanol entsprechend Gl. 150 zur Bildung von CH₄.

Ethanol-Zersetzung



Der starke CH₄ Anstieg ist somit über die thermische Zersetzung im Einlaufbereich erklärbar und stimmt mit den Ergebnissen der Leerrohrversuche mit unbeschichteten Mikrostrukturen überein, siehe Abbildung 239. Die Reduktion des Totvolumens des Mikroreaktors ist, wie bereits besprochen, in weiteren Untersuchungen dringends notwendig.

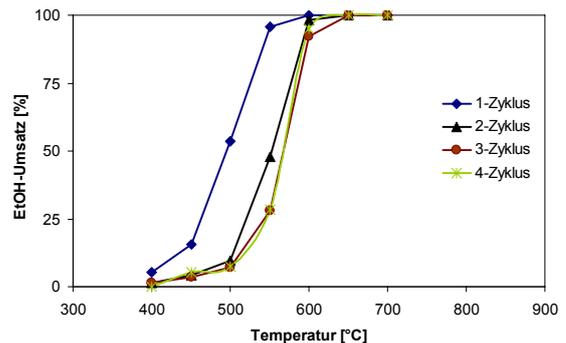
9.5.4 Deaktivierung des 10%RuCeO₂ - Schichtkatalysators

In weiterer Folge wurde das Temperaturprogramm, siehe Abbildung 243, mehrfach hintereinander durchlaufen, um einen etwaigen Aktivitätsverlust bei Temperaturen mit T<700°C zu erkennen. In Tabelle 43 ist die Katalysatoreinsatzzeit zu Beginn der Messungen dargestellt und in Abbildung 247 sind der Ethanolumsatz und die Wasserstoffausbeute für die einzelnen Zyklen dargestellt.

Tabelle 43: Katalysatoreinsatzzeit zu Beginn des Zyklus

Zyklus	Katalysatoreinsatzzeit [h]
1	0-10
2	10-20
3	20-30
4	30-40

a)



b)

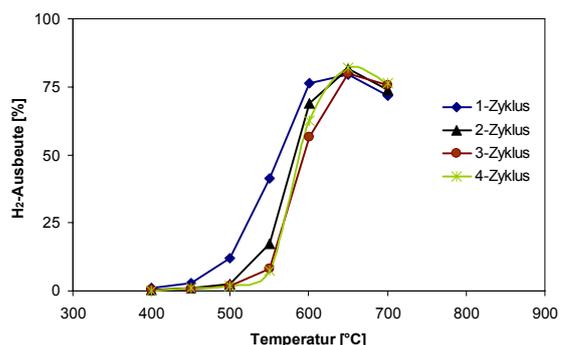


Abbildung 247: Ethanolumsatz und H₂-Ausbeute der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen für eine verschiedene Anzahl von Temperaturzyklen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3400ml_{EiOH}/g_{Kat}h

Es ist ersichtlich, dass der Umsatz und die Wasserstoffausbeute bei 700°C keine gute Aussage über eine Katalysatordeaktivierung ermöglichen, da bei allen Zyklen vollständiger Umsatz und beinahe gleiche Wasserstoffausbeute erzielt wurden.

Wesentlich interessanter sind die Betriebspunkte bei Reaktionstemperaturen von 500-600°C, welche sensibler auf eine Deaktivierung reagieren.

Der 1-Zyklus wurde mit dem frischen Katalysator durchgeführt. Im Vergleich dazu sieht man für die Zyklen 2 eine starke Deaktivierung, der den gleichen Umsatz wie am frischen Katalysator nur bei rund 50-60°C höheren Reaktionstemperaturen erlaubt.

Der Aktivitätsverlust vom zweiten auf den dritten Zyklus ist gering und bei einem weiteren Zyklus kommt es zu keinem weiteren Aktivitätsverlust.

In den Abbildung 248 bis Abbildung 250 sind die Produktselektivitäten von CO, CH₄ und C₂H₄ in den unterschiedlichen Zyklen zusammengestellt.

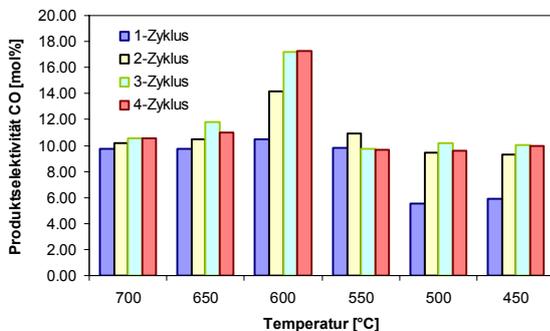


Abbildung 248: CO-Selektivität während den Deaktivierungszyklen

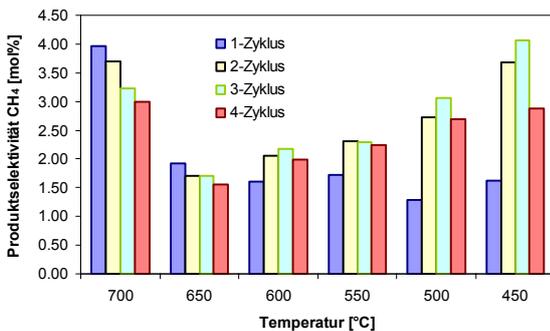


Abbildung 249: CH₄-Selektivität während den Deaktivierungszyklen

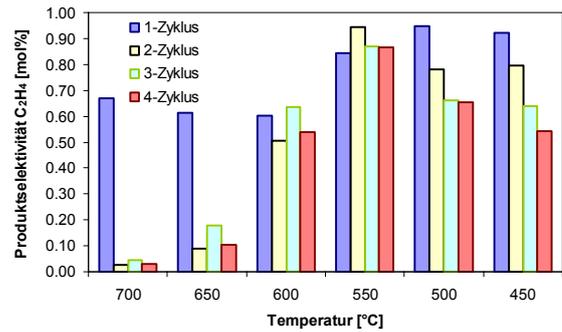


Abbildung 250: C₂H₄-Selektivität während den Deaktivierungszyklen

Betrachtet man die Veränderungen in die Selektivitäten entlang der verschiedenen Zyklen, so sieht man folgende Veränderungen:

Der frische Katalysator (1-Zyklus) zeigt bei niedrigen Temperaturen kleine CO-Selektivitäten, welche mit steigender Reaktionstemperatur zunehmen. Bei den folgenden Zyklen unter Deaktivierungsbedingungen verändert sich die CO-Selektivität. Schon bei niedrigen Temperaturen wird CO in höherem Ausmaß gebildet. Bei 600°C kommt es zu einem starken Anstieg der CO-Konzentration. Die verstärkte CO-Bildung bei der Deaktivierung wird auch sehr gut im CO/CO_x-Verhältnis sichtbar, welches in Abbildung 251 abgebildet ist.

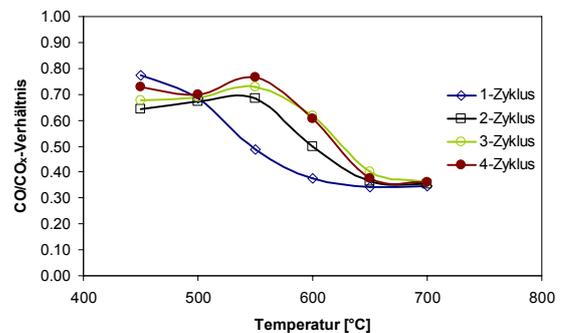


Abbildung 251: CO/CO_x – Verhältnis während der Deaktivierungszyklen

Die CH₄-Selektivität des Katalysators nimmt unter Deaktivierungsbedingungen bei niedrigen Temperaturen zu und bei hohen Temperaturen von 700°C wird die CH₄-Selektivität reduziert.

Die C₂H₄-Selektivität nimmt mit zunehmender Deaktivierung im hohen Temperaturbereich sehr stark ab und geht auch im niedrigen Bereich zurück.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Katalysator bei zunehmender Deaktivierung hinsichtlich

der CH_3 -Radikale aus der Ethanolspaltung weniger reaktiv wird. Dies zeigt sich in einer höheren CH_4 Gehalt und reduzierten C_2H_4 Anteilen. Der höhere CO -Gehalt bei zunehmender Deaktivierung lässt auf einen Verlust an Wassergas-Shift-Aktivität schließen. Eine Vermutung ist die Belegung des Kontakts zwischen der Ru-Kristallite und der CeO_2 -Oberfläche durch polymerisierte Kohlenstofffragmente. Dies könnte einerseits den Aktivitätsrückgang und andererseits den Rückgang in der CO zu CO_2 Konvertierung erklären, da der Sauerstoff für diese Reaktion aus dem Wasser stammt, welches auch über das CeO_2 aktiviert wird.

9.5.5 Langzeitverhalten

Die vorherigen Versuche zeigten, dass der Katalysator einer gewissen Deaktivierung unterliegt. Für die technische Anwendung des mikrostrukturierten 10%Ru/ CeO_2 -Katalysator ist die Langzeitstabilität von Relevanz.

Aus diesem Grund wurde die Ethanolreformierung bei konstanter Reaktionstemperatur über mehrere Stunden Reaktionsdauer durchgeführt, um etwaige Deaktivierungseffekte darstellen zu können. Die Versuche wurden mit den Parametern der Tabelle 42 durchgeführt:

In Abbildung 252 und Abbildung 253 sind der Ethanolumsatz, die Wasserstoffausbeute und die Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte für den Langzeitversuch bei 600°C und 650°C dargestellt.

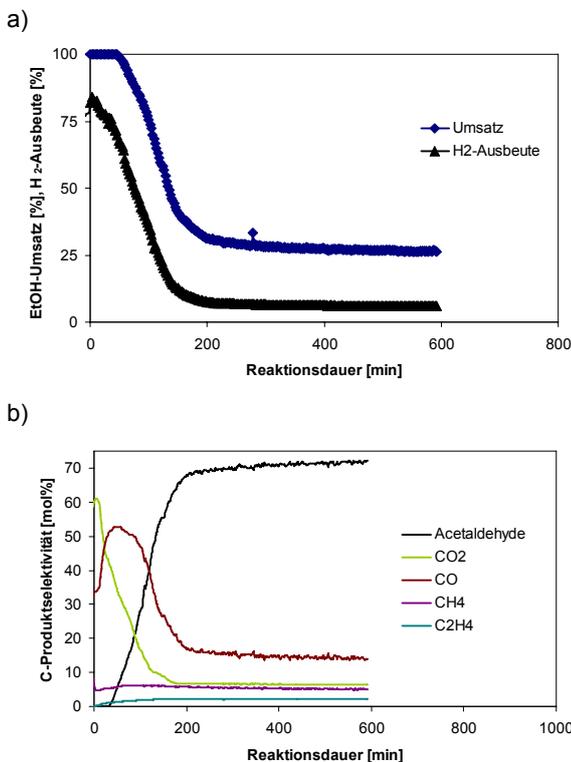


Abbildung 252: Langzeitverhalten der Ethanolreformierung über mikrostrukturierten 10%Ru/ CeO_2 Beschichtung bei $T = 600^\circ\text{C}$; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte; GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = $3400\text{ml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$.

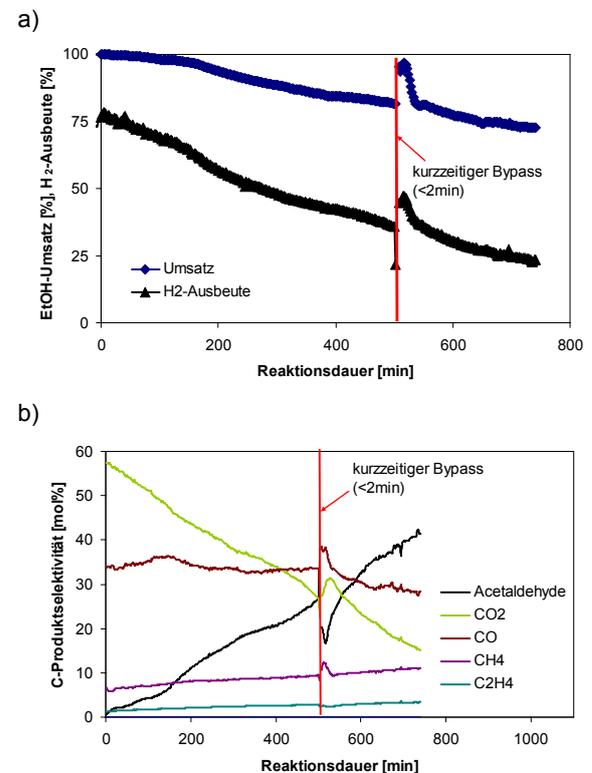


Abbildung 253: Langzeitverhalten der Ethanolreformierung über mikrostrukturierten 10%Ru/ CeO_2 Beschichtung bei $T = 650^\circ\text{C}$; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte; GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = $3400\text{ml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}}\text{h}$.

Der Katalysator zeigt bei beiden Reaktionstemperaturen eine starke Deaktivierung. Bei Reaktionsbeginn erzielt der Katalysator vollständigen Umsatz und kann den vollständigen Umsatz für rund 1h im Falle von 600°C Reaktionstemperatur und für rund 2h im Falle von 650°C Reaktionstemperatur aufrechterhalten. Eine Deaktivierung des Katalysators ist allerdings vom Beginn der Messungen am Abfall der Wasserstoffausbeute zu erkennen. Im weiteren Verlauf kommt es im Falle der 650°C zu einem kontinuierlichen Verlust an Katalysatoraktivität, welcher nach 12h Reaktionsdauer noch nicht abgeschlossen ist.

Interessant ist der Effekt eines kurzen Stoppens der Reaktion. Der Reaktor wurde aus Gründen der Überprüfung der Analytik kurz, 2 Minuten, in den Bypass geschaltet. Nach anschließendem Aufschalten der Edukte auf den Mikroreaktor kam es zu einer zeitweiligen rund ~20 Minuten dauernden Verbesserung der Ethanolumsatzes. Danach liefen sich der Umsatz sowie die Selektivitäten wieder auf den vorherigen Verlauf ein.

Dies könnte darauf hinweisen, dass der Katalysator mit nicht reagierenden Molekülfragmenten aus der Ethanolspaltung belegt ist, welche bei Abschalten der Strömung gasifizieren konnten und daher bei erneutem Aufschalten des Gases wesentlich mehr katalytische Zentren aktiv sind, bis der Katalysator wieder sich wieder belegt.

Im Falle des Versuchs bei 600°C kommt es innerhalb von 2-3h zu einer sehr starken Deaktivierung von 100% auf ~30% Umsatz. Über den Rest der Versuchszeit erscheint die Deaktivierung in eine Asymptote zu laufen und der Katalysator deaktiviert nur mehr sehr langsam. Am Ende konnte nur mehr ein Umsatz von ~27% und eine Wasserstoffausbeute von ~7% erzielt werden. Im

Vergleich dazu konnte am pulverförmigen 10%Ru/CeO₂ Katalysator keine Deaktivierung und gleich bleibende Wasserstoffausbeute mit gleich bleibenden Produktselektivitäten über 13h gemessen werden, vergleiche Abbildung 183 und folgende.

Betrachtet man die Selektivitätsdaten der Langzeitversuche so zeigt sich folgendes Bild: Am Beginn mit aktivem Katalysator wird das Acetaldehyd beinahe vollständig umgesetzt und es zeigt sich eine hohe CO₂-Selektivität. Insgesamt entsprechen die Selektivitäten zu Beginn der Reaktion in hohem Ausmass den Selektivitäten, welche am 10%Ru/CeO₂ Pulverkatalysator gemessen wurden. In Tabelle 44 ist ein Vergleich der Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte am 10%Ru/CeO₂ Pulver- und Schichtkatalysator angegeben. Zu Beginn der Reaktionsdauer zeigt der Schichtkatalysator im Vergleich zum Pulverkatalysator einen wesentlich höheren Anteil an Methan und C₂-Produkten und gleichzeitig höhere CO-Gehalte.

Im Verlauf der Reaktionsdauer kommt es infolge der Deaktivierung auch zu einer dramatischen Selektivitätsveränderung, welche im Ethanolreformierungmechanismus begründet. Dieser besteht, wie in Kapitel 3.7.1 erläutert, aus mehreren Folge- und Parallelreaktionen. Verändert sich die Katalysatoraktivität nur hinsichtlich einer Reaktion kommt es natürlich zu einer starken Selektivitätsänderung. Der genaue Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung ist in seiner Vollständigkeit derzeit noch unbekannt, sodass aus den Ergebnissen nur auf mögliche Effekte gemutmasst werden kann.

Tabelle 44: Vergleich der C-Produktselektivitäten des 10%Ru/CeO₂ Pulver- und Schichtkatalysator

Katalysator	Temperatur	C-Produktselektivität [%] [*]					
		CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄ O
Pulver	600°C	67,4	27,1	5,4	0	0	0
Pulver	650°C	63,5	35	1,3	0	0	0
Schicht	600°C	59,9	34,1	5,5	0,17	0,26	0
Schicht	650°C	57,2	33,7	6,4	1,25	0,53	0,81

*Schichtkatalysators: Mittelwert der ersten 10 Minuten; Pulverkatalysators: Mittelwert der ersten Stunde

Die starke Zunahme der CO-Selektivität bei gleichzeitigem Rückgang der Ethanolumsetzung bedeutet eine starke Deaktivierung der Wassergas-Shift-Reaktion. Thermodynamisch gesehen müsste die Wassergas-Shift-Reaktion infolge der hohen Wasserkonzentration im Produktgas eigentlich stark Richtung CO₂ aktiviert sein.

Die Werte der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K_{WGS_Equil} , wie unten angegeben zeigen diesen Umstand auch.



$$K_{WGS} = \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}} \quad \text{Gl. 152}$$

$K_{WGS_Equil} = 0.39$ bei 600°C

$K_{WGS_Equil} = 0.50$ bei 650°C

$K_{WGS_Equil} = 0.63$ bei 700°C

In den Abbildung 254 und Abbildung 255 ist die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{WGS} der Wassergas-Shift-Reaktion im Vergleich zum Verhältnis $(CO \cdot H_2O)/(CO_2 \cdot H_2)$ im Produktgas der Langzeitversuche bei 600°C und 650°C über die Reaktionsdauer dargestellt.

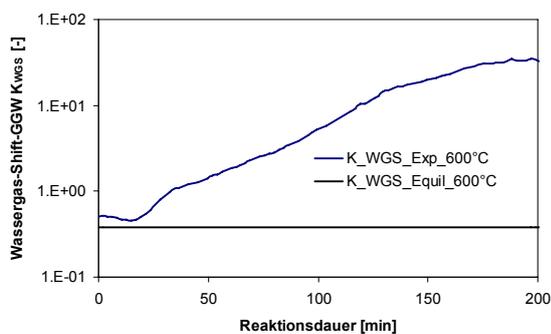


Abbildung 254: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion zum experimentellen WGS-Verhältnis im Langzeitversuch bei 600°C gemessenen Verhältnis

Die Ergebnisse bei 600°C und 650°C zeigen anfänglich eine gute Wassergas-Shift-Aktivität, welche durch die Nähe des Wassergas-Shift Verhältnis im Produktgas zur thermodynamischen Gleichgewichtskonstante ersichtlich ist. Mit fortschreitender Versuchsdauer

weicht das experimentelle Verhältnis immer stärker von der Gleichkonstante ab und die Produktgaszusammensetzung entfernt sich immer stärker von dem Gleichgewicht. Im Falle der Reaktionstemperatur von 600°C läuft dieser Prozess wesentlich schneller ab, als im Falle von 650°C Reaktionstemperatur.

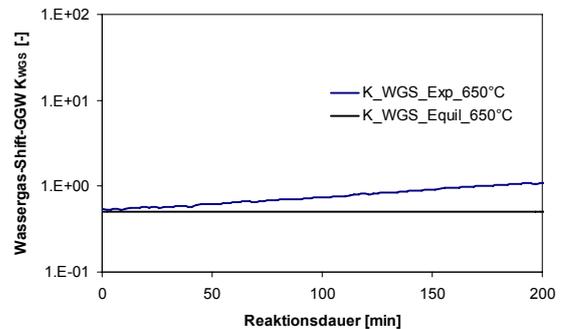


Abbildung 255: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion zum experimentellen WGS-Verhältnis im Langzeitversuch bei 650°C gemessenen Verhältnis

Damit ist klar ersichtlich, dass der Katalysator mit zunehmender Reaktionszeit einen dramatischen, beinahe vollständigen Verlust seiner Wassergas-Shiftaktivität erleidet. Der Deaktivierungsprozess bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erscheint ähnlich und mit zunehmender Temperatur verlangsamt sich der Prozess.

9.5.6 Deaktivierung-Reaktivierungsprozess

In weiterer Folge wurde die der Deaktivierungs- und Reaktivierungsprozess untersucht. Durch ein Absenken der Reaktionstemperatur von 700°C auf 600°C wurde die Deaktivierung ausgelöst. Der deaktivierte Katalysator wurde dann mit geringeren Feedströmen belastet, um den Effekt der Katalysatorbelastung auf die Deaktivierung zu erkennen. Danach wurde der Katalysator wieder auf 700°C Reaktionstemperatur gebracht, um die Reaktivierung einzuleiten. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 42 zusammengestellt. Die Ergebnisse des Deaktivierungs-Reaktivierungsversuchs sind in Abbildung 256 bis Abbildung 258 dargestellt

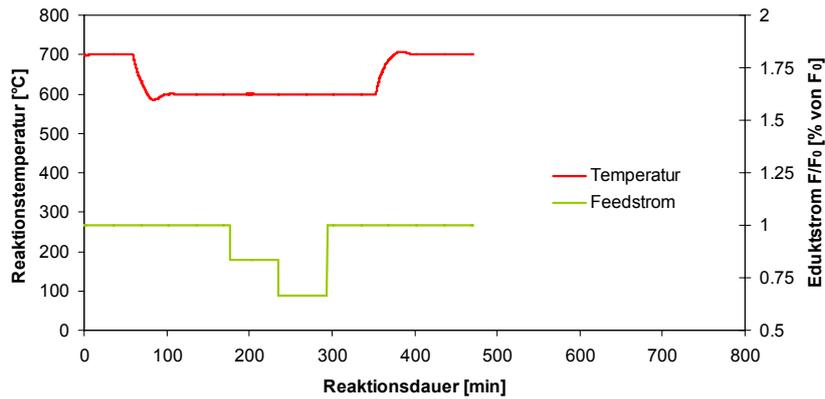


Abbildung 256: Temperatur- und Feedstromverlauf für den Deaktivierungs-Reaktivierungsversuch ($F_0 = 20 \text{ Nml}_{\text{EtOH}}/\text{min}$, $\text{WHSV}_0 = 3040 \text{ Nml}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Katal}}\text{h}$, $S/E=6$)

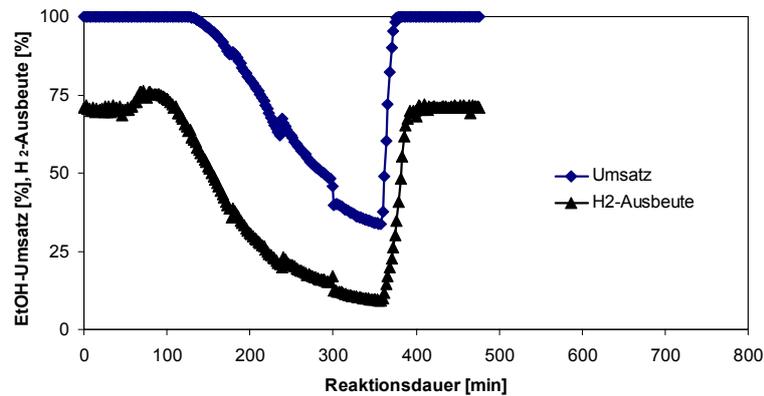


Abbildung 257: Umsatz und Wasserstoffausbeute für den Deaktivierungs-Reaktivierungsversuch

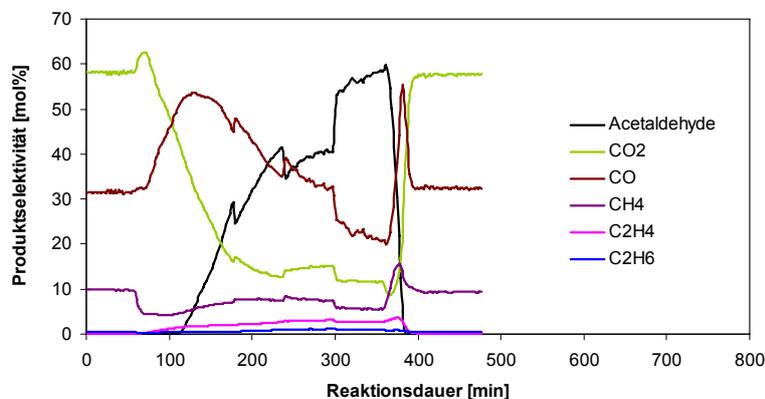


Abbildung 258: Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte für den Deaktivierungs-Reaktivierungsversuch

Bei einer Reaktionstemperatur von 700°C läuft der Katalysator mit 100% Umsatz und rund 70% Wasserstoffausbeute stabil mit konstanten Selektivitäten. Ab dem Zeitpunkt der Temperaturabsenkung auf 600°C kommt es anfänglich zu einer Erhöhung der Wasserstoffausbeute, da die Selektivität für CH_4 abfällt und die Selektivität für CO_2 steigt. Nach einer kurzen Reaktionsdauer von rund 20

Minuten beginnt der bei 600°C stark ausgeprägte Deaktivierungsprozess.

Dies äußert sich zu Beginn in einem Ansteigen der C_2H_4 und CH_4 Selektivität. Anschließend kommt es zu einem Verlust der Wassergas-Shift-Aktivität mit einer dramatischen Selektivitätsänderung von CO und CO_2 . folgt. Bei weiterem Reaktionsverlauf, $t=130\text{min}$, kommt es zu einem Ansteigen der Selektivität für Acetaldehyd. Dies ist gleichzeitig gepaart mit einem Umsatzverlust,

welcher rasch fortschreitet. Dies bedeutet einen Verlust der Dehydrierungsaktivität des Katalysators.

Ein Absenken der Katalysatorbelastung durch eine Erhöhung der Verweilzeit auf 120% im Vergleich zu den Ausgangsbedingungen ab $t = 180\text{min}$ liefert nur eine geringe Verbesserung der katalytischen Aktivität. Eine weitere Verweilzeiterhöhung auf 150% im Vergleich zu den Ausgangsbedingungen ab $t = 240\text{min}$ bringt eine leichte Verbesserung der Dehydrierungsaktivität mit sich, was sich im Anstieg des Umsatzes abbildet. Auch die Aktivität der Acetaldehydreformierung wird verbessert. Dies zeigt sich in einer Senkung der Acetaldehydselektivität und gleichzeitiger Steigerung der CO , CO_2 und CH_4 Selektivität.

Bei der Reaktionszeit $t = 300\text{min}$ wird die Verweilzeit wieder auf die ursprünglichen 100% abgesenkt und es stellt sich wieder ein Verlust an Dehydrierungsaktivität mit gleichzeitigem Einbruch des Ethanolumsatzes ein. Die Verläufe des Umsatz, Wasserstoffausbeute und der Selektivitäten laufen in einem ähnlichen Ausmass, wie vor der Verweilzeiterhöhung. Man kann daher schliessen, dass die Deaktivierung ein Prozess mit längerer Zeitkonstante ist oder eine begonnene Deaktivierung auch durch einer Rücknahme des Eduktflusses nicht unterbrochen werden kann.

Die Reaktivierung wird ab der Reaktionsdauer $t = 360\text{min}$ mit der Temperaturerhöhung auf 700°C eingeleitet. Die Temperaturerhöhung führt sofort, noch wesentlich vor Erreichen der 700°C zu einer Verbesserung des Ethanolumsatzes. Gleichzeitig sinkt die Acetaldehydselektivität und es steigt die Wasserstoffausbeute wieder an. Dies bedeutet die Temperaturerhöhung führt einerseits zu einer Reaktivierung der Dehydrierungsaktivität und in weiterer Folge zu einer Reaktivierung der Acetaldehydreformierung. Zeitgleich zu diesen Vorgängen kommt es zu einer Spitze der CO , CH_4 und C_2H_4 Selektivitäten. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt eine Wiederherstellung der Wassergas-Shift-Aktivität, was im Ansteigen der CO_2 -Selektivität auf Kosten der CO -Selektivität erkennbar ist.

Nach erfolgter Reaktivierung des Katalysators sind ab einer Reaktionsdauer von $t = 400\text{min}$ bei 700°C Reaktionstemperatur wieder konstanter Umsatz,

Wasserstoffausbeuten und Selektivitäten erzielbar, welche denen vor der Deaktivierung entsprechen.

In weiterer Folge wurde die Reaktionstemperatur von 700°C in einem Langzeitversuch auf Deaktivierung und Reaktivierung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 259 dargestellt.

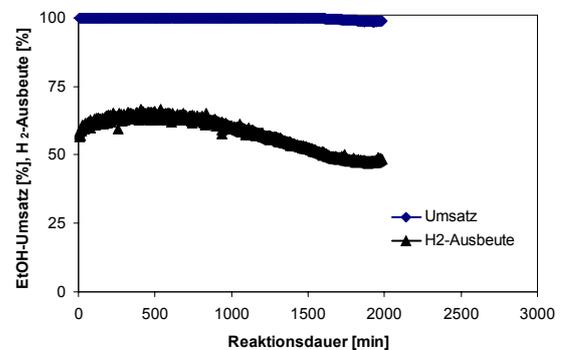
Dazu wurden die Versuchsbedingungen entsprechend den vorhergehenden Tests, siehe Tabelle 42, verwendet.

Der zeitliche Versuchsverlauf ist in Tabelle 45 dargestellt. Die Reaktivierung bestand nur in der Wegnahme des Eduktstroms und der Abkühlung und Aufheizung unter Inertgas.

Tabelle 45: Deaktivierungs- und Reaktivierungsversuch 700°C

Vorgang	Zeit [h]
Langzeit Versuch Deaktivierung	0-34
Abschaltung Edukte + Temperatur	34-42
Neustart Versuch Temperatur + Edukte	42-44

a)



b)

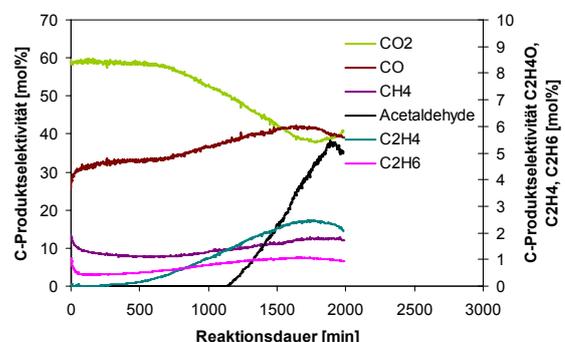


Abbildung 259: Langzeitverhalten der Ethanolreformierung über mikrostrukturierten $10\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ Beschichtung bei $T = 700^\circ\text{C}$; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte.

Der Katalysator zeigt bei 700°C eine Einlaufphase in der sich die Wasserstoffausbeute steigert. Dies liegt an der gleichzeitigen Senkung des CH₄-Gehalts im Produktgas. Für rund t = 750 min bleibt die Katalysatoraktivität stabil und ebenfalls die Produktselektivität. Bei t = 500 min beginnt allerdings die Entstehung von C₂H₄ im Produktgas, welche die spätere Deaktivierung anzeigt. In Abbildung 260 ist das Wassergas-Shift-Verhältnis im Produktgas im Vergleich zur Gleichgewichtskonstante dargestellt. Man sieht, dass das Wassergas-Shift-Verhältnis (CO*H₂O)/(CO₂*H₂) im Produktgas bis rund t = 500 min ebenfalls konstant ist und bei Beginn der C₂H₄-Entstehung auch das Wassergas-Shift-Verhältnis in Richtung mehr CO verschoben wird. Mit weitergehender Deaktivierung kommt es zu einer Acetaldehydbildung und weiterer Verschlechterung der Wassergas-Shift-Aktivität. Erst bei t = 1600 min kommt es zu einem sehr geringen Umsatzrückgang.

Der Deaktivierungsverlauf zeigt dasselbe Erscheinungsbild, wie die Messungen bei 600°C und 650°C, siehe Kapitel 9.5.5, allerdings sind die Prozesse bei 700°C wesentlich langsamer.

Interessant ist, dass es bei fortlaufender Reaktionszeit bei t = 1750 wieder zu einer Verbesserung des Wassergas-Shift-Verhältnisses kommt und auch die Acetaldehydselektivität wieder abgenommen hat. Der Versuch musste zu diesem Zeitpunkt leider abgebrochen werden und somit konnte diese Entwicklung nicht weiter aufgeklärt werden.

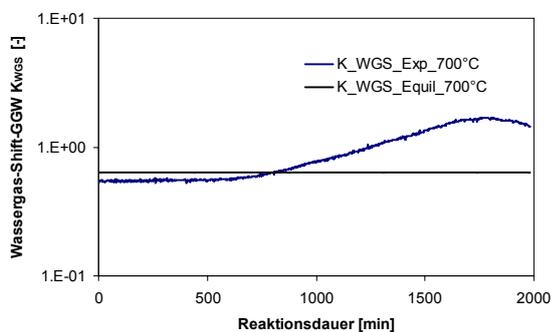


Abbildung 260: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion zum experimentell im Langzeitversuch bei 700°C gemessenen Verhältnis

Nach dem Stoppen des Eduktflusses und Abkühlung unter Inertgas wurde der Reaktor am nächsten Tag wieder unter Inertgas aufgeheizt.

Es konnte damit wieder die vollständige Aktivität, wie vor dem Langzeitversuch hergestellt werden. In Abbildung 261 a) und b) sind der Umsatz, die Wasserstoffausbeute und die Produktselektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte vor Beginn des Langzeitversuchs, am Ende des Langzeitversuchs und nach der Reaktivierung durch Abkühlen und Aufheizen unter Inertgas dargestellt.

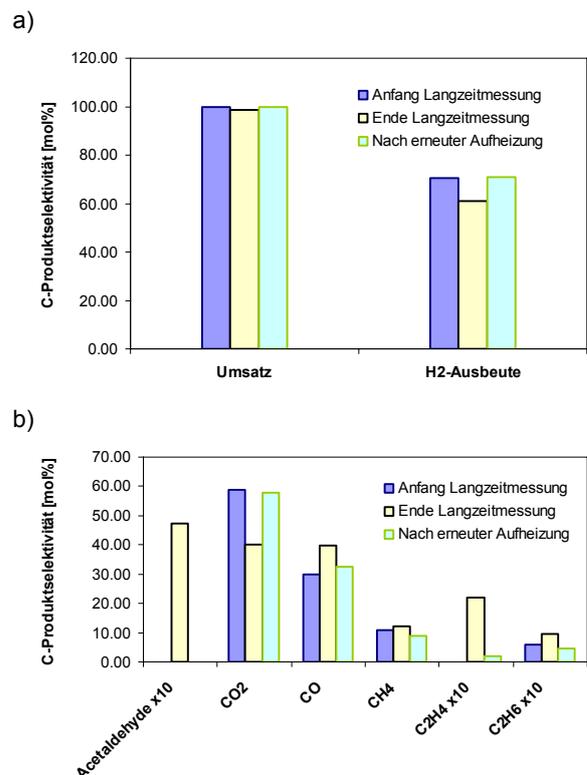


Abbildung 261 Deaktivierung und Reaktivierung des mikrostrukturierten 10%Ru/CeO₂ Beschichtung bei T = 700°C ; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte.

Die Reaktivierung unter Inertgas ermöglicht die völlige Herstellung der Aktivität mit Produktselektivitäten ähnlich dem frischen Katalysator vor Beginn der Langzeituntersuchung. Es zeigte sich allerdings nach der Reaktivierung eine höhere C₂H₄-Selektivität, welche im Verlauf des Versuchs mit dem reaktivierten Katalysator wesentlich schneller wieder zunahm und auf eine nicht vollständige Reaktivierung bei 700°C Versuchstemperatur schließen lässt.

9.5.7 Einfluss der Verweilzeit auf den Ethanolumsatz

Der 10%Ru/CeO₂ Katalysator zeigt, wie im vorigen Kapitel erläutert, eine sehr hohe Aktivität für die Spaltung der C-C-Bindung des Ethanol und der Reformierung zu H₂, CO₂, CO und CH₄. Die Schwierigkeit liegt in der Aufrechterhaltung der katalytischen Aktivität. Diese scheint infolge einer polymeren, leicht gasifizierbaren Kohlenstoffablagerung an der Grenzfläche Ru – CeO₂ zu entstehen. Dadurch werden die CH_x – Fragmente aus der C-C-Bindungsspaltung nur mehr unzureichend zu CO₂ und H₂ abreagiert.

Der Grund liegt wie im vorigen Kapitel erläutert an den Eigenschaften des CeO₂ und des Sauerstoffaustauschmechanismus.

Die Versuche zeigten für alle Temperaturen unter 700°C eine starke Deaktivierung. Die Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten wurden daher nur bei 700°C Reaktionstemperatur durchgeführt, um eine Deaktivierung während der Untersuchung zu vermeiden.

Tabelle 46: Verweilzeit in der Mikrostruktur

GHSV [1/h]	Verweilzeit Mikrostruktur [ms]
12000	73,0
30000	36,5
60000	18,3
120000	9,1

In Abbildung 262 und Abbildung 263 sind die Ergebnisse der Verweilzeituntersuchungen dargestellt.

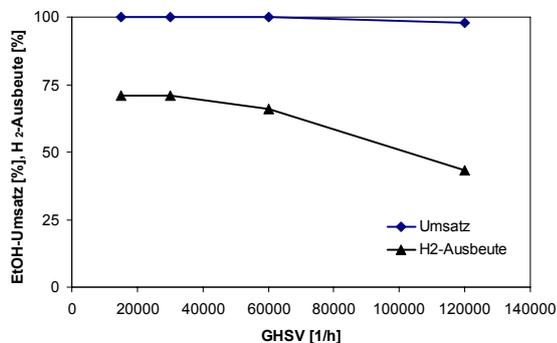


Abbildung 262: Ethanolumsatz und Wasserstoffausbeute bei verschiedenen Verweilzeiten, T = 700°C, S/E=6

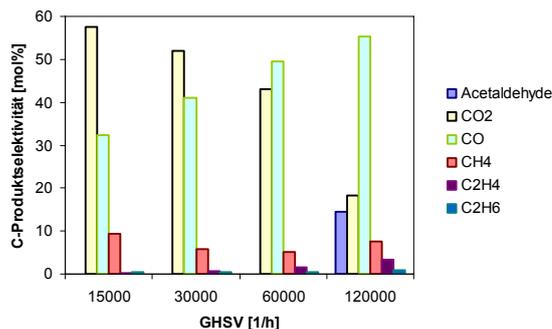


Abbildung 263: Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte bei verschiedenen Verweilzeiten, T = 700°C, S/E=6

Betrachtet man die Ergebnisse, so sieht man das die Ethanolreformierung ein sehr schneller Prozess ist, erst bei einem 1/8 der ursprünglichen Verweilzeit, siehe Tabelle 46, kann der Ethanol und das Acetaldehyd nicht mehr vollständig umgesetzt werden und die Wasserstoffausbeute bricht zusammen.

Ein weiterer Effekt ist die Änderung des CO/CO_x-Verhältnisses hin zu höheren CO-Gehalten bei der Reduktion der Verweilzeit, siehe Abbildung 263. Ausgenommen der kleinsten Verweilzeit liegt vollständiger Ethanolumsatz und Acetaldehydumsatz vor. Das heißt die Variation des CO/CO_x-Verhältnisses wird nur durch die Wassergas-Shift-Reaktion beeinflusst und diese kann bei einer Reduzierung der Verweilzeit nicht mehr vollständig in Richtung Gleichgewicht reagieren.

Die Reduktion der CH₄-Selektivität bei der Verdopplung der GHSV von 15000 auf 30000 liegt am suboptimalen Mikroreaktor. Dieser hat wie in Kapitel 9.5.1 ein sehr hohes Einlaufvolumen. Bei der hohen Temperatur und Verweilzeit im Einlauf kommt es zur thermischen Spaltung von Ethanol zu CH₄ und CO. Bei einer Reduktion der Verweilzeit in der Mikrostruktur wird natürlich auch die Verweilzeit im Einlauf reduziert, weshalb weniger CH₄ aus der thermischen Spaltung bei kürzeren Verweilzeiten entsteht. Bei weiterer Verdopplung der GHSV von 30000 auf 60000 kommt es zu keiner nennenswerten Änderung der CH₄ Selektivität, welche somit dem wahren Wert bei diesen Reaktionsbedingungen entsprechen sollte.

9.5.8 Reaktionsmechanismus und Deaktivierungsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung über den 10%Ru/CeO₂ Katalysator läuft, nach Ergebnissen der Versuche am pulverförmigen und beschichteten Katalysator, sehr ähnlich dem Reaktionsmechanismus über Co/CeO₂.

Er erscheint als bifunktionaler Mechanismus und ein Schema der Reaktionsabfolge ist wie folgt:

- Das Ethanol-Molekül adsorbiert am Ru-Kristallit
- Das Ruthenium dehydriert das Ethanol-Molekül
- Ru vollzieht die C-C-Bindungsspaltung des Ethanols. Dabei entstehen ein CH₃-Fragment und ein CH_xO_y-Fragment.
- Das CH_xO_y-Fragment wird über die Reaktion mit Hydroxylgruppen am CeO₂, zu CO₂ reagiert. Die Absorption und Dissoziation von H₂O erfolgt mit Unterstützung des CeO₂ Trägermaterials.
- Das CH₃-Fragment stellt ein aktiviertes Methanmolekül dar. Die Reaktionsfolge der Methanreformierung über Ru wird als Reaktion über ein Methylenion CH₂²⁺, zu einem

Methinion CH³⁺ hin zu atomaren Kohlenstoff C angenommen. Wei et al. [252] zeigten diesen Mechanismus für die Methanreformierung über Ru.

- Der vermutlich schwierigste Schritt im Reaktionsmechanismus ist die Oxidation des atomaren Kohlenstoffs mit Sauerstoff aus dem CeO₂ zu Kohlenmonoxid
- Die weitere Reaktionsfolge kann als Wassergas-Shift-Reaktion gesehen werden. Mit Sauerstoff aus dem CeO₂ Trägermaterial zu CO und CO₂ oxidiert. Dabei wird das CeO₂ partiell reduziert.
- Das partiell reduzierte CeO₂ wird in weiterer Folge durch die Dissoziation von Wasser unter Entstehung von Wasserstoff oxidiert. Damit ist der Reaktionsmechanismus abgeschlossen und das katalytische Material wieder auf seine ursprüngliche Oxidationsstufe gebracht.

Die Modelvorstellung des Reaktionsmechanismus ist in Kapitel 7.4.7 in Abbildung 171 und Abbildung 172 erläutert und vereinfacht in untenstehender Abbildung 264 dargestellt.

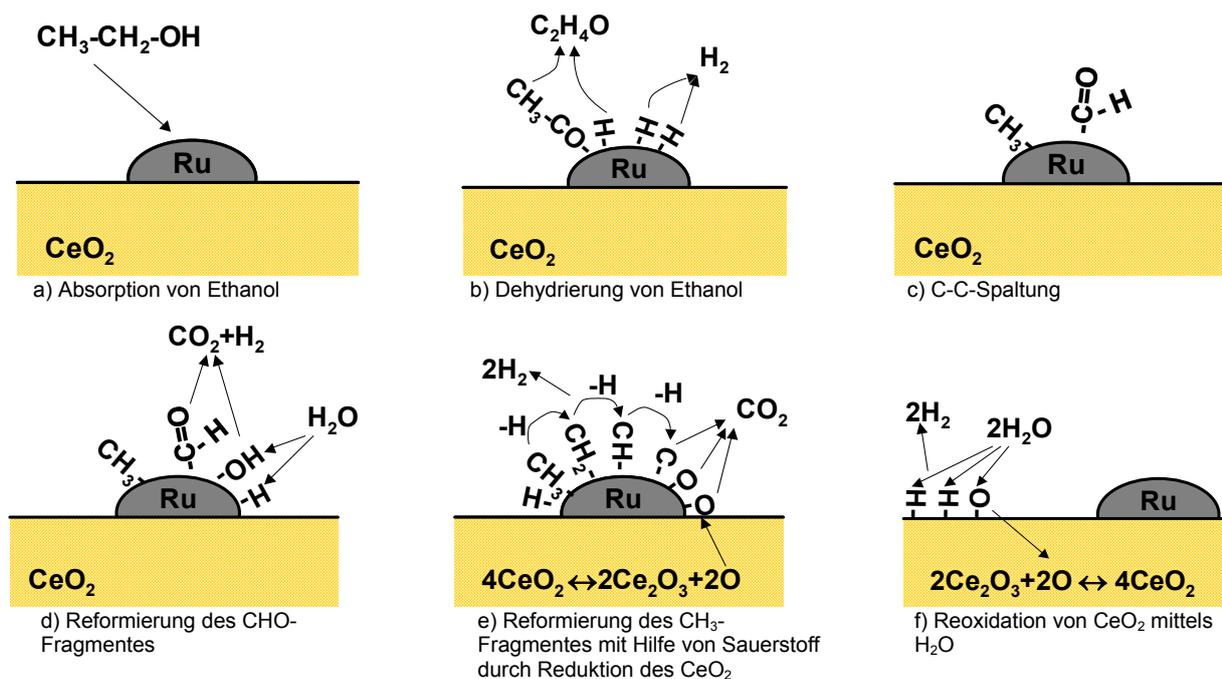
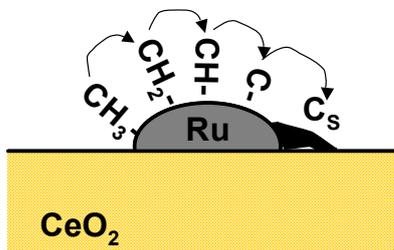


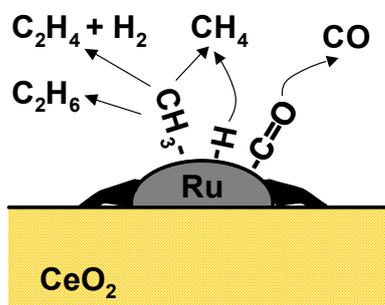
Abbildung 264: Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung über Ru/CeO₂

Die Ergebnisse zur Deaktivierung des Katalysators deuten daraufhin, dass der Sauerstoffaustauschmechanismus des CeO_2 Supportmaterials mit zunehmender Versuchszeit stark gestört wird. Durch eine Kohlenstoffbildung scheint die Grenzfläche des Ru-Kristallits mit dem CeO_2 Trägermaterial blockiert zu sein. Damit wird Sauerstoffzufuhr über das CeO_2 -Trägermaterial blockiert und einerseits der Wassergas-Shift-Reaktionsmechanismus gestört und andererseits können die CH_3 -Fragmente aus der C-C-Spaltung des Ethanol nicht abreagieren und es zeigen sich verstärkt CH_4 , C_2H_6 und C_2H_4 im Produktgas, welche vom Ru-Kristallit unreguliert desorbieren. Eine Modellvorstellung der Deaktivierung ist in Abbildung 265 dargestellt.

Die Kohlenstoffablagerung findet an der Grenzfläche vom Ru und CeO_2 statt und dürfte eine polymere Koksablagerung von C_xH_y sein. Dies zeigt sich auch in der temperaturprogrammierten Oxidation von Ru/ CeO_2 , welche eine Gasifizierung bereits bei niedrigen Temperaturen zeigte, wie in Abbildung 126 ersichtlich.



a) Kohlenstoffablagerung infolge fehlendem Sauerstofftransfer von CeO_2 zur Oxidation des atomaren C aus der CH_3 -Fragmentreformierung



b) Der deaktivierte Katalysator kann die Wassergas-Shift-Reaktion und die CH_3 -Fragment Reformierung nicht mehr katalysieren

Abbildung 265: Modell der Deaktivierung des 10%Ru/ CeO_2 -Schichtkatalysators

Die Reaktivierung des mit Kohlenstoff blockierten Katalysators durch Erhöhung der Reaktionstemperatur

wie in Abbildung 257 gezeigt ist durch die Sauerstoffaustauscheigenschaften des CeO_2 katalysiert. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur kommt es auch zu einer starken Steigerung der Sauerstoffaustauscheigenschaften. Der Kohlenstoff wird dabei wieder zu CO und CO_2 gasifiziert.

Die Deaktivierung des 10%Ru/ CeO_2 Schichtkatalysator kann demnach höchstwahrscheinlich auf sehr schlechte Sauerstofftransporteigenschaften des, zur Herstellung der Beschichtung verwendeten $5\mu\text{m}$ APS CeO_2 Pulvers zurückgeführt werden und/oder in der nachteiligen Konstruktion des Mikroreaktors begründet sein, welcher durch die lange Verweilzeit im Einlauf Ethanolersetzung zu CH_4 und CO ermöglicht. Dies ändert natürlich die eigentliche Eduktzusammensetzung und könnte für die wesentlich stärkere Deaktivierung des Schichtkatalysators im Vergleich zum Pulverkatalysator verantwortlich sein.

9.5.9 Untersuchung des Mikroreaktors nach den Ethanolreformierungsversuchen

Die Zerlegung des Reaktors nach den Ethanolreformierungsversuchen zeigte nur eine geringe Kohlenstoffbildung im Reaktor. Die Abbildung 266 bis Abbildung 269 zeigen das Innere des Mikroreaktors und die Mikrostrukturen nach der Reaktion.

In Abbildung 266 sieht man die Innenseite des Deckels mit der stahlverstärkten Kohlenstoffdichtung. Diese ist sehr angegriffen und dichtete nur mehr auf einem Bruchteil der ursprünglichen Dichtfläche.



Abbildung 266: Reaktordeckel und Kohlenstoffdichtung nach Versuch

Die Deckeloberfläche zeigt leichte Kohlenstoffablagerungen, welche aber nur von sehr geringer Dicke sind.

In Abbildung 267 ist der Einlassbereich und Auslassbereich (Quarzwollepfropfen) dargestellt. Auch hier sind nur leichte Verkokungen der Oberflächen zu sehen. An der Quarzwolle im Ausgang ist kein Kohlenstoff zu erkennen. Im Ausgangsbereich sind auch keine Stücke der Beschichtung auffindbar.

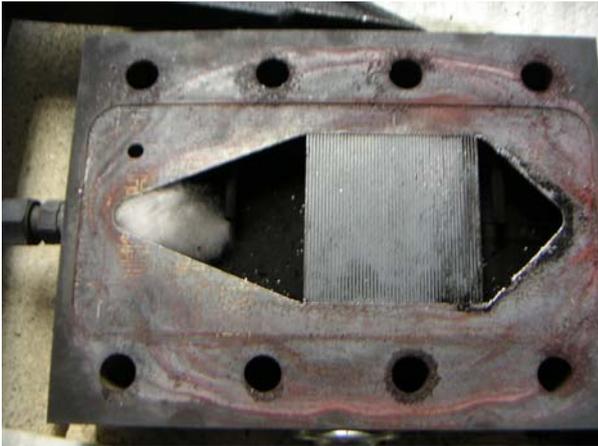


Abbildung 267: Mikroreaktor nach Versuch

Abbildung 268 zeigt den Einlassbereich vergrößert. Auch hier zeigt sich nur geringe Kohlenstoffbildung, wobei es Bereiche, links und rechts oben gibt, welche stärker verkocht sind. Es scheint, dass es sich hier, strömungsmechanisch betrachtet, um eine Totzone handelt und daher der Ethanol eine lange Verweilzeit hat und dadurch Kohlenstoffablagerungen erfolgen. Der Einlassbereich der Mikrostrukturen zeigt keine Kohlenstoffbildung.



Abbildung 268: Einlassbereich nach Versuch

In Abbildung 269 ist die Mikrostruktur nach dem Versuch dargestellt. Der Einlass liegt unten. In den katalytisch beschichteten Kanälen kann man keine Kohlenstoffablagerung und auch keine Beschichtungsdefekte erkennen. Die Kohlenstoffbildung erfolgte nur auf den Stegen, welche eigentlich im Kontakt zum nächsten Plättchen sein sollten. Interessant ist der Bereich links unten. Hier scheint es zur Verstopfung einiger Kanäle durch Kohlenstoffbildung gekommen zu sein und damit zum Verlust des gesamten Kanals. Die anderen 4 Plättchen sahen ähnlich aus.



Abbildung 269: Mikrostruktur nach Versuch

Dadurch wurden zwar einige Kanäle deaktiviert, allerdings kann dies nicht die starke Deaktivierung und Verschiebung der Selektivitäten erklären.

Die Deaktivierung am Ru/CeO_2 ist daher höchstwahrscheinlich durch oberflächenbedeckenden Kohlenstoff am Ru-Metall bedingt.

9.6 Zusammenfassung der Ethanolreformierung mit mikrostrukturierten Katalysatoren

Die Ethanolreformierung wurde in einem Mikroreaktor untersucht. Der Reaktor wurde hinsichtlich Isothermie und Verweilzeitverhalten untersucht. Er zeigte eine Pfropfenströmung und nach einigen Modifikationen auch eine relativ gute Isothermie in den katalytischen Mikrostrukturen. Der Aufbau des Mikroreaktors ist jedoch hinsichtlich des relativ großen Einlaufbereichs ungünstig, da die Edukte wesentlich länger im Einlauf bei Reaktionstemperatur verweilen als in der

eigentlichen Mikrostruktur und damit Reaktionen bereits im Einlauf stattfinden.

Zur Beschichtung der Mikrostrukturen mit Katalysator wurden drei Beschichtungsvarianten überprüft und es zeigte sich, dass eine Washcoating-Beschichtung mit $5\mu\text{m}$ CeO_2 Pulver eine sehr gleichmäßige und gut haftende Schicht ergab. Das Ruthenium musste über ein Ruthenium-Nitrosyl-Nitrat-Salz anstelle des RuCl_3 Salz, welches für die Pulverkatalysatoren verwendet wurde, imprägniert werden, da das Chlorid zur Zerstörung der Beschichtung führte.

Die Versuche mit dem $10\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ – Schichtkatalysator zeigten im Vergleich zum $10\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -Pulverkatalysator eine sehr schnelle Deaktivierung, auch bei sehr hohen Temperaturen von 650°C . Die Deaktivierung wird einer Kohlenstoffbildung am Ru zugeschrieben, welche den Kontakt mit dem CeO_2 -Katalysator unterbricht und damit den Sauerstofftransport für die Oxidation von atomarem C und der Wassergas-Shift-Reaktion unterbricht. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur kommt es zu einer schlagartigen Reaktivierung, da höhere Temperaturen den Sauerstofftransfer im CeO_2 aktivieren und damit die Kohlenstoffablagerungen oxidiert werden können.

Die wesentlich schnellere Deaktivierung des Schichtkatalysators im Vergleich zum Pulverkatalysator kann in der unterschiedlichen Herstellung und/oder infolge der unterschiedlichen Eduktzusammensetzung durch die Ethanolersetzung im Einlauf zur Mikrostruktur liegen.

In weiterer Folge müsste der Mikroreaktor vor allem im Einlaufbereich adaptiert werden, um die Verweilzeit ausserhalb der Mikrostrukturen abzusenken. Damit müsste eigentlich die Ethanolersetzung im Eduktgas verhindert werden können und wesentlich weniger Methan im Produktgas erzielbar sein und, so die Vermutung, auch eine wesentlich niedrigere Deaktivierungsrate erreicht werden.

10 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

„Nichts trägt einen Sinn in sich.

Der wirkliche Sinn der Dinge liegt im Gefüge.“

Antoine de Saint Exupéry

In dieser Arbeit wurden die Grundlagen der Ethanolreformierung zur Wasserstoffherstellung für Brennstoffzellen untersucht.

Thermodynamik der Ethanolreformierung:

In der thermodynamischen Untersuchung des Ethanolreformierungsprozesses wurden die Dampfreformierung, Autotherme Reformierung und die partielle Oxidation untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse waren, dass Ethanol thermodynamisch gesehen instabil ist und bereits ab Temperaturen von 100°C zu CH₄ und CO zerfällt. Eine thermodynamische Analyse geht daher zum Teil von einer hohen Methanfraktion im Produktgas aus. Das Methan lässt sich thermodynamisch gesehen erst bei höheren Temperaturen aktivieren und zu Wasserstoff reformieren. Die experimentellen Untersuchungen zeigten jedoch keinen Zerfall von Ethanol und damit ist die thermodynamische Analyse hinsichtlich des Methangehalts nicht sehr aussagekräftig.

Die Dampfreformierung zeigte sich im Vergleich zu den anderen Reformierungsprozessen als vorteilhaft, einerseits hinsichtlich der Wasserstoffausbeute und andererseits hinsichtlich des geringen Kohlenmonoxidgehalts im Reformat.

Die Autotherme Reformierung konnte keine starke Verbesserung hinsichtlich des Kohlenmonoxidgehalts im Reformat bringen, sondern nur hinsichtlich der Kohlenstoffbildungsgrenzen, welche in Richtung geringerer S/E – Verhältnisse verschoben wurden.

Die Partielle Oxidation hat einen wesentlichen Nachteil in dem gleichzeitigen Auftreten von H₂ und CO. Das bedeutet, dass eine hohe Wasserstoffausbeute immer von einer hohen CO-Fraktion im Produktgas begleitet wird. Weitere Nachteile sind die engen Kohlenstoffbildungsgrenzen, welche für einen kohlenstofffreien Betrieb hohe O/E-Verhältnisse und/oder Reformierungstemperaturen zur Folge haben.

Die Einstellung von hohen O/E – Verhältnissen über die Zugabe von Luft bedingt einen starken Anstieg des N₂-Partialdrucks und führt damit zu einer Verdünnung des Reformats.

Ein Vergleich der drei Reformierungsvarianten hinsichtlich Energieeinsatzes pro erzeugten Wasserstoff zeigte für die partielle Oxidation den höchsten Energieverbrauch. Die autotherme Reformierung und Dampfreformierung sind im Energiebedarf sehr ähnlich, jedoch ist autotherme Reformierung infolge der notwendigen Verdampfung von zusätzlichem Ethanol-Wassergemisch für die Oxidation (Autothermer Betrieb) etwas höher im Energiebedarf.

Hinsichtlich Wasserstoffausbeute, CO₂-Gehalt und minimalem Energiebedarf kann man die Verfahren wie folgt ordnen:

Dampfreformierung > Autotherme Reformierung >> Partielle Oxidation

Katalysatoren zur Ethanolreformierung:

Aus der Literaturrecherche bezüglich Katalysatoren zur Ethanolreformierung zeigte sich eine Vielzahl von Möglichkeiten. Allerdings gibt es derzeit noch keinen klaren Trend zu einem bestimmten Katalysatorsystem.

Angesichts dessen wurden Co und Ru als interessante aktive Metalle gewählt und als Trägermaterial CeO₂ favorisiert.

Die Kombinationen wurden in einem ersten Katalysatorscreening mit anderen interessanten Katalysatoren aus der Literatur verglichen:

Der Vergleich von Ru/CeO₂ mit Ru/MgAl₂O₄, welchem sehr geringe Kohlenstoffbildung zugesprochen wurde, zeigte, dass über den Ru/MgAl₂O₄ Katalysator im Wesentlichen die Ethanoldehydratisierung ablief und große Mengen an C₂H₄ gebildet wurden. Im Langzeitversuch bei 500°C deaktivierte der Ru/MgAl₂O₄ Katalysator sehr stark. Dies lag an der starken Kohlenstoffbildung. Weiters konnte auf dem Ru/MgAl₂O₄ eine sehr starke Methanisierung gemessen werden. Der Ru/CeO₂-Katalysator im Vergleich zeigte Ethanoldehydrierung und Acetaldehydreformierung. Im Langzeitversuch bei 500°C kam es zu keiner Deaktivierung und die vollständige Reformierung zu C1-

Kohlenstoffen blieb über die Versuchszeit aufrecht. Der Katalysator zeigte eine ausgezeichnete Wassergas-Shift-Aktivität mit geringer Methanisierung.

Co/CeO₂ und Co/ZnO wurden als Katalysatoren auf Kobaltbasis miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass beide Katalysatoren ähnliche Aktivitäten aufweisen und über die Ethanoldehydrierung arbeiten. Bei rund 500°C konnte auf beiden Katalysatoren vollständiger Umsatz erzielt werden. Im Langzeitversuch brach der Umsatz am Co/ZnO Katalysator auf rund 50% zusammen. Der Co/CeO₂ Katalysator zeigte stabilen Betrieb. Die temperaturprogrammierte Oxidation nach dem Versuch zeigte stärkere Kohlenstoffbildung für den Co/ZnO Katalysator. Beide Kobaltkatalysatoren zeigten eine sehr gute Wassergas-Shift-Aktivität ohne Methanisierung. Der Co/ZnO Katalysator neigte zum Verdampfen des reduzierten ZnO-Trägermaterials.

In weiterer Folge wurde der Einfluss der Katalysatorherstellung auf die Kohlenstoffbildung auf Co/CeO₂ Katalysatoren untersucht. Die unterschiedlichen Herstellungsmethoden, Imprägnation IWI, Kofällung CPR und Solution-Combustion-Synthese SCS, ermöglichten eine Variation der Morphologie des CeO₂ Trägermaterials und der Verteilung der Co-Kristallite.

Alle Herstellungsmethoden zeigten ähnliche Produktzusammensetzungen, wobei an den Katalysatoren SCS und IWI mit geringerer Aktivität Nebenprodukte, wie C₂H₄ und Aceton im mittleren Temperaturbereich von 400-500°C detektiert wurden. Der CPR-Katalysator zeigte im direkten Vergleich einen wesentlich höheren Umsatz und Wasserstoffausbeute, als die beiden anderen Katalysatoren. Alle Katalysatoren weisen eine sehr gute Wassergas-Shift-Aktivität auf.

In Langzeitversuchen wurden die Deaktivierung und die Kohlenstoffbildung untersucht. Der CPR-Katalysator hatte die besten Eigenschaften mit gleich bleibendem Umsatz und Selektivitäten über 13h. Die beiden anderen Katalysatoren zeigten im Niedertemperaturbereich von 400°C und 500°C eine Deaktivierung. Die Kohlenstoffbildungsrate hatte auf allen Katalysatoren ein Maximum im Bereich um die

500°C Reaktionstemperatur. Die Kohlenstoffbildungsrate war am SCS Katalysator am größten. Der IWI hatte ähnliche Kohlenstoffmengen nur am CPR war die Kohlenstoffablagerung um das fünffache kleiner. Die Rasterelektronmikroskopische Untersuchung zeigte Kohlenstofffilamente auf beinahe allen Katalysatoren und Reaktionstemperaturen. Eine Raman-Analyse zeigte eine niedrige Graphitisierung der Kohlenstoffablagerungen. Die Kohlenstoffablagerungen konnten durch CO₂ oxidiert werden und es konnte die Aktivität des Katalysators wieder hergestellt werden.

In Weiterer Folge wurde die Kohlenstoffbildung auf 10%Co/CeO₂, 10%Ru/CeO₂, 5%Co/5%Ru/CeO₂ verglichen und der Einfluss der Zugabe von kleinen Mengen an Ru und Pt zu einem 10%Co/CeO₂-Katalysator auf die Kohlenstoffbildungsrate untersucht.

Die Zugabe kleiner Mengen an Edelmetallen hat eine sehr starke Auswirkung auf die Kohlenstoffbildung. Es zeigte sich, dass die Zugabe von 0,5w% Platin zu einem 10%Co/CeO₂ Katalysator die Kohlenstoffablagerung im kritischen Temperaturbereich von 500°C beinahe um die Hälfte reduzieren kann. Im Niedertemperaturbereich bei 400°C bewirkte die Zugabe eine wesentliche Reduktion der Kohlenstoffbildung, um beinahe 40-fach weniger Kohlenstoff als im Falle des 10%Co/CeO₂. Die Zugabe kleiner Mengen Ruthenium wirkte sich kontraproduktiv auf die Kohlenstoffbildung aus und es kam zu einer wesentlichen Steigerung, um den Faktor 2-5, der Kohlenstoffbildung in allen getesteten Reaktionstemperaturen.

Der 10%Ru/CeO₂ Katalysator hatte im Vergleich zu den Kobaltkatalysatoren eine mit der Reaktionstemperatur linear abnehmende Kohlenstoffbildungsrate. Bei 600°C konnte im Langzeitversuch kein Kohlenstoff festgestellt werden. Die Kohlenstoffbildung ist im Vergleich zu den 10%Co/CeO₂ Katalysator um einen Faktor 50-100 geringer.

Die Zugabe von einer größeren Menge an Ruthenium anstelle von Kobalt, wie im Falle des 5%Ru/5%Co/CeO₂ Katalysator, wirkt sich, im Gegensatz zu kleinen Mengen, sehr positiv auf die Kohlenstoffbildungsrate aus, obgleich der für Kobalt

typische Verlauf mit einem Maximum bei 500°C bestehen bleibt.

Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung:

Der Reaktionsmechanismus scheint ein bifunktionaler Mechanismus zu sein, in dem das aktive Katalysatormaterial und das CeO₂ Trägermaterial beteiligt sind: Ein Schema der Reaktionsabfolge ist wie folgt:

- Das Ethanol-Molekül adsorbiert am Metall-Kristallit
- Das Metall dehydriert das Ethanol-Molekül
- Das Metall vollzieht die C-C-Bindungsspaltung des Ethanols. Dabei entstehen ein CH₃-Fragment und ein CH_xO_y-Fragment.
- Das CH_xO_y-Fragment wird über die Reaktion mit Hydroxylgruppen am CeO₂ zu CO₂ reagiert. Die Absorption und Dissoziation von H₂O erfolgt mit Unterstützung des CeO₂ Trägermaterials.
- Das CH₃-Fragment stellt ein aktiviertes Methanmolekül dar. Die Reaktionsfolge der Methanreformierung über das Metall wird als Reaktion über ein Methylenion CH₂²⁺, zu einem Methinon CH³⁺ hin zu atomarem Kohlenstoff C angenommen.
- Der vermutlich kritische Schritt im Reaktionsmechanismus ist die Oxidation des atomaren Kohlenstoffs mit Sauerstoff aus dem CeO₂ zu Kohlenmonoxid
- Die weitere Reaktionsfolge kann als Wassergas-Shift-Reaktion gesehen werden. Mit Sauerstoff aus dem CeO₂ Trägermaterial wird der elementare C zu CO und CO₂ oxidiert. Dabei wird das CeO₂ partiell reduziert.
- Das partiell reduzierte CeO₂ wird in weiterer Folge durch die Dissoziation von Wasser unter Entstehung von Wasserstoff oxidiert. Damit ist der Reaktionsmechanismus abgeschlossen und das katalytische Material wieder auf seine ursprüngliche Oxidationsstufe gebracht.

Ethanolreformierung in Mikroreaktor:

Die Ethanolreformierung wurde in einem Mikroreaktor der Fa. IMM Mikrotechnik Mainz untersucht. Als Katalysator wurde der bereits in Pulverform untersuchte 10%Ru/CeO₂ Katalysator aufgrund seiner geringen Kohlenstoffbildung und Deaktivierung verwendet.

Der Reaktor wurde hinsichtlich Isothermie und Verweilzeitverhalten untersucht. Er zeigte eine Pfropfenströmung und nach einiger Modifikation auch eine relativ hohe Isothermie in den katalytischen Mikrostrukturen. Der Aufbau des Mikroreaktors ist jedoch hinsichtlich des relativ großen Einlaufbereichs ungünstig, da die Edukte wesentlich länger im Einlauf bei Reaktionstemperatur verweilen als in der eigentlichen Mikrostruktur und damit Reaktionen bereits im Einlauf stattfinden.

Zur Beschichtung der Mikrostrukturen mit Katalysator wurden drei Beschichtungsvarianten überprüft und eine Washcoating-Beschichtung mit 5µm CeO₂ Pulver ergab eine sehr gleichmäßige und gut haftende Schicht. Das Ruthenium musste über ein Ruthenium-Nitrosyl-Nitrat-Salz anstelle des RuCl₃-Salz, welches für die Pulverkatalysatoren verwendet wurde, imprägniert werden, da das Chlorid zur Zerstörung der Beschichtung führte.

Die Versuche mit dem 10%Ru/CeO₂ – Schichtkatalysator zeigten im Vergleich zum 10%Ru/CeO₂-Pulverkatalysator eine sehr schnelle Deaktivierung, auch bei sehr hohen Temperaturen von 650°C. Die Deaktivierung wird einer Kohlenstoffbildung am Ru zugeschrieben, welche den Kontakt mit dem CeO₂-Katalysator verhindert und damit den Sauerstofftransport für die Oxidation von atomarem C und der Wassergas-Shift-Reaktion unterbricht. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur kommt es zu einer schlagartigen Reaktivierung, da höhere Temperaturen den Sauerstofftransfer im CeO₂ aktivieren und damit die Kohlenstoffablagerungen oxidiert werden können.

Die wesentlich schnellere Deaktivierung des Schichtkatalysators im Vergleich zum Pulverkatalysator kann in der unterschiedlichen Herstellung und/oder infolge der unterschiedlichen Eduktzusammensetzung durch die Ethanolzersetzung im Einlauf zur Mikrostruktur liegen.

Die Verweilzeituntersuchungen zeigten, dass die Ethanolreformierungsreaktion eine sehr schnelle Reaktion ist, denn auch bei nur ~10ms Verweilzeit in der Mikrostruktur konnte der Ethanol beinahe vollständig umgesetzt werden. Die Wassergas-Shift-Reaktion scheint langsamer zu sein, da bei der

Verweilzeitreduktion konnte das Gleichgewicht nicht mehr erreicht werden konnte.

Schlussfolgerungen:

Die Arbeit konnte einen guten Überblick der Grundlagen der Ethanolreformierung zur Wasserstofferzeugung schaffen, welche als Basis für weitere Untersuchungen bezüglich der Entwicklung und des Baus eines Ethanolreformers nützlich sind.

Die wesentlichen Ergebnisse sind, dass:

- die Ethanolreformierung eine gute Option zur Herstellung von Wasserstoff für Brennstoffzellen darstellt
- die Dampfreformierung hinsichtlich Wasserstoffmenge pro Ethanoleinsatz zu bevorzugen ist
- die untersuchten Katalysatoren auf Basis von Co/CeO₂ und Ru/CeO₂ hohe Aktivität zur Ethanolreformierung auch bei niedrigen Temperaturen von 400°C aufweisen und Wasserstoffausbeuten bis zu 85% gemessen werden konnten.
- der Reaktionsmechanismus auf den untersuchten Katalysatoren über die Ethanoldehydrierung und Acetaldehydreformierung abläuft und folglich geringe CH₄- und hohe CO₂-Gehalte erzielbar sind
- die Minimierung Kohlenstoffbildung eine wesentliche Herausforderung darstellt. Die Minimierung wird im Wesentlichen durch eine Steigerung des Sauerstofftransfermechanismus des CeO₂ erreicht werden können.
- der Mikroreaktionstechnik ein wesentliches Potential zur Prozessintensivierung der Reformierreaktoren zugesprochen wird und im Vergleich zu anderen Technologien die höchsten Energiedichten schafft.
- die Beschichtung von Mikrostrukturen ein wichtiges Thema im Bau von Mikroreformern ist und die Technologien diesbezüglich noch verbessert werden müssen.
- die Kopplung von Reformierreaktor und Anodenabgasbrenner auf Basis von

Mikroreaktionstechnik hinsichtlich der Reaktionskinetik der Ethanolreformierung sinnvoll erscheint. Die Reformierungsreaktion ist eine sehr schnelle Reaktion und ist, im Vergleich zur Wassergas-Shift-Reaktion, im vordersten Teil des Reformers abgeschlossen. Die weitere Reaktorlänge steht somit der Wassergas-Shift-Reaktion zur Verfügung.

Weiterführende Arbeiten zum Thema Ethanolreformierung zur Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen sollten daher in zwei Richtungen verfolgt werden:

- Katalysatorentwicklung:
Optimierung der Katalysatoren hinsichtlich der Kohlenstoffbildungsrate und Langzeitaktivität bei niedrigen Temperaturen
- Reaktionstechnik:
Thermische Kopplung der Dampfreformierung von Ethanol und der Anodenabgasverbrennung auf Basis von mikrostrukturierten Reaktoren. Die hohe Wassergas-Shift-Aktivität der Ethanolreformierungskatalysatoren ermöglicht wahrscheinlich bei guter Auslegung der Kopplung den Hochtemperaturshiftreaktor einzusparen.

11 ANHANG

11.1 Abkürzungsverzeichnis

BTL	...	Biomass-To-Liquid, Herstellung von Synthesegas CO, H ₂ aus Biomasse und danach Fischer-Tropsch-Reaktion zur Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas
DEFC	...	Direct Ethanol Fuel Cell
DMFC	...	Direct Methanol Fuel Cell
FID	...	Flammenionisationsdetektor
GC	...	Gaschromatograph
GTL	...	Gas-To-Liquid, Herstellung von Synthesegas CO, H ₂ aus Erdgas und danach Fischer-Tropsch-Reaktion zur Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas
HPLC	...	High Pressure Liquid Chromatographie Hochdruckflüssigphasenchromatographie
H _u	...	unterer Heizwert [kJ/kg]; Heizwert unter der Annahme, dass das entstehende Reaktionswasser nicht auskondensiert wird
METH	...	Methanisierungsreaktion
MS	...	Massenspektrometer
O/E	...	Sauerstoff zu Ethanol Verhältnis
PID-Regler	...	Proportional-, Integral- und Differentialregler
PEMFC	...	Polymer Elektrolyte Fuel Cell
QMS	...	Quadrupolmassenspektrometer
REM	...	Rasterelektronenmikroskopie
SA	...	Surface Area – spezifische Oberfläche [m ² /g]
SEF	...	Surface-Enhancement-Factor – Oberflächensteigerungsfaktor infolge einer Beschichtung von Mikroreaktoroberflächen
S/E	...	Dampf zu Ethanol Verhältnis
SEV	...	Sekundärelektronenvervielfacher
SOFC	...	Solid Oxid Fuel Cell
TGA	...	Thermogravimetrische Analyse
TPO	...	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	...	Temperaturprogrammierte Reduktion
WLD	...	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WGS	...	Wassergas-Shift-Reaktion
XRD	...	X-Ray Diffraction Röntgendiffraktometrie

11.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweiter Energieverbrauch 1980-2030 (verkaufte Energieeinheiten)	1
Abbildung 2: Verkehrschaos: Der Gebrauch an Fahrzeugen in China und anderen Entwicklungsländern wird sich in den nächsten Jahrzehnten stark steigern. Ort: Shanghai, China	1
Abbildung 3: Temperaturprofil und Gaskonzentrationen in der Erdatmosphäre während der letzten 400.000 Jahre vor anthropogenen Einflüssen, gemessen an Antarktis-Eisbohrkernen der Vostok-Station (nach J.R. Petit et al.). Aktuelle Werte – Stand 2009 – liegen bei 1810 ppbv für Methan und bei 385 ppmv für Kohlendioxid	1
Abbildung 4: Wasserstoff: Primäre Energiequellen, Energiewandler und Anwendungen (Größe der Sektoren steht in keiner Verbindung mit aktuellen oder zukünftigen Marktanteilen).....	2
Abbildung 5: Kosten und klimarelevante Emissionen (Produktionprozess und Verbrauch) von erneuerbaren und fossilen Treibstoffen. Die Linien skizzieren die Kosten zu Vermeidung von CO ₂ auf Basis 100, 300 und 500 €/tCO ₂ -Äquivalente. Die Primärenergiequellen sind in Klammer aufgelistet: PV - Photovoltaik; MeOH – aus Erdgas (NG ... Erdgas), aus Holz, und CO ₂ aus Kraftwerksabgasen und H ₂ aus Elektrolyse; GH ₂ – gasförmiger Wasserstoff bei 250 bar; LH ₂ – flüssiger Wasserstoff; CNG – komprimiertes Erdgas (250 bar); SNG – substituiertes Erdgas (250 bar). Preise ohne Steuer, ausgenommen Benzin/Diesel mit und ohne Steuern in US und EU. Referenzpreis Rohöl: 70 US\$/barrel. Treibstoffproduktionskosten von Biomasse sind entsprechend europäischer Bedingungen gerechnet. Ethanolkosten sind auch für Brasilien gegeben (BR) [].....	3
Abbildung 6: Volumen (Tank + Treibstoff) und Gewicht (Tank + Treibstoff) verschiedener Treibstoffe basierend auf dem Energieäquivalent von 50 Liter Benzin	4
Abbildung 7: Vergleich der idealen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle mit einem Carnotprozess (T _k = 100°C).....	7
Abbildung 8: Wirkungsgrade und Leistungsbereich verschiedener Brennstoffzellen verglichen mit herkömmlichen Systemen	8
Abbildung 9: Komponenten und Reaktionsablauf in einer PEM-Brennstoffzelle	9
Abbildung 10: Technisch realisierte Wasserstoffspeichertechnologien und Entwicklungsziele des US-Department of Energy [30] (Complex hydride: thermische Wasserstofffreisetzung, Chemical hydride: Wasserstofffreisetzung durch Reaktion mit Wasser; Kosten ohne Regeneration)	10
Abbildung 11: Aufbau eines Brennstoffzellensystems für Kohlenwasserstoffe	11
Abbildung 12: Generalisierter Aufbau eines Gaserzeugersystems für Kohlenwasserstoffe.....	12
Abbildung 13: CO-Umsatz in zweistufigem Shift-Reaktor	15
Abbildung 14: NEDC Fahrzyklus	17
Abbildung 15: Vergleich der Energielevel für die Verbrennung von Ethanol mit der Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff und Umsatz in einer Brennstoffzelle.....	18
Abbildung 16: Standard-Methandampfreformer in der chemischen Industrie	19
Abbildung 17: Radiales Temperaturprofil in einem Methandampfreformierungsrohr aus Messungen von Rostrup [].....	19
Abbildung 18: Methan-Brenngaserzeugungssystem (30000Nm ³ /d)	20
Abbildung 19: Heat-Exchange-Reformer	21
Abbildung 20: FLOX-Reformer	22
Abbildung 21: Plattenartiger Reformer von IHI (Y... Temperaturverlauf im Reformierungskanal, X... Temperatur im Verbrennungskanal bei verteilter Sauerstoffzufuhr, Z ... Verbrennungstemperaturverlauf ohne verteilte Sauerstoffzufuhr)	22
Abbildung 22: Vergleich des Wärmeübergangs in einer Schüttschicht und einer Wandbeschichtung, a.) exo- und endotherme Reaktion in Schüttschicht, b.) exotherme Reaktion auf Wandschicht, c.) exo- und endotherme Reaktion auf Wandsschicht.....	23
Abbildung 23: Wandbeschichteter Plattenreformer Kolios et al	24
Abbildung 24: Aufbau des mikrostrukturierten Reformers von Velocys	24

Abbildung 25: Mikroreformer von Velocys mit 28 kW H ₂	25
Abbildung 26: Multiple-Adiabate-Betten-Reaktor der Fa. Heatric	25
Abbildung 27: 5kW-Mikroreformer für Methan auf Basis des Multiple-Adiabate-Betten-Reaktor	26
Abbildung 28: Charakteristische Längen in der Verfahrenstechnik und Mikroreaktionstechnik	27
Abbildung 29: Konstruktionsprinzip von Mikroreaktoren	28
Abbildung 30: Vergleich des interpartikulären und intrapartikulären Diffusionsweg in konventionellen Reaktoren und Mikroreaktoren	30
Abbildung 31: Arten der Katalysatorstrukturierung in Mikroreaktoren	30
Abbildung 32: Externes und internes Numbering Up von Mikroreaktoren	30
Abbildung 33: Einfluß des Katalysator K auf die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger	31
Abbildung 34: Teilschritte in der heterogenen Katalyse an porösen Feststoffen.....	32
Abbildung 35: Arrhenius-Diagramm – Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion	33
Abbildung 36: Konzentrationsverlauf bei unterschiedlichen Limitierungen der heterogenen katalytischen Reaktion.....	34
Abbildung 37: Schema und Reaktionsrate der Langmuir-Hinshelwood Reaktion	34
Abbildung 38: Schema und Reaktionsrate der Eley-Rideal Reaktion	34
Abbildung 39: Schema des Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung	36
Abbildung 40: Bindungsenergien des Ethanol-Molekül	38
Abbildung 41: Reaktionsmechnismus der Ethanolreformierung über Edelmetalle	43
Abbildung 42: Bildung, Umwandlung und Gasifizierung von Kohlenstoff und Koks auf Metaloberflächen.....	45
Abbildung 43: Kohlenstoffabscheidung und –gasifizierung von Kohlenstofffilamenten und –fasern	46
Abbildung 44: Bildungsraten und Hydrierungsraten von C _α und C _β vs. reziproker Temperatur	47
Abbildung 45: Schema der Vorgangsweise für die Imprägnationsmethode. Lösung wird tropfenweise auf das rotierte Trägermaterial aufgebracht	48
Abbildung 46: Vereinfachtes Schema der Bildung eines Feststoffprodukts aus einer Lösung	49
Abbildung 47: Schema der Herstellung eines Ni/Al ₂ O ₃ -Katalysator auf Basis von Kofällung	49
Abbildung 48: Festentstehung bei der Solution-Combustion-Synthese	50
Abbildung 49: Abhängigkeit der Flammentemperatur vom Treibstoff-Oxidationsmittelen Verhältnis	51
Abbildung 50: Betriebsparameterraum eines Reformers	52
Abbildung 51: Konzentration der häufigsten Produktspezies neben den Produkten des Basisset für die Berechnungsfälle 1-8 in Abhängigkeit der Temperatur für ein Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von 6.00 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von 0.00 bei Atmosphärendruck.....	55
Abbildung 52: Thermodynamische vorhergesagte Kohlenstoffbildung für verschiedene S/E-Verhältnisse (mol H ₂ O/mol EtOH) im Dampfreformierungsbetrieb (Sauerstoff-zu-EtOH Verhältnis O/E = 0.0)	56
Abbildung 53: Kohlenstoffbildungsgrenze für die Ethanol Dampfreformierung, Partielle Oxidation und Autotherme Reformierung als Funktion des Dampf-zu-Ethanol S/E (mol H ₂ O/mol EtOH) und Sauerstoff zu Ethanol Verhältnisses O/E (mol O ₂ /mol EtOH)	56
Abbildung 54: Produktzusammensetzung des Reformats in Molenanteilen auf trockener Basis für die Dampfreformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 3 und 6, Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis O/E = 0 und atmosphärischen Druck.	57
Abbildung 55: Diagramme der Molenbrüche der Reformierungsprodukte im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener Basis für die Dampfreformierung mit Dampf-zu-Ethanol- Verhältnis von S/E = 0.0–10.0 und Sauerstoff–zu-Ethanol Verhältnis O/E = 0.0 bei Atmosphärendruck	57
Abbildung 56: Wasserstoffausbeute und Kohlenstoffbildung [molC/molEtOH _{Feed}] für die Dampfreformierung mit S/E = 0.0–10.0 und O/E = 0.0.....	58

Abbildung 57: Stickstoff-Verdünnung des Reformats im Falle der partiellen Oxidation. N ₂ -Gehalt (trocken) für verschiedene Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisse O/E = 0.00-0.25 und einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 0.00.....	59
Abbildung 58: Wasserstoff und Kohlenmonoxid-Molenanteile im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener, stickstofffreier Basis, Wasserstoffausbeute [molH ₂ /molEtOH _{Feed}] und Kohlenstoffbildung [molC/molEtOH _{Feed}] für reine partielle Oxidation mit Dampf-zu-Ethanol-Verhältnis S/E = 0.0.....	60
Abbildung 59: Wasserstoffmolebruch im Reformat im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener, stickstofffreier Basis für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 0.0–10.0 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von O/E = 0.00, 0.25, 0.50 und 0.75 (a–d).....	61
Abbildung 60: Einfluss des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses auf die H ₂ -Konzentration im autothermen Betrieb, bei T=500°C.....	62
Abbildung 61: Einfluss des Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnisses auf das H ₂ /CO-Verhältnis im autothermen Betrieb bei T=500°C.....	62
Abbildung 62: Kohlenmonoxid-Molenbruch im Reformat im thermodynamischen Gleichgewicht auf trockener, stickstofffreier Basis für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 0.0–10.0 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von O/E = 0.00, 0.25, 0.50 und 0.75 (a–d).....	63
Abbildung 63: Kohlenstoffbildung [molC/molEtOH _{Feed}] im thermodynamischen Gleichgewicht für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 0.0–10.0 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von O/E = 0.00, 0.25, 0.50 und 0.75 (a–d).....	63
Abbildung 64: Wasserstoffausbeute [molH ₂ /molEtOH _{Feed}] im thermodynamischen Gleichgewicht für die autotherme Reformierung mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von S/E = 0.0–10.0 und Sauerstoff-zu-Ethanol Verhältnis von O/E = 0.00, 0.25, 0.50 und 0.75 (a–d).....	64
Abbildung 65: Energiebilanz Reformier.....	65
Abbildung 66: Energiebedarf für Verdampfung, Überhitzung, Reformierung und Kühlung für Dampfreformierung SR (S/E = 4) und autotherme Reformierung ATR (S/E = 4, O/E = 0,25).....	66
Abbildung 67: a.) Gesamte Prozessenergie um ein Mol Wasserstoff im Reformierproduktgas zu erzeugen; b.) Gesamtenergiebedarf (Gesamte Prozessenergie + unterer Heizwert des benötigten Ethanol) um ein Mol Wasserstoff zu produzieren. POX...Partielle Oxidation, SR...Dampfreformierung, ATR...Autotherme Reformierung. Die Prozessenergie setzt sich aus der Summe für Verdampfung, Überhitzung, Reformierung und Kühlung zusammen.....	66
Abbildung 68: Piping & Instrumentation Fließbild der verwendeten Versuchsanlage.....	68
Abbildung 69: Teststand für Katalysator und Mikroreaktoruntersuchungen.....	69
Abbildung 70: Peltier-Kühler (1), kapazitiver Füllstandssensor (2) und Flüssigkeitsregelventil (3).....	71
Abbildung 71: Verdampferkonfiguration im Originalzustand.....	71
Abbildung 72: Verlauf der Ionenströme für Wasserdampf (m/z=18) und Wasserstoff (m/z=2) in der Verdampferkonfiguration im Originalzustand.....	71
Abbildung 73: Verlauf der Ionenströme für Wasserdampf (m/z=18) und Wasserstoff (m/z=2) in der Verdampferkonfiguration nach der Modifikation.....	72
Abbildung 74: Edelstahlreaktor von Autoclave Engineering Inc.....	72
Abbildung 75: Dichtungsverbindung der Autoclave-Engineers Hochdruckverbindung.....	72
Abbildung 76: Koksbildung bei Leerrohrversuch mit Inconel-Thermoelement.....	73
Abbildung 77: Durch Koksbildung verstopfte poröse Platte (Weiße Fasern stammen von dem Quarzwollebett, auf welchem der Katalysator lagerte).....	73
Abbildung 78: Quarzglasreaktoraufbau und Aufnahme im metallenen Reaktorendstück.....	74
Abbildung 79: Bilanzraum des Ethanolreformierungsprozesses.....	75
Abbildung 80: Analytikschema 2.....	76

Abbildung 81: Prinzip eines Gaschromatographens: (1)... Trägergasversorgung, (2) ... Injektor zur Aufgabe der Probe, (3) ... Trennsäule im GC-Ofen, (4) ... Detektor (hier ein Flammenionisationsdetektor mit Brenngases H ₂ und Luft), (5) ... Signalauswertung.....	77
Abbildung 82: Gemischtrennung in der Gaschromatographie.....	77
Abbildung 83: van Deemter Diagramm für unterschiedliche Trägergase.....	77
Abbildung 84: Abhängigkeit des WLD-Signals vom Wasserstoff-Helium Verhältnis	78
Abbildung 85: Massespektrum des Argon-Trägergasstroms.....	79
Abbildung 86: Anzahl der erzeugten Ionen als Funktion der Elektronenenergie der Ionenquelle	80
Abbildung 87: Fragmentierungsmuster, Bruchstückionen von CO ₂ bei 70eV Ionisierungsenergie	80
Abbildung 88: Quadrupol-Massenspektrometer.....	80
Abbildung 89: Turbomolekularpumpe (Quelle: Wikipedia)	81
Abbildung 90: Einstufendruckreduktionssystem mit Kapillareinlass.....	82
Abbildung 91: Differentiell gepumptes zweistufiges Einlasssystem	82
Abbildung 92: Allgemeine Drift der Ionenströme für EtOH und Argon und die Verwendung von Argon als externer Standard für die EtOH-Messung(Argon wurde als $I_{Ar}(t)/I_{Ar}(t_0)*0.8$ zu besseren Übersichtlichkeit dargestellt.).....	84
Abbildung 93: Fragmentbelegung einzelner Massen/Ladungszahlen in der Ethanolreformierung.....	85
Abbildung 94: Konzentrationsbereich, in dem Quantifizierung mittels Massenspektrometrie möglich ist.....	86
Abbildung 95: Kalibrierkurve für die Schlüsselkomponente Ethanol	86
Abbildung 96: TPO-Spektrum einer Probe mit zuviel Kohlenstoff ($m_{Kat} = 200\text{mg}$, $V_{Ar} = 180\text{ ml/min}$, $V_{O_2} = 20\text{ ml/min}$, $\beta=15\text{ K/min}$).....	89
Abbildung 97: Geplanter Versuchsablauf.....	89
Abbildung 98: prinzipiellen Aufbau eines thermogravimetrischen Messsystems	89
Abbildung 99: Ergebnis einer thermogravimetrischen Messung bestehend aus der TG-Kurve und deren erster Ableitung (DTG)	89
Abbildung 100: Schema der differentiellen Thermoanalyse.....	90
Abbildung 101: IUPAC Klassifikation von Gasisothermen	90
Abbildung 102: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskop	91
Abbildung 103: Probensignale bei der Rasterelektronenmikroskopie	92
Abbildung 104: Schematische Aufbau eines Pulverdiffraktometer.....	93
Abbildung 105: Interferenzerscheinungen.....	93
Abbildung 106: Schematische Darstellung der Beugung	93
Abbildung 107: Schema zur Beugungsgeometrie	94
Abbildung 108: Pulverdiffraktogramm für NiO	94
Abbildung 109: Erläuterung der Halbwertsbreite.....	95
Abbildung 110: Erregung der Moleküle durch Photonen.....	95
Abbildung 111: Raman-Spektrum von Schwefel.....	96
Abbildung 112: Transportphänomene in einem katalytischen Festbettreaktor auf verschiedenen Ebenen	98
Abbildung 113: Externe Stofftransportlimitierung Ethanol-Reformierung ($S/E = 0,6$; $W/F = 2\text{ gh/NmL}$).....	99
Abbildung 114: Interne Stofftransportlimitierung Ethanol-Reformierung ($S/E = 0,6$; $W/F = 2\text{ gh/NmL}$).....	100
Abbildung 115: Umsatz und Wasserstoffausbeute im Leerrohrversuch ($S/E = 0,6$; $F_{EtOH} = 600\text{ NmL/h}$).....	100
Abbildung 116: Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkt im Produktgas des Leerrohrversuchs ($S/E = 0,6$; $F_{EtOH} = 600\text{ NmL/h}$).....	100
Abbildung 117: Struktur eines Hydrotalcits	101
Abbildung 118: Ethanolumsatz der auf den Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: $S/E = 6$, $WHSV = 3000\text{ ml}_{EtOH}/\text{g}_{Kat}\cdot\text{h}$ und atmosphärischer Druck	102

Abbildung 119 Wasserstoffausbeute der Ethanolreformierung auf den Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	102
Abbildung 120 Wasserumsatz der Ethanolreformierung auf den Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	102
Abbildung 121 a-d: Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte der Dampfreformierung von Ethanol auf den verschiedenen Trägermaterialien, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	103
Abbildung 122: XRD-Spektrum des Vorläufers und der klziniert Pulver: H...Hydrotalcit [Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ *4H ₂ O], D... Ammoniumdawsonit [NH ₄ Al(OH) ₂ CO ₃ *H ₂ O], P... Periklase (MgO) und S... Spinell (MgAl ₂ O ₄) nach Li et al. [196].	106
Abbildung 123: TG/DTA - Verläufe des getrockneten MgAl ₂ O ₄ Vorläufer-Pulver	106
Abbildung 124: Röntgenbeugungsspektren von 10%Ru/CeO ₂ und 10%Ru/MgAl ₂ O ₄ -Katalysatoren	106
Abbildung 125: REM-Bilder und EDX-Analyse des Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄ Katalysators	107
Abbildung 126: H ₂ -TPR-Profile des Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄ Katalysators	108
Abbildung 127: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	108
Abbildung 128: Wasserstoffausbeute über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	109
Abbildung 129: Wasserstoffumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 mlEtOH/g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	109
Abbildung 130 Produktselektivität des Ru/CeO ₂ Katalysators über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	109
Abbildung 131: Produktselektivität des Ru/MgAl ₂ O ₄ Katalysators über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	110
Abbildung 132: TPO-Profile des Ru/CeO ₂ und des Ru/MgAl ₂ O ₄ Katalysator (F = 200ml/min, x _{O2} = 10vol% in Argon)...	110
Abbildung 133 a-b: Produktzusammensetzung der Wassergas-Shift-Reaktion über Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄ . Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H ₂ and 70vol% H ₂ O, N ₂ -Verdünnung (Gasmischung / N ₂) = 2, N ₂ -Fluss = 75Nml/min	110
Abbildung 134 Wassergas-Shift-Umsatz und CH ₄ -Ausbeute über Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄ . Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H ₂ and 70vol% H ₂ O, N ₂ -Verdünnung (Gasmischung / N ₂) = 2, N ₂ -Fluss = 75Nml/min.....	111
Abbildung 135: Ethylenreformierung über Ru/CeO ₂ und Ru/MgAl ₂ O ₄ . Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, Gasmischung (20 vol% C ₂ H ₄ , 80 vol% H ₂ O), N ₂ -Verdünnugn (Gasmischung / N ₂) = 1, N ₂ -Fluss = 60 Nml/min	112
Abbildung 136 a-b: Ethanolumsatz, Wasserstoffaubeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb, Ru/CeO ₂ , Reaktionstemperatur T=500°C. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h	112
Abbildung 137 a-b: Ethanolumsatz, Wasserstoffaubeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb, Ru/MgAl ₂ O ₄ , Reaktionstemperatur T=500°C. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h	112
Abbildung 138: H ₂ -TPR-Profile des Co/CeO ₂ und Co/ZnO	114
Abbildung 139: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur auf Co/CeO ₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 Nml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	115
Abbildung 140: H ₂ -Ausbeute über die Reaktionstemperatur der Ethanolreformierung auf Co/CeO ₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 Nml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	115
Abbildung 141: Produktzusammensetzung über die Reaktionstemperatur der Ethanolreformierung auf Co/CeO ₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 NmlEtOH/g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	115
Abbildung 142: TPO-Profile des Co/CeO ₂ und des Co/ZnO Katalysator (F = 200ml/min, x _{O2} = 10vol% in Argon)	116

Abbildung 143: Produktzusammensetzung der Wassergas-Shift-Reaktion über Co/CeO ₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H ₂ and 70vol% H ₂ O, N ₂ -Verdünnung (Gasmischung / N ₂) = 2, N ₂ -Fluss = 75Nml/min	116
Abbildung 144: Wassergas-Shift-Umsatz und CH ₄ -Ausbeute über Co/CeO ₂ und Co/ZnO. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H ₂ and 70vol% H ₂ O, N ₂ -Verdünnung (Gasmischung / N ₂) = 2, N ₂ -Fluss = 75Nml/min.....	116
Abbildung 145: Ethylenreformierung über Co/CeO ₂ und Co/ZnO, Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, Gasmischung (20 vol% C ₂ H ₄ , 80 vol% H ₂ O), N ₂ -Verdünnung (Gasmischung / N ₂) = 1, N ₂ -Fluss = 60 Nml/min	117
Abbildung 146 a-c: Ethanolumsatz, Wasserstoffausbeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb b) Hauptprodukte c) Nebenprodukte, Co/CeO ₂ , Reaktionstemperatur T=500°C. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 mlEtOH/g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	118
Abbildung 147 a-c: Ethanolumsatz, Wasserstoffausbeute und Produktzusammensetzung (trocken) bei Langzeitbetrieb b) Hauptprodukte c) Nebenprodukte, Co/ZnO, Reaktionstemperatur T=500°C. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 mlEtOH/g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	118
Abbildung 148: Massenänderung von ZnO bei Reduktion mit Wasserstoff (10K/min) und Oxidation bei 800°C mit Wasserdampf, aus Thaler	119
Abbildung 149: Vergleich des Ethanolumsatzes und der Wasserstoffausbeute auf 10%Ru/CeO ₂ und 10%Co/CeO ₂	120
Abbildung 150: Vergleich des Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte auf 10%Ru/CeO ₂ und 10%Co/CeO ₂	120
Abbildung 151: Röntgenbeugungsspektren von reinem CeO ₂ und nach verschiedenen Methoden hergestellten Co/CeO ₂ Katalysatoren.	122
Abbildung 152: REM-Aufnahmen der frischen Co/CeO ₂ -Katalysatoren(A) – IWI, (B) – CPR, (C) – SCS	123
Abbildung 153: H ₂ -TPR von (A) CeO ₂ , (B) Co/CeO ₂ -CPR, (C) Co/CeO ₂ -IWI, (D) Co/CeO ₂ -SCS.....	124
Abbildung 154: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 mlEtOH/g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	125
Abbildung 155 a-c: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über nach verschiedenen Methoden hergestellte Co/CeO ₂ Katalysatoren, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	126
Abbildung 156: H ₂ -Ausbeute über die Reaktionstemperatur, Reaktionsbedingungen: Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	126
Abbildung 157: Vergleich der Aktivität und Selektivität der Ethanolampfreformierung nach verschiedenen Methoden hergestellten Co/CeO ₂ Katalysatoren (IWI ... Imprägnationsmethode; CPR ... Kofällungsmethode; SCS ... Solution Combustion Methode). Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 mlEtOH/g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	127
Abbildung 158: Einfluss der Verweilzeit auf die Aktivität und Selektivität des Co/CeO ₂ -CPR Katalysators, S/E = 6, T = 500°C	128
Abbildung 159: CO-Umsatz der Wassergas-Shift-Reaktion über verschiedene Co/CeO ₂ . Katalysatoren Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, 10vol% CO, 20vol% H ₂ and 70vol% H ₂ O, N ₂ -Verdünnung (Gasmischung / N ₂) = 2, N ₂ -Fluss = 75Nml/min	128
Abbildung 160: Ethylenumsatz auf Co/CeO ₂ Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 200mg Katalysator, Gasmischung (20 vol% C ₂ H ₄ , 80 vol% H ₂ O), N ₂ -Verdünnung (Gasmischung / N ₂) = 1, N ₂ -Strömung = 60 Nml/min	129
Abbildung 161: Katalytische Stabilität (EtOH-Umsatz) über 13h Versuchsdauer. Reaktionsbedingungen: S/E=6, 200 mg Katalysator, WHSV = 3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h	129
Abbildung 162: Ausdehnung des Co/CeO ₂ -CPR-Katalysators infolge Kohlenstoffbildung.....	130
Abbildung 163: Kohlenstoffablagerung auf verschiedenen Co/CeO ₂ Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	130
Abbildung 164: REM-Aufnahmen der verschiedenen Co/CeO ₂ -Katalysatoren: (A) frisch, (B) nach Reaktion bei 500°C, (C) nach Reaktion bei 600°C	131

Abbildung 165: Raman-Spektrum der Kohlenstoffablagerungen am Co/CeO ₂ -CPR Katalysators; A ... T = 400°C, B ... T = 500°C, C ... T = 600°C	132
Abbildung 166: I _G /I _D -Verhältnis der Ramananalyse von verschiedenen Co/CeO ₂ Katalysatoren.....	133
Abbildung 167: Temperaturprogrammierte CO ₂ Reaktion zur Kohlenstoffgasifizierung (5%CO ₂ in Ar): Co/CeO ₂ -CPR nach 6h bei T = 600°C und WHSW=12000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h	133
Abbildung 168: Ethanolumsatz und Wasserstoffausbeute vor und nach der Kohlenstoffentfernung am Co/CeO ₂ -CPR Katalysator. Reaktionsbedingungen: T = 600°C und WHSW=12000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	134
Abbildung 169: Mechanismus des Redox-Zyklus von CeO ₂	135
Abbildung 170: H ₂ -Reduktion von CeO ₂ mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche a) 1,5 m ² /g b) 30 m ² /g c) 150 m ² /g	136
Abbildung 171: Ethanolreformierungsmechanismus nach Ozkan et al.	137
Abbildung 172: Reaktionsmechanismus der CH ₃ -Fragment Reformierung.....	138
Abbildung 173: Kohlenstoffbildung.....	138
Abbildung 174: H ₂ -Profile der temperaturprogrammierten Reduktion verschiedener Ethanolreformierungskatalysatoren.	140
Abbildung 175: Ethanolumsatz über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 Nml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	141
Abbildung 176: Wasserstoffausbeute über die Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 Nml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	141
Abbildung 177: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10%Ru/CeO ₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	142
Abbildung 178: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10% Co/CeO ₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	142
Abbildung 179: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 5%Ru/5%Co/CeO ₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck	142
Abbildung 180: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	142
Abbildung 181: Produktzusammensetzung der Ethanolreformierung über den 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂ Katalysator, Reaktionsbedingungen: S/E = 6, WHSV =3000 ml _{EtOH} /g _{Kat} h und atmosphärischer Druck.....	142
Abbildung 182 Profile der temperaturprogrammierten Oxidation von Kohlenstoffablagerungen. (F = 200ml/min, x _{O₂} = 10vol% in Argon), 10x ... Signal zehnfach verstärkt	144
Abbildung 183: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	145
Abbildung 184: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	145
Abbildung 185: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	145
Abbildung 186: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	145
Abbildung 187: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	146
Abbildung 188: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	146
Abbildung 189: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	147

Abbildung 190: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	147
Abbildung 191: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	147
Abbildung 192: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	147
Abbildung 193: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	148
Abbildung 194: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	148
Abbildung 195: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	148
Abbildung 196: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	148
Abbildung 197: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	149
Abbildung 198: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	149
Abbildung 199: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	149
Abbildung 200: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 5%Ru/5%Co/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	149
Abbildung 201: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	150
Abbildung 202: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	150
Abbildung 203: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	150
Abbildung 204: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	150
Abbildung 205: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h	150
Abbildung 206: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	150
Abbildung 207: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂ -Katalysator, T=600°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	151
Abbildung 208: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	151
Abbildung 209: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂ -Katalysator, T=500°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	151
Abbildung 210: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	151
Abbildung 211: EtOH-Umsatz und H ₂ -Ausbeute über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	152
Abbildung 212: Produktzusammensetzung über die Reaktionsdauer für 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂ -Katalysator, T=400°C, S/E=6, WHSV = 3000Nml _{EtOH} /g _{Kat} h.....	152

Abbildung 213: Beispiel einer Thermogravimetrischen Analyse zur Bestimmung der auf dem Katalysator befindlichen Kohlenstoffmasse	153
Abbildung 214: Kohlenstoffbildungsrate auf 10%Ru/CeO ₂ und 5%Ru/5%Co/CeO ₂	154
Abbildung 215: REM-Aufnahme des gebrauchten 5%Ru/5%Co/CeO ₂ Katalysators nach Reaktion bei 500°C	154
Abbildung 216: Kohlenstoffbildungsrate auf 10%Co/CeO ₂ und 10%Co/0,5%Ru/CeO ₂ und 10%Co/0,5%Pt/CeO ₂	155
Abbildung 217: Mikroreaktor der Fa. IMM	157
Abbildung 218a-b: Geometrie der verwendeten Mikrostrukturen	158
Abbildung 219: Elektrischer Anschluß zur Steuerung des externen Mikroreaktors (TE...Thermoelement, PID...PID-Regler, SSR...Solid-State-Relais, QR...interner Reaktor, L...Leiter, N ... Nullleiter).....	158
Abbildung 220: Chlorgehalt der verschieden vorbehandelten Mikrostrukturen, Zapf et al.	159
Abbildung 221: Schema des Kratzttsets zur Haftungsmessungen von Beschichtungen	160
Abbildung 222: CeO ₂ -Beschichtung nach der in-situ-Harnstoffsynthese	161
Abbildung 223: CeO ₂ -Beschichtung nach der Sol-Gel-Methode	161
Abbildung 224: Zetapotential von Al ₂ O ₃ und CeO ₂ in Abhängigkeit vom pH-Wert, Pawlak	162
Abbildung 225: Parametervariation zu Auffindung einer Washcoatschicht mit guter Haftung.....	163
Abbildung 226: CeO ₂ -Beschichtung nach Washcoating-Methode nicht optimiert	163
Abbildung 227 CeO ₂ -Beschichtung nach Washcoating-Methode optimiert.....	163
Abbildung 228: Entstehung der fadenartigen Ablösung bei der CeO ₂ -Washcoatingmethode	164
Abbildung 229: Ru/CeO ₂ Beschichtung mit RuCl ₃ -Lösung.....	165
Abbildung 230: Ru/CeO ₂ Beschichtung mit Ru(NO)(NO ₃) ₃ -Lösung.	165
Abbildung 231: Schema des Mikroreaktor mit Anströmung entsprechend dem Hersteller Fa. IMM.....	167
Abbildung 232: Temperaturmessstellen im Mikroreaktor	168
Abbildung 233: Reduktions- und Oxidationseigenschaften der verwendeten Graphitdichtung	168
Abbildung 234: Mikroreaktor bei einer Betriebstemperatur von 700°C.....	168
Abbildung 235: Typen der Strömungsungleichverteilung in Festbetten a) mikroskopische, b) mesoskopische und c) makroskopische Strömungsungleichverteilung	169
Abbildung 236: Verweilzeitverlauf – Antwortfunktion F(t) auf Konzentrationssprung bei t=0.....	170
Abbildung 237: Normierte Verweilzeitwahrscheinlichkeits-funktion der Verweilzeitmessungen.....	170
Abbildung 238: Ethanolumsatz und H ₂ -Ausbeute im Mikroreaktor mit unbeschichteten Edelmikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EiOH} /g _{Kat} h	171
Abbildung 239: Produktzusammensetzung auf trockner Basis der Ethanolreformierung im Mikroreaktor mit unbeschichteten Edelmikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EiOH} /g _{Kat} h	171
Abbildung 240: Wasserumsatz der Ethanolreformierung im Mikroreaktor mit unbeschichteten Edelmikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EiOH} /g _{Kat} h	172
Abbildung 241: Zonen des Mikroreaktors.....	172
Abbildung 242: In-situ Reduktion der 10%Ru/CeO ₂ beschichteten Mikrostrukturen	173
Abbildung 243: Temperaturprogramm zur Bestimmung der Aktivität des 10%Ru/CeO ₂ Schichtkatalysators	173
Abbildung 244: Ethanolumsatz und H ₂ -Ausbeute der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EiOH} /g _{Kat} h	174
Abbildung 245: Produktzusammensetzung auf trockener Basis in Molprozent der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EiOH} /g _{Kat} h	174
Abbildung 246: Nebenprodukte auf trockener Basis in Molprozent der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EiOH} /g _{Kat} h	175
Abbildung 247: Ethanolumsatz und H ₂ -Ausbeute der Ethanolreformierung in Mikrostrukturen für eine verschiedene Anzahl von Temperaturzyklen, GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EiOH} /g _{Kat} h	175
Abbildung 248: CO-Selektivität während den Deaktivierungszyklen	176

Abbildung 249: CH ₄ -Selektivität während den Deaktivierungszyklen	176
Abbildung 250: C ₂ H ₄ -Selektivität während den Deaktivierungszyklen.....	176
Abbildung 251: CO/CO _x – Verhältnis während der Deaktivierungszyklen	176
Abbildung 252: Langzeitverhalten der Ethanolreformierung über mikrostrukturierten 10%Ru/CeO ₂ Beschichtung bei T = 600°C ; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte; GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EtOH} /g _{Kat} h.	177
Abbildung 253: Langzeitverhalten der Ethanolreformierung über mikrostrukturierten 10%Ru/CeO ₂ Beschichtung bei T = 650°C ; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte; GHSV = 15000 1/h, S/E=6, WHSV = 3000ml _{EtOH} /g _{Kat} h.	177
Abbildung 254: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion zum experimentellen WGS-Verhältnis im Langzeitversuch bei 600°C gemessenen Verhältnis	179
Abbildung 255: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion zum experimentellen WGS-Verhältnis im Langzeitversuch bei 650°C gemessenen Verhältnis	179
Abbildung 256: Temperatur- und Feedstromverlauf für den Deaktivierung-Reaktivierungsversuch (F ₀ = 20 Nml _{EtOH} /min, WHSV ₀ =3040Nml _{EtOH} /g _{Kat} h, S/E=6)	180
Abbildung 257: Umsatz und Wasserstoffausbeute für den Deaktivierung-Reaktivierungsversuch	180
Abbildung 258: Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte für den Deaktivierung-Reaktivierungsversuch	180
Abbildung 259: Langzeitverhalten der Ethanolreformierung über mikrostrukturierten 10%Ru/CeO ₂ Beschichtung bei T = 700°C ; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte.	181
Abbildung 260: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion zum experimentell im Langzeitversuch bei 700°C gemessenen Verhältnis	182
Abbildung 261 Deaktivierung und Reaktivierung des mikrostrukturierten 10%Ru/CeO ₂ Beschichtung bei T = 700°C ; a) EtOH-Umsatz und Wasserstoff, b) Selektivität der kohlenstoffhaltigen Produkte.	182
Abbildung 262: Ethanolumsatz und Wasserstoffausbeute bei verschiedenen Verweilzeiten, T = 700°C, S/E=6.....	183
Abbildung 263: Selektivitäten der kohlenstoffhaltigen Produkte bei verschiedenen Verweilzeiten, T = 700°C, S/E=6....	183
Abbildung 264: Reaktionsmechanismus der Ethanolreformierung über Ru/CeO ₂	184
Abbildung 265: Modell der Deaktivierung des 10%Ru/CeO ₂ -Schichtkatalysators.....	185
Abbildung 266: Reaktordeckel und Kohlenstoffdichtung nach Versuch	185
Abbildung 267: Mikroreaktor nach Versuch.....	186
Abbildung 268: Einlassbereich nach Versuch	186
Abbildung 269: Mikrostruktur nach Versuch.....	186

11.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elektrodenreaktionen der Wasserstoffbrennstoffzelle	6
Tabelle 2: Brennstoffzellentypen	7
Tabelle 3: Elektrodenreaktionen der Wasserstoffbrennstoffzelle	9
Tabelle 4: Vor- und Nachteile verschiedener Reformierungsprozesse	14
Tabelle 5: Vergleich des Treibstoffverbrauchs zwischen eines Brennstoffzellenfahrzeugs (BZ-Fahrzeug) und einem herkömmlichen Benzin-Fahrzeug (Benzin-VKM)	17
Tabelle 6: Vergleich der Leistungsdichten verschiedener Reformerbauweisen	26
Tabelle 7: Charakteristische Diffusionszeit in Abhängigkeit vom Diffusionsweg	29
Tabelle 8: Charakteristische Zeitskalen für versch. Prozesse und deren Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser	29
Tabelle 9: Rohstoffpreise für Katalysatormetalle	37
Tabelle 10: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung	44
Tabelle 11: Arten und Reaktivität von Kohlenstoffspezies auf Metallkatalysatoren.....	45
Tabelle 12: Kohlenstoffarten die bei der Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen auf Nickel-Katalysatoren vorkommen	46
Tabelle 13: Einfluss des Glyzin-Nitrat-Verhältnisses auf die Kristallitgröße des CeO ₂ -Pulvers	51
Tabelle 14: Anwendung von Katalysatoren, welche nach der Solution-Combustion-Methode hergestellt wurden	51
Tabelle 15: Erweitertes Produktset zur Bestimmung der thermodynamisch wahrscheinlichen Reaktionsprodukte	54
Tabelle 16: Thermodynamische Berechnungsfälle des erweiterten Produktsets zur Bestimmung der wahrscheinlichen Nebenprodukte mit einem Dampf-zu-Ethanol Verhältnis von 6.00, einem Sauerstoff zu Ethanol Verhältnis von 0.00 und atmosphärischen Druck	54
Tabelle 17: Durchflussbereiche der Gasdosierung	70
Tabelle 18: Zusammensetzung im Versuchsaufbau verwendeter Werkstoffe.....	73
Tabelle 19: Erwartete Komponenten im Ethanolreformierungsprozess	75
Tabelle 20: Gase und Konzentrationsbereich der MikroGC-Kalibrierung.....	78
Tabelle 21: Ionisationsmuster der Elektronenstoßionisation	80
Tabelle 22: Fragmentierungsmuster der in der Ethanol-Reformierung vorkommenden Spezies (stärkstes Fragment entspricht 100%, die anderen Fragmente sind aus das stärkste Fragment bezogen, AcAl...Acetaldehyd, EtOH...Ethanol, AcAc...Essigsäure).....	85
Tabelle 23: Zur Quantifizierung der Flüssigkeiten benutzte Messsignale	86
Tabelle 24: Parameter der TPR-Messungen.....	88
Tabelle 25: Definition von Porenbezeichnungen	90
Tabelle 26: Getestete Katalysatoren und Trägermaterialien	101
Tabelle 27: Gasmischung Ethanolreformierung	102
Tabelle 28: BET-Oberflächen der Co/CeO ₂ Katalysatoren.....	122
Tabelle 29: Zusammenfassung möglicher Reaktionen der Ethanolreformierung über Co/CeO ₂ Katalysatoren.....	125
Tabelle 30: Stabilität des Ethanolumsatzes in der Dampfreformierung bei S/E=6 für die nach unterschiedlichen Methoden hergestellten Co/CeO ₂ -Katalysatoren	129
Tabelle 31: Ramanspektroskopiedaten der Co/CeO ₂ Katalysator aus der Ethanolreformierung	132
Tabelle 32: Vergleich der Kohlenstoffbildungsrate mit den Katalysatoreigenschaften	136
Tabelle 33: Katalysatoren zur Abschätzung Kohlenstoffbildung.....	140
Tabelle 34: Vergleich der Ergebnisse der Ethanolreformierung über verschiedene M/CeO ₂ -Katalysatoren.....	143
Tabelle 35: Kohlenstoffbildungsrate über diverse Ethanolreformierungskatalysatoren	154
Tabelle 36: Vergleich der Ergebnisse der Ethanolreformierung über verschiedene M/CeO ₂ -Katalysatoren.....	155
Tabelle 37: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Beschichtungsversuchen.....	166

Tabelle 38: Vergleich verschiedener Beschichtungen in der Literatur.....	166
Tabelle 39: Temperaturverläufe im Mikroreaktor.....	167
Tabelle 40: Bodenstein-Zahlen für verschiedene Verweilzeit –Konfigurationen.....	170
Tabelle 41: Zonenvolumen und Verweilzeit.....	172
Tabelle 42: Versuchsbedingungen Mikroreaktortests	173
Tabelle 43: Katalysatoreinsatzzeit zu Beginn des Zyklus.....	175
Tabelle 44: Vergleich der C-Produktselektivitäten des 10%Ru/CeO ₂ Pulver- und Schichtkatalysator	178
Tabelle 45: Deaktivierungs- und Reaktivierungsversuch 700°C	181
Tabelle 46: Verweilzeit in der Mikrostruktur.....	183

11.4 Literaturverzeichnis

- [1] Historische Daten: *Energy Information Administration (EIA)*, **International Energy Annual 2006** (2008)
Vorraussagedaten: *Energy Information Administration (EIA)*, **World Energy Projection Plus** (2009)
www.eia.doe.gov/iea
- [2] *International Energy Agency*, **World energy outlook 2009**, Verlag IEA Publications, Paris, (2009)
- [3] <http://factsanddetails.com/china.php?itemid=422&catid=15&subcatid=95>
- [4] *Petit J.R. et al.*, **Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica**, *Nature* 399 (1999), S. 429–436
- [5] *US Department of Commerce, Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division*, **Interactive Atmospheric Data Visualization**,
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/iadv/>
- [6] *Hirsch R., Benzdek R., Wendling R.*, **Peaking of World Oil Production: Impacts, Mitigation & Risk Management**, US-DOE-Report, 2005,
http://www.netl.doe.gov/publications/others/pdf/oil_peaking_netl.pdf
- [7] *Smil, V.*, **Energy at the Crossroads: global perspectives and uncertainties**, MIT Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2003
- [8] *IEA Studie*, **Saving Oil in a Hurry**, International Energy Agency, 2005,
<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2005/SavingOil.pdf>
- [9] *Goodstein D.*, **Out of Gas: The End of the Age of Oil**, W. W. Norton, New York, 2004
- [10] *BP p.l.c.*, **BP Statistical Review of World Energy**, 2009, London,
<http://bp.com/statisticalreview>
- [11] *Jeglinski N., Fichtner N., Gassmann M., Fahrion G.*, **Deutschland fürchtet sibirischen Winter – Die Versorgung Deutschlands mit russischem Erdgas im kommenden Winter ist gefährdet**, *Financial Times Deutschland*, Ausgabe 28.05.2009, S. 7
- [12] *Rodrigue J.P., Comtois C., Slack B.*, **The Geography of Transport Systems**, 2. Ausgabe, Routledge Verlag, New York, 2009
- [13] *EU Kommissionsbericht EUR 20719 EN*, **Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision for our future**, Download am 10.12.2009:
http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/hlg_vision_report_en.pdf
- [14] *Halmann M., Steinfeld A.*, **Fuel saving, carbon dioxide emission avoidance, and syngas production by tri-reforming of flue gases from coal- and gas-fired power stations, and by the carbothermic reduction of iron oxide**, *Energy*, 31(2006), S. 3171-3185
- [15] *Hallale N., Liu F.*, **Refinery hydrogen management for clean fuels production**, *Advances in Environmental Research*, 6 (2001), S. 81-98
- [16] *Mondal K., Lavini S.*, **A Second-Order Model for Catalytic-Transfer Hydrogenation of Edible Oils** *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 77 (2000), S. 1-8
- [17] *Fernandez M.B., Tonetto G.M., Crapiste G.H., Damiani D.E.*, **Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst**, *Journal of Food Engineering* 82 (2007), S. 199
- [18] *SRI Consulting*, **Industrial Gases by the Chemical Economics Handbook**, October 2007, <http://www.sriconsulting.com/CEH/>
- [19] *Zuberbühler U.*, **Why bio-fuels – An introduction into the topic and overview of different bio-fuel options**, 2nd European Summer School on Renewable Motor Fuels, Agricultural University of Warsaw, 29-31 August 2007

- [20] *Ledjeff-Hey K., Mahlendorf F., Ross J., Brennstoffzellen*, 2. Auflage, C. F. Müller Verlag, Heidelberg, DE, 2001
- [21] *Europäische Union, Richtlinie 2003/30/EG, zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor*, 2003
- [22] *Grove W.R., On a Gaseous Voltaic Battery*, Philosophicus Magazine (III) , 21 (1942), S. 417-420
- [23] *Hacker V., Brennstoffzellensysteme*, Habilitation, Fakultät für Technische Naturwissenschaften, Technische Universität Graz, 2003
- [24] *Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau C., Leger J.-M., Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)*, Journal of Power Sources, 105 (2002), S. 283-296
- [25] *Pehnt M, Nitsch J., Einsatzfelder und Marktchancen von Brennstoffzellen in der industriellen und öffentlichen Kraft-Wärme-Kopplung*, DLR-Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt Bericht, Download: http://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/institut/system/publications/Einsatzfelder_BZ.pdf, 2000
- [26] *Ruge M.D., Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW*, Dissertation Nr. ETH 14901, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 2003
- [27] *Burfeind J. Erfahrungen mit Hochtemperatur-PEM von PEMEAS*, Vortrag, Riesaer Brennstoffzellen-Workshop „Neueste Entwicklungen in der Brennstoffzellentechnologie“, im TGZ Glaubitz: 24.01.06
- [28] *Funck R., "High pressure storage" in Handbook of Fuel Cells*, Volume 3, John Wiley & Sons, New York, US, 2003, S. 83–88
- [29] *Wolf J., "Liquid hydrogen technology for vehicles" in Handbook of Fuel Cells*, Volume 3, John Wiley & Sons, New York, US, 2003, S. 84–100
- [30] *Sandrock G.; "Hydride storage" in Handbook of Fuel Cells*, Volume 3; John Wiley & Sons; New York, US, 2003, S. 101–112
- [31] *Satyapal S., Read C., Ordaz G., Thomas G., Hydrogen Storage*, US-DOE Department of Energy *Hydrogen Program Annual Merit Review Proceedings, 2006*
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/2_storagesatyapal.pdf
- [32] *Chalk S., Lightner V., Miller C.L., Henderson A.D., Kung H., Alex A., Hydrogen posture plan - Energy Efficiency and Renewable Energy*, US - DoE Department of Energy, 2004
- [33] *Peters R., Fuel Processors*, in: Editoren: *Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J., Handbook of heterogeneous catalysis*, 2. Auflage, Verlag VCH-Weinheim, DE, 2008
- [34] *Ledjeff - Hey K., Mahlendorff F., Roes J., Brennstoffzellen - ein Überblick*, 2. Auflage; C. F. Müller Verlag, Heidelberg, DE, 2001
- [35] *Hartmann L.; Lucka K.; Köhne H., Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies*, Journal of Power Sources, 118 (2003), S. 286–297
- [36] *Winnacker Küchler, Chemische Technologie*, 5. Auflage, Verlag VCH-WILEY, Weinheim, DE, 2005
- [37] *Sharma O., Swami S., Goud S. Abraham M., Catalyst development for stable hydrogen generation during steam reforming of renewable and nonrenewable resources*, Environmental Progress, 27 (2007), S. 22-29
- [38] *Rostrup-Nielsen J.R., Catalytic Steam Reforming*, Editoren: Anderson J.R. Boudart M., Catalysis: Science and Technology, Verlag Springer, DE, 1984
- [39] *Ahmed S., Krumpelt M., Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*. International

- Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001), S. 291–301
- [40] *Pichler H., Hector A., Synthesegas*, Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 10, 3. Auflage, 1965
- [41] *Zhang J., Datta R., Sustained Potential Oscillations in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with PtRu as Anode catalyst*, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002), S. A1423-A1431
- [42] *Calundan G., Fa. PEMEAS, High Temperature PEM Fuel Cells - The New Generation*, Proceedings Fuel Cell Seminar, 2006
- [43] *Kim G.Y., Rhett Mayor J., Ni J., Parametric study of microreactor design for water gas shift reactor using an integrated reaction and heat exchange model*, Chemical Engineering Journal, 110 (2005), S. 1-10
- [44] *Kahlich M.J., Gasteiger H.A., Behm R.J., Preferential oxidation of CO over Pt/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃: Reactro design calculations and eyperimental results*, Journal of New Material in Electrochemical Systems, 1 (1998), S. 39-46
- [45] *Mariño F., Descorme C., Duprez D., Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)* Applied Catalysis B: Environmental, 54 (2004), S. 59–66.
- [46] *Galletti C., Specchia S., Saracco G., Specchia V., CO-selective methanation over Ru-[gamma]Al₂O₃ catalysts in H₂-rich gas for PEM FC applications*, Chemical Engineering Science, In Press, Corrected Proof, Available online 23 June 2009, DOI: 10.1016/j.ces.2009.06.052
- [47] *Majlan E.H., Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009), S. 2771–2777.
- [48] *Maxoulis C.N., Tsinoglou D.N., Koltsakis G.C., Modelling of automotive fuel cell operation in driving cycles*, Energy Conversion and Management 45 (2004), S. 559-573
- [49] *James, B.D., Kalinoski J.A., DOE Hydrogen Program, II.A.3 Analysis of Ethanol Reforming System Configurations, FY 2008 Annual Progress Report*, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress08/ii_a_3_james.pdf
- [50] *Salemme, L.; Menna, L.; Simeone, M., Analysis of the energy efficiency of innovative ATR-based PEM fuel cell system with hydrogen membrane separation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, In Press, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.099
- [51] *Markova, D.; Bazbauers, G.; Valters, K.; Alhucema Arias, R.; Weuffen, C.; Rochlitz, L., Optimization of bio-ethanol autothermal reforming and carbon monoxide removal processes*, Journal of Power Sources 193, (2009), S. 9–16
- [52] *Odgen J.M., Review of small stationary reformers for hydrogen production*, IEA Bericht: Report IEA/H2/TR-02/002, 2001
- [53] *Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J., Bak Hansen J.H., Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment*, Applied Catalysis, 43 (1988), S. 287-303
- [54] *Neumann P., von Linde F., Options for economical supply of hydrogen*, MPT International (Metallurgical Plant and Technology), 2 (2003), S. 72-75
- [55] *Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G., Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass*, Chemical Reviews, 107 (2007), S. 3952-3991
- [56] *Peckham J., Bp Unveils Gtl Technology Advances For New Demo Plant, Sees 25 World-Scale Plants Likely By 2015*, Diesel Fuel News, June 25, 2001
- [57] *He W., Dynamic performance of a reformer for molten carbonate fuel cell power-*

- generation systems, Fuel Processing Technology, 53 (1997), S. 99–113
- [58] Loffler D.G., Taylor K., Mason D., **A light hydrocarbon fuel processor producing high-purity hydrogen**, Journal of Power Sources, 117 (2003), S. 84-91
- [59] <http://www.wsreformer.com>
- [60] Hunter J.B., McGuire G., **Method and apparatus for catalytic heat exchange**, US Patent 4214867, 1980.
- [61] Koga M., Watanabe T., **Plate-Type-Reformer**, US-Patent 5015444, 1991
- [62] Redenius et al., **Millisecond catalytic wall reactors: I Radiant burner**, AIChE Journal, 47 (2001), S. 1177-1184
- [63] Kolios G., **Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification**, Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007), S. 16–30
- [64] Tonkovich A.Y., Perry S., Wang Y., Qiu D., LaPlante T., Rogers W.A., **Microchannel process technology for compact methane steam reforming**, Chemical Engineering Science, 59 (2004), S. 4819–4824
- [65] McDaniel J., **Hydrogen Economy: Myths and Reality**; Ohio Fuel Cell Symposium, 2007, <http://velocys-files.gripmanager.com/conferences/6/3200.pdf>, Download am 2.12.2009
- [66] <http://www.heatric.com>
- [67] Seris E.L.C., Abramowitz G., Johnston A.M., Haynes B.S., **Demonstration plant for distributed production of hydrogen from steam reforming of methane**, Chemical Engineering Research and Design, 83 (2005), S. 619–625
- [68] Daszkowski T., Eigenberger G., **Zum Einfluß einer genaueren Stromungsmodellierung auf die Beschreibung von Festbettreaktoren**, Chemie-Ingenieur-Technik, 62 (1990), S. 852-855
- [69] Hessel V., Hardt S., Lowe H., **Chemical micro process engineering-fundamentals, modelling and reactions**, Wiley-VCH, Weinheim, DE, 2004.
- [70] **VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang**, 7.Auflage, Verlag VDI - Verein deutscher Ingenieure, Düsseldorf, DE, 1994
- [71] Winnacker K., Kuechler L., **Chemische Technik: Prozesse und Produkte**, WILEY-VCH, Weinheim 2003, S. 763ff.
- [72] Stalling J., **Bewertung des Einsatzes von Mikrostrukturen in mobilen Brenngaserzeugungseinheiten**, Dissertation RWTH Aachen, 2003
- [73] Peterson R.B.: **Miniature and microscale energy systems**, S. 1-37, in: Editoren Fahgri M., Sunden B., **Heat and Fluid Flow in Microscale and Nanoscale Structures**, WIT Press, Southhamptom, 2004
- [74] Lerou J., **Microreaction Engineering: Is small really better?**, Presentation at 30th Meeting of the Chemical Reaction Engineering Laboratory (CREL) and Industry, October 6, 2005, <http://crelonweb.eec.wustl.edu/crel2005>
- [75] Schenk R., Hessel V., Hofmann C., Kiss J., Lowe H, Ziogas A., **Numbering-up of micro devices: a first liquid-flow splitting unit**, Chemical Engineering Journal, 101 (2004), S. 421-429
- [76] Wedler G., **Lehrbuch der Physikalischen Chemie**, Weinheim, BRD, Wiley-VCH, 1997
- [77] Maier J, **Festkörper – Fehler und Funktion**, Stuttgart, Teubner, 2000
- [78] Tuckerman R., **Vorlesungsfolien heterogene Katalyse**, Vorlesung Grenzflächen und Kolloidchemie, Technische Universität Braunschweig, 2006
- [79] Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. **Current Status of Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol: A Review**, Energy & Fuels, 19 (2005), S. 2098-2106

- [80] *Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Matsumura Y., Shen W., Imamura S., Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*, Applied Catalysis A: General, 279, (2005), S. 273-277
- [81] *Inui K., Kurabayashi T., Sato S., Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure*, Journal of Catalysis, 212 (2002), S. 207-215
- [82] *Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Matsumura Y., Shen W., Imamura S., Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*, Applied Catalysis A: General, 279 (2005), S. 273-277
- [83] *Inui K., Kurabayashi T., Sato S., Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure*, Journal of Catalysis, 212 (2002), S. 207-215
- [84] *Sheng P., Idriss H., Ethanol Reactions over Au-Rh/CeO₂ Catalysts. Total Decomposition and H₂-Formation*, Journal of Vacuum Science and Technology A, 22 (2004), S. 1652-1658
- [85] *Marino F., Boveri M., Baronetti G., Laborde M., Hydrogen Production via Catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over Copper-Nickel-catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004), S. 67-71
- [86] *MatrosTech, Steam reforming catalyst, Products overview, operating experience and performance comparison* www.matrostech.com/downloads/AMT-SR%20brochure.pdf, Download am 26.8.2009
- [87] Quellen: Edelmetalle www.taxfreegold.co.uk, Rohstoffe www.crystal-consult.com, Download am 26.8.2009
- [88] *Modl N., Südchemie AG, persönliches Gespräch*
- [89] *Idriss H., Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide Catalysts*, Platinum Metals Review, 48 (2004), S. 105-115
- [90] *Editor: Lide D.R., Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, USA, CRC Press, 1995
- [91] *Navarro R. M., Pena M. A., Fierro J. L. G., Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass*, Chemical Reviews, 107 (2007), 3952-3991
- [92] *Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2007), 32, 3238
- [93] *Vaidya P.D., Rodrigues A.E., Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*, Chemical Engineering Journal, 117 (2006), S. 39-49
- [94] *Wang J.H., Lee C. S., Lin M. C., Mechanism of Ethanol Reforming: Theoretical Foundations*, Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009), S. 6681-6688
- [95] *Daniel R. Palo D.R., Dagle R.A., Holladay J.D., Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production*, Chemical Reviews 107 (2007), S. 3992-4021
- [96] *Purnama H., Ressler T., Jentoft R.E., Soerjanto H., Schlögl R., Schomacker R, CO formation and selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis A, 259 (2004), S. 83-94
- [97] *Cavallaro S., Freni S., Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell, a preliminary kinetic investigation*, International Journal of Hydrogen Energy, 21 (1996), S. 465-469
- [98] *Kaddouri A., Mazzochia C., Comparative Study of the Physico-Chemical Properties of Nanocrystalline CuO-ZnO-Al₂O₃ Prepared from Different Precursors: Hydrogen Production by Vaporeforming of Bioethanol*, Catalysis Letters 131 (2009), S. 234-241
- [99] *Guarido C. E.M., Cesar D.V., Souza M.M.V.M., Schmal M., Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst*, Catalysis Today, 142 (2009), S. 252-257

- [100] Raich B.A., Foley H.C., **Ethanol Dehydrogenation with a Palladium Membrane Reactor: An Alternative to Wacker Chemistry**, Industrial Engineering and Chemistry Research, 37 (1998), S. 3888-3895
- [101] Comas J., Marino F., Laborde M., Amadeo N., **Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst**, Chemical Engineering Journal, 98 (2004), S. 61-68
- [102] Descorme C., Madier Y., Duprez D., Birchem T., **Surface mobility of oxygen species on mixed-oxides supported metals**, Studies Surface Science and Catalysis, 130 (2000), S. 347-352
- [103] Aupetre F., Descorme C., Duprez D., **Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts**, Catalysis Communication 3 (2002), S. 306-317
- [104] Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykos X.E., **Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass derived ethanol**, Catalysis Today, 75 (2002), S. 145-155
- [105] Liberatori J.W.C., Ribeiro R.U., Zanchet D., Noronha F.B., Bueno J.M.C., **Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts**, Applied Catalysis A: General, 327 (2007), S. 197-204
- [106] Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E., **Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol**, Catalysis Today, 75 (2002), S. 145-155
- [107] Fatsikostas A.N., Verykios X.E., **Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts**, Journal of Catalysis 225 (2004), S. 439-452
- [108] Frusteria F., Frenia S., Chiodoa V., Donatoa S., Bonuraa G., Cavallaro S., **Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts**, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006), S. 2193 – 2199
- [109] Wang S., Lu G.Q., **Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition of Ni/gamma-Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄**, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 75 (2000), S. 589-595
- [110] Haga F., Nakajima T., Yamashita K., Mishima S., **Effect of particle on steam reforming of ethanol over alumina supported catalysts**, Journal of Chemical Society of Japan, 11 (1997), S. 758-762
- Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol**, Reaction Kinetics & Catalysis Letters 63 (1998), S. 253-259
- [111] Haga F., Nakajima T., Yamashita K., Mishima S., **Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol**, Catalysis Letters 48 (1997), S. 223-227
- [112] Batista M.S., Santos R.K.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A., **Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol**, Journal of Power Sources, 124 (2003), S. 99-103
- [113] Profeti L.P.R., Ticianelli E.A., Assaf E.M., **Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals**, Journal of Power Sources, 175 (2008), S. 482-489
- [114] Llorca J., Homs N., Sales J., de la Piscina R.P., **Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming**, Journal of Catalysis, 209 (2002), S. 306-317
- [115] Llorca J., de la Piscina P.R., Dalmon J.A., Sales J., Homs N., **CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor**, Applied Catalysis B: Environmental, 43 (2003), S. 355-369

- [116] *Llorca J., Homs N., Sales J., Fierro J.L.G., de la Piscina P.R.*, **Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol**, *Journal of Catalysis*, 222 (2004), S. 470-480
- [117] *Bailey D.C., Langer S.H.*, **Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts**, *Chemical Reviews* 81 (1981), S. 109-148
- [118] *Casanovas A., de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J.*, **Catalytic monoliths for ethanol steam reforming**, *Catalysis Today* 138 (2008), S. 187-192
- [119] *Lin S.S.Y., Kim D.H., Ha S.Y.*, **Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide**, *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009), S. 69-77
- [120] *Trovarelli A.*, **Catalytic properties of ceria and ceria-containing materials**, *Catalysis Reviews Science & Engineering*, 38 (1996), S. 439-470
- [121] *Kacimi S., Barbier Jr. J., Taha R., Duprez D.*, **Oxygen storage capacity of promoted Rh/CeO₂ catalysts: Exceptional behavior of RhCu/CeO₂** *Catalysis Letters*, 22 (1993), S. 343-350
- [122] *Wang H., Ye J.L., Liu Y., Li Y.D., Qin Y.N.*, **Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods**, *Catalysis Today*, 129 (2007), S. 305-312
- [123] *Song H., Ozkan U.S.*, **Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility**, *Journal of Catalysis*, 261 (2009), S. 66-74
- [124] *Liguras D.K., Kondarides D.I., Verykios X.E.*, **Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003), S. 345-354
- [125] *Cavallaro, Chiodo V., Freni S., Mondello N., Frusteri F.*, **Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC**, *Applied Catalysis A: General*, Volume 249 (2003), S. 119-128
- [126] *Fierro V., Akdim O., Mirodatos C.*, **On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts**, *Green Chemistry*, 5 (2003), S. 20-24
- [127] *Roh H.S., Platon A., Wang Y., King D.L.*, **Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts**, *Catalysis Letters*, 110 (2006), S. 1-6
- [128] *Ozawa M., Kimura M., Isogai, A.*, **The application of Ce-Zr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts**, *Journal of Alloys and Compounds*, 193 (1993), S. 73-75
- [129] *Scott M., Goeffroy M., Chiu W., Blackford M.A., Idriss H.*, **Hydrogen production from ethanol over Rh-Pd/CeO₂ catalysts**, *Topics in Catalysis*, 51 (2008), S. 13-21
- [130] *Sheng P.Y., Yee A., Bowmaker G.A., Idriss H.*, **H₂ production from ethanol over Rh-Pt/CeO₂ catalysts: The role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond**, *Journal of Catalysis*, 208 (2002), S. 393-403
- [131] *Bartholomew C.H.*, **Mechanisms of catalyst deactivation**, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001), S. 17-60
- [132] *Menon P.G.*, **Coke on catalysts—harmful, harmless, invisible and beneficial types**, *Journal of Molecular Catalysis*, 59 (1990), S. 207-220
- [133] *Bartholomew C.H.*, **Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation**, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 24 (1982), S. 67-112
- [134] *Rostrup-Nielson J.R.*, **Catalytic Steam Reforming, Catalysis Science and Technology**, Editoren: Anderson J.R. und Boudard M., Volume 5, S. 1-117, Springer Verlag, New York, 1984

- [135] Moeller A.D., Bartholomew C.H., **Deactivation by carbon of nickel and nickel-molybdenum methanation catalysts**, ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, 25 (1980), S. 54-70.
- [136] Komiyama M., **Design and Preparation of Impregnated Catalysts**, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 27 (1985), S. 341 – 372
- [137] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P., **Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels**, Chemical Reviews, 107 (2007), S. 1692-1744
- [138] Augustine R.L., **Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist**, Verlag Marcel Dekker, New York, US, (1996)
- [139] Schüth F., Hesse M., Unger K.K., **Precipitation and Coprecipitation**, in: Editoren: Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J., **Handbook of heterogeneous catalysis**, 2. Auflage, Verlag VCH-Weinheim, DE, 2008
- [140] LaMer V.K., Dinegar R.H., **Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols**, Journal American Chemical Society, 72 (1950), S. 4847-4854.
- [141] Patil K.C., Aruna S.T., Ekambaram S., **Combustion synthesis**, *Current Opinion in Solid State Material Science*, 2 (1997), S. 158–165
- [142] Mimani T., Patil K.C., **Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites** *Material Physics and Mechanics*, 4 (2001), S. 134-137
- [143] Purohit R.D., Sharma B.P., Pillai K.T., Tyagi A.K., **Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion**, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001), S. 2711-2721
- [144] Jain S.R., Adiga K.C., Verneker V.R.P., **A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures**, *Combustion and Flame*, 40 (1981), S. 71–79.
- [145] Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D., Bates J.L., Thomas L.E., Exarhos G.J., **Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders**, *Materials Letters*, 10 (1990), S. 6-12
- [146] Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D., Varma A., **Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties**, *Separation & Purification Technology*, 25 (2001), S. 117-126
- [147] Dhas A.N., Patil K.C., **Synthesis of AlPO_4 , LaPO_4 and KTIPO_4 by Flash Combustion**, *Journal of Alloys and Compounds*, 202 (1993), S. 137-156
- [148] Garcia R., Hirata G.A., McKittrick J., **New Combustion Synthesis Technique for the Production of $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ Powders: Hydrazine/metal nitrate method**, *Journal of Material Research*, 16 (2001), S. 1059-1063
- [149] Taspinar E., Tas A.C., **Low-temperature Chemical Synthesis of Lanthanum Monoaluminate**. *Journal American Ceramic Society*, 80(1997), S. 133-145.
- [150] Kakade M.B., Ramanathan S., Ravindran P.V., **Yttrium Aluminum Garnet Powders by Nitrate Decomposition and Nitrate-Urea Solution Combustion Reactions a Comparative Study**, *Journal of Alloy and Compounds*, 350 (2003), S. 123-131
- [151] Shaji Kumar M.D., Srinivasan T.M., Ramasamy P., Subramanian C., **Synthesis of Lanthanum Aluminate by a Citrate-Combustion Route**. *Material Letters*, 25 (1995), S. 171-178
- [152] Anuradha T.V., Ranganathan S., Mimani T., Patil K.C., **Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate**. *Scripta Materialia*, 44 (2001), S. 2237-2241
- [153] Prakash A.S., Khadar M.A., Patil K.C., Hegde M., **Hexamethylenetetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides**. *Journal of Material Synthesis and Processing*, 10 (2002), S. 135-141

- [154] *Patil K.C., Aruna S.T., Minami T.,* **Combustion Synthesis: an Update**, Current Opinion Solid State Material Science, 6 (2002) S. 507-523
- [155] *Aruna S.T., Mukasyan A.S.,* **Combustion synthesis and nanomaterials**, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 12 (2008), S. 44–50
- [156] *Perry R.H., Green D.W.,* **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7th Edition, 1997, McGraw-Hill
- [157] Aspen Plus, 2007, Aspen Technology
- [158] *Fatsikostas A.N., Verykios X.E.,* **Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts**, Journal of Catalysis, 225 (2004), S. 439–452.
- [159] *Trimm L.D.,* **The formation and removal of coke from nickel catalyst**, Catalysis Reviews, 16 (1977), S. 23-59
- [160] *Rostrup-Nielsen J., Trimm D.L.,* **Mechanisms of carbon formation on nickelcontaining catalysts**, Journal of Catalysis, 48 (1977), S. 155–165.
- [161] *S. Cavallaro S., Chiodo V., Freni S., Mondello N., Frusteri F.,* **Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC**, Applied Catalysis A: General, 249 (2003), S. 119–128.
- [162] *Gu T., Lee W.-K., Van Zee J. W. and Murthy M.,* **Effect of Reformate Components on PEMFC Performance**, Journal of The Electrochemical Society, 151 (2004), S. A2100ff
- [163] *Swartz S.L., Matter P.L., Arkenberg G.B., Holcomb F.H., Josefik N.M.,* **Hydrogen production from E85 fuel with ceria based catalysts**, Journal of Power Sources 188 (2009), S. 515-520
- [164] www.fluidat.com
- [165] www.intoco.co.uk
- [166] *Chladek P., Coleman, L., Croiset E., Hudgins R. R.,* **Gas chromatography method for characterization of ethanol steam reforming products**, Journal of Chromatographic Science, 45, (2007), S. 153-157
- [167] *van Deemter J. J., Zuiderweg J. F., Klinkenberg A.,* **Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography**, Chemical Engineering Science, 5, (1956), S. 271-289
- [168] *Donald M., Chisholm J.,* **Gas chromatographic determination of hydrogen in helium carrier stream**, Analytic Chemistry, 40, (1968), S. 461-462
- [169] *Rood D.,* **The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers, 4th Edition**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DE, (2007)
- [170] *Thomson J.J.,* **Rays of positive electricity and their application to chemical analysis**, Longmans, Green and Co, London, (1913)
- [171] *Reed, R.I.,* **Ion Production by Electron Impact**, Academic Press, London,UK, (1962)
- [172] *Walsh M.R., LaPack M.A.,* **On-line measurements using mass spectrometry**, ISA Transactions, 34 (1995), S 67-85.
- [173] *Götz A.,* **InProcess Instruments**, persönliches Gespräch
- [174] *Ottens A.K., Harrison W.W., Griffin T.P., Helms W.R.,* **Real-Time Quantitative Analysis of H₂, He, O₂, and Ar by Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry**, Journal American Society of Mass Spectrometry, 13 (2002), S. 1120–1128
- [175] *Blessing J.E., Ellefson R.E., Raby B.A, Brucker G.A., Waits R.K,* **Recommend practice for process sampling for partial pressure analysis**, Journal of Vacuum Science and Technology A, 25 (2007), S. 167-186
- [176] *Linscheid M.,* **„Mass Spectrometry“** in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. B5, VCH Weinheim, 1994, S. 520-522,
- [177] Netzsch Aeolos Massenspektrometer, Quadstar-32 Analytik-Software

- [178] *Budzikiewicz H., Massenspektrometrie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, DE, 1998
- [179] *Lemaitre J.L., Characterization of heterogeneous catalysts*, Editor: Delannay F., 1. Ausgabe, Verlag Marcel Dekker, New York, 1984, S. 29ff
- [180] *Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., McNicol B.D., Temperature programmed Reduction*, Catalysis Reviews - Science and Engineering, 24 (1982), S. 233-309
- [181] *Monti D.A.M., Baiker A.J., Temperature programmed reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of kinetic parameters*, Journal of Catalysis 83 (1983), S. 323-335
- [182] *Malet P., Caballero A.J., The selection of experimental conditions in temperature programmed reduction experiments*, Journal Chemical Society, Faraday Transactions I, 84 (1988), S. 2396-2375
- [183] *Hemminger W.F., Cammenga H.K., Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, DE, (1989)
- [184] *Thaler M., Kontaktmassenentwicklung für den Metall-Dampf-Prozess zur Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff für Brennstoffzellen*, Dissertation Technische Universität Graz, 2009
- [185] *M. D. Donohue, G. L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms*, Advances in Colloid and Interface Science, 76-77 (1998), S. 137-152
- [186] *Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of Gases on Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938), S. 309–319
- [187] Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterelektronenmikroskop>
- [188] Quelle: <http://pages.unibas.ch/SEM/rem.html>
- [189] *Yue W., Zhou W., Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica*, Journal of Material Chemistry, 17 (2007), S. 4947 - 4952
- [190] *Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J., Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1-8*, 2. Ausgabe, Weinheim, Wiley-VCH, 2008
- [191] *Dautzenberg, F. M.; Ten Guidelines for Catalyst Testing, in Characterization and Catalyst Development: An Interactive Approach*; ACS Symposium Series 411, American Chemical Society, Washington D.C., 1989
- [192] *Silverstein J., Shinnar R., Design of Fixed Bed Catalytic Microreactors*, Industrial Engineering Chemistry, Process Design and Development, 14 (1975), S. 127-137
- [193] *Froment G.F., Bishoff K.B., Chemical Reactor Analysis and Design*, Verlag John Wiley & Sons, New York, US, (1990)
- [194] *Kaneda K., Yamaguchi K., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Catalyst design of hydrotalcite compounds for efficient oxidations*, Catalysis Surveys from Japan 4 (2000), S. 31–38
- [195] *Fahdi M., Bjorgum E., Rokstad O.A., Conversion of ethane to ethylene and synthesis gas with cerium oxide: Promoting effect of Pt, Rh and Ru*, Catalysis Letters, 72 (2001), S. 25-31
- [196] *Li J.G., Ikegami T., Lee J.H., Mori T., Yajima Y., A wet chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄) powder*, Ceramics International, 27 (2001), S. 481-489
- [197] *Hayashi K., Toyoda S., Takebe H., Moriga K., Phase transformation of alumina derived ammonium aluminium carbonate hydroxide (AACH)*, Journal of Ceramic Society of Japan, 99 (1991), S. 550-555.
- [198] *Casanovas A., de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co-Mn/ZnO catalysts*, Chemical Engineering Journal (2009), Corrected

Proof online verfügbar,

DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.024

- [199] Kang M., Song M., Lee C., **Catalytic carbon monoxide oxidation over CoOx/CeO₂ composite catalysts**, Applied Catalysis A: General, 251 (2003), S. 143-156
- [200] Potoczna-Petru D., Kępiński L., **Reduction study of Co₃O₄ model catalyst by electron microscopy**, Catalysis Letters 73 (2001), S. 41 - 46
- [201] van Sint Annaland M., Kuipers J.A.M., van Swaaij W.P.M., **A kinetic rate expression for the time-dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over a platinum alumina monolithic catalyst**, Catalysis Today, 66 (2001), S. 427-436
- [202] Purohit R.D., Sharma B.P., Pillai K.T., Tyagi A.K., **Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion**, Material Research Bulletin, 36 (2001), p. 2711-2721
- [203] Jacobs G., Patterson P.M., Williams L., Sparks D., Davis B.H., **Low Temperature Water-Gas Shift: Role of Pretreatment on Formation of Surface Carbonates and Formates**, Catalysis Letters, 96 (2004), p. 97-105
- [204] Paryjczak T., Rynkowski J., Karski S., **Thermoprogrammed reduction of cobalt oxide catalysts**, Journal of Chromatography A, Volume 188, Issue 1, 25 January 1980
- [205] Liotta, L. F.; Carlo, G. D.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Deganello G., **Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity**, Applied Catalysis B: Environmental, 66 (2006), 217-225
- [206] Dow W.P., Wang Y.P., Huang T., **Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction**, Journal of Catalysis, Volume 160, Issue 2, May 1996, Pages 155-170
- [207] Darmstadt H., Summchen L., Ting J.-M., Roland U., Kaliaguine S., Roy C., **Effects of surface treatment on the bulk chemistry and structure of vapor grown carbon fibers**, Carbon 35 (1997), p. 1581-1585
- [208] Espinat D., Dexpert H., Freund E., Martino G., Couzi M., Lespade P., Cruege F., **Characterization of the coke formed on reforming catalysts by laser raman spectroscopy**, Applied Catalysis, 16(1985), p.343-354
- [209] Gilkes K.W.R., Praver S., Nugent K.W., Robertson J., Sands H.S., Lifshitz Y., **Direct quantitative detection of the SP³ bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy**, Journal of Applied Physics, 87 (2000), p. 7283-7289.
- [210] Hiura H., Ebbesen T.W., Tanigaki K., **Raman studies of carbon nanotubes**, Chemistry and Physics Letters, 202 (1993), S. 509-512.
- [211] Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. **Current Status of Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol: A Review**, Energy & Fuels, 19 (2005), S. 2098-2106
- [212] de Lima S.M., da Silva A.A., da Costa L.O.O., Graham U.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B., **Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst**, Journal of Catalysis, 268 (2009), p. 268-281
- [213] Cai W., Wanga F., Zhan E., Van Veen A.C., Mirodatos C., Shen W., **Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming**, Journal of Catalysis, 257 (2008), S. 96-107
- [214] Lemonidou A.A., Goula M.A., Vasalos I.A., **Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% nickel calcium aluminate catalysts -**

- effect of preparation method**, *Catalysis Today*, 46 (1998), S. 175-183
- [215] *Froment G.F.*, **Kinetic Modeling of Hydrocarbon Processing and the Effect of Catalyst Deactivation by Coke Formation**, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 50 (2008),
- [216] *El Fallah J., Boujana S., Dexpert H., Kiennemann A., Majerus J., Touret O., Villain F., Le Normand F.*, **Redox Processes on Pure Ceria and on Rh/CeO₂ Catalyst Monitored by X-Ray Absorption (Fast Acquisition Mode)**, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994), S. 5522-5533
- [217] *Sadi F., Duprez D., Gérard F., Miloudi A.*, **Hydrogen formation in the reaction of steam with Rh/CeO₂ catalysts: a tool for characterising reduced centres of ceria**, *Journal of Catalysis*, 213 (2003), p. 226–234
- [218] *Ranga Rao G.*, **Influence of metal particles on the reduction properties of ceria based materials studied by TPR**, *Bulletin of Material Science*, 22 (1999), 89-94
- [219] *Martin D., Duprez D.*, **Mobility of Surface Species on Oxides: 1. Isotopic Exchange of ¹⁸O₂ with ¹⁶O of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, CeO₂, and CeO₂-Al₂O₃, Activation by Noble Metals, Correlation with Oxide Basicity**, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996), S. 9429-9438
- [220] *Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Frety R., Tournayan L.*, **Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen**, *Journal of Chemical Society: Faraday Transactions*, 90 (1994), S. 773-781
- [221] *Ozkan U.S., Song H., Bao X., Soykal I.*, **Investigation of reaction networks and active sites in bio-ethanol steam reforming over Co-based catalysts**, Department of Energy DOE, Annual Merit Review Meeting 2009, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/pd_04_ozkan.pdf
- [222] *Wei J., Iglesia E.*, **Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium**, *Journal of Catalysis* 225 (2004), S. 116-127
- [223] *Jacobs G., Graham U., Chenu E., Patterson P., Dozier A., Davis B.*, **Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design**, *Journal of Catalysis*, 229 (2005), S. 499-512
- [224] *Shido T., Iwasawa Y.*, **Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO₂**, *Journal of Catalysis*, 141 (1993), S. 71-81
- [225] *Satyanarayana D.V.V., Pandey M.C.*, **The role of active elements in Fe-Cr-Al alloys heating element application**. *Bulletin of Material Science*, 18 (1995), S. 207-216
- [226] *Lifen Deng L., Xiao P.*, **Characterisation of alumina scales on FeCrAlloy using impedance spectroscopy**, *Thin Solid Films*, 516 (2008), S. 5027-5031
- [227] *Jia J., Zhou J., Zhang J., Yuan Z., Wang S.*, **The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina washcoats deposited on metallic supports**, *Applied Surface Science*, 253 (2007), S. 9099-9104
- [228] *Zamaro J.M., Ulla M.A., Miro E.E.*, **ZSM5 growth on a FeCrAl steel support: Coating characteristics upon the catalytic behavior in the NO_x SCR**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008), S. 113-122
- [229] *Twigg M.V.*, **Catalyst Handbook**, 2.Ausgabe, Verlag Manson Publishing, London ,UK, S. 461–462, 1996
- [230] *Zapf R., Hessel V., Kolb G., Ziogas A.*, **Detailed Characterization of various porous alumina-based catalyst coatings within micro-channels and their testing for methanol steam reforming**, *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 81 (2003), S. 721–729.

- [231] *Lim M.S., Kim M.R., Noh J., Woo S.I., A plate-type reactor coated with zirconia-sol and catalyst mixture for methanol steam-reforming*, Journal of Power Sources 140 (2005), S. 66–71.
- [232] *Won J.Y., Jun H.K., Jeon M.K., Woo S.I., Performance of microchannel reactor combined with combustor for methanol steam reforming*, Catalysis Today, 111 (2006), S. 158–163.
- [233] Quelle: <http://www.pvd-coatings.co.uk/scratch-adhesion-tester.htm>, Download am 12.2.2010
- [234] *Yasaki Y.Y.S., Ihara K., Ohkubo K., US Patent 5,208,206*, U.S.A., 1993.
- [235] *Stefanescu A., van Veen A.C., Mirodatos C., Beziat J.C., Duval-Brunel E., Wall coating optimization for microchannel reactors*, Catalysis Today, 125 (2007), S. 16–23
- [236] *Boix A.V., Zamaro J.M., Lombardo E.A., Miro E.E., The beneficial effect of silica on the activity and thermal stability of PtCoFerrierite-washcoated cordierite monoliths for the SCR of NO_x with CH₄*, Applied Catalysis B: Environmental, 46 (2003), S. 121–132.
- [237] *Valentini M., Groppi G., Cristiani C., Levi M., Tronconi E., Forzatti P., Simulation of structured catalytic reactors with enhanced thermal conductivity for selective oxidation reactions*, Catalysis Today, 69 (2001), S. 307–314.
- [238] *Casanovas A., Saint-Gerons M., Griffon F., Llorca J., Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008), S. 1827-1833
- [239] *Atake I., Nishida K., Li D., Shishido T., Oumi Y., Sano T., Takehira K., Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al₂O₃ systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 275 (2007), S. 130-138
- [240] *Thormann J., Maier L., Pfeifer P., Kunz U., Deutschmann O., Schubert K., Steam reforming of hexadecane over a Rh/CeO₂ catalyst in microchannel: Experimental and numerical investigation*. International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009), S. 5108-5120
- [241] *Pawlak M., Gaskonditionierung für Brennstoffzellen in Mikroreaktoren*, Dissertation Technische Universität Graz, 2010
- [242] *Tsutsumi Y., Nishikata A., Tsuru T., Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions*, Corrosion Science, 49 (2007), S. 1394-1396
- [243] *Thormann J., Pfeifer P., Schubert K., Kunz U., Reforming of diesel fuel in a micro reactor for APU systems*, Chemical Engineering Journal, 135 (2008), S. 74-81
- [244] *Cebollada P.A.R., Garcia-Bordeje E., Optimisation of physical properties of [gamma]-alumina coating microreactors used for the growth of a carbon nanofiber layer*, Chemical Engineering Journal, 149 (2009), S. 447-454
- [245] *Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K., Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings*, Applied Catalysis A: General, 220 (2001), S. 79-92
- [246] *Thormann J., Pfeifer P., Kunz U., Schubert K., Reforming of Diesel Fuel in a Micro Reactor*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 6 (2008), Präsentation: P1
- [247] *Germani G., Schuurman Y., Water-gas shift reaction kinetics over micro-structured Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts*, AIChE Journal, 52 (2006), S. 1806-1813
- [248] www.sglgroup.com
- [249] *Tsotsas E., Schlünder E.U. Strömungsungleichverteilung und axiale Dispersion in Festbetten*, Chemie-Ingenieur-Technik, 61 (1989), S. 243-246

- [250] *Levenspiel O.*, **Chemical Reaction Engineering**, 3.Ausgabe, John Wiley & Sons, New York, USA, (1999)
- [251] *Simson A., Waterman E., Farrauto R., Castaldi M.*, **Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009), S. 58-64
- [252] *Wei J., Iglesia E.*, **Reaction Pathways and Site Requirements for the Activation and Chemical Conversion of Methane on Ru-Based Catalysts**, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004), S. 7523-7262